



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Προσρόφηση NH_4^+ από υδατικό διάλυμα σε απόβλητα εκκόκκισης βαμβακιού μετά από πλύση και πολυκριτήρια ανάλυση για την επιλογή του βέλτιστου στην επιλογή τρόπων αποφόρτισης στραγγισμάτων.»

ΠΛΙΑΣΣΑΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:
ΜΑΤΣΑΤΣΙΝΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ, 2012

Στους γονείς μου
Ορέστη και Κατερίνα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

EYXAPICTIEC	8
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ABSTRACT	11
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1 Υγειονομική ταφή στερεών αποβλήτων και παραγωγή στραγγισμάτων.....	13
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΩΝ	16
2.1 Γενικά στοιχεία	16
2.2 Φυσικοχημικές Μέθοδοι Επεξεργασίας	19
2.2.1 Καθίζηση.....	19
2.2.2 Προσρόφηση σε Ενεργό Άνθρακα	20
2.2.3 Εξάτμιση	22
2.2.4 Χημική Οξείδωση	23
2.2.5. Επεξεργασία με Μεμβράνες.....	26
2.2.5.1 Αντίστροφη Όσμωση	27
2.3 Βιολογικές Διεργασίες	30
2.3.1 Αερόβια Επεξεργασία Στραγγίσματος	31
2.3.1.1 Αεριζόμενες δεξαμενές – λίμνες	32
2.3.1.2 Σύστημα ενεργού ιλύος	34
2.3.1.3 Βιολογικό Φίλτρο.....	34
2.3.1.4 Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι	35
2.3.1.5 Sequencing Batch Reactors (SBRs).....	36
2.3.2 Αναερόβια Επεξεργασία Στραγγίσματος.....	37
3. Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΑΜΒΑΚΙΔΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ NH_4^+ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ.	39
3.1 Εισαγωγή	39
3.2 Προσρόφηση	39
3.2.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης	39
3.2.2 Ισορροπία Προσρόφησης.....	41
3.2.3 Κινητική Προσρόφησης	45
3.2.4 Εφαρμογές Προσρόφησης – Είδη Προσροφητών.....	47

3.2.4.1 Εφαρμογές	47
3.2.4.2 Είδη Προσροφητών	47
3.2.2 Προεργασία για την προσρόφηση	51
3.2 Υλικά και Μέθοδοι	52
3.2.1 Πειράματα προσρόφησης	52
3.3 Αποτελέσματα	53
3.3.1 Χαρακτηρισμός των αποβαμβακιδίων	53
3.3.3 Μελέτη κινητικών.....	55
3.3.4. Κατάσταση ισορροπίας προσρόφησης	57
3.3.5. Επίδραση πειραματικών συνθηκών	58
3.3.5.1 Επίδραση pH στην προσρόφηση	58
3.3.5.2 Επίδραση της ποσότητας των αποβαμβακιδίων.....	59
3.4 Συμπεράσματα	59
4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΠΟΛΥΚΡΙΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	60
4.1 Η μέθοδος Analytic Hierarchy Process – AHP	60
4.2 Η μέθοδος UTA* (Utastar)	61
4.2.1 Προσθετική συνάρτηση χρησιμότητας	62
4.2.2 Ανάπτυξη της μεθόδου UTASTAR	64
4.2.2.1 Εκτίμηση μιας βέλτιστης συνάρτησης χρησιμότητας U^* (g).....	67
4.3 Σύστημα αξιολόγησης των τρόπων αποφόρτισης στραγγισμάτων	73
4.4 Εκτίμηση της ολικής αξίας κάθε εναλλακτικής	78
4.5 Συμπεράσματα	86
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	88

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες καθηγητές μου κ. Ευάγγελο Γιδάρako, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση της διπλωματικής μου και για τη συνολική και συνεχόμενη στήριξή του στις δυσκολίες που προέκυψαν, και κ. Νικόλαο Ματσατσίνη τόσο για τις υποδείξεις, κατευθύνσεις και διορθώσεις που μου προσέφερε όσο και για το χρόνο που μου αφιέρωσε.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωσταντίνο Pivnenko που με την εμπειρία και καθοδήγησή του βοήθησε καθοριστικά στην διεκπεραίωση του μέρους της παρούσας εργασίας που πραγματοποιήθηκε στο τμήμα των Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Ευχαριστίες αρμόζουν και στην κα Ευαγγελία Κρασσαδάκη που με την πολύτιμη βοήθεια και εμπειρία της εκπονήθηκε η υλοποίηση της πολυκριτηριακής ανάλυσης.

Ακόμα, ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων και ιδιαιτέρως την κα Φρατζέσκα Πελλέρα για τη βοήθειά όλων στο εργαστήριο.

Τον κ. Δημήτρη Γιαννόπουλο προϊστάμενο του Χ.Υ.Τ.Α. Τρικάλων-Καρδίτσας για τη βοήθεια τις τεχνικές του συμβουλές και γνώσεις, τον κ. Μάριο Μακρή για τα απόβλητα εκκόκκισης βάμβακος της εταιρίας «ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΑ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ Α.Β.Ε.Ε», την κα Ευτυχία Ρεπούσκου για τη βοήθειά της όσον αφορά τη χρήση του SEM των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και την κα Αναστασία Βεργανελάκη για τη βοήθειά όσον αφορά τη διαδικασία FTIR.

Τέλος, θα ήταν παράληψη να μην ευχαριστήσω όλους εκείνους που με στήριξαν τόσο με τη συνεισφορά τους όσο με τη συμπαράστασή τους ώστε να ολοκληρωθεί αυτή η διπλωματική εργασία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά του προβλήματος της διαχείρισης των στραγγισμάτων (μολυσματικά υγρά που προκύπτουν από την υποβάθμιση του οργανικού μέρους των απορριμμάτων σε συνδυασμό με τη διείδυση στη μάζα τους του νερού της βροχής) που παράγονται σε ένα Χώρο Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.). Αναφέρονται οι μέθοδοι -βιολογικές και φυσικοχημικές διεργασίες- που χρησιμοποιούνται για την αποτελεσματική επεξεργασία τους, ώστε η τελική σύστασή τους να είναι σε συμφωνία με τα όρια και τις προϋποθέσεις που θέτει κάθε χώρα.

Μέρος της εργασίας αποτέλεσε η εξέταση της πιθανότητας αξιοποίησης των αποβλήτων εκκόκκισης βάμβακος (αποβαμβακίδια), που προέρχονται από ένα εκκοκκιστήριο βάμβακος στην Καρδίτσα για την απομάκρυνση των ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) σε υδατικό διάλυμα μέσω της διαδικασίας προσρόφησης.

Ο χαρακτηρισμός των αποβαμβακιδίων -αφού πρώτα πλύθηκαν εκτενώς με απιονισμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθούν υπολείμματα που συνδέονται τόσο με τη γεωργική χρήση (λιπάσματα) αλλά και με την αποθήκευσή τους- περιλήφθηκε στην παρούσα εργασία, προκειμένου να μελετηθεί και εξεταστεί σε βάθος η διαδικασία προσρόφησης αμμωνίου σε αποβαμβακίδια. Αυτός ο χαρακτηρισμός περιελάμβανε τον προσδιορισμό των αποβαμβακιδίων ως προς την ανάλυση της μικροδομής της επιφάνειας του δείγματος (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)) και τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων που σχετίζονται με τη διαδικασία προσρόφησης (μετασχηματισμού Fourier υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)).

Επίσης μελετήθηκαν οι επιπτώσεις στην προσρόφηση του αμμωνίου των: χρόνου επαφής, θερμοκρασίας, pH διαλύματος, δοσολογίας (ποσότητας) προσροφητή (αποβαμβακίδια) και τέλος της αρχικής συγκέντρωσης (NH_4^+) του διαλύματος. Τα κινητικά πειραματικά δεδομένα εφαρμόστηκαν στα μαθηματικά μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, και διασωματιδιακής διάχυσης. Για την μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Freundlich.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Freundlich περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά την ισορροπία του εξεταζόμενου συστήματος προσρόφησης, αποδεικνύοντας ευνοϊκές συνθήκες για την προσρόφηση του αμμωνίου (NH_4^+).

Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των αποβαμβακιδίων ήταν **17.73 mg g⁻¹** η οποία είναι συγκρίσιμη με αντίστοιχα αποτελέσματα προσρόφησης ορυκτών, ενώ αποδείχθηκε ότι ο βέλτιστος τρόπος περιγραφής των κινητικών πειραματικών δεδομένων δίνεται από το μοντέλο ψευτο-δεύτερης τάξης.

Ο σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ώστε να υπάρξει πιθανή χρήση της διαδικασίας για την απομάκρυνση των ιόντων αμμωνίου των στραγγισμάτων.

Ως συνέχεια της εργασίας αξιολογήθηκαν κάποιοι συνδυασμοί μεθόδων που εφαρμόζονται σε Χ.Υ.Τ.Α. Συγκεκριμένα οι μέθοδοι που εξετάστηκαν ήταν:

- 1) Βιολογικές διαδικασίες + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα
- 2) Βιολογικές διαδικασίες + Χημική οξείδωση
- 3) Βιολογικές διαδικασίες + Αντίστροφη όσμωση
- 4) Βιολογικές διαδικασίες + Τεχνολογία μεμβρανών (ultrafiltration) + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα

5) Βιολογικές διαδικασίες

Με τη χρήση ενός συστήματος αξιών πολλαπλών κριτηρίων (multi-criteria value system) (Ευαγγελία Κρασαδάκη και Γιάννης Σίσκος) και τεχνικών προέκτασης (extrapolation techniques), η μελέτη κατέληξε σε αποτελέσματα, τα οποία είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην πολιτική κρίσης που ακολουθεί ένας αξιολογητής.

