

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

MANOAHS $\Delta IAAYNAS$



ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2008

`...ΦΤΑΣΕ ΟΠΟΥ ΔΕ ΜΠΟΡΕΙΣ.'

Νίκος Καζαντζάκης 'Αναφορά στο Greco'

Abstract

A pilot scale hollow-fiber ultrafiltration unit (ZW-10) was initially installed in the wastewater treatment plant of Rethymno and then transferred in the wastewater treatment plant of Chania, Crete, Greece. The system was initially fed with treated unchlorinated effluent. While the system was in Rethymno three sets of experiments were conducted. At first, the UF pilot unit was operated as a direct filtration unit. During the second phase, ultrafiltration was combined with the addition of a coagulant (Alum). The last phase of this set of the experiments involved the addition of activated carbon (either powdered or granular) into the system. During direct filtration, the average COD removal was 19%, while the average DOC was removed to a similar extent (25%). Effluent turbidity was practically independent of the influent turbidity values with an overall average removal of 90%. Faecal and Total coliforms were also removed efficiently reaching average removals of 99.94% and 99.96%, respectively. Removal of heavy metals in particulate form also took place. When ultrafiltration was combined with in-line coagulation, the results were very similar to those exhibited without coagulation. Combining ultrafiltration with powdered activated carbon resulted in DOC removal as high as 60%. However, after the addition of the PAC, the trans-membrane pressure increased rapidly due to the formation of PAC cake on the membrane surface. Application of granular activated carbon resulted in 36% reduction of DOC without causing an increase to the transmembrane pressure. Heavy metals present in the secondary effluent were also removed very efficiently by the GAC in the UF tank.

The system was then transformed into a Membrane Bio Reactor (MBR). The treatment took place with biomass concentration (MLSS) 5 mg/L provided a high level of treatment for primary municipal wastewater. The removal of SS reached 99.99% resulting in a MBR effluent with SS levels below 1 mg/L. This demonstrated excellent solids separation achieved by the UF membrane. Similar removal levels were achieved for turbidity (99.72 %). The average COD removal was 97.3% resulting in an effluent with COD ranging between 8-32 mg/L. However, relatively low Total Nitrogen removal (TN) was achieved with most likely mechanism for nitrogen removal nitrogen assimilation in the biomass. Heavy metal removals were very high: Pb and Ni were removed completely indicating that these two metals were

in particulate form, while Cr and Cu were removed by 89% and 49%, respectively.

Combination of MBR and Reverse Osmosis (RO) was then conducted. The combination provided a superb quality effluent devoid of heavy metals and with very low organic matter concentration (DOC level below 4 mg/L). Yet, Total Nitrogen removal was not complete resulting in a TN concentration around or less than 20 mg/L. The next part of the research was focused on the treatment of the concentrate produced from the lab scale RO system treating the pilots scale MBR effluent. Chemical processes such as coagulation with Alum and FeCl₃ and adsorption into granular activated carbon were tested. Advanced Oxidation Processes (AOPs) such as electrolysis, photocatalysis and sonolysis were also applied. DOC was measured for every sample. Satisfactory results were obtained from the AOPs but higher removals of DOC were achieved via chemical processes.

In the last part of the experiments, ultrafiltration membrane is tested for the removal capability of some major endocrine disruptors. The pharmaceuticals under research were carbamazepine, chlofibric acid, triclosan, 17α -ethynil-estradiol and 17β -estradiol. Mass balances were carried out in order to calculate the amounts of the substances that were biodegradated or adsorbed in the biomass. The results showed very high adsorption of the substances in the biosolids and limited biodegradation.

Τόσες πολλές ευχαριστίες σε τόσους πολλούς ανθρώπους.

Ευχαριστώ:

Τον επιβλέποντα καθηγητή αυτής της διατριβής, καθ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, που μου έδωσε την ευκαιρία να κάνω αυτήν την έρευνα, αλλά και για την υποστήριζη του σε όλη τη διάρκεια της δουλειάς μου διδάσκοντας με το τι εστί επιστήμη με ανθρωπιά.

Τον Δρ. Α.Ν. Αγγελάκη, για την καθοδήγηση και την έμπνευση που μου έδωσε από τα πρώτα βήματα των σπουδών μου.

Τους καθηγητές της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής καθώς και της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Την υπεύθυνη του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, Ελισάβετ Κουκουράκη, και όλους του διδακτορικούς φοιτητές για τη βοήθεια στην διεξαγωγή της δουλειάς μου.

Τη Δρ. Χρύσα Αντωνίου για τη συνεργασία της στο τελευταίο ερευνητικό κομμάτι αυτής της διατριβής.

Τον τεχνικό προϊστάμενο του βιολογικού καθαρισμού της ΔΕΥΑ Ρεθύμνου, Μανόλη Βρυλάκη και την υπεύθυνη του χημικού-μικροβιολογικού εργαστηρίου της ΔΕΥΑΡ, Χρυσούλα Βογιατζή για όλη τους τη βοήθεια κατά την περίοδο των πειραμάτων μου στο Ρέθυμνο.

Τον τεχνικό προϊστάμενο του βιολογικού καθαρισμού της ΔΕΥΑ Χανίων, Μανόλη Κασσαπάκη και την υπεύθυνη του χημικού-μικροβιολογικού εργαστηρίου της ΔΕΥΑΧ, Χριστίνα Κοτσιφάκη, για την υποστήριξη τους όλο τον καιρό που η μονάδα βρισκόταν στο βιολογικό καθαρισμό της ΔΕΥΑΧ.

Τους φίλους που συμπορεύτηκαν μαζί μου, Αλέξανδρο, Κάσση, Νικόλα, και Σταμάτη.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Αννούλα Ζιώγα για την αγάπη της και την υποστήριξη της.

Στη μητέρα μου, Μανώλια Διαλυνά, για την απεριόριστη υπομονή και επιμονή της στον αγώνα για να με κάνει τον άνθρωπο που είμαι σήμερα.

Αλλά και στον πατέρα μου, Γιώργο Διαλυνά, για την αγάπη και την υποστήριζη του όλα τα χρόνια που σπούδαζα μακριά από την πολυαγαπημένη μου Κρήτη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
2.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	20
2.1.	ΙΣΤΟΡΙΚΑ	
	2.1.1. Н ПРОТН ВЛЕЧН	
	2.1.2. ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ-ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΗΘΗΣΕΩΣ	
2.2.	ΔΙΗΘΗΣΗ	22
	2.2.1. ΕΥΡΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	
	2.2.2. МІКРОЛІНӨНΣН	
	2.2.3. ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ	23
	2.2.4. ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΩΣΜΩΣΗ	24
	2.2.5. ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ	
	2.2.6. ҮЛІКА	27
2.3.	Μηχανισμός διηθήσης	29
	2.3.1. ПАРАМЕТРОІ	
	2.3.2. ДІАТАЕН	
	2.3.3. КРІΣІМН ΙΔΙΟΤΗΤΑ	
	2.3.4. ΠΟΛΩΣΗ ΣΥΓΓΕΝΤΡΩΣΗΣ (CP)	
2.4.	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	
	2.4.1. $E\Phi APMOZOMENH \Pi I E\Sigma H$	
	2.4.2. ПЕРАТОТНТА ТОҮ NEPOY	
	2.4.3. ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ	
	2.4.4. ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ	
	2.4.5. ΘΕΜΡΟΛΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	
	2.46 $\Pi PO\Sigma E\Gamma \Gamma \Sigma H STEFAN - MAXWELL$	39
2.5	ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ (FOULING)	40
	251 ПЕРІГРАФН	40
	2.5.2 POH 5THN MEMBPANH	42
	253 ANTISTASH STH MEMBPANH	43
	25.4 ANTIMETOTISH TOY FOULING	
	2.5.5. ΧΡΗΣΗ ΜΩΝΤΕΛΟΝ ΓΙΑ ΣΧΕΛΙΑΣΜΟ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΙ	V
	MFMRP4NON	·
26	ΒΙΩΑΝΤΙΑΡΑΣΤΗΡΕΣ MEMBPNANON (MBR)	46
2.0.	$261 \Gamma \Gamma F N I K A$	
	2.6.1. ГЕЛИКА 2.6.2. ПЕРІГРАФН	
27		/10
2.1.	2.7.1 ΑΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΟΝ ΥΠΕΡΛΙΗΘΗΣΗΣ	رب 40
	2.7.1. ΛΕΙΤΟΤΙΤΙΆ ΜΕΜΒΙ ΆΝΔΑΥ ΠΗΕΙ ΣΠΙΟΠΖΠΖ	49
	2.7.1.2 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΠΟΡΩΝ	
	2.7.1.3. XHMIKH ANØEKTIKOTHTA	
2.8.	ФОРТІА	51
	2.8.1. АПОМАКРҮЛΣН	51
	2.8.2. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ	51
	2.8.3. ΗΛΙΚΙΑ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ	
	2.8.4. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΠΑΘΟΓΟΝΩΝ	
	2.8.5. ΠΙΕΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ-ΔΙΑΜΕΜΒΡΑΝΙΚΗ ΠΙΕΣΗ (ΤΜΡ)	
	2.8.6. ΕΙΔΙΚΗ ΠΑΡΟΧΗ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ-Ε.Π.Δ. (FLUX)	
	2.8.7. ПЕРАТОТНТА (PERMEABILITY)	
	$2.8.8. \Theta EPMOKPA \Sigma IA$	
2.9.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	
2.10	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	
2.11	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ MBR ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ (MBR+RO)	
2.12	ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΣΗΣ (ADVANCED OXIDATION	
	PROCESSES)	58
	$2.12.1$ HAEKTPOXHMIKH O Ξ EIAO Σ H	
	$2.12.2 \Phi OTOKATAAYSH$	
	$2.12.3$ $\Sigma ONOAY \Sigma H$	

2.13.	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	62
	2.13.1. ΜΟΛΥΒΔΟΣ	62
	2.13.2. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ	63
	2.13.3. NIKEЛIO	63
	2.13.4. XPΩMIO	63
	2.13.5. ΧΑΛΚΟΣ	64
	2.13.6. КАЛМІО	64
2.14.	ΕΝΔΟΚΡΙΝΟΛΟΓΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ-ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	
	2 14 1 ΓΕΝΙΚΑ	64
	2.14.2 TRICLOSAN	65
	2.14.3 CLOFIRRIC ACID	05
	2.14.4 CADMARATEDINE	00
	2.14.5. 17 D OISTDAALOALL ℓ 17 A ALOINVA OISTDAALOALL	07
	$2.14.5. 17-D-O121FA2IOAII & 17-A-AIOINTA-O121FA2IOAII \dots $	0/
	2.14.0. AIIOMAKPINZEIZ	00
	2.14.0.1. KPOKI $\Delta \Omega \Omega \square D \square D$	00
	2.14.0.2. ΠΡΟΖΡΟΨΠΖΠ 2.14.6.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕ ΜΕΒΡΑΝΕΣ	09
	2.14.6.4 BIOADOAOMHSH	09
		70
3.	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	71
2.1		7 1
3.1.	10 ΣΥΣΤΗΜΑ ZW-10	/1
	3.1.1. ПЕРП РАФН	71
	3.1.2. ЛЕІТОҮРГІА	74
3.2.	ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	75
3.3.	ΔΙΑΤΑΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ-ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΤΗ Δ.Ε.Υ.Α.Ρ	75
3.4.	ΜΕΒΡΑΝΗ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ	76
3.5.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	79
	3.5.1. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ ΜΕ ΘΕΙΙΚΟ ΑΡΓΙΛΙΟ	79
	3.5.2. ПІЛОТІКН ЛЕІТОҮРГІА	79
3.6.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΚΟΝΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ (PAC)	80
	3.6.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΗΣΤΙΚΑ ΡΑC	80
	3.6.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΛΟΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ	80
	3.6.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΛΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	00
	3.6.4 ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	01
37	ΣΥΝΙΑΥΑΣΜΩΣ ΑΙΗΩΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΩΣΡΩΦΗΣΗΣ ΣΕ ΚΩΚΚΩΑΗ ΕΝΕΡΓΩ	01
5.7.	$\Delta 1 \text{ IND } 1 AZMOZ DIFIGUZITZ KALITI OZI O \Psi IZHZ ZE KOKKSZDILENELI OA NODAV A (CAC)$	0 7
	ANOTAKA (UAC)	02
	3.7.1. XAPAKIHPIZIIKA GAC	02
	3.7.2. EIIIAOI H BEATIZTHZ AOZHZ EPI AZTHPIAKA	82
	$3.7.3.$ KINHTIKH TH $\Sigma \Delta IEPI \Delta \Sigma IA\Sigma$	83
	3.7.4. ПІЛОТІКН ЛЕПОУРГІА	83
3.8.	ΔΙΑΤΑΞΗ MBR- ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ/ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΣΤΗ Δ.Ε.Υ.Α.Χ	83
	3.8.1. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	83
	3.8.1.1. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ-ΣΥΝΔΕΣΕΙΣ	83
	3.8.1.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΙΣΜΟΥ	84
	$3.8.1.3.$ EMBOAIA Σ MO Σ IAYO Σ	85
	<i>3.8.2. AEITOYPI1A</i>	86
	3.8.2.1. PYOMIZEIZ	86
	3.8.2.2. XPONOS HAPAMONES MIKPOOPI ANISMON (SRT)	86
2.0	3.8.2.3. IIAPAKOAOYOOYMENOI IIAPAMETPOL	87
3.9.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΕΠΕΞΕΡΙ ΑΣΙΑΣ ΜΒΚ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ	89
3.10.	ΕΠΕΞΕΡΙ ΑΣΙΑ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΟΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ	89
	3.10.1. ГЕNIKA	89
	3.10.2. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ	89
	3.10.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΚΟΚΚΩΣΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ	90
	3.10.4. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	90
	3.10.4.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ	90
	3.10.4.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	91
	3.10.4.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΉ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	92
	3.10.4.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	93
	3.10.4.5. ΣΟΝΟΛΥΣΗ	94
3.11.	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	95
	3.11.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ	95

	3.11.2. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ-ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	95
	3.11.3. XHMIKH KINHTIKH	96
	3.11.4. ЕРГАΣТНРІАКН ПРОΣРОФНΣН	96
	3.11.5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ	97
3.12.	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	97
	3.12.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	
	3.12.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	
	3.12.3. ВАРЕА МЕТАЛЛА	
	3.12.4. SOLID PHASE MICRO EXTRACTION (SPME)	99
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ	103
4.1.	ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ	103
	4.1.1. DOC	103
	4.1.2. ӨОЛОТНТА	104
	<i>4.1.3. ПАӨОГОNА МІКРОВІА</i>	104
	4.1.4. ВАРЕА МЕТАЛА	105
	4.1.4.1. ГЕNIKA	105
	4.1.4.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ	106
	4.1.4.3. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ	106
	4.1.4.4. ΧΑΛΚΟΣ	106
	4.1.4.5. ΧΡΩΜΙΟ	107
4.2.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	107
	4.2.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΥΡΕΣΗΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΟΣΗΣ	107
	4.2.2. AIIOTEAE Σ MATA IIIAOTIKH Σ AEITOYPITA Σ	109
	4.2.2.1. ΕΦΑΡΜΟΙ Η ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ 0,2 mM	109
	4.2.2.2. EVAPMOI II THE $\Delta O2HE 0,4$ mm	110
12	4.2.3. ΖΑΟΛΙΑΖΜΟΖ ΑΠΟΤΕΛΕΖΜΑΤΩΝ ΕΨΑΓΜΟΓΠΖ ΚΓΟΚΙΔΩΤΙΚΟΤ ΣΥΝΑΥΑΣΜΟΣ ΑΠΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΚΟΝΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΙΩ	$\dots 112$
4.3.	21 N Δ 1 AZMOZ Δ IN Θ HZHZ KAI HFOZFO Ψ HZHZ ZE ZKONH ENEFT O ANG	112
	$(PAC) = PP(A \Sigma T H D I A K O M E D O \Sigma$	113
	4.3.1. EFT AZTHIFTARO MET OZ	113
	4 3 1 2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	113
	4.3.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	
	4.3.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΡΑС	115
4.4.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΚΟΚΚΩΔΗ ΕΝΕΡΓΟ	
	ANOPAKA (GAC)	116
	4.4.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	116
	4.4.1.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΟΣΗΣ	
	4.4.1.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΙΣΗΣ	
	4.4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	117
	4.4.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ GAC	119
4.5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ	119
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΔΙΑΤΑΞΗ MBR	121
5.1.	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΤΑΙ ΈΡΑΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	121
	5.1.1. ΤΜΡ ΚΑΙ ΠΑΡΟΧΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΕΚΠΑΥΣΗΣ	121
5.2.	AIIOTEAE Σ MATA AEITOYPITA Σ	122
	5.2.1. AIQPOYMENA Σ TEPEA (SS)	122
	5.2.2. <i>OOAOTHTA</i>	123
	5.2.3. COD	124
	$5.2.4. UV_{254}$ -DOC EKPOH Σ	125
	5.2.5. $OAIKO AZQTO (TN)$	126
	5.2.0. BAPEA METAAAA	127
	5.2.0.1. ΚΑΔΜΙΟ 5.2.6.2 ΜΟΑΧΡΑΟΣ	
	5.2.0.2. ΜΟΛΙΒΔΟΖ 5.2.6.3 ΝΙΚΕΔΙΟ	12/
	5.2.6.3. ΙΝΙΚΕΛΙΟ	128
	52.6.5. XPΩMIO	
	5.2.7. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ	131
5.3.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ MBR ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ	132

5.4.	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΜΠΥΝΩΜΑΤΟΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ	133
	5.4.1. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	133
	5.4.1.1. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ	
	5.4.1.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ	134
	5.4.1.3. ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΟΡΓΆΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ	
	5.4.2. IIPOHI MENE Σ Δ IEPI Δ Σ IE Σ $O\Xi$ EI Δ $\Omega\Sigma$ H Σ	137
	5.4.2.1. HAEKTPOXHMIKH O Ξ EI Δ Ω Σ H	
	5.4.2.2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	
<i></i>	5.4.2.3. $\Sigma UNUAY \Sigma H$	140
5.5.	ΕΝΔΟΚΡΙΝΟΛΟΙ ΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ-ΦΑΡΜΑΚΕΥ ΠΚΕΣ ΟΥ ΣΙΕΣ	
	5.5.1. EPI AZTHPIAKH XHMIKH KINHTIKH	
	5.5.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΤΗ ΞΗΡΑΜΕΝΗ ΛΑΣΠΗ	145
	$5.5.3.$ EKPO ϕ H Σ H	146
	5.5.4. $A\Pi OTE \Lambda E \Sigma MATA E \Phi A PM OF H \Sigma \Sigma THN \Pi I \Lambda OT I KH MONA \Delta A \dots $	146
	5.5.5. ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ	147
	5.5.5.1. ГЕNIKA	
	5.5.5.2. TRICLOSAN	
	5.5.5.3. CARBAMAZEPINE	149
	5.5.5.4. UHLOFIBRIC AUD	
	$5.5.5.5. I / (\alpha - AI (0 A Y N - O 2 P A \Delta 0 A H)$	150
	5.5.5.0. Γ/β-ΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΠ 5.5.5.7 ΟΙΣΤΡΟΝΗ	130
	5.5.5.7. 012110111	151
56	Σ.Σ.Ο. ΠΑΙ ΑΤΠΙ ΠΔΕΙΔ Γνμπεραςμάτα	151
5.0.	ΔΙΝΠΕΓΑΔΙΝΑΙΑ	
3.7.	MEAAONTIKE EPETNA - HPOTAZEIZ	132
6.	ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ	154
6.1.	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	
6.2	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	160
63	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	162
	ΠΑΡΑΡΤΙΝΑΑ	1(5
7.	ПАГАГ І ПМА	105
7.1.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ	165
	7.1.1. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	165
	7.1.1.1. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ	
	7.1.1.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ	166
	7.1.1.3. ΧΑΛΚΟΣ	166
	7.1.1.4. ΧΡΩΜΙΟ	167
	7.1.1.5. NIKEAIO	
	7.1.1.6. ΚΑΔΜΙΟ	
	7.1.2. $KAMIIYAE\Sigma ANA \Phi OPA\Sigma COD$	
	7.1.2.1. ΚΓΓ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΥΡΟΥΣ 25-1500 mg/L	
	7.1.2.2. KII METPHEEQN EYPOYE 10-150 mg/L	
	7.1.3. KAMIIYAH ANA φ OPA Σ OAIKOY A Σ Ω IOY (1N)EYPOY Σ 10-100 mg/L	
7.2.	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ	170
	7.2.1. ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ	
	7.2.2. ΔΙΑΤΑΞΗ MBR	171
7.3.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ ΙΛΥΟΣ	172
7.4.	ΣΧΕΔΙΑ ΜΟΝΑΔΑΣ	174
	7.4.1. PIPPING AND INSTRUMENTATION DIAGRAM	174
7.5.	ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ	176
	7.5.1. ZW-10	176
	7.5.2. ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ	180
7.6.	7.5.2. ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ	<i>180</i> 181

EYPETHPIO $\Sigma XHMAT\Omega N$

Σχήμα 2-1: Φάσμα διήθησης. Διακρίνεται η υπερδιήθηση και το εύρος του μεγέθο	υς
των πόρων σε διαφόρους τύπους διήθησης (Osmonics Inc., 1996)	22
Σχήμα 2-2: Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μικροδιήθηση	
(MMB)	23
Σχήμα 2-3: Φαινόμενο ώσμωσης και κατάστασης ισορροπίας. Διακρίνεται η	
ωσμωτική πίεση (Wiliams, 2003)	25
Σχήμα 2-4: Εφαρμογή πίεσης και δημιουργία αντίστροφης ώσμωσης (Wiliams,	
2003)	26
Σχήμα 2-5: Λειτουργία μεμβράνης με διάταξη 'Dead-end'	30
Σχήμα 2-6: Λειτουργία μεμβράνης με διάταξη 'Crossflow'	31
Σχήμα 2-7: Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης	32
Σχήμα 2-8: Οι τρείς βασικοί μηχανισμοί fouling	41
$\Sigma_{\chi \eta \mu \alpha}$ 2-9: Διάταξη MBR sidestream	48
Σχήμα 2-10: Διάταξη MBR submersed	48
Σχήμα 2-11: Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης κόνεως με μικροηλεκτροχημικό	
στοιγείο υπό την επίδραση του φωτός.	61
Σχήμα 3-1: Σχηματικό διάγραμμα του συστήματος ως σύστημα διήθησης εκροής.	73
Σχήμα 3-2: Διαστάσεις μεμβράνης	74
Σχήμα 3-3: Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής μεμβράνης αντίστροφης ώσμωση	ς 78
Σχήμα 3-4: Διαστάσεις (cm) εργαστηριακής μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης	2
(AG2521TF), (Osmonics).	78
Σχήμα 3-5: Σχηματικό διάγραμμα του συστήματος στην διάταξη MBR	88
Σχήμα 3-6: Διάγραμμα ροής του συστήματος ηλεκτρόλυσης	92
Σχήμα 4-1: DOC και COD στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος	103
Σχήμα 4-2: Θολότητα στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος κατά την	
λειτουργία ως σύστημα διήθησης εκροής	104
Σχήμα 4-3: Τιμές της θολότητας σε κάθε δόση κροκιδωτικού για κάθε μία από τις	
πέντε επαναλήψεις του πειράματος	107
Σχήμα 4-4: Τιμές των TSS σε κάθε δόση κροκιδωτικού για κάθε μία από τις πέντε	
επαναλήψεις του πειράματος	108
Σχήμα 4-5: Τιμές του DOC σε κάθε δόση κροκιδωτικού για κάθε μία από τις πέντε	3
επαναλήψεις του πειράματος	108
Σχήμα 4-6: DOC και θολότητα στην εισροή και την εκροή της μεμβράνης	
υπερδιήθησης σε συνάρτηση με τον κάθε κύκλο λειτουργίας κατά την	
εφαρμογή της δόσης 0,2 mM στο σύστημα	109
Σχήμα 4-7: DOC και θολότητα στην εισροή και την εκροή της μεμβράνης	
υπερδιήθησης σε συνάρτηση με τον κάθε κύκλο λειτουργί	ας
κατά την εφαρμογή της δόσης 0,4 mM στο σύστημα	111
Σχήμα 4-8: DOC και θολότητα σε συνάρτηση με τη δόση του PAC στα εργαστηρι	ακά
πειράματα καθορισμού βέλτιστης δόσης	113
Σχήμα 4-9: Κινητική της προσρόφησης για τις δύο δόσεις που επιλέχτηκαν να	
δοκιμαστούν στην πιλοτική μονάδα	114
Σχήμα 4-10: Διαμεμβρανική πίεση σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την εφαρμογή	της
δόσης	115
Σχήμα 4-11: DOC σε συνάρτηση με τη δόση GAC κατά τη φάση των εργαστηριακ	τών
πειραμάτων εύρεσης βέλτιστης δόσης GAC	116
Σχήμα 4-12: DOC σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα	

GAC	117
Σχήμα 4-13: ΤΜΡ σε συνάρτηση με τη το χρόνο λειτουργίας του συστήματο	ς μετά
την εφαρμογή του GAC	117
Σχήμα 4-14: DOC σε συνάρτηση με τη το χρόνο λειτουργίας του συστήματο	ς μετά
την εφαρμογή του GAC	118
Σχήμα 4-15: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο	
λειτουργίας του συστήματος, κατά την εφαρμογή του GAC	119
Σχήμα 5-1: Τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) διήθησης και αντίστρο	φης
έκπλυσης σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας	121
Σχήμα 5-2: Τιμές της παροχής διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης σε συνό	ιρτηση με
το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.	122
Σχημα 5-3: Τιμές των SS για την εισοδο, την εξοδο και τα MLSS σε συναρτ	ηση με
το χρονο λειτουργιας της μοναδας.	
2χημα 5-4: Τιμες θολοτητας την είσοδο και την εξόδο σε συναρτήση με το	χρονο 124
$\Delta \epsilon$ ιτουργιας της μονασας	124
$2\chi\eta\mu\alpha$ 5-5. Times COD yin the electron kai the equation be solved then by χ_{μ}	125
Σ_{α} Σχήμα 5.6: Τιμές αποροόφησης LIV για την είσοδο και την έξοδο σε συνά	123
2χ ([$\mu\mu$ 5-0. 1 ($\mu\epsilon\zeta$ unoppow)[0][$\zeta = 0.1254$ yiu tijv etoboo kut tijv ezobo de obvo	126
Σ γήμα 5-7: Τιμές ολικού αζώτου (TN) για την είσοδο και την έξοδο του συσ	120 τήματος
2χημα 5 7. Τημές υπικού αξώτου (ΤΤΥ) για την είσουο και την έξουο του ούο	127
Σ χήμα 5-8. Τιμές του μολύβδου για την είσοδο την έξοδο και τα MLSS του	127
συστήματος σε συνάρτηση με το γρόνο λειτουργίας της μονάδας	
Σγήμα 5-9: Τιμές του νικελίου για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS του	
συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας	
Σχήμα 5-10: Τιμές του χαλκού για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS του	
συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας	
Σχήμα 5-11: Τιμές του χρωμίου για την είσοδο, την έζοδο και τα MLSS του	
συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας	131
Σχήμα 5-12: Τιμές DOC για κάθε δόση κροκιδωτικού κατά τη χρήση του θε	ιικού
αργιλίου	133
Σχήμα 5-13: Τιμές DOC για κάθε δόση κροκιδωτικού κατά τη χρήση του	
τριχλωριούχου σιδήρου	134
Σχήμα 5-14: Τιμές DOC για κάθε δόση ενεργού άνθρακα κατά την τετραήμε	:ρη
προσρόφηση	134
Σχήμα 5-15: Τιμές DOC για κάθε χρόνο προσρόφησης	
2χ ήμα 5-16: Ισόθερμη, qe v.s. Ce	
2χ ημα 5-1/: Ισοθερμη Langmuir	
2χ ημα 5-18: Ισοθερμη Freudiicn	
2χ ημα 5-19. Ψασματομετρική αναλυσή Full Scan (200-1100 nm)	13/
2χ ημα 5-20. Πλεκτρολυση με ένταση 17.8 Λ	
Σ_{χ} ημα 5-21. Πλεκτρολυση με ενταση 17,8 Α	130
$Σ_{2}$ μμα 5-22: Φωτοκατάλυση με δόση καταλύτη 1 σ/Ι	139
Σχήμα 5-24: Μελέτη ποοσοόφησης στον καταλύτη στη δόση 0.5 g/L	140
Σ_{χ} ήμα 5-25: Μελέτη προσρόφησης στον καταλύτη στη δόση 1 g/L	140
Σγήμα 5-26: Σονόλυση σε ισγύ 68 Watt	
Σχήμα 5-27: Σονόλυση σε ισχύ 135 Watt	141
Σχήμα 5-28: Κινητική της οιστρόνης (συγκέντρωση v.s. χρόνος)	142
Σχήμα 5-29: Κινητική της 17β-οιστραδιόλης (συγκέντρωση v.s. χρόνος)	143

Σχήμα 5-30: Κινητική της ουσίας 17α-αιθινυλ-οιστραδιόλη (συγκέντρωση v.s.	
χρόνος)	143
Σχήμα 5-31: Κινητική της ουσίας triclosan (συγκέντρωση v.s. χρόνος)	144
Σχήμα 5-32: Κινητική της ουσίας carbamazepine (συγκέντρωση v.s. χρόνος)	144
Σχήμα 5-33: Κινητική της ουσίας chlofibric acid (συγκέντρωση v.s. χρόνος)	145
Σχήμα 5-34: Εργαστηριακή προσρόφηση για τις πέντε ουσίες	145
Σχήμα 7-1: Καμπύλη αναφοράς Zn	165
Σχήμα 7-2: Καμπύλη αναφοράς Ρb	166
Σχήμα 7-3: Καμπύλη αναφοράς Cu	166
Σχήμα 7-4: Καμπύλη αναφοράς Cr	167
Σχήμα 7-5: Καμπύλη αναφοράς Νi	167
Σχήμα 7-6: Καμπύλη αναφοράς Cd	168
Σχήμα 7-7: Καμπύλη αναφοράς COD (25-1500 mg/L)	168
Σχήμα 7-8: Καμπύλη αναφοράς COD (10-150 mg/L)	169
Σχήμα 7-9: Καμπύλη αναφοράς ολικού αζώτου (10-100 mg/L)	169
Σχήμα 7-10: Θερμοκρασιακή διακύμανση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων	170
Σχήμα 7-11: Θερμοκρασιακή διακύμανση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων	171

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2-1: Υλικά, μέθοδοι κατασκευής, και εφαρμογές των μεμβρανών	
(Stephenson et al., 2000)	28
Πίνακας 2-2: Ταξινόμηση διεργασιών με βάση την αντιστοιχία τους σε υδροδυν και θερμοδυναμικά μοντέλα (Gekas <i>et al.</i> , 2002)	αμικά 39
Πίνακας 2-3: Αντοχή της κοίλης μεμβράνης (hollow fiber) σε χημικές ουσίες (Z	enon,
2003)	50
Πίνακας 2-4: Διαφορές στην απομάκρυνση και των εμπλεκόμενων παραμέτρων ιλύος, συγκριτικά για την περίπτωση ενεργού ιλύος και του MBR	του
(Stephenson et al., 2000).	52
Πίνακας 2-5: Απομάκρυνση παθογόνων, ανά σύστημα δημοσιευμένης μελέτης	
(Stephenson et al., 2000)	53
Πίνακας 3-1:Τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος ZW-10	72
Πίνακας 3-2: Χαρακτηριστικά του συστήματος αντίστροφης ώσμωσης	77
Πίνακας 3-3: Χαρακτηριστικά Αντλίας	91
Πίνακας 3-4: Παράμετροι εκχύλισης	100
Πίνακας 3-5: Βέλτιστες συνθήκες του GC/MS και της SPME	101
Πίνακας 3-6: Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου	102
Πίνακας 4-1: Μέσες τιμές και μέσες απομακρύνσεις των ολικών και κοπρανώδη	1
κολοβακτηριδίων, κατά τη διάταξη του συστήματος ως διήθηση εκρο	ής. 105
Πίνακας 4-2: Εύρος συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων για τη φάση της διήθησης εκροής	106
Πίνακας 4-3: Εύρος τιμών των βαρέων μετάλλων κατά την εφαρμογή της δόσης	
κροκιδωτικού 0,2 mM κατά την πειραματική φάση συνδυασμού	
κροκίδωσης και διήθησης εκροής	110
Πίνακας 4-4: Εύρος τιμών των βαρέων μετάλλων κατά την εφαρμογή της δόσης κοοκιδωτικού 0.4 mM κατά την πειοαματική φάση συνδυασμού)
κοοκίδωσης και διήθησης εκοοής	112
Πίνακας 5-1: Εύρος τιμών των παρακολουθούμενων παραμέτρων κατά την διάτ	αξη
λειτουονίας MBR.	
Πίνακας 5-2: Εύρος τιμών των παρακολουθούμενων παραμέτρων και μέσες	
ποσοστιαίες απομακούνσεις κατά την συνεπεξεργασία MBR+RO	132
Πίνακας 5-3: Εύρος τιμών και μέσες τιμές συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών	
ουσιών στην εκροή του συστήματος	147
Πίνακας 5-4: Εύρος τιμών και μέσες τιμές συνκεντρώσεων των φαρμακευτικών	
ουσιών στην εισροή του συστήματος	147
Πίνακας 7-1: Ονοματολογία των ενώσεων, τα συνώνυμα και οι εμπορικές ονομα	ισίες
τους (Αντωνίου, 2007)	181
Πίνακας 7-2: Ονομασία κατά ΙUPAC, μοριακό βάρος, μοριακός και συντακτικό	C
τύπος ενώσεων (Αντωνίου, 2007)	184

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Κλιμακωτή μεγέθυνση σε τρία στάδια μιας κοίλης μεμβράνης	
υπερδιήθησης (Zenon, 2000)	29
Εικόνα 2: Το σύστημα ZW-10 που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα αυτής της	
έρευνας	72
Εικόνα 3: Σύστημα ηλεκτρόλυσης. Διακρίνεται η δεξαμενή προσθήκης του	
δείγματος, το ηλεκτρολυτικό κελί και η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος	93
Εικόνα 4: Εργαστηριακή διάταξη φωτοκατάλυσης	94
Εικόνα 5: Εργαστηριακή διάταξη σονόλυσης	94
Εικόνα 6: Η μεμβράνη του συστήματος λίγο πριν λειτουργήσει	176
Εικόνα 7: Το σύστημα ZW-10 εγκατεστημένο στο Βιολογικό καθαρισμό του	
Ρεθύμνου λίγο μετά τη εκκίνηση λειτουργίας.	176
Εικόνα 8: Λειτουργία του συστήματος, διακρίνεται ο αερισμός και η θολότητα της	5
εισροής του συστήματος	177
Εικόνα 9: Συνεπεξεργασία υπερδιήθησης και σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC)	177
Εικόνα 10: Το σύστημα σε λειτουργία εγκατεστημένο στο βιολογικό καθαρισμό τα	ων
Χανίων	178
Εικόνα 11: Λειτουργία του συστήματος σε διάταξη MBR	178
Εικόνα 12: Η μεμβράνη με fouling από υψηλό ποσοστό τριχών στην εισροή.	
Συσσώρευση στην πάνω μεριά της μεμβράνης λόγω της ανοδικής κίνησ	ης
του αερισμού	179
Εικόνα 13: Το σύστημα κατά την προσθήκη φαρμακευτικών ουσιών. Διακρίνεται	η
περισταλτική αντλία και το μπλε δοχείο αποθήκευσης των φαρμακευτικ	ών.
	179
Εικόνα 14: Το σύστημα αντίστροφης ώσμωσης με αναλυτική περιγραφή	180

ΛΙΣΤΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

A= Εμβαδόν μεμβράνης ablock = Αριθμός φραγμένων πόρων προς τον όγκο ρευστού που έχει διηθηθεί Κλάσμα συσσωρευμένων στερεών στη μεμβράνη $a_{dep} =$ apore= Όγκος συσσωρευμένων στερεών προς τον όγκο ρευστού που έχει διηθηθεί C*= μέση συγκέντρωση συστατικού μέσα στη μεμβράνη C= ολική μοριακή συγκέντρωση $C_F = \sigma \upsilon \gamma \kappa \epsilon \nu \tau \rho \omega \sigma \eta \epsilon \iota \sigma \rho \sigma \eta \varsigma$ C_P = συγκέντρωση εκροής D_1, D_2 = συντελεστές ολικής μεταφοράς $D\infty$ = συντελεστής μη παρεμποδισμένης διάχυσης σε υδατικό διάλυμα $d_g = \eta$ διάμετρος του κόκκου d_p = διάμετρος πόρου $J = \rho o \eta$ J_0 , J, J_{ss} = Poή αρχική, ροή σε χρόνο t, ροή ισορροπίας $J_s = \pi \alpha \rho \circ \chi \eta$ διαλυμένης ουσίας ή ροή του συστατικού διά μέσου της μεμβράνης J_v= ολική ροή διά μέσου της μεμβράνης (ογκομετρική ροή) J_w = ειδική παροχή διηθήματος $k_{1,2,3}$ = σταθερά (εμπειρική) K_C = συντελεστής παρεμπόδισης κατά την συμμεταφορά $K_d {=}$ συντελεστής παρεμπόδισης κατά τη διάχυση L= φαινομενολογικός συντελεστής lm= πάχος της μεμβράνης L_s = συντελεστής διαχυτότητας L_V= η περατότητα του νερού ή η υδραυλική αγωγιμότητα της μεμβράνης M_{bl}= επίπεδο στην επιφάνεια της μεμβράνης (συσσωρευμένων στερεών μάζα προς επιφάνεια) Mc= μέγιστη συσσώρευση στερεών n= ο αριθμός των πόρων ανά μονάδα επιφάνειας n_p= αριθμός πόρων R'_{bl}= ειδική αντίσταση επιπέδου συσσωρευμένων στερεών R= περατότητα R_{b1}= αντίσταση του μοριακού στρώματος R_m = αντίσταση της μεμβράνης r_p= διάμετρος πόρων S= ειδική επιφάνεια ανά όγκο κόκκου Sm= επιφάνεια των πόρων στην μονάδα όγκου t= χρόνος διήθησης ΤΜΡ= διαμεμβρανική πίεση t_{ss} = χρόνος διήθησης σε σταθερές συνθήκες (steady-state) u= ενδοπορώδης ταχύτητα uz= ταχύτητα ροής στον πόρο Χ= απόσταση επιπέδου από την είσοδο

 x_s = μοριακό κλάσμα διαλυμένης ουσίας

Β=το πάχος του ενεργού στρώματος της μεμβράνης υπερδιήθησης

 $\gamma_s =$ συντελεστής διαλυμένης ουσίας

Δh= πίεση εκφρασμένη σε υψομετρική διαφορά

 $\Delta \Pi$ = η μεταβολή της ωσμωτικής πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης

 ΔP : η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης

 ΔP_c = κρίσιμη πίεση (πίεση δημιουργίας επιπέδου στερεών)

ε: πορώδες

η: το δυναμικό ιξώδες

Κ: συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης

 $μ, n_o = ι ξώδες$

ν= ταχύτητα προσέγγισης

ρ= πυκνότητα

Φ= συντελεστής κατανομής

ω= διαλυτότητα στερεού, είναι μέτρο της διαχυτότητας του συστατικού που συγκρατείται

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αναζήτηση καινοτόμων λύσεων στα θέματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τα τελευταία 25 χρόνια έφερε στο φως νέες τεχνολογίες. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας έφτασαν σε ένα σημείο υπερκορεσμού με ελάχιστες βελτιώσεις στην απόδοσή τους. Οι τεχνολογίες βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχουν εφαρμοστεί για περισσότερο από έναν αιώνα. Μεταξύ αυτών, η μέθοδος της ενεργού ιλύος (ή ενεργοποιημένης λάσπης) εμφανίζεται να είναι η πιο δημοφιλής (Tchobanoglous *et al.*, 2002). Αυτό άλλωστε οδήγησε τη συγκεκριμένη τεχνολογία να αποκαλείται στις μέρες μας 'συμβατική'. Νέες ανάγκες υπαγόρευσαν την αναζήτηση καινούριας τεχνολογίας. Όσο οι προδιαγραφές των εκροών από τα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων γίνονται αυστηρότερες, νέες τεχνολογίες μπορεί να αποδειχτούν πιο βιώσιμες σε σχέση με τις συμβατικές. Μια τέτοια τεχνολογία είναι αυτή της χρήσης των μεμβρανών υπερδιήθησης.

Η διεργασία της υπερδιήθησης για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων είναι αυτή που ουσιαστικά αναλύεται στη συγκεκριμένη μελέτη. Το εύρος της χρήσης της στην επεξεργασία νερού και λυμάτων ολοένα αυξάνεται. Σήμερα λειτουργούν εκατοντάδες μονάδες επεξεργασίας νερού και λυμάτων σε ολόκληρο τον κόσμο με ραγδαία ανάπτυξη και στον Ευρωπαϊκό χώρο. Στην Ελλάδα δεν έχουν γίνει ακόμα σημαντικά βήματα στην επεξεργασία λυμάτων με παρόμοιες διεργασίες.

Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται σε δύο τομείς. Ο πρώτος σχετίζεται με την εφαρμοσμένη χρήση των συστημάτων μεμβρανών υπερδιήθησης για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων είτε ως κεντρικό σύστημα επεξεργασίας είτε ως σύστημα διήθησης της αχλωρίωτης εκροής άλλης βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων. Ο δεύτερος σχετίζεται με την εξειδικευμένη έρευνα στο χώρο των μικρορύπων (ειδικότερα τοξικών βαρέων μετάλλων και φαρμακολογικών ενδοκρινολογικών διαταρκτών) όσον αφορά στην κίνηση αυτών μέσα στην εκάστοτε διεργασία και τον εντοπισμό των ισοζυγίων τους.

Στο χώρο της επεξεργασίας εκροής είναι πολύ σημαντική η διερεύνηση του αν και κατά πόσο ένα σύστημα υπερδιήθησης μπορεί να βελτιώσει την εκροή ενός υφιστάμενου συστήματος ενεργού ιλύος με αντικατάσταση του σταδίου απολύμανσης. Είναι γνωστό ότι οι διεργασίες με μεμβράνες υπερδιήθησης δεν επιτρέπουν την περατότητα παθογόνων μικροοργανισμών. Ακόμη ανεξαρτήτως της

βελτιστοποίησης της εκροής, θα αποφεύγεται η παραγωγή παραπροϊόντων απολύμανσης, ειδικότερα για την περίπτωση της χλωρίωσης. Σε αυτόν τον τομέα ακόμα θα δοκιμαστεί ο συνδυασμός την υπερδιήθησης με κροκίδωση και ο συνδυασμός υπερδιήθησης με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Είναι σημαντικό να καταγραφεί η βελτίωση (εάν υπάρχει) στην επεξεργασία της πιλοτικής μονάδας με την εφαρμογή κροκιδωτικού είτε ενεργού άνθρακα. Αυτό μπορεί να αξιολογηθεί με αποτελέσματα από παραμέτρους όπως τα στερεά, η θολότητα, το μικροβιακό φορτίο και διάφορα βαρέα μέταλλα.

Γενικότερα, η λειτουργία της πιλοτικής μονάδας, η οποία προσομοιώνει τις μονάδες μεγάλης κλίμακας, θα δώσει απαντήσεις στην καταλληλότητα χρήσης αυτής της τεχνολογίας στον ελληνικό χώρο με τα χαρακτηριστικά των Μεσογειακών λυμάτων. Η διάταξη MBR (Membrane Bio Reactor) της πιλοτικής μονάδας σε παρατεταμένη λειτουργία μπορεί να αποφέρει αποτελέσματα που να αναδείξουν την υπεροχή των συγκεκριμένων συστημάτων σε σχέση με τις υφιστάμενες λύσεις στις μεσογειακές συνθήκες και ειδικότερα στον ελλαδικό χώρο. Για την αξιολόγηση της λειτουργίας πρέπει να μετρηθούν πολλές παράμετροι που σχετίζονται με το βιολογικό φορτίο, τα θρεπτικά συστατικά και τη βιομάζα του συστήματος.

Τα συστήματα MBR υπερδιήθησης βρίσκονται ακόμα στα πρώιμα στάδια εξέλιξης τους. Η παρούσα μελέτη θα μπορέσει να δώσει καινούργια συμπεράσματα για τις συνθήκες και τον τρόπο λειτουργίας τους.

