



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

«Ανάκτηση στρουβίτη από αστικά λύματα με χρήση αυτοθυσιαζόμενου ηλεκτροδίου μαγνησίου»



Μενέλαος Ξηρουχάκης

Εξεταστική Επιτροπή:

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Χανιά, Νοέμβριος 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εξετάστηκε η παραγωγή στρουβίτη από υγρά απόβλητα που προέρχονταν από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της πόλης Χανίων. Η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα έχει προταθεί εδώ και 150 χρόνια, αλλά παρέμεινε περιορισμένη, λόγω του υψηλού κόστους παρασκευής. Στις μέρες μας, οπότε η απομάκρυνση φωσφόρου από τα υδατικά απόβλητα είναι επιβεβλημένη, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τη δυνατότητα ανάκτησής του με τη μορφή κρυστάλλων στρουβίτη.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, υδατικά δείγματα συλλέχθηκαν από τις φυγοκεντρικές αντλίες της ΕΕΛ των Χανίων, κατά το στάδιο της αφυδάτωσης της ιλύος. Τα υπό μελέτη δείγματα προέρχονταν από: α) ιλύ, η οποία έχει υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση και αναερόβια χώνευση, καθώς επίσης β) ιλύ, η οποία έχει υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία. Με τη χρήση ενός ηλεκτροδίου μαγνησίου και τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με στόχο να ανακτηθεί ο φώσφορος που περιέχονταν στα λύματα με τη δημιουργία στρουβίτη, με ταυτόχρονη μείωση των τιμών του αζώτου. Η ανάκτηση φωσφόρου με τη μορφή στρουβίτη δεν είναι μια απλή διεργασία, καθώς επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους. Για το λόγο αυτό, εξετάστηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό παραγωγής του στρουβίτη, όπως το pH, η μοριακή αναλογία και η πυκνότητα της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σχολιασμός των αποτελεσμάτων και σύγκριση με υπάρχουσες μελέτες. Διαπιστώθηκε ότι υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού στρουβίτη με αυτή τη μέθοδο, η καθαρότητα του οποίου εξαρτάται άμεσα με την τιμή του pH και τη μοριακή αναλογία αζώτου – φωσφόρου.

ABSTRACT

This thesis examined the recovery of nutrients from wastewater through electrochemical struvite precipitation. Two different wastewater samples were collected from the centrifuge dewatering unit of the municipal wastewater treatment plant of Chania: (a) Centrifugate from anaerobically digested primary sludge, and (b) Centrifugate from thickened activated sludge (undigested). Magnesium necessary for struvite precipitation came from a sacrificial magnesium electrode. Several experimental tests were performed to recover the existing phosphorus and ammonia nitrogen contained in the wastewaters. Reacting factors examined were the pH, molar ratio of nutrients and magnesium, as well as the electric current density. Finally, conclusions were drawn, while the results of the present study were also compared to respective literature results.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ε. Διαμαντόπουλου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και επιστήμης Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος στα πλαίσια του προγράμματος Υγειονομική και Περιβαλλοντική Μηχανική. Η ολοκλήρωσή της επισφράγισε τις μεταπτυχιακές μου σπουδές. Θα ήταν μεγάλη παράλειψη να μην ευχαριστήσω όλους όσους συνεισέφεραν στην εκπόνησή της.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. **Ε. Διαμαντόπουλο** για την καθοδήγησή του και τις χρήσιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. **Ε. Κουκουράκη**, υπεύθυνη του εργαστηρίου «Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος» για την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και την ανταπόκρισή της σε κάθε μου απορία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. **Ν. Ξεκουκουλωτάκη** και την κ. **Π. Παναγιωτοπούλου** για τη συμμετοχή τους στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Ευχαριστώ πολύ τον κ. **Α. Στρατάκη**, υπεύθυνο του εργαστηρίου «Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας» της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την άμεση ανταπόκρισή του για την αξιολόγηση των δειγμάτων με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και όλους όσους βρίσκονται κοντά μου και με στηρίζουν σε κάθε επιλογή μου.

Μενέλαος Ξηρουχάκης

Χανιά 2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
ABSTRACT	ii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	4
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ, ΠΙΝΑΚΩΝ, ΣΧΗΜΑΤΩΝ	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
2.1 Ανάγκη για επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	15
2.2 Θρεπτικά συστατικά των λυμάτων βιολογικού καθαρισμού.....	16
2.2.1 Φώσφορος (P) και Άζωτο (N)	17
2.2.2 Προβλήματα εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών	19
2.2.3 Ανάκτηση θρεπτικών συστατικών.....	22
2.3 Στρουβίτης.....	23
2.3.1 Φυσικά & χημικά χαρακτηριστικά στρουβίτη	24
2.3.2 Μηχανισμοί κρυστάλλωσης στρουβίτη	24
2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό του στρουβίτη	27
2.3.4 Χρησιμότητα στρουβίτη	29
2.4 Αρχές ηλεκτροκροκίδωσης	30

2.4.1	Υπάρχουσες μελέτες για την παραγωγή στρουβίτη με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης.....	31
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	33
3.1	Δείγματα Στραγγισμάτων.....	34
3.2	Εξοπλισμός και Πειραματική διάταξη	34
3.2.1	Πείραμα ηλεκτρόλυσης.....	34
3.2.2	Jar test.....	37
3.3	Πειραματική Διαδικασία.....	38
3.3.1	1 ^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια ενεργού ιλύος σε Jar Test (Δείγμα 4)	38
3.3.2	2 ^η σειρά πειραμάτων: Αλατόνερο (Δείγμα 1)	38
3.3.3	3 ^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια αναερόβιας χωνευμένης ιλύος(Δείγμα 2)	38
3.3.4	4 ^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια αναερόβιας χωνευμένης ιλύος με προσθήκη φωσφόρου (Δείγμα 2)	39
3.3.5	5 ^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού ιλύος (Δείγμα 3)	39
3.3.6	6 ^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού με προσθήκη NaOH (Δείγμα 3).....	40
3.3.7	7 ^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού ιλύος με προσθήκη φωσφόρου και NaOH (Δείγμα 3)	40
3.3.8	8 ^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού ιλύος με προσθήκη φωσφόρου και NaOH (Δείγμα 4).....	40

3.4	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	41
3.4.1	4500-P E. Ascorbic Acid Method	41
3.4.2	Αμμωνιακά ιόντα ($\text{NH}_4\text{-N}$)	42
3.4.3	Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους – Ορατού (UV-VIS).....	42
3.4.4	Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)	42
3.4.5	Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	43
3.4.6	pH	43
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	44
4.1	Χαρακτηρισμός δειγμάτων	44
4.2	Αποτελέσματα και σχολιασμός πειραμάτων	45
4.2.1	1 ^η σειρά πειραμάτων: Επιρροή του pH στα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, σε στραγγίδια τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση (Δείγμα 4 σε συσκευή Jar test)	45
4.2.2	2η σειρά πειραμάτων: Προσδιορισμός του ρυθμού διάλυσης του Mg σε αλατόνερο. (Δείγμα 1).....	46
4.2.3	3η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση και αναερόβια χώνευση. (Δείγμα 2)	47
4.2.4	4η σειρά πειραμάτων: Κατακρήμνιση στρουβίτη σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση και αναερόβια χώνευση και στα οποία προστέθηκε άλας φώσφορου (Δείγμα 2 + K_2HPO_4).....	48

4.2.5	5η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση (Δείγμα 3).....	50
4.2.6	6η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση με παράλληλη αύξηση του pH (Δείγμα 3 + NaOH)	51
4.2.7	7η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση με παράλληλη αύξηση του pH και προσθήκη άλατος φώσφορου. (Δείγμα 3 + NaOH + K ₂ HPO ₄)	52
4.2.8	8η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση με παράλληλη αύξηση του pH και προσθήκη άλατος φώσφορου. (Δείγμα 4 + NaOH + K ₂ HPO ₄)	53
4.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων	54
4.3.1	Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ των σειρών πειραμάτων	54
4.3.2	Αποτελέσματα ανάλυσης XRD	66
4.3.3	Σύγκριση με υπάρχουσες μελέτες.	70
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	74
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	76
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	80
1)	Χαρακτηρισμός εισροών εκροών βιολογικού Χανίων.....	80
2)	Καμπύλες βαθμονόμησης Ασβεστίου και Μαγνησίου	82
3)	Καμπύλες βαθμονόμησης Φωσφόρου	83

4)	Καμπύλες βαθμονόμησης Φωσφόρου	85
5)	Πειραματικές μετρήσεις	86

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ, ΠΙΝΑΚΩΝ, ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1: Φαινόμενο ευτροφισμού σε λίμνη (Αδαμαντιάδου, και συν., 2011)	21
Εικόνα 2: Μείωση διατομής σωλήνα από συσσώρευση στρουβίτη	23
Εικόνα 3: Αρχές ηλεκτροκροκίδωσης (Water tectonics, 2016)	31
Εικόνα 4: Πειραματική διάταξη	35
Εικόνα 5: Δεξαμενή πειραμάτων	36
Εικόνα 6: Κελί ηλεκτρόλυσης	37
Εικόνα 7: Ηλεκτρόδιο Mg.....	37
Εικόνα 8: Επικάλυψη ηλεκτροδίου μαγνησίου	49
Πίνακας 1: Συνηθισμένες αναλύσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα	15
Πίνακας 2: Όρια εκροής επεξεργασμένων λυμάτων	16
Πίνακας 3: Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	44
Πίνακας 4: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου	46
Πίνακας 5: Προσδιορισμός του ρυθμού διάλυσης του Mg σε αλατόνερο	47
Πίνακας 6: Αποτελέσματα 3 ^{ης} σειράς πειραμάτων	48
Πίνακας 7: Αποτελέσματα 4 ^{ης} σειράς πειραμάτων	50
Πίνακας 8: Αποτελέσματα 5 ^{ης} σειράς πειραμάτων	51

Πίνακας 9: Αποτελέσματα 6 ^{ης} σειράς πειραμάτων	52
Πίνακας 10: Αποτελέσματα 7 ^{ης} σειράς πειραμάτων	53
Πίνακας 11: Αποτελέσματα 8 ^{ης} σειράς πειραμάτων	54
Πίνακας 12: Στοιχεία πειραμάτων (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)	70
Πίνακας 13: Μέτρηση παραμέτρων εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων Χανίων	81
Πίνακας 14: Απορροφήσεις ιόντων Ασβεστίου και Μαγνησίου	82
Πίνακας 15: Απορροφήσεις ιόντων Φωσφόρου	83
Πίνακας 16: Απορροφήσεις ιόντων Αζώτου	85
Πίνακας 17: 1 ^η σειρά πειραμάτων	86
Πίνακας 18: 2 ^η σειρά πειραμάτων	87
Πίνακας 19: 3 ^η σειρά πειραμάτων	88
Πίνακας 20: 4 ^η σειρά πειραμάτων	89
Πίνακας 21: 5 ^η σειρά πειραμάτων	90
Πίνακας 22: 6 ^η σειρά πειραμάτων	91
Πίνακας 23: 7 ^η σειρά πειραμάτων	92
Πίνακας 24: 8 ^η σειρά πειραμάτων	93
Σχήμα 1: Κατανομή της αμμωνίας και του αμμωνίου ως συνάρτηση του pH (Metcalf & Eddy, Inc, 2003)	19
Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής φαινομένου ευτροφισμού.....	20

Σχήμα 3: Μηχανισμοί κρυστάλλωσης στρουβίτη (Liu et al 2013).....	25
Σχήμα 4: Μεθοδολογία πειραμάτων	33
Σχήμα 5: Μεταβολή Αγωγιμότητας ως προς τον χρόνο	56
Σχήμα 6: Μεταβολή pH ως προς τον χρόνο.....	57
Σχήμα 7: Μεταβολή Θερμοκρασίας ως προς τον χρόνο	59
Σχήμα 8: Μεταβολή αμμωνιακών ιόντων ($\text{NH}_4\text{-N}$) ως προς τον χρόνο.....	60
Σχήμα 9: Μεταβολή φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4\text{-P}$) ως προς τον χρόνο.....	62
Σχήμα 10 Μεταβολή του διαλυτού μαγνησίου (Mg) ως προς τον χρόνο	64
Σχήμα 11: Μεταβολή του διαλυτού ασβεστίου (Ca) ως προς τον χρόνο.....	65
Σχήμα 12: Ανάλυση XRD στο δείγμα A	67
Σχήμα 13: Ανάλυση XRD στο δείγμα B.....	68
Σχήμα 14: Ανάλυση XRD στο δείγμα C.....	69
Σχήμα 15: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)	71
Σχήμα 16: Μεταβολή συγκέντρωσης αμμωνίας (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013).....	71
Σχήμα 17: Μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)	72
Σχήμα 18: Απομάκρυνση P και N συναρτήσει του χρόνου	73
Σχήμα 19: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης ασβεστίου, για μικρές τιμές απορρόφησης	82

Σχήμα 20: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης ασβεστίου, για μεγάλες τιμές απορρόφησης	83
Σχήμα 21: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης φωσφόρου, για μικρές τιμές απορρόφησης	84
Σχήμα 22: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης φωσφόρου, για μεγάλες τιμές απορρόφησης	84
Σχήμα 23: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης αμμωνιακού αζώτου	85

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλλουν στη μεταβολή των περιβαλλοντικών συνθηκών, μέσω της εκμετάλλευσης και υποβάθμισης των φυσικών πόρων και της παραγωγής, εκπομπής και απελευθέρωσης στο φυσικό περιβάλλον διαφόρων αποβλήτων (αερίων, υγρών και στερεών). Έτσι, προκαλούν τοπικές (μέχρι μερικά χιλιόμετρα), περιφερειακές (μέχρι μερικές εκατοντάδες χιλιόμετρα), ηπειρωτικές (μέχρι μερικές χιλιάδες χιλιόμετρα) και παγκόσμιες (σε όλο τον πλανήτη) αλλαγές.

Η παραγωγή αστικών λυμάτων σε μεγάλη κλίμακα είναι αναπόφευκτη συνέπεια των σύγχρονων κοινωνιών. Τα λύματα είναι συνήθως επικίνδυνα για τον πληθυσμό και το περιβάλλον και γι' αυτό είναι απαραίτητη η επεξεργασία τους πριν τη διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες: λίμνες, ποτάμια, θάλασσες και γενικώς στην επιφάνεια της γης. Παρόλα αυτά, η επεξεργασία των αστικών και αγροτοβιομηχανικών λυμάτων δεν αποτρέπει την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου και αζώτου στο περιβάλλον. Αυτά τα θρεπτικά συστατικά ευθύνονται άμεσα για τον ευτροφισμό (υπερβολική ανάπτυξη αλγών στους υδάτινους όγκους) στα ποτάμια, στις λίμνες και στις θάλασσες παγκοσμίως.

Η απομάκρυνση του φωσφόρου, πριν από την διάθεση των λυμάτων στους υδάτινους αποδέκτες, είναι υποχρεωτική. Δυστυχώς, σε πολλές περιπτώσεις δεν πραγματοποιείται με αποτέλεσμα την πρόκληση ρύπανσης σε παγκόσμια κλίμακα λόγω της απουσίας στεγανών στα περιβαλλοντικά οικοσυστήματα. Η βιομηχανία της επεξεργασίας λυμάτων χρησιμοποιεί διάφορες μεθόδους για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Ορισμένες από αυτές χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις και άλλες είναι μόνο πειραματικά προγράμματα και για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ακόμα σε μικρή κλίμακα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται με μετατροπή των φωσφορικών ιόντων στα λύματα σε στερεό υπόλειμμα. Αυτό το υπόλειμμα μπορεί να είναι κατακρήμνισμα αδιάλυτου άλατος, μάζα μικροοργανισμών σε ενεργό ιλύ ή φυτική βιομάζα σε τεχνητούς υγροτόπους. Αυτές οι προσεγγίσεις δεν ανακυκλώνουν τον φώσφορο ως ένα πραγματικά διατηρήσιμο προϊόν, γιατί ο φώσφορος απομακρύνεται μαζί με άλλα προϊόντα των λυμάτων, μερικά από τα οποία είναι τοξικά. Τα μη διαλυτά

φωσφορικά άλατα είτε θάβονται σε Χ.Υ.Τ.Α. μετά από καύση του οργανικού μέρους, είτε χρησιμοποιούνται ως λίπασμα, εφόσον η εγκατάσταση επεξεργασίας ελαχιστοποιεί τους παθογόνους για τον άνθρωπο οργανισμούς και τα τοξικά συστατικά τους.

Η επιστημονική κοινότητα είναι πλέον πεπεισμένη ότι ο φώσφορος μπορεί, και πρέπει, να είναι ένα μέρος του βιώσιμου μέλλοντος. Παρά το ενδιαφέρον, πολλές παράμετροι πρέπει να εξεταστούν προτού μπορέσει η ανακύκλωση φωσφόρου να αναπτυχθεί σε μια σημαντική κλίμακα. Για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία διερευνάται η παραγωγή στρουβίτη με χρήση αυτοθυσιαζόμενου ηλεκτροδίου μαγνησίου.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ανάγκη για επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την έντονη αστικοποίηση είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των απαιτήσεων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το σύστημα ενεργού ιλύος αποτελεί το πιο διαδεδομένο και αποτελεσματικό σύστημα βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η εκτεταμένη ανάπτυξη κι εφαρμογή του συστήματος, αρχικά με τη χρήση μόνο της αερόβιας διεργασίας, οφείλεται στην οικονομία του και στην εξασφάλιση εκροής υψηλής ποιότητας. Η φιλοσοφία στην οποία βασίστηκε η μέθοδος της ενεργούς ιλύος είναι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των λυμάτων από τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στο περιβάλλον της αερόβιας δεξαμενής. Το σημαντικότερο κεφάλαιο στην ιστορική εξέλιξη του σχεδιασμού συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων με ενεργό ιλύ, υπήρξε η χρήση ανοξικών και αναερόβιων αντιδραστήρων για τη βιολογική απομάκρυνση των θρεπτικών, αζώτου και φωσφόρου χωρίς τη χρήση χημικών.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων ενός βιολογικού καθαρισμού μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικά, χημικά και βιολογικά. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι κυριότερες αναλύσεις για την εκτίμηση των συστατικών των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 1: Συνηθισμένες αναλύσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα

Χαρακτηριστικά Λυμάτων			
Φυσικά	Χημικά		Βιολογικά
	<i>Οργανικά</i>	<i>Ανόργανα</i>	
Στερεά	BOD ₅	Θρεπτικά συστατικά	Κολοβακτήρια
Θολότητα	BOD	pH	Βακτήρια
Χρώμα	COD	Αλκαλικότητα	Πρωτόζωα
Οσμή	TOC	Χλωριούχα	Έλμινθες
Θερμοκρασία		Ενώσεις θείου	Ιοί
Αγωγιμότητα		Μέταλλα	Τοξικότητα
Πυκνότητα		Ποικίλα αέρια	

Σύμφωνα με τη νομοθεσία η διαχείριση των αστικών λυμάτων καθορίζεται από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων», όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 98/15/ΕΕ. Στην Ελλάδα η εν λόγω οδηγία έχει ενσωματωθεί στο εθνικό δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 (Φ.Ε.Κ. 192Β/14-3-1997) με τίτλο "Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων". Τα επεξεργασμένα λύματα μπορούν να διατεθούν σε κάθε αποδέκτη, ή να χρησιμοποιηθούν για πότισμα. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα όρια εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων σε συνήθεις αποδέκτες.

Πίνακας 2: Όρια εκροής επεξεργασμένων λυμάτων

A/A	Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή	Ελάχιστη μείωση
1	Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο - BOD ₅ (στους 20°C) χωρίς νιτροποίηση	mg/l	25	70-90 %
				40 % για ορεινές περιοχές (1500m υψόμετρο)
2	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο - COD	mg/l	125	75 %
3	Ολικά αιωρούμενα στερεά - TSS	mg/l	35	90 %
			35	90 % (>10000 ι.π.)
			60	70 % (2000 - 10000 ι.π.)
4	Ολικό άζωτο - N	mg/l	15	70 - 80 % (10000 - 100000 ι.π.)
			10	70 - 80 % (>100000 ι.π.)
5	Ολικός φωσφόρος - P	mg/l	2	80 % (10000 - 100000 ι.π.)
			1	80 % (>100000 ι.π.)

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που εισέρχονται σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων διαφέρουν από το μέγεθος της περιοχής εξυπηρέτησης αλλά και από τις δραστηριότητες που πραγματοποιούνται. Μια εικόνα για τις τιμές των παραμέτρων των λυμάτων κατά την είσοδό τους σε έναν βιολογικό καθαρισμό μπορούμε να δούμε στον Πίνακα 13 του παραρτήματος όπου παρουσιάζονται οι μετρήσεις από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του νομού Χανίων.

2.2 Θρεπτικά συστατικά των λυμάτων βιολογικού καθαρισμού

Τα κύρια θρεπτικά συστατικά που υπάρχουν στα αστικά λύματα είναι ο φώσφορος και το άζωτο. Μαζί με τα οργανικά συστατικά είναι τα περισσότερο υπεύθυνα για τις

δυσάρεστες καταστάσεις ρύπανσης. Και αυτό γιατί κάθε υδάτινος φορέας, αλλά και τα ίδια τα απόβλητα, περιέχουν μικροοργανισμούς που καταναλώνουν τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, καθώς και το άζωτο και το φώσφορο για να τραφούν και να πολλαπλασιαστούν καταναλώνοντας παράλληλα το οξυγόνο, που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό του φορέα μέχρι να το εξαφανίσουν τελείως. Το άζωτο και ο φώσφορος μπορεί να δημιουργήσουν το φαινόμενο του ευτροφισμού, που εκδηλώνεται με την υπερβολική ανάπτυξη των φυκών στον υδάτινο φορέα.

2.2.1 Φώσφορος (P) και Άζωτο (N)

Φώσφορος P

Τα μεγαλύτερα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα φωσφορικών πετρωμάτων, κυρίως ιζηματογενείς θαλάσσιοι φωσφορίτες, βρίσκονται στην βόρεια Αφρική, την Κίνα, τη Μέση Ανατολή και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Εκτιμάται, ότι τα φωσφορικά πετρώματα υπερβαίνουν τα 300 δισεκατομμύρια τόνους. Η παραγωγή φωσφόρου αυξάνεται συνεχώς και αναμένεται μέσα στο 2013, το ποσοστό αύξησής του σε σύγκριση με το αντίστοιχο του 2008 να φθάσει το 30% (Garbarino & Struzeski, 1998). Παράλληλα όμως, αυξάνονται συνεχώς και οι απαιτήσεις σε φώσφορο και θεωρείται ότι είναι πιθανό να εξαντληθούν τα αποθέματα φωσφορικών ορυκτών στο άμεσο μέλλον (Vaccari, 2011)

Ο φώσφορος είναι απαραίτητος στην ανθρώπινη διατροφή, καθώς επίσης και στις αγροτικές καλλιέργειες, διότι αποτελεί αναντικατάστατο λίπασμα. Ευνοεί την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος, προκαλεί πρόωρη ωρίμανση των καρπών και αυξάνει την απόδοση των καλλιεργειών (Διονυσίου, 2010). Περίπου το 80%-90% της παγκόσμιας παραγωγής φωσφόρου χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων, μαζί με το άζωτο και το κάλιο.

Ο φωσφόρος στα υγρά απόβλητα βρίσκεται σε τρεις κύριες μορφές: ορθοφωσφορικών αλάτων (περίπου 50%), πολυφωσφορικών αλάτων (περίπου 35%) και οργανικών φωσφορικών αλάτων (περίπου 15%). Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία μπορεί να απομακρυνθεί περίπου 10% του φωσφόρου. Ένα ποσοστό περίπου 28% αφομοιώνεται από τη μικροβιακή ανάπτυξη στη δευτεροβάθμια επεξεργασία και το

μεγαλύτερο ποσοστό, περίπου 50%, παραμένει διαλυμένο και χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Συνολικά, ποσοστά της τάξης 80 - 90% σε σχέση με τις τιμές εισόδου στις μονάδες επεξεργασίας μπορούν να απομακρυνθούν με αποτέλεσμα την παραγωγή υλός πλούσιας σε φώσφορο. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την τριτοβάθμια επεξεργασία είναι χημικές και φυσικές ή βιολογικές (Κοφίνα, 2006).

Άζωτο N

Το άζωτο είναι ένα από τα κύρια συστατικά που βοηθά στην κανονική ανάπτυξη όλων των μερών του φυτού. Εάν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο έδαφος, προκαλεί υπερβολική βλάστηση, υδαρείς ιστούς, ανθόρροιες (πτώση ανθέων), ενώ η έλλειψη του προκαλεί καθυστέρηση στην ανάπτυξη, στα παλιότερα φύλλα κ.λπ. Από τα αζωτούχα λιπάσματα, μερικά αυξάνουν την οξύτητα εδάφους (ουρία, νιτρική αμμωνία) και άλλα τη μειώνουν αυξάνοντας την αλκαλικότητα (νιτρικό ασβέστιο, νιτρικό νάτριο). Η νιτρική μορφή αποτελεί την κύρια πηγή αζωτούχου θρέψης όλων των καλλιεργειών. Όλες οι άλλες μορφές αζώτου που απαντώνται στο έδαφος, δηλ. το άζωτο των οργανικών συστατικών του εδάφους, η ουρία ακόμη και το αμμωνιακό άζωτο, με τη βοήθεια της μικροβιακής χλωρίδας του εδάφους μετατρέπονται σε νιτρικό άζωτο. Αυτό όμως συμβαίνει μόνο όταν οι συνθήκες νιτροποίησης, δηλ. θερμοκρασία, υγρασία, pH, είναι ευνοϊκές, όπως συνηθέστερα παρατηρείται κατά το φθινόπωρο και μετά τον Απρίλιο. (Γεωπονικά, 2016)

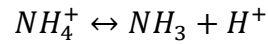
Η παρουσία του αζώτου στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι σημαντική, καθώς αποτελεί μία από τις κυριότερες θρεπτικές ουσίες των μικροοργανισμών και κατ' επέκταση διευκολύνει τη βιολογική επεξεργασία τους. Συνήθως οι αρχικές συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου των αστικών λυμάτων στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων είναι περίπου 35-100mg/L. Οι μορφές του αζώτου που έχουν σημασία για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων γενικότερα είναι οι εξής (Στάμος & Βογιατζής, 1994):

A) Οργανικό άζωτο (πρωτεΐνες, ουρία, αμινοξέα)

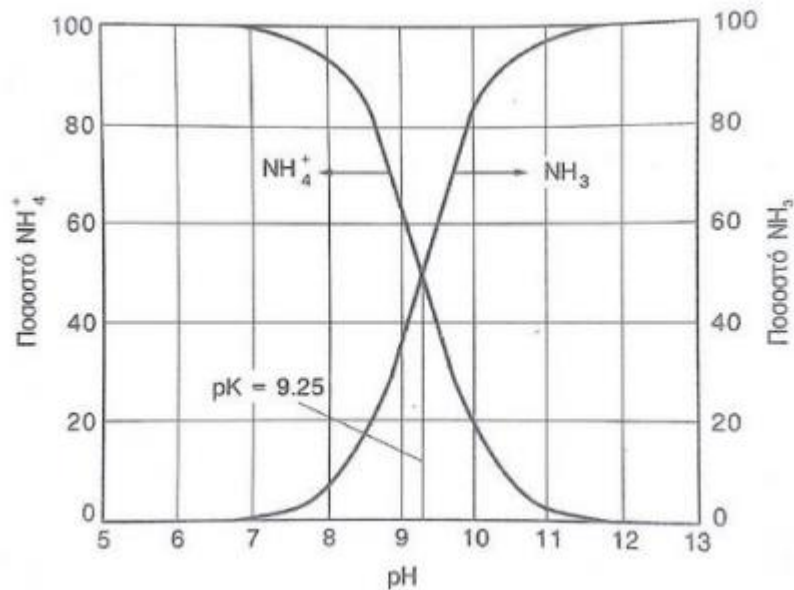
B) Αμμωνιακό άζωτο (άλατα NH_4^+ ή NH_3)

Γ) Οξειδωμένο άζωτο (NO_3^- ή NO_2^-).