Τα κριτήρια και υποκριτήρια στα οποία βασίστηκε η μελέτη έχουν ως ακολούθως:

- Οικονομικά: Κόστος ανά κυβικό μέτρο
- Τεχνικά Κριτήρια:
 - Υπάρχουσα εμπειρία
 - Χρήση επικινδύνων-πολύπλοκων ουσιών
- Περιβαλλοντικά:
 - Κατανάλωση ενέργειας
 - Δευτερογενή κατάλοιπα
- Απόδοση απομάκρυνσης ρύπων:
 - COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο)
 - $\text{NH}_4\text{-N}$ (αμμωνιακά)

Τα αποτελέσματα, με βάση τις ολικές αξίες (U_{global}) που προέκυψαν για κάθε εναλλακτικό συνδυασμό μεθόδων, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Διάταξη Εναλλακτικών με βάση την ολική αξία κάθε εναλλακτικής	U_{global}
1. Βιολογικές διαδικασίες + Αντίστροφη όσμωση	0.625
2. Βιολογικές διαδικασίες + Χημική οξείδωση	0.526
3. Βιολογικές διαδικασίες + Τεχνολογία μεμβρανών(ultrafiltration) + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα	0.498
4. Βιολογικές διαδικασίες + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα	0.485
5. Βιολογικές διαδικασίες(X.Y.T.A. Τριγάλων-Καρδίτσας)	0.392

καταλήγοντας ότι ο βέλτιστος συνδυασμός μεθόδων είναι αυτός των βιολογικών διαδικασιών και της αντίστροφης όσμωσης.

Συνεπώς, σε ενδεχόμενη αλλαγή της μεθόδου επεξεργασίας στραγγισμάτων που εφαρμόζεται στο X.Y.T.A. Τριγάλων-Καρδίτσας, και με βάση τις υποθέσεις των πολιτικών αξιολόγησης που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και των αποτελεσμάτων της ολικής αξίας τα οποία βασίστηκαν στα συγκεκριμένα δεδομένα και συνθήκες, θα μπορούσαμε να προτείνουμε να εξεταστεί το ενδεχόμενο προσθήκης εγκατάστασης αντίστροφης όσμωσης στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις.

ABSTRACT

The present study refers to the problem of the leachate treatment which is generated in a landfill.

The biological and physicochemical processes are stated -used for effective leachate treatment- so as the final composition of leachate will agree with the conditions and limitations determined by each country.

Part of the present study was to assess the viability of cotton residues as adsorbent, derived from a cotton gin in Karditsa (Central Greece), to be used for the removal of ammonium ions in aqueous solution through the adsorption process.

The characterization of the cotton residues -which were extensively washed, in order to remove the impurities associated with the fertilizers utilization and waste storage- has been included in the present study in order to obtain a better understanding of the ammonium adsorption process onto cotton waste. This characterization comprised the analysis of the microstructure of the sample surface (scanning electron microscopy (SEM)) of the cotton residues and the identification of the functional groups related to the adsorption process (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)).

The experiments were conducted in batch and the effect of varying experimental conditions (initial NH_4^+ concentration, solutions' pH, contact time and adsorbent dose) on ammonium adsorption was assessed. The adsorption kinetics was studied and three kinetic models (i.e. pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion model) were used to fit the data. The equilibrium data determined in the kinetic study were fitted with the Langmuir and Freundlich adsorption models, frequently used in ammonium adsorption studies.

The results were well fitted by the Langmuir and Freundlich isotherm models which also suggested favorable conditions for NH_4^+ adsorption. Maximum adsorption capacity of cotton waste was **17.73 mg g⁻¹** which is comparable to results obtained for mineral adsorbents. The kinetic data were well described by the pseudo-second order model indicating chemisorption as rate-limiting step in the process.

Scope of this study was to evaluate the final results of the experiment in order to potentially apply the procedure in leachate treatment.

The study continued with the evaluation of some combined leachate treatments of landfills. Specifically these treatments were:

- 1) Biology methods + Active carbon Adsorption
- 2) Biology methods + Chemical oxidation
- 3) Biology methods + Reverse Osmosis
- 4) Biology methods + Ultrafiltration + Active carbon Adsorption
- 5) Biology methods

By applying a multi-criteria value system (*Evangelia Krassadaki & Yannis Siskos*) and extrapolation techniques, the study reached to results, which are as consistent as possible with the judgmental policy of the evaluator (preference disaggregation principle).

The study was based on the following criteria and sub criteria:

- Economic criteria: Cost per m³

- Technical Criteria:
 - Existing experience
 - Use of dangerous – complex substances
- Environmental Criteria:
 - Energy consumption
 - Spill residues
- Efficiency of removal of pollutants:
 - COD (Chemical Oxygen Demand)
 - $\text{NH}_4\text{-N}$ (Ammonium – N)

The results and final ranking based on the global values (U_{global}) have as follows:

Order of solutions based on the global value of each alternative	U_{global}
1. Biology + Reverse Osmosis	0.625
2. Biology + Chemical Oxidation	0.526
3. Biology + Ultrafiltration + Active Carbon Adsorption	0.498
4. Biology + Active Carbon Adsorption	0.485
5. Biology (landfill of Trikala-Karditsa)	0.392

concluding that the best combination of methods is that of biological processes and reverse osmosis.

Therefore, based on assumptions of the evaluation policies used and the results of the global values -*which were based on specific data and conditions*-, we would suggest to the decision maker of Trikala-Karditsa's landfill, to evaluate the possibility of adding a reverse osmosis installation to the existing facilities.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Υγειονομική ταφή στερεών αποβλήτων και παραγωγή στραγγισμάτων.

Η ταφή σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.) αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους διάθεσης αστικών στερεών αποβλήτων (Municipal Solid Waste (MSW)). Έως και 95% των συνολικών MSW που συλλέγονται παγκοσμίως διατίθενται σε Χ.Υ.Τ.Α. (M.El-Fadel & al. 1997).

Μετά την ταφή, τα στερεά απόβλητα υποβάλλονται σε φυσικοχημικές και βιολογικές αλλαγές. Κατά συνέπεια, η υποβάθμιση του οργανικού μέρους των απορριμμάτων σε συνδυασμό με τη διείδυση στη μάζα τους του νερού της βροχής οδηγεί στη δημιουργία ενός άκρως μολυσμένου υγρού το οποίο ονομάζεται «στραγγίσματα». Μετά την διάθεση των απορριμμάτων σε Χ.Υ.Τ.Α., υπάρχει μια μετατόπιση από μια σύντομη όξινη φάση (αερόβια), σε μια πολύ μεγαλύτερης διάρκειας φάσης παραγωγής οξέων και παραγωγής μεθανίου (αναερόβια αποσύνθεση).

Τα στραγγίσματα κατά της διάρκεια της όξινης φάσης περιέχουν υψηλής συγκέντρωσης πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids -VFAs). Έχοντας μοριακό βάρος κάτω των 120 Da, οι VFA ενώσεις αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής ύλης των στραγγισμάτων και είναι εύκολα βιοδιασπώμενα (H.J. Ehrig. 1982). Ο λόγος της βιολογικής ζήτησης οξυγόνου (Biological Oxygen Demand-BOD) προς το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand -COD) δηλαδή ο λόγος BOD / COD των «φρέσκων» στραγγισμάτων κατά τη διάρκεια της όξινης φάσης κυμαίνεται μεταξύ 0.4 – 0.5 (I.M.C. Lo. 1996).

Κατά τη διάρκεια της φάσης παραγωγής μεθανίου, μεθανογόνα βακτηρίδια όπως methanogenic archaea υποβαθμίζουν τα VFA και μειώνουν την οργανική δύναμη των στραγγισμάτων, οδηγώντας το pH σε μεγαλύτερο του 7.0. Μετά την υποβάθμιση, μόνο οι ενώσεις που έχουν υψηλό μοριακό βάρος παραμένουν στα στραγγίσματα (J. Harmsen. 1983). Αφού το BOD μειώνεται πολύ πιο γρήγορα από ό, τι το COD, ο λόγος BOD / COD των σταθεροποιημένων στραγγισμάτων είναι μικρότερος από 0.1 (A.A. Tatsi and A.I. Zouboulis. 2002). Λόγω της πιθανότητας τα στραγγίσματα να εισρεύσουν στα υπόγεια νερά υπάρχει το ενδεχόμενο να προκαλέσουν μόλυνση με μακροπρόθεσμο αντίκτυπο στο περιβάλλον.

Από τις τοξικές ενώσεις όπως οι προσροφητικές οργανικές ενώσεις αλογόνων (Adsorptive Organic Halogen -AOX), χουμικά οξέα και ενώσεις χλωρίου που παραμένουν στα σταθεροποιημένα στραγγίσματα, το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_3\text{-N}$) έχει αναγνωριστεί ως μία από τις σημαντικότερες τοξικές ουσίες για τους ζωντανούς οργανισμούς, όπως επιβεβαιώνεται και από αναλύσεις τοξικότητας που έχουν πραγματοποιηθεί με δοκιμές σε οργανισμούς, σαν αυτή των *Salmo gairdneri* και *Onchorhynchus nerka* (. Υψηλή συγκέντρωση των ακατέργαστων $\text{NH}_3\text{-N}$ μπορούν να τονώσουν την ανάπτυξη φυκιών, να καταστρέψουν το διαλυμένο οξυγόνο μέσω του ευτροφισμού και να επιδράσουν τοξικά σε υδρόβιους οργανισμούς (D. Fatta & al. 1999).