Ένα πολύ σημαντικό ερευνητικό μέρος επικεντρώνεται στην ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση φαρμακευτικών ουσιών που λειτουργούν ως ενδοκρινολογικοί διαταρακτές. Ο εντοπισμός τους και ο σχηματισμός του ισοζυγίου της κάθε ουσίας θα δώσει απαντήσεις σχετικά με τη πορεία αυτών μέσα σε ένα τέτοιο σύστημα επεξεργασίας.

Ακόμα, δοκιμάζεται η πιλοτική συνεπεξεργασία υπερδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης στην επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων. Αυτό το ερευνητικό μέρος θα δώσει μια ρεαλιστική άποψη για την καταλληλότητα αυτού του συνδυασμού για παραγωγή νερού πολύ υψηλής καθαρότητας για επαναχρησιμοποίηση. Τέλος, δοκιμάζονται ορισμένες χημικές διεργασίες και κάποιες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης στην επεξεργασίας του παραγόμενου συμπυκνώματος από την αντίστροφη ώσμωση.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. ΙΣΤΟΡΙΚΑ

2.1.1. Η ΠΡΩΤΗ ΒΛΕΨΗ

Η πρώτη βλέψη για αφαλάτωση έγινε το 1748 από το γάλλο φυσικό Nollet. Το 1861 ο Graham ανέφερε το πρώτο του πείραμα διήθησης χρησιμοποιώντας συνθετικές μεμβράνες (Mulder, 1996).

Για έναν αιώνα η ανθρωπότητα διερεύνησε τη δυνατότητα της αφαλάτωσης και οδηγήθηκε στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των μεμβρανών. Οι πρώτες μεμβράνες έκαναν την εμφάνισή τους στις αρχές της δεκαετίας του 60 κατασκευασμένες από οξική κυτταρίνη. Πέρασαν αρκετά χρόνια μέχρι να επιτευχθεί διαχωρισμός νερού και χλωριούχου νατρίου με αντίστροφη ώσμωση, τέτοιος ώστε να είναι βιώσιμος. Σύντομα η βιομηχανία των μεμβρανών αναπτύχθηκε σε πολλούς τομείς. Πολλές μέθοδοι διαχωρισμού πλέον βασίζονται στην τεχνολογία μεμβρανών.

Αρχικά, τα προϊόντα μεμβρανών αφορούσαν την αντίστροφη ώσμωση (RO <0,001μm) και την υπερδιήθηση (UF<0,1 μm). Η τεχνολογία των μεμβρανών έκανε την εμφάνιση της στις αρχές της δεκαετίας του 60. Στην συνέχεια, αναπτύχθηκαν μεμβράνες στην περιοχή της μικροδιήθησης (MF<1 μm) και τα τελευταία χρόνια είχαμε μία σημαντική ανάπτυξη και διάθεση στοιχείων μεμβρανών στο φάσμα διαχωρισμού της νανοδιήθησης (NF<0,01 μm). Οι πρώτες εφαρμογές αφορούσαν την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού με σκοπό την παραγωγή πόσιμου νερού.

2.1.2. ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ-ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΗΘΗΣΕΩΣ

Μεμβράνη ορίζεται 'Το υλικό διαμέσου του οποίου μία ουσία μπορεί να περάσει πιο εύκολα από μία άλλη, επομένως παρουσιάζει τη βάση της διεργασίας διαχωρισμού'(Livingston, 1994). Είναι, επομένως, η ιδιότητα της μεμβράνης να διαχωρίζει διάφορα υλικά από το νερό και να το επεξεργάζεται.

Ένα τυπικό σύστημα MBR (Membrane Bio-Reactor) είναι ο συνδυασμός ενός συστήματος ενεργού ιλύος με τη χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης ή υπερδιήθησης. Τα συστήματα MBR ορίζονται ως 'Συστήματα ολοκληρωμένης βιοαποδόμησης υγρών αποβλήτων με διήθηση διαμέσου μεμβρανών' (Cicek *et al.*, 1998).

Η έρευνα πάνω στο συνδυασμό των μεμβρανών με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος άρχισαν πριν σαράντα χρόνια. Μέσα στα τελευταία είκοσι χρόνια η μέθοδος εφαρμόζεται σε πολλές χώρες. Η πρώτη βλέψη για βιοαντιδραστήρες διηθήσεως έγινε στα μέσα της δεκαετίας του 1960 από την εταιρεία Dorr Oliver, στο Stanford (Zenon, 2000). Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, η εταιρεία *Thetford Systems Inc.* του Michigan ανέπτυξε τέτοια συστήματα σε μορφή κόμπακτ και τα ονόμασε "Cycle – Let" διότι επεξεργάζονταν και ανακύκλωναν νερό για χρήσεις σε εκπλύσεις WC σε μικρούς οικισμούς. Η εταιρεία *Thetford Systems* (που σήμερα ανήκει στην *Zenon Environmental*) παρασκεύασε ένα σύστημα MBR για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Το σύστημα αυτό ήταν βασισμένο σε δύο στάδια αερόβιας – ανοξικής επεξεργασίας. Η διήθηση ελάμβανε χώρα σε κυλινδρικές μεμβράνες υπερδιήθησης (Zenon, 2000).

Η τεχνολογία αυτή εμφανίστηκε στην Βόρεια Αμερική στις αρχές της δεκαετίας του 1970 και είκοσι χρόνια αργότερα προχώρησε και στην Ιαπωνία (Furuya *et al.*,2004). Ο διαχωρισμός της ενεργού ιλύος από το νερό στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μεμβράνες γνώρισε ευρεία εφαρμογή στην Ιαπωνία από το 1978 (Aya, 1994).

Το 1982 παρουσιάζεται το ZenoGem, η πρώτη μεμβράνη σε μορφή κοίλων ινών που κατασκευάζεται και εμπορεύεται από τη Zenon Environmental. Η τεχνολογία δεν προχώρησε στη Ευρώπη μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 90. Με τις πρώτες χρήσεις των συστημάτων MBR η εκροή της βιολογικής επεξεργασίας διαμορφώνεται με BOD<5 mg/L, TSS<5 mg/L. Ήταν λογικό λοιπόν να φανούν ως μια πάρα πολύ ενδιαφέρουσα λύση, εφόσον το επίπεδο επεξεργασίας ήταν πολύ εντυπωσιακό σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας. Η επιλογή παρόμοιας λύσης θα ήταν πρώτα από όλα συνάρτηση του συνολικού κόστους, λειτουργίας και επένδυσης, καθώς και της αξιοπιστίας που θα προσέφερε.

Οι συνήθεις μονάδες, εγκατεστημένες στην Βόρειο Αμερική, είναι για παροχή της τάξης των 10 – 200 m³/h (Zenon, 2000). Η πρώτη μεγάλων διαστάσεων μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων τέθηκε σε λειτουργία μόλις το 1997 στο Milton του Ontario στον Καναδά (Zenon, 2000). Άλλες μονάδες με δυναμικότητα πάνω από 10,000 m³/d βρίσκονται υπό κατασκευή (Furuya *et al.*,2004).

Σήμερα στην Ιαπωνία υπάρχουν πάνω από 300 μονάδες σε λειτουργία (Furuya *et al.*,2004). Το 71% από αυτές έχουν δυναμικότητα μικρότερη από 500 m³/d, ενώ μονάδες με δυναμικότητα παραπάνω από 1000 m³/d είναι μόνο το 13% (Furuya *et*

al.,2004). Στο Suido Kiko της Ιαπωνίας λειτουργεί μονάδα μικροδιήθησης δυναμικότητας 5,000 m³/d.

2.2. ΔΙΗΘΗΣΗ

2.2.1. ΕΥΡΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Η βασική κατηγοριοποίηση των μεμβρανών έχει να κάνει με το μέγεθος των πόρων. Στον Σχήμα 2-1 φαίνεται το εύρος διήθησης στους διάφορους τύπους διήθησης.



Σχήμα 2-1: Φάσμα διήθησης. Διακρίνεται η υπερδιήθηση και το εύρος του μεγέθους των πόρων σε διαφόρους τύπους διήθησης (Osmonics Inc., 1996).

2.2.2. ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗ

Μικροδιήθηση ονομάζεται η διήθηση διαμέσου μεμβράνης οπού το εύρος του μεγέθους των πόρων αυτής είναι από 0,1 – 1 μm. Ο συνδυασμός μικροδιήθησης με τη διεργασία του παρατεταμένου αερισμού έχει δοκιμαστεί ικανοποιητικά σε εφαρμογές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για περισσότερα από 10 χρόνια. Ο συνδυασμός ονομάζεται "βιοαντιδραστήρας μεμβράνης μικροδιήθησης" (MMB). Μια τέτοια μονάδα σε πιλοτικό στάδιο φαίνεται στο Σχήμα 2-2.

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών σε

ένα ρευστό, την κατακράτηση συγκεκριμένων βακτηριδίων, γαλακτωμάτων κλπ. Οι μεμβράνες μικροδιήθησης είναι κατασκευασμένες από πολυμερή, κεραμικά μίγματα (οξείδια), ανοξείδωτο χάλυβα και σε μερικές περιπτώσεις οξείδια του αλουμινίου. Οι πιέσεις λειτουργίας που χρησιμοποιούνται είναι χαμηλές, συνήθως μεταξύ 0,5 έως 2,0 bar.



Σχήμα 2-2: Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μικροδιήθηση (MMB)

2.2.3. ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ

Νανοδιήθηση είναι η διήθηση διαμέσου μεμβράνης όπου το εύρος των πόρων αυτής είναι από 0,001-0,01 μm. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης χαρακτηρίζονται από μέγεθος πόρου περίπου 1nm. Αυτός είναι ουσιαστικά ο λόγος που δόθηκε η ονομασία νανοδιήθηση στις μεμβράνες αυτής της περιοχής διαχωρισμού. Κατασκευάζονται από συνθετικά υλικά και είναι συνήθως ηλεκτρικά φορτισμένες. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να διαχωρίζουν και να απορρίπτουν σε μεγάλο βαθμό τα δισθενή ιόντα αλάτων, ενώ ταυτοχρόνως επιτρέπουν την περατότητα σε μονοσθενή ιόντα. Επίσης, έχουν υψηλή ικανότητα διαχωρισμού οργανικών ουσιών με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 200. Η νανοδιήθηση είναι μια μέθοδος διήθησης με εφαρμογή πιέσεως. Οι πιέσεις που εφαρμόζονται στα συστήματα νανοδιήθησης κυμαίνονται μεταξύ 10 έως και 30 bar. Την τελευταία δεκαετία, έχει γίνει σημαντική έρευνα στην παραγωγή μεμβρανών νανοδιήθησης και έχουμε πλέον αξιόπιστα τελικά προϊόντα μεμβρανών με πραγματικά βελτιωμένα χαρακτηριστικά λειτουργίας. Η εφαρμογή της στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι δοκιμασμένη επιτυχώς (Weber et al., 2003). Στην συγκεκριμένη διεργασία υπάρχουν αυστηρά όρια και περιορισμοί στην εφαρμογή χημικών, μηγανικών και θερμικών καταπονήσεων. Αυτοί οι περιορισμοί, σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος έχουν περιορίσει τις εφαρμογές της νανοδιήθησης σε μεγάλη κλίμακα, όπως αυτήν της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (Weber et al., 2003). Η επίλυση των συγκεκριμένων προβλημάτων γίνεται με τη χρήση κεραμικών μεμβρανών οι οποίες έχουν την δυνατότητα να αντέχουν χημικές, θερμικές και μηχανικές πιέσεις. Το κόστος όμως παραμένει υψηλό συγκριτικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένου μεθόδους με διήθηση (υπερδιήθησης). Οı μεμβράνες νανοδιήθησης χρησιμοποιούνται πολύ αποτελεσματικά για την αφαίρεση των ιόντων από το νερό. Μια εφαρμογή της νανοδιήθησης είναι η αφαίρεση χλωριούχου νατρίου από τα νερά των γεωτρήσεων ή γενικότερα τα υφάλμυρα νερά. Διάφορα ρευστά όπως το αίμα περιέχουν μείγματα βιομορίων μεγέθους 1-10 μm, τα οποία πρέπει να διαχωριστούν και να καθαριστούν πριν τις εξετάσεις στο αίμα. Σε τέτοιες περιπτώσεις ο διαγωρισμός γίνεται εφικτός με τη νανοδιήθηση. Οι μεμβράνες της νανοδιήθησης είναι οι πιο ευπαθείς στη συσσώρευση στερεών στην επιφάνεια τους. Αυτό σημαίνει ότι η συχνότητα έκπλυσης πρέπει να είναι υψηλή για να αποφευχθεί η πιθανότητα θραύσης ή έμφραξης.

2.2.4. ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΩΣΜΩΣΗ

Μέσω των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνουμε το διαχωρισμό των διαλυμένων ουσιών ενός υγρού. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτών των μεμβρανών στο διαχωρισμό και την απόρριψη τόσο του χλωριούχου νατρίου όσο και άλλων αλάτων, μικρού κυρίως μοριακού βάρους. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, η ικανότητα απόρριψης της πλειονότητας των διαθέσιμων μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης ως προς το χλωριούχο νάτριο είναι μεγαλύτερη από 98% ενώ για τα περισσότερα ανόργανα άλατα υπερβαίνει συνήθως το 99%. Στην περιοχή της αντίστροφης ώσμωσης ο μηχανισμός διαχωρισμού ή απόρριψης της μεμβράνης είναι περισσότερο σύνθετος σε σχέση με την υπερδιήθηση και βασίζεται σε φαινόμενα διάχυσης ή σε ηλεκτροχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υλικού της μεμβράνης και του υγρού προς επεξεργασία. Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης κατασκευάζονται κυρίως από συνθετικά υλικά (λεπτό συνθετικό στρώμα) όπως είναι

τα πολυμερή πολυαμιδίου (PA). Οι παλαιότερες μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από οξική κυτταρίνη (Cellulose acetate). Τονίζεται ότι, τα τελευταία τρία χρόνια είχαμε μία εισαγωγή στην αγορά νέων μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης με βελτιωμένα χαρακτηριστικά λειτουργίας ιδιαιτέρως ως προς την αντοχή και αντίσταση στην ρύπανση (fouling) αλλά και νέα σχεδίαση με σκοπό την μείωση της βιολογικής προσβολής των μεμβρανών. Η ώσμωση είναι ένα φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο ο διαλύτης (συνήθως νερό) περνάει διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης από την πλευρά με τη μικρότερη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας προς τη πλευρά του πυκνότερου διαλύματος. Σε κατάσταση ισορροπίας, η διαφορά πιέσεως ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης ισούται με την ωσμωτική πίεση. Για να αντιστρέψουμε την ροή του διαλυτή πρέπει να εφαρμόσουμε μία πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική. Το φαινόμενο αντίστροφης ροής διαλύτη από το πυκνότερο στο αραιότερο διάλυμα με εφαρμογή πίεσης μεγαλύτερη της ωσμωτικής πίεσης ονομάζεται "αντίστροφη ώσμωση". Οι πόροι των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται για την αντίστροφη ώσμωση είναι της τάξεως ≤0,001 μm. Η μεμβράνη της αντίστροφης ώσμωσης έχει μια σειρά ιδιοτήτων. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από χημική σύσταση του υλικού της μεμβράνης (σχεδόν πάντα πολυμερές). Τα συγκεκριμένα φαινόμενα περιγράφονται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα 2-3, 2-4).



Σχήμα 2-3: Φαινόμενο ώσμωσης και κατάστασης ισορροπίας. Διακρίνεται η ωσμωτική πίεση (Wiliams, 2003).



Σχήμα 2-4: Εφαρμογή πίεσης και δημιουργία αντίστροφης ώσμωσης (Wiliams, 2003).

Η συνολική ροή στο σύστημα αποτελείται από τρεις ροές. Την εισροή, την εκροή και την εισροή με υψηλή συγκέντρωση (εσωτερικά του συστήματος).

Ειδική παροχή διηθήματος:

 J_w = (όγκος ή μάζα νερού που διαπερνά τη μεμβράνη)/(εμβαδόν μεμβράνης) Παροχή διαλυμένης ουσίας:

 J_{s} = (μάζα ουσίας που διαπερνά τη μεμβράνη) / (εμβαδόν μεμβράνης)

Η περατότητα υπολογίζεται με βάση την αποροή στη μεμβράνη

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_F}$$
 Eq. 2-1

 C_F = συγκέντρωση εισροής C_P = συγκέντρωση εκροής

Η αντίστροφη ώσμωση έχει δοκιμαστεί επιτυχώς στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Το λειτουργικό της κόστος σε αυτές τις εφαρμογές είναι απαγορευτικό συγκριτικά με άλλες μεθόδους. Η συγκεκριμένη διεργασία έχει μεγάλο εύρος εφαρμογών στην επεξεργασία του πόσιμου νερού.

2.2.5. ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ

Η διεργασία της υπερδιηθήσεως είναι αυτή που ουσιαστικά αναλύεται στην συγκεκριμένη μελέτη. Το εύρος της χρήσης της στην επεξεργασία νερού και λυμάτων ολοένα αυξάνεται. Η τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υπερδιήθηση είναι πλέον από τις πιο προηγμένες. Σήμερα λειτουργούν εκατοντάδες μονάδες επεξεργασίας νερού και λυμάτων σε ολόκληρο τον κόσμο με ραγδαία ανάπτυξη και στον Ευρωπαϊκό χώρο. Πολλά συστήματα με μεμβράνες υπερδιήθησης λειτουργούν κυρίως σε Ευρώπη, Ιαπωνία και βόρειο Αμερική (Reemtsa *et al.*, 2002).

Στην Ελλάδα δεν έχουν γίνει ακόμα σημαντικά βήματα στην επεξεργασία λυμάτων με παρόμοιες διεργασίες.

Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών υπερδιήθησης είναι από 0,1 μέχρι 0,01 μm και σπάνια μικρότερο από 0,005 μm. Οι συγκεκριμένες διαστάσεις ενδείκνυνται για την διήθηση των μορίων του νερού αλλά και τη συγκράτηση των μικροβίων. Αναλυτικές περιγραφές της συγκεκριμένης διεργασίας δίδονται παρακάτω.

2.2.6. ҮЛІКА

Μια άλλη κατηγοριοποίηση των μεμβρανών υπάρχει ανάλογα με το υλικό κατασκευής αυτής. Είναι είτε οργανικές (από πολυμερή) είτε ανόργανες (κεραμικές, μεταλλικές). Η βασική αρχή στην κατασκευή της μεμβράνης είναι να παρασκευαστεί ένα υλικό ανθεκτικό στις υδραυλικές πιέσεις και στη θραύση, που να επιτρέπει την υδροπερατότητα με υψηλή αξιοπιστία. Τα υλικά αυτά ποικίλουν ανάλογα τη χημική τους σύσταση και τη φυσική τους δομή. Η πιο σημαντική παράμετρος χρήσης του κάθε υλικού είναι ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα κατά την διεργασία του διαχωρισμού. Η αντίστροφη ώσμωση, η ηλεκτροδιάλυση και η νανοδιήθηση είναι διεργασίες που αφαιρούν τα ιόντα από το νερό με την εφαρμογή ηλεκτροκινητήριας δύναμης. Η εφαρμογή του διαχωρισμού με τη χρήση των μεμβρανών βασίζεται στο "σούρωμα" (sieving effect) και είναι παρεμφερής στην συμβατική διεργασία της διήθησης (Gekas *et al.*, 2002).

Οι μεμβράνες κατασκευάζονται συνήθως από τα ακόλουθα υλικά:

• Polyacrylonitrile (PAN)

- Polyethersulfone (PES)
- Polysulfone (PS)
- Polyvinylchloride (PVC)
- Polyvinyalcohol (PVA)
- Polyamide aromatic (PA)
- Cellulose acetate (CA)
- Ceramic composites (zirconia on alumina)
- Carbon
- Alumina

Στον Πίνακα 2-1 παρουσιάζονται τα υλικά, οι μέθοδοι κατασκευής τα υλικά και οι εφαρμογές των μεμβρανών για κάθε περίπτωση.

Υλικό	Διεργασία	Μέγεθος πόρων	Εφαρμογές
Κεραμικές	Συμπύκνωση με εφαρμογή πίεσης	0,1-10µm	MF, διαχωρισμός αερίων, διαχωρισμός ισότοπων
Εφελκυσμένες	Εφελκυσμός	0,1 - 10µm	Ιατρική τεχνολογία, αποστείρωση
Βασισμένες σε ρευστά	Σχηματισμός με καλούπι	Ανάλογα το καλούπι	Διαχωρισμός αερίων, μεταφορά μεσολαβητών ουσιών
Συμμετρικών μικροπόρων	Φάση αντίστροφης αντίδρασης	0,05-5µm	Αποστείρωση, διάλυση,
E-0	•	1 10	απόσταξη
Εσωτερικών συμμετρικών	Φάση αντιστροφης αντιορασης	1-10nm	διαχωρισμός αερίων
μικροπόρων	ακολουθούμενη από εξάτμιση		
Σύνθετη εσωτερικών συμμετρικών μικροπόρων	Επικάλυψη μεμβράνης στους μικροπόρους	1-5nm	διαχωρισμός αερίων
Χαραγμένες με οξύ	Ακτινοβολία ακολουθούμενη	0,5-10µm	Αναλυτική και ιατρική
	με χάραξη οξέος	Κυλινδρικοί πόροι	χημεία, αποστείρωση

Πίνακας 2-1: Υλικά, μέθοδοι κατασκευής, και εφαρμογές των μεμβρανών (Stephenson et al., 2000)



Εικόνα 1: Κλιμακωτή μεγέθυνση σε τρία στάδια μιας κοίλης μεμβράνης υπερδιήθησης (Zenon, 2000).

2.3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

2.3.1. ПАРАМЕТРОІ

Τα βασικότερα στοιχεία της μεμβράνης με βάση τη ροή από τους πόρους αυτής είναι:

- Η αντοχή της μεμβράνης
- Η απαιτούμενη εφαρμοζόμενη δύναμη προς 1 m² της μεμβράνης
- Οι υδροδυναμικές συνθήκες στην επιφάνεια της μεμβράνης
- Η πλήρωση και η κένωση/καθαριότητας της επιφάνειας της μεμβράνης
- Ειδική παροχή διηθήματος (Ε.Π.Δ) (ποσότητα υγρού που περνάει ανά μονάδα εμβαδού μεμβράνης στη μονάδα του χρόνου συνήθως m³/m²/sec)

2.3.2. ДІАТАЕН

Στις περισσότερες μεμβράνες υπάρχουν τριών τύπων ροές. Η εισροή, η ροή του διαχωρισμού (ή συμπύκνωμα) και η εκροή.

Όταν η δεύτερη ροή μηδενίζεται έχουμε πλήρη ροή (full-flow) αποκαλούμενη και ως "dead – end". Εναλλακτικά έχουμε κατάσταση "cross – flow", δηλαδή την κίνηση του υγρού παράλληλα με την επιφάνεια της μεμβράνης με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των συγκεντρωμένων υλικών. Επομένως αυτή η κατάσταση (cross – flow) λαμβάνει χώρο μόνο όταν υπάρχει ποσότητα που θα συγκρατηθεί από τους πόρους της μεμβράνης. Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι συνήθως η MF και η UF είναι "dead – end" σχηματισμοί ενώ η RO και η NF "cross – flow". Για συγκέντρωση C και ροή Q ένα απλό ισοζύγιο μάζας θα μας δώσει:

$$Q = Q_P + Q_R$$
 Eq. 2-2

$$Q_{\rm C} = Q_{\rm P} C_{\rm P} + Q_{\rm R} C_{\rm R}$$
 Eq. 2-3

Ποσοστιαία μετατροπή:
$$Q = Q_P / Q \times 100$$
 Eq. 2-4

Στα συστήματα MBR η συγκέντρωση της εκροής (C_P) είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή της εισροής αναφορικά με τα διαλυμένα υλικά (που χρειάζονται οξυγόνο). Η παραγόμενη λάσπη (Q_R) είναι κανονικά πολύ μικρή σε σχέση με την ροή εισόδου. Επομένως το σύστημα MBR αντιπροσωπεύει μια πολύ υψηλή βιοαποδόμηση. Η απομάκρυνση σε μία μεμβράνη έχει να κάνει με τη βασική αρχή της περατότητας κάποιων υλικών ενώ παράλληλα τον περιορισμό κάποιων άλλων. Αυτό μπορεί να εκφραστεί ως:

$$R = 1 - C_P / C \times 100$$
 Eq. 2-5

Η περατότητα διάμεσου των πόρων απαιτεί την εφαρμογή μιας υδροκινητήριας δύναμης. Η δύναμη αυτή θα μπορούσε να είναι είτε φυσική (βαρύτητα) είτε τεχνητή (εφαρμογή κενού). Η κινητήρια δύναμη επομένως, έχει να κάνει με την εφαρμοζόμενη πίεση.



Σχήμα 2-5: Λειτουργία μεμβράνης με διάταξη 'Dead-end'



Σχήμα 2-6: Λειτουργία μεμβράνης με διάταξη 'Crossflow'

2.3.3. ΚΡΙΣΙΜΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Η σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό με υπερδιήθηση είναι η διάμετρος (μέγεθος) των διαχωριζομένων σωματιδίων, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός είναι η διήθηση. Αυτό φυσικά συνδέεται και με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, με τελική επίδραση στην ημιπερατότητα της μεμβράνης υπερδιήθησης.

Επίσης σημαντικός παράγοντας είναι η συγκέντρωση του διαλύματος που διαχωρίζεται, η εφαρμοζόμενη πίεση ή η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης, εκτός από δρώσα δύναμη, αποτελεί επίσης μια κρίσιμη ιδιότητα της διεργασίας. Θεωρητικά η κρίσιμη ιδιότητα για την μεταφορά μάζας ενός συστατικού είναι πάντοτε το ηλεκτροχημικό δυναμικό (Gekas *et al.*, 2002).

2.3.4. ΠΟΛΩΣΗ ΣΥΓΓΕΝΤΡΩΣΗΣ (CP)

Πόλωση συγκέντρωσης είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η τάση της διαλυμένης ουσίας να συσσωρεύεται πάνω στη μεμβράνη. Η συσσώρευση είναι αναγκαστικά συνάρτηση της ροής από τους πόρους της μεμβράνης. Για τις περιπτώσεις της λειτουργίας υπό πίεση με διάταξη "cross flow" συμβαίνει ακριβώς το ίδιο πράγμα. Με την αύξηση της ροής αυξάνεται και η συσσώρευση των στερεών. Η μείωση της ροής σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους θα εξομαλύνει τη λειτουργία. Απαραίτητη, όμως, με βάση όλα τα παραπάνω καθίσταται η αντίστροφη πλύση της μεμβράνης. Η αντίστροφη πλύση, έστω και για πολύ μικρές χρονικές περιόδους σε πολύ χαμηλές ροές, θα αφαιρέσει τα στερεά από την επιφάνεια της μεμβράνης και θα μειώσει την πιθανότητα σπασίματος.

Παράλληλα το σύστημα θα υποχρεούται να δουλεύει σε σταθερές ροές με διακοπή

της λειτουργίας και εφαρμογή αντίστροφης πλύσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Gekas *et al.*, 2002).



Σχήμα 2-7: Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης

2.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

2.4.1. ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗ ΠΙΕΣΗ

Η συνολική αντίσταση της μεμβράνης στην περατότητα ενός ρευστού βασίζεται σε ένα αριθμό παραμέτρων. Η σωστή διαχείριση των παραμέτρων βοηθούν στον σωστό σχεδιασμό και λειτουργία της μεμβράνης. Τέτοιοι παράμετροι είναι:

- Η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών (RO & UF) ή των ιόντων (ED) κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης.
- Η δημιουργία επίστρωσης πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης από μακρομόρια που δεν μπορούν να περάσουν από τους πόρους.
- Η συσσώρευση στερεών στην μεμβράνη (MF).
- Η συσσώρευση των διαχωριζομένων στερεών πάνω ή μέσα στους πόρους της μεμβράνης.

Κύριος μηχανισμός, όπως αναφέρεται παραπάνω είναι η διήθηση (Sieving effect). Αυτό που έχει μεγαλύτερη διάμετρο από τη διάμετρο των πόρων συγκρατείται. Η διήθηση είναι τριών ειδών:

- 1. Επιφανειακή διήθηση
- 2. Διήθηση σε βάθος
- Δημιουργία πλακούντα (Cake filtration). Μετά το φράξιμο των πόρων δεν αφήνει να περάσει κάτι που θα περνούσε αν δεν είχε σχηματιστεί ο πλακούντας.

Δρώσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης ή η κλήση της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης (Gekas *et al.*, 2002).

$$J = K \frac{\Delta P}{b} \qquad \dot{\eta} \qquad Eq. 2-6$$

$$J = K' \Delta P \qquad \qquad \text{Eq. 2-7}$$

Όπου:

Κ: συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης

Driving force
$$=\frac{\Delta P}{b}$$
 Eq. 2-8

Όμως σπάνια η διαφορά πίεσης είναι η μόνη δρώσα δύναμη. Δευτερεύουσες δρώσες δυνάμεις μπορεί να προέρχονται από την πόλωση της συγκέντρωσης και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταφερόμενων μορίων και του υλικού της μεμβράνης. Πόλωση έχουμε όταν τα συσσωρευμένα στερεά βρίσκονται σε εν διαλύσει κατάσταση. Σ' αυτή την περίπτωση δεν έχουμε δημιουργία πλακούντα, αλλά μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένων στερεών (Gekas *et al.*, 2002).

2.4.2. ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Αν χρησιμοποιήσουμε μόνο καθαρό νερό ως τροφοδοσία, τότε η μόνη αντίσταση στο πέρασμα του νερού θα είναι η ίδια η μεμβράνη. Η ροή σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται ροή καθαρού νερού (pure water flow) ή περατότητα του νερού (water permeability, L_v) και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της μεμβράνης.

Στην πλειοψηφία των εφαρμογών υπερδιήθησης το νερό είναι ο διαλύτης. Η περατότητα του νερού μετράται πριν και μετά τη χρήση για να καθοριστεί αν η μεμβράνη επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση. Η διαφορά οφείλεται στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης και των χαρακτηριστικών της (fouling effects) με τη χρήση. Η δρώσα δύναμη για τη μεταφορά του νερού είναι η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο του μαύρου κουτιού – της θερμοδυναμικής (Irreversible thermodynamics) προκύπτει μια σχέση ανάμεσα στη ροή και στην πίεση, που ονομάζεται εξίσωση του Darcy (αποτελεί απλοποιημένη περίπτωση των εξισώσεων Navier – Stokes για σταθερή κατάσταση).

$$I_{w} = L_{v} \Delta P \qquad \qquad \text{Eq. 2-9}$$

Όπου:

 L_v : η περατότητα του νερού

Jw: Ειδική παροχή διηθήματος

ΔΡ: η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης

(Νόμος Darcy:
$$u = k' \frac{\Delta P}{\Delta_x}$$
 ή $\mu = \frac{\Delta h}{\Delta x}$)

Αν υιοθετήσουμε το φυσικό μοντέλο των ομοιόμορφων κυλινδρικών πόρων χωρίς συστροφή ή συμπίεση, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το νόμο των Hagen – Poisseuile.

$$J_{w} = n \frac{\Delta P}{128\eta B} \pi d_{p}^{4}$$
 Eq. 2-10

Όπου:

n: ο αριθμός των πόρων ανά μονάδα επιφάνειας

Β: το πάχος τους ενεργούς στρώματος της μεμβράνης υπερδιήθησης

η: το ιξώδες

 d_p : diámetros pórou

Στην περίπτωση του μοντέλου κοκκώδους δομής η καταλληλότερη εξίσωση είναι Karman and Cozeny:

$$J_{w} = \frac{1}{72} \frac{\Delta P}{\eta \omega \Psi^{2} B(1-\varepsilon)^{2}} d_{g}^{2} \qquad \text{Eq. 2-11}$$

Όπου:

 $\begin{aligned} d_{g}: \eta & \deltaiάμετρος του κόκκου (όπου: d_{p} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} d_{g}) \\ ω: ο & συντελεστής συμπίεσης (0.85 - 1.15) \\ Ψ: συντελεστής συστροφής (1.55 ± 0.15) \\ ε: πορώδες (0.3 - 0.6) \\ B: το πάχος του ενεργού στρώματος της μεμβράνης υπερδιήθησης \\ η: το δυναμικό ιξώδες \end{aligned}$

ή αλλιώς η εξίσωση Carman – Kozeny:

$$\frac{\Delta h}{L} = \frac{k\mu(1-\varepsilon)^2}{\rho_g \varepsilon^3} S^2 v$$
 Eq. 2-12

Όπου:

μ: ιξώδες

S: ειδική επιφάνεια ανά όγκο κόκκου

Δh: πίεση εκφρασμένη σε υψομετρική διαφορά

ρ: πυκνότητα

ν: ταχύτητα προσέγγισης

u: ενδοπορώδης ταχύτητα

Η εξίσωση Carman – Kozeny δεν επαληθεύεται από τους γεωλόγους γιατί δεν λαμβάνει υπόψη της την συμπαγοποίηση (consolidation), δηλαδή τη μερική διείσδυση του ενός κόκκου μέσα στον άλλο.

2.4.3. ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Όταν έχουμε διάλυμα ή ταχύτητα ροής του περάσματος θα είναι μικρότερη από αυτή του καθαρού νερού. Η μείωση της ροής μπορεί να οφείλεται στην πόλωση της συγκέντρωσης, στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling) και ίσως στη μεταβολή του ιξώδους. Στην περίπτωση που δεν έχει μειωθεί η απόδοση της μεμβράνης (fouling), η περατότητα της μεμβράνης, L_v, παραμένει η ίδια και η μείωση της ταχύτητας ροής μπορεί να ερμηνευτεί ως μείωση της δρώσας δύναμης κατά ένα ποσό με ΔΠ (π.χ. η ωσμωτικά πίεση της διαλυμένης ουσίας στη

συγκέντρωση των τοιχωμάτων μείον την ωσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση τροφοδοσίας).

Οπότε:

$$J_V = L_V (\Delta P - \Delta \Pi)$$
 Eq. 2-13

Όπου:

L_V: η περατότητα του νερού ή η υδραυλική αγωγιμότητα της μεμβράνης J_V : η ογκομετρική ροή του περάσματος

ΔΡ: η εφαρμοζόμενη διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης ΔΠ: η μεταβολή της ωσμωτικής πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης

Το θερμοδυναμικό μοντέλο δίνει μια παρόμοια σχέση:

$$J_{V} = L_{V} (\Delta P - \sigma \Delta \Pi)$$
 Eq. 2-14

Όπου:

σ: συντελεστής ανάκλασης (reflection coefficient)

Η διαφορά είναι η εισαγωγή του σ, το οποίο είναι ένα μέτρο της επιλεκτικότητας της μεμβράνης και παίρνει τιμές από 0 έως 1. Αν σ = 1 έχουμε ολική συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας, ενώ αν σ = 0 η μεμβράνη αφήνει ανεμπόδιστα το πέρασμα της διαλυμένης ουσίας. Το ΔΠ εκτιμάται από την εξίσωση της ωσμωτικής πίεσης για μακρομόρια όπως είναι οι δεξτρίνες και οι πρωτεΐνες (Gekas *et al.*, 2002).

$$\Delta \Pi = a_1 C_m + a_2 C_m^{2} + a_3 C_m^{3}$$
 Eq. 2-15

Όπου:

 α_n : συντελεστές, που υπολογίζονται πειραματικά

Αν θεωρήσουμε τη μεμβράνη με το γειτονικό της οριακό στρώμα ως μια νέα τροποποιημένη μεμβράνη, η εγκάρσια μεταβολή της πίεσης δεν αλλάζει, αλλά η υδραυλική περατότητα της μεμβράνης μειώνεται. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της αντίστασης, η μεμβράνη και το γειτονικό στρώμα μπορούν να θεωρηθούν ως ένα σύστημα εν σειρά και η εξίσωση ταχύτητα ροής – δρώσα δύναμη γίνεται:
$$J_V = \frac{\Delta P}{R_m + R_{b1}}$$

Eq. 2-16

Όπου:

 R_m : antístash the membránne

 R_{b1} : antístash tou moriakoú strώmatoz

2.4.4. ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ

Το φαινόμενο της κατανομής ή της στερεοχημικής βασίζεται στο γεγονός ότι σφαιρικά σωματίδια περνάνε μέσα στους πόρους αν η διάμετρος είναι μικρότερη από αυτή των πόρων (μηχανισμός διήθησης).

$$\Phi = (1-\lambda)^2 \qquad \qquad \text{Eq. 2-17}$$

Όπου:

Φ: συντελεστής κατανομής

λ: ο λόγος μεγέθους σωματιδίου προς το μέγεθος του πόρου ($\lambda = \frac{d_s}{d\rho}$)

- Αν λ>1 έχουμε R=100%, οπότε δεν περνάει
- An $\lambda < 1$ perváei, cwríc autó na shmaínei óti θ a perásoun óla

Επίσης υπάρχει ένα μοντέλο που λαμβάνει υπόψη το αποτέλεσμα της ιονικής δύναμης στο φαινομενικό μέγεθος του πόρου (το στένεμα του ενεργού μεγέθους του πόρου που οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη διαλυμένη ουσία και τον πόρο).

Μια έκφραση των συντελεστών της παρεμπόδισης που να λαμβάνει υπόψη της τη διάχυση είναι η:

$$J_s = -K_d D \infty \frac{dC}{dz} + K_C u_Z$$
 Eq. 2-18

Όπου:

 $D\infty$: συντελεστής μη παρεμποδισμένης διάχυσης σε υδατικό διάλυμα

uz: ταχύτητα ροής στον πόρο

 K_C : συντελεστής παρεμπόδισης κατά την συμμεταφορά

 K_d : συντελεστής παρεμπόδισης κατά τη διάχυση

2.4.5. ΘΕΜΡΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η κλασσική θερμοδυναμική περιγράφει μόνο καταστάσεις ισορροπίας, ενώ στις μονάδες υπερδιήθησης το σύστημα υποβάλλεται σε μεταβολές. Οπότε το εργαλείο για την μελέτη της υπερδιήθησης είναι η αντίστροφη θερμοδυναμική (Gekas *et al.*, 2002).

$$J_s = -L_S \delta \frac{dC}{dz} + (1 - \sigma) J_V C \qquad \text{Eq. 2-19}$$

Όπου:

 J_{s} : η ροή του συστατικού διά μέσου της μεμβράνης

 J_v : ολική ροή διά μέσου της μεμβράνης (ογκομετρική ροή)

 L_{s} : suntelestής διacutótητaς

C: συγκέντρωση συστατικού

ή
$$J_s = (1 - \sigma)C^*J_v + \omega\Delta\Pi$$
 Eq. 2-20

Όπου:

- ω: διαλυτότητα στερεού, είναι μέτρο της διαχυτότητας του συστατικού που συγκρατείται
- και C*: μέση συγκέντρωση συστατικού μέσα στη μεμβράνη

Οι Del Castillo και Mason επέκτειναν τη θερμοδυναμική εξίσωση για πολυσυστατικά συστήματα με κατάλληλο ορισμό της μερικής ωσμωτικής πίεσης. Για ένα σύστημα δύο συστατικών όρισαν μια αδιάστατη μεταβλητή διάχυσης - απόκλισης, ξ (διάχυση διαμέσου των πόρων/ελεύθερη διάχυση στο διάλυμα). Συνδυάζοντας το ξ με το υδροδυναμικό μοντέλο εξέφρασαν αυτή τη μεταβλητή σε όρους του λ (λόγος του μεγέθους της διαλυμένης ουσίας προς το μέγεθος των πόρων). Σε μεγάλους πόρους επικρατούν οι αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας – διαλύτη – μεμβράνης.

Επίσης οι Keden και Kachalsky ανέπτυξαν ένα φαινομενολογικό μοντέλο για

βιολογικές μεμβράνες, που αργότερα επεκτάθηκε και στις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης και υπερδιήθησης (Gekas *et al.*, 2002).

$$J_{V} = L_{11}\Delta P + L_{12}\Delta \Pi$$

$$J_{S} = L_{12}\Delta P + L_{22}\Delta \Pi$$

$$L_{21} = L_{12}$$

Eq. 2-21

(Σχέση Orsanger: οι αντισυζυγείς συντελεστές είναι ίσοι μεταξύ τους)

$$L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} > 0 \Rightarrow L_{11}L_{22} - L_{12}^{2} > 0$$
 Eq. 2-22

Όπου:

L: φαινομενολογικός συντελεστής

Η φυσική σημασία είναι ότι η ροή της διαλυμένης ουσίας λαμβάνει χώρα εν μέρει εξαιτίας της κύριας ροής που οφείλεται στην πίεση (convective) και εν μέρει εξαιτίας της ωσμωτικής πίεσης ή της διαφοράς συγκέντρωσης (δεδομένου ότι ΔΠ: R T ΔC). Ο Staverman για πρακτικούς λόγους έχει ορίσει τον συντελεστή ανάκλασης, σ:

$$\sigma = \frac{L_{12}}{L_{11}}$$
 Eq. 2-23

Πίνακας 2-2: Ταξινόμηση διεργασιών με βάση την αντιστοιχία τους σε υδροδυναμικά και θερμοδυναμικά μοντέλα (Gekas *et al.*, 2002)

Διεργασία	Υδροδυναμικά	Θερμοδυναμικά
Διήθηση	+	-
Μικροδιήθη σ η -MF	+	-
Υπερδιήθηση-UF	+	+
Νανοδιήθηση-NF	-	+
Αντίστροφη ώσμωση -RO	-	+

2.4.6. ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ STEFAN – MAXWELL

Η αρχή πίσω από την προσέγγιση των Stefan – Maxwell είναι πολύ απλή: το άθροισμα των δυνάμεων που εξασκούνται πάνω σε ένα μόριο εξισορροπείται από τη τριβή των μορίων που συνεχώς ασκούν πάνω σε άλλα μόρια.. Αυτή η προσέγγιση είναι ένα μοντέλο κατάλληλο για πολυσυστατικά πειράματα (Gekas *et al.*, 2002). Η μεμβράνη θεωρείται ως ένα από τα συστατικά. Έτσι οι αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας – μεμβράνης και διαλύτη – μεμβράνης μπορούν να εκφραστούν με σαφήνεια με τους όρους της διαχυτότητας. Χρησιμοποιώντας το θεώρημα Gibbs –Duhem η εξίσωση της ροής της διαλυμένης ουσίας εκφράζεται με το μοντέλο Stefan – Maxwell ως εξής:

$$J_{s} = -D_{2}C_{x_{s}} \frac{d\ln(x_{s}\gamma_{s})}{d_{z}} + \frac{D_{2}}{D_{1}}J_{V}C_{x_{s}}$$
 Eq. 2-24

Όπου:

 x_s : μοριακό κλάσμα διαλυμένης ουσίας

 γ_s : suntelestής dialuménts ousías

C: ολική μοριακή συγκέντρωση

 D_1, D_2 : suntelestés olikýs metaqorás

2.5. ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ (FOULING)

2.5.1. ПЕРІГРАФН

Η συσσώρευση στερεών αποτελεί το πιο σημαντικό πρόβλημα στις διεργασίες με νερό όπου χρησιμοποιούνται μεμβράνες (Huang *et al.*, 2004). Η δημιουργία επίστρωσης στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (fouling) αυξάνει την αντίσταση της μεμβράνης στην κίνηση του ρευστού. Το φαινόμενο του fouling χωρίζεται σε δύο περιπτώσεις εμφάνισης. Η πρώτη ονομάζεται επιφανειακό fouling (macro) και η δεύτερη ονομάζεται fouling στους πόρους (micro). Στην πρώτη περίπτωση έχουμε επιστρώσεις στερεών που προήλθαν από μία υψηλή σε στερεά παροχή που δεν επιτρέπει τη ροή στους πόρους. Όταν δημιουργηθεί μία τέτοια επίστρωση στερεών είναι πιθανόν να έχουμε και ανάπτυξη βιομάζας ανάμεσα στις μεμβράνες (Roest et al., 2002). Γενικά υπάρχουν τρεις μηχανισμοί 'fouling' που συνεργούν στην αντίσταση της ροής λόγω συσσώρευσης διαλυμένων στερεών στη μεμβράνη (Σχήμα 2-8):

 Αλλοίωση της μεμβράνης λόγω παρουσίας χημικών τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με τη μεμβράνη ή βιολογικών μέσων που μπορούν να αποικίσουν στη μεμβράνη (pore narrowing).

- 2. Έμφραξη της μεμβράνης (pore plugging).
- Σταδιακή ανάπτυξη φιλμ πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης (gel/cake formation).