Η επικρατούσα μορφή του αμμωνιακού αζώτου στα λύματα εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος. Όταν το pH αυξηθεί, η ισορροπία που αντιστοιχεί στην παρακάτω εξίσωση οδηγείται προς τα δεξιά.



Η κατανομή του αμμωνίου και της αμμωνίας ως συνάρτηση του pH παρουσιάζεται στο Σχήμα 1 (Metcalf & Eddy, Inc, 2003).

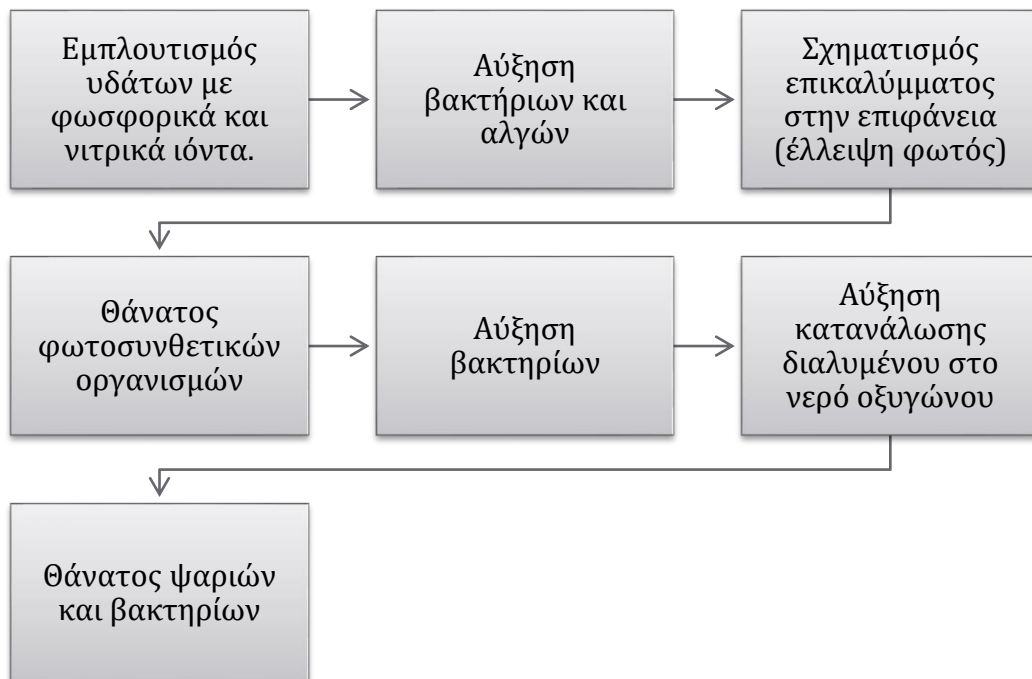


Σχήμα 1: Κατανομή της αμμωνίας και του αμμωνίου ως συνάρτηση του pH (Metcalf & Eddy, 2003)

2.2.2 Προβλήματα εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών

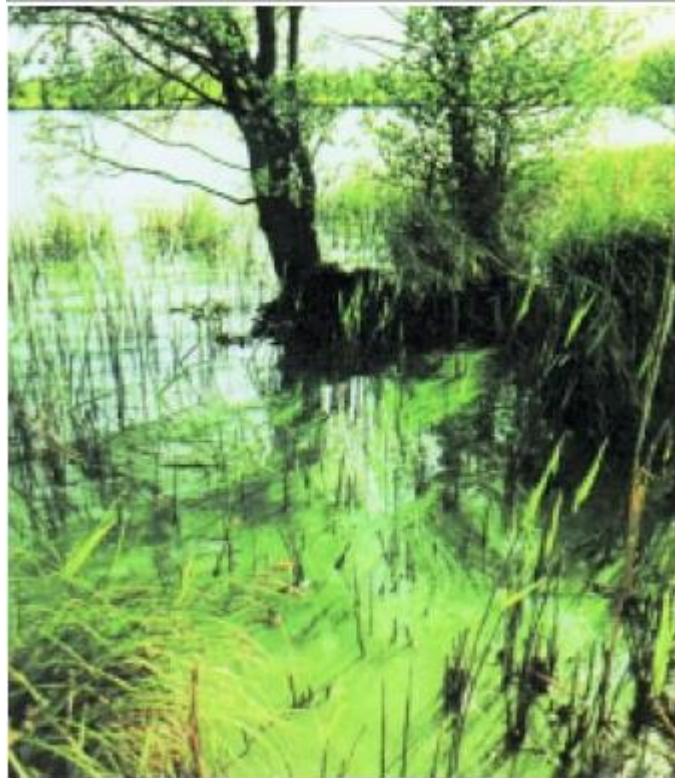
Ο ευτροφισμός είναι ένα φυσιολογικό φαινόμενο της ωρίμανσης μιας λίμνης ή γενικότερα ενός κλειστού υδατικού συστήματος, που συμβαίνει σταδιακά σε χρονικό διάστημα αιώνων. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ευτροφισμό μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: 1) κλιματικές συνθήκες (ηλιοφάνεια, θερμοκρασία, υδρολογία), 2) μορφολογικές συνθήκες (βάθος, επιφάνεια, υδάτινος όγκος), 3) ρυθμός εισροής θρεπτικών (γεωλογία, εδαφικές συνθήκες, υδρολογικές συνθήκες και βλάστηση λεκάνης απορροής, ανθρώπινες χρήσεις και διαχείριση)

Η ανθρωπογενής επιτάχυνση της διαδικασίας του ευτροφισμού καλείται επιταχυνόμενος ή ανθρωπογενής ευτροφισμός (cultural eutrophication) και προκαλείται από τον υπέρμετρο εμπλουτισμό με θρεπτικά στοιχεία των υδάτινων αποδεκτών λόγω ανθρώπινων δραστηριοτήτων και επεμβάσεων στη λεκάνη απορροής τους. Τα εισερχόμενα θρεπτικά (φώσφορος, άζωτο, οργανική ύλη) προέρχονται από τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, την εντατική χρήση λιπασμάτων στη γεωργία και τις κτηνοτροφικές δραστηριότητες. Στο Σχήμα 2 που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας του ευτροφισμού.



Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής φαινομένου ευτροφισμού.

Στην Εικόνα 1 απεικονίζεται μία λίμνη, στην οποία υπάρχει έντονα το φαινόμενο του ευτροφισμού.



Εικόνα 1: Φαινόμενο ευτροφισμού σε λίμνη (Αδαμαντιάδου, και συν., 2011)

Σύμφωνα με την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ τόσο στις χώρες μέλη, όσο και στις υπό ένταξη χώρες, απαγορεύεται η διάθεση μη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στα φυσικά νερά. Επιβάλλεται η επεξεργασία των υδατικών αποβλήτων ακόμα και στα πιο μικρά αστικά κέντρα, ενώ επιβάλλεται σταδιακά και η τριτοβάθμια επεξεργασία με κάποια μέθοδο απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών αζώτου και φωσφόρου. Τέλος, επιβάλλονται αυστηρά όρια όσον αφορά στα μέγιστα επιτρεπτά όρια του φωσφόρου και του αζώτου στα υδατικά απόβλητα. Απαιτείται απομάκρυνση του φωσφόρου κατά 80% και μείωση της συγκέντρωσής του στα $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, καθώς και απομάκρυνση διαλυτού αζώτου 70-80% και αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσής του στα $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ για 10,000-100,000 ισοδύναμο πληθυσμού. Εκτιμάται ότι με την εφαρμογή της δεδομένης οδηγίας το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου θα αυξηθεί από 40% σε τουλάχιστον 60% (Κοφίνα, 2006).

Οι διαθέσιμες τεχνολογίες για την απομάκρυνση των θρεπτικών είναι (Κόκκα, 2015):

Για απομάκρυνση φωσφόρου:

- Βιολογική απομάκρυνση

- Χημική καθίζηση
- Προσρόφηση

Για απομάκρυνση αζώτου:

- Χημική οξείδωση
- Βιολογική απομάκρυνση με νιτροποίηση – απονιτροποίηση
- Ιοντοεναλλαγή
- Απαέρωση

2.2.3 Ανάκτηση θρεπτικών συστατικών

Το άζωτο είναι άφθονο στη φύση, οι πόροι του είναι επαρκείς και ως εκ τούτου η εξάντλησή του δεν αποτελεί αιτία ανησυχίας. Ωστόσο, αναφορικά με τον φώσφορο, η ποσότητα των πόρων είναι μάλλον περιορισμένη.

Η εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων για την ανάκτηση θρεπτικών του φωσφόρου από τα υδατικά απόβλητα επιβάλλεται για τρεις βασικούς λόγους (CEEP, International Conference on Phosphorus Recovery from sewage and animal wastes, Summary of conclusions and discussions, 1998) (CEEP, 2001)

- Ο πρώτος λόγος είναι η αναγκαιότητα της περιστολής της συγκέντρωσης του φωσφόρου για την καλύτερη ποιότητα των φυσικών νερών και την προστασία του περιβάλλοντος.
- Ο δεύτερος λόγος αφορά στην αειφόρο ανάπτυξη μέσω εξοικονόμησης πρώτων υλών φωσφόρου που φτάνουν να καλύψουν τις ανάγκες της βιομηχανίας του φωσφόρου για τα επόμενα περίπου 50 χρόνια (Driver & Steen, 1999)
- Ο τρίτος λόγος προέκυψε μετά από την παρουσία λειτουργικών προβλημάτων στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα οποία οφείλονταν σε επικαθίσεις φωσφορικών αλάτων σε τμήματα εξοπλισμού των μονάδων. Μία εναλλακτική λύση στα πλαίσια αυτά είναι η ανάκτηση του φωσφόρου με τη μορφή του εξαένυδρου εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ με κοινή ονομασία στρουβίτης (struvite) (Κοφίνα, 2006).

2.3 Στρουβίτης

Ο στρουβίτης – εξαένυδρο φωσφορικό αμμώνιο- είναι ένα λευκό ή σχεδόν λευκό κρυσταλλικό στερεό με χημικό τύπο $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και στοιχειομετρική αναλογία 1:1:1 των πλεγματικών ιόντων, Mg^{2+} , NH_4^+ , και PO_4^{3-} . Ο σχηματισμός στρουβίτη σε χωνευμένη ιλύ διαπιστώθηκε ήδη από το 1939 από τον Rawh. Επίσης, ο σχηματισμός επικαθίσεων στρουβίτη στις σωληνώσεις των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων έχει θεωρηθεί πρόβλημα ήδη από το 1963, καθώς μειώνεται η διάμετρος τους με αποτέλεσμα τη μείωση της παροχευτευτικότητάς τους και με κίνδυνο έμφραξής τους. Παράλληλα, αυξάνεται το κόστος λειτουργίας και συντήρησης των μονάδων. Από τις επικαθίσεις του στρουβίτη όμως δεν επηρεάζονται μόνο οι σωληνώσεις, αλλά και άλλα σημεία της μονάδας επεξεργασίας, στα οποία οι ταχύτητες ροής των ρευστών είναι υψηλές. Εκτιμάται ότι το κόστος αποκατάστασης λόγω σχηματισμού στρουβίτη ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 100,000 \$ (Δημητριάδου 2007). Στην Εικόνα 2 απεικονίζεται η επικαθιση στρουβίτη στα τοιχώματα ενός σωλήνα.



Εικόνα 2: Μείωση διατομής σωλήνα από συσσώρευση στρουβίτη

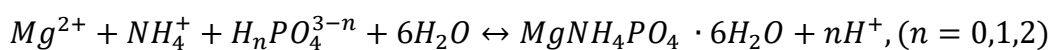
Η χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα έχει προταθεί εδώ και 150 χρόνια, αλλά παρέμεινε περιορισμένη, λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής (Barak & Stafford, 2006). Στις μέρες μας, οπότε η απομάκρυνση φωσφόρου από τα υδατικά απόβλητα είναι επιβεβλημένη, το ενδιαφέρον για τη δυνατότητα ανάκτησής του με τη μορφή κρυστάλλων στρουβίτη, αυξάνει συνεχώς. Ο στρουβίτης λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βραδέως αποδεσμευόμενο λίπασμα, εμπλουτίζοντας τις

καλλιέργειες με τρία από πιο βασικά θρεπτικά συστατικά: φώσφορο, μαγνήσιο και άζωτο. Πρόσθετο πλεονέκτημά του είναι η χαμηλή του περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, σε σύγκριση με τον ορυκτό φώσφορο. (Ματσούκη, 2013). Η ανάκτηση φωσφόρου με τη μορφή στρουβίτη δεν είναι μια απλή διεργασία, καθώς επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους. Η καταβύθιση του στρουβίτη εξαρτάται από το pH, τον υπερκορεσμό (που υπολογίζεται ανάλογα με τη συγκέντρωση των ιόντων που συμμετέχουν στον σχηματισμό των κρυστάλλων Mg^{2+} , NH_4^+ , και PO_4^{3-} , τη θερμοκρασία και την παρουσία ξένων ιόντων (Bouropoulos & Koutsoukos, 2000).

2.3.1 Φυσικά & χημικά χαρακτηριστικά στρουβίτη

Η βασική χημική αντίδραση για τον σχηματισμό του στρουβίτη εκφράζεται στη Σχέση 1

Σχέση 1: Βασική χημική αντίδραση σχηματισμού στρουβίτη



Το μοριακό βάρος του είναι 245,43 g/mol, είναι ελάχιστα διαλυτός υπό ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες, αλλά εύκολα διαλυτός σε όξινες (Chirmuley, 1994). Η τιμή της διαλυτότητάς του είναι 0,018 g/100 ml στους 25°C σε νερό (Le Corre, 2009), και η σταθερά διαλυτότητας είναι $10^{-13.26}$ (Ohlinger, 1998). Ο στρουβίτης θα μπορούσε να -χαρακτηριστεί ως ένα μαλακό ορυκτό με χαμηλό ειδικό βάρος 1,7 (Lee, 2009).

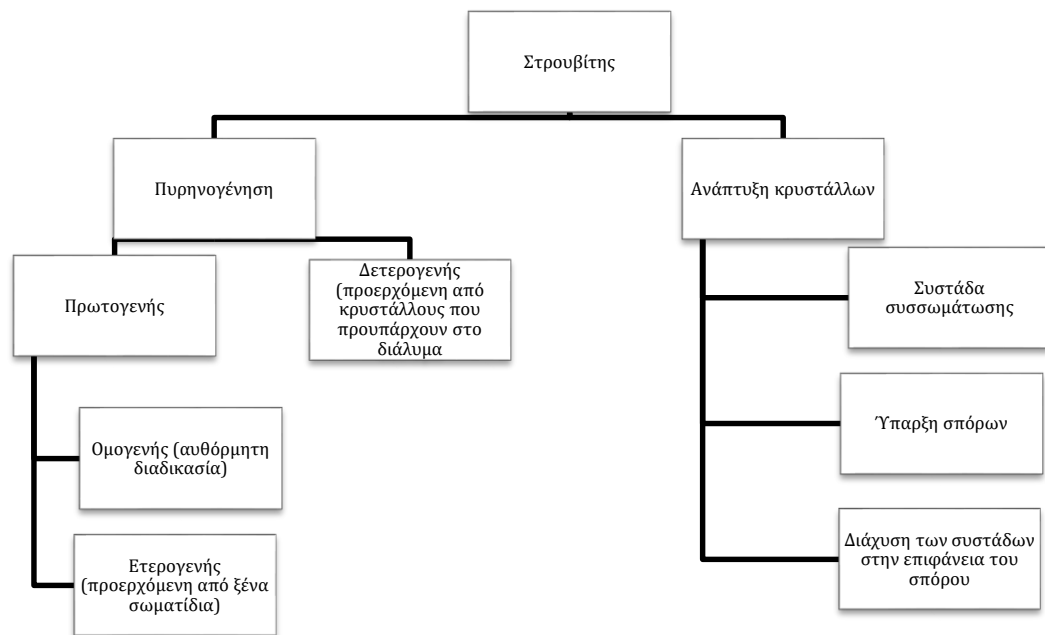
2.3.2 Μηχανισμοί κρυστάλλωσης στρουβίτη

Ο σχηματισμός κρυστάλλων είναι μια σύνθετη διαδικασία που οδηγεί στην εμφάνιση μιας στερεής φάσης από τακτικές δομές που ονομάζονται κρύσταλλοι.

Αυτή η διαδικασία χημικής μηχανικής μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη

✓ **Πυρηνογένεση-Κρυσταλλική Γέννηση:** Αντιστοιχεί στη γέννηση του κρύσταλλου σε ένα υγρό ή σε ένα αέριο μέσο. Τα ιόντα συνδυάζονται μαζί για να σχηματίσουν έμβρυα κρυστάλλων, τα οποία είναι η πρώτη ύπαρξη κρυστάλλων. Η πυρηνογένεση διέπεται ως επί το πλείστον από την κινητική της αντίδρασης.

✓²Κρυσταλλική ανάπτυξη: Αντιστοιχεί στην ανάπτυξη των κρυστάλλων έως ότου επιτευχθεί η ισορροπία. Η ανάπτυξη κρυστάλλων καθορίζει το τελικό μέγεθος του κρυστάλλου, σύμφωνα με την κινητική της κρυστάλλωσης. Για να κρυσταλλωθεί μια ένωση όπως ο στρουβίτης, θα πρέπει να επιτευχθεί ο υπερκορεσμός (ως κινητήρια δύναμη) προκειμένου να προκαλέσει την πρώτη εμφάνιση των κρυστάλλων (Le Corre, 2009). Οι διάφοροι μηχανισμοί κρυστάλλωσης στρουβίτη φαίνονται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3: Μηχανισμοί κρυστάλλωσης στρουβίτη (Liu et al 2013)

Πυρηνογένεση – Κρυσταλλική Γέννηση

Η διαδικασία της πυρηνογένεσης λαμβάνει χώρα σε ένα διάλυμα, όπου τα ιόντα ενώνονται για να σχηματίσουν έμβρυα. Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 3, υπάρχουν δύο τύποι πυρηνογένεσης: η πρωτογενής και η δευτερογενής. Η πρωτογενής πυρηνογένεση κατηγοριοποιείται περαιτέρω σε α) ομοιογενή πυρηνογένεση, η οποία προκαλεί την αυθόρμητη εμφάνιση των κρυστάλλων σε εξαιρετικά καθαρό ή εξαιρετικά υπερκορεσμένο διάλυμα και σε β) ετερογενή πυρηνογένεση, όπου ο σχηματισμός του κρυστάλλου συμβαίνει λόγω της παρουσίας ξένων σωματιδίων ή ακαθαρσιών που λειτουργούν ως υποστρώματα. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των λυμάτων σε

προσμείξεις, ο σχηματισμός κρυστάλλων στρουβίτη είναι πιθανό να είναι μια ετερογενής διεργασία πυρηνογένεσης. Όσον αφορά στη δευτερογενή πυρηνογένεση, αυτή λαμβάνει χώρα λόγω ύπαρξης μητρικών κρυστάλλων. Στη διαδικασία αυτή εμφανίζονται μικροκρύσταλλοι από την αλληλεπίδραση των γονέων κρυστάλλων με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Οι μητρικοί κρύσταλλοι έχουν καταλυτική δράση στην πυρηνογένεση, προκαλώντας τοπική διακύμανση υπερκορεσμού. Ο χρόνος για την κρυσταλλική πυρηνογένεση ονομάζεται χρόνος επαγωγής, ο οποίος μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως το pH, η ανάμιξη, ο υπερκορεσμός και η παρουσία ξένων ιόντων (Kabdasli, et al., 2006).

Κρυσταλλική ανάπτυξη

Η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι το βήμα που έπεται της πυρηνογένεσης. Κατά τη διαδικασία αυτή τα εμβρυακά κρύσταλλα μεγαλώνουν στο μέγεθός τους μέχρι τον σχηματισμό ανιχνεύσιμων κρυστάλλων και παρά πέρα. Για την εξήγηση της ανάπτυξης των κρυστάλλων πολλές θεωρίες έχουν προταθεί συμπεριλαμβανομένης της επιφανειακής ενέργειας (Curie, 1885 & Gibbs, 1928), της προσρόφησης του στρώματος (Volmer, 1939) και της διάχυσης (Noyes & Whitney, 1897). Μεταξύ αυτών μόνο η θεωρία της διάχυσης μπορεί να εξηγήσει την ανάπτυξη των κρυστάλλων αποτελεσματικά (Myerson, 1993). Όταν τα σωματίδια αγγίζουν την επιφάνεια του κρυστάλλου συσσωρεύονται γύρω από τη διάταξή του. Στη συνέχεια αυτές οι αθροιστικές συστάδες διαχέονται πάνω στην πρόσοψη των σπόρων και η ανάπτυξη συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί μια κατάσταση ισορροπίας (Ohlinger, et al., 1999). Αυτή η αντίδραση συμβαίνει με περιορισμένη ταχύτητα. Επιπλέον, η κρυσταλλική κατάσταση των αρχικών ενώσεων, η θερμοδυναμική ισορροπία υγρού-στερεού, η κινητική αντίδραση, το pH, η θερμοκρασία και η ανάμιξη είναι παράγοντες που ελέγχουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Κανονικά, το στάδιο του σχηματισμού των πυρήνων ολοκληρώνεται μέσα σε λίγα λεπτά. Ωστόσο, το μέγεθος του κρυστάλλου αυξάνεται σταδιακά με τον χρόνο. Έτσι, η διατήρηση ενός κατάλληλου χρόνου αντίδρασης για την κρυστάλλωση του MAP είναι σημαντική. Οι Stratful, et al. (2001) και οι Bashan, et al. (2004) ανέφεραν ότι για αύξηση του χρόνου αντίδρασης από 1 σε 180 λεπτά, το μέγεθος των κρυστάλλων αυξήθηκε σημαντικά. Μολονότι η πυρηνογένεση φαίνεται να είναι το πιο σημαντικό βήμα στην παραγωγή κρυστάλλων στρουβίτη, είναι προφανές ότι οι

μηχανισμοί που εμπλέκονται στην ανάπτυξη κρυστάλλων δεν μπορούν να αγνοηθούν, καθώς είναι υπεύθυνοι για το τελικό μέγεθος και τη δομή των κρυστάλλων, οι οποίοι είναι απαραίτητες παράμετροι για τη διαδικασία ανάκτησης του στρουβίτη. (Κόκκα, 2015)

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό του στρουβίτη

Η πρόβλεψη και ο έλεγχος της διαδικασίας της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι περίπλοκη, καθώς εξαρτάται από ένα συνδυασμό παραγόντων, όπως είναι οι αρχικές καταστάσεις κρυσταλλικών ενώσεων, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας μεταξύ στερεών και υγρών φάσεων, η θερμοδυναμική και η κινητική της αντίδρασης, καθώς και διάφορες φυσικοχημικές παράμετροι. Το pH, οι μοριακές αναλογίες των Mg^{2+} , NH_4^+ και PO_4^{3-} , η θερμοκρασία του διαλύματος και η παρουσία άλλων ιόντων σε αυτό, αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης (Liu, 2013).

pH

Το pH στο οποίο μπορεί να καθιζάνει ο στρουβίτης είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, καθώς συνδέεται με την έννοια της διαλυτότητας και του υπερκορεσμού. Το pH ελέγχει το βαθμό της καταβύθισης και τον χρόνο επαγωγής. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες όσον αφορά στην επίδραση του pH στην κρυστάλλωση του στρουβίτη. Σε μελέτη του Borgerding (1972) ανέφερε ότι η διαλυτότητα του στρουβίτη μπορεί να μειωθεί από περίπου 3000 mg/L σε λιγότερο από 100 mg/L με αύξηση του pH από το 5 στο 7,5, ενώ οι Buchanan (1994) προσδιόρισαν ότι η ελάχιστη διαλυτότητα για τον στρουβίτη παρατηρείται για pH ίσο με 9.

Επιπλέον το pH μπορεί να επηρεάσει το κρυσταλλικό μέγεθος και την καθαρότητα του στρουβίτη. Ο Matyenia (2006) έδειξε ότι η αύξηση του pH από 8 έως 11 θα μπορούσε να μειώσει πέντε φορές το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων του στρουβίτη που σχηματίστηκαν σε συνθετικά διαλύματα ($NH_4H_2PO_4/MgCl_2/NaOH$). Επίσης σε μελέτη του ο Matyenia (2013) αναφέρει ότι η αύξηση του pH από 9 σε 11 μείωσε το μέγεθος των κρυστάλλων του στρουβίτη κατά περισσότερο από 2 φορές σε ένα συνεχούς ροής αντιδραστήρα (από 20,2 σε 9,2 μm , σε 15 λεπτά).