Παρόλο που τα χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων των Χ.Υ.Τ.Α. εξαρτώνται από τον τύπο των αστικών στερεών αποβλήτων (Municipal Solid Waste-MSW) που απορρίπτονται, τον βαθμό σταθεροποίησης των στερεών αποβλήτων, τον υδροφόρο ορίζοντα του Χ.Υ.Τ.Α., την υγρασία, τις εποχιακές καιρικές συνθήκες, την ηλικία του Χ.Υ.Τ.Α. και το στάδιο της αποσύνθεσης στον Χ.Υ.Τ.Α. (F. Wang & al. 2003), τα κοινά χαρακτηριστικά των σταθεροποιημένων στραγγισμάτων είναι οι υψηλές αντοχές $\text{NH}_3\text{-N}$ (3000 - 5000 mg/L) και η

μετρίως υψηλή αντοχή του COD (5000-20,000 mg/L), καθώς και ο χαμηλός λόγος BOD / COD (λιγότερο από 0.1) (X.Z. Li, Q.L. Zhao . 2002) Ένας X.Y.T.A. μπορεί να παράγει στραγγίσματα με υψηλή συγκέντρωση $\text{NH}_3\text{-N}$ ακόμα και μετά από 50 χρόνια παύσης των δραστηριοτήτων του (L.M. Chu & al. 1994). Εάν τα στραγγίσματα που διαρρέουν από τους X.Y.T.A. δεν υποστούν σωστή επεξεργασία, μπορεί να ενσωματωθούν με τα υπόγεια νερά, θέτοντας τον περιβάλλοντα χώρο αλλά και τη δημόσια υγεία σε σοβαρούς κινδύνους .

Δεδομένου του ότι η επεξεργασία των στραγγισμάτων των X.Y.T.A. εξαρτάται από τη σύνθεσή τους και τα χαρακτηριστικά τους (Πίνακας 1) (H. Alvarez-Vazquez & al. 2004), τη φύση της οργανικής ύλης καθώς και την ηλικία και τη δομή του χώρου, διαφορετικές τεχνολογίες συμπεριλαμβανομένων βιολογικών, φυσικο-χημικών επεξεργασιών, προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης (Advanced Oxidation Process-AOP), καθώς και φυσικά συστήματα όπως τεχνητοί υγρότοποι (C.M. Martin and G.A. Moshiri. 1994, T. Mæhlum. 1995) και την ανακυκλοφορία τους (C.M. Lee & al. 2002, D.R. Reinhart. 1996, M.A. Warith & al. 2001), έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, όχι μόνο όσον αφορά την ελαχιστοποίηση της παραγωγής των τοξικών ρύπων από τα στραγγίσματα, αλλά και ώστε να συμμορφωθούν με τα όλο και αυστηρότερα πρότυπα αποφόρτισης των διαφόρων χωρών (Πίνακας 2).

Τύπος στραγγισμάτων	«Φρέσκα»	Ενδιάμεσα	Σταθεροποιημένα
Ηλικία X.Y.T.A. (χρόνια)	<1	1-5	>5
pH	<6.5	6.5-7.5	>7.5
BOD/COD	0.5-1.0	0.1-0.5	<0.1
COD (g/L)	>15	3-15	<3
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	<400	ΔY	>400
TOD/COD	<0.3	0.3-0.5	>0.5
Kjehdal nitrogen	0.1-2	ΔY	ΔY
Βαρέα Μέταλλα (mg/L)	>2	<2	<2

Πίνακας 1: Σύνθεση και χαρακτηριστικά στραγγισμάτων

Παράμετροι	Μέγιστο πρότυπο αποφόρτισης (mg/L)				
	Αμερική (EPA. 2005)	Γερμανία (J. Meier & al. 2002)	Γαλλία (D. Trebouet & al. 2001)	Χόνγκ Κόνγκ (EPD .2005)	Νότια Κορέα (W.Y. Ahn & al. 2002)
COD	ΔΥ	200	120	200	50
BOD	ΔΥ	20	30	800	ΔΥ
$\text{NH}_3\text{-N}$	ΔΥ	ΔΥ	ΔΥ	5	50
Συνολικό άζωτο	ΔΥ	70	30	100	150
Φώσφορος	ΔΥ	3	ΔΥ	25	ΔΥ
Cd(II)	0.01	0.1	ΔΥ	0.1	ΔΥ
Cr(III)	ΔΥ	0.5	ΔΥ	0.1	ΔΥ
Cr(IV)	0.05	0.1	ΔΥ	ΔΥ	ΔΥ
Ni(II)	0.013	1.0	ΔΥ	0.6	ΔΥ
Pb(II)	0.03	0.5	ΔΥ	ΔΥ	ΔΥ
Cu(II)	0.07	0.5	ΔΥ	1.0	ΔΥ
Zn(II)	0.3	2.0	ΔΥ	0.6	ΔΥ
Ag(I)	0.05	ΔΥ	ΔΥ	0.6	ΔΥ

ΔΥ: Δεν Υπάρχει

Πίνακας 2: Πρότυπα αποφόρτισης των διαφόρων χωρών

Λόγω της αξιοπιστίας της, της ευκολίας και της υψηλής σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας, η βιολογική επεξεργασία χρησιμοποιείται κατά κόρον για την αφαίρεση του μεγαλύτερου μέρους των στραγγισμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις BOD (A. Uygun, F. Kargı. 2004) . Κατά την επεξεργασία «φρέσκων» (βιοδιασπώμενων) στραγγισμάτων, βιολογικές τεχνικές μπορούν να αποφέρουν μία λογικής απόδοσης επεξεργασία σε σχέση με το COD, το $\text{NH}_3\text{-N}$ και τα βαρέα μέταλλα. Ωστόσο, στην επεξεργασία σταθεροποιημένων στραγγισμάτων (λιγότερο βιοδιασπώμενα) η βιολογική επεξεργασία μπορεί να μην είναι σε θέση να επιτύχει τα επιτρεπόμενα ανώτατα όρια COD όσον αφορά την άμεση ή έμμεση αποφόρτιση, λόγω των χαρακτηριστικών του οργανικού άνθρακα των στραγγισμάτων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η εντατικοποιημένη τα τελευταία χρόνια αναζήτηση άλλων αποτελεσματικών και αποδοτικών τεχνολογιών όσον αφορά την επεξεργασία των σταθεροποιημένων στραγγισμάτων των Χ.Υ.Τ.Α.

Οι φυσικο-χημικές επεξεργασίες έχουν διαπιστωθεί ως κατάλληλες όχι μόνο ως προς την απομάκρυνση των ανθεκτικών ουσιών από σταθεροποιημένα στραγγίσματα, αλλά και ως ένα βήμα βελτίωσης της βιολογικής επεξεργασίας των στραγγισμάτων. Τα τελευταία χρόνια, σε όλο τον κόσμο, πολυάριθμες ερευνητικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά την επεξεργασία σταθεροποιημένων στραγγισμάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους φυσικο-χημικών επεξεργασιών. Ωστόσο, καμία προσπάθεια δεν έχει γίνει μέχρι σήμερα συλλογής όλων των παραπάνω επεξεργασιών ώστε να δημιουργηθεί μια ολοκληρωμένη επισκόπηση των βέλτιστων συνθηκών απομάκρυνσης των COD και $\text{NH}_3\text{-N}$ των στραγγισμάτων των Χ.Υ.Τ.Α.

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΩΝ

2.1 Γενικά στοιχεία

Τα κύρια χαρακτηριστικά στοιχεία που διαμορφώνουν την επιλογή του συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων σ' έναν ΧΥΤΑ είναι συνοπτικά :

- Ο υψηλός βαθμός απόδοσης ώστε να είναι δυνατή (υπό κανονικές συνθήκες) η ασφαλής διάθεση του στο έδαφος (άρδευση) καθώς και η διατήρηση του βαθμού αυτού σε οποιαδήποτε διακύμανση ποιοτικών χαρακτηριστικών εισόδου στην εγκατάσταση.
- Η επιτυχής αντιμετώπιση των σημαντικών αυξομειώσεων των φορτίων που δέχεται η εγκατάσταση (υδραυλικών και οργανικών).
- Η επίτευξη χαμηλού κόστους λειτουργίας, συντήρησης και αναλώσιμων.
- Οι μικρές απαιτήσεις σε προσωπικό λειτουργίας και η κατά το δυνατόν πιο αυτοματοποιημένη λειτουργία της μονάδας
- Η εξασφάλιση της απρόσκοπτης λειτουργίας του καθόλη την διάρκεια λειτουργίας του ΧΥΤΑ, αλλά και στη φάση αποκατάστασής του.
- Η δυνατότητα επέκτασης και προσαρμογής του κατά την διαχρονική μεταβολή της ποιότητας ή/και ποσότητας των στραγγιδίων.
- Οι μειωμένες ποσότητες περίσσειας βιολογικής ιλύος προς διάθεση
- Η μεγαλύτερη δυνατή περιεκτικότητα της περίσσειας βιολογικής ιλύος σε στερεά.
- Οι μικρές απαιτήσεις σε έκταση.

Η λύση που πρέπει να προτείνεται κατά περίπτωση, έχει σκοπό την επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας και τελικής διάθεσης των στραγγιδίων, είτε για ανακυκλοφορία στο ΧΥΤΑ, κυρίως κατά τους ξηρούς μήνες του έτους για τη διατήρηση της υγρασίας των απορριμμάτων, είτε για άρδευση του περιβάλλοντος χώρου.

Το σύστημα πρέπει να απλοποιείται από άποψη χειρισμών λειτουργίας με την ενσωμάτωση απλού ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού, ενώ παράλληλα να εκτιμώνται μικρές δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης.