Σχήμα 2-8: Οι τρείς βασικοί μηχανισμοί fouling

Η περατότητα και η αντιστρεψιμότητα της μεμβράνης καθορίζεται από τους μηχανισμούς του fouling, όπως η προσρόφηση, η έμφραξη των πόρων, η απόθεση σωματιδίων και η συγκέντρωση της πόλωσης. Οι δύο πρώτες μπορούν να λάβουν χώρα μέσα στους πόρους της μεμβράνης και στην επιφάνεια αυτής ενώ οι δύο τελευταίες μόνο στην επιφάνεια της μεμβράνης (Roorda *et al.*, 2000). Μία παρατεταμένη λειτουργία υπερδιηθήσεως μπορεί να οδηγήσει στην επιφάνεια της μεμβράνης το σποίο φαινόμενο ονομάζεται biofouling (Roorda *et al.*, 2000).

Σε πολλές έρευνες έχει αποδειχτεί η συμβολή των αιωρούμενων στερεών, κολλοειδών και διεσπαρμένων μεγαλομορίων στη δημιουργία fouling στη μεμβράνη. Ακόμα υπάρχει σχέση του fouling με τη συσσώρευση των βακτηρίων και τη δημιουργία μικροβιακών επιστρώσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης (Lim *et al.*, 2004).

Για την περίπτωση της μικροδιήθησης, πολύ σημαντικό πρόβλημα είναι οι πρωτεΐνες και γενικότερα τα μακρομόρια. Κατά την περίοδο εκκίνησης ενός συστήματος MBR γίνεται συγκέντρωση από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες στη λάσπη με αποτέλεσμα να καθίσταται πολύ πιθανή η συσσώρευση στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (Sperandio *et al.*, 2004).

Οι μεμβράνες της υπερδιήθησης είναι πιο επιρρεπείς στο φράξιμο των πόρων τους από μακρομόρια. Υπάρχουν γενικά δύο θεωρίες για την εξήγηση του μηχανισμού της συσσώρευσης των στερεών στη μεμβράνη. Η μία απλά υπολογίζει την αντίσταση της μεμβράνης η οποία προστίθεται στην αντίσταση της επίστρωσης των συσσωρευμένων υλικών στην επιφάνεια της μεμβράνης, έτσι ώστε να υπολογιστεί η πίεση στην οποία η ροή θα είναι περατή χωρίς όμως να δημιουργούνται υπολείμματα. Αυτό φυσικά μπορεί να υπολογιστεί μόνο όταν γνωρίζουμε την αντίσταση της μεμβράνης και των συσσωρευμένων υλικών. Στην πιο κλασική θεωρία υπολογισμού αποδέχεται ότι η διάχυση είναι ο μηχανισμός μεταφοράς. Σε αυτή την περίπτωση υπολογίζεται η συγκέντρωση πόλωσης (CP) της οποίας ο υπολογισμός γίνεται με βάση την υδροδυναμική του συστήματος (Gekas et al., 2002).

Σε πολλές έρευνες έχει αποδειχτεί η συμβολή των αιωρούμενων στερεών, κολλοειδών και διεσπαρμένων μεγαλλομορίων στην δημιουργία fouling στη μεμβράνη. Ακόμα υπάρχει σχέση του fouling με την συσσώρευση των βακτηρίων και την δημιουργία μικροβιακών επιστρώσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης (Lim et al., 2004).

2.5.2. ΡΟΗ ΣΤΗΝ ΜΕΜΒΡΑΝΗ

Υπό την πιο απλή λειτουργία η αντίσταση στη ροή είναι αυτή που δημιουργεί η μεμβράνη. Για τις πορώδεις μεμβράνες η ροή είναι (Stephenson *et al.*, 2000; Nagaoka *et al.*, 2004):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu Rm}$$
 Eq. 2-25

J = ροήΔP = πίεσημ = ιξώδεςRm = αντίσταση της μεμβράνης

Η αντίσταση της μεμβράνης γενικά είναι:

$$Rm = \frac{k(1 - E_m)^2 S_m^2 l_m^2}{\varepsilon_m^3}$$
 Eq. 2-26

ε : περατότητα

Sm = επιφάνεια των πόρων στην μονάδα όγκου

lm = πάχος της μεμβράνης

Ο συντελεστής k είναι 2 για τέλεια κυλινδρικούς πόρους.

2.5.3. ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ

Ο πιο απλός τρόπος για τον υπολογισμό της ροής, είναι λαμβάνοντας υπόψη την συνολική αντίσταση. Σε αυτή την περίπτωση προσθέτουμε το Rc (αντίσταση συσσωρευμένων στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης) έτσι ώστε έχουμε:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(Rc + Rm)}$$
 Eq. 2-27

$$\mu\varepsilon \qquad Rc = \frac{\kappa (1 - \varepsilon_c)^2 S_c^2 l_c}{\varepsilon_c^3 c} \qquad \text{Eq. 2-28}$$

2.5.4. ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ FOULING

Δύο μέθοδοι καθαρισμού της μεμβράνης χρησιμοποιούνται περισσότερο: η αντίστροφη έκπλυση και η ο καθαρισμός με αέρα (Huang *et al.,* 2004). Η μέθοδος του καθαρισμού με αέρα, πειραματικά, αποδείχτηκε καλύτερη διότι η αντίστροφη έκπλυση ήταν λιγότερο αποτελεσματική στην περίπτωση που είχαμε συσσώρευση στερεών σε υψηλά επίπεδα (Huang *et al.,* 2004). Ο καλός αερισμός ανάμεσα στις ίνες βοηθάει να μειωθεί η συχνότητα του fouling (Pollice *et al.,* 2004). Είναι καλό, για αυτό το λόγο να διατηρείται το διαλυμένο οξυγόνο (D.O.) στο 1-3 mg/L (Pollice *et al.,* 2004).

Μία μέθοδος αντιμετώπισης της συσσώρευσης των στερεών, η οποία βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο είναι η χρήση υπερήχων (Kim *et al.*,2005). Σε πειράματα με μεμβράνες μικροδιήθησης οι υπέρηχοι (10,000 MWCO) αφαίρεσαν τα στερεά από την επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης. Παρόλα αυτά, μικροποσότητες στερεών παρέμειναν στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης (Kim *et al.*,2005).

Υπάρχει ακόμα η δυνατότητα προσθήκης ενεργού άνθρακα PAC (Powered Activated Carbon) στο σύστημα της μεμβράνης κατά τη λειτουργία του. Η επίστρωση των στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης μειώνεται σημαντικά με τη χρήση του PAC (Liu *et al.*, 2004; Mo *et al.*, 2004). Αυτό συμβαίνει διότι στην επιφάνεια της

μεμβράνης συγκεντρώνεται ο ενεργός άνθρακας ο οποίος έχει υψηλή περατότητα στους πόρους του και δεν συμπιέζεται (Liu *et al.*, 2004; Mo *et al.*, 2004). Ακόμη μειώνεται το βιολογικό φορτίο και του συνολικού αζώτου (TN) (Liu *et al.*, 2004; Mo *et al.*, 2004). Οι βιοαντιδραστήρες υπερδιηθήσεως που λειτουργούν πλήρως βυθιζόμενοι έχουν χαμηλότερο λειτουργικό κόστος από αυτούς της παράλληλης ροής (side-stream) (Zheng *et al.*, 2004). Όμως για να ελέγξουμε το φαινομένου της συσσώρευσης στερεών, χρησιμοποιούμε μεγαλύτερο εμβαδόν μεμβράνης για να πετύχουμε την ίδια ροή με τα συστήματα παράλληλης ροής (Zheng *et al.*, 2004).

2.5.5. ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΓΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Πολλές έρευνες έχουν γίνει πάνω στην μοντελοποίηση των προβλημάτων της συσσώρευσης στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης, παρόλα αυτά όμως τα διαθέσιμα μοντέλα είναι περιορισμένα (Jiang *et al.*, 2003).

Επίλυση μοντέλων της ροής σε διάταξη "dead-end" δείχνει ότι οι κρίσιμοι παράγοντες στην περίπτωση της συσσώρευσης των στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι τρεις αλυσιδωτοί: το φράξιμο των πόρων, εμπόδιση της περατότητας των στερεών από τους πόρους και η σταδιακή αποθήκευση ποσότητας στερεών πάνω στους φραγμένους πόρους.

Καθώς όλα τα μοντέλα μπορούν να δώσουν μια πολύ χρήσιμη περιγραφή της συμπεριφοράς των μεμβρανών κατά τη διήθηση νερού, είναι αδύνατον να χρησιμοποιηθούν για περιπτώσεις όπως η διεργασία της ενεργού ιλύος σε συνδυασμό με υπερδιήθηση (Choo *et al.*, 1996). Η ανάπτυξη των μοντέλων βασίζεται σε συγκεκριμένες συνθήκες υδραυλικής αντίστασης. Αυτό σημαίνει ότι είναι πιθανόν να υπάρχει μεγάλο σφάλμα κατά τον υπολογισμό τους.

Σε εργαστηριακό επίπεδο, σε έρευνες πάνω σε συστήματα μεμβρανών με διήθηση κολλοειδών ή διασπαρμένων σωματιδίων έχει παρατηρηθεί μικρό σφάλμα ανάμεσα στις πειραματικές τιμές και σε αυτές που υπολογίζονται με τη χρήση μοντελισμού σε ιδανικά συστήματα (Zydreyetal *et al.*, 1987).

Ένας αριθμός μοντέλων δίδεται παρακάτω για τη ροή στη μεμβράνη για κάθε περίπτωση ανάγκης υπολογισμού με διαφόρων τύπων αντιστάσεις (Stephenson *et al.*, 2000).

Έμφραξη των πόρων:
$$J = J_0 \exp\left(\frac{-a_{bl}J_0A}{n_p}\right)t$$
 Eq. 2-29

Σύσφιξη των πόρων:
$$J = \frac{J_0}{\left(1 + \frac{a_{pore}J_0}{n_p \pi \delta_m r_p^2}\right)^2}$$
Eq. 2-30

Δημιουργία επίστρωσης:
$$J = \left(1 + \frac{2a_{dep}R_c C_b A \Delta P}{n_0 R_m^2} t\right)^{-1/2}$$
Eq. 2-31

Ροή με υψηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών:

$$J = \frac{\Delta P}{n_0 \left(R_m + R_c M_c^* \left(1 - e^{-k_1 t} \right) + R_{bl} M_{bl} \right)}$$
Eq. 2-32

Poή με υψηλή συγκέντρωση ενεργού ιλύος:
$$J = \frac{\Delta P}{n_0 (k_2 U^{-2.5} + k_3) R' U}$$
 Eq. 2-33

Διάχυση για λεπτό στρώμα:
$$J = J_0 \left(1 + \frac{2J_0 R_c^{'} C}{R_m (C_0 - C_{-})} t \right)^{-1/2}$$
 Eq. 2-34

Διήθηση από παχιά επίστρωση στερεών:

 $X(t) = 4.81 \left(D^2 \gamma_0 \right) \left(\frac{C_c}{C} - 1 \right) \left(\frac{C}{C_0} \right)^{3/2} \left(\frac{R_c' t}{\Delta P - \Delta P_c} \right)$

$$\langle J \rangle = 1.31 \left(\frac{D^2 \gamma_0}{L} \right)^{1/3} \left(\frac{C}{C_0} - 1 \right)^{1/3}$$
 yia $t \ge t_{as}$ Eq. 2-35

$$\left\langle J \right\rangle = \frac{1}{L} \left[\int_{0}^{X(t)} J_{ss}(x) dx + \left[L - X(t) \right] J(t) \right] \gamma \iota \alpha t < t_{ss}$$
 Eq. 2-36

$$J \rangle = \frac{1}{L} \left[\int_{0}^{X(t)} J_{ss}(x) dx + [L - X(t)] J(t) \right] \gamma \iota \alpha t < t_{ss}$$
 Eq. 2-36

$$J \rangle = \frac{1}{L} \left[\int_{-\infty}^{X(t)} J_{ss}(x) dx + [L - X(t)] J(t) \right] \gamma \iota \alpha t < t_{ss}$$
 Eq. 2-3

$$\langle J \rangle = 1.31 \left(\frac{Y_0}{L} \right) \left(\frac{1}{C_0} - 1 \right) \quad \gamma \iota \alpha \ t \ge t_{as}$$
 Eq. 2-35

$$= \frac{1}{I} \left[\int_{ss}^{X(t)} J_{ss}(x) dx + [L - X(t)] J(t) \right] \gamma \iota \alpha t < t_{ss}$$
 Eq. 2-

$$J = \frac{1}{L} \left[\int_{ss}^{X(t)} J_{ss}(x) dx + [L - X(t)] J(t) \right] \gamma \iota \alpha t < t_{ss}$$
 Eq. 2-36

 $\Delta \mathbf{P}_C = \frac{3kT}{4\pi\gamma^3} \mathbf{N}_F$

Eq. 2-37

Eq. 2-38

$$J(t) = \left(\frac{\Delta P - \Delta P_c}{R_m}\right) \left(1 + \frac{2R'_c(\Delta P - \Delta P_c)}{R_m^2} \frac{C}{C^*}t\right)^{-1/2}$$
Eq. 2-39

Όπου:

- a_{block} Αριθμός φραγμένων πόρων προς τον όγκο ρευστού που έχει διηθηθεί
- apore Ογκος συσσωρευμένων στερεών προς τον όγκο ρευστού που έχει διηθηθεί
- a_{dep} Κλάσμα συσσωρευμένων στερεών στη μεμβράνη
- Α Εμβαδόν μεμβράνης
- J_0, J, J_{ss} Ροή αρχική, ροή σε χρόνο t, ροή ισορροπίας
- k_{1,2,3} Σταθερά (εμπειρική)
- M_{bl} Επίπεδο στην επιφάνεια της μεμβράνης (συσσωρευμένων στερεών μάζα προς επιφάνεια)
- M_c Μέγιστη συσσώρευση στερεών
- n_p Αριθμός πόρων
- r_p Διάμετρος πόρων
- $R'_{\mbox{ bl }}$ Eidiký antístash еπιπέδου συσσωρευμένων στερεών
- ΔΡ Πίεση
- ΔPc Κρίσιμη πίεση (πίεση δημιουργίας επιπέδου στερεών)
- t Χρόνος διήθησης
- t_{ss} Χρόνος διήθησης σε σταθερές συνθήκες (steady-state)
- Χ Απόσταση επιπέδου από την είσοδο
- n_o Ιξώδες

2.6. ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΝΑΝΩΝ (MBR)

2.6.1. ГЕNIKA

Πιλοτικές δοκιμές σχετικά με την απορρύπανση των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις διάφορες διεργασίες αλλά και με την ανάκτηση νερού- χημικών μέσων για ανακύκλωση, μπορούν να πραγματοποιηθούν βάσει των δυνατοτήτων της τεχνολογίας μεμβρανών. Υπάρχουν πολλές εφαρμογές της τεχνολογίας μεμβρανών στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι μεμβράνες αποτελούν εναλλακτική λύση ως προς τις κλασσικές βιολογικές και φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας, όπως καταβύθιση ή χημική καθίζηση, συσσωμάτωση, αερισμός και προσρόφηση. Οι κλασσικές μέθοδοι παρουσιάζουν περιορισμένη δυνατότητα για πλήρη απορρύπανση των υγρών αποβλήτων και ιδιαίτερα μειωμένα χαρακτηριστικά ανάκτησης και ανακύκλωσης στην παραγωγική διαδικασία χρήσιμων χημικών μέσων και νερού καλής ποιότητας. Η μέθοδος διήθησης που χρησιμοποιείται περισσότερο στην τεχνολογία περιβάλλοντος είναι η υπερδιήθηση. Οι περισσότερες εφαρμογές βιοαντιδραστήρων με διήθηση διαμέσου μεμβρανών έχουν γίνει με την χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης.

2.6.2. ПЕРІГРАФН

Μια διάταξη για την περίπτωση όπου η εκροή της δεξαμενής αερισμού περνάει μέσα από το στάδιο της μεμβράνης και μετά ανακυκλοφορούνται τα συγκρατημένα στερεά, πίσω στη δεξαμενή αερισμού. Αυτή η διάταξη ονομάζεται "παράπλευρης ροής" (sidestream) (βλ. Σχήμα 2-9). Μια άλλη διάταξη για ένα σύστημα MBR είναι αυτό όπου η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στη δεξαμενή αερισμού (βιοαντιδραστήρας). Αυτή η διάταξη ονομάζεται "εμβυθιζόμενη" (submersed) (βλ. Σχήμα 2-10). Η αεριζόμενη βιομάζα βρίσκεται μέσα στην ίδια δεξαμενή. Και στις δύο περιπτώσεις η πίεση λειτουργίας ή διαμεμβρανική πίεση (TMP) και η κίνηση στη μεμβράνη δημιουργούνται από μία αντλία. Ο διαχωρισμός γίνεται μέσα στη δεξαμενή αερισμού με διήθηση. Τα συσσωρευμένα στερεά στην επιφάνεια της μεμβράνης αφαιρούνται μέσω της τριβής και της περατότητα του ατμοσφαιρικού αέρα πάνω στην μεμβράνη ο οποίος χρησιμοποιείται για τον αερισμό στην δεξαμενή αερισμού.

Η επεξεργασία νερού με υπερδιήθηση παρέχει νερό υψηλής ποιότητας (με εφαρμογή κενού σε βυθισμένες μεμβράνες στο νερό). Οι μεμβράνες διαθέτουν μέγεθος πόρων από 0,01 μm, και μπορούν να αφαιρέσουν από το νερό στερεά, πρωτόζωα, βακτήρια, και τους περισσότερους ιούς. Οι μεμβράνες αποτελούνται από πολλές κυλινδρικές ίνες στις οποίες ασκείται κενό από μία αντλία. Το επεξεργασμένο νερό τραβιέται μέσα από τις κοίλες της μεμβράνης και συγκεντρώνεται σε μια δεξαμενή.

Στις μεμβράνες, κατά τη χρήση τους δεν εφαρμόζονται υπερβολικές πιέσεις ή απότομες αλλαγές πιέσεως. Η έκπλυση της μεμβράνης επιτυγχάνεται με αντίστροφη πλύση σε πολύ χαμηλή πίεση λόγο της υψηλής διαπερατότητας της μεμβράνης. Με την εφαρμογή αυτού του συστήματος καταργείται το στάδιο της τελικής καθίζησης από τη συμβατική μέθοδο επεξεργασίας. Το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης είναι τέτοιο ώστε να εξασφαλίζει την συνολική απομάκρυνση των στερεών. Κατά τη διήθηση απομακρύνονται επίσης από την εκροή τα παθογόνα και οι ιοί. Ένα μεγάλο θετικό στις εφαρμογές συστημάτων MBR είναι η ελάχιστη απαίτηση χώρου εγκατάστασης. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχει πολύ υψηλή συγκέντρωση ιλύος στο χώρο του βιοαντιδραστήρα έτσι ώστε να μειώνεται ο απαιτούμενος όγκος αυτού (Cornel *et al.*, 2003).



Σχήμα 2-9: Διάταξη MBR sidestream



Σχήμα 2-10: Διάταξη MBR submersed

2.7. ΔΙΑΤΑΞΗ

Δύο βασικές διατάξεις χρησιμοποιούνται συνήθως για τα συστήματα MBR. Στην πρώτη η μεμβράνη βρίσκεται εμβυθιζόμενη στην δεξαμενή των λυμάτων και στην δεύτερη βρίσκεται εξωτερικά αυτής σε διάταξη παράπλευρης ροής. Στη παρούσα μελέτη εστιάζουμε στην πρώτη. Στη λειτουργία των MBR δεν θα πρέπει να συγχέεται η χρήση τους για τον διαχωρισμό και συγκράτηση της βιομάζας με την περίπτωση όπου η μεμβράνη χρησιμοποιείται για διήθηση της τριτοβάθμιας εκροής ενός συστήματος βιολογικού καθαρισμού. Η βασική επεξεργασία στο σύστημα γίνεται με ενεργοποιημένη βιομάζα. Το νερό αντλείται δια μέσου συστήματος εφαρμογής κενού. Η ποσότητα που δεν υφίσταται διήθηση ανακυκλοφορείται στην ίδια δεξαμενή. Η ροή του νερού είναι από την εξωτερική προς την εσωτερική μεριά της κυλινδρικής ίνας της μεμβράνης. Το εσωτερικό της μεμβράνης όπου δεν προκαλούνται προβλήματα.

Η διαφορά του συστήματος με την βυθισμένη μεμβράνη στο υγρό είναι ότι λόγω ανάδευσης με την διαδικασία του αερισμού, δεν υπάρχει ανακυκλοφορία.

2.7.1. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

2.7.1.1. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΠΟΛΛΑ ΣΤΕΡΕΑ

Οι μεμβράνες βυθίζονται μέσα στη δεξαμενή όπου υπάρχουν αιωρούμενα στερεά χωρίς να δημιουργούνται προβλήματα στη λειτουργία τους. Οι ροές λειτουργίας είναι ανεξάρτητες από το ποσοστό των στερεών και από τη στροβιλότητα της παροχής. Αυτή η ιδιότητα δύναται να κρατήσει σταθερό το σύστημα ακόμα και σε περιπτώσεις που υπάρχουν προβλήματα στην προκαθίζηση. Με το να είναι βυθισμένες οι μεμβράνες έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν με πολύ μικρή εφαρμογή κενού, σε αντίθεση με άλλες μεμβράνες όπου λειτουργούν υπό υψηλή πίεση. Η εφαρμογή κενού είναι της τάξης των 10 – 50 kPa (1,5 – 7,5 psi). Το κόστος επίτευξης αυτού του κενού είναι πολύ χαμηλό. Η διήθηση δεν επιτρέπει την περατότητα των στερεών με

καθιζήσεως της βιομάζας (Lim et al., 2004).

2.7.1.2. ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΠΟΡΩΝ

Η έκπλυση της μεμβράνης δημιουργεί αμελητέα διόγκωση των πόρων της μεμβράνης. Η διόγκωση των πόρων επιτρέπει σε μεγαλύτερα από τις προδιαγραφές σωματίδια να διαπερνούν τη μεμβράνη. Διόγκωση των πόρων συμβαίνει όταν η μεμβράνη υπόκειται σε υψηλές πιέσεις, ειδικά κατά την έκπλυση αυτής. Οι βυθιζόμενες μεμβράνες δημιουργούν υψηλής και σταθερής ποιότητας εκροή χωρίς διόγκωση στους πόρους μιας και δεν χρησιμοποιείται υψηλή πίεση. Οι μεμβράνες έχουν σχεδιαστεί να είναι υπερβολικά διαπερατές και να έχουν υψηλή αντοχή σε σπασίματα, χωρίς να μειώνεται η ροή από αυτές (Zenon, 2000).

2.7.1.3. XHMIKH ANØEKTIKOTHTA

Οι μεμβράνες είναι γενικά ανθεκτικές στο ενεργό χλώριο σε συγκέντρωση μέχρι 1.000 mg/L. Αυτό δίνει τη δυνατότητα της απολύμανσης πριν από τη επεξεργασία για καλύτερο μικροβιακό έλεγχο. Ακόμη είναι ανθεκτικές και σε όλα τα τυπικά οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται. Αυτό σημαίνει ότι είναι αδύνατο να γίνει χλωρίωση πριν από την επεξεργασία. Εκτός εάν συμπεριληφθεί στάδιο απομάκρυνσης του χλωρίου με ενεργό άνθρακα (AC) είτε με τη χρήση όξινου θειώδους νατρίου. Η αντοχή στο χλώριο βοηθάει στην εύκολη απολύμανση της μεμβράνης. Η μεμβράνη είναι ανθεκτική στις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτήν τη μορφή επεξεργασίας. Τα όρια που δεν πρέπει να υπερβαίνονται αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα. Η μεμβράνη είναι σχεδιασμένη να αντέχει μεγαλύτερες τιμές από τις παρακάτω σαν επίπεδο ασφαλείας στη χρήση (Zenon, 2003).

Τύπος	Μέγιστη συγκέντρωση	
Χλώριο	1,000 mg/L	
Sodium Hypochlorite	1,000 mg/L	
Χλωραμίνες	1,000 mg/L	
Υδροξείδιο του νατρίου	100 mg/L or pH < 10.5 $\sigma\epsilon$	
	$40^{\circ}\mathrm{C}$	
Ενεργός Άνθρακας σε	Απεριόριστο	
σκόνη		
Θειικό αργίλιο	Απεριόριστο σε pH 4,5 – 8,5	
Τριχλωριούχος σίδηρος	Απεριόριστο σε pH 3,5 – 9,0	
Υπερμαγγανικό κάλιο	< 100 mg/L	

Πίνακας 2-3: Αντοχή της κοίλης μεμβράνης (hollow fiber) σε χημικές ουσίες (Zenon, 2003)

Πολυαργιλικό χλώριο Απεριόριστο σε pH 4,5 - 8,5

2.8. ΦΟΡΤΙΑ

2.8.1. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ

Τα φορτία σε τέτοια συστήματα βρίσκονται μεταξύ 1,2 – 3,2 kg COD/ m³ d και 0,05 – 0,66 kg BOD_s/ m³ d με απομάκρυνση μεγαλύτερη του 90% (έως και 97%). Η εκροή σε κανονικές συνθήκες που υπόκεινται στο σχεδιασμό έχει βιολογικό φορτίο < 10mg BOD/L. Παρόλο που τα φορτία φαίνονται να είναι παρόμοια με αυτά στα συστήματα ενεργής ιλύος, η απομάκρυνση του βιολογικού φορτίου MBR θα είναι μεγαλύτερη. Στην απομάκρυνση του COD, για παράδειγμα επιτυγχάνεται 90 – 98% ενώ στην περίπτωση της ενεργής ιλύος βρίσκεται μεταξύ 75 – 85%.

Η απομάκρυνση φυσικά είναι συνάρτηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, ο οποίος συνήθως είναι από 2 έως 24 ώρες. Είναι ακόμα συνάρτηση και των χαμηλών ρυθμών φόρτισης (F/M) της ιλύος στον αερισμό. Στις υψηλές τιμές αυτών επιτυγχάνονται οι μεγαλύτερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις (Stephenson *et al.*, 2000). Η τεχνολογία υπερδιηθήσεως έχει δώσει θεαματικά αποτελέσματα. Απομακρύνσεις της τάξης του 99,9% για TSS, COD έχουν καταγραφεί (Stephenson *et al.*, 200). Πολύ υψηλές απομακρύνσεις λαμβάνουν χώρα για τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Η υψηλότερη απομάκρυνση που καταγράφηκε ήταν 99.9993% (Stephenson et al., 2000). Πολύ υψηλές απομακρύνσεις συμβαίνουν και για τα βαρέα μέταλλα. Έχουν καταγραφεί απομακρύνσεις μεγαλύτερες από 90% για Co, Ni, Mn, and Sr (Lin *et al.*, 2004). Οι μεμβράνες μπορούν να επιτύχουν παρόμοια αποτελέσματα για τα βαρέα μέταλλα και όταν βρίσκονται στη διάταξη MBR (Lin *et al.*, 2004).

2.8.2. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ

Ένα σωστά ρυθμισμένο σύστημα MBR μπορεί να δώσει υψηλή απομάκρυνση ολικού αζώτου και ολικού φωσφόρου (Fleischer *et al.* 2005). Για την περίπτωση του φώσφορου όμως ο συνδυασμός βιολογικής και χημικής επεξεργασίας επιφέρει υψηλότερες απομακρύνσεις.

Η παραμονή των μικροοργανισμών στο σύστημα ευνοεί την ανάπτυξη Nitrosomones και Nitrobacter. Έχει αποδειχθεί ότι η νιτροποίηση λαμβάνει χώρο σε ηλικία ιλύος 5 – 72 ημέρες και οργανικών φορτίων από 0,05 – 0,66 kg COD/d. Η ηλικία της ιλύος είναι μείζονος σημασίας καθώς επηρεάζει την νιτροποίηση με ποσοστό απομάκρυνσης της αμμωνίας από 80 – 99% στην αύξηση της ηλικίας από 10 στις 50 ημέρες. Ο μηχανισμός της νιτροποίησης είναι παρόμοιος με αυτόν της διεργασίας της ενεργού ιλύος (Fleischer *et al.* 2005). Η αποτελεσματικότητά του όμως είναι διπλάσια για την περίπτωση του MBR.

2.8.3. ΗΛΙΚΙΑ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ

Η ηλικία της ιλύος εμφανίζεται να έχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα της εκροής. Το εύρος αυτής κατανέμεται μεταξύ 5–3.500 ημέρες (για μηδενική απώλεια λάσπης). Η αποτελεσματικότητα του συστήματος ανεβαίνει μέχρι το σημείο των 30 ημερών ηλικίας λάσπης. Από αυτό το σημείο και μετά εμφανίζεται μηδενική βελτίωση (Stephenson *et al.*, 2000).

Παράμετροι	AS	MBR
Ηλικία ιλύος	20	30
Απομάκρυνση COD (%)	94,5	99
Απομάκρυνση DOC (%)	92,7	96,9
Απομάκρυνση TSS (%)	60,9	99,9
Απομάκρυνση	98,9	99,2
αμμωνιακού Ν (%)		
Απομάκρυνση Ρ (%)	88,5	96,6
Παραγόμενη ιλύ	0,22	0,27
$(kg VSS COD^{-1} d^{-1})$		

Πίνακας 2-4: Διαφορές στην απομάκρυνση και των εμπλεκόμενων παραμέτρων του ιλύος, συγκριτικά για την περίπτωση ενεργού ιλύος και του MBR (Stephenson *et al.*, 2000).

2.8.4. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΠΑΘΟΓΟΝΩΝ

Διαφορετικά αποτελέσματα απομάκρυνση έχουμε για κάθε περίπτωση διάταξης της διεργασίας. Η απομάκρυνση των παθογόνων για κάθε περίπτωση φαίνεται στον

Πίνακα 2-5 μαζί με την πηγή των κάθε αποτελεσμάτων και τον τύπο των μικροβίων.

			2000)			
Μελέτη	Σύστημα	Πόροι	Παράμετρος *	Εισροή	Εκροή	Απομάκρυνση
Chiemchaisri	Κοίλες μεμβράνες	μm	coliphage	7,1 - 7,5 log	1,2 - 3,5 log	4,6
(1992a, b)		0,3 µm	coliphage	6,8 - 7,7 log	0,8 - 3,1log	4,6
Cote et al., (1997)	Κοίλες μεμβράνες	200.000	total coliform	5,6 - 5,9×10 ⁷	20 - 43	6,1 - 6,4
` ,		Daltons	bacteriophage	$1,4 - 3,7 \times 10^3$	_	>3,8 - >4,5
Buisson et al., (1998)	Κοίλες μεμβράνες	200.000	faecal coliform	n/a	n/a	6,2
		Daltons				
Jefferson et al., (2000)	Διάταξη dead - end	0,4 μm	total coliform	2,5 - 7,4	1-15	ca. 7
Churchouse and	Διάταξη dead - end	0,4 µm	faecal coliform	0,9 - 64×10 ⁶	<20	>5,7
Wildgoose et al.,(1999)			steptococcus	$<30 \times 10^{6}$	<11	>99.9993%
			coliphage	<29 - 6320	<0,19	>99.98%
Gander et al., (1999)	Διάταξη dead - end	0,4µm	total coliforms	n/a	n/a	ca.8
× ,	Διάταξη dead - end	5µm				-5
	Παράπλευρη ροή	5 µm				5
Ueda and Horan (2000)	Διάταξη dead - end	0,4µm	phage	$1,5 \times 10^{3} - 1,1 \times 10^{8}$	n/a	2,3 - 5,9
			faecal coliform	$8,8 \times 10^{6}$ -1,2×10 ⁷		6,86

Πίνακας 2-5: Απομάκρυνση παθογόνων, ανά σύστημα δημοσιευμένης μελέτης (Stephenson *et al.*, 2000)

*Coliforms και Steptococci σε CFU/ml και Phage σε PFU/ml

2.8.5. ΠΙΕΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ-ΔΙΑΜΕΜΒΡΑΝΙΚΗ ΠΙΕΣΗ (ΤΜΡ)

Η διαμεμβρανική πίεση (trans membrane pressure ή TMP) είναι μία υπολογιστέα πίεση που χρησιμοποιείται για να δείξει την κατάσταση των μεμβρανών. <u>Η TMP</u> ουσιαστικά είναι η διαφορά μεταξύ της εξωτερικής πιέσεως της μεμβράνης (υδροστατικής πίεσης) και του εφαρμοζόμενου κενού στο εσωτερικό της μεμβράνης. Λόγω της υψηλότερης πιέσεως που εφαρμόζεται στο εσωτερικό (για να ξεκινήσει η διήθηση) από το εξωτερικό η TMP έχει πάντα αρνητικό πρόσημο υποδηλώνοντας έτσι τη ροή από έξω προς τα μέσα (Eq. 2-40).

Η διαμεμβρανική πίεση (TMP) υπολογίζεται από την υδροστατική πίεση του νερού πάνω από τη μεμβράνη. Σε μερικά συστήματα γίνεται υποβοήθηση από αντλία έτσι ώστε να αυξηθεί η TMP. Η τιμή του TMP όμως παραμένει σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν της διάταξης "παράπλευρης ροής".

Η βελτιστοποίηση της τεχνολογίας στον τομέα των μεμβρανών υπερδιήθησης έχει καταφέρει τη λειτουργία μεμβρανών σε διαμεμβρανική πίεση 5-100 kPa (0,05-1bar) σε αντίθεση με παλιότερα όπου το αντίστοιχο εύρος ήταν 1-3 bar (Santiwong *et al.,* 2004). Στα 3 kPa (0,03 bar) η διαμεμβρανική πίεση είναι πολύ χαμηλή για να προκαλέσει συσσώρευση στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η ροή όμως είναι υπερβολικά χαμηλή (Santiwong *et al.,* 2004).

$$T.M.P.[L/(m^2.h)] = (staticpres sure - dynamicpre ssure)[bar]$$
 Eq. 2-40

2.8.6. ΕΙΔΙΚΗ ΠΑΡΟΧΗ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ-Ε.Π.Δ. (FLUX)

Ειδική παροχή διηθήματος ονομάζεται το πηλίκο της παροχής στη μεμβράνη προς το εμβαδόν αυτής. Η παράμετρος αυτή δείχνει πόσο πολύ καταπονούνται οι μεμβράνες κατά τη χρήση τους.

$$J_w [L/m^2.d] = Παροχή / Εμβαδόν Μεμβράνης Eq. 2-41$$

Η ΕΠΔ στα συστήματα MBR μεγάλης κλίμακας είναι συνήθως μεταξύ 5 και 3000 L/m² h. Η ακριβής ροή στη λειτουργία ενός συστήματος είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων συμπεριλαμβανομένης της περατότητας της μεμβράνης, την ταχύτητα της ροής cross flow, του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης αλλά και των χαρακτηριστικών της ιλύος. Γενικά η διάταξη της παράπλευρης ροής έχει υψηλότερη απόδοση στη ροή από αυτήν στην περίπτωση της εμβυθιζόμενη μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει όταν λειτουργεί σε υψηλότερη πίεση από αυτή που έχουμε στη διάταξη της εμβυθιζόμενης μεμβράνης. Υψηλότερη πίεση σημαίνει υψηλότερη πιθανότητα συσσώρευσης στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης, εάν δεν ληφθεί σωστά υπόψη η τριβή του υλικού της μεμβράνης.

2.8.7. ПЕРАТОТНТА (PERMEABILITY)

Η περατότητα στη μεμβράνη είναι συνάρτηση δύο βασικών παραμέτρων. Η πρώτη είναι η ποσότητα ενέργειας που χρειάζεται για να γίνει η διήθηση. Η δεύτερη και σημαντικότερη παράμετρος είναι συνάρτηση του βαθμού fouling που έχει επέλθει στο σύστημα. Η περατότητα εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση.

$$\Pi EPATOTHTA [L/psi.m^{2}.h] = E\Pi \Delta / TMP$$
Eq. 2-42

2.8.8. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η θερμοκρασία επηρεάζει πολύ την απόδοση της μεμβράνης, λόγω της αυξομείωσης του ιξώδους του νερού. Η θερμοκρασιακή διόρθωση της τιμής της ΕΠΔ και της τιμής της περατότητας είναι απαραίτητη.

Σε δύο διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας, η ΕΠΔ βάση της θερμοκρασίας ορίζεται βάση των εκάστοτε τιμών του ιξώδους του νερού.

$$E\Pi\Delta T_{T2} = \frac{E\Pi\Delta_{T1} \times \mu_{T1}}{\mu_{T2}}$$
Eq. 2-43

Όπου $\mu = ιξώδες$ του νερού.

Μία απλούστερη εκθετική προσέγγιση είναι η εξής: Για θερμοκρασία 16°C και περατότητα 2 LMH/kPa

$$P_{20^{\circ}C} = P_{T} \times (1,025^{(20-T)})$$

$$P_{20^{\circ}C} = 2 \times (1,025^{(20-16)}) = 2,21$$

Eq. 2-44

Βλέπουμε λοιπόν ότι για μόλις 4 βαθμούς Κελσίου η διαφορά ήταν της τάξης του 10%.

2.9. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Ο συνδυασμός υπερδιήθησης και κροκίδωσης θα μπορούσε να είναι ένας τρόπος βελτίωσης της επεξεργασίας. Σε έρευνες που έχουν γίνει η προσθήκη κροκιδωτικού ακολουθούμενη από καθίζηση μείωσε τις ποσότητες των ρίπων που προκαλούν fouling (Kim *et al.*, 2005). Η μείωση αυτών οδήγησε στη βελτίωση της ποιότητας της εκροής (Kim *et al.*, 2005). Η δυνατότητα διήθησης γενικότερα βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη κροκιδωτικού ως προεπεξεργασία (Jang *et al.*, 2005). Ουσιαστικά αυτό συμβαίνει γιατί η απομάκρυνση χουμικών ουσιών μεγάλου μοριακού βάρους και αιωρούμενων ουσιών δεν έχει ως επακόλουθο τη συσσώρευση στερεών, που είναι ευκολότερα αναστρέψιμη κατά την αντίστροφη έκπλυση της μεμβράνης. Πολύ υψηλή απομάκρυνση της θολότητας και UV₂₅₄ (έως 99%) έχει καταγραφεί χρησιμοποιώντας συνεπεξεργασία σε σειρά με κροκίδωση και διήθηση με χαμηλή πίεση (Choi *et al.*, 2004).

Η κροκίδωση με κροκιδωτικά που έχουν βάση το αργίλιο βελτίωσε ακόμα την καταστροφή των φυσικών οργανικών ουσιών που δημιουργούν προβλήματα στην υπερδιήθηση (εκτός σε περιπτώσεις αλκαλικού περιβάλλοντος και πιο συγκεκριμένα για pH 8,3) (Kabsch-Korbutowicz, 2006). Ακόμη η προεπεξεργασία με κροκίδωση συνέφερε στη μείωση του fouling (Kabsch-Korbutowicz, 2006).

Σε άλλες έρευνες όπου δοκιμάστηκαν διαφορετικά κροκιδωτικά με βάση το αργίλιο, τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στη χρήση του θειικού αργιλίου (Diamadopoulos *et al.*, 2006). Στον αντίποδα, το θειικό αργίλιο φερόταν να συνεισφέρει στο fouling σε ένα μικρό βαθμό (Kimura *et al.*, 2005).

2.10. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Λίγες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη συνεπεξεργασία υπερδιήθησης και εφαρμογής ενεργού άνθρακα. Ο συνδυασμός αυτός μπορεί να ανεβάσει πάρα πολύ το επίπεδο επεξεργασίας. Την ίδια στιγμή τα σωματίδια του κονιορτοποιημένου ενεργού άνθρακα (PAC) μπορούν να διαχωρίζονται από την εκροή με μεμβράνες (Seo *et al.*, 2005). Επεξεργασία σε μεγάλη κλίμακα επέδειξε την δυνατότητα της αφαίρεσης

μικρορύπων καθιστώντας ανταγωνιστικό τον συνδυασμό ενεργού άνθρακαυπερδιήθησης (PAC+UF) σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους διήθησης (Seo *et al.*, 2004). Ο συνδυασμός PAC+UF θεωρείται από τις πιο αποτελεσματικές εναλλακτικές λύσεις στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Kim *et al.*, 1996). Αυτό συμβαίνει γιατί ο συνδυασμός PAC+UF όχι μόνο αφαιρεί αποτελεσματικά τη θολότητα και τα παθογόνα μικρόβια αλλά και τους οργανικούς μικρορύπους όπως ίχνη οσμηρών οργανικών ουσιών και παραπροϊόντων απολύμανσης (Kim *et al.*, 1996).

Ανάμεσα στους τρείς δημοφιλέστερους τύπους PAC βάση των υλικών κατασκευής τους (λιγνίτης, κάρβουνο, κέλυφος καρύδας), αυτός από κέλυφος καρύδας είχε καλύτερη προσρόφηση στις διαλυμένες οργανικές ενώσεις (Seo *et al.*, 2004). Ο ενεργός άνθρακας προερχόμενος από κέλυφος καρύδας ήταν ο καλύτερος στις απομακρύνσεις θολότητας και βαρέων μετάλλων σε σχέση με τους άνθρακες προερχόμενους από ξύλο ή κάρβουνο (Lee *et al.*, 2005). Η απομάκρυνση οργανικής μάζας και μικρορύπων με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC) είτε PAC χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασίας νερού (Brasquet *et al.*, 1996).

Ο GAC είναι από τα πιο δημοφιλή σε χρήση προσροφητικά μέσα (Chaudhary *et al.*, 2002). Η προσρόφηση με GAC έχει αποδειχτεί πολύ αποτελεσματική στην απομάκρυνση μεγάλων αριθμών οργανικών ενώσεων (Brasquet *et al.*, 1996). Το βασικότερο πρόβλημα του GAC είναι η αργή κινητική της προσρόφησης που οφείλεται στην αργή διασωματιδιακή διάχυση, σε αντίθεση με το PAC που έχει γρηγορότερη κινητική προσρόφησης (Brasquet *et al.*, 1996).

2.11. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ MBR ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ (MBR+RO)

Μία διεργασία συνεπεξεργασίας με μεμβράνες όπως μικροδιήθησης ή υπερδιήθησης με αντίστροφη ώσμωση γίνεται πολύ ελκυστική ως τεχνολογία για την ανάκτηση υγρών αποβλήτων κυρίως για την υψηλή απόδοση. Αποδεικνύεται μια εύκολη λειτουργικά και πλέον αρκετά οικονομική λύση (Tam *et al.*, 2007). Τα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή αφαιρούνται από τη μεμβράνη (MF ή UF), ενώ η μεμβράνη αντίστροφης ώσμωσης (RO) απομακρύνει τα διαλυμένα στερεά και τις οργανικές ουσίες (Tam *et al.*, 2007). Ο συνδυασμός MBR+RO έχει μια πολύ καλή δυναμική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ταυτόχρονα την παραγωγή πολύ υψηλής καθαρότητας ανακυκλωμένου νερού (Tam *et al.*, 2007).

Η τεχνολογία RO έχει καταγράψει πολύ υψηλές απομακρύνσεις (>95%) φυσικών οργανικών ουσιών (NOM) (Comerton *et al.*, 2005). Ακόμη προσφέρει πολύ καλή απομάκρυνση της διαλυμένης οργανικής μάζας και TOC με απομακρύνσεις 88% και >97% αντίστοιχα (Comerton *et al.*, 2005). Ακόμη η αντίστροφη ώσμωση αφαιρεί τα θρεπτικά των αποβλήτων και ιδιαίτερα το άζωτο (σε μορφή νιτρικού χαλκού) με απομακρύνσεις 88-97% (Comerton *et al.*, 2005). Η ελλιπής απονιτροποίηση σε ένα σύστημα MBR μπορεί να επιφέρει μεγάλες συγκεντρώσεις νιτρικών στην εκροή. Ο συνδυασμός λοιπόν των δύο μεμβρανών δίνει ασφαλή αποτελέσματα σε αυτόν τον τομέα. Ο συνδυασμός επεξεργασίας ακόμη έδωσε πολύ υψηλή απομάκρυνση ιών (>5,3 log) και μηδενίζει τους αριθμούς των παθογόνων στην εκροή (Comerton *et al.*, 2005).

Η τεχνολογία αυτή προτείνεται ως μια πολλά υποσχόμενη αλλά μένουν πολλά ζητήματα να ερευνηθούν. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σχετιζόμενες με αυτό το θέμα επιστημονικές δημοσιεύσεις είναι πολύ περιορισμένες.