Μοριακή αναλογία

Η μοριακή αναλογία των Mg^{2+} , NH_4^+ και PO_4^{3-} που θα πρέπει να υπάρχει μέσα σε ένα διάλυμα για τον σχηματισμό του στρουβίτη σύμφωνα και με τη Σχέση 1 είναι 1:1:1. Σε αυτή την αναλογία κρίσιμα μεγέθη είναι η επιμέρους αναλογία του φωσφόρου P και του Μαγνησίου Mg. Αν κάποιο από αυτά υπολείπεται των άλλων, τότε μειώνεται η απομάκρυνση αζώτου N και COD. Η βέλτιστη μοριακή αναλογία εξαρτάται άμεσα και από την τιμή του pH. Οι (Marti, 2008) αναφέρουν ότι τέσσερις τύποι φωσφορικού μαγνησίου μπορούν να εμφανισθούν ανάλογα με την τιμή του pH. Τα καταβυθισμένα αυτά άλατα μπορεί να είναι φωσφορικό εναμμώνιο μαγνήσιο (MAP Magnesium Ammonium Phosphate), όξινο φωσφορικό μαγνήσιο (newberyite, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), bobierrite ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) και cattite ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$). Οι μορφές του bobierrite εμφανίζονται σε pH 8-10 με αργό ρυθμό αντίδρασης (Mamaïs, 1994), ενώ όταν η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη ή ίση του 9, κάποιες ακαθαρσίες όπως brucite ($Mg(OH)_2$) και cattite ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) πιθανώς να προκύψουν κατά την καθίζηση. Αυτά τα ιζήματα θα μπορούσαν να επηρεάσουν και να παρεμποδίσουν την καταβύθιση του στρουβίτη, καθώς αντί τα φωσφορικά ιόντα και το μαγνήσιο να αντιδράσουν με τα αμμωνιακά ιόντα και να σχηματίσουν το στρουβίτη, ένα μέρος αυτών αντιδρά και σχηματίζει τα παραπάνω ιζήματα.

Ξένα ιόντα

Τα ασβεστιτικά και ανθρακικά ιόντα, τα οποία υπάρχουν μέσα στα λύματα, μπορούν να παρεμποδίσουν τη δημιουργία πυρήνων στρουβίτη. Μελέτες αναφέρουν ότι σε αναλογία (Mg:CA) από 1:1,4 έως 1:3,7 εμφανίζονται ενώσεις ανθρακικών (CO_3^{2-}), οι οποίες αντιδρούν με τα φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} και ως αποτέλεσμα δημιουργούνται φωσφορικά άλατα ασβεστίου ή ανθρακικά άλατα.

Τέλος, η ύπαρξη ακαθαρσιών στο διάλυμα επηρεάζει τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών ενώσεων λόγω μείωσης της επιφάνειας όπου θα μπορούσαν να αναπτυχθούν οι κρύσταλλοι (Jones, 2002).

Ανάδευση

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος παραγωγής στρουβίτη είναι η προσθήκη μαγνησίου σε λύμα, και έπειτα η ανάδυσή του ώστε να μπορέσει να σχηματιστεί και να καταβυθιστεί ο στρουβίτης ως άλας. Η ενέργεια ανάμειξης επηρεάζει τον ρυθμό καταβύθισης, καθώς σε περιοχές υψηλής αναταραχής απελευθερώνεται CO₂, το οποίο προκαλεί αύξηση του pH στο διάλυμα και ευνοϊκότερες συνθήκες δημιουργίας κρυστάλλων στρουβίτη.

Υπάρχουν και άλλοι παράμετροι που συμβάλλουν σε μικρότερο βαθμό στην εμφάνιση κρυστάλλων στρουβίτη, όπως η θερμοκρασία. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ιδανική θερμοκρασία είναι μεταξύ των 25-35°C.

2.3.4 Χρησιμότητα στρουβίτη

Ο στρουβίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως λίπασμα, είτε για σταθεροποίηση εδαφών.

Ως λίπασμα, έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε χλοοτάπητα, δενδρύλλια, καλλωπιστικά φυτά, λαχανικά, λουλούδια και γκαζόν κήπου και διαπιστώθηκε ότι αποτελεί ένα εξαιρετικό λίπασμα. Επιπλέον, ο στρουβίτης θα μπορούσε να είναι μια εναλλακτική λύση λιπάσματος για ειδικές καλλιέργειες, όπως τα ζαχαρότευτλα που χρειάζονται μαγνήσιο. Ένα ακόμα θετικό χαρακτηριστικό του στρουβίτη είναι ότι κατά την εφαρμογή του δεν καίει τις ρίζες λόγω των αργών χαρακτηριστικών απελευθέρωσής του, τα οποία είναι κοινά με τα παραδοσιακά φωσφορικά/αμμωνιακά λιπάσματα (ScopeNewsletter, 2003).

Ως εδαφοβελτιωτικό, ο στρουβίτης εκτιμάται ότι έχει τη δυνατότητα να σταθεροποιεί ελαφρά το έδαφος χωρίς να φράσσονται όλοι οι πόροι αυτού, με αποτέλεσμα να παρέχεται η δυνατότητα στο νερό και στον αέρα να εισέρχονται στο έδαφος, ενώ παράλληλα να εμπλουτίζεται με τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, ώστε να μπορούν τα φυτά να αναπτύσσονται φυσιολογικά. Επιπρόσθετα, ο στρουβίτης έχει μια μακρά υπολειμματική δράση στο ριζικό σύστημα των φυτών που τον καθιστά πιο συμφέρουσα λύση σε σχέση με τα υδατο-διαλυτά λιπάσματα.

Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της κρυστάλλωσης του στρουβίτη, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των βαρέων μετάλλων θα μπορούσαν να

μειωθούν και να συν-κατακρημνιστούν μαζί με αυτόν και τα στερεά. Τα ιόντα των μετάλλων μπορούν να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό δίκτυο του στρουβίτη, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της πυρήνωσης, αλλά και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανάπτυξης των κρυστάλλων. Αυτά τα μέταλλα δεν είναι επιθυμητά για τη βιώσιμη γεωργία, καθώς μπορούν να συσσωρευτούν στο έδαφος ή και να διοχετευτούν στο υδάτινο περιβάλλον προκαλώντας δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων. (Κόκκα, 2015)

2.4 Αρχές ηλεκτροκροκίδωσης

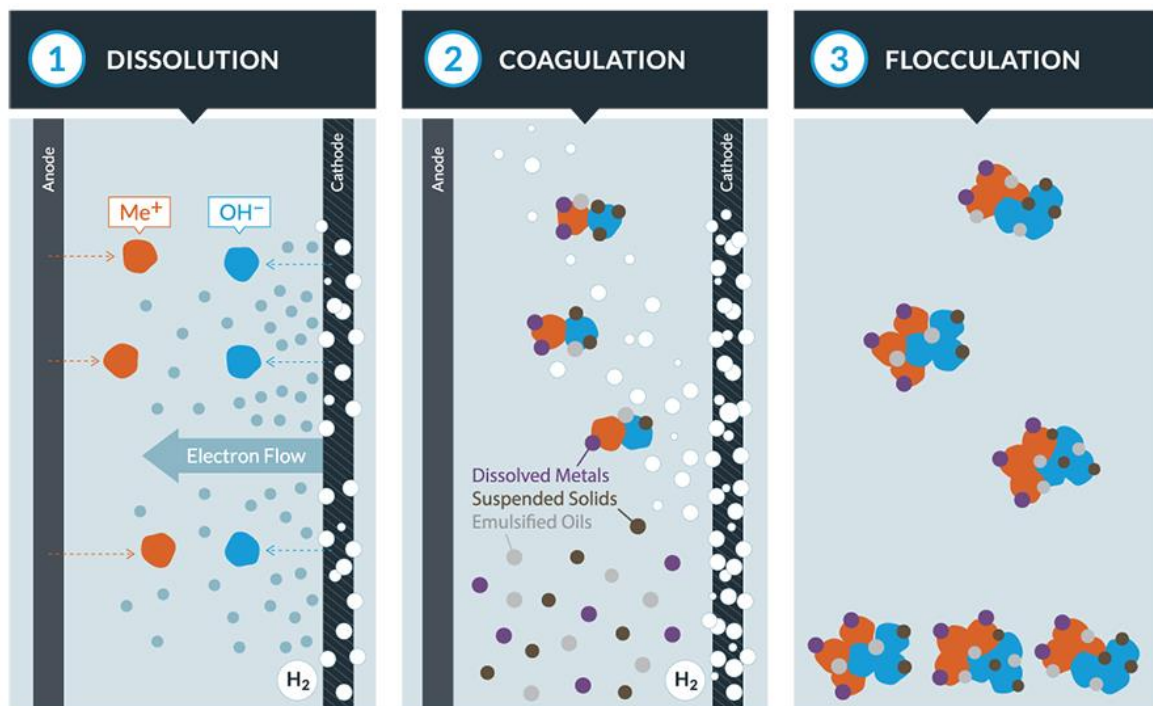
Η **ηλεκτροχημική κροκίδωση** ή **ηλεκτροκροκίδωση** (electrocoagulation) είναι μια προηγμένη και αποτελεσματική ηλεκτροχημική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό ή διάφορα υγρά απόβλητα. Η διεργασία χρησιμοποιεί ως άνοδο θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια από αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe) ή μαγνήσιο (Mg) για τη δημιουργία των κροκιδωτικών $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ και $Mg(OH)_2$ αντίστοιχα.

Η ηλεκτροκροκίδωση αποτελεί νεότερη εναλλακτική μορφή κροκίδωσης και διαφέρει από τη συμβατική χημική κροκίδωση (chemical coagulation) στο ότι τα προαναφερθέντα κροκιδωτικά δεν προστίθενται στο επεξεργαζόμενο διάλυμα, αλλά δημιουργούνται επί τόπου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λόγω ηλεκτροδιάλυσης της θυσιαζόμενης ανόδου από Al, Fe ή Mg.

Αρχές λειτουργίας

Καθώς το νερό περνά μέσα από το κελί όπου πραγματοποιείται η ηλεκτροκροκίδωση, πραγματοποιούνται ταυτόχρονα πολλές αντιδράσεις. Αρχικά, τα ιόντα του μετάλλου οδηγούνται μέσα στο νερό. Στην επιφάνεια της καθόδου, το νερό υδρολύεται σε αέριο υδρογόνο και σε ομάδες υδροξυλίων. Παράλληλα τα ηλεκτρόνια ρέουν ελεύθερα για να αποσταθεροποιήσουν τη φορτισμένη επιφάνεια των αιωρούμενων στερεών και των γαλακτωματοποιημένων ελαίων. Με το πέρας του χρόνου δημιουργούνται συσσωματώματα (κροκίδες), οι οποίες συμπαρασύρουν τα αιωρούμενα στερεά, τα βαρέα μέταλλα, τα γαλακτωματοποιημένα έλαια και άλλους ρύπους. Τέλος, τα

συσσωματώματα απομακρύνονται από το νερό με διαδικασίες διήθησης. Η διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3. (Water tectonics, 2016)



Εικόνα 3: Αρχές ηλεκτροκροκίδωσης (Water tectonics, 2016)

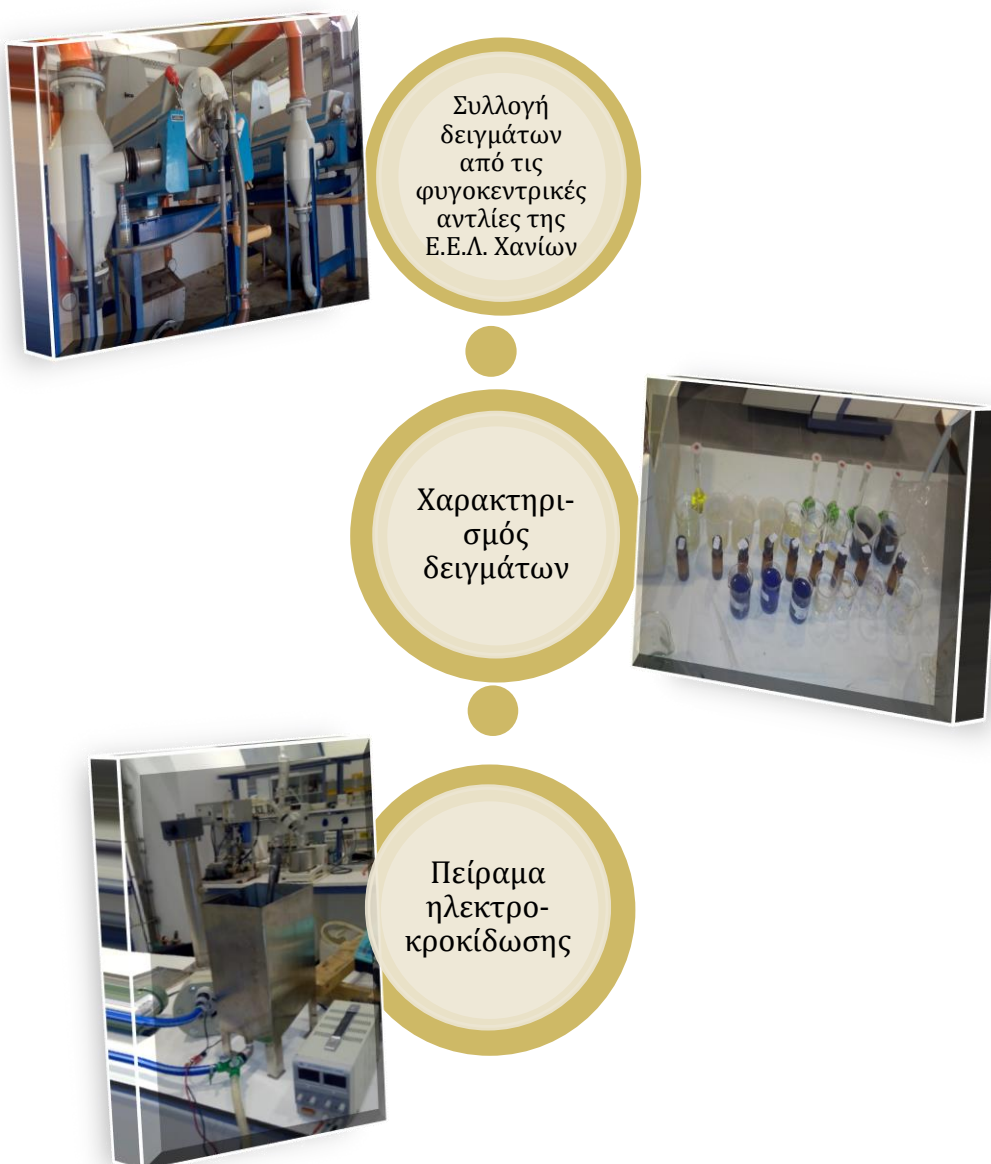
2.4.1 Υπάρχουσες μελέτες για την παραγωγή στρουβίτη με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης.

Σε δημοσίευση τους οι Kruck et al. (2013) παρουσίασαν την παραγωγή στρουβίτη με τη χρήση ενός αυτοθυσιαζόμενου ηλεκτροδίου Mg σε υδατικό διάλυμα εργαστηρίου και σε νερό προερχόμενο από επεξεργασία ενεργού ιλύος, στο οποίο δεν είχε πραγματοποιηθεί απομάκρυνση του φωσφόρου. Χρησιμοποιώντας πλάκες από κράμα μαγνησίου υψηλής καθαρότητας, παρατήρησαν ότι μπορούν να παράγουν υψηλής ποιότητας στρουβίτη, η καθαρότητα του οποίου εξαρτόνταν άμεσα από την τιμή του pH και από την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος. Το βέλτιστο pH κυμαίνονταν μεταξύ 7,5 και 9,3, ενώ στο εύρος αυτό η καθαρότητα του παραγόμενου στρουβίτη υπερέβαινε το 90 %. Η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος οδήγησε σε αύξηση της καθαρότητας του παραγόμενου στρουβίτη. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι τμήματα στρουβίτη προσκολλώνταν

στην επιφάνεια της ανόδου κατά την παραγωγή. (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο στόχος της εργασίας είναι η απομάκρυνση του φώσφορου και παράλληλα η παραγωγή στρουβίτη με χρήση αυτοθυσιαζόμενου ηλεκτροδίου μαγνησίου. Μία σειρά πειραμάτων έλαβε χώρα προκειμένου να διερευνηθεί η παραγωγή στρουβίτη συναρτήσει του pH, της συγκέντρωσης του φωσφόρου και της πυκνότητας ρεύματος υπό σταθερή θερμοκρασία για τα δύο δείγματα ιλύος που μελετήθηκαν. Στη συνέχεια παρατίθεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε διαγραμματικά. (Σχήμα 4)



Σχήμα 4: Μεθοδολογία πειραμάτων

3.1 Δείγματα Στραγγισμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υδατικά δείγματα:

- 1) Πόσιμο νερό με προσθήκη NaCl. (Δείγμα 1)
- 2) Στραγγίδια από τους φυγοκεντρικούς αφυδατωτές της ΕΕΛ Χανίων, οι οποίοι είχαν επεξεργαστεί πρωτοβάθμια ιλύ που είχε υποστεί αναερόβια χώνευση (Δείγμα 2).
- 3) Στραγγίδια από τους φυγοκεντρικούς αφυδατωτές της ΕΕΛ Χανίων, οι οποίοι είχαν επεξεργαστεί παχυμένη δευτεροβάθμια ιλύ (ενεργό ιλύ) (Δείγματα 3 και 4).

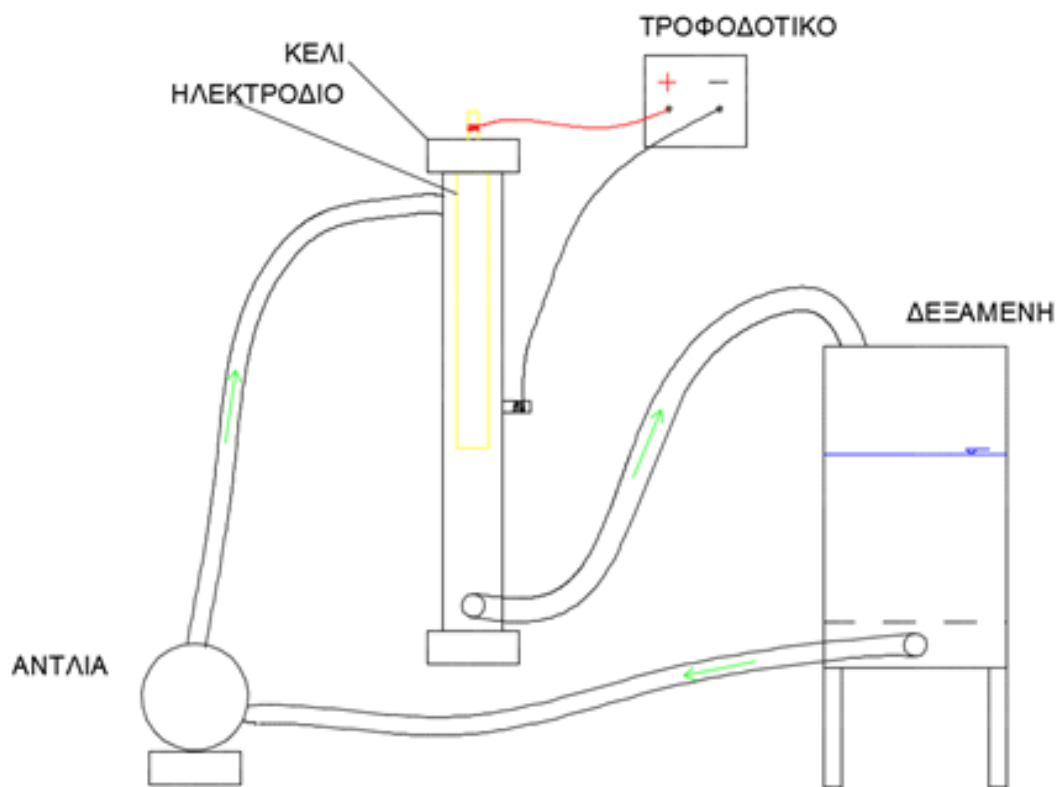
Το πρώτο δείγμα συλλέχθηκε για την εξέταση της διαλυτότητας του ηλεκτροδίου μαγνησίου. Στο δεύτερο και τρίτο δείγμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την ανάκτηση του φωσφόρου και τη δημιουργία στρουβίτη. Για την ολοκλήρωση των πειραμάτων χρειάστηκε και δεύτερη δειγματοληψία από το τρίτο δείγμα, και αυτή η δειγματοληψία αποτελεί το δείγμα 4. Στην Παράγραφο 1 του παραρτήματος παρατίθεται ο χαρακτηρισμός εισροών εκροών της ΕΕΛ Χανίων για τα τελευταία 5 έτη.

3.2 Εξοπλισμός και Πειραματική διάταξη

Δύο πειράματα έλαβαν χώρα, εκ των οποίων το πρώτο αφορά στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης και το δεύτερο σε Jar Test για τον προσδιορισμό και την ενδεχόμενη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών κατά τη διαδικασία της κροκίδωσης.

3.2.1 Πείραμα ηλεκτρόλυσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται η πειραματική διάταξη (Εικόνα 4) και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης.



Εικόνα 4: Πειραματική διάταξη

Το δείγμα τοποθετείται στη δεξαμενή και μέσω μίας αντλίας πραγματοποιείται η κυκλοφορία του στο κελί μέσα στο οποίο βρίσκεται το ηλεκτρόδιο. Κατά τη διάρκεια του πειράματος το δείγμα διέρχεται από τη διάταξη και έπειτα επιστρέφει στη δεξαμενή. Η παροχή της αντλίας υπολογίστηκε περίπου ίση με 68 L/min. Στους δύο πόλους του ηλεκτροδίου υπάρχει συνδεδεμένο τροφοδοτικό για την παροχή ρεύματος συνεχούς ροής και σταθερής έντασης, ενώ παράλληλα παρέχεται η δυνατότητα ρύθμισης της τιμής της έντασης και της τάσης του ρεύματος. Χρησιμοποιήθηκε επίσης συσκευή ψύξης για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του δείγματος σε χαμηλά επίπεδα.

Δεξαμενή

Για την υλοποίηση των πειραμάτων κατασκευάστηκε ανοξείδωτη μεταλλική δεξαμενή με διαστάσεις 20 x 20 cm και μεταβλητό ύψος από 30 έως 35 cm, όπως παρουσιάζονται παρακάτω στην Εικόνα 5.

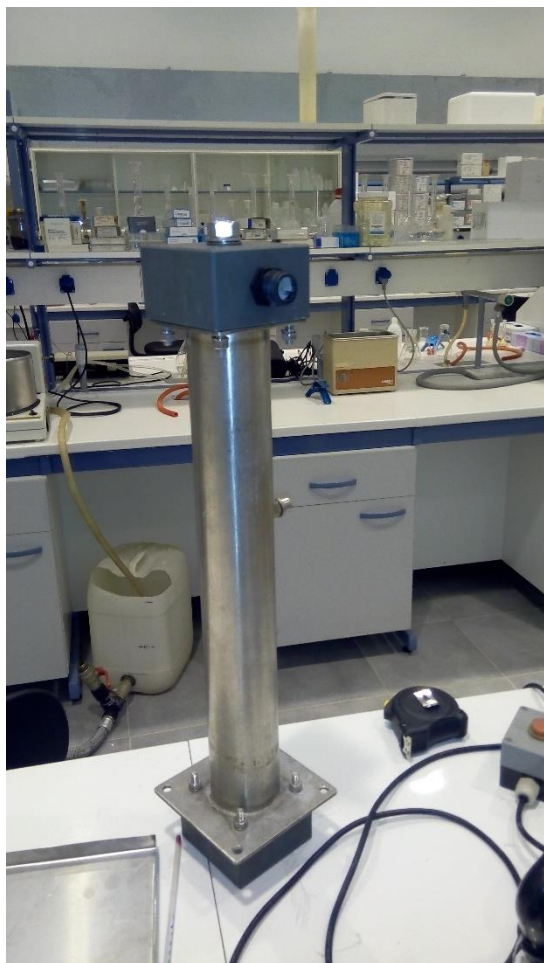


Εικόνα 5: Δεξαμενή πειραμάτων

Ηλεκτρόδιο Mg

Κατασκευάστηκε αυτοσχέδιο κελί (Εικόνα 6) εφοδιασμένο με αυτοθυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο μαγνησίου (Εικόνα 7). Αναφορικά με το κελί, έχει σχήμα κυλινδρικό με εσωτερική διάμετρο 6,50 cm και μήκος 50 cm. Εσωτερικά του κελιού τοποθετήθηκε ηλεκτρόδιο Mg σχήματος επίσης κυλινδρικού με διαστάσεις: μήκος 30 cm, και διάμετρος 3,3 cm. Η ενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου υπολογίζεται από τη Σχέση 2:

$$A_{ενεργ} = \pi dL = \pi * 3,3 * 30 = 305,83 \text{ (cm}^2\text{)} \quad (2)$$



Εικόνα 6: Κελί ηλεκτρόλυσης



Εικόνα 7: Ηλεκτρόδιο Mg

3.2.2 Jar test

Πραγματοποιήθηκε επίσης μία σειρά πειραμάτων κατακρήμνισης του στρουβίτη σε συσκευή jar test της εταιρίας VELP. Η συσκευή έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης ανάδευσης έξι διαφορετικών δοχείων, καθώς και τη ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής των μεταλλικών αναδευτήρων. Τα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή των δειγμάτων είναι γυάλινα με χωρητικότητα 1L. Η ταχύτητα του κάθε αναδευτήρα επιλεγόταν από τον χρήστη μεταξύ των τιμών 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 και 200 rpm. Ο άξονας του στροβίλου μετακινόταν σε κάθετη διεύθυνση, ώστε η περιδίνηση να δημιουργείται στο επιθυμητό ύψος.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά οκτώ σειρές πειραμάτων για τη διερεύνηση της επιρροής διαφορετικών παραμέτρων. Εξετάστηκαν παράμετροι όπως το pH, η τιμή των φωσφορικών και αμμωνιακών ιόντων, καθώς και η παρεχόμενη ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο σχηματισμός του στρουβίτη εξαρτάται άμεσα από την τιμή του pH και από την παρουσία ασβεστιτικών και ανθρακικών ιόντων, μιας και τα τελευταία απορροφούν τα φωσφορικά ιόντα και δημιουργούν φωσφορικά άλατα.

3.3.1 1^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια ενεργού ιλύος σε Jar Test (Δείγμα 4)

Πραγματοποιήθηκε πείραμα στη συσκευή Jar test για την εύρεση επιρροής του pH στην απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Τοποθετήθηκαν 5 δοχεία στη συσκευή, τα οποία περιείχαν 800 mL δείγματος. Στα δείγματα προστέθηκε διαφορετική ποσότητα NaOH, ώστε να υπάρχει ένα εύρος στις τιμές του pH. Πραγματοποιήθηκε ταχεία ανάμειξη (200 rounds / min) κατά την προσθήκη του NaOH και έπειτα συνεχίστηκε ανάμειξη σε πιο ήπιο ρυθμό (40 rounds / min). Στα 5 δείγματα πραγματοποιήθηκε μέτρηση ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου.