Επιπλέον, πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την ευελιξία, επέκταση και προσαρμογή του συστήματος κατά τη διαχρονική μεταβολή των στραγγισμάτων και η προσαρμογή της μονάδας στο περιβάλλον του χώρου χωρίς να προξενεί θορύβους, οσμές και κινδύνους.

Ο σχεδιασμός μιας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Στραγγισμάτων (ΕΕΣ) γίνεται με βάση τις παροχές στραγγισμάτων για κάθε φάση λειτουργίας του ΧΥΤΑ λαμβάνοντας υπόψη την απαιτούμενη ευελιξία στη διαχρονική λειτουργία του έργου και τις διαφορετικές θερμοκρασίες των στραγγισμάτων κατά τη διάρκεια του έτους (χειμώνας – καλοκαίρι). Δεδομένου ότι ένας ΧΥΤΑ συνήθως προορίζεται για αστικά απορρίμματα, η ΕΕΣ σχεδιάζεται με την παραδοχή ότι η ποσότητα τοξικών ουσιών και βαρέων μετάλλων στα στραγγίσματα θα είναι τέτοια ώστε να μην αναστέλλεται η βιολογική επεξεργασία τους.

Το στράγγισμα περιέχει αιωρούμενα συστατικά, διαλυμένες ουσίες, διαλυτά προϊόντα αποσύνθεσης και μικροβιακό φορτίο. Η απόρριψη του στραγγίσματος σε επιφανειακούς ή υπόγειους υδάτινους αποδέκτες απαγορεύεται ρητά από τη νομοθεσία. Αρκετά συστατικά που περιέχονται στο στράγγισμα είναι τοξικά και η διάθεση ανεπεξέργαστων στραγγισμάτων στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει :

- Υποβάθμιση ποιότητας υδατικών αποδεκτών με άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στην πανίδα (λόγω περιεχόμενων τοξινών, BOD₅, ευτροφισμού),
- Μόλυνση των επιφανειακών υδάτων και του πόσιμου νερού διότι ευνοείται η ανάπτυξη παθογόνων μικροβίων,
- Καθιζήσεις ιζημάτων και δημιουργία clogging στα ποτάμια,
- Δημιουργία αλλοιώσεων στην χλωρίδα του τοπικού οικοσυστήματος,
- Διατάραξη της τροφικής αλυσίδας και τροποποιήσεις σε αυτήν.

Ακόμα και από οικιακά (μη επικίνδυνα απόβλητα) παράγονται επικίνδυνα προϊόντα αποσύνθεσης όπως π.χ. τολουένιο, βενζόλιο και φαινόλες. Γενικά η σύσταση του στραγγίσματος εξαρτάται από την φύση των αποβλήτων, το TOC, pH, Redox, άλατα, νερό και από τη θερμοκρασία.

Τα μεγέθη τα οποία απαιτούν παρακολούθηση στο στράγγισμα είναι :

- Μείωση του TOC (για αντίστοιχη μείωση του BOD₅ και COD),
- Μείωση των τοξικών οργανικών και ανόργανων ενώσεων,
- Μείωση των σουλφιδίων,
- Μείωση των ουσιών που εκπέμπουν οσμές,
- Μείωση των αιωρούμενων στερεών.

Για την επεξεργασία και τον καθαρισμό των στραγγισμάτων μπορούν να εφαρμοσθούν μέθοδοι αντίστοιχες προς αυτές που χρησιμοποιούν για την κατεργασία των υγρών αποβλήτων, όπως Βιολογικές μέθοδοι, Χημικές μέθοδοι, Επεξεργασία με μεμβράνες, Θερμική κατεργασία κ.α.

Η **βιολογική επεξεργασία** των στραγγισμάτων εφαρμόζεται συχνότερα, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στην εμπειρία που έχει ήδη αναπτυχθεί από τους εμπλεκόμενους φορείς από

την κατεργασία των αστικών λυμάτων. Η αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων επιτυγχάνεται με τη βοήθεια των μικροοργανισμών. Η ορυκτοποίηση των οργανικών ουσιών μπορεί να γίνει με την παροχή οξυγόνου (αερόβια διαδικασία) ή χωρίς οξυγόνο (αναερόβια διαδικασία). Ως επί το πλείστον εφαρμόζεται η μέθοδος της ενεργού ιλύος ή των βιόφιλτρων.

Η μέθοδος είναι ικανή να επιτύχει την ελάχιστη περιεκτικότητα που απαιτείται για τη συγκράτηση του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$), όχι όμως και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και των αλογονομένων οργανικών ενώσεων (AOX), για την απομάκρυνση των οποίων θα πρέπει να συνδυάζεται με μετα-κατεργασία. Επίσης, δεν μπορεί να περιορίσει σημαντικά τα μέταλλα. Συνοψίζοντας, η μέθοδος είναι φθηνή για κατεργασία μεγάλων στραγγισμάτων, απαιτώντας όμως υψηλό κόστος εργατικών και προσφέρεται κυρίως για την προ-κατεργασία των στραγγισμάτων.

Η **προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα** αποτελεί συνήθως μέρος συνθετότερης επεξεργασίας των στραγγισμάτων. Για να είναι οικονομική η μέθοδος θα πρέπει να αναγεννάται ο ενεργός άνθρακας, αλλά και κατά την αναγέννηση χάνεται τουλάχιστον το 20% αυτού. Επιτυγχάνει μείωση τόσο του COD όσο και των αλογονούχων ενώσεων, δεν μπορεί όμως να πετύχει μείωση των $\text{NH}_4\text{-N}$ και των Μετάλλων. Η μέθοδος είναι απλή στο χειρισμό της αλλά απαιτεί τη διακίνηση μεγάλου όγκου ρευστών.

Η **κροκίδωση – καθίζηση** αποτελεί διεργασία προ-κατεργασίας και χρησιμοποιεί συνήθως χλωριούχο σίδηρο και οξύ. Επιτυγχάνει περιορισμό του COD και AOX και των μετάλλων. Είναι απλή, συχνά όμως προβληματίζει η διάθεση της λάσπης που δημιουργείται.

Η **αντίστροφη όσμωση** επιτυγχάνει την επιθυμητή απομάκρυνση όλων των ρύπων, ώστε μπορεί να εφαρμόζεται ως κύρια μέθοδος κατεργασίας. Έχει ελάχιστες απαιτήσεις συντήρησης, τη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα και επιτυγχάνει προϊόν εξαιρετικής καθαρότητας. Το κύριο πρόβλημα της μεθόδου είναι ότι τελικά μένει το 15-25% του όγκου των στραγγισμάτων ως συμπύκνωμα (το οποίο έχει 4-10 φορές μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άλατα) και το οποίο πρέπει να διατεθεί. Η διάθεση μπορεί να γίνει είτε με τη μέθοδο στερεοποίησης-σταθεροποίησης (σχετικά δαπανηρή μέθοδος) ή με ελεγχόμενη έγχυση /διήθηση στον ΧΥΤΑ (συνηθέστερη αντιμετώπιση).

Για την απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου μπορεί να εφαρμόζεται **απογύμνωση**, η οποία όμως απαιτεί παραπέρα κατεργασία του αέρα (καταλυτική οξείδωση). Η μέθοδος μπορεί να περιορίζει σε κάποιο βαθμό το COD και AOX όχι όμως και τα μέταλλα.

Η **ιοντοεναλλαγή** μπορεί να συγκρατήσει αποτελεσματικά τα μέταλλα και σε μικρότερο βαθμό τα COD, AOX και $\text{NH}_4\text{-N}$. Αν και σχετικά απλή προσφέρεται μόνο για περιπτώσεις χαμηλής περιεκτικότητας ρύπων.

Η **χημική οξείδωση** επιτυγχάνει μείωση σε σημαντικό βαθμό των COD και AOX, όχι όμως και των $\text{NH}_4\text{-N}$ και των μετάλλων. Παρουσιάζει υψηλές λειτουργικές δαπάνες και μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις.

Τέλος, η **ξήρανση-εξάτμιση** επιτυγχάνει σε κάποιο βαθμό περιορισμό όλων των βασικών ρύπων, αλλά κυρίως των μετάλλων. Πρόκειται για αρκετά ακριβή μέθοδο (έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και έξοδα συντήρησης και επιπλέον απαιτεί τη χρήση υλικών υψηλής ποιότητας), η οποία χρησιμοποιείται όταν η περιεκτικότητα σε άλατα είναι πάρα πολύ μεγάλη. Οι παραγόμενες πτητικές ουσίες πρέπει να υποστούν μετακατεργασία.

Συνοψίζοντας, σημειώνεται ότι οι περισσότερες από τις διαθέσιμες μεθόδους λειτουργούν συμπληρωματικά. Ένα από τα βασικά **κριτήρια** για την ακολουθούμενη μεθοδολογία

επεξεργασίας αποτελεί η επιθυμητή τελική σύσταση του επεξεργασμένου στραγγίσματος. Σε γενικές γραμμές, φυσικοχημικές μέθοδοι χωρίς βαθμίδα βιολογικής επεξεργασίας χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία «ώριμων» στραγγισμάτων, σε αντίθεση με την επεξεργασία φρέσκων στραγγισμάτων, όπου μεταξύ άλλων ενδείκνυται και η βιολογική επεξεργασία. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν ορισμένα γενικά κριτήρια, τα οποία παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην επιλογή του καταλληλότερου συστήματος επεξεργασίας στραγγισμάτων.