2.12. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (ADVANCED OXIDATION PROCESSES)

2.12.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Το ηλεκτρικό ρεύμα, που διαρρέει έναν αγωγό, αναφέρεται στην κίνηση φορτίων που διαρρέουν τον αγωγό μεταξύ σημείων διαφορετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Στην περίπτωση μεταλλικών αγωγών οι φορείς του ρεύματος είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του αγωγού. Στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων οι φορείς του ρεύματος είναι τα ιόντα. Τα αρνητικά ιόντα οδεύουν προς το σημείο με το πλέον θετικό δυναμικό (συνήθως ένα ηλεκτρόδιο που το καλούμε άνοδο) ενώ τα θετικά ιόντα κινούνται αντιθέτως προς τον αρνητικό πόλο (που τον καλούμε κάθοδο). Τα ιόντα ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια (e⁻) με τα ηλεκτρόδια συμμετέχοντας σε αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Το τελικό προϊόν είναι η εναπόθεση χημικών ουσιών στα ηλεκτρόδια, υπό την διαφορά δυναμικού που προσφέρουν τα

ηλεκτρόδια, καλείται ηλεκτρόλυση.

Πολύ πρόσφατα, αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές στις οποίες απλοί κρύσταλλοι διαμαντιών εναποτέθηκαν πάνω σε ένα υπόστρωμα από την αέρια φάση χρησιμοποιώντας ένα πλάσμα υδρογονάνθρακα. Αλλά τα διαμάντια που δημιουργήθηκαν με αυτόν το τρόπο καλύπτονται από πολλούς κρυστάλλους σε διαφορετικούς προσανατολισμούς. Έτσι κατασκεύασαν ευμεγέθεις κρυστάλλους διαμαντιού (από τα άτομα του άνθρακα) με ηλεκτρονικές ιδιότητες, που προβλέπονται από τη θεωρία.

Η νέα C.V.D (Chemical Vapor Deposition) τεχνική παράγει λεπτά, άφθαρτα και υψηλής ποιότητας φιλμ διαμαντιών. Ενώ προηγουμένως δημιουργούνταν μέσω της C.V.D σαν ένα μίγμα λεπτών κρυστάλλων που δεν συνδέονταν μεταξύ τους (υπήργαν μεταξύ τους κάποια όρια), που εμπόδιζαν τα ηλεκτρόνια να κυλήσουν ανεμπόδιστα σαν ηλεκτρικό ρεύμα. Επίσης τα ολοκληρωμένα μικροκυκλώματα (chips) από διαμάντια μπορούν να δουλέψουν σε θερμοκρασίες εκατοντάδων βαθμών °C, ενώ οι συσκευές από πυρίτιο δουλεύουν μόνο κάτω από 150°C. Επιπλέον ένα άλλο πλεονέκτημα είναι πως τα νέα ολοκληρωμένα μικροκυκλώματα μπορούν να μεταφέρουν μεγαλύτερη ισχύ και να είναι μικρότερα από τα ολοκληρωμένα μικροκυκλώματα πυριτίου. Τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια έχουν τεράστια δυνατότητα όταν χρησιμοποιούνται ως βασικά συστατικά σε κατάλληλες ηλεκτροχημικές μεθόδους, είτε στη διαδικασία είτε τις αναλυτικές εφαρμογές. Οι υψηλές δυνατότητες πλεονάσματος στις οποίες το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και μειώνεται σε υδρογόνο αφήνει αρκετό χώρο για πολλές ενδιαφέρουσες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, για την κατεργασία του νερού. Αυτή η μοναδική ηλεκτροχημική ιδιότητα του διαμαντιού μαζί με την εξαιρετικά υψηλή σταθερότητά σε ακραία pH, θερμοκρασίες και χημικές ουσίες, κάνουν αυτό το υλικό να έχει μεγάλο ενδιαφέρον επίσης για τις ανόργανες και οργανικές χημικές συνθέσεις.

Οι ερευνητές μέτρησαν μια ιδιότητα του συνθετικού τους διαμαντιού γνωστή σαν ευκινησία - μια σταθερά που συσχετίζει τη ταχύτητα του φορτίου φορέα (ένα ηλεκτρόνιο ή μια οπή) προς το ηλεκτρικό πεδίο που ωθεί το φορτίο φορέα. Ανακάλυψαν λοιπόν πως όταν το υπέβαλλαν σε χαμηλό ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια του διαμαντιού τους έχουν μια ευκινησία 4500 cm²/V·s, ενώ οι οπές έχουν ευκινησία 3800 cm²/V·s. Αυτό δείχνει πως τα διαμάντια έχουν μεγάλη δυναμική για ηλεκτρονικές συσκευές επειδή είναι σημαντικά μεγαλύτερες από την

ευκινησία των ηλεκτρονίων και οπών στους ημιαγωγούς SiC και GaN, δύο ημιαγωγούς που αναπτύχθηκαν για προηγμένες ηλεκτρονικές συσκευές.

Μια ηλεκτροχημική τεχνολογία - η ηλεκτροχημική διεργασία προηγμένης οξείδωσης - βασισμένη στα ηλεκτρόδια από διαμάντι επιτρέπει την παραγωγή μικτών οξειδωτικών (π.χ χλώριο, όζον, υπεροξείδιο υδρογόνου, ρίζες υδροξυλίου και άλλα) χωρίς την προσθήκη χημικών ουσιών. Αυτά τα οξειδωτικά αντιπροσωπεύουν μια απλή, γρήγορη, καθαρή και οικονομική τεχνολογία για την απολύμανση του νερού αποτελεσματικά με μείωση των χημικών ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα.

2.12.2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Από τις διάφορες AOPs που υιοθετούνται στην κατεργασία υγρών αποβλήτων, η ετερογενής φωτοκατάλυση με φωτοκατάλυση ΤiO₂ είναι μια νέα τεχνολογία με πολλά βασικά πλεονεκτήματα συμπεριλαμβανομένης της λειτουργίας της πιθανής χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ανάπτυξη της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, η οποία αποτελεί και την προτεινόμενη στο συγκεκριμένο έργο μέθοδο, την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες, στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO₂, ZnO) και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, μπορούν να επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση, με την βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός.

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους τρείς τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (Gerischer, 1991); (Serpone *et al.*, 1989), στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα (Eg<hv), δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος τα ηλεκτρόνια (e-) και τις οπές (h+). Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως

που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση συγκεκριμένου μήκους κύματος, φωτός από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Σχήμα 2-11). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στη ζώνη σθένους (vb) και αγωγιμότητας (cb) οπές (h+) και ηλεκτρόνια (e-) αντίστοιχα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH- ή με τα μόρια του H₂O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (ΟΗ). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο αντιδρά με τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών (2.8 V) αυτών, είναι δυνατή η προσβολή σχεδόν όλων των οργανικών ρύπων. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την αποικοδόμηση πολλών τάξεων οργανικών ενώσεων, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, απορρυπαντικά, χρώματα κ.ά (Pelizzetti et al., 1993); (Blake, 1999), παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός.

Ο ίδιος ο καταλύτης είναι χαμηλού κόστους, εμπορικά διαθέσιμος στις διάφορα κρυστάλλινα μορφές, μη τοξικές και φωτοχημικά σταθερές (Parsons, 2004).



Σχήμα 2-11: Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης κόνεως με μικροηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός.

2.12.3. ΣΟΝΟΛΥΣΗ

Η σονόλυση είναι σχετικά καινοτόμος ΑΟΡ βασισμένο στη χρήση της χαμηλής έως μέσης συχνότητας (τυπικά στο εύρος 20-1000 kHz) και του υψηλού ενεργειακού

υπερήχου για να καταλύσει την καταστροφή των οργανικών ρύπων στα νερά. Τα χημικά αποτελέσματα της ακτινοβολίας υπερήχου είναι η δημιουργία ακουστικής κοιλότητας που οδηγεί στο σχηματισμό μικρο-φυσαλίδων σε ένα υγρό (Mason et al., 2002). Η δράση των υπερήχων στη διάσπαση των οργανικών ουσιών στην υγρή φάση σχετίζεται με τη δημιουργία, ανάπτυξη και έκρηξη φυσαλίδων, στις οποίες αναπτύσσονται τοπικά εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των μερικών χιλιάδων βαθμών) και πιέσεις (της τάξης των μερικών εκατοντάδων ατμοσφαιρών). Υπό μία έννοια, οι φυσαλίδες λειτουργούν ως θερμικοί σημειακοί μικροαντιδραστήρες που περιβάλλονται από ψυχρό υγρό. Η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία για την απομάκρυνση τοξικών μικρορυπαντών (σε συγκεντρώσεις της τάξης των μM-mM), όπως χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, από νερά. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια για την εφαρμογή της τεχνολογίας για την εξυγίανση υγρών αποβλήτων σχετικά μέτριας συγκέντρωσης.

2.13. ВАРЕА МЕТАЛЛА

2.13.1. ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Γενικά ο μόλυβδος έχει μεγάλο χρόνο παραμονή σε σχέση με τα άλλους ρύπους. Λειτουργεί συσσωρευτικά στην τροφική αλυσίδα (Alloway, 1990). Ο μόλυβδος είναι δηλητηριώδης και μπορεί να προκαλέσει διανοητικές παθήσεις σε μικρά παιδιά (Alloway, 1990).

Μεγάλες ποσότητες μολύβδου υπάρχουν στο ασφαλτικό υλικό των δρόμων, και κατασκευαστικά αλλά και λόγω συσσώρευσης της πολυετούς χρήσης μολύβδου στα καύσιμα των αυτοκινήτων (Alloway, 1990). Στις περιπτώσεις που τα δίκτυα είναι παντορροϊκά οι ποσότητες μολύβδου συγκεντρώνονται στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων. Αυτή είναι η κύρια αιτία εμφάνισης μολύβδου σε μη βιομηχανικά λύματα. Μεγάλες ποσότητες μολύβδου υπάρχουν ακόμη στην κοπριά και σε γεωργικές δραστηριότητες (Alloway, 1990).

Στη ΔΕΥΑ Ρεθύμνου ο βιολογικός καθαρισμός δεν είναι συνδεμένος με παντορροϊκό δίκτυο. Στη ΔΕΥΑ Χανίων ο βιολογικός καθαρισμός δέχεται ποσότητες βρόχινων νερών από λίγες περιοχές που έχουν μόλις συνδεθεί στο δίκτυο με αποτέλεσμα τα βρόχινα νερά να φτάνουν το χειμώνα περίπου το 10% της ημερήσιας εισροής.

2.13.2. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Ο ψευδάργυρος συνήθως εμφανίζεται στα λύματα από τα είδη προσωπικής περιποίησης. Ο ψευδάργυρος συχνότερα βρίσκεται σε διεργασίες όπου γαλβανίζοντας μέταλλα χρησιμοποιείται σε μορφή κυανιούχου ψευδαργύρου. Είναι μέταλλο όπου δύσκολα απομακρύνεται στα επιθυμητά επίπεδα. Συνήθεις διεργασίες απομάκρυνσης σχετίζονται με διεργασίες καθίζησης σε μορφή υδροξειδίου του ψευδαργύρου, ανθρακικού ή θειικού ή φωσφορικού ψευδαργύρου. Ακόμη ένας εναλλακτικός τρόπος για να απομακρυνθεί είναι οι τεχνολογίες με επίδραση κοινού ιόντος (http://www.rwaterguy.com/removal_of_zinc_from_wastewater.htm).

2.13.3. NIKEЛІО

Το νικέλιο συναντάται συχνά στη μορφή του Ni(II), λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας του από τα επτά γνωστά ραδιοϊσότοπα του στο μεγαλύτερο εύρος pH (Alloway, 1990). Το νικέλιο μπορεί σε ένα οργανισμό να αντικαταστήσει άλλα μέταλλα σε ένζυμα και να προκαλέσει ζημιά στο μεταβολισμό αυτού. Η μεγαλύτερη χρήση του αφορά την κατασκευή μπαταριών (και σε συνδυασμό με το κάδμιο) καθώς και ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (Alloway, 1990). Ακόμη χρησιμοποιείται στη βαριά βιομηχανία στην παραγωγή ατσαλιού και τη δημιουργία επικαλύψεων μετάλλων, όπως το χρώμιο.

2.13.4. XPΩMIO

Μεγάλες ποσότητες χρωμίου βρίσκονται στα χρώματα που χρησιμοποιούνται από ελαιοχρωματιστές. Συχνά γίνεται απόρριψη στο δίκτυο διαλυτών που χρησιμοποιούνται για την αραίωση των χρωμάτων ανεβάζοντας τις συγκεντρώσεις του χρωμίου στα λύματα. Το χρώμιο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής ατσαλιού και στις επικαλύψεις μετάλλων για από φυγή οξείδωσης (επιχρωμιώσεις) (Alloway, 1990). Ακόμη χρησιμοποιείται ευρέως σε εργαστηριακές εφαρμογές. Συναντάται περισσότερο στην σταθερή του μορφή Cr^{+3} και σπανιότερα στην πλέον δραστική και τοξικά επικίνδυνη μορφή του Cr^{+6} (Alloway, 1990).

2.13.5. ΧΑΛΚΟΣ

Ο χαλκός είναι ένα σημαντικό και απαραίτητο στοιχείο για τους οργανισμούς και τα φυτά (Alloway, 1990). Η βασική του χρήση είναι στην κατασκευή καλωδίων και μπρούντζου. Χρησιμοποιείται ακόμα στην γεωργία σε μεγάλο βαθμό.

Ο χαλκός μπορεί να απομακρυνθεί με διεργασίες που σχετίζονται με επίδραση κοινού ιόντος, όπως και ο ψευδάργυρος.

2.13.6. КАДМІО

Το κάδμιο είναι πολύ τοξικό σε οργανισμούς και φυτά (Alloway, 1990). Οι συγκεντρώσεις του γενικά στο περιβάλλον είναι πολύ χαμηλές για να δημιουργούν προβλήματα τοξικότητας. Ο μηχανισμός βλάβης στον άνθρωπο είναι η συσσώρευση του στα νεύρα με αποτέλεσμα τις σοβαρές νευρικές παθήσεις. Χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή μπαταριών και γενικότερα στη βιομηχανία (Alloway, 1990).

2.14. ΕΝΔΟΚΡΙΝΟΛΟΓΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ-ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

2.14.1. ГЕМКА

Το ενδοκρινολογικό σύστημα είναι ένα σύστημα ορμονών που ελέγχει την ανάπτυξη, το μέγεθος και την αναπαραγωγή ενός οργανισμού (Juhna, 2005). <u>Κάθε ουσία που</u> διαταράσσει το ενδοκρινολογικό σύστημα ενός οργανισμού ονομάζεται ενδοκρινολογικός διαταρακτής (Juhna, 2005).

Στην Ευρωπαϊκή ένωση χρησιμοποιούνται πάνω από 3000 φαρμακευτικά συστατικά σε σκευάσματα. Αρκετές ουσίες από αυτές περνάνε στον οικολογικό κύκλο ως απόβλητα και λίγες πληροφορίες υπάρχουν για το χρόνο παραμονής τους και τις συνέπειες που προκαλούν (Juhna, 2005). Διάφορες οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα απόβλητα μπορεί να είναι επικίνδυνες τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τους οργανισμούς που υπάρχουν στους αποδέκτες αυτών των αποβλήτων. Κάποιες από αυτές είναι ουσίες που μπορεί να βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ng/L) στα νερά, ή στις εκροές αποβλήτων, μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Τέτοιες ουσίες είναι οιστρογόνα, φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Εξαιτίας της ευρείας κατανάλωσής τους, ανιχνεύσιμες ποσότητες φαρμάκων και μεταβολιτών αυτών

μπορεί να βρεθούν στις αποχετεύσεις (Ternes, 1998).

Υπολείμματα φαρμάκων που δεν έχουν απομακρυνθεί πλήρως από ένα σύστημα επεξεργασίας λυμάτων εισέρχονται στο υδατικό περιβάλλον. Εξαιτίας της πολικότητας, της ανθεκτικότητας και της διαλυτότητάς τους στο νερό τα περισσότερα φάρμακα και οι μεταβολίτες τους είναι δυνατό να περάσουν διαμέσου των μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων. Επίσης, η μικρή προσρόφηση στη λάσπη και στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Γι' αυτό μπορεί να υπάρξει πρόβλημα στην ποιότητα του πόσιμου νερού που προέρχεται από υπόγεια νερά ή ποτάμια. Επίσης, η παρακολούθηση των εκροών των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, επιφανειακών νερών και νερών βρύσης δείχνει την εξάπλωση φαρμακευτικών ουσιών (Moeder et al., 2000). Χημικά που είναι ενδοκρινικοί διαταρακτές και βρίσκονται στο περιβάλλον συνδέονται με τα βιομηγανικά χημικά, φυτοοιστρογόνα και στεροειδείς ορμόνες. Οι πιο πιθανές πηγές ενδοκρινικών ενώσεων είναι από εκροές αστικών ή/και βιομηγανικών αποβλήτων και εκπλύματα από την γεωργική παραγωγή. Η ανησυχία για ρύπανση από στεροειδείς ορμόνες ξεκίνησε από τη δεκαετία του 80. Επιπλέον κάποιες μελέτες έχουν δείξει ενδοκρινική ενεργότητα σε εκροές από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων χρησιμοποιώντας ψάρια ή άλλα βιολογικά συστήματα ανάλυσης.

2.14.2. TRICLOSAN

To triclosan (χημική ονομασία 2,4,4-Trichloro-2-hydroxydiphenyl ether) - άλλα ovóματα: Microban, Irgasan DP-300, Lexol 300, Ster-zac, Cloxifenolum, Biofresh κ.ά.) παρουσιάστηκε επικίνδυνη ουσία ως για τον άνθρωπο (http://www.simerini.com.cy/nqcontent.cfm?a id=195172). Η αντιμικροβιακή ουσία triclosan, η οποία χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε σαπούνια οικιακής χρήσης, αντιδρά με το χλώριο του νερού παράγοντας σημαντικές ποσότητες χλωροφόρμιου, το οποίο θεωρείται πιθανή καρκινογόνος ουσία. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αντιμικροβιακό, αντιβακτηριδιακό και συντηρητικό μέσο σε πολλά προϊόντα προσωπικής υγιεινής και καταναλωτικά αγαθά. Λόγω της αντιμικροβιακής και αντιμυκητιακής του δράσης, βρίσκεται σε μεγάλο αριθμό αγαθών όπως οδοντόκρεμες (λευκαντικές κυρίως - χρησιμοποιείται από το 1997), κρέμες εναντίον της ακμής, αποσμητικά, λοσιόν και κρεμοσάπουνα. Ιδιαίτερα για τις οδοντόκρεμες, η ανησυχία γίνεται εντονότερη από την ίδια τη διαφήμιση του προϊόντος η οποία ισχυρίζεται

συνεχή δράση για 12 ώρες μετά τη χρήση, επομένως έκθεση στην ουσία για μεγάλο χρονικό διάστημα και όχι μόνο για τα 20 δευτερόλεπτα που διαρκεί το βούρτσισμα.

Εκείνο που θορυβεί περισσότερο είναι το γεγονός ότι η χλωρίωση του triclosan και η μετατροπή του σε χλωροφόρμιο είναι δυνατό να γίνει κάτω από πολύ ήπιες συνθήκες. Εξάλλου, επειδή το χλωροφόρμιο και άλλες πτητικές χλωριωμένες ενώσεις πιθανόν να περιέχονται ήδη στο νερό της βρύσης, η χρήση υγρού πιάτων με triclosan μπορεί να προσθέσει σημαντική ποσότητα επικίνδυνων πτητικών στην έκθεση του ανθρώπου τόσο μέσω της αναπνοής, όσο και μέσω της δερματικής επαφής. Προτείνουν για το λόγο αυτόν τη χρήση γαντιών κατά τη διάρκεια του πλυσίματος των πιάτων. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η παρουσία χλωροφόρμιου στο νερό έχει συνδεθεί με τον καρκίνο της κύστης στον άνθρωπο και τις αποβολές εμβρύων. Η ίδια έρευνα, βασιζόμενη σε παλιότερα ευρήματα άλλων ερευνητών, ισχυρίζεται ότι η αντίδραση του triclosan με το χλώριο στην παρουσία ηλιακού φωτός μπορεί να παραγάγει διοξίνες. Αυτό είναι μάλλον απίθανο να γίνει κατά τη διάρκεια του πλυσίματος των πιάτων. Οι διοξίνες όμως μπορούν να δημιουργηθούν σε μια χλωριωμένη πισίνα, αν για παράδειγμα κάποιος έχει χρησιμοποιήσει ένα μαλακτικό ή ένα σαπούνι με triclosan πριν μπει στην πισίνα. Αυτό θα μπορούσε να σχηματίσει διοξίνη στην επιφάνεια του δέρματος του η οποία στη συνέχεια απορροφάται από το δέρμα. Επιπλέον, το χλωριωμένο triclosan μπορεί να είναι μια επιπλέον πηγή διοξινών στο περιβάλλον εφόσον εισέρχεται στα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Η παρουσία του triclosan έχει ήδη αποδειχθεί ότι επηρεάζει τα μικρο-φύκη (άλγη) σε υγρό περιβάλλον (http://www.simerini.com.cy/nqcontent.cfm?a id=195172).

Η 2,4-διχλωροφαινόλη και η 2,3,4-τριχλωροφαινόλη είναι μεταβολίτες του triclosan (Αντωνίου, 2007). Το triclosan μπορεί εύκολα να αποδομηθεί με UV ακτινοβολία και ηλιακό φως. Όμως με τη φωτοδιάσπασή του μπορεί να σχηματιστούν παραπροϊόντα υψηλότερης τοξικότητας (π.χ. 2,8- dichlorodibenzodioxin).

2.14.3. CLOFIBRIC ACID

Ένα τυπικό, αντιπροσωπευτικό και ένα από τα πρώτα φάρμακα που βρέθηκαν στο πόσιμο και σε υπόγεια νερά είναι το clofibric acid. Το clofibric acid (πολική ουσία) είναι ο κύριος μεταβολίτης των clofibrate, etofyllinclofibrate και etofibrate που χρησιμοποιούνται για την ρύθμιση των λιπιδίων του αίματος. Η πλήρης υδρόλυση

του αρχικού φαρμάκου σε clofibric acid γίνεται αμέσως μετά τη λήψη του φαρμάκου και τα βασικά προϊόντα απέκκρισης είναι glucuronides των όξινων μεταβολιτών τους που σχηματίζονται με σύζευξη της καρβοξυλικής ομάδας με γλυκουρονικό οξύ (glucuronic acid) (Ternes, 1998). Το clofibric acid σχηματίζεται μετά από την υδρόλυση των εστερικών ομάδων λίγο μετά την απορρόφηση του φαρμάκου (Öllers et al., 2001). Το clofibric acid ανιχνεύτηκε σε επιφανειακά νερά, νερά ποταμών και πόσιμο νερό σε επίπεδα μέχρι 165 ng/L στη Γερμανία (Ternes, 1998). Το clofibric acid επίσης, έχει ανιχνευθεί σε χαμηλά επίπεδα (μg/L) σε ανεπεξέργαστο και επεξεργασμένα απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Ternes, 1998).

2.14.4. CARMABAZEPINE

Η καρβαμαζεπίνη (carbamazepine) χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αντιεπιληπτικό (Urase and Kikuta, 2005). Ακόμη χρησιμοποιείται ως αντικαταθλιπτικό (Nentwig *et al.*, 2004) Ετήσια κατανάλωση της carbamazepine στη Γερμανία το 1995 ήταν περίπου 80 τόνοι το χρόνο (Ternes, 1998). Σύμφωνα με φαρμακοκινητικά δεδομένα μόνο το 1-2% εκκρίνεται χωρίς να έχει μεταβολισθεί. Ο κύριος μεταβολίτης της στους ανθρώπους είναι το 10,11 epoxy-carbamazepine, το οποίο υδρολύεται περαιτέρω σε διολ-παράγωγα και εκκρίνονται βασικά ως glucuronides. Αλλά επιπλέον η carbamazepine απενεργοποιείται με υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου ή γίνεται N-glucuronidation στην carbamoyl ομάδα. Αυτοί οι glucuronide δεσμοί πιθανώς διασπώνται στις αποχετεύσεις και στους βιολογικούς καθαρισμούς (Ternes, 1998)

2.14.5. 17-Β-ΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ & 17-Α-ΑΙΘΙΝΥΛ-ΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ

Κάποιες ουσίες που μπορεί να βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ng/L) στα νερά, ή στις εκροές αποβλήτων, μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Τέτοιες ουσίες είναι οιστρογόνα (όπως, οιστρόνη, 17-ααιθινυλ-οιστραδιόλη, 17-β-οιστραδιόλη), φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Η οιστρόνη και η 17-β-οιστραδιόλη είναι φυσικά οιστρογόνα, ενώ, η 17-α-αιθινυλ-οιστραδιόλη είναι συνθετικό οιστρογόνο (Αντωνίου, 2007). Φυσικές ορμόνες και αντισυλληπτικά επηρεάζουν το ορμονικό σύστημα και γι' αυτό ανήκουν στους εν δυνάμει ενδοκρινικούς διαταρακτές στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Η ημερήσια παραγωγή φυσικών οιστρογόνων από τους ανθρώπους είναι σε επίπεδα μg που φτάνουν και τα 400 μg 17β-οιστραδιόλη (17β-estradiol) για τις γυναίκες. Στους ανθρώπους και στα θηλαστικά τα οιστρογόνα υφίστανται διάφορες μετασχηματισμούς στο ήπαρ. Συχνά οξειδώνονται, υδροξυλιώνονται, αποξυγονώνονται και μεθυλιώνονται πριν την τελική τους ένωση με το γλυκουρονικό οξύ. Για παράδειγμα, η 17β-οιστραδιόλη οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε οιστρόνη (estrone), η οποία μπορεί περαιτέρω να μετατραπεί σε οιστριόλη (estriol), το κυρίως προϊόν απέκκρισης (Bolt, 1979).

Στα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων εξαιτίας της παρουσίας ψηλής πυκνότητας μικροοργανισμών όπως Escherichia coli που παρουσιάζουν ενεργοποίηση των glucuronidase και sulphatase, είναι λογικός ένας διαχωρισμός της ομάδας του γλυκουρονικό οξέος και των θειικών. Αυτή η υπόθεση υποστηρίζεται από την ανίχνευση πολλών μη δεσμευμένων οιστρογόνων, όπως 17β-οιστραδιόλη, οιστρόνη, 16-α-υδροξυ-οιστρόνη (16-α-hydroxyestrone), και 17α-αιθινυλ-οιστραδιόλη στις εκροές βιολογικών καθαρισμών (Αντωνίου, 2007).

Φυσικά οιστρογόνα (οιστρόνη και η 17β-estradiol) και συνθετικό οιστρογόνο (17αethinyl estradiol) που μπορεί να περιέχονται στα ανεπεξέργαστα απόβλητα, μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά με τη βιολογική διαδικασία καθαρισμού.

Το φάρμακο mestranol μετατρέπεται μετά τη λήψη του σε 17α-αιθινυλ-οιστραδιόλη (17-α-ethinyl estradiol) με απομεθυλίωση.

2.14.6. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΕΙΣ

2.14.6.1. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ-ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Λόγω της πολύ υψηλής τους διαλυτότητας οι φαρμακευτικές ουσίες δεν απομακρύνονται εύκολα με διεργασίες όπως κροκίδωση και καθίζηση (Juhna, 2005). Εργαστηριακά πειράματα με κροκιδωτικό FeCl₃ έδειξαν είτε ελάχιστη είτε μηδενική απομάκρυνση (μέγιστη απομάκρυνση Carbamazepine και Chlofibric acid 12% και 10% αντίστοιχα). Μέχρι σήμερα υψηλές απομακρύνσεις έχουν επιτευχθεί με τη χρήση οξείδωση με όζον και H₂O₂ (Juhna, 2005). Πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην επεξεργασία τέτοιων ουσιών έχουν ερευνηθεί (Ning *et al.*, 2007). Οι τεχνολογίες προηγμένες οξείδωσης έχουν πετύχει το μεγαλύτερο δυνατό βαθμό επεξεργασίας με τη χρήση όζοντος (Ning et al., 2007).

2.14.6.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Οι μη πολικές και υδρόφοβης φύσης φαρμακευτικές ουσίες συνήθως προσροφούνται πάνω σε αιωρούμενα στερεά (Auriol *et al.*, 2006). Αυτό σημαίνει ότι το γενικότερο φαινόμενο απομάκρυνσης είναι η παραμονή αυτών των ουσιών στην βιομάζα των συστημάτων παρατεταμένου αερισμού. Ο περαιτέρω διαχωρισμός των στερεών με διάφορους τρόπους (όπως καθίζηση), θα σήμαινε υψηλή απομάκρυνση των ουσιών αυτών από το σύστημα (Auriol *et al.*, 2006). Το πρόβλημα, έτσι, θα μεταφερόταν ουσιαστικά στην μετέπειτα διαχείριση της ιλύος. Μετά τη χώνευση, η ιλύ θα δημιουργούσε προβλήματα σε οποιαδήποτε χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό, με κίνδυνο μόλυνσης του εδάφους και των υπογείων υδάτων.

2.14.6.3. APOMAKPYNSH ME MEBPANES

Τέτοιες ουσίες μπορούν να απομακρυνθούν μέσω νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης (Auriol *et al.*, 2006). Η απομάκρυνση επιτυγχάνεται μέσω της διήθησης των μεγαλύτερων από τους πόρους της μεμβράνης ουσιών. Ακόμα έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα προσρόφησης των ουσιών στη μεμβράνη. Αυτό λαμβάνει χώρο μέσω μηχανισμού ανάπτυξης δεσμού υδρογόνου μεταξύ των ουσιών και της μεμβράνης (Auriol *et al.*, 2006). Ακόμα έχει παρατηρηθεί ότι η συσσώρευση τέτοιων ουσιών πάνω στη μεμβράνη μειώνει την απόδοση επεξεργασίας (Auriol *et al.*, 2006).

Γενικότερα έχει παρατηρηθεί ότι ο συνδυασμός διήθησης (σε εύρος MF, UF και NF) και βιοαποδόμησης στα συστήματα MBR δίνει πολύ καλά αποτελέσματα απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών (Auriol *et al.*, 2006).

Παρόλο το ότι δεν αναμένεται οι μεμβράνες MF και UF να απομακρύνουν ουσίες με τόσο χαμηλό μοριακό βάρος (φαρμακευτικά), ο συνδυασμός διήθησης και εφαρμογής ενεργού άνθρακα απέδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα (Auriol *et al.*, 2006).

Μία προεπεξεργασία με ενεργό άνθρακα ή κροκιδωτικό ή μαγνητική εναλλαγή ιόντος (MIEX) σε συνδυασμό με διήθηση στο εύρος MF ή UF απομακρύνει μία πολύ μεγάλη ποσότητα μικρορύπων συμπεριλαμβανομένου των φαρμακευτικών υπολειμμάτων (Schafer *et al.*, 2002).

Ένα μεγάλο προτέρημα των συστημάτων MBR είναι ότι με τους μεγάλους χρόνους παραμονής των μικροοργανισμών (20-50 μέρες, οι μικροοργανισμοί της βιομάζας

έχουν πολύ περισσότερο χρόνο να διασπάσουν τις συγκεκριμένες ουσίες (Spring *et al.*, 2007). Ακόμα άλλες έρευνες έχουν δείξει ότι ένας χρόνος παραμονής της βιομάζας της τάξης των 20 ημερών αποδίδει μεγαλύτερη προσρόφηση τέτοιων ουσιών στην βιομάζα, επιτρέποντας ακόμα λιγότερη ποσότητα να φεύγει στην εκροή (Holbrook *et al.*, 2002).

2.14.6.4. BIOA $\Pi O\Delta OMH\Sigma H$

Βιοαποδόμηση και διάσπαση λαμβάνει χώρο στα αερόβια συστήματα από βιολογική οξείδωση σε συμβατικά συστήματα παρατεταμένου αερισμού και συστήματα προσκολλημένης βιομάζας Μέσα στα αποχετευτικά δίκτυα η βιοαποδόμηση συμβαίνει με αναερόβιο τρόπο (Auriol *et al.*, 2006). Αρκετές φαρμακευτικές ουσίες δεν βρέθηκαν να διασπώνται κατά την παραμονή τους σε συστήματα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων μεγάλης κλίμακας. Τέτοιες ήταν διάφορα οιστρογόνα (estrogenic alkylphenols & steroid estrogens), οι οποίες ανιχνεύτηκαν ταυτόχρονα με ουσίες που είναι προϊόντα ημιτελούς διάσπασης αυτών (Auriol *et al.*, 2006).

Ακόμα έχει αποδειχτεί ότι η 17α-αιθυνιλ-οιστραδίολη και η οιστρόνη μπορούν να απομακρυνθούν σε ένα ψηλό ποσοστό της τάξης του 85% αλλά όχι εντελώς με τη συμβατική διάταξη ενός συστήματος παρατεταμένου αερισμού. Το ίδιο συμβαίνει και για την 17β-οιστραδιόλη η οποία εμφανίστηκε να απομακρύνεται κατά 87% (Auriol *et al.*, 2006). Η 17β-οιστραδιόλη και η 17α-αιθυνιλ-οιστραδίολη σε εργαστηριακά πειράματα με ενεργό ιλύ αποδομούνται με υψηλό ρυθμό μέχρι 94% (Ternes *et al.*, 1999). Σε άλλα πειράματα σε αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες, η 17β-οιστραδιόλη αποδομήθηκε με γρήγορο ρυθμό σε 17α-αιθυνιλ-οιστραδίολη (Lee *et al.*, 2002). Κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία σε διεργασίες παρατεταμένου αερισμού παρατηρείται η αύξηση της συγκέντρωσης της 17α-αιθυνιλ-οιστραδίολης. Αυτό συμβαίνει από την οξείδωση της 17β-οιστραδιόλης στις δεξαμενές αερισμού και την παραγωγή της 17ααιθυνιλ-οιστραδίολης (Ternes *et al.*, 1999).

Παρόλα αυτά στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ποσότητα των ουσιών αυτών παραμένει στην υδατική φάση και αργότερα στην εκροή του συστήματος αποτελώντας υψηλό κίνδυνο για τα οικοσυστήματα όπου ενδέχεται να διατεθεί.

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ Ζ-10

3.1.1. ПЕРІГРАФН

Μία πιλοτική μονάδα υπερδιήθησης τύπου ZW-10 της εταιρείας ZENON ENVIRONMENTAL Inc. χρησιμοποιήθηκε. Το σύστημα αυτό είχε τη δυνατότητα δύο λειτουργιών. Από τη μια μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως σύστημα διήθησης και από την άλλη με μικρές μετατροπές ως σύστημα MBR. Η μονάδα βάση προδιαγραφών προσομοιώνει πολύ καλά τις συνθήκες λειτουργίας ενός συστήματος MBR μεγάλης κλίμακας. Ο τύπος της μεμβράνης που χρησιμοποιείται είναι ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές μονάδες (τύπου ZeeWeed-500) και για αυτόν το λόγο η ποιότητα εκροής είναι ίδια με αυτή των συστημάτων μεγάλης κλίμακας (Zenon, 2003). Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 3-1) δίδονται όλα τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος ZW-10 αλλά και της μεμβράνης που συμπεριλαμβάνει. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται μια φωτογραφία του συστήματος ZW-10. Περισσότερες φωτογραφίες του συστήματος δίδονται στο Παράρτημα, στο τέλος αυτής της διατριβής.



Εικόνα 2: Το σύστημα ZW-10 που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα αυτής της έρευνας.

	11 5
Παράμετρος	Τιμή
Μέγιστη Παροχή	2,3 L/min
ΤΜΡ λειτουργίας	6,9-48,25 kPa (1-7 psi)
ΤΜΡ έκπλυσης	6,9- 20,7 kPa (1-3 psi)
Μέγιστη παροχή αέρα	3,6 m ³ /h
(μεμβράνης)	
Συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας	
νερού	18-30 (40) °C
εμπειρική (μέγιστη)	
Επιφάνεια μεμβράνης	0,93 m ²
Μήκος ίνας μεμβράνης	900 mm
Μέγεθος πόρων	0,04 µm
Βάρος Μεμβράνης (στεγνή)	1,9 Kg
Βάρος Μεμβράνης (διάβρεκτη)	2,03 Kg

Πίνακας 3-1:Τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος ZW-10
	Κεφάλαιο 3 Υλικά και Αναλυτικές Μέθοδοι
Συγκρατούμενη υγρασία	0,13 L
Εύρος pΗ λειτουργίας	5-9
Εύρος pΗ χημικής έκπλυσης	2-10,5
Διαστάσεις	1m x 0,9m x 1,8m
Βάρος μονάδας	300 Kg

Το σύστημα περιείχε δύο δεξαμενές. Στην πρώτη (227 L ωφέλιμου όγκου) ήταν εμβυθιζόμενη η μεμβράνη, ενώ στη δεύτερη (25 L ωφέλιμου όγκου) συγκεντρωνόταν η εκροή του συστήματος. Δύο αντλίες, μία μαγνητική και μία περισταλτική, ανέλαβαν το έργο της διήθησης και της αφαίρεσης νερού, αντίστοιχα. Στο σύστημα ακόμη υπήρχε ένας ηλεκτρολογικός πίνακας στον οποίο είχε τοποθετηθεί ένα PLC με σκοπό τον έλεγχο της διάρκειας διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης.

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 3-1, 3-2) φαίνεται το σύστημα όπως λειτούργησε ως σύστημα διήθησης της εκροής καθώς και οι ακριβείς διαστάσεις της μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε. Αυτό το σχηματικό διάγραμμα δίδεται γιατί η βασική μορφή του συστήματος είναι για χρήση ως σύστημα υπερδιήθησης. Για την μετατροπή του σε MBR χρειάζονται διορθώσεις για θέματα που δεν έχουν προβλεφθεί από τον κατασκευαστή. Παρεμβάσεις λοιπόν, ήταν απαραίτητο να γίνουν σε πολλά σημεία.



Σχήμα 3-1: Σχηματικό διάγραμμα του συστήματος ως σύστημα διήθησης εκροής





Σχήμα 3-2: Διαστάσεις μεμβράνης

3.1.2. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Τα προεπεξεργασμένα λύματα εισέρχονται στο σύστημα μέσα στη δεξαμενή αερισμού-διήθησης. Η ροή των λυμάτων ελέγχεται μέχρι πλήρωσης της δεξαμενής με μηχανικό φλοτεροδιακόπτη. Ο φυσητήρας παρέχει αέρα στη δεξαμενή αερισμού και η αντλία εφαρμόζει κενό στο εσωτερικό των ινών της μεμβράνης. Τα λύματα διηθούνται και συγκεντρώνεται στη δεξαμενή εκροής. Ανάλογα με τη ρύθμιση του PLC η αντλία ξεκινά τη λειτουργία της έκπλυσης αντιστρέφοντας τη ροή με αναρρόφηση νερού από τη δεξαμενή εκροής πίσω και μέσα στις ίνες.

Κατά την εκκίνηση του συστήματος δοκιμάστηκαν όλα τα όργανα μέτρησης (μανόμετρα, παροχόμετρο, θερμόμετρο) και έγινε ο έλεγχος σωστής λειτουργίας της μεμβράνης. Κατά το συγκεκριμένο έλεγχο η δεξαμενή γεμίζεται με καθαρό νερό και συνδέεται παροχή αέρα αντίστροφα μέσα στην μεμβράνη όπου παρατηρούνται οι φυσαλίδες που αναδύονται στην επιφάνεια. Το μέγεθος των φυσαλίδων και η ομοιομορφία αυτών είναι ο βασικός δείκτης για το αν υπάρχουν σπασίματα στην μεμβράνη. Ακολούθησε λεπτομερής έλεγχος διαρροών και χημικός καθαρισμός (με NaOCl 1000 ppm) της μεμβράνης για 24 ώρες.

3.2. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Αρχικά το σύστημα μεταφέρθηκε και εγκαταστάθηκε στο Ρέθυμνο, στον βιολογικό καθαρισμό της πόλης (Δ.Ε.Υ.Α.Ρ.). Ο βιολογικός καθαρισμός του Ρεθύμνου είναι ένα συμβατικό σύστημα παρατεταμένου αερισμού δυναμικότητας 60.000 ισοδύναμων κατοίκων και μέσης παροχής 15.000 m³ την ημέρα. Το σύστημα εγκαταστάθηκε σε κλειστό χώρο και συνδέθηκε με τροφοδοσία από εκροή του βιολογικού πριν το στάδιο της χλωρίωσης. Αφού συμπληρώθηκαν τα επιθυμητά πειράματα το σύστημα μεταφέρθηκε στον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων λειτουργείται από την Δ.Ε.Υ.Α.Χ και είναι δυναμικότητας 80.000 ισοδύναμων κατοίκων και έχει μέση παροχή 20.000 m³ τη μέρα. Στα Χανιά λειτούργησε ως σύστημα MBR και συνδέθηκε με πρωτοβάθμια εκροή. Εκεί παρέμεινε για πάνω από ένα χρόνο όπου και ολοκληρώθηκαν τα πειράματα αυτής της έρευνας.

3.3. ΔΙΑΤΑΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ-ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΤΗ Δ.Ε.Υ.Α.Ρ.

Η μεμβράνη εγκαταστάθηκε στο αντλιοστάσιο εκροής του βιολογικού σταθμού του Ρεθύμνου. Το σύστημα συνδέθηκε με παροχή αχλωρίωτης εκροή από το βιολογικό καθαρισμό. Η διαδικασία αυτή έγινε με τη βύθιση αντλίας στη δεξαμενή της εκροής του βιολογικού. Από εκεί συνδέθηκε παροχή στο σύστημα, χαμηλότερη από πίεση 50 psi για λόγους αντοχής των φλοτέρ.

Ακολούθησε η εκκίνηση του συστήματος. Ο ηλεκτρολογικός πίνακας του συστήματος πήρε παροχή ρεύματος 220V/50Hz από τον υφιστάμενο πίνακα του αντλιοστασίου. Όλες οι υπερχειλίσεις του συστήματος συνδέθηκαν με την αποχέτευση.

Η ρυθμίσεις του συστήματος έγιναν με τέτοιο τρόπο ώστε η διεργασία να χωρίζεται σε δύο μέρη: την διήθηση και την αντίστροφη έκπλυση. Με την διήθηση όλοι οι ρύποι διαχωρίζονταν και παρέμεναν στη δεξαμενή της μεμβράνης ενώ το διήθημα συγκεντρωνόταν στη δεξαμενή εκροής. Το PLC, το οποίο ελέγχει την αντλία της διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης, ρυθμίζει τον κύκλο διήθησης. Ο συνολικός κύκλος διαρκούσε δέκα λεπτά. Η διήθηση διαρκούσε 9,75 λεπτά και η αντίστροφη

πλύση διαρκούσε 0,25 λεπτά Η τιμή ΕΠΔ του συστήματος ήταν 146 L/m²h και η περατότητα -8,64 L kPa/ m²h. Εδώ θα σταθούμε αναφέροντας ότι το flux ενός συστήματος όπως το δικό μας, από την κατασκευάστρια εταιρεία καθορίζεται στο εύρος 15-35 L/m²h, ενώ η περατότητα μόλις 0,5-4 L kPa/ m²h. Οι πολύ μεγάλες διαφορές οφείλονται στην υψηλή παροχή του συστήματος (2,3 L/ min) και στην πολύ χαμηλή διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας. Η τιμή ΕΠΔ για την αντίστροφη έκπλυση ανέβαινε στο189 L/m²h. Η περατότητα στην αντίστροφη έκπλυση ήταν -11,34 L kPa/ m²h. Κατόπιν θερμοκρασιακής διόρθωσης (βλ. Παράρτημα 7.2) οι παραπάνω τιμές ρεαλιστικά ήταν -9,77 kPa/ m²h για την περατότητα της διήθησης και 9,1 kPa/ m²h για την περατότητα της αντίστροφη έκπλυση.

Οι κατασκευαστές αυτών των συστημάτων μοντελοποιούν τη λειτουργία για διάταξη MBR όπου οι παροχές είναι μικρότερες και οι πιέσεις λειτουργίας μεγαλύτερες.