3.3.2 2^η σειρά πειραμάτων: Αλατόνερο (Δείγμα 1)

Για την εκτέλεση του πειράματος πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση με ηλεκτρόδιο Mg σε μείγμα αλατόνερου. Σκοπός του πειράματος ήταν να διερευνηθεί ο ρυθμός διάλυσης του Mg στο νερό. Αρχικά, τοποθετήθηκαν 4L δείγματος με προσθήκη NaCl, ώστε η αγωγιμότητα να πλησιάσει τιμή παρόμοια με την αγωγιμότητα των στραγγιδίων της ενεργούς ιλύος. Το πείραμα διήρκεσε 4 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συλλέχθηκαν συνολικά 5 δείγματα ανά χρονικά διαστήματα μίας ώρας συμπεριλαμβανομένης της χρονικής στιγμής $t=0$.

3.3.3 3^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια αναερόβιας χωνευμένης ιλύος(Δείγμα 2)

Αναφορικά με την τρίτη σειρά πειραμάτων, έλαβε χώρα ηλεκτρόλυση με ηλεκτρόδιο Mg σε στραγγίδια από τις φυγοκεντρικές αντλίες του βιολογικού των Χανίων,

οι οποίες είχαν αφυδατώσει πρωτοβάθμια ιλύ που είχε υποστεί αναερόβια χώνευση. Σκοπός του πειράματος ήταν η απομάκρυνση των θρεπτικών από το δείγμα, καθώς και η παραγωγή στρουβίτη. Ομοίως με την 2^η σειρά πειραμάτων, τοποθετήθηκαν 5 L δείγματος στη διάταξη. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 4 ώρες. Συλλέχθηκαν συνολικά 5 δείγματα, ένα στην αρχή και τα επόμενα κάθε μία ώρα, δηλαδή όπως και στη 2^η σειρά πειραμάτων, ώστε να πραγματοποιηθεί αντιπαράθεση αποτελεσμάτων.

3.3.4 4η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια αναερόβιας χωνεμένης ιλύος με προσθήκη φωσφόρου (Δείγμα 2)

Στα πλαίσια της 4^{ης} σειράς πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτρόλυσης στο δείγμα 2. Στο αρχικό δείγμα προστέθηκαν 50g K_2HPO_4 για την αύξηση του φωσφόρου (10 g/L). Η συγκεκριμένη ποσότητα επιλέχθηκε ώστε να υπάρχει μοριακή αναλογία P:N ίση με 1:1, η οποία, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, είναι η βέλτιστη για τη δημιουργία στρουβίτη. Στην προκειμένη περίπτωση σκοπός του πειράματος ήταν η απομάκρυνση των θρεπτικών από το δείγμα, καθώς και η παραγωγή στρουβίτη. Τοποθετήθηκαν 5 L δείγματος. Το πείραμα διήρκεσε 4 ώρες. Συλλέχθηκαν συνολικά 6 δείγματα, ένα στην αρχή πριν την προσθήκη άλατος φωσφόρου, ένα μετά την προσθήκη και τα επόμενα κάθε μία ώρα.

3.3.5 5η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού ιλύος (Δείγμα 3)

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτρόλυσης σε στραγγίδια από τις φυγοκεντρικές αντλίες του βιολογικού των Χανίων, τα οποία έχουν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση. Σκοπός του πειράματος ήταν η απομάκρυνση των θρεπτικών από το δείγμα, καθώς και η παραγωγή στρουβίτη. Όμοια με την 3^η και 4^η σειρά πειραμάτων τοποθετήθηκαν στην δεξαμενή 5 L δείγματος, το πείραμα διήρκεσε 4 ώρες και συλλέχθηκαν συνολικά 5 δείγματα, ένα στην αρχή και τα επόμενα κάθε μία ώρα.

3.3.6 6η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού ιλύος με προσθήκη NaOH (Δείγμα 3)

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτρόλυσης με αυτοθυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο Mg σε στραγγίδια από το δείγμα 3. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του pH, αυξήθηκε η τιμή του με προσθήκη NaOH. Συνολικά προστέθηκαν 0,5 mL NaOH πυκνότητας 8 N, και 3,8 mL NaOH πυκνότητας 5 N ώστε να λάβει τιμή περίπου 8,5. Στη συγκεκριμένη τιμή γνωρίζουμε, από την βιβλιογραφία και από την 1^η σειρά πειραμάτων, ότι ευνοείται η απομάκρυνση των ιόντων μαγνησίου και παράλληλα ο σχηματισμός του στρουβίτη. Σκοπός του πειράματος ήταν η απομάκρυνση των θρεπτικών από το δείγμα, καθώς και η παραγωγή στρουβίτη. Μέσα στο κελί τοποθετήθηκαν 4 L δείγματος. Το πείραμα διήρκησε 4 ώρες. Συλλέχθηκαν συνολικά 6 δείγματα, ένα στην αρχή πριν την άνοδο του pH, ένα δείγμα μετά, και τα επόμενα κάθε μία ώρα.

3.3.7 7η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού ιλύος με προσθήκη φωσφόρου και NaOH (Δείγμα 3)

Το επόμενο κατά σειρά πείραμα περιελάμβανε ηλεκτρόλυση με αυτοθυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο Mg σε στραγγίδια του δείγματος 3. Με προσθήκη NaOH αυξήθηκε η τιμή του pH ώσπου να φτάσουμε την θεωρητικά ιδανική, δηλαδή περίπου 8,5. Συνολικά προστέθηκαν 4,5 mL NaOH πυκνότητας 5 N. Ταυτόχρονα προστέθηκε φώσφορος στο δείγμα ώστε να επιτευχθεί μοριακή αναλογία P:N ίση με 1:1. Σκοπός του πειράματος ήταν η απομάκρυνση των θρεπτικών από το δείγμα, καθώς και η παραγωγή στρουβίτη. Επίσης, εξετάζεται η επιρροή του pH. Τοποθετήθηκαν 2,3 L δείγματος. Το πείραμα διήρκησε 4 ώρες. Συλλέχθηκαν συνολικά 6 δείγματα, ένα στην αρχή πριν την προσθήκη βάσης και άλατος φωσφόρου, ένα δείγμα μετά την προσθήκη και τα επόμενα κάθε μία ώρα.

3.3.8 8η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια παχυμένης ενεργού ιλύος με προσθήκη φωσφόρου και NaOH (Δείγμα 4)

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων που έλαβε μέρος έγινε επανάληψη του προηγούμενου πειράματος, αλλά αυτή την φορά πραγματοποιήθηκε σταδιακή αύξηση του pH. Απαιτήθηκε νέα δειγματοληψία για τη διεξαγωγή του πειράματος (δείγμα 4).

Πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτρόλυσης σε 4 λίτρα. Προστέθηκαν στο αρχικό δείγμα 6,18 g K_2HPO_4 (1,54 g/L) ώστε να πετύχουμε την επιθυμητή μοριακή αναλογία P:N. Έπειτα από δύο ώρες λειτουργίας, πραγματοποιήθηκε σταδιακή αύξηση του pH με προσθήκη 4,50 mL NaOH, ώστε να προσεγγίσει την τιμή 8,5. Κατά τη διάρκεια της τρίτης ώρας λειτουργίας πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH και προστέθηκαν ακόμα 0,50 mL NaOH προκειμένου να διατηρηθεί η τιμή στα 8,5. Η σταδιακή προσθήκη προτιμήθηκε, διότι στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων παρατηρήσαμε ότι με την προσθήκη NaOH κατακρημνίστηκαν απότομα τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου και δεν μπόρεσε να γίνει η συσσωμάτωση στρουβίτη σε επιθυμητό βαθμό. Σκοπός του πειράματος ήταν η απομάκρυνση των θρεπτικών από το δείγμα, καθώς και η παραγωγή στρουβίτη. Το πείραμα διήρκησε 6 ώρες συνολικά. Τις 2 πρώτες ώρες πραγματοποιήθηκε αύξηση του φωσφόρου. Έπειτα πραγματοποιήθηκε αύξηση του pH με προσθήκη NaOH. Συλλέχθηκαν συνολικά 9 δείγματα, ένα στην αρχή πριν την προσθήκη φωσφόρου, ένα μετά. Το τρίτο και τέταρτο δείγμα αναφέρεται στο πέρας της 1^{ης} και 2^{ης} ώρας. Το πέμπτο δείγμα αναφέρεται μετά την προσθήκη NaOH και τα υπόλοιπα δείγματα (6-9) αντιπροσωπεύουν την κατάσταση για τις επόμενες τέσσερις ώρες.

3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

Για την υλοποίηση των πειραμάτων και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων εφαρμόστηκαν οι παρακάτω αναλυτικές μέθοδοι:

- 4500-P E. Ascorbic Acid Method
- Ammonium Standard Test (Nanocolor)
- Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους – Ορατού (UV-VIS)
- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)
- Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

3.4.1 4500-P E. Ascorbic Acid Method

Η μέτρηση των φωσφορικών ιόντων βασίστηκε στη μέθοδο 4500-P Ascorbic Acid Method (APHA, 1992). Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο τα φωσφορικά ιόντα

σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν αναχθεί με ασκορβικό οξύ. Τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται έχουν χρώμα ιώδες, ενώ το χρώμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωσφορικών.

3.4.2 Αμμωνιακά ιόντα ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Για τη μέτρηση των αμμωνιακών ιόντων εφαρμόστηκε το Ammonium Standard Test της εταιρίας NANOCOLOR. Όταν η τιμή του pH βρίσκεται περίπου στην τιμή 12,6, το αμμώνιο αντιδρά με το υποχλωριώδες και το σαλικυλικό παρουσία νιτροπρωσσικού νατρίου ως καταλύτη για να σχηματίσει τη μπλε ινδοφαινόλη. Ο προσδιορισμός των αμμωνιακών πραγματοποιείται με βάση την ινδοφαινόλη που σχηματίζεται. Το Standard Test που χρησιμοποιήθηκε μπορούσε να ανιχνεύσει το άζωτο της αμωνίας μεταξύ των τιμών 0,01 και 2,5 mg/L, οπότε πραγματοποιήθηκαν ανάλογες αραιώσεις στα δείγματα οι οποίες αναγράφονται στην παράγραφο 7 του Παραρτήματος.

3.4.3 Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους – Ορατού (UV-VIS)

Έγινε χρήση φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Shimadzu (UV-1202) για τις μετρήσεις των αμμωνιακών και των φωσφορικών ιόντων. Πριν τις πειραματικές μετρήσεις κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για την κάθε μέθοδο, οι οποίες παρουσιάζονται στο Παράρτημα, παράγραφοι 3 και 4.

3.4.4 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)

Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης της εταιρίας Analytik Jena AG (AAS vario6) για την εύρεση των συγκεντρώσεων του μαγνησίου Mg^{2+} και του ασβεστίου Ca^{2+} . Η μέτρηση διεξάγεται μέσω ατμοποίησης του δείγματος με φλόγα και χρήση καθοδικής λυχνίας για την παροχή ακτινοβολίας. Πριν τις πειραματικές μετρήσεις κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για τα δύο μέταλλα που μας ενδιέφεραν, οι οποίες παρουσιάζονται στην παράγραφο 2 του Παραρτήματος.

3.4.5 Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση Ακτίνων Χ είναι μία τεχνική ποιοτικής ανάλυσης κρυσταλλικών ενώσεων. Βασίζεται στο γεγονός ότι το φάσμα περίθλασης Ακτίνων Χ από κονιοποιημένα δείγματα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι μοναδικό και χαρακτηριστικό για κάθε ουσία.

Επομένως η σύγκριση του περιθλασιογράμματος ενός αγνώστου δείγματος με το αντίστοιχο κάποιου πρότυπου από βάση δεδομένων, μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ταυτότητα του αγνώστου.

Η περίθλαση Ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση του στρουβίτη που καταβυθίστηκε. Το στερεό δείγμα που καταβυθίστηκε, αρχικά διαχωρίστηκε από το υπερκείμενο υγρό και υπέστη ξήρανση σε φούρνο στους 100 °C. Κατόπιν λειοτριβήθηκε μέχρι να μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη.

3.4.6 pH

Για τον προσδιορισμό του pH είχαμε στην διάθεση μας πεχάμετρο της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS S.A (micropH 2202), το οποίο λειτουργεί με τη μέθοδο ηλεκτροδίων υάλου. Πριν από κάθε ανάλυση πραγματοποιούνταν η βαθμονόμηση της συσκευής μέτρησης με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων για pH 7 και 4.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός των αρχικών δειγμάτων, καθώς επίσης τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Πραγματοποιείται επίσης συσχετισμός των αποτελεσμάτων μεταξύ τους και σύγκριση με βιβλιογραφικές μελέτες.

4.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων και ακολουθεί ο σχολιασμός τους.

Πίνακας 3: Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	Μονάδες	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	mS/cm	2,09	4,62	1,88	1,71
pH	-	8,9	8,2	6,2	6,5
COD_{tot}	mg/L	-	412	-	1.223
COD_(Δ0.45μm)	mg/L	-	132	1.118	289
DOC	mg/L	-	53,1	433,7	218,7
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ	g/L	-	0,2	0,7	8,8
NH₄⁺ - N	mg/L	-	800,4	141,6	209,3
PO₄³⁻ - P	mg/L	-	29,4	48,5	113,1
Mg²⁺	mg/L	-	67,6	57,6	148,7
Ca²⁺	mg/L	-	73,2	62,8	5,4

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3 παρατηρούμε ότι η ελάχιστη αγωγιμότητα που μετρήθηκε ήταν 1,71 mS/cm. Επομένως το δείγμα 1, το οποίο είναι νερό με προσθήκη άλατος, κατασκευάστηκε κοντά σε αυτό το όριο. Επίσης μπορεί να διαπιστωθεί ότι το pH κυμάνθηκε σε τιμές από 6,20 έως 8,21, δηλαδή κάτω από τη θεωρητικά βέλτιστη τιμή για σχηματισμό του στρουβίτη. Γι' αυτό τον λόγο, σε ορισμένες σειρές πειραμάτων ανεβάσαμε τεχνητά το pH. Είναι εμφανές ότι τα στερεά στο δείγμα 4 είναι αυξημένα πέραν του φυσιολογικού και αυτό οφείλεται σε δυσλειτουργία του βιολογικού την ημέρα της δειγματοληψίας. Όπως αναμενόταν, η τιμή του αμμωνιακού αζώτου στο δεύτερο δείγμα ήταν αυξημένη, διότι το δείγμα προέρχονταν από στραγγίδια τα οποία είχαν υποστεί αναερόβια χώνευση. Τέλος, και στα τρία δείγματα εντοπίστηκε ποσότητα φωσφόρου και

μαγνησίου. Ωστόσο απαιτείται τεχνητή αύξηση των συγκεντρώσεών τους, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία P:N:Mg ίση με 1:1:1.

4.2 Αποτελέσματα και σχολιασμός πειραμάτων

Όπως αναμενόταν η τιμή του pH επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων. Αυτό φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις όπου προστέθηκε NaOH ώστε να ανέβει το pH στην επιθυμητή τιμή. Ακολουθεί η λεπτομερής παρουσίαση των αποτελεσμάτων και ο σχολιασμός τους. Στην παράγραφο 5 του Παραρτήματος παρουσιάζονται πινακοποιημένα όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

4.2.1 1^η σειρά πειραμάτων: Επιρροή του pH στα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, σε στραγγίδια τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση (Δείγμα 4 σε συσκευή Jar test)

Παρασκευάστηκαν πέντε δείγματα τα οποία είχαν διαφορετική τιμή pH, ώστε να διερευνηθεί η συμπεριφορά των θρεπτικών συστατικών αλλά και των ιόντων του μαγνησίου και ασβεστίου. Για τη σταδιακή αύξηση του pH προστέθηκε NaOH πραγματοποιώντας ταχεία ανάδευση. Έπειτα, μετρήθηκαν οι τιμές των αμμωνιακών ιόντων ($\text{NH}_4\text{-N}$), των φωσφορικών ιόντων ($\text{PO}_4\text{-P}$), του Mg^{2+} , του Ca^{2+} και του pH. Για τη μέτρηση των αμμωνιακών ($\text{NH}_4\text{-N}$) και φωσφορικών ($\text{PO}_4\text{-P}$) ιόντων στο δείγμα πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:100. Για τη μέτρηση του μαγνησίου πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:5. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Παρατηρούμε ότι με την προσθήκη NaOH και την άνοδο του pH υπάρχει αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ παράλληλα μειώνονται οι τιμές σε όλα τα στοιχεία. Υπάρχει απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου σε ποσοστό περίπου 35%. Επίσης η τιμή του φωσφόρου μειώνεται κατά 43%. Στα τελευταία δείγματα δεν εντοπίζονται ιόντα ασβεστίου, καθώς επίσης οι τιμές στα ιόντα του μαγνησίου έχουν μειωθεί αρκετά. Πιθανή αιτία για την εξάντληση των ιόντων ασβεστίου είναι ότι η αύξηση του pH ευνόησε τις συνθήκες ώστε τα ιόντα του ασβεστίου να αντιδράσουν με τα φωσφορικά ιόντα δημιουργώντας φωσφορικά άλατα ασβεστίου. Η μείωση του μαγνησίου πιθανόν να οφείλεται σε δημιουργία στρουβίτη. Παρόλα αυτά το αρχικό δείγμα περιείχε μεγάλο αριθμό στερεών και δεν υπήρχε δυνατότητα ανάλυσης XRD.

Πίνακας 4: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου

α/α	1	2	3	4	5
Ένταση (I)	-	-	-	-	-
Τάση (V)	-	-	-	-	-
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1.71	2.52	2.56	2.65	3.08
pH	6.50	7.40	8.50	9.40	10.50
T (°C)	-	-	-	-	-
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	209.3	174.5	157.5	145.4	136.2
Φώσφορος (mg/L)	113.1	89.4	79.0	67.8	64.2
Ca (mg/L)	5.4	7.9	1.5	0.0	0.0
Mg (mg/L)	148.7	37.2	38.5	36.0	27.5

4.2.2 2η σειρά πειραμάτων: Προσδιορισμός του ρυθμού διάλυσης του Mg σε αλατόνερο. (Δείγμα 1)

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος τόσο η τάση, όσο και η ένταση παρέμενε σταθερή. Η ένταση είχε τιμή 0,16 A και η τάση 30,5 V. Αντίστοιχα, η πυκνότητα του ρεύματος είχε τιμή 0,52 mA/cm². Το pH μεταβλήθηκε από 8,88 σε 9,77. Η αγωγιμότητα αυξήθηκε ελάχιστα από τα 2.09 στα 2,80 mS/cm. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 19,6 στους 29,1 °C. Για τη μέτρηση του μαγνησίου πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:5.

Πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Σύμφωνα με τον Πίνακα 5 κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση του διαλυτού μαγνησίου στο δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, η αρχική τιμή μετρήθηκε 14,20 mg/L και η τελική ανήλθε σε 17,23 mg/L. Παρά τη μικρή αύξηση που σημειώθηκε, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε με το πέρας της πρώτης ώρας, ενώ μετά την πρώτη ώρα η συγκέντρωση εξισορροπείται. Η ζώνη εξισορρόπησης ενδεχομένως να υποδηλώνει ότι περαιτέρω χρονική επιμήκυνση του πειράματος δεν αναμένεται να επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης. Συμπερασματικά, φαίνεται πως υπάρχει διάλυση του μαγνησίου στην υδατική φάση του δείγματος, ωστόσο το μαγνήσιο απαντάται σε χαμηλά επίπεδα. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δεύτερου πειράματος.

Πίνακας 5: Προσδιορισμός του ρυθμού διάλυσης του Mg σε αλατόνερο

α/α	1	2	3	4	5
Ένταση (I)	-	0,15-0,18	0,15-0,18	0,15-0,18	0,15-0,18
Τάση (V)	-	30,50	30,50	30,50	30,50
Αγωγιμότητα (mS/cm)	2,09	2,40	2,55	2,59	2,80
pH	8,9	9,9	9,9	9,8	9,8
T (°C)	19,6	24,5	26,6	28,0	29,1
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	-	-	-	-	-
Φώσφορος (mg/L)	-	-	-	-	-
Ca (mg/L)	27,2	21,8	19,5	20,8	16,9
Mg (mg/L)	14,2	16,8	17,2	17,4	17,2

4.2.3 3η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση και αναερόβια χώνευση. (Δείγμα 2)

Κατά την πρώτη ώρα διεξαγωγής του πειράματος η ένταση παρουσίασε διακύμανση μεταξύ των τιμών 0,01 – 0,15 A. Έπειτα, αυξήθηκε στη μέγιστη τιμή που μπορούσε να παρέχει το τροφοδοτικό, δηλαδή στα 5 A. Μισή ώρα περίπου πριν την συμπλήρωση των 4 ωρών, η ένταση μειώθηκε στα 0,15 A. Αντίστοιχα και η τάση μεταβαλλόταν από τα 30,5 V έως και τα 17 V. Το εύρος της πυκνότητας του ρεύματος κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 0,065 mA/cm² και 16,349 mA/cm², ενώ το pH μεταβλήθηκε από 8,21 σε 9,74. Η αγωγιμότητα μειώθηκε από 4,62 σε 3,87 mS/cm. Η θερμοκρασία παρουσίασε αύξηση από τους 18,0 στους 28,0 °C.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, η τιμές του pH ήταν ιδανικές για τον σχηματισμό στρουβίτη. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής ποσότητας φωσφορικών ιόντων σε σχέση με των ιόντων του αζώτου δεν εντοπίστηκε σχηματισμός στρουβίτη. Υπήρχε μια μικρή μείωση των ιόντων του αζώτου και παράλληλα επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση των αποθεμάτων φωσφόρου. Ως εκ τούτου αποφασίστηκε να πραγματοποιηθεί μία σειρά πειραμάτων με προσθήκη φωσφόρου, ώστε η κρίσιμη παράμετρος να είναι μόνον η ποσότητα των ιόντων το μαγνησίου. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται στοιχεία, τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διενέργεια της 3^{ης} σειράς πειραμάτων.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα 3^{ης} σειράς πειραμάτων

α/α	1	2	3	4	5
Ένταση (I)	0,01	0,15	0,15-4,80	5,03-5,00	5,00-0,15
Τάση (V)	30,50	30,20	30,50	17,0-25,0	25-30
Αγωγιμότητα (mS/cm)	4,62	4,63	4,91	4,58	3,87
pH	8,2	8,5	9,0	9,6	9,7
T (°C)	18,0	20,0	29,0	28,0	28,0
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	800,4	819,9	734,5	747,7	744,2
Φώσφορος (mg/L)	29,4	2,1	0,6	0,5	0,4
Ca (mg/L)	-	-	-	-	-
Mg (mg/L)	-	-	-	-	-

4.2.4 4η σειρά πειραμάτων: Κατακρήμνιση στρουβίτη σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση και αναερόβια χώνευση και στα οποία προστέθηκε άλας φωσφόρου (Δείγμα 2 + K₂HPO₄)

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος η ένταση παρουσίασε διακύμανση μεταξύ των τιμών 0,40 – 5,00 A την πρώτη ώρα του πειράματος. Έπειτα μειώθηκε στα 0,40 A και με το τέλος της 2^{ης} ώρας, είχε πέσει στα 0,02 A. Αυτό συνεπάγεται ότι δεν πραγματοποιούνταν διάλυση του μαγνησίου στο δείγμα. Κατά τον καθαρισμό του κελιού μετά το πέρας του πειράματος παρατηρήθηκε ότι το ηλεκτρόδιο είχε επικαλυφθεί με μία κρούστα πιθανότητα από οξείδωση των ιόντων του μαγνησίου (Εικόνα 8). Αυτή η κρούστα πιθανόν αύξησε την ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα τη διακοπή της κυκλοφορίας του ρεύματος στο δείγμα.



Εικόνα 8: Επικάλυψη ηλεκτροδίου μαγνησίου

Όσον αφορά στις υπόλοιπες παραμέτρους που προσδιορίστηκαν, η τάση μεταβαλλόταν από 12,0 V έως και 30,5 V, και αντίστοιχα η πυκνότητα του ρεύματος παρουσίασε διακύμανση μεταξύ των τιμών 0,065 mA/cm² και 16,349 mA/cm². Το pH μεταβλήθηκε από 8,21 σε 9,74, τιμές οι οποίες και πάλι ήταν ιδανικές για τον σχηματισμό στρουβίτη. Η αγωγιμότητα του δείγματος κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 11,90 και 13,91 mS/cm και η θερμοκρασία του αυξήθηκε από τους 17,0 στους 23,0 °C.

Το αμμωνιακό άζωτο και τα ιόντα φωσφόρου μειώθηκαν κατά την πάροδο του πειράματος. Ταυτόχρονα μειώθηκε και η συγκέντρωση του διαλυτού μαγνησίου στο δείγμα. Η μείωση του μαγνησίου ενδεχομένως να οφείλεται σε αντίδρασή του για την παραγωγή στρουβίτη. Στο δείγμα πραγματοποιήθηκε μέτρηση XRD τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται σε επόμενη παράγραφο. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα στοιχεία, τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της 4^{ης} σειράς πειραμάτων. Τέλος παρατηρήθηκε και εξάντληση των αποθεμάτων του ασβεστίου, καθώς αυτά αντέδρασαν με ιόντα φωσφόρου.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα 4^{ης} σειράς πειραμάτων

α/α	0	1	2	3	4	5
Ένταση (I)	-	0,40-5,00	0,40	0,4-0,01	0,02	0,02
Τάση (V)	-	12,00	30,50	30,50	30,50	30,50
Αγωγιμότητα (mS/cm)	4,85	11,90	12,68	12,60	13,91	12,73
pH	7,9	8,2	8,3	8,3	8,4	8,6
T (°C)	15,0	17,0	23,0	23,0	23,0	23,0
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	716,7	665,1	645,7	593,5	645,7	550,5
Φώσφορος (mg/L)	15,0	1.936,1	1.497,9	1.581,9	1.729,0	1.485,9
Ca (mg/L)	73,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Mg (mg/L)	67,6	0,5	0,2	0,2	0,1	0,4

4.2.5 5η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση (Δείγμα 3)

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος η ένταση αυξήθηκε από 0,02 A στα 5,00 A τα πρώτα τριάντα λεπτά και έμεινε σταθερή για μία ώρα περίπου. Έπειτα, μειώθηκε στα 0,15 A και πριν το πέρας του τετραώρου είχε μείνει σταθερή περί το 1,00 A. Σε συνδυασμό με την αύξηση του διαλυτού μαγνησίου, επαληθεύεται ότι κατά την κυκλοφορία του ρεύματος, το ηλεκτρόδιο μαγνησίου διαλύεται στο δείγμα. Η τάση του ρεύματος έμεινε σταθερή στα 30,5 V με εξαίρεση ένα διάστημα μεταξύ της πρώτης και δεύτερης ώρας, που είχε την τιμή 23,0 V. Η πυκνότητα του ρεύματος κυμάνθηκε από 0,065 mA/cm² έως 16,35 mA/cm². Το pH αυξήθηκε σταδιακά από 6,20 σε 7,38, αλλά δεν έφτασε σε τιμές ιδανικές για σχηματισμό στρουβίτη. Η αγωγιμότητα παρουσίασε διακύμανση μεταξύ των τιμών 1.88 mS/cm και 2,18 mS/cm. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 18,0 °C έως τους 33,0 °C.