Τέτοια κριτήρια είναι μεταξύ άλλων και τα εξής :

- Οριακές συγκεντρώσεις ρύπων στην έξοδο της επεξεργασίας (όρια από τη νομοθεσία)
- Χαμηλή απαίτηση σε μέσα και πρώτες ύλες για την εγκατάσταση του συστήματος
- Χαμηλή απαίτηση σε κατανάλωση ενέργειας
- Μικρή παραγωγή παραπροϊόντων, ιδίως επικινδύνων αποβλήτων από την επεξεργασία
- Μικρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Οικονομικότητα της μεθόδου.

2.2 Φυσικοχημικές Μέθοδοι Επεξεργασίας

2.2.1 Καθίζηση

Η καθίζηση είναι μέθοδος φυσικού διαχωρισμού που εκτός από την επεξεργασία αστικών λυμάτων και στραγγισμάτων, χρησιμοποιείται ευρέως και για τα βιομηχανικά απόβλητα. Η αποτελεσματικότητα των δεξαμενών καθίζησης εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες :

- Χρόνος παραμονής
- Ποιοτικά Χαρακτηριστικά
- Βάθος δεξαμενής
- Επιφάνεια δεξαμενής
- Ρυθμός υπερχείλισης
- Θερμοκρασία
- Μέγεθος σωματιδίων
- Σχεδιασμός εισροής / απορροής
- Ταχύτητα σωματιδίων
- Προεπεξεργασία

Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια και όσο μικρότερο το βάθος της δεξαμενής (όχι μικρότερο από 2 m για να αποφεύγεται η επαναώρηση των σωματιδίων), τόσο καλύτερη είναι η απόδοση για τον ίδιο χρόνο παραμονής.

Η τυρβώδης ροή έχει θετικά αποτελέσματα σε ότι αφορά την συσσωμάτωση (επιτάχυνση της καθίζησης), αλλά ταυτόχρονα και αρνητικά γιατί παρεμποδίζει την διαδικασία της καθίζησης. Γενικά η επίπτωση της τυρβώδους ροής στην διεργασία της καθίζησης είναι αρνητική. Οι δεξαμενές μπορεί να είναι ορθογώνιες ή κυκλικές. Οι κυκλικές δεξαμενές καθίζησης έχουν μειωμένες απαιτήσεις σε υλικά και σε χώρο αλλά επίσης μικρότερη ζώνη καθίζησης απ' ότι οι ορθογώνιες (διαφυγή αποβλήτων πριν την καθίζηση). Βελτίωση της απόδοσης των κυκλικών

δεξαμενών επιτυγχάνεται όταν η τροφοδοσία τους είναι περιφερειακή και η απορροή τους πραγματοποιείται από το κέντρο. Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί βρίσκονται συγκεντρωμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου:

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργικό κόστος	Δεν αρκεί ως η μοναδική μέθοδος για την επεξεργασία του στραγγίσματος (συνήθως χρησιμοποιείται ως πρώτο στάδιο σε σύστημα βιολογικής επεξεργασίας)
Εύκολη λειτουργία και	

Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα Καθίζησης

2.2.2 Προσρόφηση σε Ενεργό Άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας είναι πολύ πορώδης, προσροφούνται σε αυτόν σημαντικοί ποσοστώ οργανικών ενώσεων από το στράγγισμα και επιβάλλεται η προεπεξεργασία για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών.

Η αναγέννηση του ενεργού άνθρακα είναι μια ξεχωριστή διεργασία. Συνήθως χρησιμοποιείται ως τελικό στάδιο της επεξεργασίας για την μείωση της συγκέντρωσης μη πτητικών και επικινδύνων οργανικών ενώσεων. Σε γενικές γραμμές, η μέθοδος είναι απλή αλλά λειτουργικά ακριβή.

Αρχή Λειτουργίας

Πρόκειται για μία διεργασία φίλτρανσης κατά την οποία διαλυμένος ρυπαντής (προσροφούμενη ουσία) απομακρύνεται από το νερό με επαφή σε στερεή επιφάνεια (φίλτρο). Το φίλτρο ενεργού άνθρακα αποτελεί την περισσότερο διαδεδομένο τύπο άνθρακα που χρησιμοποιείται σε περιβαλλοντικές εφαρμογές και ο οποίος έχει υποστεί προηγούμενα επεξεργασία ώστε να αυξηθεί η ειδική του επιφάνεια (ενεργός άνθρακας). Η ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα είναι πολύ υψηλή και κυμαίνεται συνήθως από 800 m²/g έως 1200 m²/g. Διατίθεται τόσο σε μορφή σκόνης όσο και σε μορφή κόκκων. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας είναι ο πιο διαδεδομένος σε εφαρμογές καθαρισμού του στραγγίσματος, όπου συνήθως χρησιμοποιείται σε τελικό στάδιο του συστήματος επεξεργασίας.

Ο ενεργός άνθρακας σταθεροποιείται με τη βοήθεια μιας πλάκας στη βάση του φίλτρου (plenum plate). Το στράγγισμα εισρέει από την κορυφή του φίλτρου έρχεται σε επαφή με τον ενεργό άνθρακα και εκρέει διαμέσου συστήματος drainage από τη βάση του.

Οι συνηθισμένες εγκαταστάσεις φίλτρων ενεργού άνθρακα διαθέτουν σύστημα για την έκπλυση του φίλτρου με αντίστροφη ροή του υγρού τροφοδοσίας σε περίπτωση κορεσμού του από την συγκέντρωση σωματιδίων στην επιφάνειά του. Επίσης υπάρχει διάταξη για την απομάκρυνση χρησιμοποιημένου ενεργού άνθρακα προς αναγέννηση καθώς επίσης και για την συμπλήρωση νέου.

Τα συστήματα προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα είναι πρακτικά στήλες συνεχούς

ροής τοποθετημένες σε σειρά έτσι ώστε η τελική στήλη στο σύστημα να είναι πρακτικά και μονάδα στύλβωσης. Άλλες τροποποιήσεις στη διαδικασία της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα περιλαμβάνουν στήλες καθοδικής ροής σε παράλληλη σύνδεση, κλίνες ανοδικής ροής σε σειρά καθώς και συστήματα μετακινούμενων κλινών όπου συνεχώς προστίθεται καινούργιος άνθρακας στο σύστημα. Το σύστημα μετακινούμενης κλίνης λειτουργεί σε αντιστροφή όπου συνεχώς συμπληρώνεται αναγεννημένος άνθρακας από την κορυφή της κλίνης και χρησιμοποιημένος άνθρακας απομακρύνεται από τη βάση προς αναγέννηση. Το στράγγισμα εισρέει από την βάση της κλίνης και εκρέει από την κορυφή. Κλίνες ανοδικής ροής χρησιμοποιούνται όταν το εισερχόμενο λύμα περιέχει σημαντική ποσότητα αιωρούμενων στερεών.

Η χρήση συστήματος ανοδικής ροής ακυρώνει το φιλτράρισμα των στερεών μέσα στο σύστημα του ενεργού άνθρακα τα οποία μπορούν με αποτελεσματικότερο τρόπο να απομακρυνθούν με χρήση αμμόφιλτρων παρά με άνθρακα. Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα είναι πολύ καλά αναπτυγμένη τεχνολογία και είναι κατάλληλη για την αποτελεσματική απομάκρυνση μιας σειράς διαλυμένων οργανικών συστατικών. Είναι επίσης ικανή να παράγει καθαρό νερό υψηλής ποιότητας.

Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα είναι φυσική μέθοδος διαχωρισμού κατάλληλη κυρίως για οργανικούς ρυπαντές, μη πολικούς, χαμηλής διαλυτότητας και υψηλού μοριακού βάρους.

Αναγέννηση

Η θερμική αναγέννηση είναι η συνηθέστερη μέθοδος. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 870 - 980°C και για χρονικό διάστημα περίπου 30 λεπτών. Οι απώλειες σε ενεργό άνθρακα κυμαίνονται από 5 – 10%. Πτητικοί διαλύτες μπορούν συχνά να προσροφηθούν (στον ενεργό άνθρακα) από τον αέρα ή από το νερό και να απελευθερωθούν από το φίλτρο με αναγέννηση ατμού.

Απόδοση

Η απόδοση (σε ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων) ενός συστήματος προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα και συγκεκριμένα ενός συστήματος τεσσάρων φίλτρων σε σειρά εκτιμάται σε :

Απομάκρυνση COD (Αρχική τιμή: 1000 mg/l)	: 95 –97%
Απομάκρυνση TOC (Αρχική τιμή: 400 mg/l)	: ~ 95%
Απομάκρυνση AOX (Αρχική τιμή: 0,9 mg/l)	: ~ 70%

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης οργανικών	Υψηλό λειτουργικό κόστος λόγω κατανάλωσης
Εύκολη λειτουργία	Δεν αρκεί ως η μοναδική μέθοδος για την επεξεργασία του στραγγίσματος (συνήθως χρησιμοποιείται ως τελικό στάδιο σε σύστημα βιολογικής επεξεργασίας)

Πίνακας 4: Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα

2.2.3 Εξάτμιση

Το στράγγισμα υπόκειται σε προεπεξεργασία για την μείωση του pH και την μετατροπή όλων σε NH_3 και NH_4^+ σε διεργασία 2-4 σταδίων. Το στράγγισμα διαχωρίζεται σε απόσταγμα και υπόλειμμα (συμπύκνωμα). Εκτιμάται ότι απομακρύνεται το 95% του νερού. Συνήθως το υπόλειμμα (συμπύκνωμα) επιστρέφει στον ΧΥΤΑ. Σε γενικές γραμμές πρόκειται για ιδιαίτερα δαπανηρή μέθοδο.

Αρχή Λειτουργίας

Η μέθοδος της εξάτμισης βασίζεται στην θέρμανση του στραγγίσματος μέσω εναλλακτη θερμότητας. Στην περίπτωση που υπάρχει διαθέσιμο σύστημα συλλογής και άντλησης βιοαερίου, αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας για την διαδικασία της εξάτμισης.