Η θερμοκρασιακή διακύμανση τη συνολική περίοδο των πειραμάτων ήταν 23-28 °C. Το σύστημα ήταν διαλείποντος έργου και τις ημέρες λειτουργίας του επεξεργαζόταν εκροή για 6 ώρες πριν γίνουν οι δειγματοληψίες. Στο διάστημα των 6 ωρών ολοκληρώνονταν 36 δεκάλεπτοι κύκλοι και το σύστημα σταθεροποιούταν. Μετά το πέρας των 6 ωρών γινόταν δειγματοληψία εισροής και εκροής. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν COD, DOC, θολότητα, Pb, Zn, Cu, Cr, ολικά και κοπρανώδη κολοβακτηρίδια. Στις μικροβιολογικές αναλύσεις μετρήθηκαν τα ολικά και κοπρανώδη κολοβακτηρίδια. Μετά την ολοκλήρωση της ημερήσιας λειτουργίας η δεξαμενή του συστήματος γεμιζόταν με καθαρό νερό, και αφού καθαριζόταν το σύστημα η μεμβράνη παρέμενε εμβυθιζόμενη στο νερό για να μην ξεραθεί.

3.4. ΜΕΒΡΑΝΗ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ

Η πειραματική διάταξη αντίστροφης ώσμωσης είναι το μοντέλο RO-E2-0375-DLX5 της εταιρείας GE OSMONICS. Η μονάδα λειτουργεί με σταθερή μέγιστη παραγωγή 1,4 L/min (~2 m³/d) και αποτελείται από τα εξαρτήματα, όπως καταγράφονται στον (Πίνακα 3-2). Η τροφοδοσία αντλείται με πίεση περίπου ίση με 2,3 atm, μέσω ενός πιεστικού, από τη δεξαμενή τροφοδοσίας στο προφίλτρο. Το προφίλτρο, με διάμετρο πόρων 5 μm, απομακρύνει τα αιωρούμενα στερεά του υδατικού διαλύματος τροφοδοσίας. Ακολούθως, το προεπεξεργασμένο νερό με την πίεση που έχει, οδηγείται στο σημείο εισόδου της αντλίας υψηλής πίεσης. Η αντλία υψηλής πίεσης, εξασφαλίζει την αναγκαία πίεση για την εφαρμογή της αντίστροφης ώσμωσης. Κατόπιν, το προεπεξεργασμένο, συμπιεσμένο ρεύμα τροφοδοσίας, διέρχεται από τη μεμβράνη, από την οποία προκύπτουν δύο ρεύματα, το ρεύμα του διηθήματος και το ρεύμα του συμπυκνώματος. Το διήθημα περνάει στη γραμμή παραγωγής και συλλέγεται σε μια δεξαμενή. Η ποσότητα του συμπυκνώματος, ρυθμίζεται με την βαλβίδα ελέγχου ροής συμπυκνώματος. Αυτή η ποσότητα του συμπυκνώματος, μέσω της βαλβίδας ανακύκλωσης συμπυκνώματος, διαχωρίζεται σε δύο ρεύματα, το ρεύμα των επεξεργασμένων, και το ρεύμα ανακυκλοφορίας. Στο ρεύμα ανακυκλοφορίας, μέρος του συμπυκνώματος ανακυκλοφορείται στο σύστημα και οδηγείται στο σημείο εισόδου της αντλίας υψηλής πίεσης, όπου ενώνεται μαζί με το ρεύμα τροφοδοσίας. Η μεμβράνη (Desal AG2521TF ή AG2540TF) της εργαστηριακής διάταξης αντίστροφης ώσμωσης είναι σπειροειδούς διαμόρφωσης (spiral wound), κατασκευασμένη από λεπτό φιλμ πολυαμιδικού υλικού. Ο τύπος καθώς και ο τρόπος λειτουργίας της μεμβράνης σπειροειδούς διαμόρφωσης διακρίνεται στο Σχήμα 3-3. Οι διαστάσεις της μονάδας μεμβράνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-4. Η επιφάνεια της μεμβράνης υπολογίστηκε ίση με $A = 0.06284 \text{ m}^2 (= 628.4 \text{ cm}^2)$.

Παράμετρος	Τιμή
Παροχή παραγωγής	83 L/h
Πίεση λειτουργίας	15,2 bar (=220 psi)
Συντελεστής ανάκτησης	50%
Ονομαστική απομάκρυνση αλάτων	95-98%
Παροχή τροφοδοσίας	140 L/h
Πίεση τροφοδοσίας	2,3 bar (= 30psi)
Θερμοκρασία λειτουργίας	13° C-29° C
Μεμβράνη	Desal, AG2521TF/AG2540TF,
	A=0,06284 m ²
Αντλία	0,37 KW (=0,5 HP)
Θερμοκρασία σχεδιασμού	25°C
pΗ λειτουργίας	5,5-8,5
Έκθεση σε ελεύθερο χλώριο	0,2 ppm
Συγκέντρωση σιδήρου	0,1 ppm

Πίνακας 3-2: Χαρακτηριστικά του συστήματος αντίστροφης ώσμωσης

Στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 3-3) φαίνεται το διάγραμμα ροής της εργαστηριακής μεμβράνης. Στο Σχήμα 3-4 δίνονται οι διαστάσεις της μεμβράνης του εργαστηριακού συστήματος αντίστροφης ώσμωσης σε cm.



Σχήμα 3-3: Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης



A: 6,096 B: 5,842 C: 53,34 D: 47,752 E: 2,794 F: 1,905

Σχήμα 3-4: Διαστάσεις (cm) εργαστηριακής μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης (AG2521TF), (Osmonics).

3.5. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

3.5.1. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ ΜΕ ΘΕΙΙΚΟ ΑΡΓΙΛΙΟ

Η διαδικασία του συνδυασμού των δύο διεργασιών ξεκίνησε εργαστηριακά. Το θειικό αργίλιο (Al₂(SO₄)₃.18H₂O) επιλέχτηκε ως κροκιδωτικό για το σύνολο των πειραμάτων. Για να επιλεχτεί η κατάλληλη δόση κροκιδωτικού έγιναν εργαστηριακά πειράματα jar tests. Αρχικά επιλέχτηκαν πέντε διαφορετικές δόσεις κροκιδωτικού για τη φάση των jar tests. Αυτές ήταν 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 και 1 mM θειικού αργιλίου. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε εκροή από το βιολογικό καθαρισμό του Ρεθύμνου για να προσομοιωθούν καλύτερα τα εργαστηριακά πειράματα. Σε κάθε ένα από τα πέντε jars τοποθετήθηκαν δύο λίτρα εκροής και η δόση κροκιδωτικού. Μετά την προσθήκη του κροκιδωτικού γινόταν έντονη ανάδευση (200 rpm) για πέντε λεπτά. Ακολουθούσε αργή ανάδευση στις 45 rpm και για δέκα λεπτά και τέλος τα διαλύματα καθίζαναν για 30 λεπτά. Στη συνέχεια γινόταν δειγματοληψία από το αιώρημα. Το όλο πείραμα επαναλήφθηκε πέντε φορές. Για να αξιολογηθεί ο βαθμός επεξεργασίας επιλέχτηκαν οι παράμετροι DOC, TSS και θολότητα. Δύο δόσεις επιλέχτηκαν ως βέλτιστες για να δοκιμαστούν στην πιλοτική μονάδα.

3.5.2. ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Το πείραμα μεταφέρθηκε στην πιλοτική μονάδα όπου δοκιμάστηκαν οι δύο επιλεγμένες δόσεις. Η διαδικασία έγινε με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως το εργαστηριακό πείραμα. Η ανάδευση του συστήματος γινόταν με το σύστημα του αερισμού. Αρχικά και για πέντε λεπτά η παροχή του αέρα ρυθμιζόταν στα 4,2 m³/h. Μετά και για δέκα λεπτά ρυθμιζόταν στο 1,7 m³/h και τέλος σταματούσε τελείως για 30 λεπτά για το στάδιο της καθίζησης. Όταν περνούσε αυτό το χρονικό διάστημα η διήθηση ξεκινούσε και γινόταν διαχωρισμός της επεξεργασμένης εκροής από τις κροκκιδωμένες ουσίες. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι το σύστημά μας είναι σχεδιασμένο να κάνει διήθηση μόνο εφόσον ο αερισμός βρίσκεται σε λειτουργία. Για αυτό το λόγο κατά τη διάρκεια της διήθησης ο αερισμός ρυθμιζόταν στα 4 m³/h. Το σύστημα λειτούργησε έτσι για πέντε κύκλους έτσι ώστε δοκιμάστηκε πέντε φορές η κάθε δόση του κροκιδωτικού. Ο κάθε κύκλος διήρκησε τρείς ώρες. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν το DOC, η θολότητα και τέσσερα βαρέα μέταλλα. (Pb, Zn, Cu, and Cr).

3.6. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΚΟΝΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ (PAC)

3.6.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΗΣΤΙΚΑ ΡΑC

Ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη που επιλέχτηκε κατασκευάστηκε από τη εταιρεία 'EUROCARB' της Μεγάλης Βρετανίας. Ο τύπος του άνθρακα που αγοράστηκε ήταν 'YAO M200 W20'. Ήταν κατασκευασμένος από κάρβουνο κελύφους καρύδας ειδικά επιλεγμένης και ενεργοποιούταν κατά την παρασκευή του με πολύ υψηλής θερμοκρασίας ατμό. Το μέγεθος των κόκκων της σκόνης ήταν (κατά 99%) 0,15 mm. Η προσροφητηκότητα του σε τετραχλωράνθρακα ήταν την τάξης του 60-70%. Το ποσοστό υγρασίας ήταν μέγιστο 20%. Η πυκνότητα του ήταν 480 Kg/m³. Τέλος, η ενεργή επιφάνεια του άνθρακα ήταν 1250 m²/g.

3.6.2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ

Η επιλογή της βέλτιστης δόσης έγινε εργαστηριακά με πειραματική προσρόφηση. Τα πειράματα έγιναν με αχλωρίωτη εκροή όπου μεταφέρθηκε στο εργαστήριο από το βιολογικό καθαρισμό του Ρεθύμνου. Επιλέχτηκαν δώδεκα διαφορετικές δόσεις σκόνης ενεργού άνθρακα. Αυτές ήταν 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75, 2, 2,25, 2,5, 5 και 10 g/L. Αφού αφαιρέθηκε τελείως η τυχών υγρασία του άνθρακα σε κλίβανο ξήρανσης (105 °C), η κάθε δόση τοποθετήθηκε σε μια κωνική φιάλη (Erlenmeyer flask) όγκου 0,25 L. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,2 L εκροή σε κάθε κωνική φιάλη. Οι δώδεκα κωνικές φιάλες σφραγίστηκαν αεροστεγώς με παραφίλμ και τοποθετήθηκαν σε τράπεζα δόνησης όπου αναδεύονταν στις 180 rpm. Η ανάδευση διήρκησε τέσσερα εικοσιτετράωρα. Μετά τη συμπλήρωση του πρώτου εικοσιτετράωρου έγινε δειγματοληψία και από τις δώδεκα φιάλες. Στα συνολικά 24 δείγματα που πάρθηκαν (12 μετά από ένα εικοσιτετράωρο και 12 μετά από τέσσερα εικοσιτετράωρα) αφαιρέθηκε ο άνθρακας με διήθηση και μετρήθηκε το DOC.

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχτηκαν δύο βέλτιστες δόσεις. Η μία

δόση ήταν αυτή με τη μεγαλύτερη δυνατή προσρόφηση DOC στο χαμηλότερο δυνατό χρόνο παραμονής. Μια δεύτερη πολλαπλάσια της πρώτης επιλέχτηκε για τη δοκιμή του συστήματος σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης PAC.

3.6.3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για τη διεξαγωγή του τεστ κινητικής ακολουθήθηκε η ίδια προετοιμασία με παραπάνω (προηγούμενη παράγραφος) για τις κωνικές φιάλες. Δύο κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στην τράπεζα δόνησης. Στην κάθε μια προστέθηκε η κάθε μια από τις δύο βέλτιστες δόσεις που καθόρισε το προηγούμενο πείραμα. Το πείραμα διήρκησε 240 λεπτά και έγιναν δειγματοληψίες στις χρονικές στιγμές 30, 60, 90, 120, 180 και 240 λεπτά, 30 mL τη φορά. Στα δείγματα μετρήθηκε DOC και από τα αποτελέσματα καθορίστηκε η κινητική της προσρόφησης.

3.6.4. ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Αμέσως μετά την ολοκλήρωση των εργαστηριακών πειραμάτων, ξεκίνησαν τα πιλοτικά πειράματα. Έγινε αναγωγή των δύο βέλτιστων δόσεων του ενεργού άνθρακα στον όγκο του δοχείου του συστήματος μας. Η ποσότητα ζυγίστηκε και προστέθηκε στη δεξαμενή του συστήματος απευθείας με την εκκίνηση της λειτουργίας του. Οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος παρέμειναν ίδιες με την φάση της διήθησης εκροής.

Το σύστημα λειτουργήθηκε έτσι για εννέα ώρες, για κάθε δόση, και γινόταν δειγματοληψία εκροής κάθε μία ώρα. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου έγιναν αναλύσεις για DOC, θολότητα και τέσσερα βαρέα μέταλλα (Zn, Cu, Pb και Cr).

Στο διάστημα των εννέα ωρών κατεγράφησαν οι τιμές της TMP ανά ώρα για να φανεί αν επηρεάζεται η μεμβράνη από την προσθήκη του ενεργού άνθρακα σε θέματα έμφραξης πόρων.

3.7. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΚΟΚΚΩΔΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ (GAC)

3.7.1. XAPAKTHPIΣTIKA GAC

Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας που επιλέχτηκε κατασκευάστηκε από τη εταιρεία 'EUROCARB' της Μεγάλης Βρετανίας. Ο τύπος του άνθρακα που αγοράστηκε ήταν 'YAO 30x60'. Ήταν κατασκευασμένος από κάρβουνο κελύφους καρύδας ειδικά επιλεγμένης και ενεργοποιούταν κατά την Παρασκευή του με πολύ υψηλής θερμοκρασίας ατμό. Το μέγεθος των κόκκων ήταν, κατά 10% 0,6 mm, κατά 85% 0,25-0,6 mm, κατά 5% 0,25 mm και κατά 1% 0,21 mm.

Η προσροφητηκότητα του σε τετραχλωράνθρακα ήταν την τάξης του 65%. Το ποσοστό υγρασίας ήταν μέγιστο 8%. Η πυκνότητα του ήταν 470-490 Kg/m³. Τέλος, η ενεργή επιφάνεια του άνθρακα ήταν 1250 m²/g.

3.7.2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ

Η επιλογή της βέλτιστης δόσης κοκκώδη ενεργού άνθρακα έγινε ξανά εργαστηριακά με πειραματική προσρόφηση, σε αχλωρίωτη εκροή όπου μεταφέρθηκε στο εργαστήριο από το βιολογικό καθαρισμό του Ρεθύμνου. Αυτή τη φορά επαναλήφθηκαν οι δώδεκα διαφορετικές δόσεις ενεργού άνθρακα. Αυτές ήταν 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75, 2, 2,25, 2,5, 5 και 10 g/L. Στον άνθρακα έγινα καλή έκπλυση με απιονισμένο νερό και η υγρασία αφαιρέθηκε σε κλίβανο ξήρανσης (105 °C), η κάθε δόση τοποθετήθηκε σε μια κωνική φιάλη (Erlenmeyer flask) όγκου 0,25 L. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,2 L εκροή σε κάθε κωνική φιάλη. Οι δώδεκα κωνικές φιάλες σφραγίστηκαν αεροστεγώς με παραφίλμ και τοποθετήθηκαν σε περιστροφική τράπεζα όπου αναδεύονταν στις 180 rpm. Η ανάδευση διήρκησε τέσσερα εικοσιτετράωρα. Μετά τη συμπλήρωση του πρώτου εικοσιτετράωρου έγινε δειγματοληψία και από τις δώδεκα φιάλες, 15 mL τη φορά. Στα συνολικά 24 δείγματα που πάρθηκαν (12 μετά από ένα εικοσιτετράωρο και 12 μετά από τέσσερα εικοσιτετράωρα) αφαιρέθηκε ο άνθρακας με διήθηση και μετρήθηκε το DOC. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχτηκε μια βέλτιστη δόση.

3.7.3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κινητική της προσρόφησης έγινε με την χρήση της επιλεγμένης βέλτιστης δόσης. Μία κωνική φιάλη τοποθετήθηκε στην τράπεζα δόνησης. Αφού προστέθηκε αχλωρίωτη εκροή από το βιολογικό καθαρισμό και η ποσότητα του ενεργού άνθρακα, κινήθηκε το πείραμα. Το πείραμα διήρκησε 240 λεπτά και έγιναν δειγματοληψίες στις χρονικές στιγμές 30, 60, 90, 120, 180 και 240 λεπτά. Κάθε δειγματοληψία ήταν όγκου 15 mL. Στα δείγματα μετρήθηκε DOC και από τα αποτελέσματα καθορίστηκε η κινητική της προσρόφησης.

3.7.4. ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Την πειραματική διαδικασία ακολούθησε η πιλοτική λειτουργία. Έγινε αναγωγή της βέλτιστης δόσης του GAC στον όγκο του δοχείου του συστήματος μας. Η ποσότητα ζυγίστηκε και προστέθηκε στη δεξαμενή του συστήματος απευθείας με την εκκίνηση της λειτουργίας του. Οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος παρέμειναν ίδιες με τη φάση της διήθησης εκροής. Πιο συγκεκριμένα η παροχή του συστήματος και η TMP ήταν η ίδια μέχρι τη στιγμή προσθήκης του ενεργού άνθρακα.

Το σύστημα λειτουργήθηκε έτσι για εννέα ώρες, για κάθε δόση, και γινόταν δειγματοληψία εκροής κάθε μία ώρα. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου έγιναν αναλύσεις για DOC, θολότητα και τέσσερα βαρέα μέταλλα (Zn, Cu, Pb και Cr). Στο διάστημα των εννέα ωρών κατεγράφησαν οι τιμές της TMP ανά ώρα για να φανεί αν επηρεάζεται η μεμβράνη από την προσθήκη του ενεργού άνθρακα σε θέματα έμφραξης πόρων.

3.8. ΔΙΑΤΑΞΗ MBR- ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ/ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΣΤΗ Δ.Ε.Υ.Α.Χ.

3.8.1. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

3.8.1.1. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ-ΣΥΝΔΕΣΕΙΣ

Αμέσως μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων στο Ρέθυμνο η μεμβράνη

μεταφέρθηκε στα Χανιά. Στον βιολογικό καθαρισμό της Δ.Ε.Υ.Α.Χ. εγκαταστάθηκε μέσα στο αντλιοστάσιο ανακυκλοφορίας της λάσπης. Στο εξωτερικό κανάλι μεταφοράς της πρωτοβάθμιας εκροής βυθίστηκε μια αντλία λυμάτων. Η αντλία λυμάτων συνδέθηκε με μια δεξαμενή δύο κυβικών μέτρων και με ένα απλό σύστημα ελέγχου στάθμης της δεξαμενής γινόταν εκκίνηση της αντλίας κάθε περίπου 2-3 μέρες για να ξαναγεμίσει η δεξαμενή. Ο λόγος επιλογής του αντλιοστασίου ήταν διότι βρισκόταν 1,2 μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Αυτή η υψομετρική διαφορά σε συνδυασμό με μία βάση που προστέθηκε στην δεξαμενή των δυο κυβικών, έφερνε εισροή στο σύστημά μας με βαρύτητα. Στο Σχήμα 3-5 φαίνεται ένα αναλυτικό σχηματικό διάγραμμα με την εγκατάσταση στο βιολογικό καθαρισμό των Χανίων. Για λόγους εφεδρείας προστέθηκε μια γραμμή καθαρού νερού στο σύστημα με ένα δεύτερο φλοτέρ τοποθετημένο χαμηλότερα, με στόχο την αποκατάσταση της στάθμης σε περίπτωση απώλειας αυτής.

Λόγω του μεγάλου αριθμού εμφράξεων που έγιναν στη γραμμή παροχής της μισής ίντσας, τοποθετήθηκε ένα φίλτρο-κόσκινο δυο ιντσών με μέγιστο μέγεθος πόρου τα τρία χιλιοστά. Σε τέτοιο μέγεθος καταλήξαμε αφού δοκιμάστηκαν φίλτρα μισής ίντσας και δεν κρίθηκαν αποτελεσματικά. Ουσιαστικά το πρόβλημα έμφραξης του φλοτέρ της παροχής μεταφέρθηκε στο φίλτρο μισής ίντσας όπου χρειαζόταν καθάρισμα καθημερινά. Τα στερεά της πρωτοβάθμιας εκροής δεν ήταν πάρα πολλά. Τα προβλήματα συνεχών εμφράξεων στο σύστημα προήλθαν από την εμφάνιση μεγάλης ποσότητας ενός ιζήματος στο σύστημα, πιθανόν στρουβίτη (struvite). Ο όγκος του φίλτρου δύο ιντσών ήταν αρκετά μεγάλος για να συγκρατεί μεγάλες ποσότητες τέτοιου υλικού και να χρειάζεται καθαρισμό κάθε 3-4 μέρες. Ακόμη τροποποιήθηκε το φλοτέρ του συστήματος ανοίγοντας την μεμβράνη του περισσότερο, έτσι ώστε να φράσει με στερεά πάνω από 5-7 mm.

Ο ηλεκτρολογικός πίνακας του συστήματος πήρε παροχή ρεύματος 220V/50Hz από τον υφιστάμενο πίνακα του αντλιοστασίου. Κατά της δεύτερη φάση πειραμάτων με ενδοκρινολογικούς διαταρακτές, μία τρίτη δοσομετρική αντλία χρησιμοποιήθηκε για την προσθήκη τεχνιτών λυμάτων με φαρμακευτικές ουσίες στο σύστημα.

Όλες οι υπερχειλίσεις του συστήματος συνδέθηκαν με την αποχέτευση.

3.8.1.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΙΣΜΟΥ

Για κάθε γραμμάριο COD που επεξεργαζόμαστε χρειάζεται ένα γραμμάριο οξυγόνο

(Metcalf & Eddy, 2003). Μετά από σειρά μετρήσεων υπολογίστηκε η μέση τιμή COD στην πρωτοβάθμια εκροή 765 mg/L. Η μέση παροχή του συστήματος έχει καθοριστεί στο 0,25 L/min ή 14 L/h. Άρα σε μια ώρα έχουμε 10,56 g COD στο σύστημα, δηλαδή χρειαζόμαστε 10,56 g παροχή καθαρού οξυγόνου. Στον ατμοσφαιρικό αέρα έχουμε 20,9% οξυγόνο. Έτσι υπολογίζουμε ότι για την επιθυμητή ποσότητα οξυγόνου χρειαζόμαστε 47,87 g αέρα. Το ένα λίτρο αέρα είναι 1,12 γραμμάρια, έτσι τα 47,87 g είναι 53,6 L.

Το σύστημα διάχυσης αέρα στη δεξαμενή παράγει μεσαίο μέγεθος φυσαλίδας. Η μεσαία φυσαλίδα σε βάθος ενός μέτρου (σημείο εφαρμογής διάχυσης αέρα στο σύστημα) έχει απόδοση μεταφοράς οξυγόνου στα λύματα 2% (Metcalf & Eddy, 2003). Άρα λοιπόν η επιθυμητή παροχή αέρα είναι 2,681 L/h.

Ο αερισμός του συστήματος όμως εφόσον είναι δεν εφαρμόζεται από τη βάση της δεξαμενής, δεν προκαλεί ομοιογενή ανάδευση στη δεξαμενή. Για αυτό το λόγο, καθώς και για παροχή μικρής περίσσειας οξυγόνου, η παροχή αέρα ενισχύθηκε κατά 1,5 φορές και καθορίστηκε στα 4250 L/h.

3.8.1.3. ΕΜΒΟΛΙΑΣΜΟΣ ΙΛΥΟΣ

Έγινε εμβολιασμός με ενεργοποιημένη ιλύ του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων. Η ιλύ πάρθηκε από τη γραμμή ανακυκλοφορίας της λάσπης του βιολογικού καθαρισμού. Η λάσπη του βιολογικού καθαρισμού, τη στιγμή τροφοδοσίας στο σύστημα είχε συνολικά αιωρούμενα στερεά (MLSS) 9 g/L. Αφού η δεξαμενή του συστήματος γέμισε με πρωτοβάθμια εκροή προστέθηκαν 30 L ιλύ. Με αυτή την προσθήκη και δεδομένου του όγκου της δεξαμενής το σύστημα μας η ιλύ ήταν στο 1,2 g/L. Αργότερα κατά την αστάθεια του συστήματος ποσότητα βιομάζα μειωνόταν στη δεξαμενή αερισμού.

Γενικότερα διακρίνουμε δύο κύριες αιτίες μείωσης της συγκέντρωσης της βιομάζας. -αυτοκατανάλωση, ενδογενής αναπνοή (endogenous respiration) η οποία συνέβαινε στις περιπτώσεις απώλειας εισροής για μεγάλα χρονικά διαστήματα (>24 ώρες).

-μείωση του ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας λόγω προβλημάτων στο σύστημα διάχυσης αέρα και τροφοδοσίας.

Η διαδικασία του εμβολιασμού της ιλύος επαναλαμβανόταν σε αυτές τις περιπτώσεις.

3.8.2. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

3.8.2.1. ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ

Ο συνολικός κύκλος λειτουργίας διαρκούσε πάλι δέκα λεπτά. Η διήθηση διαρκούσε 9,5 λεπτά και αντίστροφη πλύση 0,5 λεπτά. Η τιμή ΕΠΔ του συστήματος ήταν 14,23 L/m²h και η περατότητα -0,62 L kPa/ m²h. Η τιμή ΕΠΔ για την αντίστροφη έκπλυση ανέβαινε στο 22,5 L/m²h. Η περατότητα στην αντίστροφη έκπλυση ήταν -0,59 L kPa/ m²h. Κατόπιν θερμοκρασιακής διόρθωσης (βλ. Παράρτημα 7.2) οι παραπάνω τιμές ρεαλιστικά ήταν -0,7 kPa/ m²h για την περατότητα της διήθησης και -0,58 kPa/ m²h για την περατότητα της αντίστροφης έκπλυσης.

Το μέσο εύρος τιμών της ΕΠΔ από την κατασκευάστρια εταιρεία ήταν 15-35 L/m²h, ενώ για την περατότητα -4 έως -0,5 L kPa/m²h.

Η θερμοκρασιακή διακύμανση τη συνολική περίοδο των πειραμάτων ήταν 13-31 °C. Η παροχή του συστήματος ρυθμίστηκε σε επίπεδα όπου η διαμεμβρανική πίεση πλησίαζε τις υψηλότερες επιτρεπόμενες τιμές λειτουργίας (κοντά στο 7,1 psi). Επιλέχτηκε να λειτουργηθεί το σύστημα πολύ κοντά στα όρια αντοχής της μεμβράνης. Το σύστημα ήταν συνεχούς λειτουργίας και συνέχισε να λειτουργεί επί εικοσιτετραώρου βάσεως. Δειγματοληψίες γινόντουσαν κάθε 4-5 μέρες.

3.8.2.2. ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ (SRT)

Αρχικά είχαμε μηδενική αφαίρεση βιομάζας, καθώς προσπαθούσαμε να αναπτύξουμε την κατάλληλη ποσότητα βιομάζας για να έχουμε την επιθυμητή επεξεργασία. Αφού η βιομάζα έφτασε τα επιθυμητά επίπεδα, η περισταλτική αντλία αφαίρεσης ιλύος ξεκίνησε τη λειτουργία της και ρυθμίστηκε έτσι ώστε να αφαιρεί την ποσότητα ιλύος που θα δώσει στο σύστημα SRT = 50 μέρες. Επιλέχτηκε μεγάλη παραμονή λάσπης για να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα λειτουργίας σε συνθήκες πολύ μικρής παραγωγής ιλύος. Έτσι θα προσομοιωθούν οι συνθήκες λειτουργίας των συστημάτων μεγάλης κλίμακας όπου η παραγωγή λάσπης αποτελεί ένα μεγάλο πρόβλημα αναφορικά με τη διαχείριση της. Πειράματα έγιναν επίσης και στο μισό χρόνο παραμονής, 24 μέρες.

Με την αύξηση γενικά του SRT, στα συστήματα MBR, μικραίνει η παραγωγή της βιομάζας μέχρι 84% και τα MLVSS φτάνουν το 52% των TSS (Innocenti *et al.*, 2002).

Η λειτουργία του συστήματος με το μισό SRT δεν αλλάζει τη συμπεριφορά του

συστήματος αναφορικά με την απομάκρυνση των θρεπτικών (Innocenti et al., 2002).

3.8.2.3. ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΟΥΜΕΝΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Το σύστημα λειτουργήθηκε υπό αυτές τις συνθήκες για 370 ημέρες. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου έγιναν αναλύσεις για COD, DOC εκροής, TN και UV₂₅₄, θολότητα και πέντε βαρέα μέταλλα (Ni, Cu, Pb, Cr και Cd). Στο διάστημα των 350 ημερών κατεγράφησαν ακόμη οι τιμές της TMP διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης, η παροχή διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης, καθώς και η θερμοκρασία της δεξαμενής.



3.9. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ MBR ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ

Η εκροή του συστήματος μας μεταφέρθηκε στο εργαστήριο για να δοκιμαστεί η συνεπεξεργασία με αντίστροφη ώσμωση. Εξήντα λίτρα εκροής περισυλλέγονταν από το σύστημα μας και στη συνέχεια χρησιμοποιούνταν ως παροχή για το εργαστηριακό σύστημα αντίστροφης ώσμωσης. Η αντλία του κενού της αντίστροφης ώσμωσης ξεκινούσε τη λειτουργία της και η αναλογία διηθήματος –συμπυκνώματος ρυθμιζόταν στο 50-50%. Η πίεση διήθησης ρυθμιζόταν στα 220 psi (μέγιστη τιμή). Η διαδικασία τη διήθησης ξεκινούσε. Αφού διηθούνταν περίπου εικοσιπέντε λίτρα εκροής του συστήματος μας, γινόταν δειγματοληψία εκροής της μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης δομωσης και της εκροής MBR. Στα δείγματα μετρήθηκαν οι παρακάτω παράμετροι: DOC, TN, UV₂₅₄, θολότητα και πέντε βαρέα μέταλλα (Ni, Cu, Pb, Cr και Cd). Το πείραμα επαναλήφθηκε πέντε φορές πριν την ολοκλήρωση του και την αξιολόγηση του.

3.10. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΟΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ

3.10.1. ГЕЛІКА

Στο παραγόμενο συμπύκνωμα από την αντίστροφη ώσμωση, κατά τη διήθηση της εκροής του συστήματος μας, δοκιμάστηκαν μία σειρά διεργασιών επεξεργασίας, σε εργαστηριακό επίπεδο. Σε αυτή τη παράγραφο περιγράφονται οι τεχνικές και τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τις διεργασίες επεξεργασίας του συμπυκνώματος.

3.10.2. *ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ*

Σε αυτή την διεργασία δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικά κροκιδωτικά. Ο ένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος και το ένυδρο θειικό αργίλιο. Επιλέχτηκαν 9 δόσεις για το κάθε κροκιδωτικό και δοκιμάστηκαν στο συμπύκνωμα.

Το ένυδρο θειικό αργίλιο και ο ένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος. Δοκιμάστηκαν σε jar test διάφορες δόσεις από το κάθε κροκιδωτικό στο παραγόμενο συμπύκνωμα. Για το θειικό αργίλιο δοκιμάστηκαν οι δόσεις: 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4, 1, 2 και 5 mM. Μέσα

σε κάθε jar προστέθηκε 1,5 L συμπυκνώματος και η εκάστοτε δόση του κροκιδωτικού. Έγινε γρήγορη ανάδευση στις 200 rpm για πέντε λεπτά και ακολούθησε αργή ανάδευση στις 45 rpm για δέκα λεπτά και τέλος τα δείγματα έμειναν να καθιζάνουν για τριάντα λεπτά. Έγινε δειγματοληψία του αιωρήματος και μετρήθηκε το DOC για κάθε δείγμα.

Για τον τριχλωριούχο σίδηρο δοκιμάστηκαν οι δόσεις: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1 και 2 mM. Μέσα σε κάθε jar προστέθηκε 1,5 L συμπυκνώματος και η εκάστοτε δόση του κροκιδωτικού. Έγινε γρήγορη ανάδευση στις 200 rpm για πέντε λεπτά και ακολούθησε αργή ανάδευση στις 45 rpm για δέκα λεπτά και τέλος τα δείγματα έμειναν να καθιζάνουν για δύο ώρες. Έγινε δειγματοληψία του αιωρήματος και μετρήθηκε το DOC για κάθε δείγμα.

Γενικότερα η πειραματική διαδικασία έγινε όπως και παραπάνω (βλ. παράγραφο 3.5.1).

3.10.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΚΟΚΚΩΣΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Αρχικά έγινε μια τετραήμερη πειραματική προσρόφηση για να καθοριστεί η βέλτιστη δόση. Δέκα διαφορετικές δόσεις δοκιμάστηκαν: 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,75, 1, 1,5, 2, 3 και 5 g/L. Σε κωνικές φιάλες προστέθηκε η εκάστοτε δόση και 200 mL από το συμπύκνωμα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε περιστροφική τράπεζα σε ταχύτητα 200 rpm για τέσσερις μέρες. Μετά από διήθηση με 0,45 μm μεμβράνη μετρήθηκε το DOC.

Στα πειράματα χημικής κινητικής επιλέχτηκαν οι χρόνοι παραμονής σε ανάδευση: 15, 45, 60, 90, 180, 240, 300, 360 λεπτά. Η προετοιμασία ήταν ίδια με παραπάνω. Στα δείγματα μετά την προσρόφηση μετρήθηκε DOC.

3.10.4. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

3.10.4.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Για τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκε μία ηλεκτρολυτική μονάδα κατασκευασμένη από τη DiaCell. Η μονάδα DiaCell είναι ένα ηλεκτρολυτικό κελί που το διασχίζουν δύο ρεύματα. Το πρώτο ρεύμα είναι υδραυλικό και το δεύτερο είναι ηλεκτρικό. Η καλή λειτουργία του της μονάδας μπορεί να εξασφαλιστεί διατηρώντας μέσα στα όρια της λειτουργίας κάθε ένα από τα προαναφερθέν ρεύματα. Η μονάδα έφερε ένα αδαμάντινο ηλεκτρόδιο BDD/Si το οποίο συνίσταται, από ένα

λεπτό στρώμα διαμαντιού με πρόσμιξη βορίου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Η γεωμετρία του ηλεκτροδίου μπορεί να είναι κυκλική τετραγωνική ή και μεταβλητής γεωμετρίας σύμφωνα με τις ανάγκες τις επεξεργασίας.

Το ογκομετριμένο ηλεκτρόδιο ήταν κυκλικό πάχους 2 mm, η επιφάνεια του ήταν 70 cm², ενώ η ειδική του αντίσταση ήταν 100 mΩcm.

3.10.4.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Τα κύρια στοιχεία της μονάδας επεξεργασίας είναι η δεξαμενή με ενσωματωμένο σύστημα ψύξης, η αντλία τροφοδοσίας και το φίλτρο. Η δεξαμενή, η οποία πρέπει να είναι από αδρανή υλικό (προπυλένιο-PP), επιτρέπει να αποθηκευτεί ολόκληρος ο όγκος του ρευστού που επεξεργάζεται. Επιτρέπει επίσης την εκκένωση των αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και πρέπει να περιέχει σύστημα ψύξης ώστε να διατηρεί την θερμοκρασία του ρευστού κάτω από τους 35°C. Επιπλέον η δεξαμενή πρέπει να εξοπλίζεται και με κάποιο σύστημα αποστράγγισης. Η αντλία πρέπει και αυτή να αποτελείται κατά προτίμηση από αδρανή υλικά και να μπορεί να ανταπεξέλθει στις απαιτούμενες υδραυλικές παροχές. Τα χαρακτηριστικά της αντλίας που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Παροχή: 1200 L/hr	0,5 Hp	Hm 20/10	1 MP
0,37 Kw	230 V	2,5 A	50 Hz
3.000 rpm	Cl. F,	IP 44	12
	S1		μF/450 v

Πίνακας 3-3: Χαρακτηριστικά Αντλίας

Τέλος σημαντικό εξάρτημα είναι το φίλτρο, το οποίο αποτρέπει την εισαγωγή μεγάλων μορίων ή στερεών στοιχείων, που μπορούν να εμποδίσουν τα υδραυλικά κανάλια, στα ηλεκτροχημικά διαμερίσματα του κελιού.

Στο επόμενο σχήμα δίδεται ένα διάγραμμα ροής του συστήματος.



Σχήμα 3-6: Διάγραμμα ροής του συστήματος ηλεκτρόλυσης

Το ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται με ηλεκτρική ενέργεια από τροφοδοτικό ηλεκτρικού ρεύματος.

3.10.4.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΉ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αρχικά οκτώ λίτρα συμπυκνώματος προστέθηκαν στο δοχείο του συστήματος και αφού σταθεροποιήθηκε το σύστημα ψύξης και η ανακυκλοφορία, το ηλεκτρόδιο ενεργοποιήθηκε. Η ηλεκτρόλυση διήρκησε 30 λεπτά και στο διάστημα αυτό πάρθηκαν συνολικά 6 δείγματα στα οποία μετρήθηκε το DOC. Η μέγιστη ένταση του ρεύματος του ηλεκτροδίου ήταν 3,6 Α. Αυτό συνέβη λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας του συμπυκνώματος (5,8 μS/cm) Στη συνέχεια το πείραμα επαναλήφθηκε ακόμη μία φορά με τη διαφορά ότι στο δοχείο του συστήματος μαζί με τα 8 λίτρα συμπυκνώματος προστέθηκαν 5 mL πυκνού θειικού οξέος με σκοπό να αυξηθεί η αγωγιμότητα του δείγματος έτσι ώστε να ανέβει η ένταση. Αυτή τη φορά, με αγωγιμότητα 12,2 μS/cm, η ένταση έφτασε τα 17,8 Α.



Εικόνα 3: Σύστημα ηλεκτρόλυσης. Διακρίνεται η δεξαμενή προσθήκης του δείγματος, το ηλεκτρολυτικό κελί και η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος.

3.10.4.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Για τη φωτοκατάλυση χρησιμοποιήθηκε μία εργαστηριακή διάταξη (Εικόνα 2). Τοποθετήθηκαν 350 mL συμπυκνώματος μαζί με μία δόση καταλύτη (TiO₂). Γινόταν ανάδευση, αερισμός και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία UVA. Πριν την έκθεση σε ακτινοβολία και ουσιαστικά την εκκίνηση της φωτοκατάλυσης γινόταν ανάδευση για 30 λεπτά στο διάλυμα συμπυκνώματος και καταλύτη προκειμένου να κορεστεί προσροφητικά ο καταλύτης Το πείραμα επαναλήφθηκε για δύο φορές με δύο διαφορετικές δόσεις καταλύτη (0,5 και 1 g/L).

Η διάρκεια του πειράματος ήταν μία ώρα και γινόταν δειγματοληψία κάθε δέκα λεπτά. Στα δείγματα μετρήθηκε το DOC, αφού διηθήθηκαν με 0,45 μm για την απομάκρυνση πιθανόν σωματιδίων του καταλύτη.

Στη συνέχεια επαναλήφτηκε το πείραμα, και για τις δύο επιλεγμένες δόσεις σε απόλυτο σκοτάδι για να διερευνηθεί το ποσοστό της απομάκρυνσης που οφείλεται σε τοίχων προσρόφηση ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα επιφανειακά στρώματα των προσροφημένων ουσιών έρχονται σε επαφή με το φώς με αποτέλεσμα να οξειδώνονται. Το ποσοστό αυτών είναι μικρό και δύσκολα προσεγγίσιμο. Στους υπολογισμούς μας δεν λαμβάνεται υπόψιν.



Εικόνα 4: Εργαστηριακή διάταξη φωτοκατάλυσης

3.10.4.5. ΣΟΝΟΛΥΣΗ

Για τα πειράματα της σονόλυσης χρησιμοποιήθηκε μία συσκευή 'Labplant' τύπου 'Ultrasound 250', (Εικόνα 5) και λειτουργεί στα 80 Hz με μέγιστη ισχύ τα 150 watt. Στο δοχείο εφαρμογής των υπερήχων προστέθηκαν 100 mL συμπυκνώματος και ακολούθησε σονόλυση στα 135 watt. Το πείραμα επαναλήφθηκε για ισχύ 68 watt. Η διάρκεια του πειράματος ήταν μια ώρα, και γινόταν δειγματοληψία κάθε δέκα λεπτά. Στα δείγματα μετρήθηκε DOC.



Εικόνα 5: Εργαστηριακή διάταξη σονόλυσης

3.11. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

3.11.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Κατά την προσθήκη των φαρμακευτικών ουσιών στο σύστημα δύο διεργασίες λαμβάνουν χώρα. Η προσρόφηση στη βιομάζα και η βιοαποδόμηση. Οι ουσίες που αναλύονται είναι πολύ μικρότερες από τους πόρους της μεμβράνης (το μέσο μοριακό τους βάρος είναι 200), ως εκ τούτου δεν λαμβάνει χώρα καμία διήθηση. Είναι λοιπόν λογικό ότι από την ποσότητα που θα απομακρύνεται από το σύστημα, ένα ποσοστό θα βιοαποδομείται και το υπόλοιπο θα προσροφάται στα στερεά.

Η προσέγγιση μας στον υπολογισμό αυτών των ποσοστών είναι η εκκίνηση μιας εργαστηριακής πειραματικής προσρόφησης των ουσιών. Με αυτό τον τρόπο θα υπολογιστεί με ακρίβεια η προσροφημένη ποσότητα της κάθε ουσίας και τελικά, μέσω του συνόλου του ισοζυγίου θα υπολογιστεί η βιοαποδόμηση.

Τα πειράματα διήρκησαν 40 μέρες και (δειγματοληψία κάθε 5 μέρες εκροής).

3.11.2. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ-ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-5, μια τρίτη περισταλτική αντλία προστέθηκε στο σύστημα μας με σκοπό την συνεχή προσθήκη τεχνητού λύματος με τις φαρμακευτικές ουσίες στο σύστημα. Αφού έγιναν υπολογισμοί με ισοζύγια μάζας, καθορίστηκε η παροχή του τεχνητού λύματος και η συγκέντρωση της κάθε ουσίας σε αυτό. Οι συγκεντρώσεις του τεχνητού λύματος ήταν 200 μg/L για τις οιστραδιόλες και το triclosan και 1000 μg/L για την carbamazepine και το chlofibric acid.

Μία δεξαμενή όγκου 56 L εγκαταστάθηκε στο σύστημα μαζί με την περισταλτική αντλία. Βάση της επιθυμητής παροχής έγινε διαστασιολόγιση στο σωληνάκι της περισταλτικής καθώς και στις στροφές ανά λεπτό αυτής. Αφού έγινε η μετατροπή του συστήματος, έγιναν αναλύσεις σε δείγματα εκροής για τις πέντε επιλεγμένες φαρμακευτικές ουσίες. Ακόμη ορίσαμε την παροχή του τεχνητού λύματος στο 1,5 mL/min (2,16 L/d).

3.11.3. XHMIKH KINHTIKH

Στην χημική κινητική χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από το σύστημα MBR ως προσροφητικό μέσο. Αφού αφαιρέθηκε τελείως η υγρασία σε κλίβανο ξήρανσης (105 °C), ζυγίστηκε με ακρίβεια η κάθε δόση και τοποθετήθηκε σε μια κωνική φιάλη (Erlenmeyer flask) όγκου 0,25 L πλήρως αποστειρωμένη. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,2 L αποστειρωμένο απιονισμένο νερό σε κάθε κωνική φιάλη. Η επιλεγμένη δόση της αποξηραμένης βιομάζας ήταν 1 g/L. Τέλος προστέθηκε το διάλυμα με τις φαρμακευτικές ουσίες. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχτηκαν να χρησιμοποιηθούν στη προσρόφηση ήταν 10 ppb για triclosan, 17-β-estradiol, 17-α-ethinyl estradiol, και 25 ppb για clofibric acid και carbamazepine.

Οι πέντε κωνικές φιάλες σφραγίστηκαν αεροστεγώς με παραφίλμ και τοποθετήθηκαν σε περιστροφική τράπεζα όπου αναδεύονταν στις 180 rpm. Προστέθηκε φύλλο αλουμινόχαρτου γύρω από τις φιάλες για να παραμείνουν τα διαλύματα στο σκοτάδι. Η ανάδευση διήρκησε ένα εικοσιτετράωρο. Δειγματοληψία έγινε στις 1, 2, 6, 24 και 48 ώρες. Τα συνολικά πέντε δείγματα που πάρθηκαν μετρήθηκαν σε αέριο χρωματογράφο με τη μέθοδο solid micro phase extraction (SMPE) για τις φαρμακευτικές ουσίες που επιλέχτηκαν να αναλυθούν.