Στον Πίνακα 8, όπου παρουσιάζονται όλα τα στοιχεία τα οποία συλλέχθηκαν κατά την 5^η σειρά πειραμάτων, παρατηρείται ότι ο φώσφορος στο δείγμα μειώθηκε περίπου στο 80% της αρχικής τιμής, ενώ δεν παρατηρείται ανάλογη μείωση στο άζωτο της αμμωνίας. Παράλληλα η συγκέντρωση του διαλυτού μαγνησίου στο δείγμα αυξήθηκε (σχεδόν διπλασιάστηκε). Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα στοιχεία, τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της 5^{ης} σειράς πειραμάτων.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα 5^{ης} σειράς πειραμάτων

α/α	1	2	3	4	5
Ένταση (I)	0,02-5,00	5,00-0,15	0,15	0,60	0,60-0,95
Τάση (V)	30,5-23,0	23,5-30,5	30,5	30,5	30,5
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,88	2,15	2,00	2,18	2,11
pH	6,2	6,4	7,0	7,4	7,4
T (°C)	18,0	26,0	33,0	30,0	31,0
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	141,6	144,5	153,4	155,4	150,5
Φώσφορος (mg/L)	48,5	26,7	25,5	15,6	10,4
Ca (mg/L)	62,8	42,7	38,6	38,4	35,4
Mg (mg/L)	57,6	80,0	75,3	93,1	99,3

4.2.6 6η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση με παράλληλη αύξηση του pH (Δείγμα 3 + NaOH)

Στην 6^η σειρά πειραμάτων αποφασίστηκε να επαναληφθεί το ίδιο πείραμα με την προηγούμενη σειρά με τη διαφορά της προσθήκης NaOH, ώστε το pH να λάβει τις επιθυμητές τιμές για σχηματισμό στρουβίτη. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος η ένταση αυξήθηκε την πρώτη ώρα από τα 0,08 A στα 3,40 A. Κατά τη διάρκεια της δεύτερης ώρας είχε φτάσει τη μέγιστη δυνατή τιμή, στα 5A, αλλά προτιμήθηκε να μειωθεί τεχνητά στα 2,50 A. Ο λόγος που πραγματοποιήθηκε αυτή η μείωση είναι διότι η θερμοκρασία είχε αυξηθεί πάνω από 40 °C. Παράλληλα, τέθηκε σε λειτουργία το σύστημα ψύξης της ηλεκτροχημικής μονάδας. Η ένταση παρέμεινε σταθερή στα 2,50 A έως το τέλος του πειράματος και η τάση του ρεύματος ήταν στα 10,5 – 11,0 V. Η θερμοκρασία στην αρχή του πειράματος ήταν στους 16 °C, και έφτασε έως και τους 42 °C. Με το σύστημα ψύξης σταθεροποιήθηκε στην τιμή των 30 °C. Η αγωγιμότητα παρέμεινε σχετικά σταθερή μεταξύ των τιμών 2,09 mS/cm έως και 2,49 mS/cm.

Η τιμή του αζώτου της αμμωνίας μειώθηκε με την προσθήκη NaOH. Κατά την διεξαγωγή του πειράματος όμως, παρέμεινε σταθερή. Παράλληλα η συγκέντρωση του διαλυτού μαγνησίου στο δείγμα αυξήθηκε. Το στερεό ίζημα χαρακτηρίστηκε με την τεχνική XRD, και τα αποτελέσματα αναλύονται σε επόμενη παράγραφο. Στον Πίνακα 9

παρουσιάζονται τα στοιχεία τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της 5^{ης} σειράς πειραμάτων.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα 6^{ης} σειράς πειραμάτων

α/α	1	2	3	4	5	6
Ένταση (I)	-	0,08-3,40	3,40-5,00	5,00-2,50	2,50	2,50
Τάση (V)	-	30,5	30,5	25,00-10,50	10,5	11,0
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,89	2,09	2,36	2,49	2,34	2,44
pH	6,4	8,5	8,4	8,6	8,4	8,1
T (°C)	16,0	16,0	30,0	42,0	27,0	30,00
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	160,3	136,2	128,6	140,5	131,9	127,6
Φώσφορος (mg/L)	-	-	-	-	-	-
Ca (mg/L)	62,8	28,8	33,1	23,0	22,9	27,8
Mg (mg/L)	57,6	24,8	79,6	101,2	100,4	100,8

4.2.7 7η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση με παράλληλη αύξηση του pH και προσθήκη άλατος φώσφορου. (Δείγμα 3 + NaOH + K₂HPO₄)

Η 7^η σειρά πειραμάτων είναι μια επανάληψη της προηγούμενη σειράς, με προσθήκη φωσφορικών ιόντων, ώστε η κρίσιμη παράμετρος να είναι η διαθεσιμότητα του μαγνησίου στο δείγμα. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος η ένταση τις δύο πρώτες ώρες είχε σταθεροποιηθεί στα 5,00 A. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ρύθμιση της έντασης στα 2,50 A για αποφυγή τυχόν αύξησης της θερμοκρασίας, όπως εμφανίστηκε στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Λίγο πριν το τέλος του πειράματος αυξήθηκε ξανά η ένταση στα 5,00 A για τη μεγιστοποίηση του ρυθμού διάλυσης του μαγνησίου. Η τάση του ρεύματος αρχικά ήταν στα 30,4 V, έπειτα μειώθηκε στα 22,0 V και όταν πραγματοποιήθηκε η ρύθμιση της έντασης στα 2,5 A, τότε, η τάση διαμορφώθηκε στα 10 V. Η θερμοκρασία στην αρχή του πειράματος ήταν στους 15 °C, και έφτασε έως και τους 34 °C. Η αγωγιμότητα έλαβε τιμές από 2,78 mS/cm έως και 3,32 mS/cm.

Η τιμή του αζώτου της αμμωνίας μειώθηκε με την προσθήκη NaOH. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος παρατηρήθηκε μείωση τόσο στην τιμή του αζώτου της

αμμωνίας, όσο και στην τιμή του φωσφόρου. Αντίθετα, η τιμή του μαγνησίου αυξήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα στοιχεία, τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της 7^{ης} σειράς πειραμάτων. Σημειώνεται ότι μετά την προσθήκη NaOH υπήρξε μείωση της τιμής τόσο της αμμωνίας, όσο και των μετάλλων. Το στερεό ίζημα χαρακτηρίστηκε με την τεχνική XRD τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται σε επόμενη παράγραφο. Όπως έχει αναφερθεί, τα ιόντα του ασβεστίου Ca^{2+} παρεμποδίζουν την καταβύθιση του στρουβίτη, επειδή αντιδρούν και αυτά με τα φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} .

Πίνακας 10: Αποτελέσματα 7^{ης} σειράς πειραμάτων

α/α	1	2	3	4	5	6
Ένταση (I)	-	0,06-0,42	0,42-5,00	2,50	2,50	2,50-5,0
Τάση (V)	-	30,4	30,4-22,0	10,0	10,0	10,0-18,0
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,96	2,85	2,78	3,32	2,78	2,72
pH	6,9	8,4	9,2	8,6	8,6	8,6
T (°C)	15,0	15,0-24,0	24,0-30,0	34,0	34,0	32,0
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	137,6	94,2	67,6	65,7	55,7	57,4
Φώσφορος (mg/L)	47,1	106,0	94,6	64,0	82,6	46,9
Ca (mg/L)	62,8	2,7	0,9	2,3	2,4	3,9
Mg (mg/L)	57,6	6,6	3,6	12,9	16,1	16,7

4.2.8 8η σειρά πειραμάτων: Απομάκρυνση θρεπτικών σε στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση με παράλληλη αύξηση του pH και προσθήκη άλατος φώσφορου. (Δείγμα 4 + NaOH + K_2HPO_4)

Ως τελευταία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτρόλυσης σε διάλυμα από νέα δειγματοληψία. Κατά την εκκίνηση του πειράματος προστέθηκε φώσφορος στο διάλυμα και έπειτα από δύο ώρες λειτουργίας σταθεροποιήθηκε το pH κοντά στις ιδανικές για σχηματισμό στρουβίτη τιμές. Η σταδιακή προσθήκη NaOH για την αύξηση του pH πραγματοποιήθηκε ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση του ασβεστίου με τα φωσφορικά ιόντα. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος η ένταση είχε τιμές από 0,05 A έως 0,25 A. Η τάση μεταβλήθηκε ελάχιστα μεταξύ τιμών 30,10 V και 30,50 V. Η αγωγιμότητα, μετά την προσθήκη άλατος φωσφόρου, μετρήθηκε στα 3,42 mS/cm και

μειώθηκε έως το τέλος του πειράματος στα 3,03 mS/cm. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 27 °C.

Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήθηκε μείωση της τιμής του αζώτου της αμμωνίας και του φωσφόρου. Επίσης, οι τιμές των ιόντων Mg^{2+} και Ca^{2+} μειώθηκαν τόσο πριν την προσθήκη NaOH, όσο και έπειτα. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα στοιχεία τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της 8^{ης} σειράς πειραμάτων. Σημειώνεται ότι μετά την προσθήκη NaOH υπήρξε απότομη μείωση της τιμής τόσο της αμμωνίας, όσο και των μετάλλων.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα 8^{ης} σειράς πειραμάτων

α/α	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ένταση (I)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	0,25
Τάση (V)	-	30,5	30,5	30,5	30,5	30,1	30,1	30,1	30,1
Αγωγιμότητα (mS/cm)	2,35	3,42	3,47	3,63	2,91	2,39	2,39	2,94	3,03
pH	6,9	7,2	7,2	7,4	8,5	8,5	8,7	8,7	8,8
T (°C)	18,0	18,0	25,0	26,0	26,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Αμμωνιακό Άζωτο (mg/L)	191,2	141,5	121,9	126,2	97,5	71,6	70,1	70,7	46,3
Φώσφορος (mg/L)	74,3	168,4	166,9	158,0	105,7	91,6	85,2	82,7	76,8
Ca (mg/L)	5,4	6,9	6,2	5,9	1,9	1,2	2,2	1,8	1,6
Mg (mg/L)	148,7	37,1	36,1	39,0	35,4	33,2	32,9	31,8	30,4

4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Στις επόμενες παραγράφους πραγματοποιείται σύγκριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων μεταξύ των σειρών πειραμάτων, όπως επίσης και η συσχέτισή τους με αντίστοιχες μελέτες που έχουν ήδη δημοσιευθεί.

4.3.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ των σειρών πειραμάτων

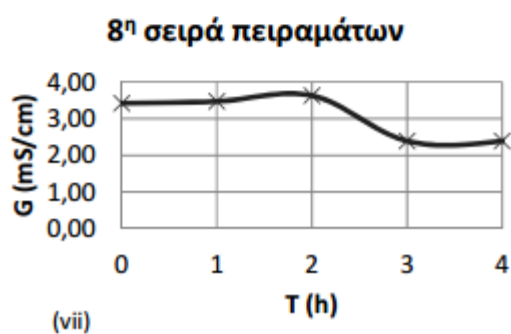
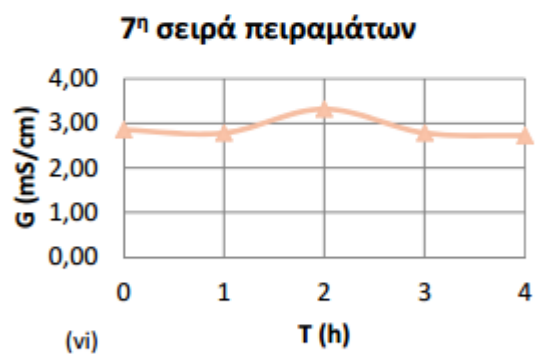
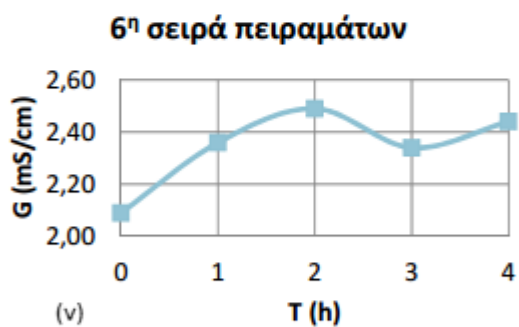
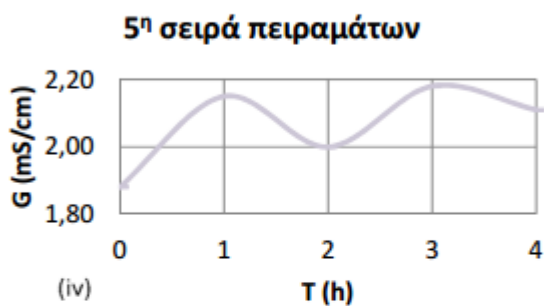
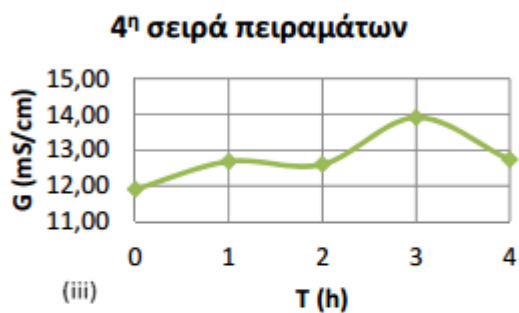
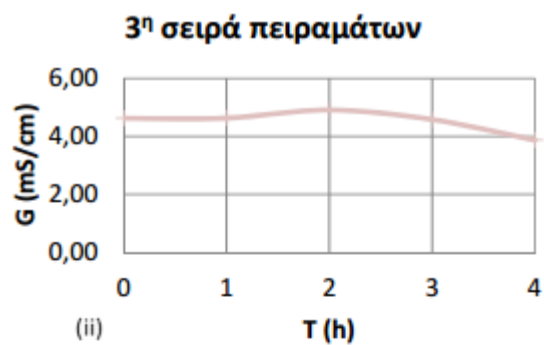
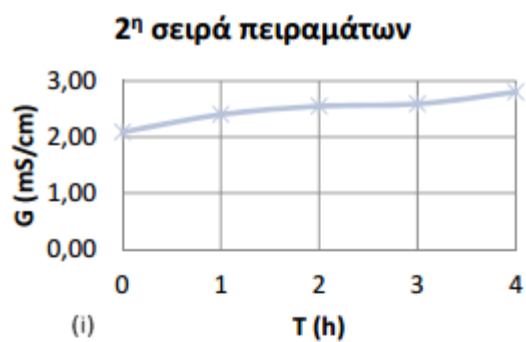
Μεταβολή αγωγιμότητας

Στο Σχήμα 5 απεικονίζεται η μεταβολή της αγωγιμότητας με την πάροδο του χρόνου σε κάθε πειραματική σειρά. Η αγωγιμότητα διακυμαίνεται μεταξύ των τιμών 2 έως 4 mS/cm. Εξαίρεση αποτελεί η 4^η σειρά πειραμάτων που προστέθηκε μεγάλη ποσότητα

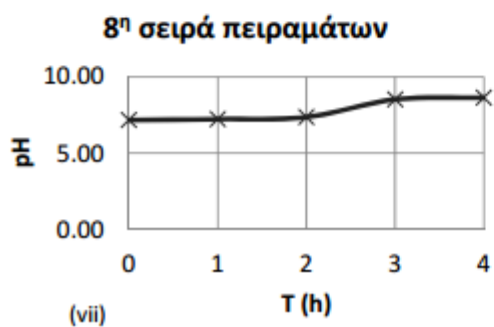
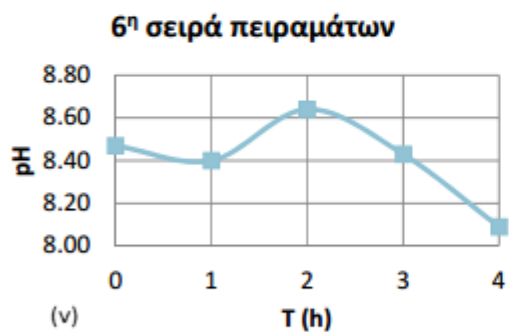
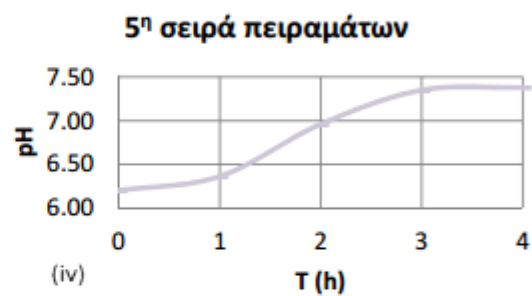
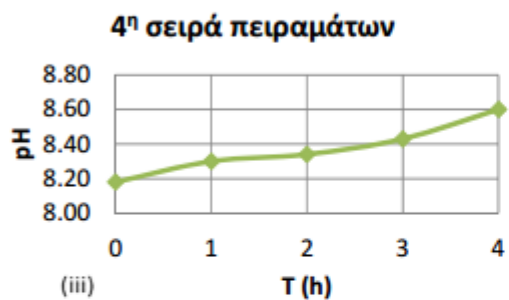
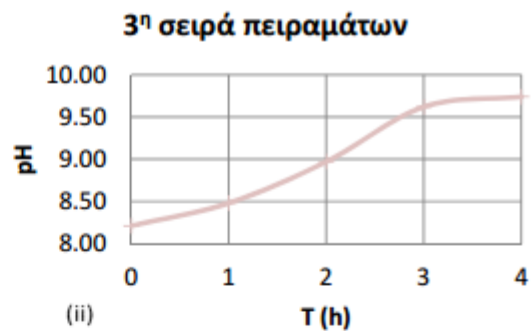
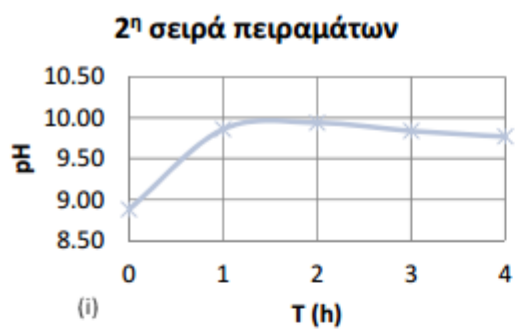
K_2HPO_4 για να επιτευχθεί αναλογία P:N ίση με 1:1. Και σε αυτή την σειρά πειραμάτων, η τιμή της αγωγιμότητας, παρουσιάζει μικρή διακύμανση κατά την εκτέλεση του πειράματος.

Μεταβολή pH

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH κατά τη διενέργεια της κάθε πειραματικής σειράς. Στην πλειονότητα των αποτελεσμάτων παρατηρείται μία τάση αύξησης της τιμής του pH. Παρ' όλα αυτά η διακύμανση δεν ξεπερνά τις 2,50 μονάδες σε όλες τις σειρές πειραμάτων.



Σχήμα 5: Μεταβολή Αγωγιμότητας ως προς τον χρόνο



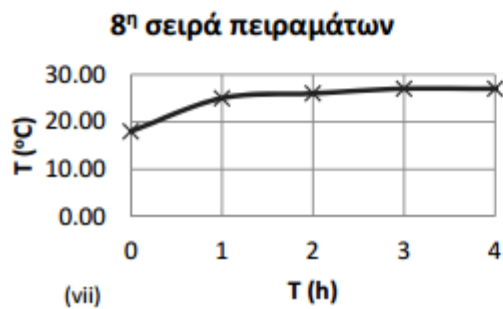
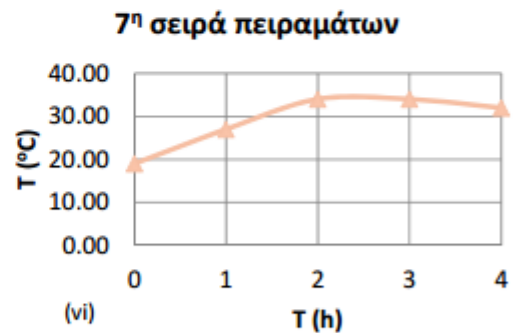
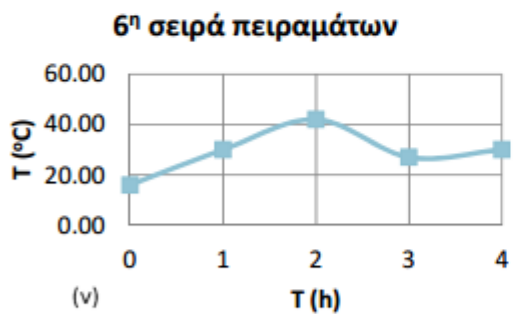
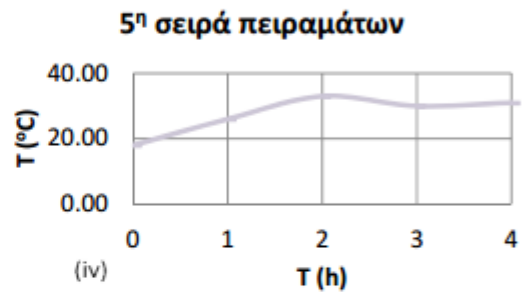
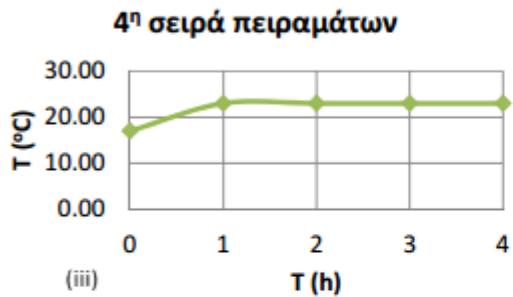
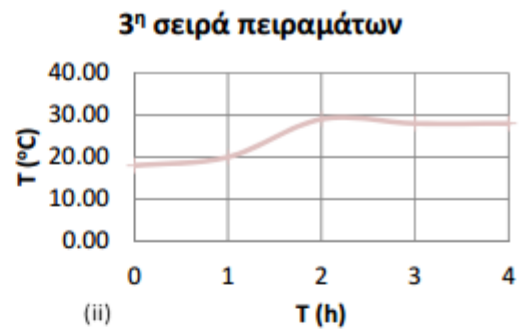
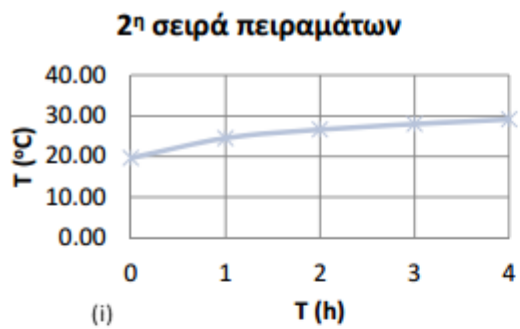
Σχήμα 6: Μεταβολή pH ως προς τον χρόνο

Μεταβολή θερμοκρασίας

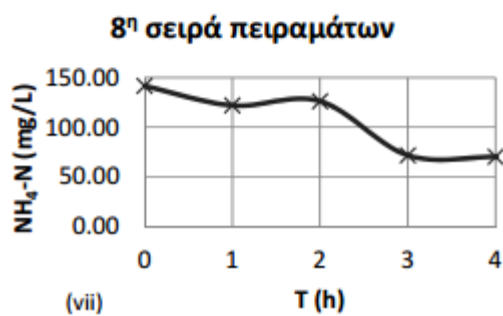
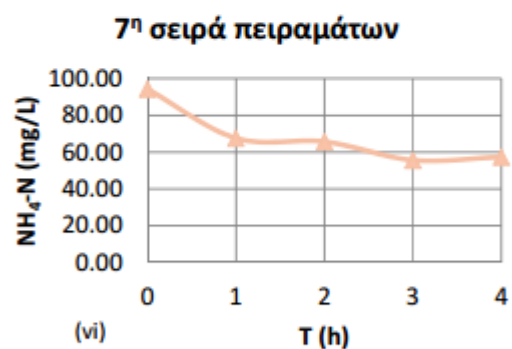
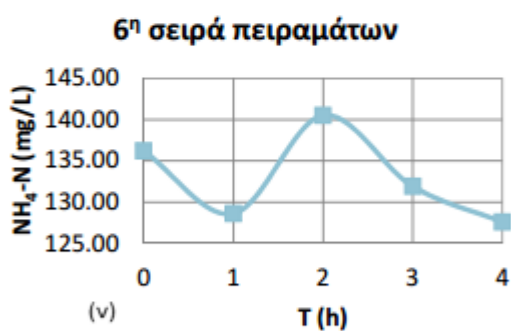
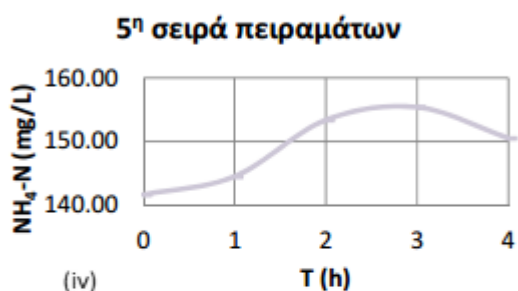
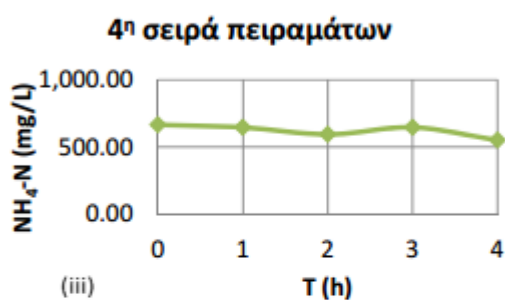
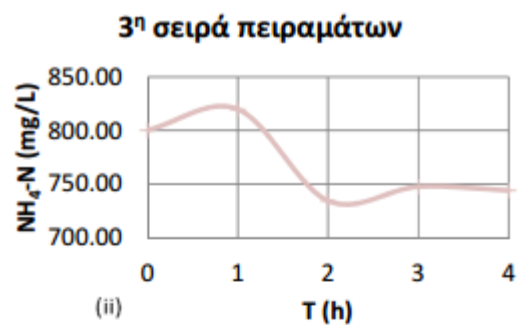
Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας ως συνάρτηση του χρόνου. Σε όλες τις σειρές πειραμάτων παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία τη χρονική στιγμή 0 είναι ίση με την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στις σειρές πειραμάτων 6 έως 8 παρατηρήθηκε έντονη αύξηση της θερμοκρασίας, και γι' αυτό μειώθηκε η παρεχόμενη τάση και ένταση ρεύματος στο σύστημα μετά τη θερμοκρασία των 38 °C. Αυτό φαίνεται και στη μείωση της κλίσης στα διαγράμματα (v), (vi) και (vii) στο Σχήμα 7 μετά το πέρας των 2h.