Σε αντίθετη περίπτωση θα πρέπει να αναζητηθούν άλλες πηγές ενέργειας. Επιπροσθέτως θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στον έλεγχο των εκπομπών πτητικών ενώσεων, όπως επίσης και στον έλεγχο της διάβρωσης των σωληνώσεων και των εναλλακτών θερμότητας. Ανάλογα με τη μέθοδο μεταφοράς θερμότητας στο στράγγισμα, καθώς και την μεθοδολογία διαχείρισης του παραγόμενου ατμού γίνεται ο βασικός διαχωρισμός μεταξύ των συστημάτων εξάτμισης που διατίθενται στο εμπόριο. Μια μέθοδος μεταφοράς θερμότητας αποτελεί η απευθείας επαφή μεταξύ στραγγίσματος και θερμών αερίων. Θερμότητα στο στράγγισμα μπορεί να μεταφερθεί είτε άμεσα είτε έμμεσα διαμέσου των τοιχωμάτων των εναλλακτών θερμότητας. Σημαντική παράμετρο κατά την επιλογή της μεθόδου για τη μεταφορά θερμότητας αποτελεί η ελαχιστοποίηση των παρενεργειών που προκαλούνται από την απόθεση στερεών στο σύστημα κατά την διαδικασία της εξάτμισης γεγονός που έχει σημαντική επίπτωση στην αποδοτικότητα της μεθόδου.

Στην περίπτωση στερεών επιφανειών εναλλακτών θερμότητας, όπως είναι οι σωληνώσεις, επικαθίσεις στερεών μπορούν σταδιακά να μειώσουν την απόδοση της μεταφοράς ενέργειας. Απαραίτητος σε αυτήν την περίπτωση είναι ο καθαρισμός για την συνέχιση της αποδοτικής λειτουργίας του συστήματος. Στα περισσότερα συστήματα εξάτμισης το νερό εξατμίζεται κατά την απευθείας τροφοδοσία και επαφή του καυσίμου αερίου με το στράγγισμα.

Περιορισμοί στη χρήση

Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εφαρμοσιμότητα του συστήματος εξάτμισης ως μεθόδου επεξεργασίας στραγγισμάτων, είναι μεταξύ άλλων η ποιότητα και ποσότητα του στραγγίσματος καθώς και η διαθεσιμότητα του βιοαερίου ως καυσίμου.

Απόδοση

Η απόδοση της μεθόδου της εξάτμισης εκφρασμένη σε ποσοστά απομάκρυνσης κρίσιμων ρύπων από το στράγγισμα, εκτιμάται σε :

Απομάκρυνση COD	: 87-97%
Απομάκρυνση $\text{NH}_4\text{-N}$	: 5-15%
Απομάκρυνση μετάλλων	: 80-99%
Απομάκρυνση BOD5	: >75%

Στον ακόλουθο πίνακα (5) φαίνονται τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της εξάτμισης ως μεθόδου επεξεργασίας στραγγισμάτων :

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Μικρός βαθμός ευαισθησίας σε απότομες ή βαθμιαίες μεταβολές στις συνθήκες λειτουργίας (ποιότητα ή ποσότητα του στραγγίσματος)	Υψηλό επενδυτικό κόστος
Λιγότερο από 3% του όγκου του εισερχόμενου Στραγγίσματος παραμένει ως υπόλειμμα της διεργασίας	Σε κάποιες περιπτώσεις δημιουργία οσμών
Μικρές απαιτήσεις σε συντήρηση	Απαίτηση προεπεξεργασίας στραγγιδίων
Απλή σχετικά τεχνολογία των συστημάτων εξάτμισης	
Χαμηλό κόστος λειτουργίας	
Αυτόματη λειτουργία	

Πίνακας 5 :Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της εξάτμισης

2.2.4 Χημική Οξείδωση

Αντικειμενικός σκοπός της χημικής οξείδωσης είναι η μείωση του ρυπαντικού φορτίου ενός αποβλήτου με την προσθήκη οξειδωτικού μέσου για την χημική μετατροπή συστατικών του αποβλήτου. Η χημική οξείδωση των αποβλήτων είναι δοκιμασμένη τεχνολογία ικανή για την καταστροφή μερίδας οργανικών μορίων, συμπεριλαμβανομένων χλωριωμένων πτητικών υδρογονανθράκων (VOC), μερκαπτανών, φαινολών, καθώς και ανοργάνων, όπως κυανίδια. Τα συνηθέστερα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία μη οικιακών αποβλήτων είναι: το όζον, το H_2O_2 και τα χλωριώδη άλατα ή οξέα. Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) συνήθως προστίθεται μαζί με όζον και/ή υπεροξείδιο του υδρογόνου για να επιταχυνθεί η οξείδωση των χλωριωμένων πτητικών υδρογονανθράκων (VOC).

Οι αντιδράσεις της οξείδωσης και της αναγωγής πραγματοποιούνται ταυτόχρονα για να αποτελέσουν μία συνολική αντίδραση redox. Κατά τη χημική οξείδωση προστίθεται ένα μέσο για την οξείδωση συγκεκριμένων συστατικών του αποβλήτου. Τα συστατικά αυτά λειτουργούν σαν αναγωγικά μέσα. Τα οξειδωτικά μέσα δεν δρουν εντοπισμένα για κάποιες συγκεκριμένες χημικές ενώσεις διότι οξειδώνουν οποιαδήποτε χημική ένωση που περιέχεται στα απόβλητα. Για τον λόγο αυτό, η χημική οξείδωση είναι περισσότερο συμφέρουσα όταν οι λοιπές οργανικές

ενώσεις που περιέχονται στο απόβλητο (εκτός εκείνων που επιθυμούμε να αποικοδομήσουμε), βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Δηλαδή για την βιολογική οξείδωση των εύκολα βιοδιασπώμενων οργανικών ενώσεων θα πρέπει να προηγείται βαθμίδα βιολογικού καθαρισμού. Για παράδειγμα, κατά την οξείδωση των κυανιδίων η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων άλλων οργανικών μορίων θα απαιτούσε τη χρήση επιπλέον ποσοτήτων οξειδωτικού μέσου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αντίδραση μεταξύ κάποιων οξειδωτικών μέσων και οργανικών ενώσεων μπορεί αντί σε καταστροφή της οργανικής ένωσης να καταλήξει σε αντικατάσταση και παραγωγή μιας τοξικότερης από την αρχική ένωση.

Διαδικασία οξείδωσης

Η χημική οξείδωση πραγματοποιείται σε δεξαμενές πλήρους ανάμιξης ή σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής. Το μολυσμένο νερό εισέρχεται από την μία πλευρά της δεξαμενής και το επεξεργασμένο από την άλλη. Το οξειδωτικό μέσο είτε εισρέει στο ρεύμα του μολυσμένου νερό πριν αυτό μπει στη δεξαμενή ανάδευσης, είτε δοσολογείται απευθείας στην δεξαμενή. Η ανάμιξη του νερού με το οξειδωτικό μέσο στην δεξαμενή πρέπει να είναι πλήρης. Αυτό εξασφαλίζεται με μηχανική ανάδευση, πτώση πίεσης, ή δημιουργία φυσαλίδων μέσα στη δεξαμενή. Η πλήρης ανάδευση εμποδίζει τη δημιουργία “ουδετέρων ζωνών” μέσα στη δεξαμενή και είναι απαραίτητη για την επίτευξη επαρκούς επαφής των μολυσμένων ουσιών με το οξειδωτικό μέσο στον λιγότερο δυνατό χρόνο, με συνέπεια την μείωση της απαιτούμενης χημικής δοσολογίας για την επίτευξη ορισμένης συγκέντρωσης μολυσμένων ουσιών στην έξοδο της βαθμίδας επεξεργασίας.

Το όζον (O_3) παράγεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για την διάσπαση του μορίου σε δύο ρίζες οξυγόνου, οι οποίες άμεσα ενώνονται με άλλα μόρια οξυγόνου για να σχηματίσουν μόρια όζοντος (O_3). Το όζον προστίθεται στο υγρό απόβλητο σε αέρια μορφή, είτε μέσω διαχυτών στην βάση της δεξαμενής, είτε με απευθείας εισαγωγή του όζοντος στη δεξαμενή λόγω δημιουργούμενης διαφοράς πίεσης. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και η υπεριώδης ακτινοβολία συνήθως χρησιμοποιούνται μαζί. Το H_2O_2 βρίσκεται συνήθως σε μορφή διαλύματος 35-50%. Η υψηλή διαλυτότητα του H_2O_2 στο νερό καθιστά περιττή την ύπαρξη μηχανισμού ανάδευσης, πράγμα που μειώνει τον αριθμό κινητών μερών στο σύστημα. Οι διαστάσεις της μονάδας συνδυασμένου συστήματος οξείδωσης $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ μπορεί να μεταβληθούν σημαντικά με τη χρήση λαμπών υπεριώδους ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας.

Το χλώριο (Cl_2) είναι ένα συμπτυκνόμενο αέριο που υπό πίεση υγροποιείται εύκολα. Υγρό χλώριο υπάρχει στο εμπόριο σε υγρή μορφή σε φιάλες καθώς επίσης και σε στερεή μορφή όπως για παράδειγμα ως υποχλωριώδες ασβέστιο [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$]. Για εφαρμογές στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, το υγρό χλώριο αρχικά εξατμίζεται και κατόπιν αναμιγνύεται με νερό και δημιουργείται έτσι ένα διάλυμα το οποίο τροφοδοτείται τελικά στο υγρό απόβλητο. Το στερεό υποχλωριώδες ασβέστιο διαλύεται επίσης στο νερό πριν την τροφοδοσία του στο απόβλητο.