3.11.4. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Στην προσρόφηση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε λάσπη από το σύστημα MBR ως προσροφητικό μέσο. Αφού αφαιρέθηκε τελείως η υγρασία σε κλίβανο ξήρανσης (105 °C), ζυγίστηκε με ακρίβεια η κάθε δόση και τοποθετήθηκε σε μια κωνική φιάλη (Erlenmeyer flask) όγκου 0,25 L. Οι επιλεγμένες δόσεις της αποξηραμένης βιομάζας ήταν: 0,5, 1, 2, 3, και 5 g/L. Τέλος προστέθηκε το διάλυμα με τις φαρμακευτικές ουσίες. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχτηκαν να χρησιμοποιηθούν στη προσρόφηση ήταν 10 ppb για triclosan, 17-β-estradiol, 17-α-ethinyl estradiol, και 25 ppb για clofibric acid και carbamazepine.

Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,2 L αποστειρωμένο απιονισμένο νερό σε κάθε κωνική φιάλη. Οι πέντε κωνικές φιάλες σφραγίστηκαν αεροστεγώς με παραφίλμ και τοποθετήθηκαν σε περιστροφική τράπεζα όπου αναδεύονταν στις 180 rpm. Η ανάδευση διήρκησε ένα εικοσιτετράωρο. Μετά τη συμπλήρωση του εικοσιτετράωρου

έγινε δειγματοληψία και από τις πέντε φιάλες. Τα πέντε δείγματα που πάρθηκαν μετρήθηκαν σε αέριο χρωματογράφο με τη μέθοδο SMPE για τις φαρμακευτικές ουσίες που επιλέχτηκαν να αναλυθούν.

3.11.5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ

Μετά ο πέρας του τελευταίου πειράματος το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης με τη δόση του 1g/L διηθήθηκε πλήρως. Τα στερεά που διαχωρίστηκαν προστέθηκαν σε νέα φιάλη με καθαρό απιονισμένο νερό (0,2 L) και επανατοποθετήθηκαν στην τράπεζα δόνησης, στις ίδιες στροφές, όπου παρέμειναν 6 ώρες. Στο τέλος της διαδικασίας, και μετά από διήθηση, ένα δείγμα μετρήθηκε για πιθανές εκροφημένες ουσίες.

3.12. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.12.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- 10 μg/mL Triclosan, του οίκου Dr. Ehrenstorfer (Germany).
- NaCl, του οίκου Merck (Germany).
- Θειικό οξύ, του οίκου Riedel-De Haën (Germany).
- Ακετόνη, Pestanal, του οίκου Fluka.
- Ακετονιτρίλιο, for liquid chromatography, του οίκου Merck.
- 100 μg/mL Estrone, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- 100 μ g/mL 17- β -Estradiol, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- 100 μg/mL 17-α-Ethinyl estradiol, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- Clofibric acid, του οίκου Sigma Aldrich (Germany).
- Multi-element standard solution III no: 70004 του οίκου Fluka.
- Multi-element standard solution IV no: 70006 του οίκου Fluka.
- Palladium matrix modifier no: 76040 του οίκου Fluka.
- Magnesium matrix modifier no: 42,889-2 του οίκου Aldrich.

3.12.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Σε όλα τα δείγματα για λόγους συντήρησης προστέθηκε 0,1 mL από HCl 2N.

Η μέτρηση της θολότητας σε όλα τα δείγματα έγινε με θολόμετρο της Lovibond εύρους 0,01- 999 NTU. Εικοσιπέντε mL διαλύματος προσθέτονταν μέσα στο όργανο σε κυλινδρικό διαφανές φιαλίδιο. Το όργανο μηδενιζόταν με blank της κατασκευάστριας εταιρείας.

Το DOC μετρήθηκε με όργανο της εταιρείας Shimadzu, τύπου 5000A TOC. Το όργανο ήταν βαθμονομημένο από την εταιρεία για διάφορα εύρη συγκεντρώσεων. Το εύρος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0-15 ppm. Το όργανο ήταν ευαίσθητο σε στερεά και σε όξινα διαλύματα. Τα δείγματα από την είσοδο στο σύστημα μας λόγω υψηλού ποσοστού σε στερεά διηθήθηκαν με μεμβράνη 0,45 μm. Ουσιαστικά λοιπόν η ποσότητα που μετρήθηκε ήταν το DOC. Στα δείγματα της εκροής δεν έγινε διήθηση μιας και η μεμβράνη του συστήματος μας είναι πολύ μικρότερη από 0,45 μm.

Το COD μετρήθηκε με τρία διαφορετικά κίτ της Merck. Η εκροή μετρήθηκε με κίτ 4-40 mg/L και 10-150 mg/L, ενώ η εισροή με κίτ εύρους 25-1500 mg/L. Η αναλυτική μέθοδος είναι βασισμένη στην στάνταρ μέθοδο 5220D (APHA, 1992). Τα αποτελέσματα δόθηκαν μέσω φασματοφωτομετρικής ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu, τύπου UV-1202.

Τα ολικό άζωτο (TN) μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το κίτ της εταιρείας Merck εύρους 0.5-15 mg/L. Με αραίωση 1/10 σε όλα τα δείγματα το εύρος έγινε 5-150 mg/L. Η αναλυτικές μέθοδοι αυτής της ανάλυσης είναι οι ISO 11905-1 για τη χώνευση και η μέθοδος ISO 7890/1 για τον καθορισμό του αζώτου (APHA, 1992). Τα αποτελέσματα δόθηκαν μέσω φασματοφωτομετρικής ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu, τύπου UV-1202.

Ο ολικός φώσφορος (TP) των δειγμάτων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 4500P-B για τη χώνευση, και η 4500P-E για τον καθορισμό του φώσφορου. (APHA, 1992). Το εύρος μέτρησης ήταν 0,25-5 mg/L. Τα αποτελέσματα δόθηκαν μέσω φασματοφωτομετρικής ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu, τύπου UV-1202. Η σχετική καμπύλη αναφοράς δίδεται στο Παράρτημα.

Τα ολικά στερεά (TSS) μετρήθηκαν εργαστηριακά με φίλτρα από glass-fiber τύπου A/E 47mm, της εταιρείας Pall Europe. Η αναλυτική μέθοδος αυτής της ανάλυσης είναι η 2540D (APHA, 1992).

Για τις μετρήσεις των ολικών και κοπρανωδών παθογόνων εφαρμόστηκε η στάνταρ

αναλυτική μέθοδος 9222Β (ΑΡΗΑ, 1992).

To UV₂₅₄ μετρήθηκε με το φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu, τύπου UV-1202, αφού το δείγμα της εισροής διηθήθηκε στα 0,45 μm.

3.12.3. ВАРЕА МЕТАЛЛА

Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων έγινε χώνευση με 'βασιλικό ύδωρ' στα δείγματα της εισροής και της ιλύος. Ουσιαστικά έγινε χώνευση με προσθήκη 2 mL 8N HNO₃ και 10 mL 6N HCL σε δείγμα 200 mL και ακολούθησε αργός βρασμός μέχρι να γίνει το δείγμα 20 mL και συμπληρώθηκε στα 100 mL με απιονισμένο νερό. Στα δείγματα της εκροής του συστήματος δεν χρειάστηκε να γίνει χώνευση λόγω των πρακτικά μηδενικών στερεών. Τα δείγματα στη συνέχεια αναλύθηκαν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων. Το όριο ανίχνευσης ήταν 1 μg/L. Τα μέταλλα που μετρήθηκαν ήταν Ni, Pb, Cr, Cu, Zn, και Cd. Η αναλυτική συσκευή ήταν της εταιρείας Αnalytic Jena AAS 6 Vario και έφερε φακούς της Carl-Zeiss. Όλες οι αναλυτικές συνθήκες καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης αναφέρονται στο Παράρτημα αυτής της διατριβής.

3.12.4. SOLID PHASE MICRO EXTRACTION (SPME)

Η μέτρηση των φαρμακευτικών ουσιών έγινε με τη μέθοδο SPME. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευαζόταν με κατάλληλη αραίωση από τα έτοιμα διαλύματα (stock). Οι αραιώσεις των προτύπων διαλυμάτων των clofibric acid και carbamazepine γινόταν σε μεθανόλη. Οι αραιώσεις των estrone, 17-β-estradiol και 17-α-ethinyl estradiol γινόταν σε ακετονιτρίλιο και οι αραιώσεις των galaxolide, γινόταν σε κυκλοεξάνιο. Τα stock διαλύματα και όλα τα πρότυπα διαλύματα φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4°C μέχρι την ημερομηνία λήξης τους.

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Η αναλυτική στήλη ήταν DB-5MS+DG, 30 m + 10 m Duragard, 0,25 mm I.D., 0,25 μm film thickness (J & W Scientific). Η ροή του φέροντος αερίου (ήλιο) ήταν 1 mL/min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον αέριο χρωματογράφο ήταν από τους 80° C στους 265° C (1 min) με 10°C/min και από τους

265°C στους 290°C (5 min) με 2°C/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα στον αέριο χρωματογράφο ήταν 290 °C και η θερμοκρασία του interface στον φασματογράφο μάζας ήταν 300 °C. Οι παράμετροι της εκχύλισης που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.4 (Αντωνίου, 2007).

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης, τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου, η επαναληψιμότητα και οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από ανεπεξέργαστο απόβλητο, πρωτοβάθμια εκροή και δευτεροβάθμια εκροή. Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν τόσο για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης όσο και την εύρεση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της μεθόδου, γινόταν τουλάχιστον τρεις επαναλήψεις για κάθε παράμετρο.

	85 μm PA, 100 μm PDMS, 70 μm CW/DVB, 65
Ίνα	µт PDMS/DVB, 85 µт CAR/PDMS, кал 50/30
	μm DVB/CAR/PDMS
Όγκος δείγματος	10-100 mL
Θερμοκρασία εκχύλισης	20-80 °C
Χρόνος εκχύλισης	5-120 min
Θερμοκρασία εισαγωγέα του αέριου	230-290 °C
χρωματογράφου	
Ανάδευση	0 - 700 rpm
NaCl	0-25 % w/v
pH	3-10
Χρόνος εκρόφησης	0,5-10 min στους 290 °C
Μήκος ίνας στον εισαγωγέα του αέριου	2-4,5 cm
χρωματογράφου	
Είδος οργανικού διαλύτη	30 μL μεθανόλης, 30 μL κυκλοεξανίου και 30
	μL ακετονιτριλίου
	 σε ογκομετρική φιάλη, ανάδευση και στη
	συνέχεια μεταφορά τους στο δοχείο της
Τρόπος παρασκευής των προτύπων διαλυμάτων	SPME για ανάλυση
	 στο δοχείο της SPME για ανάλυση και
	ανάδευση με vortex για 1 min
	 στο δοχείο της SPME για ανάλυση και
	ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 1
	min

Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε ο MIC πίνακας που προκύπτει από τα κύρια και δευτερεύοντα θραύσματα των ουσιών με βάση τα φάσματα μάζας τους. Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών στα δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος των πρότυπων ευθειών (calibration curve method). Γινόταν κατάλληλες αραιώσεις των stock διαλυμάτων και στη συνέχεια ακολουθούνταν η διαδικασία της SPME. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευαζόταν ακριβώς πριν την κατασκευή κάθε ευθείας βαθμονόμησης. Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης σε ανιχνεύσιμο εύρος συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα εμβαδά των κορυφών κάθε ουσίας (Αντωνίου, 2007).

Η διαδικασία της SPME για την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων ήταν η εξής:

Σε δοχείο 14 mL (Supelco) το οποίο έκλεινε με βιδωτό καπάκι με septum από PTFEsilicon προστίθενταν 2,3 g NaCl, μαγνητική ράβδος ανάδευσης από PTFE και 10 mL υπερκάθαρου νερού. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη 30 μL προτύπων διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων. Το δοχείο τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο στους 50°C. Η ίνα βυθιζόταν στο δείγμα για 60 min, ενώ το δείγμα αναδευόταν με 530 rpm. Στη συνέχεια, η ίνα επανατραβιόταν στη σύριγγα και η σύριγγα εισαγόταν στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για 10 min στους 290 °C. Η ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε και για την ανάλυση δειγμάτων. Η διαφορά ήταν η εξής: αντί για υπερκάθαρο νερό χρησιμοποιούταν το αντίστοιχο δείγμα και η ίνα εισαγόταν στο δείγμα (Αντωνίου, 2007).

Συνολικά οι βέλτιστες συνθήκες στον αέριο χρωματογράφο (GC/MS) καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες για τη διαδικασία της SPME που προέκυψαν μετά από τα κατάλληλα πειράματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-5. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου φαίνονται στον Πίνακα 3-6.

Συνθήκες GC/MS				
Φέρον αέριο	Ήλιο, 1mL/min			
Split mode	Splitless			
Χρωματογραφική στήλη	DB-5MS+DG. $30m + 10m$ Duragard,			
	0,25 mm εσ.διάμετρο, 0,25 μm πάχος			
	στοιβάδας			
Θερμοκρασία Εισαγωγέα	290 °C			
Θερμοκρασία Interface	300 °C			
Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα φούρνου	80°C,			
	με 10°C/min στους 265°C για 1 min,			
	με 2°C/min στους 290°C για 5min			
Ionization mode	Electron impact (EI) 70eV			
Δυναμικό ανιχνευτή MS	1,4 KV			
Σάρωση	45-300Amu με ρυθμό 0,5 scan/sec			
Solvent delay	2 min			
Software	GC-MS Solution			
Συνθήκες SPME				
Μέθοδος SPME	direct-SPME			
Ίνα	85 µm PA			
Όγκος δείγματος	10 mL			

Πίνακας 3-5: Βέλτιστες συνθήκες του GC/MS και της SPME

pH	3	
NaCl	2,3 g	
Ανάδευση	530 rpm	
Χρόνος εκχύλισης	60 min	
Θερμοκρασία εκχύλισης	50°C	
Χρόνος εκρόφησης	10 min	

Πίνακας 3-6: Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

ΈΝΩΣΗ	Χρόνος Συγκράτησης (min)	Γραμμική Περιοχή (μg/L)	R^2	RSD %	LOD* (µg/L)
Triclosan	17,0	0,5-25	0,997	14,3	0,15
Carbamazepine	19,5	2,5-500	0,999	16,6	0,75
Estrone	22,9	0,5-500	0,999	6,0	0,15
$17-\beta$ -estradiol	23,2	0,5-100	0,998	2,3	0,15
17- α -ethinyl estradiol	24,2	0,5-500	0,998	1,2	0,15

*Limit of detection (όριο ανίχνευσης)

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ

4.1. ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ

4.1.1. DOC

Τα αποτελέσματα από τα δείγματα που μετρήθηκε το DOC και το COD συγκεντρώνονται στο επόμενο σχήμα σε συνάρτηση με τις ημέρες λειτουργίας του συστήματος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η παράμετρος αυτή (των ημερών λειτουργίας) είναι πλασματική μιας και όπως περιγράφεται στο 2° κεφάλαιο, η λειτουργία του συστήματος ήταν διαλείπουσα (batch). Επομένως κάθε ημέρα όπου γινόταν δειγματοληψία στο σύστημα γινόταν από την αρχή προετοιμασία λειτουργίας επεξεργασία και δειγματοληψία. Η παράμετρος λοιπόν των ημερών λειτουργίας για αυτό το κομμάτι των αποτελεσμάτων (διήθηση εκροής), είναι ουσιαστικά ένδειξη των επαναλήψεων του πιλοτικού προγράμματος.



Σχήμα 4-1: DOC και COD στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος

Τα αποτελέσματα του DOC εμφανίζουν μια μέση απομάκρυνση της τάξης του 25%, με μέγιστη τιμή το 33,8% και ελάχιστη το 3,5%. Εφόσον τα δείγματα φιλτράρονταν με εργαστηριακή μεμβράνη 0,45 μm, τα αποτελέσματα υποδηλώνουν μία σημαντική απομάκρυνση οργανικής ύλης σε μορφή μικροκολλοειδών. Τα κολλοειδή αυτά είχαν μέγεθος από 0,45 μm (μέγεθος πόρου εργαστηριακή μεμβράνης) μέχρι 0,04 μm (μέγεθος πόρου μεμβράνης υπερδιήθησης).

Αναφορικά με τις τιμές του COD παρατηρείται μία μέση απομάκρυνση της τάξης του 19% με μέγιστη τιμή 40,4% και ελάχιστη 4,6%. Η απομάκρυνση του COD έλαβε χώρο λόγω της απομάκρυνσης της σωματιδιακής οργανικής ύλης από τη μεμβράνη υπερδιήθησης.

4.1.2. *ΘОЛОТНТА*

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές της θολότητας της εισροής και της εκροής του συστήματος.



Σχήμα 4-2: Θολότητα στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος κατά την λειτουργία ως σύστημα διήθησης εκροής

Οι τιμές της θολότητας στην εισροή κυμαινόταν από 0,24 έως 13,9 NTU ενώ στην εκροή ήταν από 0,025-0,75 NTU. Η συνολική μέση απομάκρυνση της θολότητας ήταν 89,6%. Παρατηρείται ότι οι τιμές της εκροής ήταν ανεξάρτητες από αυτές της εισροής. Η ποιότητα της εκροής ήταν σταθερή ακόμα και στην περίπτωση που η θολότητα της εισροής διπλασιαζόταν.

4.1.3. ΠΑΘΟΓΟΝΑ ΜΙΚΡΟΒΙΑ

Στην φάση της διήθησης εκροής έγιναν μικροβιολογικές αναλύσεις αναφορικά με τα ολικά και τα κοπρανώδη κολοβακτηρίδια. Η εισροή του συστήματος ήταν αχλωρίωτη εκροή του βιολογικού σταθμού του Ρεθύμνου με υψηλή περιεκτικότητα σε

κολοβακτηρίδια. Στον επόμενο πίνακα εμφανίζονται οι μέσες τιμές (CFU/100ml) και οι μέσες απομακρύνσεις αυτών.

Παρατηρούμε ότι η απομακρύνσεις είναι πολύ υψηλές (>99,94%). Οι μικροοργανισμοί είναι μεγαλύτεροι από τους πόρους της μεμβράνης με αποτέλεσμα να διηθούνται. Ιοί με μολυσματικό χαρακτήρα δεν μπορούν να διηθηθούν από τη μεμβράνη λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους. Οι ιοί όμως έχουν ελάχιστη βιωσιμότητα εάν δεν προσκολληθούν σε ξενιστή. Βρίσκονται κυρίως σε συσσωματώματα οργανικών στερεών και προσκολλημένα σε ξενιστές (κύτταρα και άλλους μικροοργανισμούς). Οι ξενιστές αυτοί και τα οργανικά συσσωματώματα διηθούνται από τη μεμβράνη υπερδιήθησης αφήνοντας ελάχιστες πιθανότητες εμφάνισης ιών στην εκροή του συστήματος.

Πίνακας 4-1: Μέσες τιμές και μέσες απομακρύνσεις των ολικών και κοπρανώδη κολοβακτηριδίων, κατά τη διάταξη του συστήματος ως διήθηση εκροής.

	Ολικά κολα	οβακτηρίδια	Κοπρανώδη κολ	λοβακτηρίδια
	Μέση τιμή	Απομάκρυνση	Μέση τιμή	Απομάκρυνση
	CFU/100 ml	%	CFU/100 ml	%
Είσοδος	28.830		14.300	
Έξοδος	17	99,94	6	99,96

4.1.4. ВАРЕА МЕТАЛА

4.1.4.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η γενικότερη παρατήρηση των βαρέων μετάλλων ήταν ένα δύσκολο κεφάλαιο λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, με πολλές αυξομειώσεις από κάτω του ορίου ανίχνευσης (1µg/L) έως αρκετά µg/L. Αυτό συνέβαινε επειδή τα λύματα της εισροής ήταν αστικά χωρίς καθόλου βιομηχανικές απορρίψεις αποβλήτων.

Σε μερικές περιπτώσεις ένα μέταλλο μπορεί να απουσίαζε και από την είσοδο και από την έξοδο του συστήματος δυσχεραίνοντας έτσι την προσέγγιση της συμπεριφοράς του. Οι συγκεντρώσεις στην εκροή ήταν ακόμη χαμηλότερες και στις περισσότερες περιπτώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων κατά τη φάση της διήθησης εκροής συνέβαινε λόγω της διήθησης της σωματιδιακής μορφής τους.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά το εύρος συγκεντρώσεων των

βαρέων μετάλλων στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος. Φαίνεται ότι σε όλα τα μέταλλα εκτός του χρωμίου, οι συγκεντρώσεις κινήθηκαν από κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 μg/L) μέχρι 20,6 μg/L για τη περίπτωση του χρωμίου.

Πίνακας 4-2: Εύρος συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων για τη φάση της διήθησης εκροής

	Είσοδος	Έξοδος
Στοιχείο	Εύρος συγκέντρωσης	Εύρος συγκέντρωσης
	(µg/L)	(µg/L)
Pb	BDL*-7	BDL
Zn	BDL-4,2	BDL
Cu	BDL-9	BDL-2,9
Cr	5-20,6	4,3-14,9

*BDL: Κάτω από το όριο ανίχνευσης (1 μg/L)

4.1.4.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Η μέση απομάκρυνση του μολύβδου ήταν της τάξης του 88,9%. Η χαμηλότερη απομάκρυνση ήταν 4,4% και η μεγαλύτερη 99,99%. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο μόλυβδος αφαιρέθηκε τελείως με τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης. Το εξαιρετικά χαμηλό επίπεδο του Pb στο σύστημα επεξεργασίας οφείλεται στο γεγονός ότι ο βιολογικός σταθμός του Ρεθύμνου δεν δεχόταν παντοροϊκό δίκτυο αποχέτευσης.

4.1.4.3. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Ο ψευδάργυρος παρουσίασε μια μέση απομάκρυνση της τάξης του 99,99%, υψηλότερη από όλα τα υπόλοιπα μέταλλα. Οι απομακρύνσεις δεν παρουσίασαν καμία διακύμανση και παρέμειναν στην συνολική απομάκρυνση του ψευδαργύρου σε κάθε επανάληψη του πειράματος. Ένας βασικός λόγος ερμηνείας αυτών των αποτελεσμάτων ήταν το ότι στις περισσότερες μετρήσεις ο ψευδάργυρος ήταν σχεδόν μηδενικός στην εισροή και την εκροή του συστήματος μη παρέχοντας μας στοιχεία για τη συμπεριφορά του.

4.1.4.4. ΧΑΛΚΟΣ

Η μέση απομάκρυνση του χαλκού ήταν της τάξης του 71,7%. Η χαμηλότερη απομάκρυνση ήταν 12,9% και η μεγαλύτερη 99,99%. Ο χαλκός αφαιρέθηκε τελείως με τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης σε αρκετές περιπτώσεις.

4.1.4.5. XPΩMIO

Το χρώμιο παρουσίασε την χαμηλότερη μέση ποσοστιαία απομάκρυνση 12,9%. Η χαμηλότερη απομάκρυνση ήταν 2,3% και ποτέ δεν πέρασε το 23,1%. Φαίνεται καθαρά ότι το χρώμιο εμφανίζεται σε διαλυτή μορφή στο σύστημα με αποτέλεσμα να μην διηθείται καλά από τη μεμβράνη υπερδιήθησης.

4.2. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

4.2.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΥΡΕΣΗΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΟΣΗΣ

Τα εργαστηριακά αποτελέσματα εύρεσης βέλτιστης δόσης κροκιδωτικού έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα για τη θολότητα, τα TSS και DOC:

Το επόμενο διάγραμμα αφορά τη θολότητα σε συνάρτηση με τη δόση του κροκιδωτικού στο εργαστηριακό jar test για τις πέντε επαναλήψεις του πειράματος.



Σχήμα 4-3: Τιμές της θολότητας σε κάθε δόση κροκιδωτικού για κάθε μία από τις πέντε επαναλήψεις του πειράματος.

Η μέση απομάκρυνση και για τους πέντε κύκλους ήταν 44,9% για τη εφαρμογή της πρώτης δόσης και 50,5% η μέγιστη τιμή της. Από αυτά τα αποτελέσματα η βέλτιστη δόση εμφανίζεται να είναι η πρώτη (0,2 mM). Στο επόμενο διάγραμμα φαίνονται τα αποτελέσματα απομάκρυνσης των πέντε διαφορετικών δόσεων για τα TSS.



Σχήμα 4-4: Τιμές των TSS σε κάθε δόση κροκιδωτικού για κάθε μία από τις πέντε επαναλήψεις του πειράματος.

Τα αποτελέσματα συγκλίνουν με αυτά της θολότητας αναφορικά με την απομάκρυνση που δημιούργησε η εφαρμογή της πρώτης δόσης κροκιδωτικού. Η μέση απομάκρυνση της πρώτης δόσης ήταν 34,3% και της δεύτερης 54,7% επί συνολικής 97,1% για την τελευταία δόση.

Εδώ φαίνονται πολύ καλά τα αποτελέσματα για την πρώτη και τη δεύτερη δόση.

Η τελευταία παράμετρος και ουσιαστικότερη για τον καθορισμό της βέλτιστης δόσης ήταν το DOC. Στο επόμενο διάγραμμα δίδονται τα αποτελέσματα του DOC σε συνάρτηση με τις δόσεις του κροκιδωτικού και για τις πέντε επαναλήψεις του πειράματος.



Σχήμα 4-5: Τιμές του DOC σε κάθε δόση κροκιδωτικού για κάθε μία από τις πέντε επαναλήψεις του πειράματος.
Οι μέσες απομακρύνσεις για τις δύο πρώτες δόσεις ήταν 20,8% και 27,5% αντίστοιχα. Φαίνεται ότι οι απομακρύνσεις ακολουθούν ομαλή πορεία μιας και η συνολική απομάκρυνση στη μεγαλύτερη δόση κροκιδωτικού ήταν 46,5%.

Μετά την αξιοποίηση όλων των αποτελεσμάτων επιλέχτηκαν να εφαρμοστούν στην πιλοτική μονάδα οι δύο πρώτες δόσεις των 0,2 και 0,4 mM.

4.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

4.2.2.1. Equation of the matrix $\Delta O\Sigma H\Sigma 0,2 \text{ MM}$

Η πιλοτική λειτουργία του συστήματος έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Στο Σχήμα 4-6 φαίνεται το DOC και η θολότητα για τον κάθε κύκλο λειτουργίας κατά την εφαρμογή της πρώτης δόσης κροκιδωτικού (0,2 mM). Η μέση απομάκρυνση του DOC ήταν 28%. Το DOC της εισροής διακυμάνθηκε από 9,1 έως 16,2 mg/L. Οι αντίστοιχες τιμές για την εκροή ήταν από 4,9 έως 10,1 mg/L. Ο μηχανισμός της απομάκρυνσης ήταν αντίστοιχος με αυτόν που περιγράφεται παραπάνω της απομάκρυνσης κολλοειδούς οργανικής ύλης.

Η θολότητα ακολούθησε μια διαφορετική τάση κατά την οποία η μέση απομάκρυνση ήταν 97% και οι τιμές της εκροής ήταν ανεξάρτητες από αυτές της εισροής(όπως και στην προηγούμενη φάση των αποτελεσμάτων διήθησης εκροής). Οι τιμές της εισροής κινήθηκαν μεταξύ του 0,2 και του 14,3 NTU ενώ αυτές της εκροής μεταξύ 0,01 και 0,3 NTU.



Σχήμα 4-6: DOC και θολότητα στην εισροή και την εκροή της μεμβράνης υπερδιήθησης σε συνάρτηση με τον κάθε κύκλο λειτουργίας κατά την εφαρμογή της δόσης 0,2 mM στο σύστημα

Αναφορικά με τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων, οι συγκεντρώσεις τους δίδονται αναλυτικά στο επόμενο διάγραμμα. Γενικότερα οι τιμές των βαρέων μετάλλων σε αυτή τη φάση των πειραμάτων ήταν αισθητά μεγαλύτερες από τη φάση της απλής διήθησης εκροής.

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση για τον μόλυβδο ήταν 12,4%, η χαμηλότερη κατά τη φάση εφαρμογής της μικρής δόσης κροκιδωτικού. Οι απομακρύνσεις των υπολοίπων μετάλλων ήταν πολύ μεγαλύτερες, με μεγαλύτερη αυτή του χαλκού με 72,2%. Ακολουθούν το χρώμιο και ο ψευδάργυρος με 65,5% και 58,2% αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις ήταν μεγαλύτερες από την προηγούμενη πειραματική φάση. Πιο συγκεκριμένα, ο ψευδάργυρος όπου ήταν σπάνια υπαρκτός στην είσοδο της μεμβράνης παρουσιάζει τώρα ένα εύρος συγκέντρωσης από 16,6 έως 119,4 μg/L. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην παροχή με το μεγαλύτερο εύρος ήταν του χρωμίου με τιμές που κυμάνθηκαν από 2,3 έως 257,5 μg/L. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου ήταν στα ίδια επίπεδα με τις προηγούμενες μετρήσεις (3,6-10,6 μg/L). Χαλκός δεν βρέθηκε σε μερικές μετρήσεις της εισροής αλλά έφτασε τιμές μέχρι 24 μg/L.

	Είσοδος	Έξοδος
Στοιχείο	Εύρος συγκέντρωσης	Εύρος συγκέντρωσης
	(µg/L)	(µg/L)
Pb	3,6-10,6	3,2-9,7
Zn	16,6-119,4	BDL*-50,9
Cu	BDL-24	BDL-14,5
Cr	2,3-257,5	BDL-90

Πίνακας 4-3: Εύρος τιμών των βαρέων μετάλλων κατά την εφαρμογή της δόσης κροκιδωτικού 0,2 mM κατά την πειραματική φάση συνδυασμού κροκίδωσης και διήθησης εκροής

*BDL: Κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 μg/L)

4.2.2.2. Eqapmogh the source 0,4 MM

Στο Σχήμα 4-7 εμφανίζονται τα αποτελέσματα του DOC και της θολότητας σε συνάρτηση με τους κύκλους λειτουργίας για την δεύτερη δόση κροκιδωτικού (0,4 mM).



Σχήμα 4-7: DOC και θολότητα στην εισροή και την εκροή της μεμβράνης υπερδιήθησης σε συνάρτηση με τον κάθε κύκλο λειτουργίας κατά την εφαρμογή της δόσης 0,4 mM στο σύστημα

Τα αποτελέσματα ήταν παραπλήσια με αυτά της εφαρμογής της μικρότερης δόσης. Η συνολική απομάκρυνση του DOC ήταν 27,6% με τιμές που κυμάνθηκαν από 7,8 έως 10 mg/L για την εισροή και 5-9,4 για την εκροή.

Η θολότητα εμφάνισε μια συνολική απομάκρυνση της τάξης του 97,5% με τις τιμές της εισροής να κυμαίνονται από 1,3 έως 13,9 NTU και τις τιμές της εκροής να κυμαίνονται από 0,01 έως 0,04 NTU.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται το εύρος τιμών των βαρέων μετάλλων κατά την εφαρμογή της δόσης κροκιδωτικού 0,4 mM. Οι τιμές ήταν πολύ παραπλήσιες αυτών στη φάση εφαρμογής της προηγούμενης δόσης κροκιδωτικού, με αντίστοιχες τάσεις. Η χαμηλότερη μέση ποσοστιαία απομάκρυνση παρατηρείται από τον ψευδάργυρο ίση με 21,7%. Ο ψευδάργυρος ήταν παρών σε όλες τις μετρήσεις της εισροής στο σύστημα με συγκεντρώσεις από 19-49,3 μg/L. Οι απομακρύνσεις των υπολοίπων μετάλλων ήταν αρκετά μεγαλύτερες και κινήθηκαν στα ίδια επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα η μεγαλύτερη απομάκρυνση ήταν για το χαλκό με 59,3%, ενώ παρόμοιες τιμές είχαμε για το μόλυβδου εξακολούθησαν να είναι πολύ χαμηλές, με πολύ παραπλήσιες τιμές με παραπάνω από 2,7-10,1 μg/L. Ο χαλκός διακυμάνθηκε από κάτω του ορίου ανίχνευσης μέχρι 37,2 μg/L, ενώ το χρώμιο εξακολούθησε να έχει το μεγαλύτερο εύρος τιμών και την υψηλότερη συγκέντρωση με τιμές 2,4 έως 145,4 μg/L.

	Είσοδος	Έξοδος
Στοιχείο	Εύρος συγκέντρωσης	Εύρος συγκέντρωσης
	(µg/L)	(µg/L)
Pb	2,7-10,1	BDL*-4,4
Zn	19-49,3	1,5-43,8
Cu	BDL-37,2	BDL-13,7
Cr	2,4-145,4	BDL-70,1

Πίνακας 4-4: Εύρος τιμών των βαρέων μετάλλων κατά την εφαρμογή της δόσης κροκιδωτικού 0.4 mM κατά την πειραματική φάση συνδυασμού κροκίδωσης και διήθησης εκροής

*BDL: Kátw tou oríou anicneustry $(1 \ \mu g/L)$

4.2.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ

Παρατηρούμε ότι ο διπλασιασμός της δόσης κροκιδωτικού από 0,2 σε 0,4 mM επιφέρει την ίδια απομάκρυνση για το DOC και βελτίωση των αποτελεσμάτων για τη θολότητα (από 90% σε 97,5%). Έτσι καθίσταται βέλτιστες δόσεις του συστήματος. Εάν συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του DOC και της θολότητας από της περιπτώσεις εφαρμογής κροκιδωτικού με τα πειράματα απλής διήθησης εκροής παρατηρούμε ελάχιστες διαφορές (25% με 27% απομάκρυνση του DOC, 90 με 97,5% απομάκρυνση της θολότητας). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στο ότι το κροκιδωτικό απομακρύνει κλάσμα κολλοειδούς οργανικής ύλης με μέγεθος μεγαλύτερο από 0,04 μm σε ένα σημαντικό βαθμό.

Οι απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων ήταν γενικά υψηλές σε όλες τις μέχρι τώρα πειραματικές φάσεις.

Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι η απόλυτη σύγκριση στην απόδοση της απομάκρυνσης κατά τους τρείς τελευταίους πειραματικούς κύκλους (χωρίς κροκιδωτικό, με μικρή δόση κροκιδωτικού και με μεγάλη δόση κροκιδωτικού) δεν είναι εφικτή για δύο λόγους:

- Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην είσοδο του συστήματος ήταν πολύ χαμηλές (συνήθως κάτω από 200 μg/L). Σε αυτά τα επίπεδα το κροκιδωτικό μπορεί να έχει χαμηλή απόδοση, ειδικά εάν μια ποσότητα των μετάλλων βρίσκεται σε διαλυτή μορφή (ιοντική ή μορφή συμπλόκου).
- Δεν είναι γνωστό το κλάσμα των βαρέων μετάλλων, που βρίσκεται σε κολλοειδή μορφή. Εφόσον το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης ήταν πολύ μικρό (0,04 μm) κολλοειδή σωματίδια μεγαλύτερα από τους πόρους μπορεί να απομακρύνονται.

Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ξεκάθαρα ότι ένα σημαντικό μέρος των

βαρέων μετάλλων μπορεί να απομακρυνθεί με την υπερδιήθηση.

4.3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΚΟΝΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ (PAC)

4.3.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.3.1.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΟΣΗΣ

Τα εργαστηριακά πειράματα προσρόφησης έδωσαν αποτελέσματα που φαίνονται στο επόμενο διάγραμμα. Στο Σχήμα 4-8 δίνονται οι τιμές του DOC και της θολότητας που κατεγράφησαν σε συνάρτηση με την εκάστοτε δόση PAC.



Σχήμα 4-8: DOC και θολότητα σε συνάρτηση με τη δόση του PAC στα εργαστηριακά πειράματα καθορισμού βέλτιστης δόσης.

Η δόση 2,5 g/L ήταν αυτή που επέφερε την τιμή 3 mg/L για το DOC και 0,88 NTU για θολότητα. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις ήταν 59,2% και 93% για DOC και θολότητα αντίστοιχα. Βέλτιστη δόση καθορίζεται η 2,5 g/L. Μία δεύτερη δόση διπλάσια (5 g/L) της πρώτης επιλέχτηκε να δοκιμαστεί σε πιλοτικό επίπεδο.

Μετά τον καθορισμό της βέλτιστης δόσης ακολούθησε εργαστηριακό test κινητικής της προσρόφησης.

4.3.1.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Στο Σχήμα 4-9 φαίνεται η κινητική της προσρόφησης για τις δύο δόσεις που

επιλέχτηκαν να δοκιμαστούν στην πιλοτική μονάδα. Ουσιαστικά φαίνονται οι τιμές C/Co ως προς το χρόνο.

Παρατηρούμε ότι και για τις δύο δόσεις η προσρόφηση προχωρά πολύ γρήγορα φτάνοντας σε ισορροπία σε μόλις μία ώρα.



Σχήμα 4-9: Κινητική της προσρόφησης για τις δύο δόσεις που επιλέχτηκαν να δοκιμαστούν στην πιλοτική μονάδα.

Μετά τον καθορισμό της βέλτιστης δόσης PAC και της κινητικής της προσρόφησης ξεκίνησαν τα πιλοτικά πειράματα.

4.3.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η γενική συμπεριφορά του συστήματος δεν ήταν σταθερή μιας και παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης. Στο Σχήμα 4-10 που ακολουθεί φαίνεται η διαμεμβρανική πίεση καταγεγραμμένη σε συνάρτηση με το χρόνο. Παρατηρούμε ότι η πίεση ακολούθησε μια κλιμακωτή αύξηση φτάνοντας τα 10,1 psi μετά από πέντε ώρες λειτουργίας. Στο σημείο αυτό έγινε διακοπή της διήθησης και μια παρατεταμένη αντίστροφη πλύση (30 λεπτών) η πίεση έπεσε περίπου στα 3 psi. Το πείραμα συνεχίστηκε και η διαμεμβρανική πίεση, όπως φαίνεται στο ίδιο διάγραμμα, συνέχισε να ανεβαίνει.

Πρέπει να πούμε ότι η μέγιστη πίεση λειτουργίας από την κατασκευάστρια εταιρία δίνεται στα 7,1 psi. Εφόσον λοιπόν οι τιμές που θα παρουσίαζε η διαμεμβρανική πίεση κατά τη συνέχιση των πειραμάτων ήταν μεγαλύτερες από τη μέγιστη επιτρεπόμενη, το πείραμα διεκόπη μετά από 8 ώρες λειτουργίας. Υπό τα υφιστάμενα

αποτελέσματα για το την πρώτη δόση του PAC, επιλέχτηκε να μην γίνει εφαρμογή την μεγαλύτερης δόσης (5 g/L) γιατί θα προκαλούσε μεγαλύτερα προβλήματα στο σύστημα.

Σε όλα τα προηγούμενα πειράματα η πίεση δεν ξεπέρασε ποτέ τα 2,5 psi.

Αμέσως μετά το τέλος της διαδικασίας το σύστημα άδειασε και καθαρίστηκε με χημικό τρόπο (εφαρμογή 1000 ppm NaOCl για 24 ώρες σύμφωνα με τον κατασκευαστή) μέχρι που επανήλθε πλήρως.

Μετά τον καθαρισμό της μονάδας τα πειράματα συνεχίστηκαν με την εφαρμογή του κοκκώδη ενεργού άνθρακα (GAC).



Σχήμα 4-10: Διαμεμβρανική πίεση σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την εφαρμογή της δόσης

4.3.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΡΑC

Οι απομακρύνσεις που παρουσιάζει ο συνδυασμός επεξεργασίας υπερδιήθησης και εφαρμογής σκόνη ενεργού άνθρακα έχει πολύ καλά αποτελέσματα από πλευράς απομακρύνσεως TOC και βαρέων μετάλλων.

Βάση προδιαγραφών η κατασκευάστρια εταιρεία ZENON δίνει απεριόριστη αντοχή στο PAC. Τα πειράματα όμως έδειξαν την εμφάνιση fouling που καθιστούν ουσιαστικά απαγορευτική τη χρήση του σε συστήματα υπερδιήθησης με αντίστοιχους τύπους μεμβρανών, ακόμα και σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις. Ο σχηματισμός πλακούντα από PAC στην επιφάνεια της μεμβράνης έχει ξαναπαρατηρηθεί στο παρελθόν (Seo *et al.*, 2004 & Seo *et al.*, 2005).

4.4. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΚΟΚΚΩΔΗ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ (GAC)

4.4.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.4.1.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΟΣΗΣ

Με την ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση του κονιορτοποιημένου ενεργού άνθρακα (PAC), καθορίστηκε η βέλτιστη δόση. Στο Σχήμα 4-11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα εύρεσης βέλτιστης δόσης. Ουσιαστικά έχουμε ένα διάγραμμα του DOC ως προς τη δόση του GAC. Απομακρύνσεις της τάξης του 70% και πάνω επετεύχθησαν με δόσεις ενεργού άνθρακα μεγαλύτερες των 2 g/L. Για λόγους όμως προβλημάτων τυχών αύξησης της TMP μια μικρότερη δόση επιλέχτηκε να δοκιμαστεί στην πιλοτική μονάδα.



Σχήμα 4-11: DOC σε συνάρτηση με τη δόση GAC κατά τη φάση των εργαστηριακών πειραμάτων εύρεσης βέλτιστης δόσης GAC.

Η δόση που επιλέχτηκε ήταν η 0,75 g/L. Σε συνέχεια των εργαστηριακών ερευνήθηκε η κινητική της προσρόφησης.

4.4.1.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΙΣΗΣ

Τα αποτελέσματα από το τεστ κινητικής φαίνονται στο Σχήμα 4-12. Όπως είναι φανερό, η προσρόφηση προχωρά πολύ γρήγορα φτάνοντας κοντά στο 50% απομάκρυνσης του DOC μετά από 4 ώρες προσρόφησης. Τα αποτελέσματα δείχνουν

μία πολύ καλή προσροφητική συμπεριφορά μιας και η μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC είναι 55% μετά από 6 ώρες.



Σχήμα 4-12: DOC σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα GAC.

Στη συνέχεια η δόση των 0,75 g/L εφαρμόστηκε στο σύστημα.

4.4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Κατά την εφαρμογή του ενεργού άνθρακα στη πιλοτική μονάδα η συμπεριφορά της διαμεμβρανική πίεσης παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα. Η TMP άρχισε πολύ αργά να αυξάνεται ακολουθώντας ανοδική πορεία μέχρι τα 3,9 psi. Ο ρυθμός αύξησης ήταν πολύ αργός και σταθερός. Το σύστημα παρουσίαζε σταθεροποιητικές τάσεις μετά από κάθε αντίστροφη έκπλυση.



Σχήμα 4-13: TMP σε συνάρτηση με τη το χρόνο λειτουργίας του συστήματος μετά την εφαρμογή του GAC.

Στο Σχήμα 4-14 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του DOC κατά τις εννέα ώρες λειτουργίες του συστήματος. Η συγκέντρωση του DOC έπεφτε συνεχώς φτάνοντας σε μία συνολική απομάκρυνση της τάξης του 36% μετά από 9 ώρες. Ο μικρότερος βαθμός απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε στο DOC, σε σχέση με αυτόν που παρατηρήθηκε στα εργαστηριακά πειράματα κινητικής της προσρόφησης, οφείλεται στον χαμηλότερο βαθμό ανάδευσης του συστήματος. Οι εργαστηριακές πειραματικές προσροφήσεις λαμβάνουν χώρο με σχετικά ταραχώδη ανάδευση (έως 200rpm στην τράπεζα δόνησης), σε αντίθεση με το πιλοτικό σύστημα που ουσιαστικά αναδεύεται μέσω του συστήματος αερισμού.



Σχήμα 4-14: DOC σε συνάρτηση με τη το χρόνο λειτουργίας του συστήματος μετά την εφαρμογή του GAC.

Οι μετρήσεις των βαρέων μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος δίδονται στο Σχήμα 4-15. Η συνολική απομάκρυνση και για τα 4 μέταλλα είναι της τάξης του 99,99%. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ήταν γενικά υψηλές με υψηλότερη αυτή του χαλκού ίση με 194 μg/L.

Όλες οι συγκεντρώσεις έπεσαν κάτω από το όριο ανίχνευσης σε διάστημα περίπου 2 ωρών. Αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη GAC θα μπορούσε να είναι πολύ αποδοτική σε απομακρύνσεις χαμηλών επιπέδων βαρέων μετάλλων από εκροές συμβατικών συστημάτων.