Μεταβολή αμμωνιακών ιόντων

Στο Σχήμα 8 παρατίθενται οι μετρήσεις των αμμωνιακών ιόντων κατά τη διάρκεια των πειραματικών σειρών. Στη 2^η σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε σε μείγμα αλατόνερου, έγινε μέτρηση αμμωνιακών. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα της 3^{ης} και 4^{ης} σειράς πειραμάτων με αυτά των σειρών 5, 6 και 7, παρατηρούμε ότι το δείγμα που προέρχεται από στραγγίδια που έχουν υποστεί αναερόβια χώνευση, περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνιακών, γεγονός που το αναμέναμε. Αυτό συνεπάγεται ότι χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα φωσφορικών ιόντων και ιόντων μαγνησίου, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη μοριακή αναλογία για σχηματισμό στρουβίτη. Παρατηρείται μείωση των αμμωνιακών ιόντων με εξαίρεση τις σειρές 5 και 6, όπου οι τιμές παρέμειναν σταθερές. Η αύξηση στις τιμές των αμμωνιακών ιόντων σε ορισμένα σημεία των διαγραμμάτων, οφείλεται σε σφάλματα αραίωσης.



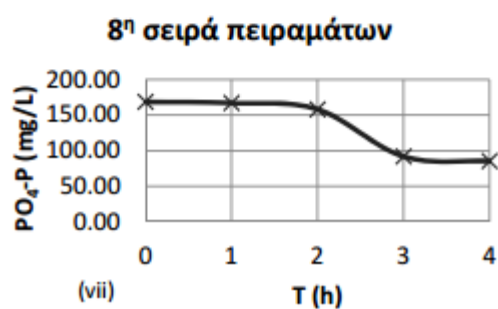
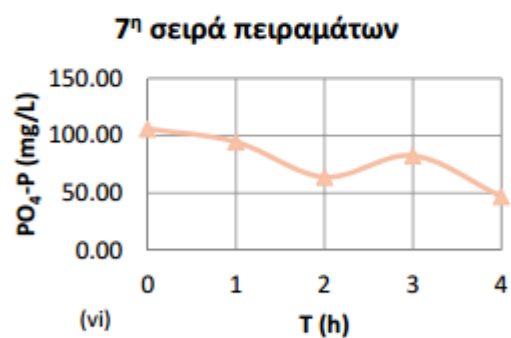
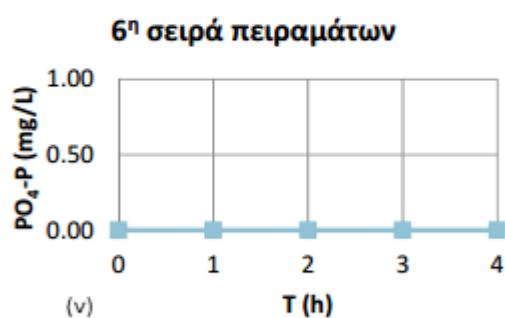
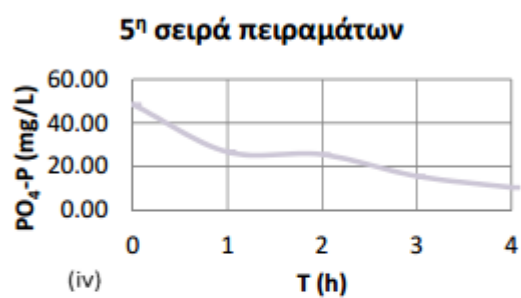
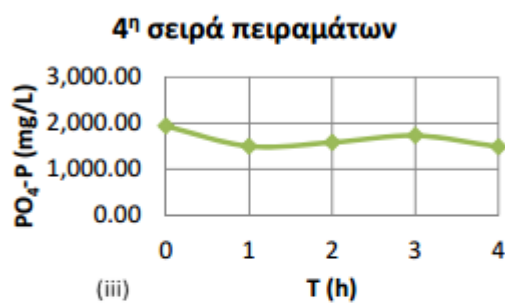
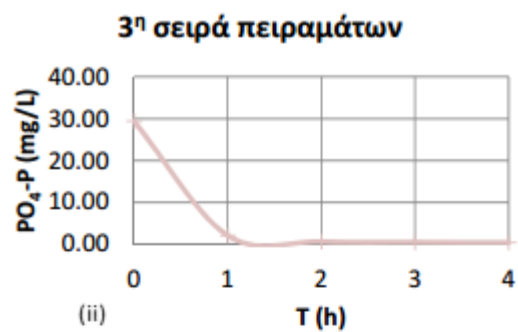
Σχήμα 7: Μεταβολή Θερμοκρασίας ως προς τον χρόνο



Σχήμα 8: Μεταβολή αμμωνιακών ιόντων (NH₄-N) ως προς τον χρόνο

Μεταβολή φωσφορικών ιόντων

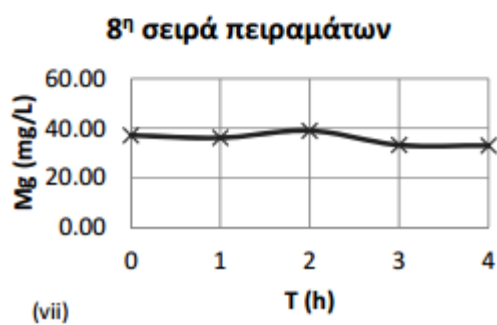
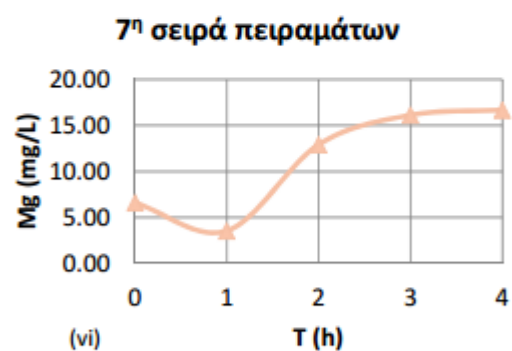
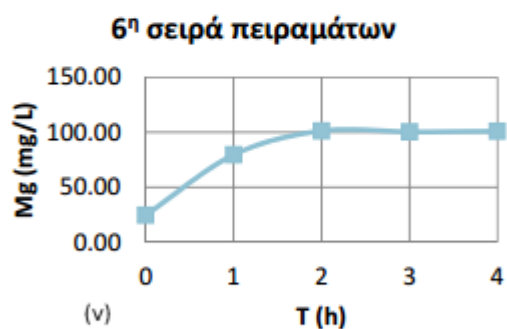
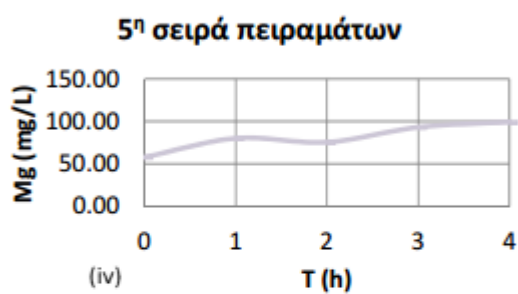
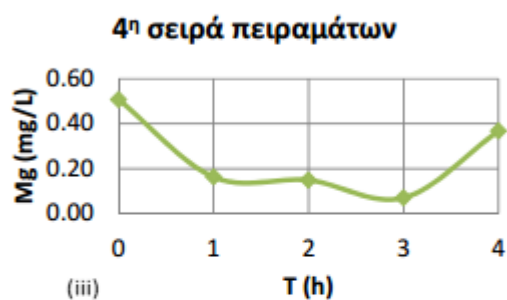
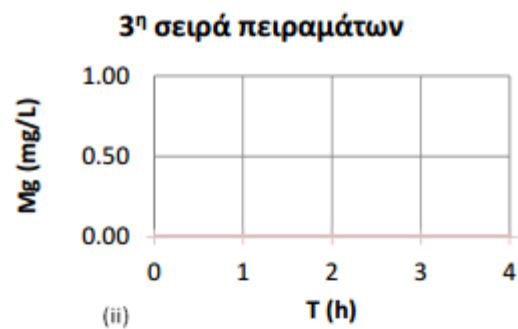
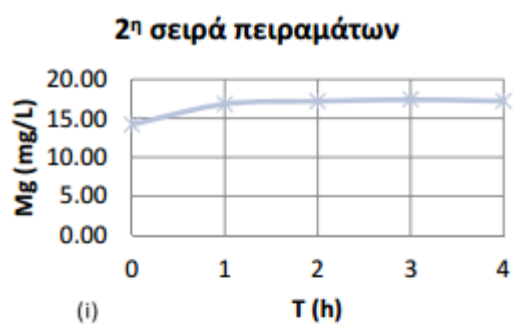
Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η διακύμανση των φωσφορικών ιόντων στις σειρές πειραμάτων. Η 2^η σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε αλατόνερο για τη διερεύνηση της διαλυτότητας του ηλεκτροδίου μαγνησίου, οπότε δεν έγινε μέτρηση φωσφορικών ιόντων. Σε όλες τις σειρές πειραμάτων παρατηρείται μείωση του φωσφόρου. Στην 3^η σειρά πειραμάτων εξαντλήθηκαν τα αποθέματα φωσφόρου στο δείγμα μετά την 1^η ώρα λειτουργίας. Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε επανάληψη των πειραμάτων με προσθήκη φωσφορικών ιόντων (4^η σειρά). Δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός των φωσφορικών ιόντων στην 6^η σειρά πειραμάτων. Επειδή η 5^η και 6^η σειρά προέρχονταν από το ίδιο αρχικό δείγμα (δείγμα 3), οι αρχικές τιμές των ιόντων φωσφόρου στην 6^η σειρά αναμένεται να ήταν μικρότερες από 50 mg/L. Με την άνοδο του pH στην 6^η σειρά πειραμάτων λογικά οι τιμές θα ελαττώνονταν. Στην 7^η και 8^η σειρά, έχει γίνει προσθήκη ιόντων φωσφόρου στο δείγμα και παρατηρούμε μεγάλη μείωση τη χρονική στιγμή που ανεβαίνει το pH. Σε συνδυασμό και με τα αποτελέσματα της μέτρησης των αμμωνιακών ιόντων, βέλτιστες συνθήκες για σχηματισμό στρουβίτη υπάρχουν στην 4^η, 6^η και 7^η σειρά πειραμάτων. Αυτή ήταν η αιτία επιλογής των συγκεκριμένων δειγμάτων για ανάλυση XRD.



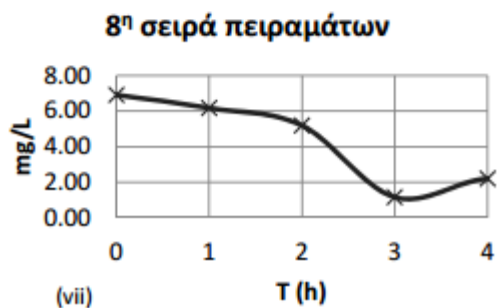
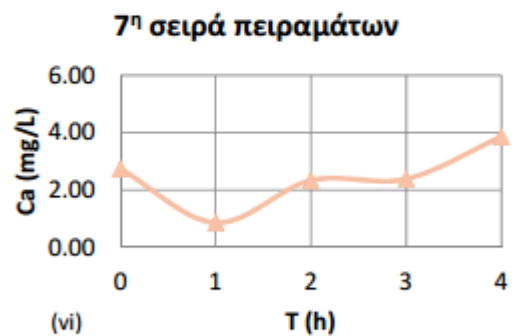
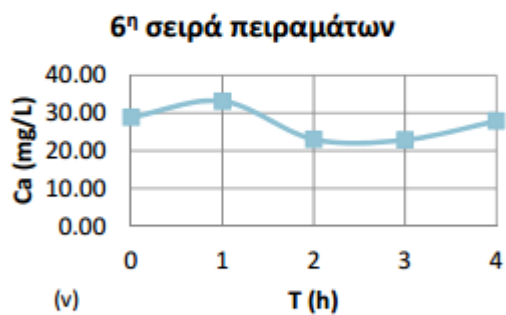
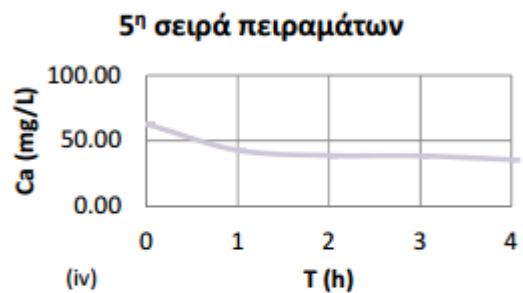
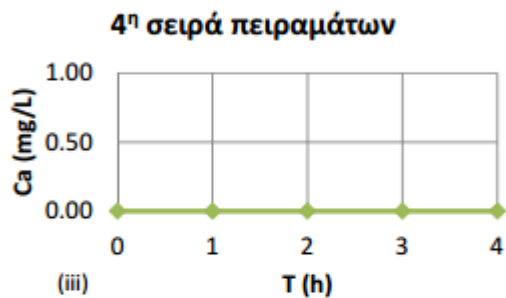
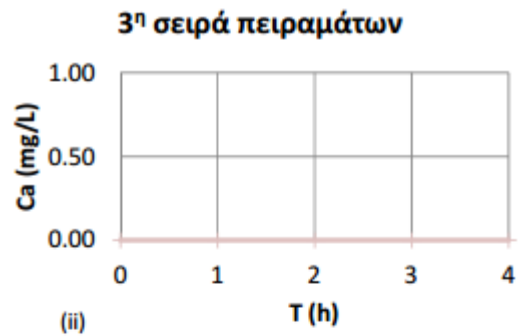
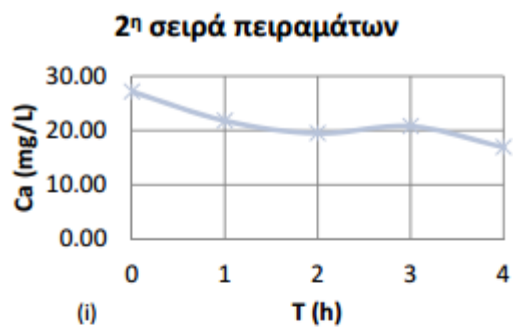
Σχήμα 9: Μεταβολή φωσφορικών ιόντων (PO₄-P) ως προς τον χρόνο

Μεταβολή των Mg και Ca.

Στα Σχήματα 10 και 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό του μαγνησίου και ασβεστίου στο δείγμα, μέσω της μεθόδου της ατομικής απορρόφησης. Στη 2^η σειρά πειραμάτων επαληθεύεται ότι υπάρχει διάλυση μαγνησίου στο υδατικό δείγμα. Ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από την αγωγιμότητα του δείγματος και γενικότερα την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα. Στην 3^η και 4^η σειρά πειραμάτων οι τιμές των ιόντων του μαγνησίου παίρνουν πολύ χαμηλές τιμές, πιθανόν διότι αντιδρούν με τα φωσφορικά και αμμωνιακά ιόντα και δημιουργούν φωσφορικά άλατα και πιθανόν στρουβίτη ή άλλες ενώσεις μαγνησίου. Στην 5^η σειρά πειραμάτων προσδιορίζεται αύξηση του μαγνησίου με αντίστοιχη μείωση του ασβεστίου. Υπενθυμίζεται ότι το pH στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων έλαβε μέγιστη τιμή 7,50, χαμηλότερη από την ιδανική για σχηματισμό στρουβίτη. Στην 6^η και 7^η σειρά πειραμάτων το ασβέστιο δεν είχε κάποια μεταβολή. Στις συγκεκριμένες σειρές πειραμάτων η ένταση του ρεύματος ήταν αυξημένη, οπότε υπήρχε και έντονη διάλυση μαγνησίου στο δείγμα. Οι μετρήσεις μαγνησίου δείχνουν αύξηση των τιμών του, επομένως ο ρυθμός αντίδρασής του είναι μικρότερος από τον ρυθμό διάλυσης του ηλεκτροδίου. Όμοια αποτελέσματα εξάγονται και από την 8^η σειρά πειραμάτων, όπου επιπλέον φαίνεται καθαρά η επιρροή του pH στην καταβύθιση των μετάλλων (2 h).



Σχήμα 10 Μεταβολή του διαλυτού μαγνησίου (Mg) ως προς τον χρόνο



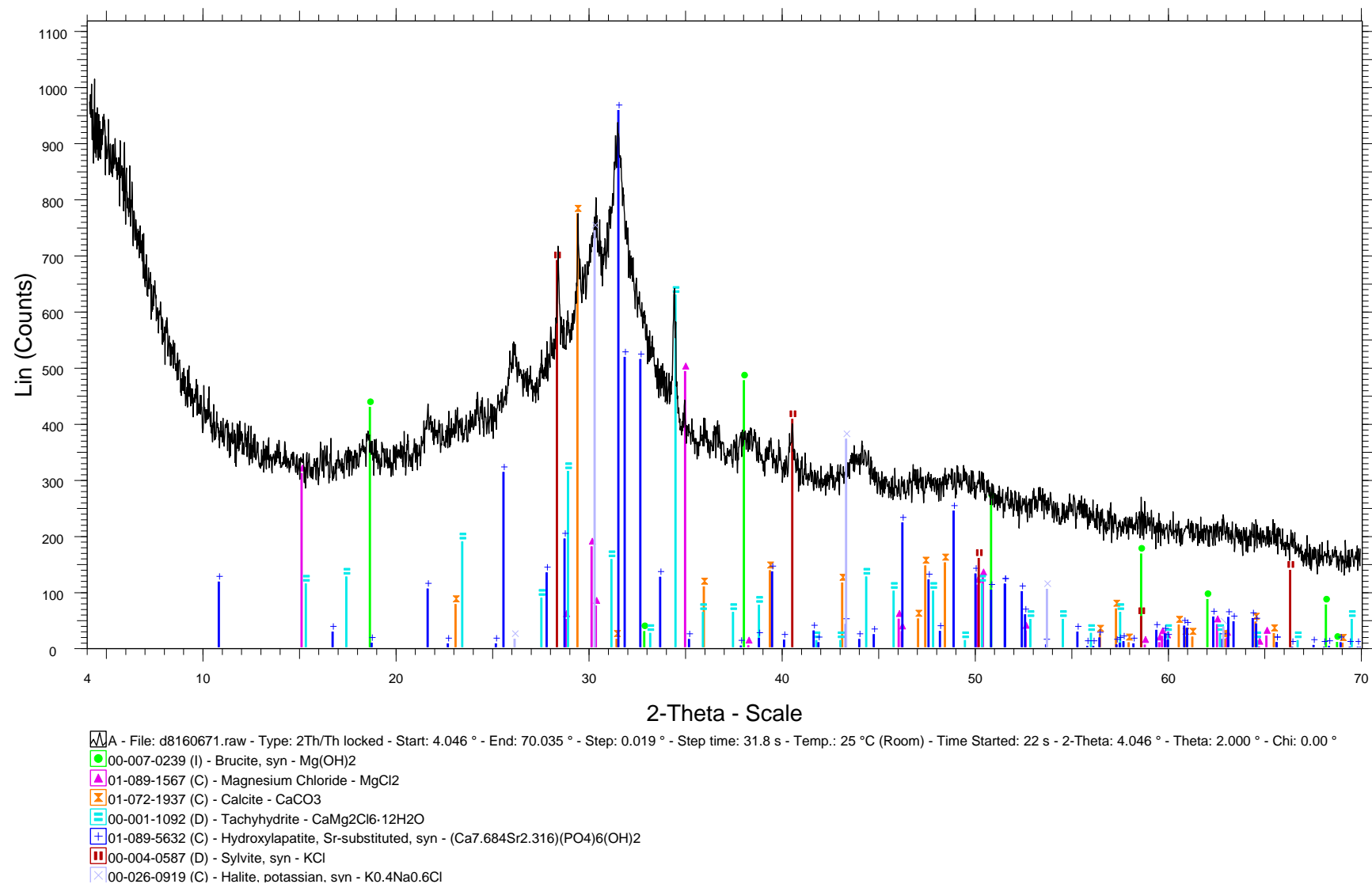
Σχήμα 11: Μεταβολή του διαλυτού ασβεστίου (Ca) ως προς τον χρόνο

4.3.2 Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

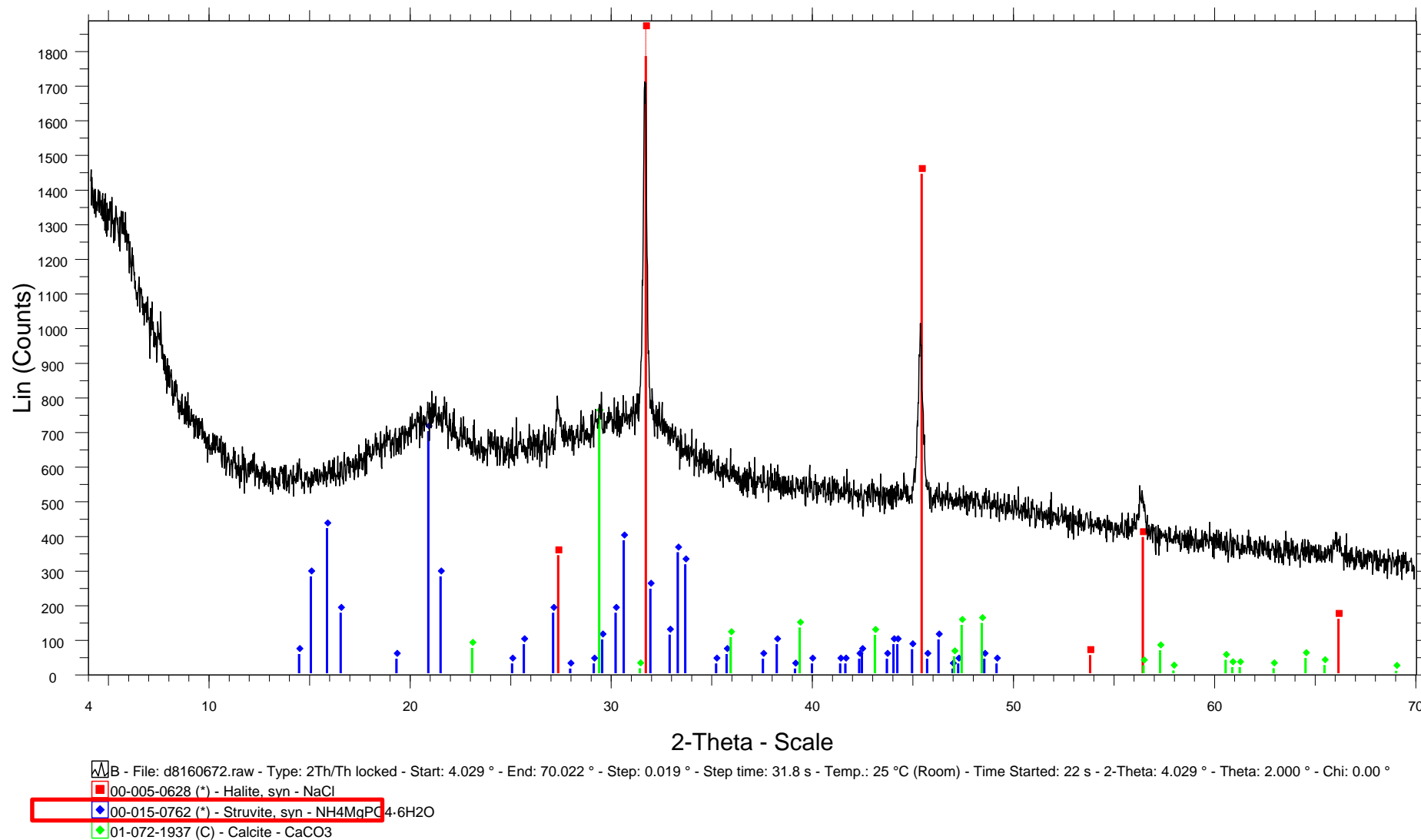
Η ορυκτολογική ανάλυση είναι επιβεβλημένη, επειδή οι χημικές αναλύσεις από μόνες τους δεν είναι σε θέση να καθορίσουν με βεβαιότητα αν η απομάκρυνση φωσφόρου συνεπάγεται την παραγωγή στρουβίτη. Για να προσδιορισθούν οι κρυσταλλικές ενώσεις των δειγμάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων Χ. Η ορυκτολογική μελέτη μέσω XRD, έδειξε την ύπαρξη σημαντικού αριθμού ορυκτολογικών φάσεων. Ωστόσο, ο στρουβίτης δεν αποτελεί κυρίαρχη ορυκτολογική φάση. Ο λόγος που παρεμποδίστηκε η παραγωγή στρουβίτη οφείλεται στις συνθήκες που επηρεάζουν την παραγωγή του, όπως η ύπαρξη ασβεστίου. Στα Σχήματα 12, 13 και 14 είναι εμφανής η παρουσία καλσίτη που αποδεικνύει ότι το ασβέστιο έχει έναν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία που εφαρμόστηκε. Επίσης, στο Σχήμα 12 παρατηρούμε ότι ο φώσφορος εντοπίζεται εξ ολοκλήρου σε φωσφορικά άλατα ασβεστίου (hydroxylapatite).

Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε η ανάλυση ήταν από τις παρακάτω σειρές πειραμάτων.