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	ΤΡΟΠΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
Όζον (O_3)	Από το ατμοσφαιρικό O_2 με χρήση ηλεκτρ. ενέργειας	Προσθήκη στο υγρό απόβλητο σε αέρια μορφή
Υπεροξείδιο Υδρογόνου (H_2O_2)	Διάλυμα 35 –50%	Μαζί με υπεριώδη ακτινοβολία UV από λάμπες υψηλής ενέργειας
Χλώριο (Cl)	Σε υγρή μορφή σε φιάλες Σε στερεή μορφή $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	Εξάτμιση, ανάμιξη με νερό και τροφοδοσία στο υγρό απόβλητο

Πίνακας 6 : Παρασκευή και εφαρμογή οξειδωτικών μέσων

Η χημική οξείδωση δεν επαρκεί ως αποκλειστική μέθοδος επεξεργασίας στραγγισμάτων. Κατά συνέπεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε μονάδα συνδυασμένης επεξεργασίας στραγγισμάτων.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Απομάκρυνση χρώματος από το επεξεργασμένο στράγγισμα με χρήση όζοντος	Υψηλό κόστος εγκατάστασης (π.χ. παραγωγή όζοντος) και λειτουργικό κόστος (χρήση χημικών οξειδωτικών)
Επιτυγχάνεται απολύμανση των επεξεργασμένων στραγγισμάτων	Απαραίτητη η ρύθμιση του pH
Μετατροπή μη βιολογικά διασπάσιμων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες βιολογικά διασπάσιμες.	Συμφέρουσα μόνο σε συνδυασμό με βιολογική επεξεργασία. Ασύμφορη ως μοναδική μέθοδος επεξεργασίας στραγγίσματος
Ικανή μέθοδος για την απομάκρυνση της αμμωνίας	

Πίνακας 7: Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της Χημικής Οξείδωσης

2.2.5. Επεξεργασία με Μεμβράνες

Ο διαχωρισμός με μεμβράνες είναι μια καλά δοκιμασμένη τεχνολογία στη βιομηχανία. Η μέθοδος της αντίστροφης όσμωσης για παράδειγμα εφαρμόζεται στην παραγωγή υψηλής ποιότητας καθαρού νερού για ειδικές εφαρμογές ακόμα και για χρήση ως πόσιμου.

Ο όρος μεμβράνη συνήθως αναφέρεται σε ένα είδους "εμπόδιο" στη ροή, το οποίο επιτρέπει το πέρασμα του νερού, ιόντων ή μικρών μορίων (ημιπερατές μεμβράνες). Βέβαια, οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες δεν λειτουργούν κατά τον τρόπο των συνηθισμένων διαδικασιών φίλτρανσης. Στις περισσότερες εφαρμογές το ρυπασμένο νερό ρέει παράλληλα προς τη μεμβράνη και η μεταφορά του διαλύτη (νερού ή άλλων διαλυτικών μέσων) πραγματοποιείται κάθετα προς το επίπεδο της μεμβράνης. Το προς καθαρισμό υγρό απόβλητο ρέει παράλληλα προς την μεμβράνη, η οποία επιτρέπει ανάλογα με το πορώδες της την δίοδο στο διαλυτικό μέσο και σε ορισμένου μεγέθους ή χαρακτηριστικών ουσίες που περιέχονται σε αυτό (διήθημα). Το υπόλοιπο ποσοστό του υγρού της τροφοδοσίας, που δεν διαπερνά την μεμβράνη συνεχίζει την ροή παράλληλα με αυτήν και έχει κατά συνέπεια αυξημένη περιεκτικότητα σε ουσίες οι οποίες λόγω μεγέθους δε μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη (συμπύκνωμα). Κατά την επιλογή μιας συγκεκριμένης μεθόδου διαχωρισμού με μεμβράνη θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

1. Η **Αντίστροφη όσμωση** χρησιμοποιείται συνήθως για τον διαχωρισμό του νερού από ένα ρεύμα τροφοδοσίας πλούσιο σε ανόργανα ιόντα. Η καθαρότητα του νερού που προκύπτει είναι σχετικά υψηλή και το νερό είναι γενικά κατάλληλο για ανακύκλωση. Η ανώτατη τιμή συγκέντρωσης αλάτων στο ρεύμα του συμπυκνώματος είναι συνήθως περίπου 100.000 mg/l και όχι υψηλότερη λόγω του περιοριστικού παράγοντα της οσμωτικής πίεσης.

2. Η **Hyperfiltration** διαχωρίζει ιοντικά ή οργανικά συστατικά του νερού περιορίζοντας το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης μέσω των οποίων μπορεί να διέλθει ένας ρυπαντής. Συνήθως χρησιμοποιείται για να απομακρύνει ρυπαντικές ουσίες μοριακού βάρους 100 έως 500 από το νερό.

3. Η υπερδιήθηση (**Ultrafiltration**) αρχικά χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό οργανικών συστατικών από το νερό ανάλογα με το μέγεθός (μοριακό βάρος) των μορίων τους. Οι μεμβράνες που παρασκευάζονται έχουν την ιδιότητα να κατακρατούν ρυπαντικές ουσίες με μοριακά βάρη μεταξύ 500 και 1.000.000

4. Η **Ηλεκτροδιάλυση** χρησιμοποιείται για την κατακράτηση ιοντικών ουσιών από το νερό. Κατά την διεργασία αυτή διαχωρισμού παράγεται μέσης ποιότητας καθαρό νερό (π.χ. μερικών εκατοντάδων ($\times 100$)mg/l αλάτων) και ένα ρεύμα συμπυκνώματος που περιέχει μέχρι 20% άλατα. Στον Πίνακα 8 περιέχονται συγκεντρωμένα χαρακτηριστικά των λυμάτων και αντίστοιχη η καταλληλότητα ή μη των διαφόρων μεθόδων διαχωρισμού με μεμβράνη για τα συγκεκριμένα αυτά λύματα :

Διεργασία	Ωθούσα δύναμη	Συστατικά απομάκρυνσης από την τροφοδοσία	Συστατικά παραμένοντα στο διήθημα	Πιθανό μέγεθος περατών σωματιδίων A°
Αντιστροφή όσμωση	Πίεση ~ 40 atm	Νερό χωρίς διαλυμένα & αδιάλυτα ανόργανα & οργανικά συστατικά	Λίγα ανόργανα BO_3, NO_3 Ουρία & μικρού MB οργανικά συστατικά	4 - 300
Υπερδιήθηση (ULTRAFILTRATION, HYPERFILTRATION)	Πίεση συνήθως κάτω των 10 atm	Νερό χωρίς διαλυμένα & Αδιάλυτα τα οργανικά συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους οργανικά	Όλο το αλάτι & μικρού MB Οργανικά	10 – 1000
Ηλεκτροδιάλυση (ELECTRODIALYSIS)	Ηλεκτρικό	Διαλυμένα ανόργανα ιόντα	Λίγο αλάτι, όλα τα οργανικά μαζί με μικρόβια και βακτήρια	4 – 300
TRANSPORT DEPLETION	Ηλεκτρικό	Διαλυμένα ανόργανα ιόντα	Περισσότερα άλατα, όλα τα οργανικά, μικρόβια και	10 – 1000

Πίνακας 8 : Ταξινόμηση διεργασιών με μεμβράνες

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Σταθερά υψηλή ποιότητα εκροής	Υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργικό κόστος (κυρίως για την αντικατάσταση των μεμβρανών)
Αποδοτικότητα σε υψηλά φορτία	
Αυτοματοποιημένη λειτουργία	
Εξάλειψη προβλημάτων	
Μικρή έκταση	

Πίνακας 9: Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της επεξεργασίας με μεμβράνες

2.2.5.1 Αντίστροφη Όσμωση

Με την μέθοδο απομακρύνονται αιωρούμενα στερεά και κolloειδή και μειώνονται σημαντικά COD και BOD5. Διαλυμένες ουσίες του στραγγίσματος συγκεντρώνονται και απομακρύνονται με το συμπύκνωμα. Για το συμπύκνωμα απαιτείται επιπλέον επεξεργασία. Απομακρύνεται το 40% του νερού περίπου. Θεωρείται καλή ποιοτικά μέθοδος επεξεργασίας αλλά απαιτείται προσεκτικός χειρισμός για αύξηση του χρόνου ζωής των μεμβρανών. Η

αντίστροφη όσμωση είναι χρήσιμη ως κύρια μέθοδος επεξεργασίας στραγγίσματος, (ιδιαίτερα ώριμου στραγγίσματος). Η επεξεργασία στραγγίσματος με τη μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης απαιτεί τη χρήση υψηλής αντοχής μεμβρανών σε σχέση με εκείνες που χρησιμοποιούνται για την αφαλάτωση του νερού. Πολύ συχνά αντιμετωπίζονται προβλήματα αποθέσεων, μπλοκαρίσματος και σαπίσματος των μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης.