Σχήμα 4-15: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος, κατά την εφαρμογή του GAC.

4.4.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ GAC

Γενικά η προσθήκη ενεργού άνθρακα βελτιώνει την απόδοση της διεργασίας μιας και ο ενεργός άνθρακας μπορεί να μειώσει σημαντικά τα επίπεδα DOC και βαρέων μετάλλων. Σε ιδανικές συνθήκες ο PAC είναι καλύτερος για αυτή τη διεργασία γιατί δημιουργεί γρηγορότερη κινητική προσρόφησης και οικονομικότερα από τον GAC. Είναι φανερό ότι η χρήση του GAC, έχει παραπλήσια αποτελέσματα με αυτή του PAC αλλά και ταυτόχρονα δεν δημιουργεί προβλήματα στην διαμεμβρανική πίεση. Αυτό συμβαίνει γιατί η δημιουργία πλακούντα αποφεύγεται λόγω της μορφολογίας των κόκκων του ενεργού άνθρακα.

4.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ

 Κατά την επεξεργασία μιας εκροής ενός συμβατικού συστήματος με υπερδιήθηση η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του COD ήταν 19%. Ακόμη ο ίδιος αριθμός για το DOC ήταν 25%. Η απομάκρυνση της οργανικής μάζας απέδειξε ότι ένα σημαντικό μέρος αυτής βρίσκεται σε κολλοειδή μορφή με μέγεθος των σωματιδίων μεγαλύτερο από τους πόρους της μεμβράνης (0,04 μm).

- Η θολότητα της εκροής ήταν ανεξάρτητη από αυτή της εισροής με μέση απομάκρυνση 90%.
- Τα ολικά και τα κοπρανώδη κολοβακτηρίδια απομακρύνθηκαν με μέσες απομακρύνσεις 99,94% και 99,96% αντίστοιχα. Υπήρξε ακόμη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε σωματιδιακή μορφή.
- Όταν η υπερδιήθηση συνδυάστηκε με κροκίδωση, τα αποτελέσματα ήταν παραπλήσια με αυτά που επιτεύχθηκαν χωρίς κροκίδωση (25 με 27% απομάκρυνση DOC και 90 με 98% απομάκρυνση της θολότητας). Αυτό σημαίνει ότι η διεργασία της κροκίδωσης απομάκρυνε το κλάσμα των κολλοειδών που είναι μεγαλύτερα από τους πόρους της μεμβράνης (0,04 μm), το οποίο αφαιρείται γενικά από αυτήν.
- Συνδυάζοντας την υπερδιήθηση με τον ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) είχε ως αποτέλεσμα την μέση απομάκρυνση 60% του DOC. Όμως μετά την προσθήκη η TMP ανέβηκε απότομα σε πολύ ψηλές τιμές από τη δημιουργία πλακούντα από τον άνθρακα στην επιφάνεια της μεμβράνης.
- Η εφαρμογή του GAC επέφερε μια μέση απομάκρυνση του DOC της τάξης του 36%, με ανεχτή άνοδο της διαμεμβρανικής πίεσης.
- Τα βαρέα μέταλλα αφαιρέθηκαν με μεγάλη επιτυχία κατά την εφαρμογή του GAC στο σύστημα.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΔΙΑΤΑΞΗ MBR

5.1. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΤΑΓΕΡΑΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

5.1.1. ΤΜΡ ΚΑΙ ΠΑΡΟΧΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ

Οι τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης κατεγράφησαν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων σε διάταξη MBR. Γενικότερα οι τιμές αυτών ρυθμίζοντας έτσι ώστε να πλησιάζουν τα ανώτατα όρια αντοχής της μεμβράνης. Όλα τα πειράματα έγιναν σε τέτοιες συνθήκες ώστε, πέρα από το βαθμό επεξεργασίας να δοκιμαστεί και ο βαθμός αντοχής της μεμβράνης.

Στο Σχήμα 5-1 παρουσιάζονται οι τιμές της TMP διήθησης και της TMP αντίστροφης έκπλυσης σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος.



Σχήμα 5-1: Τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

Η τιμές πίεσης της αντίστροφης έκπλυσης ήταν μεγαλύτερες και πιο σταθερές. Αυτό συμβαίνει γιατί πάντοτε η παροχή της αντίστροφης έκπλυσης ρυθμιζόταν μεγαλύτερη κατά 1,3 φορές από την παροχή της διήθησης. Είναι φανερή η εξάρτηση της πίεσης διήθησης στις τιμές των MLSS, εφόσον παρουσιάζει ανοδική τάση τις πρώτες 30 μέρες όπου στο σύστημα γινόταν ανάπτυξη βιομάζας. Σε ορισμένες περιπτώσεις η πίεση λειτουργίας ξεπέρασε οριακά την πίεση διήθησης. Αυτό συνέβη λόγω της συνεχής συσσώρευσης στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης, όπου μετά από

0,70 0,60 0,50 Παροχή, L/min 0,40 0,30 0,20 Παροχή διήθησης 0,10 Παροχή αντίσροφης έκπλυσης 0,00 50 0 100 150 200 250 300 350 400 Ημέρες Λειτουργίας, d

συσσωματώσεις συγκεντρωνόντουσαν στις δύο άκρες της κάθε ίνας της μεμβράνης. Οι παροχές της διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-2.

Σχήμα 5-2: Τιμές της παροχής διήθησης και αντίστροφης έκπλυσης σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

Παρατηρούμε τη ρύθμιση της παροχής της αντίστροφης έκπλυσης να είναι πάντα μεγαλύτερη από την παροχή διήθησης. Η παροχή της διήθησης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Τα MLSS είναι ο ποιο βασικός. Όπως αναφέρουμε στα χαρακτηριστικά του συστήματος η μέγιστη παροχή είναι 2,3 L/min. Με τις υφιστάμενες συνθήκες όμως η παροχή δεν μπορούσε να ξεπεράσει τα 0,4 L/min χωρίς να υπερβεί την μέγιστη επιτρεπόμενη πίεση λειτουργίας (7,1 psi). Οι πολύ υψηλές τιμές στην χρονική στιγμή 200 d, συνέβησαν λόγω απώλειας μεγάλης ποσότητας MLSS από το σύστημα από υπερχείλιση, με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση των παροχών.

5.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

5.2.1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (SS)

Στο Σχήμα 5-3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις SS για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Λόγω του μεγάλου εύρους τιμών που συγκεντρώθηκαν επιλέχτηκε η χρήση λογαριθμικού διαγράμματος αναφορικά με τον άξονα y.



Σχήμα 5-3: Τιμές των SS για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

Η διαφοροποίηση της εισόδου ήταν από 100 έως 1930 mg/L. Σε ορισμένες περιπτώσεις, υψηλές τιμές SS μετρήθηκαν λόγω της εισχώρησης ιζημάτων από τη δεξαμενή αποθήκευσης εισροής. Ανεξαρτήτως αυτού, η απομάκρυνση στερεών ήταν σταθερή και της τάξης του 99,99%. Η έξοδος του συστήματος είχε πάντα συγκέντρωση στερεών μικρότερα από 1 mg/L. Η συγκέντρωση των MLSS ανέβηκε μέχρι την τιμή των 6300 mg/L. Σε αυτή την τιμή η διαμεμβρανική πίεση ξεπέρασε την μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή (7,1 psi), οπότε ξεκίνησε η απομάκρυνση λάσπης διατηρώντας τα στερεά περίπου στα 5000 mg/L. Όπως διαπιστώνεται από την προηγούμενη παράγραφο σε αυτές τις τιμές MLSS η πίεση ήταν περίπου 6,1 psi.

5.2.2. *ӨОЛОТНТА*

Στο Σχήμα 5-4 παρουσιάζονται οι τιμές της θολότητας για την είσοδο και την έξοδο του συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Για τους ίδιους λόγους με παραπάνω έγινε χρήση λογαριθμικής κλίμακας στον άξονα y. Η θολότητα της εισόδου διακυμάνθηκε από 7 έως 308 NTU, ενώ αυτή της εξόδου ήταν από 0,13 έως 1,49 NTU. Γενικά είχαμε πολύ υψηλές απομακρύνσεις θολότητας με μέση ποσοστιαία απομάκρυνση 99,72%.



Σχήμα 5-4: Τιμές θολότητας την είσοδο και την έξοδο σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

5.2.3. COD

Στο επόμενο λογαριθμικό διάγραμμα (y-άξονας) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις αναλύσεις του COD. Οι τιμές εισόδου του COD ήταν άμεσα συνδεδεμένες με τις μεγάλες ποσότητες στερεών που έμπαιναν στο σύστημα. Η διάταξη MBR ήταν πολύ αποτελεσματική στην απομάκρυνση του COD και κατεγράφη μία μέση απομάκρυνση της τάξης του 97,3%. Η εκροή του συστήματος είχε τιμές 8-32 mg/L. Το COD είναι ένας δείκτης οργανικού φορτίου σε δύο μορφές: διαλυτή και σωματιδιακή. Οι καταγεγραμμένες απομακρύνσεις συμβαίνουν από τη μικτή διεργασία βιοαποδόμησης και διήθησης.

Μία πολύ σημαντική παρατήρηση είναι ότι, όπως φαίνεται στο ίδιο διάγραμμα, οι τιμές της εκροής του συστήματος είναι εντελώς ανεξάρτητη από τις τιμές της εισροής.



Σχήμα 5-5: Τιμές COD για την είσοδο και την έξοδο σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

5.2.4. *UV*₂₅₄-*DOC EKPOHΣ*

Στο Σχήμα 5-6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του UV στα 254 nm των διηθημένων δειγμάτων σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος, με τον άξονα των y να βρίσκεται σε λογαριθμική κλίμακα. Οι τιμές αυτής της παραμέτρου αντιπροσωπεύουν την ποσότητα της διαλυτής οργανικής ύλης στα δείγματα. Όπως φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα η απομάκρυνση ήταν πολύ υψηλή και είχε μια μέση τιμή της τάξης του 95,9%. Οι τιμές της απορρόφησης της εισόδου κινήθηκαν από 0,27 έως 1,9, ενώ αυτές της εξόδου από 0,002 έως 0,24. Αυτό σημαίνει ότι μια μεγάλη ποσότητα της διαλυμένης οργανικής ύλης έχει απομακρυνθεί.



Σχήμα 5-6: Τιμές απορρόφησης UV₂₅₄ για την είσοδο και την έξοδο σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC) της εκροής κινήθηκε από 2,12 έως 10,21 mg/L, ακολουθώντας απολύτως τα αποτελέσματα απομάκρυνσης του UV₂₅₄. Φαίνεται λοιπόν ότι το σύστημα απομάκρυνε πολύ μεγάλο ποσοστό της διαλυτής οργανικής ύλης.

5.2.5. ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ (TN)

Στο Σχήμα 5-7 φαίνεται η απομάκρυνση του ολικού αζώτου στο σύστημα, σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας. Το ολικό άζωτο στην είσοδο του συστήματος διακυμάνθηκε από 12,63 έως 205 mg/L. Οι υψηλές αυτές τιμές οφείλονται στο γεγονός ότι ο βιολογικός σταθμός των Χανιών δέχεται ποσότητες βοθρολυμάτων, τα οποία αναμιγνύονται με την εισροή του βιολογικού σταθμού πριν την πρωτοβάθμια καθίζηση. Αν και οι ποσότητες βοθρολυμάτων που δέχεται είναι σχετικά μικρές, τα βοθρολύματα είναι γνωστό ότι είναι πολύ βεβαρημένο απόβλητο με ιδιαίτερα ψηλές τιμές ολικού αζώτου.



Σχήμα 5-7: Τιμές ολικού αζώτου (TN) για την είσοδο και την έξοδο του συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

Η μέση απομάκρυνση αζώτου ήταν της τάξης του 47,54% παρέχοντας μια εκροή που κινήθηκε μεταξύ 7,2 και 129 mg/L. Η απομάκρυνση ήταν περιορισμένη μιας και το σύστημα λόγω κατασκευαστικά κακού αερισμού παρέχει μικρή νιτροποίησηαπονιτροποίηση. Ο πιο πιθανός μηχανισμός απομάκρυνσης του ολικού αζώτου φαίνεται να είναι η ενσωμάτωση του αζώτου στη βιομάζα.

5.2.6. ВАРЕА МЕТАЛЛА

5.2.6.1. KAΔMIO

Για το κάδμιο έγιναν μετρήσεις σε όλες τις εισροές και εκροές, καθώς και στην χωνευμένη λάσπη, σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Το κάδμιο βρισκόταν πάντα κάτω από το όριο ανίχνευσης (1 μg/L), με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διερευνηθεί ο μηχανισμός απομάκρυνσής του.

5.2.6.2. MOAYB Δ OS

Στο Σχήμα 5-8 δίδονται οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στην είσοδο, την έξοδο και τα MLSS του συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Η συγκέντρωση του μολύβδου στην είσοδο διακυμάνθηκε από κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 μg/L) έως 16 μg/L. Στην έξοδο ο μόλυβδος ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης σε όλες τις μετρήσεις, δίνοντας μια μέση απομάκρυνση της τάξης

99,99%.



Σχήμα 5-8: Τιμές του μολύβδου για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS του συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

Από το Σχήμα 5-8 συμπεράνουμε ότι ο μόλυβδος βρισκόταν στο σύστημα σε σωματιδιακή μορφή και συγκεντρωνόταν στην βιομάζα. Άλλωστε φαίνεται ότι η συγκέντρωση του μολύβδου στη λάσπη ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή της εισόδου.

5.2.6.3. ΝΙΚΕΛΙΟ

Παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του μολύβδου παρουσίασε το νικέλιο. Γενικά το νικέλιο στην είσοδο του συστήματος ήταν πάντα κάτω από 100 μg/L, ενώ η εκροή του συστήματος δεν περιείχε καθόλου, έχοντας μέση απομάκρυνση 99,99%. Στο Σχήμα 5-9 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι τιμές του νικελίου σε συνάρτηση με τις ημέρες λειτουργίας του συστήματος. Η μεγάλη ποσότητα νικελίου συγκεντρωνόταν στα MLSS εφόσον παρατηρούμε ότι οι τιμές του νικελίου στα MLSS ήταν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από την εισροή αυτού.



Σχήμα 5-9: Τιμές του νικελίου για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS του συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

5.2.6.4. ΧΑΛΚΟΣ

Διαφορετική συμπεριφορά σημειώθηκε από τις συγκεντρώσεις του χαλκού. Η βασική διαφορά ήταν ότι εμφανιζόταν σε διάφορες συγκεντρώσεις στην εκροή. Ο χαλκός στην εκροή του συστήματος κινήθηκε από κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 μg/L) έως 455 μg/L. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5-10, η απομάκρυνση του χαλκού σε σχέση με τα δύο προηγούμενα μέταλλα, ήταν περιορισμένη. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ήταν 48,8%. Αυτή ήταν η χαμηλότερη συγκέντρωση όλων των μετάλλων. Η παρουσία του χαλκού στην εκροή του συστήματος υποδηλώνει ότι ο χαλκός βρισκόταν σε διαλυτή ιοντική ή μορφή συμπλόκου. Η συγκέντρωση του χαλκού στα MLSS ήταν πολύ μεγάλη τις τιμές να κυμαίνονται από 850 μέχρι 4525 μg/L, μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από τις τιμές της εισροής όπου κινήθηκε από κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 μg/L) μέχρι 1345 μg/L.



Σχήμα 5-10: Τιμές του χαλκού για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS του συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

5.2.6.5. XPΩMIO

Στο Σχήμα 5-11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του χρωμίου στην είσοδο. Την έξοδο και τα MLSS σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Όπως βλέπουμε το χρώμιο παρουσιάζεται σε μερικά δείγματα εκροής σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από κάτω του ορίου ανίχνευσης (1μg/L) έως 63 μg/L. Στην είσοδο του συστήματος η συγκέντρωση ήταν από κάτω του ορίου ανίχνευσης έως 746 μg/L. Η συνολική απομάκρυνση του χρωμίου ήταν της τάξης του 89,1%. Η ποσότητα του χρωμίου στη βιομάζα ήταν από 100-1000 μg/L. Το χρώμιο, όπως και τα άλλα μέταλλα συγκεντρωνόταν στη βιομάζα.



Σχήμα 5-11: Τιμές του χρωμίου για την είσοδο, την έξοδο και τα MLSS του συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.

5.2.7. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ

Η συνολική απόδοση του συστήματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-1.

Παράμετρος	Εύρος	Εύρος	Μέση
	Εισόδου	Εξόδου	ποσοστιαία
			απομάκρυνση
Αιωρούμενα στερεά,	100-1930	BDL*	99,99
mg/L			
Θολότητα, ΝΤU	7-308	0,13-1,49	99,7
COD, mg/L	122-2205	8-32	97,3
DOC, mg/L		2,95-7,48	
UV ₂₅₄	0,30-4,00	0,001-0,24	95,9
TN, mg/L	12,6-205	7,2-129	47,5
Pb, µg/L	BDL**-16	BDL**	99,99
Ni, µg/L	BDL**-33,7	BDL**	99,99
Cu, µg/L	BDL**-1345	BDL**-455	48,8
Cr, µg/L	BDL**-746	BDL**-63	89,1

Πίνακας 5-1: Εύρος τιμών των παρακολουθούμενων παραμέτρων κατά την διάταξη λειτουργίας MBR.

*Κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 mg/L)

** Κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 μg/L)

5.3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ MBR ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ

Τα αποτελέσματα της συνεπεξεργασίας MBR και αντίστροφης ώσμωσης συγκεντρώνονται στον Πίνακα 5-2. Όπως φαίνεται η ποιότητα εκροής ήταν πάρα πολύ υψηλή και κατάλληλη για οποιαδήποτε επαναχρησιμοποίηση. Η θολότητα ήταν κάτω του 1,3 NTU, ενώ το DOC της εκροής ήταν μεταξύ 1 και 4 mg/L H απορρόφηση του UV₂₅₄ μειώθηκε κατά 98,72% δείχνοντας (σε συνδυασμό με τις τιμές του DOC) μία υψηλή απομάκρυνση οργανικής ύλης. Γενικότερα η μείωση της απορρόφησης του UV₂₅₄ ήταν σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από αυτόν του DOC. Αυτό δείχνει ότι ένας χουμικός τύπος οργανικής ύλης μπορεί να απομακρυνθεί πιο αποτελεσματικά μιας και αποτελείται από μικρότερα οργανικά μόρια. Η φύση της οργανικής ύλης της επεξεργασμένης εκροής μπορεί να είναι μείζονος σημασίας μιας και βρίσκεται σε επίπεδο mg/L και μπορεί να αποτελείται από ουσίες που μπορεί να είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία (π.χ. ενδοκρινολογικοί διαταρακτές).

Το ολικό άζωτο απομακρύνθηκε κατά 66%, με τη συγκέντρωση του στην εκροή μικρότερη από 20 mg/L. Η συγκέντρωση αυτή είναι σχετικά υψηλή. Ο βασικός λόγος είναι ότι το σύστημα MBR δεν μπορεί να επιτύχει απονιτροποίηση λόγω του σχεδιασμού (μεγάλη φυσαλίδα αέρα). Γενικότερα είναι σημαντικό να ταχτοποιούνται οι μορφές του αζώτου στην εκροή.

Καθόλου βαρέα μέταλλα δεν ανιχνεύτηκαν στην εκροή, καθώς οι συγκεντρώσεις τους ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης 1μg/L.

Παράμετρος	Εύρος Εισροής	Εύρος Εκροής	Μέση ποσοστιαία απομάκρυνση
Θολότητα, ΝΤU	0,13-0,45	0,01-0,13	84,04
DOC, mg/L	2,12-10,21	1,04-4,1	52,74
UV ₂₅₄ Abs	0,125-0,344	0,001-0,01	98,62
TN, mg/L	47-83	17-21	65,91
Pb, µg/L	BDL*-7,47	BDL*	99,99
Ni, µg/L	6-32,7 µg/L	BDL*	99,99
Cu, µg/L	BDL*-38,7 µg/L	BDL*	99,99
Cr, µg/L	5-23,4 µg/L	BDL*	99,99

Πίνακας 5-2: Εύρος τιμών των παρακολουθούμενων παραμέτρων και μέσες ποσοστιαίες απομακρύνσεις κατά την συνεπεξεργασία MBR+RO.

*Κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 mg/L)

Ο συνδυασμός των δύο διεργασιών είναι απλή. Εφόσον η εκροή του MBR είναι ελεύθερη από στερεά τότε μπορεί να τροφοδοτηθεί κατευθείαν στην αντίστροφη ώσμωση.

5.4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΜΠΥΝΩΜΑΤΟΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ

5.4.1. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

5.4.1.1. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ

Στο Σχήμα 5-12 παρουσιάζονται οι τιμές του DOC για κάθε δόση του θειικού αργιλίου που δοκιμάστηκε.



Σχήμα 5-12: Τιμές DOC για κάθε δόση κροκιδωτικού κατά τη χρήση του θειικού αργιλίου

Η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν 42,4% για τη δόση των 5 mM. Σημαντική παρατήρηση είναι το γεγονός ότι μικρότερες δόσεις κροκιδωτικού δίνουν παραπλήσιες απομακρύνσεις.

Στο Σχήμα 5-13 παρουσιάζονται οι τιμές του DOC για κάθε δόση του τριχλωριούχου σιδήρου που δοκιμάστηκε.



Σχήμα 5-13: Τιμές DOC για κάθε δόση κροκιδωτικού κατά τη χρήση του τριχλωριούχου σιδήρου

Σε αυτήν την εφαρμογή, η μέγιστη απομάκρυνση ήταν 52,8%, αισθητά μεγαλύτερη από αυτήν του θειικού αργιλίου και με λιγότερο από τη μισή δόση (2 mM). Παρατηρείται λοιπόν ότι ο τριχλωριούχος σίδηρος δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στην επεξεργασία του συμπυκνώματος με κροκίδωση.

5.4.1.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στο Σχήμα 5-14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος.



Σχήμα 5-14: Τιμές DOC για κάθε δόση ενεργού άνθρακα κατά την τετραήμερη προσρόφηση

Η συνολική απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν 91,3%. Αυτή η απομάκρυνση ήταν η υψηλότερη που έχει καταγραφεί στα συγκεκριμένα πειράματα στο σύνολο χημικών μεθόδων και μεθόδων προηγμένης οξείδωσης.

Ως βέλτιστη δόση επιλέχτηκε η 0,5 g/L. Με βάση τη συγκεκριμένη δόση έγιναν τα πειράματα κινητικής. Στο Σχήμα 5-15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής κινητικής.



Σχήμα 5-15: Τιμές DOC για κάθε χρόνο προσρόφησης

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5-16, μία απομάκρυνση της τάξης του 55% λαμβάνει χώρο μετά από μόλις έξι ώρες.

Κατασκευάστηκε η ισόθερμος, η ισόθερμος Langmuir και η ισόθερμος Freudlich:



Σχήμα 5-16: Ισόθερμη, qe v.s. Ce.

Από το Σχήμα 5-16 συμπεράνουμε ότι υπάρχει ποσότητα οργανικών που δεν είναι δυνατόν να προσροφηθεί.



Σχήμα 5-17: Ισόθερμη Langmuir



Σχήμα 5-18: Ισόθερμη Freudlich

Από το Σχήμα 5-18 υπολογίστηκε το 1/n=1,841 όπου μας δείχνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή.

5.4.1.3. ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Για την αναγνώριση οργανικού φορτίου έγινε ένα φασματομετρικό scan στο εύρος 200-1100 nm. Στο Σχήμα 5-19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτού για όλα τα δείγματα που πάρθηκαν από τα πειράματα χημικής επεξεργασίας του συμπυκνώματος.



Σχήμα 5-19: Φασματομετρική ανάλυση Full Scan (200-1100 nm)

Γενικότερα παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα. Τα δείγματα αρχίζουν να ανεβάζουν απορρόφηση κάτω από τα 254 nm. Τα πιο καθαρά δείγματα από οργανική ύλη παρουσιάζουν μικρότερες απορροφήσεις.

5.4.2. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

5.4.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Στο Σχήμα 5-20 εμφανίζονται τα αποτελέσματα λειτουργίας από την ηλεκτρολυτική οξείδωση στην επεξεργασίας με χαμηλή ένταση (3,6 A).



Η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθητε ήταν 30%. Η τιμή αυτή, όπως φαίνεται Σχήμα 5-21 επιτυγχάνεται κυρίως τα πρώτα δέκα λεπτά.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης σε υψηλή ένταση (17,8 A).



Η συνολική απομάκρυνση σε αυτή τη περίπτωση, αν και η ένταση είναι πολλαπλάσια, βελτιώνεται ελάχιστα και φτάνει το 39%.

5.4.2.2. $\Phi\Omega TOKATA\Lambda Y\Sigma H$

Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζονται οι τα αποτελέσματα για τις δύο δόσεις που δοκιμάστηκαν στη φωτοκατάλυση.



Η συνολική απομάκρυνση για τις δόσεις 0,5 και 1 g/L ήταν 41% και 49% αντίστοιχα. Η συμπεριφορά και στους δύο κύκλους πειραμάτων είναι παρόμοια και φτάνει το μεγαλύτερο ποσό απομάκρυνσης μετά στα πρώτα 10 λεπτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση της δόσης 1 g/L ήταν η υψηλότερη σε όλα τα πειράματα με προηγμένες διεργασίες οξείδωσης. Οι απομακρύνσεις αυτές δεν αντικατοπτρίζουν την πραγματική διάσπαση της οργανικής ύλης. Ποσότητα από αυτήν προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Για να υπολογιστεί αυτή η ποσότητα τα πειράματα επαναλήφθηκαν σε σκοτάδι.

Τα αποτελέσματα της επανάληψης των πειραμάτων σε σκοτάδι για τη κάθε δόση ξεχωριστά φαίνονται στα επόμενα δύο διαγράμματα.



Σχήμα 5-24: Μελέτη προσρόφησης στον καταλύτη στη δόση 0,5 g/L



Σχήμα 5-25: Μελέτη προσρόφησης στον καταλύτη στη δόση 1 g/L

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα μία ποσότητα της οργανικής ύλης προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Το ποσοστό αυτό είναι 28% για την μικρή δόση και 33% για τη μεγάλη.

Πρακτικά λοιπόν η απομάκρυνση από οξείδωση που επέφερε η φωτοκατάλυση ήταν μόλις 13% και 21% για τη μικρή και τη μεγάλη δόση, αντίστοιχα.

5.4.2.3. ΣΟΝΟΛΥΣΗ

Σε αυτήν τη διεργασία παρουσιάζονται πολύ μικρές απομακρύνσεις στα αποτελέσματα. Στα Σχήματα 5-26 και 5-27 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων σονόλυσης για ισχύ 68 και 135 watt αντίστοιχα.



Οι συνολικές απομακρύνσεις ήταν 29% και 34% για τη πρώτη και τη δεύτερη περίπτωση, αντίστοιχα.

5.5. ΕΝΔΟΚΡΙΝΟΛΟΓΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ-ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

5.5.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Στα πειράματα της χημικής κινητικής μας παρατηρούμε την εμφάνιση οιστρόνης, η οποία στη συνέχεια προσροφάται στο προσροφητικό μέσο (Σχήμα 5-28). Η οιστρόνη (μαζί με την οιστριόλη) παράγεται από την οξείδωση της 17β-οιστραδιόλης (Lee *et al.*, 2002). Όπως αναφέραμε παραπάνω είναι ο βασικός μικροβιακός μεταβολίτης της 17β-οιστραδιόλης (Lee *et al.*, 2002). Γενικότερα η οξείδωση της οιστρόνη συμβαίνει μέσα στο ανθρώπινο σώμα (Bold, 1979). Έχει αποδειχτεί όμως ότι η ίδια ακριβώς

διεργασία συμβαίνει και από τους μικροοργανισμούς της βιομάζας (Weber *et al.*, 2005). Πιο σημαντικό ερευνητικό επίτευγμα, όμως, είναι ότι η οιστρόνη παράγεται και σε αναερόβιες συνθήκες (Lee *et al.*, 2002). Ο χρόνος της συνολικής διάσπασης από τους μικροοργανισμούς της βιομάζας είναι 18 ώρες (Lee *et al.*, 2002). Επειδή όμως τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες με μόνο οξυγόνο αυτό που ήταν διαλυτό στο νερό και χωρίς μικροοργανισμούς, το πιο πιθανό σενάριο είναι ότι η 17β-οιστραδιόλη υδρολύεται σε ένα μικρό βαθμό. Εναλλακτικό σενάριο αποτελεί η πιθανότητα η αποξηραμένη λάσπη να λειτουργεί ως καταλύτης για την αντίδραση της βιοδιάσπασης της 17β-οιστραδιόλης.

Όπως φαίνεται στα επόμενα διαγράμματα η 17 β-οιστραδιόλη εμφανίζει πλατό στα πρώτα 30 λεπτά και διατηρεί σταθερές τιμές ακόμα και μετά 48 ώρες.



Σχήμα 5-28: Κινητική της οιστρόνης (συγκέντρωση v.s. χρόνος)



Σχήμα 5-29: Κινητική της 17β-οιστραδιόλης (συγκέντρωση v.s. χρόνος)

Η 17α-αιθίνυλ-οιστραδιόλη παρουσιάζει ένα πλατό κοντά στις 15 ώρες.



Σχήμα 5-30: Κινητική της ουσίας 17α-αιθινυλ-οιστραδιόλη (συγκέντρωση v.s. χρόνος)

To triclosan παρουσίασε συνεχή προσρόφηση όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα και προσροφήθηκε κατά 98.9% στην βιομάζα.



Σχήμα 5-31: Κινητική της ουσίας triclosan (συγκέντρωση v.s. χρόνος)

Παρατηρείται μια πολύ γρήγορη προσρόφηση της ουσίας (στα πρώτα τριάντα λεπτά) στην αποξηραμένη λάσπη, και στη συνέχεια ελάχιστη προσρόφηση μέχρι τις 48 ώρες. Η carbamazepine παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά με τις παραπάνω ουσίες με τη διαφορά ότι η προσρόφηση της είναι πολύ περιορισμένη.



Σχήμα 5-32: Κινητική της ουσίας carbamazepine (συγκέντρωση v.s. χρόνος)

Η συμπεριφορά του chlofibric acid στα πειράματα κινητικής ήταν παρόμοια με αυτή της carbamazepine.


Σχήμα 5-33: Κινητική της ουσίας chlofibric acid (συγκέντρωση v.s. χρόνος)

5.5.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΤΗ ΞΗΡΑΜΕΝΗ ΛΑΣΠΗ

Μετά τα πειράματα κινητικής ο χρόνος της εργαστηριακής προσρόφησης καθορίστηκε στις 24 ώρες. Γενικότερα οι χρόνοι σταθεροποίησης της προσρόφησης είναι σχετικά μικρότεροι του χρόνου παραμονής των λυμάτων στο σύστημα (14,5 ώρες).

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος.



Δόση αποξυραμένων MLSS, g/L

Σχήμα 5-34: Εργαστηριακή προσρόφηση για τις πέντε ουσίες

Η συνολική απομάκρυνση του chlofibric acid ήταν 24,1%. Από τα 25 μg που προστέθηκαν προσροφήθηκαν τα 6. Η συμπεριφορά της συγκεκριμένης ουσίας (πολύ χαμηλή προσρόφηση) είναι αντίστοιχη των πειραμάτων κινητική. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασε και η carbamazepine. Μόλις το 22,4% προσροφήθηκε στην αποξηραμένη λάσπη αντιστοιχώντας σε μια ποσότητα 5,55 μg της ουσίας.

Πολύ υψηλές προσροφήσεις παρουσίασε το triclosan και η 17β-οιστραδιόλη. Πιο συγκεκριμένα το triclosan προσροφήθηκε 99,99% διαθέτοντας τα 9,45 μg που προσθέσαμε, στην επιφάνεια του καταλύτη. Η 17β-οιστραδιόλη προσροφήθηκε σε ποσοστό 88,4%. Απομακρύνθηκε μάζα 8,78 μg.

Η 17α-αιθυνιλ-οιστραδιόλη κινήθηκε σε μέσα επίπεδα, καταγράφοντας προσρόφηση 42,7 %. Μία ποσότητα 4,24 μg απομακρύνθηκε.

Σημαντική παρατήρηση είναι η παρουσία οιστρόνης, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα στα πειράματα κινητικής. Η παρουσία ήταν χαμηλότερη από παραπάνω. Ουσιαστικά εμφανίστηκαν 0,34 μg οιστρόνης τα οποία στη συνέχεια προσροφήθηκαν κατά πολύ μικρό ποσοστό.

Γενικότερα οι τιμές του δείγματος με δόση 0,5 g εμφανίζουν αισθητή απόκλιση (για όλες τις ουσίες) με πιθανότερο λόγο το αναλυτικό σφάλμα. Όλες οι υπόλοιπες τιμές έχουν φυσιολογική συμπεριφορά.

5.5.3. ΕКРОΦΗΣΗ

Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος εκρόφησης, ανιχνεύτηκαν ελάχιστες ποσότητες ουσιών εκροφημένες. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν 0,09 μg/L οιστρόνης, 0,46 μg/L 17α-αιθυνιλ-οιστραδιόλης και 0,67 μg/L 17β-οιστραδιόλης.

5.5.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΣΤΗΝ ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ

Στα προς ανάλυση δείγματα βρέθηκε εύρος συγκέντρωσης των ουσιών όπως φαίνεται στο ακόλουθο πίνακα. Σε αρκετά δείγματα οι συγκεντρώσεις των ουσιών ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης. Τις μικρότερες συγκεντρώσεις εμφάνισε το triclosan. Τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσίασε η carbamazepine, κυρίως λόγω της εμφάνισης της στην εισροή του συστήματος σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Τα οιστρογόνα βρισκόντουσαν σε μικρές συγκεντρώσεις ενώ οι μέσες τιμές τους ήταν γύρω στο 1 μg/L. Μικροποσότητες triclosan και 17β-οιστραδιόλης εμφανίστηκαν στην εισροή του συστήματος.

Ουσία	Triclosan	Carbamazepine	Chlofibric	17α-αιθίνυλ-	17β-
			acid	οιστραδιόλη	οιστραδιόλη
Συγκέντρωση	LOD-0,11	LOD-12,18	LOD-5,62	LOD-2,92	LOD -6,56
(µg/L)					
Μέση τιμή	0,05	5,3	1,8	0,7	1,1

Πίνακας 5-3: Εύρος τιμών και μέσες τιμές συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ουσιών στην εκροή του συστήματος.

Πίνακας 5-4: Εύρος τιμών και μέσες τιμές συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ουσιών στην εισροή του συστήματος.

Ουσία	Triclosan	Carbamazepine	Chlofibric	17α-αιθίνυλ-	17β-
			acid	οισ τ ραδιόλη	οιστραδιόλη
Συγκέντρωση	0,07-0,22	LOD-2	LOD	LOD	LOD-0,48
$(\mu g/L)$					
Μέση τιμή	0,14	1	0	0	0,24

5.5.5. ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ

5.5.5.1. ГЕNIKA

Για να υπολογίσουμε την βιοαποδόμηση που παρέχει το σύστημα πρέπει να λύσουμε το ακόλουθο ισοζύγιο για την κάθε ουσία ξεχωριστά. Στην αριστερή μεριά της εξίσωσης (Eq. 5.1) όλες οι παράμετροι είναι γνωστοί. Η ποσότητα που προσροφάται υπολογίστηκε από τα εργαστηριακά πειράματα προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις στην εισροή είναι γνωστές. Οι τιμές που θα χρησιμοποιηθούν στο ισοζύγιο για εισροή και εκροή θα είναι οι μέσες τιμές.

<u>Όλα τα ισοζύγια θα υπολογιστούν σε βάση λειτουργίας μιας ημέρας (1 d).</u> Το ισοζύγιο μάζας για τη κάθε ουσία έχει ως εξής:

Προστιθέμενη μάζα ουσίας +Μάζα στην εισροή-Προσροφημένη μάζα-Μάζα στην εκροή= Βιοαποδόμηση

 M_{in} + M_{inlet} - M_{ads} - M_{out} = M_{biod} Eq 5.1

Και:

Μάζα = Όγκος x Συγκέντρωση

 $\mathbf{M} = \mathbf{V} \quad \mathbf{x} \quad \mathbf{C}$

(Επειδή το ισοζύγιο είναι για μια μέρα ουσιαστικά ο όγκος είναι ίδιος με τη παροχή)

Υπενθυμίζουμε τα εξής:

- Παροχή προστιθέμενων φαρμακευτικών= 2,16 L/d
- Παροχή συστήματος (μέση) = 374,4 L/d
- Η ημερήσια απομάκρυνση ενεργού ιλύος ήταν 10 L/d που αντιστοιχεί σε 50 g καθαρών στερεών.
- Η προσρόφηση υπολογίστηκε με βάση τα εργαστηριακά πειράματα. Έγινε αναγωγή των ποσοτήτων που προσροφήθηκαν εργαστηριακά στην αντίστοιχη μάζα στερεών (μg ουσίας/g αποξηραμένης βιομάζας).
- Η προσθήκη των φαρμακευτικών γινόταν συνέχεια για 5 μήνες στο σύστημα πριν την εκκίνηση των πειραμάτων μας. Αποδεχόμαστε ότι η βιομάζα είναι κορεσμένη προσροφητικά από τις συγκεκριμένες ουσίες. Η ποσότητα της λάσπης που αφαιρείται έχει απορροφήσει τη μέγιστη ποσότητα ουσιών που γίνεται (με βάση τα εργαστηριακά πειράματα προσρόφησης).
- Οι τιμές που χρησιμοποιούμε για τις συγκεντρώσεις των ουσιών είναι οι μέσες κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

5.5.5.2. TRICLOSAN

Για το triclosan έχουμε:

 $M_{in}= 2,16 L/d 200 \mu g/L = 432 \mu g$ $M_{inlet}=374,4 L/d 0,14 \mu g/L= 52,4 \mu g$ $M_{ads}= 50 g 9,45 \mu g/g= 472,5 \mu g$ $M_{out}=374,4 L/d 0,05 \mu g/L= 18,72 \mu g$

Από την επίλυση της Eq 5.1 έχουμε: M_{biod}= -6,8 μg

Είναι φανερό από τους υπολογισμούς ότι η ποσότητα που βιοαποδομείται είναι μηδαμινή. Η αρνητική τιμή στην επίλυση του ισοζυγίου μπορεί να προέρχεται από αναλυτικό σφάλμα, είτε από το γεγονός ότι ακολουθήθηκε ημερήσια δειγματοληψία

και οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι μέσες τιμές όλης της διάρκειας των πειραμάτων. Γενικότερα το triclosan παρουσίαζε μια πολύ υψηλή προσροφητηκότητα στη βιομάζα με συνεχή ρυθμό.

5.5.5.3. CARBAMAZEPINE Για τη carbamazepine έχουμε:

$$\begin{split} \mathbf{M_{in}} &= 2,16 \text{ L/d } 1000 \mu\text{g/L} = 2160 \text{ }\mu\text{g} \\ \mathbf{M_{inlet}} &= 374,4 \text{ L/d } 1 \text{ }\mu\text{g/L} = 374,4 \text{ }\mu\text{g} \\ \mathbf{M_{ads}} &= 50 \text{ }\text{g} \text{ }5,55 \text{ }\mu\text{g/g} = 277,5 \text{ }\mu\text{g} \\ \mathbf{M_{out}} &= 374,4 \text{ }\text{L/d} \text{ }5,33 \text{ }\mu\text{g/L} = 1995,5 \text{ }\mu\text{g} \end{split}$$

Από την επίλυση της Eq 5.1 έχουμε: M_{biod} = 261,3 μg

Ουσιαστικά φαίνεται ότι η βιοαποδόμηση της συγκεκριμένης ουσίας είναι περίπου ίση με την προσρόφηση της στην βιομάζα.

5.5.5.4. CHLOFIBRIC ACID Για το chlofibric acid έχουμε:

 M_{in} = 2,16 L/d 1000µg/L = 2160 µg M_{inlet} =374,4 L/d 0 µg/L= 0 µg M_{ads} = 50 g 6 µg/g= 300 µg M_{out} =374,4 L/d 1,8 µg/L= 673,9 µg

Από την επίλυση της Eq 5.1 έχουμε: **M**_{biod}= 1186,1 μg

Η βιοαποδόμηση του chlofibric acid είναι πάρα πολύ υψηλή (υψηλότερη από όλες τις ουσίες), και είναι ο βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης. Η ποσότητα που βιοαποδομείται (45%) είναι περίπου τετραπλάσια από αυτήν που προσροφάται (14%).

5.5.5.5. 17Α-ΑΙΘΙΛΥΝ-ΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ

Για τη 17α-αιθίνυλ-οιστραδιόλη έχουμε:

$$\begin{split} \mathbf{M_{in}} &= 2,16 \text{ L/d } 200 \mu\text{g/L} = 432 \text{ }\mu\text{g} \\ \mathbf{M_{inlet}} &= 374,4 \text{ L/d } 0 \text{ }\mu\text{g/L} = 0 \text{ }\mu\text{g} \\ \mathbf{M_{ads}} &= 50 \text{ }g \text{ } 4,24 \text{ }\mu\text{g/g} = 212 \text{ }\mu\text{g} \\ \mathbf{M_{out}} &= 374,4 \text{ L/d } 0,7 \text{ }\mu\text{g/L} = 262,1 \mu\text{g} \end{split}$$

Από την επίλυση της Eq 5.1 έχουμε: M_{biod} = -42,1 μg

Όπως και στην περίπτωση του triclosan η συγκεκριμένη ουσία πρακτικά δεν βιοαποδομείται μέσα στο σύστημα.

5.5.5.6. 17Β-ΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ Για τη 17β-οιστραδιόλη έχουμε:

 $M_{in}=2,16 \text{ L/d } 200\mu\text{g/L} = 432 \text{ }\mu\text{g}$ $M_{inlet}=374,4 \text{ L/d } 0,24 \text{ }\mu\text{g/L}=89,9 \text{ }\mu\text{g}$ $M_{ads}=50 \text{ }g \text{ } 8,78 \text{ }\mu\text{g/g}=439 \text{ }\mu\text{g}$ $M_{out}=374,4 \text{ L/d } 1,1 \text{ }\mu\text{g/L}=411,84 \text{ }\mu\text{g}$

Από την επίλυση της Eq 5.1 έχουμε: M_{biod} = -329 μg

Υπάρχει ένα μεγάλο σφάλμα στην επίλυση του συγκεκριμένου ισοζυγίου πιθανότερα γιατί η ποσότητα που προσροφάται πρακτικά είναι μικρότερη από αυτή που έδειξαν τα εργαστηριακά πειράματα προσρόφησης. Το σίγουρο είναι ότι η ποσότητα που βιοαποδομείται, όπως και στην περίπτωση της 17α-αιθίνυλ-οιστραδιόλης, είναι αμελητέα.

5.5.5.7. ΟΙΣΤΡΟΝΗ

Όπως φαίνεται στα πειράματα κινητικής-προσρόφησης άλλα και στα εξεταζόμενα δείγματα από το σύστημα, η οιστρόνη εμφανίζεται στα αποτελέσματα. Αναφέραμε παραπάνω ότι η οιστρόνη προέρχεται από τη διάσπαση της 17β-οιστραδιόλης. Ισχύει όμως ότι η οιστρόνη προσροφάται με πολύ γρήγορο ρυθμό και σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Αποδεχόμαστε λοιπόν ότι η οιστρόνη είναι μια ποσότητα της 17β-οιστραδιόλης η οποία (όπως και η οιστρόνη) προσροφάται εντελώς στη βιομάζα.

5.5.6. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Παρατηρήθηκαν μεγάλες ποσότητες της φαρμακευτικής ουσίας galaxolide, τόσο στην εισροή όσο και την εκροή του συστήματος MBR. Πιο συγκεκριμένα το εύρος των συγκεντρώσεων της εκροής ήταν 0,94-1,97 μg/L. Ενώ αυτό της εισροής ήταν 0,53-2,52 μg/L. Η συγκεκριμένη ουσία δεν είναι μεταβολίτης καμιάς εκ των ουσιών που χρησιμοποιήσαμε. Η παρουσία της στην εκροή σχετίζεται αποκλειστικά με την ποσότητα στην εισροή.