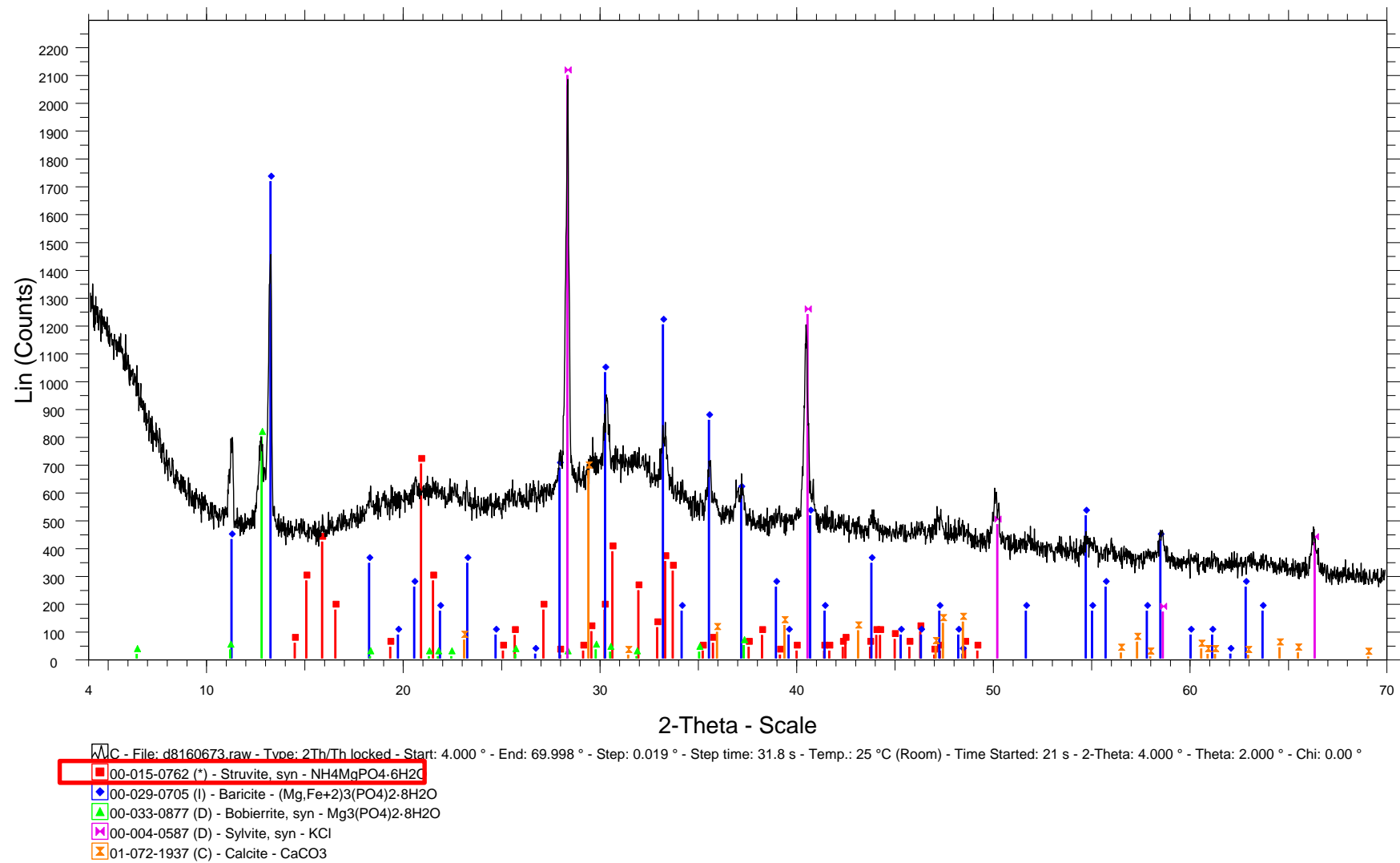
- A. 4^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια, τα οποία είχαν υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση και αναερόβια χώνευση στα οποία προστέθηκε άλας φωσφόρου (Δείγμα 2 + K_2HPO_4)
- B. 6^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση (Δείγμα 3)
- C. 7^η σειρά πειραμάτων: Στραγγίδια τα οποία είχαν υποστεί αερόβια βιολογική επεξεργασία (ενεργός ιλύς) και πάχυνση με παράλληλη αύξηση του pH (Δείγμα 3 + NaOH)



Σχήμα 12: Ανάλυση XRD στο δείγμα A



Σχήμα 13: Ανάλυση XRD στο δείγμα B



Σχήμα 14: Ανάλυση XRD στο δείγμα C

4.3.3 Σύγκριση με υπάρχουσες μελέτες.

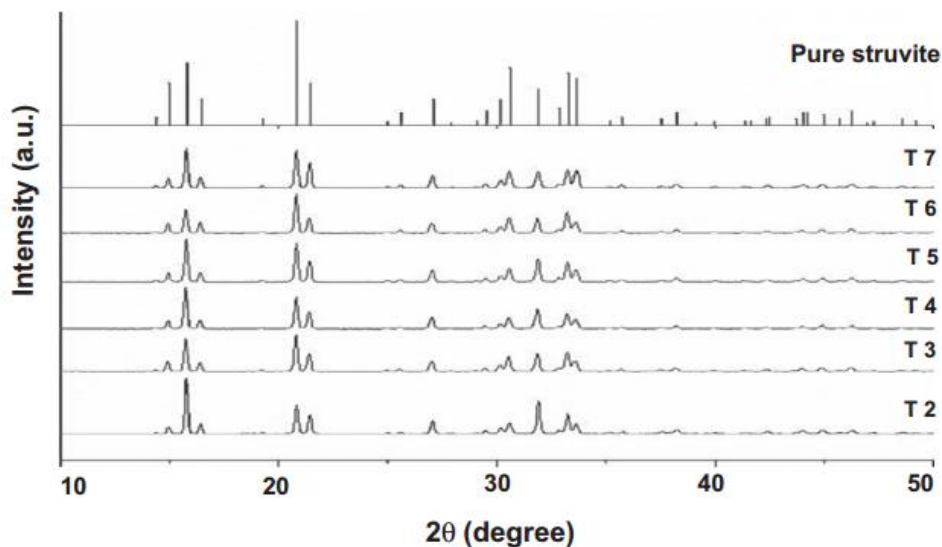
Σε δημοσίευση τους οι Kruck et al., (2013) πραγματοποίησαν πειράματα ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή στρουβίτη χρησιμοποιώντας ως μοναδική πηγή παροχής μαγνησίου ένα αυτοθυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο μαγνησίου. Πραγματοποίησαν σειρές πειραμάτων σε τυποποιημένα υδατικά δείγματα, αλλά και σε ενεργό ιλύ με συνολική χρονική διάρκεια 3^{ων} ωρών.

Αρχικά εξέτασαν την επιρροή των παραμέτρων pH και της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος στον σχηματισμό στρουβίτη. Πραγματοποίησαν 7 σειρές πειραμάτων σε τυποποιημένα δείγματα. Στις σειρές 1 έως 4 διατήρησαν σταθερή την παρεχόμενη ένταση του ρεύματος στα 0,05 A και τον λόγο N:P και μετέβαλαν το pH σε τιμές από 6,5 έως 9,5. Στις σειρές 5 έως 7 διατήρησαν σταθερό το pH στην τιμή 7,5 και ανέβασαν την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος από 0,05 έως 0,20. Στον Πίνακα 12 φαίνονται αναλυτικά οι τιμές που χρησιμοποίησαν.

Πίνακας 12: Στοιχεία πειραμάτων (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)

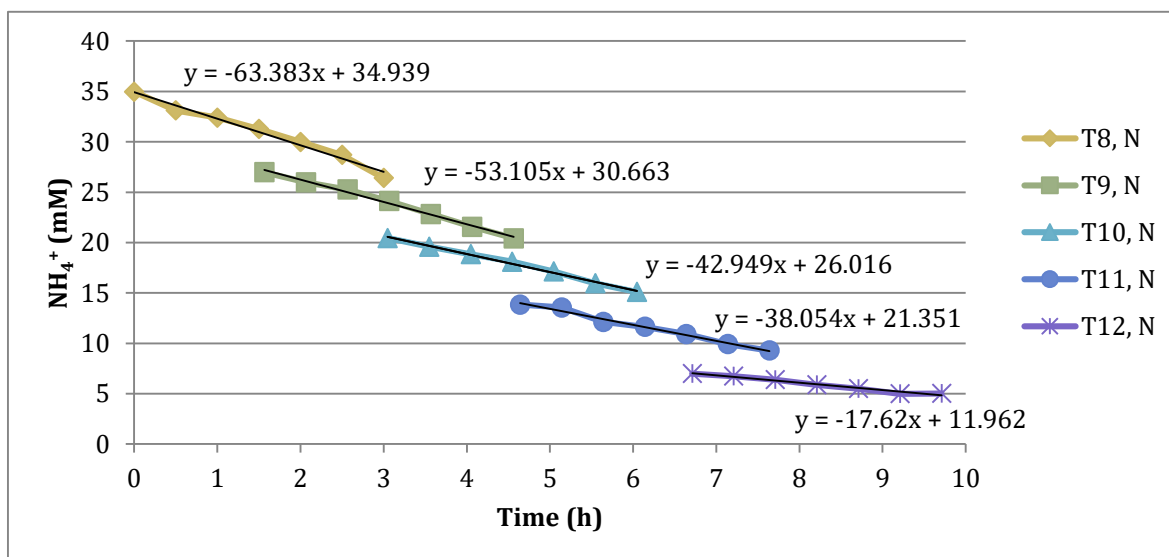
Test	bulk pH	current (A)	Molar ratio in precipitate		
			N	P	Mg
T1	6.5	0.05	1	1.15	2.36
T2	7.5	0.05	1	1.16	1.44
T3	8.5	0.05	1	1.11	1.28
T4	9.5	0.05	1	1.14	1.57
T2	7.5	0.05	1	1.16	1.44
T5	7.5	0.10	1	1.12	1.29
T6	7.5	0.15	1	1.09	1.30
T7	7.5	0.20	1	1.05	1.12

Σε ανάλυση ακτινών περίθλασης X (XRD) που επισυνάπτουν στη μελέτη τους (Σχήμα 15) επιβεβαιώνουν ότι οι συγκεκριμένες παράμετροι έχουν άμεση συσχέτιση με τον σχηματισμό του στρουβίτη. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 15, όσο αυξάνει το pH αυξάνει και ο ρυθμός παραγωγής στρουβίτη. Σχολιάζουν ότι ιδανικές τιμές pH για τον σχηματισμό στρουβίτη είναι μεταξύ των τιμών 7,5 και 9,5, καθώς επίσης ότι δεν υπάρχει άνω όριο στην τιμή της έντασης του ρεύματος.

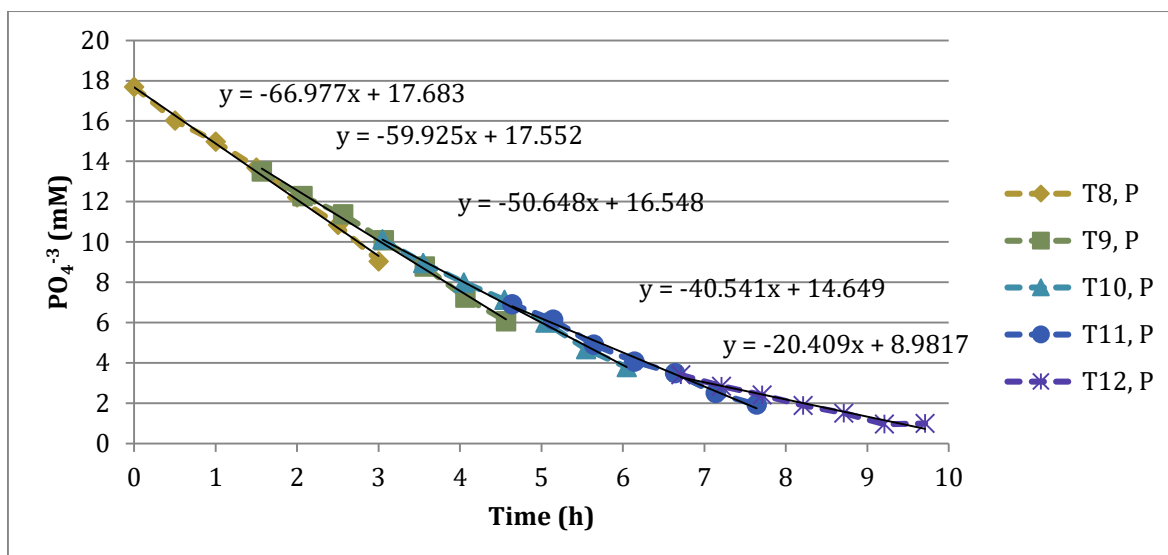


Σχήμα 15: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)

Μελέτησαν επίσης την επιρροή της μοριακής αναλογίας N:P στην απομάκρυνση του φωσφόρου από το δείγμα. Διατηρώντας σταθερή ένταση και pH πραγματοποίησαν 5 σειρές πειραμάτων σε τυποποιημένα υδατικά δείγματα, με μοριακή αναλογία N:P από 1,98 έως 2,05. Από τα Σχήματα 16 και 17 που ακολουθούν, παρατηρούμε ότι με την αύξηση της μοριακής αναλογίας, μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός απομάκρυνσης των θρεπτικών στα δείγματα.



Σχήμα 16: Μεταβολή συγκέντρωσης αμμωνίας (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)



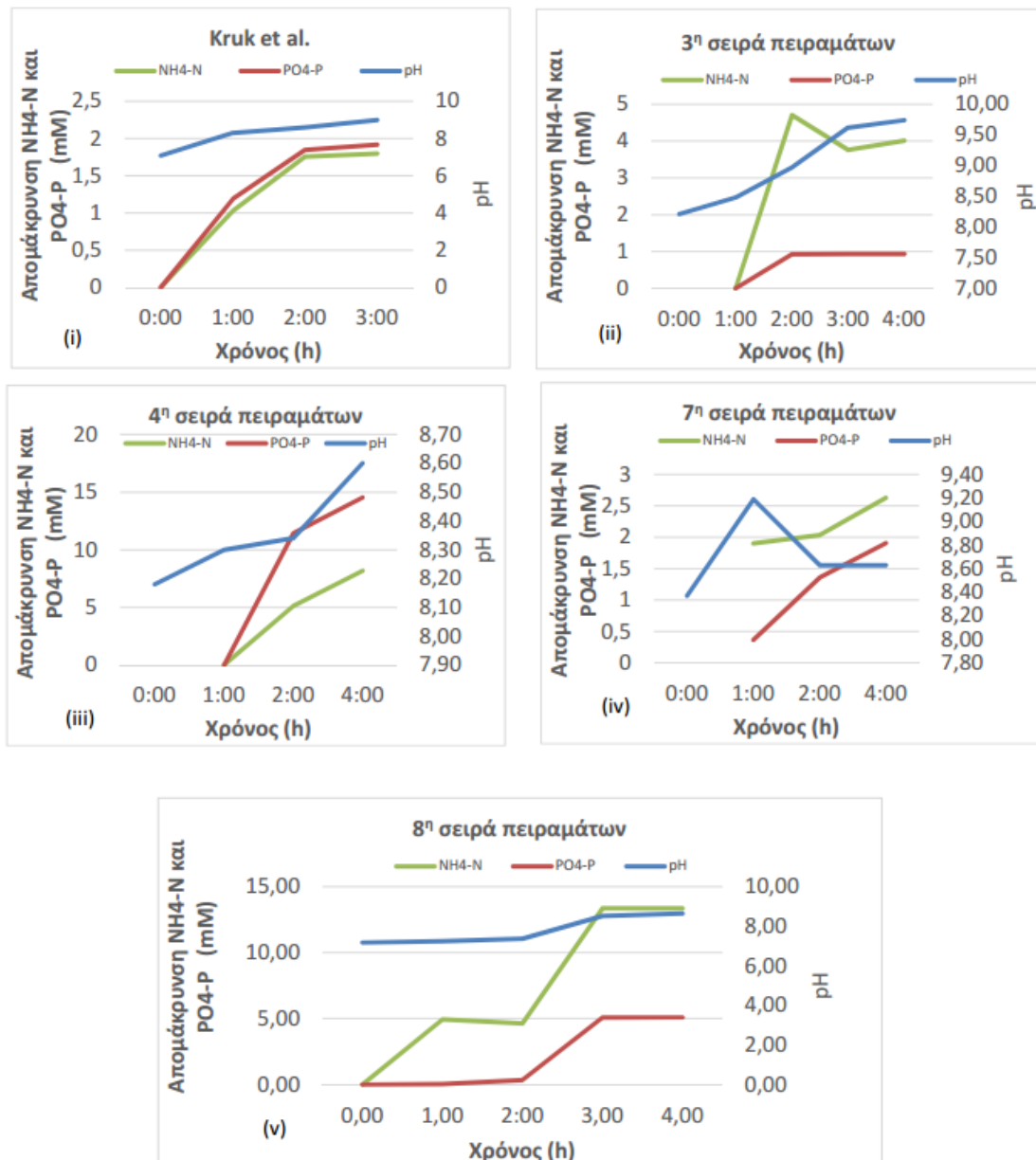
Σχήμα 17: Μεταβολή συγκέντρωσης φωσφόρου (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013)

Τέλος πραγματοποιήσαν 3 σειρές πειραμάτων διάρκειας 3^{ων} ωρών σε δείγμα ενεργού ιλύος, εξετάζοντας τον ρυθμό απομάκρυνσης του φωσφόρου με μόνη παράμετρο την ένταση του ρεύματος. Στο Σχήμα 18(i) παρουσιάζονται οι καμπύλες απομάκρυνσης του αζώτου, του φωσφόρου και του pH, σε σχέση με τον χρόνο, από το πείραμα (Kruck, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2013) σε αντιστοιχία με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία Σχήμα 18(ii-v).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο μελετών παρατηρούμε ότι οι τιμές του pH σε όλα τα πειράματα είναι παρόμοια και κυμαίνεται στις θεωρητικά βέλτιστες τιμές για σχηματισμό στρουβίτη (8-9). Επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων στα πειράματα και των δύο μελετών. Ο ρυθμός απομάκρυνσης εξαρτάται από την αρχική τιμή των φωσφορικών ιόντων στο δείγμα. Στο Σχήμα 18(v) μετά το πέρας των δύο ωρών προστέθηκε φώσφορος στο δείγμα και γι αυτό υπάρχει αυτό το "σκαλοπάτι" στο διάγραμμα. Αναφορικά με τις τιμές των αμμωνιακών ιόντων στα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής διατριβής επιτυγχάνεται μεγαλύτερος ρυθμός απομάκρυνσης.

Ολοκληρώνοντας αξίζει να σχολιαστεί ότι τα πειράματα της παρούσας εργασίας διήρκεσαν παραπάνω ώρες από αυτά της μελέτης των Kruck et al. Παρόλα αυτά

παρατηρήθηκε ότι μετά το πέρας της 2^{ης} ώρας του κάθε πειράματος, δεν υπήρχαν σημαντικές αλλαγές στον ρυθμό απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών, εκτός και αν άλλαζε κάποια παράμετρος από εξωτερικούς παράγοντες (προσθήκη φωσφόρου ή μεταβολή pH).



Σχήμα 18: Απομάκρυνση P και N συναρτήσει του χρόνου

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων της εργασίας μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Σαφώς η επεξεργασία των λυμάτων και πιο συγκεκριμένα η απομάκρυνση του φωσφόρου από επεξεργασμένα λύματα είναι ύψιστης σημασίας προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης, αλλά και για τη διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας. Παράλληλα, η παραγωγή στρουβίτη τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί πολύ ευεργετική ιδίως στον τομέα της γεωργίας, ως εδαφοβελτιωτικό, καθώς και σε άλλες εφαρμογές.
- ✓ Η απομάκρυνση του φωσφόρου επιτεύχθηκε σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, σε κάποια από τα οποία παρατηρήθηκε ολική αφαίρεση του φωσφόρου αναδεικνύοντας αποτελεσματική τη μέθοδο.
- ✓ Εκτός από την απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων, μειώθηκε και η συγκέντρωση των αμμωνιακών, το οποίο είναι θετικό εφόσον αυτά τα δύο στοιχεία ευθύνονται για το φαινόμενο του ευτροφισμού.
- ✓ Ο σχηματισμός στρουβίτη επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις XRD που διεξήχθησαν. Σύμφωνα με τα περιθλασιογράμματα η κρυσταλλική φάση του στρουβίτη ήταν ξεκάθαρη στα δείγματα ενεργού ιλύος. Στο δείγμα από αναερόβια χώνευση δεν εμφανίστηκε κορυφή στρουβίτη ενδεχομένως εξαιτίας των διαφορετικών χαρακτηριστικών του δείγματος, είτε λόγω αντιδράσεων που έλαβαν χώρα.
- ✓ Όσο αφορά στις παραμέτρους που εξετάστηκαν, η αύξηση του pH έως την τιμή 9 ευνοεί τη διαδικασία, επομένως στο μέλλον θα ήταν καλό να εξεταστεί η επίδραση του pH και σε μεγαλύτερες τιμές. Επίσης, η παρουσία ιόντων ασβεστίου επιδρά αρνητικά στον σχηματισμό στρουβίτη, διότι δεσμεύονται τα φωσφορικά ιόντα.
- ✓ Από περιβαλλοντικής σκοπιάς η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης δεν απαιτεί την προσθήκη κάποιας χημικής ουσίας, ενισχύοντας την εξοικονόμηση πόρων και απαλείφοντας το κόστος προμήθειας τους. Από οικονομική άποψη, σε κάθε περίπτωση θα

ήταν χρήσιμο να εξεταστεί η βέλτιστη εφαρμογή όσον αφορά στο κόστος λειτουργίας και συντήρησης της μονάδας ηλεκτρόλυσης ή το κόστος προμήθειας χημικών ουσιών της συμβατικών μεθόδων λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο των λυμάτων που επεξεργάζονται, καθώς και άλλες σημαντικές παραμέτρους.

- ✓ Η επιτυχία απομάκρυνσης θρεπτικών χωρίς καμία προεπεξεργασία του δείγματος είναι πολύ σημαντική σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, δεδομένου ότι η προεπεξεργασία αυξάνει το συνολικό κόστος. Παρόλα αυτά, η υποβοήθηση με χημικά μπορεί να πετύχει μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης της μεθόδου.
- ✓ Εν κατακλείδι, η εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης τόσο για τον σχηματισμό στρουβίτη, όσο και για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων, είναι αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη για ευρεία εφαρμογή στο μέλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Barak, P., & Stafford, A. (2006). Struvite: A recovered and recycles phosphorus fertilizer. *Aglime & Pest Management Conference, Vol. 45*.
- Bashan, D., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as a fertilizer. *Water Research*, 4222-4246.
- Benitez-Nelson, C. R. (2000). The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Reviews*, 109-135.
- Borgerding, J. (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *Journal Water Pollutuion*, 216-222.
- Bouropoulos, N., & Koutsoukos, P. (2000). Spontancous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 213, 381-388.
- Buchanan, J. M. (1994). *Thermodynamics of struvite formation*.
- CEEP. (1998). International Conference on Phosphorus Recovery from sewage and animal wastes, Summary of conclusions and discussions. Centre Europeen d' Etudes des Polyphosphates.
- CEEP. (2001). Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from sewage and animal wastes,Conference Summary, . Noordwijkerhout, The Netherlands: Centre Europeen d' Etudes des Polyphosphates .
- Chirmuley, D. (1994). Struvite precipitation in WWTPs: causes and solutions. *Water Journal - Australian Water Association*, 21-23.
- Driver, L. J., & Steen, I. (1999). Why recover phosphorus for recycling and how? *Environmental Technology*, 651-662.
- Garbarino, J. R., & Struzeski, T. M. (1998). *Methods of Analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory Determination of Elements in Whole-Water Digests Using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry and*

Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Denver, Colorado: U.S. GEOLOGICAL SURVEY .

Jones, A. (2002). *Crystallization process system*. Oxford, Great Britain.

Kabdasli, I., Parsons, A. S., & Tynay, O. (2006). Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatica Chemica Acta*, 243-251.

Kruck, D. J., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2013). Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode. *Elsevier*.

Le Corre, K. V.-J. (2009). *Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology.

Lee, J. R. (2009). Dose effects of Mg and PO₄ sources on the composting of swine manure. *Journal of Hazardous Materials*, 801-807.

Liu, Y. K. (2013). Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 181-189.

Mamais, D. P. (1994). Determination of ferric-chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water and Environment Journal*, 66, 912-918.

Marti, N. B. (2008). Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 141.

Matynia, A. K. (2006). The influence of process parameters on struvite continuous crystallization kinetics. *Chemical Engineering Communications*, 766-775.

Matynia, A. W. (2013). Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater. *Procedia Environmental Sciences*.

Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse 4th*. McGraw-Hill.

- Myerson, A. (1993). *Handbook of Industrial Crystallization*. Boston USA: Butterworth-Heinmann Series in Chemical Engineering.
- Ohlinger, K. M., Young, T. M., & Schroeder, E. (1999). Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 2229-2232.
- Ohlinger, K. Y. (1998). *Predicting formation in digestion*.
- Stratful, I., Scrimshaw, M., & Lester, J. (2001). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, 4191-4199.
- Vaccari, D. A. (2011). *Chemosphere Phosphorus Cycle Issue – Introduction*. Elsevier.
- Water tectonics. (2016, 08 02). *Water tectonics*. Ανάκτηση από Water tectonics: <http://www.watertectonics.com/electrocoagulation>
- Wikipedia. (2016, 08 01). *Wikipedia*. Ανάκτηση από Wikipedia: <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%89%CF%83%CF%86%CF%8C%CF%81%CE%BF%CF%82>
- Αδαμαντιάδου, Σ., Γεωργάτου, Μ., Γιαπιτζάκης, Χ., Λάκκα, Λ., Νοταράς, Δ., Φλωρεντίν, Ν., . . . Χαντηκώντη, Ο. (2011). *Βιολογία Γενικής παιδίας Γ Ενιαίου Λυκείου*. Αθήνα: Ο.Ε.Δ.Β.
- Γεωπονικά. (2016, 08 01). Ανάκτηση από <http://agroboard.blogspot.gr/>: http://agroboard.blogspot.gr/2011/02/blog-post_28.html 28/7/2016
- Διονυσίου, Ο.-Ν. (2010). *Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης υδάτων άρδευσης*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Κόκκα, Α. (2015). *Ανάκτηση Θρεπτικών Συστατικών από Διηθήματα Ιλύος με Καταβύθιση Στρουβίτη*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κοφίνα, Α. -Κ. (2006). *Ανάκτηση Ανόργανων Φωσφορικών από Υδατικά Διαλύματα*. Πάτρα: Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών.

Ματσούκη, Ν. (2013). *ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ*. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

Στάμος, Α., & Βογιατζής, Ζ. (1994). *Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων*. Αθήνα: Τ.Ε.Ε.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1) Χαρακτηρισμός εισροών εκροών βιολογικού Χανίων

Η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της πόλης των Χανίων εξυπηρετεί περίπου 126.500 σε περίοδο αιχμής χωρίς να εξυπηρετεί κάποια μεγάλη βιομηχανία. Αυτό μεταφράζεται σε μέση ημερήσια παροχή $18.898 \text{ m}^3/\text{d}$. Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των παραμέτρων, οι οποίες είναι διαθέσιμες στην ιστοσελίδα του Υπουργείου Περιβάλλοντος & Ενέργειας (<http://astikalimata.ypeka.gr>). Παρατηρούμε ότι υπάρχει αύξηση στις τιμές των παραμέτρων λόγω της αύξησης του εξυπηρετούμενου πληθυσμού. Αυτό συνεπάγεται και σε αύξηση των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται στα λύματα, τα οποία μας ενδιαφέρουν στη παρούσα διπλωματική εργασία.