5.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα συστήματα MBR με MLSS 5 mg/L δίνουν ένα πολύ υψηλό επίπεδο επεξεργασίας. Η απομάκρυνση των SS ήταν 99,99% παρέχοντας εκροή σε επίπεδα χαμηλότερα του 1 mg/L. Η απομάκρυνση αυτή είναι επίτευγμα της μεμβράνης υπερδιήθησης. Αντίστοιχα επίπεδα επεξεργασίας είχαμε για τη θολότητα (99,72%).
- Η μέση απομάκρυνση COD ήταν 97,3% με τιμές της εκροής μεταξύ 8-32 mg/L.
- Η σχετικά χαμηλή απομάκρυνση του ΤΝ οφείλεται στην έλλειψη απονιτροποίησης από το σύστημα λόγω του μεγάλου μεγέθους της φυσαλίδας του αερισμού. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης ήταν η κατανάλωση του αζώτου από τη βιομάζα.
- Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων ήταν πολύ υψηλή. Ο μόλυβδος και το νικέλιο απομακρύνθηκαν εντελώς λόγω της προφανώς σωματιδιακής τους

μορφής στο σύστημα. Το χρώμιο και ο χαλκός απομακρύνθηκαν κατά 89% και 49% αντίστοιχα.

- Η συνεπεξεργασία MBR και RO έδωσε μία εξαιρετική ποιότητα εκροής με ολική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και πολύ μικρή συγκέντρωση οργανικής ύλης (DOC< 4 mg/L). Τέλος η ολική απομάκρυνση του TN δεν έγινε πραγματικότητα έχοντας μια συγκέντρωση αυτού στην εκροή 20 mg/L.
- Οı προηγμένες διεργασίες οξείδωσης για την επεξεργασία του συμπυκνώματος της αντίστροφης ώσμωσης, γενικά έδωσαν πολύ χαμηλότερες απομακρύνσεις οργανικών ουσιών από τις γημικές διεργασίες. Απομακρύνσεις πάνω από 90% παρατηρήθηκαν στην εφαρμογή ενεργού άνθρακα. Στον αντίποδα, η προσρόφηση και η κροκίδωση παράγουν απόβλητα (ιζήματα και άνθρακα με προσροφημένες ουσίες) ενώ με τις διεργασίες οξείδωσης το ποσοστό που αφαιρείται καταστρέφεται.
- Η μεγαλύτερη βιοαποδόμηση καταγράφηκε από τα ισοζύγια για το chlofibric acid, ίση με 45%. Μηδαμινή προσρόφηση καταγράφηκε για τα οιστρογόνα και το triclosan, ενώ μόλις 10% από τη carbamazepine απομακρύνθηκε ισόποσα από προσρόφηση στη βιομάζα και βιοαποδόμηση.
- Η παρουσία οιστρόνης προερχόμενη από τη 17β-οιστραδιόλη είναι συνεχής στα πειράματα μας, εφόσον όμως προσροφάται εντελώς από το προσροφητικό μέσο, αντιμετωπίζεται ως μέρος του ποσοστού της 17β-οιστραδιόλης που προσροφάται στη βιομάζα.

5.7. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συνέχεια στη παρούσα μελέτη θα έδινε το περισσότερο βάθος στο ερευνητικό κομμάτι των φαρμακευτικών ουσιών πάνω στα συστήματα διήθησης εκροής, αλλά και MBR. Ουσιαστικά πειράματα με εντατικότερο ρυθμό δειγματοληψιών και αναλύσεων, θα έδιναν πολύ πιο αξιόπιστες τιμές στα ισοζύγια μάζας.

Ακόμα η διερεύνηση των ισοζυγίων άλλων μικρορύπων θα ήταν πολύ ενδιαφέρουσα. Η βελτιστοποίηση της συνεπεξεργασίας MBR και RO σε απολύτως βιώσιμο επίπεδο θα έδινε πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην προσπάθεια παραγωγής πολύ υψηλής καθαρότητας νερό.

Τέλος ο συνδυασμός άλλων τεχνολογιών μαζί με την MBR θα μπορούσε να ανεβάσει

το επίπεδο επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων και να μεγαλώσει τη διάρκεια ζωής του συστήματος.

6. ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

6.1. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Aim, R.M.-B. and Semmens, M.J. (2002) 'Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Reuse: A Success Story.' *Water Science and Technology*, vol 47 no 1 pp 1-5
- Auriol M., Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D., Adams C.D. and R.Y Surampalli (2006) 'Endocrin disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge'. *Process Biochemistry*, vol 41, pp.525-539
- Aya H. (1994) 'Modular membranes for self-contained reuse systems.' *Water Quality_International*, vol 4, pp.21-22
- Bolt H.M. (1979) 'Metabolism of estrogens-natural and synthetic.' *Pharmacol*, vol 4, pp. 155-181
- Brasquet C., Roussy J., Subrenat E. and P. Le Cloirec (1996) 'Adsorption of micropollutants onto fibrous activated carbon: Association of ultrafiltration and fibers.' *Water Science and Technology*, vol 34, no 9, pp. 215-222
- Chaudhary D.S., Vigneswaran S. Jegatheesan V., Ngo H.H., Moon H., Shim W.G. and S.H.Kim (2002) 'Granular activated carbon (GAC) adsorption in tertiary wastewater treatment: experiments and models.' *Water Science and Technology*, vol 47, no 1, pp. 113-120
- Choi K.Y., and B.A. Dempsey (2004) 'In-line coagulation with low-pressure membrane filtration.' *Water Research*, vol 38, pp. 4271-4281.
- Choo K.H., Lee C.H. (1996) 'Membrane fouling mechanisms in the membrane coupled anaerobic bioreactor.' *Water Research*, vol 30 (8) p.1771-1780.
- Cicek, N., Franco, J.P., Suidan, M.T. and V. Urbain (1998) 'Using a membrane bioreactor to reclaim wastewater: The membrane bioreactor is an emerging technology for the reclamation of municipal wastewater.' *Journal of American Water Works Association*, vol 90 (11), pp. 105-113.
- Cicek, N. (2003) 'A Review of Membrane Bioreactors and their Potential Application in the Treatment of Agricultural Wastewater.' *Biosystems Engineering*, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba, vol 45 Canadian

Biosystems Engineering

- Comerton A. M., Andrews R. C. and D.M. Bagley (2005) 'Evaluation of an MBR–RO system to produce high quality reuse water.' *Water Research*, vol 39, pp.3982–3990
- Comerton A. M., Andrews R. C., Bagley D.M. and P.Yang (2007) 'Membrane adsorption of endocrin disrupting compounds and pharmaceuticals active compounds.' *Journal of Membrane Science*, vol 303, pp.267-277
- Deligiorgis A., Xekoukoulotakis N.P. and E. Diamadopoulos (2007) 'Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over borondoped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design' *Water research* Waterdoi:10.1016/j.watres.2007.09.014
- De Wever H., Weiss S., Reemtsa T., Vereecken J., Muller J., Knepper T., Rorden O., Gonzalez s., Barcelo D and M.D. Hermando (2007) 'Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment'*Water Research*, vol 41, pp. 935-945
- Delgado S., Dia F., Villarroe R., Vera L., Diaz R. and S. Elmalehb (2002) 'Influence of biologically treated wastewater quality on filtration through a hollow-fiber membrane.' *Desalination*, vol 146, pp.459-462.
- Diamadopoulos E and C. Vlachos (1996) 'Coagulation filtration of a secondary effluent by means of pre-hydrolyzed coagulants', *Water Science* and Technology, vol 33, pp.193-201.
- Dray, J., Dray F., Tiller, F., and A. Ulman (1972) 'Hydrolysis of urine metabolites of different steroid hormones by (-)glucuronidase from E coli.' *Ann. Ist. Pasteur.*vol 123, pp. 853-857.
- Fan B. and X. Huang (2002) 'Characteristics of a Self Forming Dynamic Membrane Coupled with a Bioreactor for Municipal Wastewater Treatment.' *Environmental Science & Technology*, vol 36, no 23, American Chemical Society Published on Web (2002)
- Fleischer E.J., Broderick T.A., Daigger G.T., Fonseca A.D., Holbrook R.D. and S.N. Murthy (2005) 'Evaluation of Membrane bioreactor process capabilities to meet stringent effluent nutrient discharge requirements.' *Water Environmental Research* vol 77, no 2 pp 162-178
- Heran, M. and S. Elmaleh, (2000). 'Cross Flow Microfiltration with high

Frequency Reverse Flow.' *Water Science and Technology*, **vol 41** no 10-11 pp 337-343, IWA Publishing 2000

- Gerischer H., Electrochimica Acta, vol. 35, 1677, 1991.
- Holbrook R.D., Novak J.T., Grizzard T.J., and N.G. Love (2002) 'Estrogen receptor agonist fate during wastewater and biosolids treatment processes: amass balance analysis.' *Environmental Science and Technology*, vol 36, pp. 4533-4539
- Innocenti L., Bolzonellab D., Pavan P. and F. Cecchib (2002) 'Effect of sludge age on the performance of a membrane bioreactor: influence on nutrient and metals removal' *Desalination* vol 146, pp.467-474
- Jang N.Y., Watanabe Y. and S. Minegishi (2005) 'Performance of ultrafiltration membrane process combined with coagulation/sedimentation.' *Water Science and Technology*, vol 51, no 6-7, pp.209-219
- Jiang, T., Kennedy, Maria D., Walter van der Meer G.J., Vanrolleghem, Peter A. and Schippers Jan C. (2003) 'The Role of Blocking and Cake Filtration in MBR Fouling.' Presented at the European Conference on Desalination and the Environment, Desalination vol 157 (2003) pp 335-343
- Juhna T. (2005) 'Removal efficiencies of current treatment processes for emerging compounds: a review of current understanding and gaps in our knowledge.' Division of Water Technology, Riga Technical University, LATVIA. 2nd WEKNOW Conference, Bratislava, Slovak Republic, 12 - 15 June, 2005
- Kabsch-Korbutowicz M. (2005) 'Effect of Al coagulant type on natural organic removal efficiency in coagulation/ultrafiltration.' *Desalination* v. 185, pp. 327-333
- Kabsch-Korbutowicz M. (2006) 'Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance.' *Desalination* vol 194 (2006) pp. 232–238
- Khor S.L., Sun D.D., C.T. Hay, and J.O Leckie (2006) 'Comparison of submerged membrane bioreactor in different SRT conditions.' *Water Practice and Tecnology*, vol 1, no 3, IWA Publishing
- Kim J.S., Lee S-J, Yoon S-H and C.H. Lee (1996) 'Competitive adsorption of trace organics on membranes and powdered activated carbon in powdered

activated carbon-ultrafiltration system.' *Water Science and Technology*, vol 34, no 9, pp. 223-229

- Kim S.H., Moon S.Y. and C.H. Yoon (2005) 'Identification of fouling-causing materials in the ultrafiltration of surface water.' *Desalination*, vol 177, Issues 1-3, 20 June 2005, Pages 201-207
- Kimura K., Hane Y. and Y. Watanabe (2005) 'Effect of pre-coagulation on mitigating irreversible fouling during ultrafiltration of surface water.' *Water Science and Technology*, vol 51, no 6-7, pp. 93-100.
- Kritikos D.E, Xekoukoulotakis N.P., Psillakis E. and D. Mantzavinos (2007) 'Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation' *Water Research* vol 41, pp. 2236-2246
- Lee H.B. and D. Liu (2002) 'Degradation of 17β-estradiol and its metabolites by sewage bacteria.' *Water Air Soil Pollution*, **vol** 134, pp. 353-368.
- Lee W.J., Chun J.I, Jung H.J, and D.H. Kwak (2005) 'Comparative studies on Coagulation and Adsorption as pretreatment method for the performance improvement of submerged MF Membrane for Secondary Domestic Wastewater treatment.' *Separation Science and Technology*, vol 40, pp. 2613-2632
- Lin S.H., Wang T.Y and R.S. Juang (2004) 'Metal rejection by nanofitlration from diluted solutions in the presence of complexing agents.' *Separation Science and Technology*, vol 39 pp.363-376
- Masahide T, Kilduff J. and G. Belfort (2003) 'Modes of Natural Organic Matter Fouling during Ultrafiltration.' *Environmental Science & Technology*, vol 37, No. 8, American Chemical Society Published on Web (2003)
- Moeder M., Schrader S., Winkler M. and P. Popp (2000) 'Solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry of biologically active substances in water samples.' *J. Chrom.* vol 873, pp.95-106
- Ng W.J., Ong S.L., Gomez M.J., Hu J.Y. and Fan X.J. (2000) 'Study on a Sequencing Batch Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment.' *Water Science and Technology*, vol 14 no 10-11 pp 227-234, IWA Publishing 2000
- Nicolella, C.I.C., Appendini, G., Zhang S-F and Livingston A.G. (2000) 'Control of Membrane-Attached Biofilms in Extractive Membrane

Bioreactors.' *Water Science and Technology*, **vol 41** No 4-5 pp 227-234, IWA Publishing 2000

- Ning B., Graham N., Zhang Y., Nakonechny M. and M.G. El-Din (2007)
 'Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals by Ozone/AOPs.' *Ozone Science and Engineering*, vol 29, pp.153-176
- Öllers S., Singer H.P., Fässler P. and S.R. Müller (2001) 'Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water.' *J. Chrom. A*, vol 911, pp. 225-234.
- Pollice, A., Laera, G. and M. Blonda, (2004) 'Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention', *Water Research*, vol 38 (7), pp. 1799-1808.
- Pelizzetti E and Minero C, Mechanism of the photooxidative degradation of organic pollutants over TiO2 particles, Electrochim Acta 38 (1993) 47-55.
- Reemtsma T., Zywicki B., Stueber M., Kloepfer A., and M. Jekel. (2002) 'Removal of Sulfur-Organic Polar Micropollutants in a membrane bioreactor treating industrial wastewater.' *Environmental Science and Technology*, vol 36 pp. 1102-1106
- Rosenberger, S., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk U. and M. Kraume (2000) 'Operation of Different Membrane Bioreactors: Experimental Results and Physiological State of the Micro – Organisms.' *Water Science and Technology*, vol 41 no 10-11 pp 269-277, IWA Publishing 2000
- Roorda, J.H. and J.H.J.M. Van der Graaf, (2000) 'Understanding membrane fouling in ultrafiltration of WWTP-effluent', *Water Science and Technology* vol 41 (10-11), pp. 345-353.
- Schafer A.I, Mastrup M. and RL Jensen (2002) 'Enhancing particle interaction and removal of trace contaminants from water and wastewaters.' *Desalination*, vol 147, pp. 243-250.
- Schwarz A.O, Rittmann B.E., Crawford G.V., Klein A.M. and G.T. Daiger (2006) 'Critical review on the effects of mixed liquor suspended solids on membrane bioreactor operation.' *Separation Science and Technology*, vol 41, pp.1520-5754

- Serpone N., Pelizzetti E. (eds.), "Photocatalysis, Fundamentals and Applications", J. Wiley & Sons, N.Y., 1989.
- Seo G.T., Jang S.W., Lee S.H. and C.H. Yoon (2005) 'The fouling characterization and control in the high concentration PAC membrane bioreactor HCPAC-MBR.' *Water Science and Technology*, vol 51, no 6, pp.77-84
- Seo G.T., Moon C.D., Chang S.W. and S.H Lee (2004) 'Long term operation of high concentration powdered activated carbon membrane bio-reactor for advanced water treatment.' *Water Science and Technology*, vol 50, no 8, pp.81-87
- Spérandio, M., and I. Queinnec (2004) 'Online estimation of wastewater nitrifiable nitrogen, nitrification and denitrification rates, using ORP and DO dynamics', *Water Science and Technology* vol 49 (1), pp. 31-38.
- Spring A.J., Bagley D.M., Andrews R.C., Lemanik S. and P. Yang (2007) 'Removal of endocrine disrupting compounds using a membrane bioreactor and disinfection.' *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol 6, pp.131-137
- Soffer Y., Ben Aim R. and A.Adin (2005) Membrane fouling and selectivity mechanisms in effluent ultrafiltration coupled with flocculation. *Water Science and Technology*, v 51, no 6-7, pp.123-134
- Tam L.S., Tang T.W., Lau G.N., Sharma K.R. and G.H. Chen (2007) 'A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems.' *Desalination*, vol 202, pp.106-113
- Ternes T.A., (1998) 'Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers.' *Water Research* vol 32, pp. 3245-3260
- Ternes T.A., Kreckel P. and J. Mueller (1999) 'Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. II. Aerobic batch experiments with activated sludge.' *Science of total environment*, vol 225, pp.91-99.
- Till, S. and, H. Mallia (2001) 'Membrane Bioreactors: Wastewater Treatment Applications to Achieve High Quality Effluent.' 64th Annual Water Industry Engineers and Operator's Conference, All Seasons International Hotel-Bendigo 5 & 6 September, 2001
- Weber S., Leuschner P., Kampfer P., Wolfgang D. and J. Hollender (2005)

'Degradation of estradiol and ethinyl estradiol by activated sludge and by a defined mixed culture.' *Applied Microbial and Cell Physiology*, vol 67, pp.106-112

- Wintgens T., Gallenkemper M. and T. Melin (2004) 'Removal of endocrine disrupting compounds with membrane processes in wastewater treatment and reuse' *Water Science and Technology*, vol 50, pp.1-8
- Zuehlke S., Duennbier U., Lesjean B., Gnirss R. and H. Buisson (2007) 'Long term comparison of trace organics removal performance between conventional and membrane activated sludge processes.' *Water Environmental Research*, vol 78, pp.2480-2486

6.2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A.E. Greenberg, L.S. Clesceri., and A.D. Eaton (1992) 'Standard methods for the examination of water and wastewater', 18th edition 1992, APHA, AWWA & WEF publication.
- B.J. Allowat (1990) 'Heavy metals in soils', first edition, Blakie (London), John Wiley & Sons, Inc. (New York)
- D. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, NREL, U.S. Department of Energy, 1999.
- EPA (1995). ZenoGemTM, Wastewater Treatment Process. United States Environmental Protection Agency, EPA/540/R-95/503a, August 1995.
- Hermanowicz S.W. and E.Wozei (2002) 'Biodegradation of estrogenic compounds and its enhancement in a membrane bioreactor.' (<u>http://repositories.cdlib.org/wrc/tcr/hermanowicz</u>)
- H.F van der Roest, D.P. Lawrence, A.G.N. van Bentem (2002). Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment, IWA Publishing 2002.

- Installation & Operation manual for Zeeweed-10 (ZW-10) demonstration unit, Revision 4, Zenon 2003.
- Mason and Lorimer, 2002, Applied Sonochemistry. The uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- Marcel Mulder (2000). Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers 2000.
- Nentwig G., Oetken M. and J. Oehlmann (2004) Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Invertebrates – The Example of Carbamazepine and Clofibric Acid. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks.* 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Munir Cheryan (1986). Ultrafiltration Handbook. Distributed in the rest of the world by Technological Publishing AG 1986.
- Operation and maintenance manual for Osmonics E2 series 375-2535 laboratory unit, Osmonics, 2004.
- Mulder M. (1996) 'Basic principles of membrane technology', Kluwer academic publishers.
- S. Parsons (2004) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA publishing
- Tchobanoglous G., Franklin L. Burton, H. David Stensel (2003). 'METCALF AND EDDY' Treatment and Reuse. Wastewater Engineering.
- Tom Stephenson, Simon Judd, Bruce Jefferson and Keith Brindle (2000) Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing 2000.

- J. L. ULLMAN (2006) 'The chemical behavior of estrone and 17β-estradiol in the environment.' Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of PhD.
- Ανδρέας Παρίσης (2002)'ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ • ΛΥΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ (MBR)'. Μεταπτυχιακή διατριβή που εκπονήθηκε στο Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Πολυτεγνική σγολή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικών Έργων. Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Νικόλαος Κωτσοβίνος.
- Δρ. Βασίλειος Χρ. Γκέκας και Σπυριδούλα Γ. Πρωιμάκη (2002)
 Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμών. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- Ιωάννα Παρασκάκη (2005) "ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΦΑΛΜΥΡΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΣΩ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ" Μεταπτυχιακή διατριβή που εκπονήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος.

6.3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A.E. Greenberg, L.S. Clesceri., and A.D. Eaton (1992) 'Standard methods for the examination of water and wastewater', 18th edition 1992, APHA, AWWA & WEF publication.
- B.J. Allowat (1990) 'Heavy metals in soils', first edition, Blakie (London), John Wiley & Sons, Inc. (New York)
- D. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, NREL, U.S. Department of Energy, 1999.

- EPA (1995). ZenoGemTM, Wastewater Treatment Process. United States Environmental Protection Agency, EPA/540/R-95/503a, August 1995.
- Hermanowicz S.W. and E.Wozei (2002) 'Biodegradation of estrogenic compounds and its enhancement in a membrane bioreactor.' (<u>http://repositories.cdlib.org/wrc/tcr/hermanowicz</u>)
- H.F van der Roest, D.P. Lawrence, A.G.N. van Bentem (2002). Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment, IWA Publishing 2002.
- Installation & Operation manual for Zeeweed-10 (ZW-10) demonstration unit, Revision 4, Zenon 2003.
- Mason and Lorimer, 2002, Applied Sonochemistry. The uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- Marcel Mulder (2000). Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers 2000.
- Nentwig G., Oetken M. and J. Oehlmann (2004) Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Invertebrates – The Example of Carbamazepine and Clofibric Acid. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks.* 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Munir Cheryan (1986). Ultrafiltration Handbook. Distributed in the rest of the world by Technological Publishing AG 1986.
- Operation and maintenance manual for Osmonics E2 series 375-2535 laboratory unit, Osmonics, 2004.
- S. Parsons (2004) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA publishing

- Tchobanoglous G., Franklin L. Burton, H. David Stensel (2003). 'METCALF AND EDDY' Treatment and Reuse. Wastewater Engineering.
- Tom Stephenson, Simon Judd, Bruce Jefferson and Keith Brindle (2000) Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing 2000.
- J. L. ULLMAN (2006) 'The chemical behavior of estrone and 17β-estradiol in the environment.' Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of PhD.
- Ανδρέας Παρίσης (2002) 'ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ (MBR)'. Μεταπτυχιακή διατριβή που εκπονήθηκε στο Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Πολυτεχνική σχολή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικών Έργων. Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Νικόλαος Κωτσοβίνος.
- Δρ. Βασίλειος Χρ. Γκέκας και Σπυριδούλα Γ. Πρωιμάκη (2002)
 Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμών. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- Ιωάννα Παρασκάκη (2005) "ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΦΑΛΜΥΡΩΝ ΝΕΡΩΝ ΜΕΣΩ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ" Μεταπτυχιακή διατριβή που εκπονήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος.
- Zenon (2000) http://www.zenon.com/about/company_history.shtml

7. ПАРАРТНМА

7.1. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

7.1.1. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στα επόμενα διαγράμματα φαίνονται οι καμπύλες αναφοράς για όλα τα βαρέα μέταλλα. Πάνω στα διαγράμματα αναγράφονται οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι τιμές του R². Όλες οι καμπύλες ήταν για συγκεντρώσεις 1-1000 μg/L, με εξαίρεση αυτή του καδμίου όπου ήταν από 2-40 μg/L.

7.1.1.1. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ



Σχήμα 7-1: Καμπύλη αναφοράς Zn

7.1.1.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ









Σχήμα 7-3: Καμπύλη αναφοράς Cu











Σχήμα 7-5: Καμπύλη αναφοράς Νi

7.1.1.6. KAΔMIO



Σχήμα 7-6: Καμπύλη αναφοράς Cd

7.1.2. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ COD

7.1.2.1. ΚΙΤ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΥΡΟΥΣ 25-1500 MG/L



Σχήμα 7-7: Καμπύλη αναφοράς COD (25-1500 mg/L)



7.1.2.2. ΚΙΤ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΥΡΟΥΣ 10-150 MG/L



Σχήμα 7-8: Καμπύλη αναφοράς COD (10-150 mg/L)

7.1.3. ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (ΤΝ)ΕΥΡΟΥΣ 10-100 MG/L



Σχήμα 7-9: Καμπύλη αναφοράς ολικού αζώτου (10-100 mg/L)

7.2. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

7.2.1. ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΕΚΡΟΗΣ

Οι τιμές της θερμοκρασίας κατά την λειτουργία συστήματος διήθησης εκροή φαίνονται στο επόμενο σχήμα.





Οι τιμές της περατότητας για την διήθηση και την αντίστροφη έκπλυση, όπως αναφέραμε παραπάνω ήταν -8,64 L / kPa.m²h κα -11,34 L /kPa.m²h αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές κατεγράφησαν στη θερμοκρασία έναρξης των πειραμάτων που ήταν 23° C.

Η θερμοκρασία στη διάρκεια των πειραμάτων μας κινήθηκε από 25-28°C. Θα υπολογίσουμε λοιπόν την απόκλιση για τη θερμοκρασιακή 25°C (διαφορά 2°C), και τη θερμοκρασία 28°C διαφορά (5°C).

Aπό την εξίσωση Eq. 2-44, και για τη περατότητα διήθησης έχουμε: $P_{28}{}^{o}_{C}=P_{T} (1.025^{(28-T)}) = -8,64 (1.025^{(28-23)}) = -9,77 L kPa/m^{2}h$ $P_{23}{}^{o}_{C}=P_{T} (1.025^{(25-T)}) = -8,64 (1.025^{(25-23)}) = -9,1 L kPa/m^{2}h$

Aπό την εξίσωση Eq. 2-44, και για τη περατότητα αντίστροφης έκπλυσης έχουμε: $P_{28}{}^{o}_{C}=P_{T} (1.025^{(28-T)}) = -11,34(1.025^{(28-23)}) = -12,8 L \text{ kPa/ m}^{2}\text{h}$ $P_{23}{}^{o}_{C}=P_{T} (1.025^{(25-T)}) = -11,34(1.025^{(25-23)}) = -11,9 L \text{ kPa/ m}^{2}\text{h}$

Οι αποκλείσεις μας λοιπόν για την περατότητα της διήθησης στην πρώτη και τη δεύτερη περίπτωση αντίστοιχα ήταν: 13% και 5% ενώ για την αντίστροφη έκπλυση ήταν: 12,8% και

4,9%.

7.2.2. *ΔІАТАЕН MBR*

Οι τιμές της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα.



Σχήμα 7-11: Θερμοκρασιακή διακύμανση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων

Οι τιμές της περατότητας για την διήθηση και την αντίστροφη έκπλυση, όπως αναφέραμε παραπάνω ήταν -0,62 L kPa/ m²h και -0,59 L kPa/ m²h αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές κατεγράφησαν στη θερμοκρασία έναρξης των πειραμάτων που ήταν 16° C.

Η θερμοκρασία στη διάρκεια των πειραμάτων μας κινήθηκε από 13-31°C. Θα υπολογίσουμε λοιπόν την απόκλιση για τη θερμοκρασιακή 31°C (διαφορά 18°C), και τη θερμοκρασία 13°C διαφορά (3°C).

Aπό την εξίσωση Eq.-44, και για τη περατότητα διήθησης έχουμε: $P_{31}{}^{o}{}_{C}=P_{T} (1,025^{(31-T)}) = -0,62 (1,025^{(31-16)}) = -0,7 L kPa/m^{2}h$ $P_{13}{}^{o}{}_{C}=P_{T} (1,025^{(13-T)}) = -0,62 (1,025^{(13-16)}) = -0,58 L kPa/m^{2}h$

Aπό την εξίσωση Eq.-44, και για τη περατότητα αντίστροφης έκπλυσης έχουμε: $P_{31}{}^{o}_{C}=P_{T} (1.025^{(31-T)}) = -0,59(1.025^{(31-16)}) = -0,67 \text{ L kPa/ m}^{2}\text{h}$ $P_{13}{}^{o}_{C}=P_{T} (1.025^{(13-T)}) = -0,59 (1.025^{(13-16)}) = -0,55 \text{ L kPa/ m}^{2}\text{h}$

Οι αποκλείσεις μας λοιπόν για την περατότητα της διήθησης στην πρώτη και τη δεύτερη

περίπτωση αντίστοιχα ήταν: 11,4% και 6,4% ενώ για την αντίστροφη έκπλυση ήταν: 11,9% και 6,7%.

7.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ ΙΛΥΟΣ

Οι υπολογισμοί ξεκινάνε από το ρυθμό κατανάλωσης της τροφής της βιομάζας (rate of substrate utilization, r_{su} : g διαλυτού COD/m³ d) (Metcalf & Eddy, 2003).

$$r_{su} = -(k X S)/(K_s + S)$$
 Eq. 7-1

Όπου: k= maximum specific utilization rate = 5 g substrate/g microorganisms d (Τυπική τιμή) (Metcalf & Eddy, 2003) X= βιομάζα = 5500 g/m³ (Επιθυμητή μέση τιμή λειτουργίας) S= growth-limiting substrate concentration in solution = 2,6 g διαλυτού COD/m³ μέσα στον βιοαντιδραστήρα Ks= half velocity constant, substrate concentration at one-half the maximum specific substrate utilization rate = 40 g/m³ (Τυπική τιμή) (Metcalf & Eddy, 2003)

Από τα παραπάνω υπολογίστηκε ότι: r_{su} = -1912 g διαλυτού COD/m³ d

Αμέσως μετά πρέπει να υπολογιστεί η τιμή του r_g (ρυθμός παραγωγής βιομάζας) (Metcalf & Eddy, 2003).

 $r_g = -r_{su} Y - k_d X$

Eq. 7-2

Όπου:

 $r_g = \rho \upsilon \theta \mu \delta \varsigma \pi \alpha \rho \alpha \gamma \omega \gamma \eta \varsigma \beta \upsilon \rho \mu \delta \zeta \alpha \varsigma (g VSS/m³ d)$ $Y = \sigma \upsilon \upsilon \tau \epsilon \lambda \epsilon \sigma \tau \eta \varsigma synthesis yield (g VSS / g bsCOD) = 0,4$ (Τυπική τιμή) (Metcalf & Eddy, 2003) $k_d = \sigma \upsilon \upsilon \tau \epsilon \lambda \epsilon \sigma \tau \eta \varsigma \epsilon \upsilon \delta \sigma \epsilon \upsilon \upsilon \delta \varsigma dc a g (g VSS/g VSS d) = 0,1$ (Τυπική τιμή) (Metcalf & Eddy, 2003) Η τιμή λοιπόν παραγωγής βιομάζας υπολογίζεται σε 214,7g VSS/L d.

Αμέσως μετά χρειάζεται να υπολογιστεί η παράμετρος r_{xd} όπου δηλώνει το ρυθμό παραγωγής κυτταρικών θραυσμάτων. Αυτός υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

Όπου:

 r_{xd} = ρυθμός παραγωγής κυτταρικών θραυσμάτων (g VSS/m³ d)

 f_d = κλάσμα της βιομάζας όπου παραμένει σε μορφή κυτταρικών θραυσμάτων. (g VSS/g Vss) = 0,125 (Τυπική τιμή) (Metcalf & Eddy, 2003)

Kαι δίνει: $r_{xd} = 68,75 \text{ g VSS/m}^3 \text{ d}$ Ακόμα έχουμε: $r_{xt,VSS} = -Y r_{su} - k_d X + f_d (k_d) X + Q X_{o,i}/V$

Eq. 7-4

Όπου:

 $r_{xt,VSS} = \Sigma$ υνολικός ρυθμός παραγωγής λάσπης (g /m³ d) Q= Παροχή (m^{3/} d) X_{0,i}= συγκέντρωση nbVSS εισροής (g /m³ d) V=όγκος αντιδραστήρα (m³)

Η συνολική παραγωγή ιλύος ($r_{xt,VSS}$), από όλα τα παραπάνω υπολογίστηκε: 290 g/m³ d. Για τον δικό μας αντιδραστήρα όγκου 227 L έχουμε παραγωγή: 65 g/d.

7.4. ΣΧΕΔΙΑ ΜΟΝΑΔΑΣ

7.4.1. PIPPING AND INSTRUMENTATION DIAGRAM

Κεφάλαιο 7 Παράρτημα



7.5. ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ

7.5.1. ZW-10



Εικόνα 6: Η μεμβράνη του συστήματος λίγο πριν λειτουργήσει



Εικόνα 7: Το σύστημα ZW-10 εγκατεστημένο στο Βιολογικό καθαρισμό του Ρεθύμνου λίγο μετά τη εκκίνηση λειτουργίας.



Εικόνα 8: Λειτουργία του συστήματος, διακρίνεται ο αερισμός και η θολότητα της εισροής του συστήματος.



Εικόνα 9: Συνεπεξεργασία υπερδιήθησης και σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC).



Εικόνα 10: Το σύστημα σε λειτουργία εγκατεστημένο στο βιολογικό καθαρισμό των Χανίων.



Εικόνα 11: Λειτουργία του συστήματος σε διάταξη MBR.



Εικόνα 12: Η μεμβράνη με fouling από υψηλό ποσοστό τριχών στην εισροή. Συσσώρευση στην πάνω μεριά της μεμβράνης λόγω της ανοδικής κίνησης του αερισμού.



Εικόνα 13: Το σύστημα κατά την προσθήκη φαρμακευτικών ουσιών. Διακρίνεται η περισταλτική αντλία και το μπλε δοχείο αποθήκευσης των φαρμακευτικών.

7.5.2. ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ



Εικόνα 14: Το σύστημα αντίστροφης ώσμωσης με αναλυτική περιγραφή.

Μέρη συστήματος RO:

- 1. Τροφοδοτική αντλία 2,3 bar (= 30psi)
- 2. Μανόμετρο χαμηλής πίεσης.
- 3. Προφίλτρο (HYTREX, 5μm, spun polypropylene).
- 4. Αντλία υψηλής πίεσης 15bar (= 220psi).
- 5. Μανόμετρο υψηλής πίεσης.
- 6. Μονάδα Μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης.
- 7. Βαλβίδα ελέγχου ροής συμπυκνώματος.
- 8. Βαλβίδα ρύθμισης ανακύκλωσης συμπυκνώματος.
- 9. Αγωγιμόμετρο ελέγχου ποιότητας παραγόμενου νερού.
- 10. Μετρητής παροχής παραγόμενου νερού.
- 11. Μετρητής παροχής απόβλητου νερού.
- 12. Ηλεκτροβάνα ελέγχου ροής στο σύστημα.
7.6. ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ

7.6.1. ХНМІКОІ ТҮПОІ

Πίνακας 7-1: Ονοματολογία των	ενώσεων, τα	συνώνυμα	και οι	εμπορικές	ονομασίες	τους
(Αντωνίου, 2007).						

Ένωση	Ένωση	Συνώνυμα
(Αγγλική Ονομασία)	(Ελληνική Ονομασία)	Εμπορικές Ονομασίες
		Estradiol; Estra-1,3,5(10)-triene-
	17-β-οιστραδιόλη	3,17-diol (17 β)-; β -Estradiol;
		Altrad; Aquadiol; Bardiol;
		Corpagen: D-3.178-Estradiol:
		Dihydrofollicular hormone:
		Dihydrofolliculin: Ovasterol:
		Dihydromenformon:
		Dihydrotheelin: Dihydroxyestrin:
		Dimenformon: Diogyn: Diogynets:
		Estra-1 3 5(10)-triene-3 17B-diol
		Estraldine: Estrovite: Femestral:
		Femogen [•] Follicyclin [•] Ginosedol [•]
		Gynergon: Gynoestryl: Lamdiol:
		Macrodiol: Nordicol: Oestergon:
		Oestra-1 3 5(10)-triene-3 17B-diol
		Ovastevol: Oestradiol:
		Oestroglandol: Ovahormon:
		Ovocyclin: Perlatanol: Primofol:
		Profoliol: Progynon: Progynon-DH
		Syndiol: Theelin dihydro-: 178-
		Estradiol: 17B-Oestradiol: 3 17B-
		Dihydroxyestra-1 3 5(10)-triene:
		3 17B-Dihydroxyestra-1 3 5-triene
		3 17B-Estradiol: 3 17-
		Enidihydroxyestratriene: 1 3 5 (10)-
		Estratrien-3 178-diol: a-Estradiol:
		a-Oestradiol: B-Oestradiol: cis-
17-B-Estradiol		Estradiol: cis-Oestradiol:
		component of Menrium
		Amnestrogen: D-Estradiol: D-
		Oestradiol: D-3 17B-Oestradiol:
		Dihydroxyesterin [•]
		Dihydroxyoestrin: Dimenformon
		prolongatum: Estrace: Estradiol-
		176: Estradiol. 6-: Estrol. Evex
		Femestrol: Menest: NSC-9895
		Oestradiol-178: Ovocvcline
		Ovocylin: SK-Estrogens.
		Trocosone: 1 3 5-Estratriene-3 178-
		diol; 17β-Estra-1,3.5(10)-triene-

		3,17-diol; Evorel; 17β-Oestra-
		$1,3,5(10)$ -triene- $3,17$ -diol; 17β -OH-
		estradiol; 17β -OH-oestradiol;
		Climara; 3,17β-Dihydroxy-
		1,3,5(10)-estratriene; Macrol;
		3,17β-Dihydroxy-1,3,5(10)-
		oestratriene; 3,17β-
		Dihydroxyoestra-1,3,5-triene;
		Estroclim; 3,17-
		Epidihydroxyoestratriene; E(sub 2);
		Gynestrel; Microdiol; 3,17-β-
		Oestradiol; Oestradiol R;
		Oestrogynal; Ovociclina; Estraderm
		TTS: Agofollin: Soldep: Ricifon:
		Sotipox: Ritsifon: 3 17-
		Enidihydroxyestratrienelor:
		Estraderm: Estring vaginal ring.
		Menorest: NSC-20293: Oestrogel:
		Profoliol B: Systen: Vagifem:
		Vivelle: Zumenon: Estra-1(10) 2 4-
		triene_3 17-diol: 5A_Estran_
		3B 17B dial
		Ethynylostradial: 10 Norprogna
		1.2 5(10) trian 20 yrs 2.17 dial
		1,5,5(10)-uleit-20-yile-5,17-dioi,
		(1/a)-, 19-NOI-1/a-piegna- 1.2 5(10) trian 20 yma 2 17 dial:
		1,3,3(10)-uten-20-yrie- $3,17$ -diol,
		Amenoron, Chee-O-Gen, Chee-O-
		Geni; Diogyn-E; Dyloform; Esteed;
		Estigyn; Estinyl; Eston-E; Estoral;
		Estorals; Estradiol, 1/-ethynyl-;
		Ethidol; Ethinoral; Ethinylestriol;
		Ethinyloestradiol; Eticyclin;
		Eticyclol; Etinestrol; Etinestryl;
		Etinoestryl; Etistradiol; Follicoral;
		Ginestrene; Inestra; Linoral;
17-α-ethinyl-estradiol	17-α-αιθινυλ-	Lynoral; Menolyn; Neo-Estrone;
	οιστραδιόλη	Nogest-S; Novestrol; Oradiol;
		Orestralyn; Palonyl; Perovex;
		Primogyn; Primogyn C; Primogyn
		M; Progynon C; Spanestrin; 17α-
		Ethinyl-17 β -estradiol; 17 α -
		Ethinylestradiol; 17α-
		Ethynylestradiol; 17-Ethinyl-3,17-
		estradiol; 17-Ethinylestradiol; 17-
		Ethynylestradiol; component of
		Brevicon; component of Demulen;
		component of Estopherol;
		component of Gynetone;
		component of Halodrin; component
		of Modicon; component of Neocon;

	component of Norlestrin;
	component of Oracon; component
	of Ortrel; component of Ovcon;
	component of Ovral; component of
	Zorane: Anovlar: Diognat-E:
	Ertonyl: Estoral (orion): Estra-
	$1.3.5(10)$ -triene- 3.17β -diol 17α -
	ethynyl-: Estra-1 3 5(10)-triene-
	3 178-diol 17-ethynyl-: Estrogen:
	Eticylol: EE: Feminone: Orestrayln:
	Ovev: Vlestrol: 17g-ethinyl-
	$\delta(sun1, 3, 5(10))$ oestratriene 3, 17- β -
	dial: 17g ethinyl 3 17 dihydroxy
	$\delta(sup1, 2, 5)$ obstratriona: 17a
	o(sup1, 5, 5)oestiatilene, 170-
	dial: 17a athinvloatra 1.2 5(10)
	101, 170-ethinyloestia-1,5,5(10)-
	triene-3,1/p-diol; 1/a-Etninyl-3,1/-
	dinydroxy-o(sup1,3,5)-estratriene;
	$1/\alpha$ -Ethynyl-1,3,5-estratriene-
	$3,1/p$ -diol; $1/\alpha$ -Ethynyl-1,3,3-
	$\begin{array}{c} \text{oestratriene-3,1/p-diol; 1/a-} \\ \text{Et} & 1.170 \\ \end{array}$
	Ethynyl-1/β-oestradiol; 1/ α -
	Ethynylestra-1,3,5(10)-triene-
	3,1/ β -diol; 1/ α -Ethynylestradiol-
	1/β; $1/α$ -Ethynyloestra-1,3,5(10)-
	triene-3,17 β -diol; 17 α -
	Ethynyloestradiol; 17α-
	Ethynyloestradiol-17 β ; 17 β -
	Estradiol, 17-ethynyl-; 17-Ethinyl-
	3,17-oestradiol; 17-Ethynyl-3-17-
	dihydroxy-1,3,5-oestratriene; 17-
	Ethynyloestra-1,3,5(10)-triene-
	3,17β-diol; 17-Ethynyloestradiol;
	3,17β-Dihydroxy-17α-ethynyl-
	1,3,5(10)-estratriene; 3,17β-
	Dihydroxy-17α-ethynyl-1,3,5(10)-
	oestratriene; Thiuram E;
	Thiuranide; 17-Ethynylestradiol
	ram; 19-Nor-17α-pregna-1,3,5(10)-
	trien-20-yn-3,17-diol; component of
	Desogen; component of Estostep;
	component of Estrostep; Ethy 11;
	Etivex; Gynolett; Kolpolyn;
	component of Levlen; component
	of Lo/ovral; component of Loestrin;
	component of Nolestrin; component
	of Nordette; component of Norethin
	1/35e; component of Norethrin
	1/35e; NSC-10973; component of
	Ortho-cyclen; component of Ortho-

	novum; Progynon M; component of
	Tri-levlen; component of Triphasil;
	17-Ethynylestra-1(10),2,4-triene-
	3,17-diol
	5H-Dibenz[b,f]azepine-5-
	carboxamide; Carbazepine;
	Carbamazepen; Finlepsin; G 32883;
	Geigy 32883; Karbamazepin;
	Neurotol; Tegretal; Tegretol; 5-
	Carbamoyl-5H-Dibenz[b,f]azepine;
	Carbamezepine; Sirtal; 5-
	Carbomoyl-5H-
	dibenzo(b,f)azepine; 5H-
	Dibenz[b.f]azepine-5-carboxamide;
	Biston; Lexin; Stazepine; 5-
	Carbamovl-5H-
	dibenzo(b.f)azepine: Calepsin:
	Carbelan:5-
	Carbamovldibenzo(b.f)azepine: 5-
	Carbamyl-5H-dibenzo(b.f)azepine:
	Telesmin: 5-
	Carbamyldibenzo(b.f)azepine:
Carbamazepine	Stazepin [•] Timonil [•] Epitol [•]
·	Iminostilbene-N-carboxamide: 5H-
	Dibenz [h flazenine-5-
	carboxamine ⁻ 5H-
	Dibenzo[b flazenine -5-
	carboxamide
Clofibric acid	Clofibrin Chlorofibrinia said
	Cionorni, Cinoronornine acia

Πίνακας 7-2: Ονομασία κατά IUPAC, μοριακό βάρος, μοριακός και συντακτικός τύπος ενώσεων (Αντωνίου, 2007).

Ένωση	Ονομασία κατά ΙUPAC	Μοριακό Βάρος	Μοριακός Τύπος	Συντακτικός Τύπος
17β-Estradiol	(8S,9S,13S,14S,17S)- 13-methyl- 6,7,8,9,11,12,14,15,16, 17-decahydro cyclopenta[a]phenanth rene-3,17-diol	272.4	C18H24O2	PH O HD

Κεφάλαιο 7 Παράρτημα

17-α-ethinyl- estradiol	17-ethynyl-13-methyl- 7,8,9,11,12,13,14,15,1 6,17- decahydro-6H- cyclopenta[a] phenanthrene- 3,17-diol	296.4	C20H24O2	HO
Triclosan	5-chloro-2-(2,4- dichlorophenoxy)- phenol	289.5	C12H7Cl3O2	
Clofibric Acid	2-(4-Chlorophenoxy)- 2-methylpropionic acid	214.65	C10H11ClO3	o_ OH OH
Carbamazepine	5H-dibenzepine-5- carboxamide	236.3	C15H12N2O	