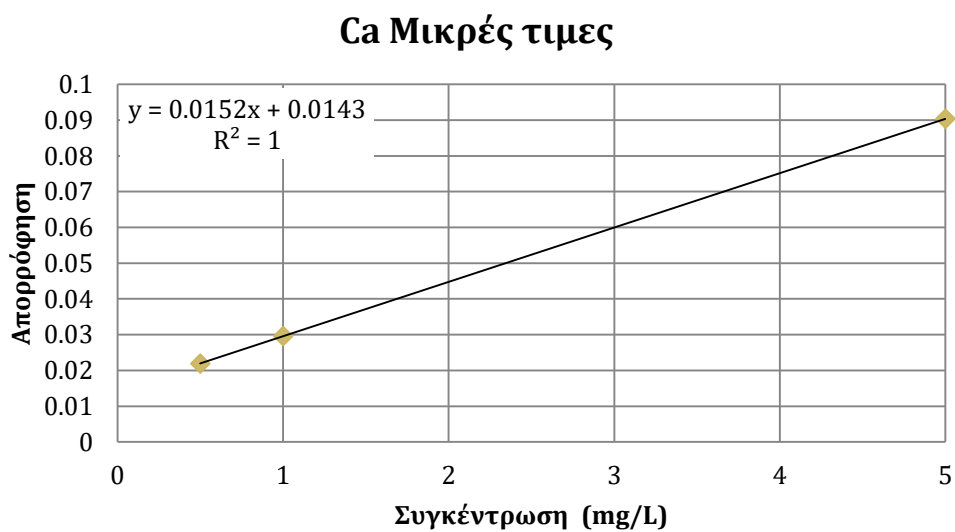
Πίνακας 13: Μέτρηση παραμέτρων εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων Χανίων

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ		2015		2014		2013		2012		2011	
		εισροή	εκροή	εισροή	εκροή	εισροή	εκροή	εισροή	εκροή	εισροή	εκροή
BOD ₅ mg/l	MIN	180,00	1,00	140,00	1,00	180,00	1,00	140,00	1,00	120,00	1,00
	MAX	720,00	48,00	740,00	41,00	700,00	13,00	660,00	13,00	490,00	18,00
	AVERAGE	415,53	8,79	465,26	6,80	386,78	2,83	356,07	3,51	329,04	3,99
COD mg/l	MIN	239,00	10,00	383,00	11,00	290,00	10,00	270,00	8,00	320,00	14,00
	MAX	834,00	70,00	1.428,00	44,00	1.210,00	67,00	1.078,00	45,00	891,00	75,00
	AVERAGE	537,81	21,70	742,85	21,59	688,71	19,00	576,45	21,24	510,56	25,12
SS mg/l	MIN	133,00	1,00	77,00	1,00	38,00	1,00	100,00	1,00	123,00	1,00
	MAX	863,00	40,00	1.715,00	30,00	1.215,00	61,00	627,00	37,00	570,00	62,00
	AVERAGE	287,32	5,13	404,25	4,94	397,82	4,25	274,71	2,51	274,79	5,00
T-N mg/l	MIN	26,10	5,40	37,52	3,50	30,80	3,36	30,24	4,52	30,06	5,18
	MAX	64,40	23,50	67,76	22,14	61,60	14,43	60,50	15,12	53,76	12,10
	AVERAGE	45,54	10,04	52,35	9,53	46,52	9,21	44,71	9,62	45,48	8,43
NH ₄ -N mg/l	MIN	15,68	0,14	20,80	0,14		0,10	15,68	0,11	17,92	0,06
	MAX	46,48	12,25	50,40	10,92		0,63	49,28	1,40	42,56	1,40
	AVERAGE	32,78	1,90	38,58	1,37		0,25	33,83	0,54	34,36	0,27
NO ₃ -N mg/l	MIN		4,10		0,00		2,50		1,70		2,24
	MAX		10,20		10,00		13,80		11,20		10,00
	AVERAGE		6,88		6,54		7,81		7,31		6,14
T-P mg/l	MIN	2,80	0,80	6,00	1,20	6,60	2,10	6,13	2,40	8,10	3,00
	MAX	13,60	9,00	17,30	11,20	20,80	9,30	20,00	11,50	19,80	11,50
	AVERAGE	6,05	3,01	10,32	3,73	11,59	5,29	11,34	5,74	15,22	5,44

2) Καμπύλες βαθμονόμησης Ασβεστίου και Μαγνησίου

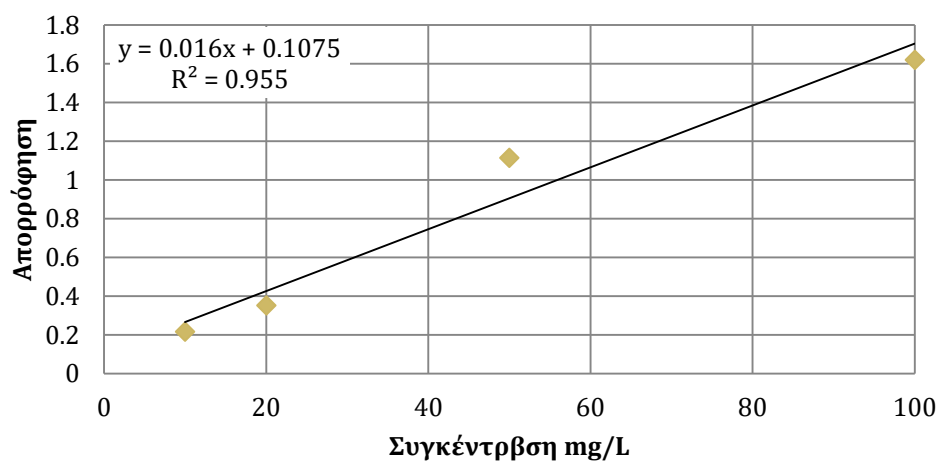
Πίνακας 14: Απορροφήσεις ιόντων Ασβεστίου και Μαγνησίου

Καμπύλη Ca		Καμπύλη Mg	
Συγκέντρωση	Απορρόφηση	Συγκέντρωση	Απορρόφηση
mg/L	-	mg/L	
0,5	0,02184	0,1	0,04888
1	0,0296	0,2	0,1235
5	0,09036	1	0,5477
10	0,2174	2	0,8905
20	0,3523	4	1,487
50	1,115	8	1,575
100	1,62	12,5	1,695
		20	1,783



Σχήμα 19: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης ασβεστίου, για μικρές τιμές απορρόφησης

Ca Μεγάλες τιμές

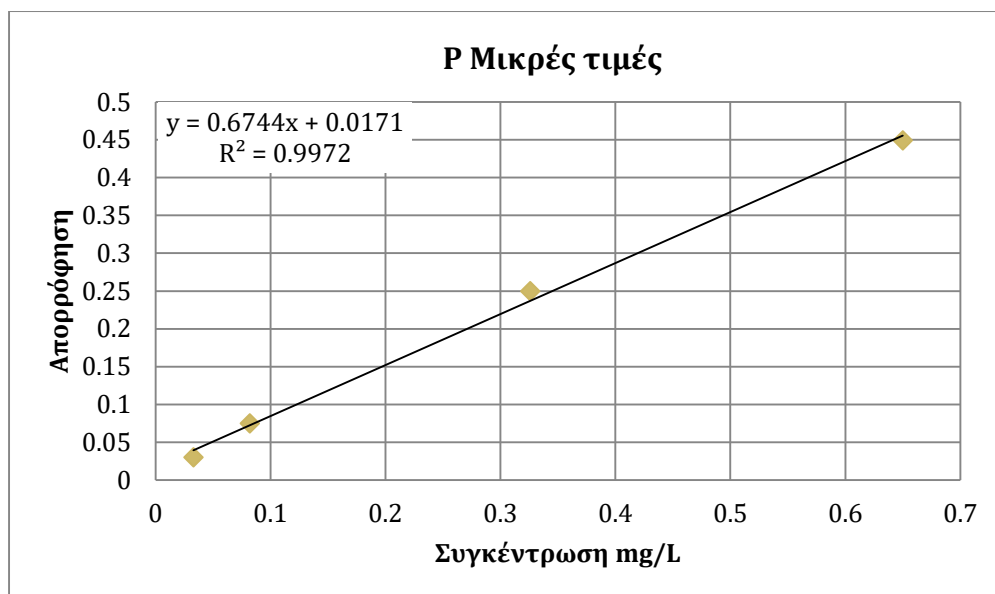


Σχήμα 20: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης ασβεστίου, για μεγάλες τιμές απορρόφησης

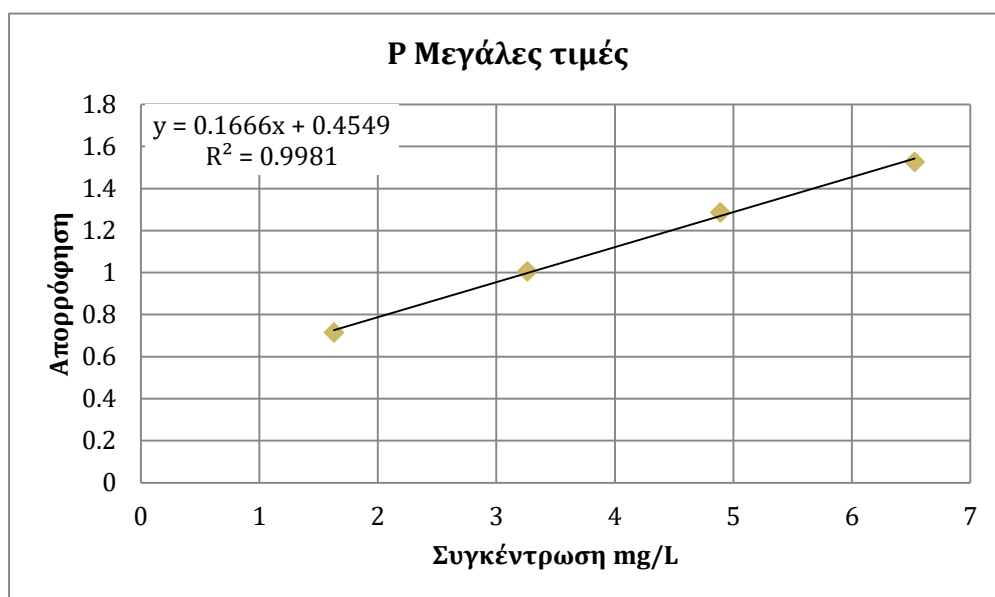
3) Καμπύλες βαθμονόμησης Φωσφόρου

Πίνακας 15: Απορροφήσεις ιόντων Φωσφόρου

Καμπύλη Φωσφόρου	
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
mg/L	-
0,01	0,02
0,033	0,03
0,082	0,075
0,326	0,25
0,65	0,449
1,63	0,715
3,26	1,006
4,89	1,287
6,53	1,528



Σχήμα 21: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης φωσφόρου, για μικρές τιμές απορρόφησης

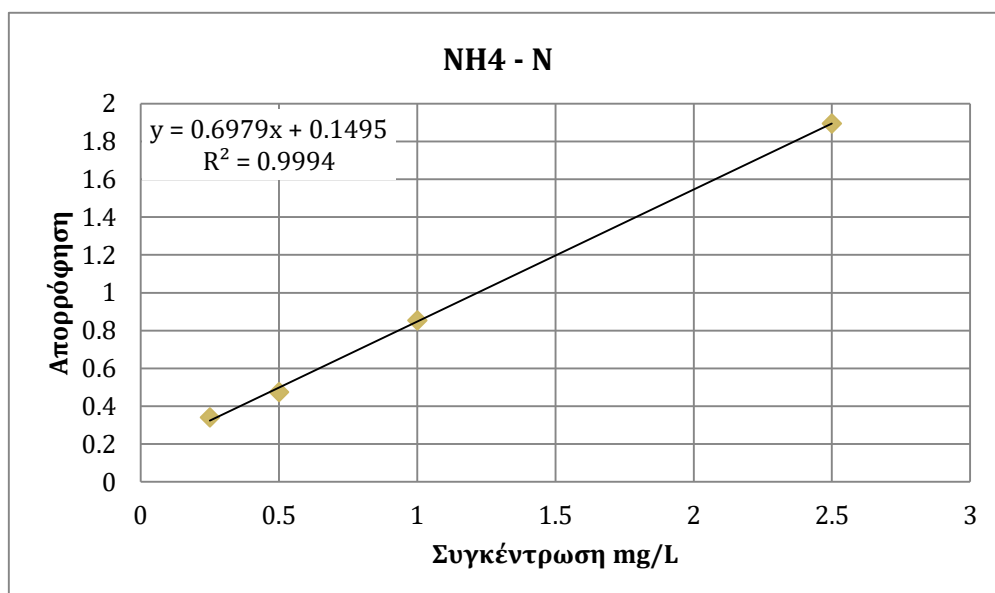


Σχήμα 22: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης φωσφόρου, για μεγάλες τιμές απορρόφησης

4) Καμπύλες βαθμονόμησης Φωσφόρου

Πίνακας 16: Απορροφήσεις ιόντων Αζώτου

Καμπύλη Αμμωνιακού Αζώτου	
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
mg/L	-
0,25	0,341
0,5	0,475
1	0,853
2,5	1,895



Σχήμα 23: Καμπύλη Συγκέντρωσης – Απορρόφησης αμμωνιακού αζώτου

5) Πειραματικές μετρήσεις

Πίνακας 17: 1^η σειρά πειραμάτων

Στραγγίδια ενεργού ιλύος					
Jar test 5 jars με 800ml το κάθε ένα με αύξηση pH					
1η σειρά πειραμάτων					
α/α	1	2	3	4	5
Ένταση I (A)	-	-	-	-	-
Τάση V (V)	-	-	-	-	-
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,71	2,52	2,56	2,65	3,08
PH	6,50	7,40	8,50	9,40	10,50
T (°C)	-	-	-	-	-
NH ₄ -N (mg/L)	209,27	174,45	157,54	145,36	136,19
PO ₄ -P (mg/L)	113,12	89,40	79,02	67,75	64,19
Ca (mg/L)	5,41	7,89	1,53	0,00	0,00
Mg (mg/L)	148,69	37,20	38,50	35,95	27,48

Ca					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	0,1940	0,2337	0,0376	0,0078	0,0024
Συγκέντρωση (mg/L)	5,41	7,89	1,53	-0,43	-0,78

Mg					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,7340	1,6900	1,7460	1,6360	1,2710
Αραίωση	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5
Συγκέντρωση (mg/L)	148,69	37,20	38,50	35,95	27,48

Αμμωνιακό Άζωτο					
σχόλια					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,610	1,367	1,249	1,164	1,100
Αραίωση	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	209,27	174,45	157,54	145,36	136,19

P φώσφορος					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	0,780	0,620	0,550	0,474	0,450
Αραίωση	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	113,1228	89,3980	79,0184	67,7491	64,1904

Πίνακας 18: 2^η σειρά πειραμάτων

Αλατόνερο					
4 L δείγματος					
2η σειρά πειραμάτων					
α/α	1	2	3	4	5
Ένταση I (A)	-	0.15-0.18	0.15-0.18	0.15-0.18	0.15-0.18
Τάση V (V)	-	30,50	30,50	30,50	30,50
Αγωγιμότητα (mS/cm)	2,09	2,40	2,55	2,59	2,80
PH	8,88	9,86	9,94	9,84	9,77
T (°C)	19,60	24,50	26,60	28,00	29,10
NH₄ -N (mg/L)	-	-	-	-	-
PO₄-P (mg/L)	-	-	-	-	-
Ca (mg/L)	27,16	21,78	19,47	20,77	16,91
Mg (mg/L)	14,20	16,84	17,21	17,41	17,23

Ca					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	0,5420	0,4559	0,4190	0,4398	0,3780
Συγκέντρωση (mg/L)	27,16	21,78	19,47	20,77	16,91

Mg					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,3110	1,5380	1,5700	1,5870	1,5720
Αραίωση	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5
Συγκέντρωση (mg/L)	14,20	16,84	17,21	17,41	17,23

Πίνακας 19: 3^η σειρά πειραμάτων

Στραγγίδια από αναερόβια χώνευση					
5 L δείγματος					
3η σειρά πειραμάτων					
α/α	1	2	3	4	5
Ένταση I (A)	0,01	0,15	0.15-4.80	5.03-5.00	5.00-0.15
Τάση V (V)	30,50	30,20	30,50	17.0-25.0	25-30
Αγωγιμότητα (mS/cm)	4,62	4,63	4,91	4,58	3,87
PH	8,21	8,48	8,97	9,62	9,74
T (°C)	18,00	20,00	29,00	28,00	28,00
NH ₄ -N (mg/L)	800,40	819,89	734,49	747,67	744,23
PO ₄ -P (mg/L)	29,41	2,10	0,62	0,47	0,42
Ca (mg/L)	-	-	-	-	-
Mg (mg/L)	-	-	-	-	-

Ca					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	-	-	-	-	-
Συγκέντρωση (mg/L)	-	-	-	-	-

Mg					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	-	-	-	-	-
Αραίωση	-	-	-	-	-
Συγκέντρωση (mg/L)	-	-	-	-	-

Αμμωνιακό Άζωτο					
σχόλια					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,546	1,580	1,431	1,454	1,448
Αραίωση	1:400	1:400	1:400	1:400	1:400
Συγκέντρωση (mg/L)	800,40	819,89	734,49	747,67	744,23

P φώσφορος					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,435	0,300	0,226	0,175	0,160
Αραίωση	1:5	1:5	1:2	1:2	1:2
Συγκέντρωση (mg/L)	29,41	2,10	0,62	0,47	0,42

Πίνακας 20: 4^η σειρά πειραμάτων

Στραγγίδια από αναερόβια χώνευση						
5 L + 50 g K ₂ HPO ₄						
4η σειρά πειραμάτων						
α/α	0	1	2	3	4	5
Ένταση I (A)	-	0.40-5.00	0,40	0.4-0.01	0,02	0,02
Τάση V (V)	-	12,00	30,50	30,50	30,50	30,50
Αγωγιμότητα (mS/cm)	4,85	11,90	12,68	12,60	13,91	12,73
PH	7,92	8,18	8,30	8,34	8,43	8,60
T (°C)	15,00	17,00	23,00	23,00	23,00	23,00
NH ₄ -N (mg/L)	716,72	665,14	645,65	593,49	645,65	550,51
PO ₄ -P (mg/L)	15,04	1.936,07	1.497,90	1.581,93	1.728,99	1.485,89
Ca (mg/L)	73,22	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Mg (mg/L)	67,61	0,51	0,16	0,15	0,07	0,37
XRD A						
Ca						
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,2820	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Συγκέντρωση (mg/L)	73,22	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Mg						
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,5240	0,3059	0,1573	0,1512	0,1172	0,2456
Αραίωση	1:10	-	-	-	-	-
Συγκέντρωση (mg/L)	67,61	0,51	0,16	0,15	0,07	0,37
Αμμωνιακό Άζωτο						
σχόλια	χωρίς P	Με P				
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,400	1,310	1,276	1,185	1,276	1,110
Αραίωση	1:400	1:400	1:400	1:400	1:400	1:400
Συγκέντρωση (mg/L)	716,72	665,14	645,65	593,49	645,65	550,51
P φώσφορος						
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	0,956	1,100	0,954	0,982	1,031	0,950
Αραίωση	1:5	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500
Συγκέντρωση (mg/L)	15,04	1.936,07	1.497,90	1.581,93	1.728,99	1.485,89

Πίνακας 21: 5^η σειρά πειραμάτων

Στραγγίδια ενεργού ιλύος					
5 L δείγματος					
5η σειρά πειραμάτων					
α/α	1	2	3	4	5
Ένταση I (A)	0.02- 5.00	5.00- 0.15	0,15	0,60	0.60- 0.95
Τάση V (V)	30.5- 23.0	23.5- 30.5	30,50	30,50	30,50
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,88	2,15	2,00	2,18	2,11
PH	6,20	6,36	6,96	7,35	7,38
T (°C)	18,00	26,00	33,00	30,00	31,00
NH ₄ -N (mg/L)	141,64	144,50	153,39	155,39	150,52
PO ₄ -P (mg/L)	48,47	26,68	25,49	15,55	10,36
Ca (mg/L)	62,80	42,65	38,62	38,40	35,43
Mg (mg/L)	57,57	79,96	75,33	93,09	99,27

Ca					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,1080	0,7715	0,7043	0,7005	0,6510
Συγκέντρωση (mg/L)	62,80	42,65	38,62	38,40	35,43

Mg					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,4980	1,5560	1,5440	1,5900	1,6060
Αραίωση	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10
Συγκέντρωση (mg/L)	57,57	79,96	75,33	93,09	99,27

Αμμωνιακό Άζωτο					
σχόλια					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,138	1,158	1,220	1,234	1,200
Αραίωση	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	141,64	144,50	153,39	155,39	150,52

P φώσφορος					
α/α	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	0,344	0,197	0,189	0,122	0,087
Αραίωση	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	48,47	26,68	25,49	15,55	10,36

Πίνακας 22: 6^η σειρά πειραμάτων

Στραγγίδια ενεργού ιλός						
4 L + NaOH						
6η σειρά πειραμάτων						
α/α	1	2	3	4	5	6
Ένταση I (A)	-	0.08-3.40	3.40-5.00	5.00-2.50	2,50	2,50
Τάση V (V)	-	30,50	30,50	25.00-10.50	10,50	11,00
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,89	2,09	2,36	2,49	2,34	2,44
PH	6,38	8,47	8,40	8,64	8,43	8,09
T (°C)	16,00	16,00	30,00	42,00	27,00	30,00
NH ₄ -N (mg/L)	160,27	136,19	128,60	140,49	131,90	127,60
PO ₄ -P (mg/L)	-	-	-	-	-	-
Ca (mg/L)	62,80	28,84	33,10	23,02	22,87	27,83
Mg (mg/L)	57,57	24,75	79,58	101,20	100,42	100,81
XRD B						
Ca						
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,1080	0,5410	0,6121	0,4437	0,4412	0,5240
Συγκέντρωση (mg/L)	62,80	28,84	33,10	23,02	22,87	27,83
Mg						
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,4980	1,4130	1,5550	1,6110	1,6090	1,6100
Αραίωση	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10
Συγκέντρωση (mg/L)	57,57	24,75	79,58	101,20	100,42	100,81
Αμμωνιακό Άζωτο						
σχόλια	Χαμηλό PH	Υψηλό PH				
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	1,268	1,100	1,047	1,130	1,070	1,040
Αραίωση	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	160,27	136,19	128,60	140,49	131,90	127,60
P φώσφορος						
α/α	0	1	2	3	4	5
Απορρόφηση	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5
Αραίωση	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Συγκέντρωση (mg/L)	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 23: 7^η σειρά πειραμάτων

Στραγγίδια ενεργού ιλύος						
2.3 L + K₂HPO₄ + NaOH						
7η σειρά πειραμάτων						
α/α	1	2	3	4	5	6
Ένταση I (A)	-	0.06-0.42	0.42-5.00	2,50	2,50	2.50-5.0
Τάση V (V)	-	30,40	30.4-22.0	10,00	10,00	10.0-18.0
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,96	2,85	2,78	3,32	2,78	2,72
PH	6,86	8,37	9,19	8,63	8,63	8,63
T (°C)	15,00	15.00-24.00	24.00-30.00	34,00	34,00	32,00
NH₄ -N (mg/L)	137,63	94,21	67,56	65,70	55,67	57,39
PO₄-P (mg/L)	47,12	105,97	94,57	63,96	82,56	46,92
Ca (mg/L)	62,80	2,74	0,86	2,34	2,39	3,87
Mg (mg/L)	57,57	6,60	3,56	12,93	16,13	16,68

XRD Γ

Ca						
α/α	1	2	3	4	5	6
Απορρόφηση	1,1080	0,0471	0,0271	0,0428	0,0433	0,0590
Συγκέντρωση (mg/L)	62,80	2,74	0,86	2,34	2,39	3,87

Mg						
α/α	1	2	3	4	5	6
Απορρόφηση	1,4980	0,3719	0,2410	0,6446	0,7823	0,8061
Αραίωση	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10
Συγκέντρωση (mg/L)	57,57	6,60	3,56	12,93	16,13	16,68

Αμμωνιακό Άζωτο						
σχόλια	αρχικό	+pH + P				
α/α	1	2	3	4	5	6
Απορρόφηση	1,110	0,807	0,621	0,608	0,538	0,550
Αραίωση	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	137,63	94,21	67,56	65,70	55,67	57,39

P φώσφορος						
α/α	1	2	3	4	5	6
Απορρόφηση	1,240	0,808	0,770	0,668	0,730	0,650
Αραίωση	1:10	1:50	1:50	1:50	1:50	1:50
Συγκέντρωση (mg/L)	47,12	105,97	94,57	63,96	82,56	46,92

Πίνακας 24: 8^η σειρά πειραμάτων

Στραγγίδια ενεργού ιλύος									
4 L + K ₂ HPO ₄ + NaOH									
8η σειρά πειραμάτων									
α/α	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ένταση I (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	0,25
Τάση V (V)	-	30,50	30,50	30,50	30,50	30,10	30,10	30,10	30,05
Αγωγιμότητα (mS/cm)	2,35	3,42	3,47	3,63	2,91	2,39	2,39	2,94	3,03
PH	6,94	7,18	7,24	7,37	8,51	8,53	8,65	8,74	8,81
T (°C)	18,00	18,00	25,00	26,00	26,00	27,00	27,00	27,00	27,00
NH ₄ -N (mg/L)	191,22	141,50	121,87	126,16	97,51	71,57	70,14	70,71	46,35
PO ₄ -P (mg/L)	74,27	168,42	166,93	158,04	105,71	91,62	85,25	82,73	76,79
Ca (mg/L)	5,41	6,91	6,17	5,18	1,91	1,15	2,20	1,78	1,59
Mg (mg/L)	148,69	37,11	36,09	38,97	35,39	33,19	32,93	31,79	30,45

Ca									
α/α	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Απορρόφηση	0,1940	0,1194	0,1081	0,0931	0,0434	0,0318	0,0477	0,0414	0,0385
Συγκέντρωση (mg/L)	5,41	6,91	6,17	5,18	1,91	1,15	2,20	1,78	1,59

Mg									
α/α	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Απορρόφηση	1,7340	1,6860	1,6420	1,7660	1,6120	1,5170	1,5060	1,4570	1,3990
Αραίωση	1:5	1:5	1:5	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Συγκέντρωση (mg/L)	148,69	37,11	36,09	38,97	35,39	33,19	32,93	31,79	30,45

Αμμωνιακό Άζωτο									
σχόλια	αρχικό	+ P	1	2	2+PH	3+PH	4	5	6
α/α	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Απορρόφηση	1,484	1,137	1,000	1,030	0,830	0,649	0,639	0,643	0,473
Αραίωση	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	191,22	141,50	121,87	126,16	97,51	71,57	70,14	70,71	46,35

P φώσφορος									
α/α	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Απορρόφηση	0,518	0,585	0,580	0,550	0,730	0,635	0,592	0,575	0,535
Αραίωση	1:100	1:200	1:200	1:200	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Συγκέντρωση (mg/L)	74,27	168,42	166,93	158,04	105,71	91,62	85,25	82,73	76,79