Ζητούμενα κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου επεξεργασίας είναι :

- Η υψηλή απόδοση της μονάδας
- Χαμηλή κατανάλωση σε ενέργεια
- Ελάχιστο κόστος λειτουργίας
- Απλή χρήση
- Κατά το δυνατό αυτόνομη λειτουργία

Αρχή λειτουργίας

Τα διαλελυμένα άλατα σε ένα υγρό μέσο, αυξάνουν την οσμωτική πίεση του διαλύματος. Εάν αυτό το πυκνό διάλυμα έρθει σε επαφή διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης με καθαρό νερό, τότε η διαφορά της οσμωτικής πίεσης ΔΠ προκαλεί ροή με κατεύθυνση από το διαλυτικό μέσο (νερό) προς την περιοχή υψηλότερης οσμωτικής πίεσης έως ότου επέλθει ισορροπία. Η ιδιαιτερότητα μιας ημιπερατής μεμβράνης έγκειται στο γεγονός ότι είναι διαπερατή μόνο για το διαλυτικό μέσο, αλλά όχι για τις διαλυμένες ουσίες. Η τεχνολογία της Αντίστροφης Όσμωσης εκμεταλλεύεται αυτή την ιδιότητα της μεμβράνης ασκώντας εξωτερική πίεση Δp στο προς καθαρισμό διάλυμα (Στραγγίσματα χωματερών ή άλλα μέσα) ώστε το καθαρό νερό («Διήθημα») να διέλθει της Μεμβράνης.

Οι δύο **βασικοί στόχοι** μιας διεργασίας διαχωρισμού με μεμβράνη είναι:

- Καλή ποιότητα διηθήματος, η οποία περιγράφεται από την αγωγιμότητα στο διήθημα
- Ικανοποιητικός βαθμός απόδοσης

Για την αποφυγή συχνού μπλοκαρίσματος του μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης απαιτείται συνήθως ένα στάδιο προεπεξεργασίας πρώτα, ως πρώτο στάδιο φίλτρανσης, για τον διαχωρισμό αιωρούμενων στερεών που περιέχονται στο στράγγισμα. Το πρώτο αυτό στάδιο μπορεί να είναι :

- Μικροφίλτρανση
- Φίλτρα υπερδιήθησης
- Αμμόφιλτρα

ή και ένας συνδυασμός των παραπάνω, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του στραγγίσματος (αιωρούμενα που περιέχονται στο στράγγισμα).

Σε επόμενο στάδιο το pH του στραγγίσματος θα πρέπει να διορθωθεί και να βρίσκεται σε μια περιοχή μεταξύ 6 – 6,5. Για την μείωση αυτή του pH (συνήθεις τιμές pH ώριμου στραγγίσματος: 8 – 8,3), απαιτείται η τροφοδοσία H_2SO_4 . Η διόρθωση της τιμής του pH είναι απαραίτητη ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία αδιάλυτου CaCO_3 επάνω στις μεμβράνες γεγονός που οδηγεί στο μπλοκάρισμά τους και την υποχρεωτική διακοπή της διεργασίας και συμβάλει μακροπρόθεσμα στην μείωση του συνολικού χρόνου ζωής των μεμβρανών. Στο επόμενο στάδιο προστίθενται χημικά στο προεπεξεργασμένο στράγγισμα με τη χρήση δοσομετρικών αντλιών, για την καλή

λειτουργία της μονάδας (διατήρηση χαμηλής πίεσης στις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης) και την προστασία των μεμβρανών.

Χημικά που χρησιμοποιούνται γι' αυτόν τον σκοπό:

- Αντιδιαβρωτικό διάλυμα για την παρεμπόδιση δημιουργίας επικαθίσεων στερεών στις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης γεγονός που οδηγεί σε υψηλή πίεση λειτουργίας της μονάδας.
- Βακτηριδιοκτόνο διάλυμα για την εξολόθρευση βακτηριδίων που καταστρέφουν τις μεμβράνες.

Το κύριο τμήμα της μονάδας αποτελείται από αντλία υψηλής πίεσης (μέχρι και 60 bar), σύστημα σωληνώσεων, modules αντίστροφης όσμωσης και δοχεία συγκέντρωσης για το συμπύκνωμα, τα χημικά και τα διαλύματα καθαρισμού. Για να επιτευχθεί υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης (98-99%) διαλυμένων ρυπαντών στο στράγγισμα, στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται και δεύτερη βαθμίδα αντίστροφης όσμωσης για την επεξεργασία του διηθήματος που προκύπτει από την πρώτη βαθμίδα.

Περιοριστικοί παράγοντες χρήσης

Η απόδοση της μονάδας εξαρτάται πρώτιστα από την εφαρμοζόμενη πίεση στις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης, την θερμοκρασία του στραγγίσματος, την συγκέντρωση των ρύπων (ηλεκτρ. αγωγιμότητα) και τον παράγοντα συμπύκνωσης.

Περιοριστικοί παράγοντες που προκαλούν καταστροφή, έμφραξη και γενικά μειώνουν την απόδοση της μονάδας αντίστροφης όσμωσης είναι οι ακόλουθοι :

Καταστροφή	Έμφραξη	Επικαθίσεις	Μείωση Απόδοσης
Οξέα, αλκάλια,	Οξείδια μετάλλων	CaSO_4	Οσμωτική πίεση
Ελεύθερο	Κολλοειδή	CaCO_3	Ιξώδες
Ελεύθερο	Βιολογικές	CaF , BaSO_4 ,	
Οργανικοί		SrSO_4 , SiO_2	
Βακτήρια		$\text{Mg}(\text{OH})_2$	

Πίνακας 10 : Περιοριστικοί παράγοντες για την αντίστροφη όσμωση

Απόδοση

Η απόδοση της μεθόδου που αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης ρύπων από το στράγγισμα, είναι ιδιαίτερα υψηλή (ως σύνολο και στις δύο βαθμίδες λειτουργίας) :

Απομάκρυνση COD	: ~ 99%
Απομάκρυνση BOD_5	: ~ 98%
Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	: ~ 95%
NH_4 Απομάκρυνση	: ~ 97 %

2.3 Βιολογικές Διεργασίες

Βιολογική επεξεργασία σημαίνει αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο στράγγισμα μέσω της δράσης των μικροοργανισμών. Οι βιολογικές διεργασίες αποδόμησης (διάσπασης) των οργανικών ενώσεων αλλάζουν την μοριακή δομή των μεγάλων οργανικών μορίων που περιέχονται στο στράγγισμα και τις μετατρέπει σε απλούστερες. Η συνολική αυτή διαδικασία οδηγεί σε τελικά προϊόντα αποτελούμενα από απλές ανόργανες ενώσεις και ονομάζεται mineralization. Μια σειρά παραγόντων επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες.

Αυτοί οι παράγοντες είναι :

- Οι πηγές ενέργειας και τροφής των μικροοργανισμών,
- Η δράση των ενζύμων,
- Το δυναμικό βιοδιάσπασης και η τοξικότητα των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο στράγγισμα.

Η βιολογική διεργασία έχει ως σκοπό να δημιουργήσει και να διατηρήσει τις κατάλληλες συνθήκες δηλαδή τον κατάλληλο βιολογικό πληθυσμό (γνωστό και ως βιομάζα), ο οποίος θα μεταβολίσει το στράγγισμα. Μια σειρά παραμέτρων έχουν επίδραση στον ρυθμό μεταβολισμού και κατά συνέπεια στον ρυθμό της διεργασίας βιολογικής αποδόμησης. Με την παρακολούθηση και ανάλυση αυτών των παραμέτρων εξασφαλίζεται η διατήρηση των επιθυμητών συνθηκών για την ανάπτυξη και συντήρηση της βιομάζας.

Κατά την τυπική μέθοδο επεξεργασίας στραγγίσματος με βιολογικό τρόπο οδηγείται το στράγγισμα μέσω ενός *βιοαντιδραστήρα* στον οποίο περιέχεται αιωρούμενη ή σταθεροποιημένη βιομάζα. Η ροή στον βιοαντιδραστήρα μπορεί να είναι συνεχής ή όχι και το σύστημα λειτουργίας της μπορεί να είναι **αερόβιο** ή **αναερόβιο**. Στα αερόβια συστήματα, το οξυγόνο παρέχεται είτε μέσω επιφανειακού αερισμού, είτε μέσω διάχυσης. Συνήθως το στράγγισμα περνά και από ένα στάδιο προεπεξεργασίας προτού περάσει στην βιολογική επεξεργασία. Η προεπεξεργασία μπορεί να χωριστεί σε πολλά στάδια ανάλογα με το είδος του στραγγίσματος.

Μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας, το στράγγισμα ρέει στον βιοαντιδραστήρα όπου διαλυμένες οργανικές ουσίες μεταβολίζονται από τη βιομάζα. Έτσι αφενός αναπτύσσεται η βιομάζα και αφετέρου διασπώνται (μεταβολίζονται) οι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις. Δηλαδή ένα μέρος των «επεξεργασμένων» οργανικών ενώσεων συνθέτουν κύτταρα της βιομάζας και ένα άλλο μέρος οξειδώνεται και έτσι παράλληλα παράγεται ενέργεια.

Σε γενικές γραμμές οι βιολογικές μέθοδοι δεν μπορούν να εφαρμοσθούν για την επεξεργασία του στραγγίσματος σε περιοχές όπου η μέση θερμοκρασία δεν υπερβαίνει τους 10 °C κατά τη διάρκεια του χρόνου. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών δεν είναι αρκετός ώστε οι διεργασίες βιολογικής διάσπασης των οργανικών ενώσεων να φέρουν το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Μια πλήρης βιολογική μονάδα επεξεργασίας ως μέθοδος καθαρισμού έχει το ίδιο λειτουργικό κόστος με χημική επεξεργασία (καθίζηση) που λειτουργεί όλον τον χρόνο (κατανάλωση χημικών μέσων κροκίδωσης και καθίζησης) και δίνει επίσης καλύτερα αποτελέσματα.

Μέθοδος Καθαρισμού	Μείωση (%)		
	BOD mg O ₂ /l	Αιωρούμενα Στερεά	Παθογόνοι μικροοργανισμοί
1. Λεπτό Κόσκινο	5-10	5-20	10-20
2. Χλωρίωση ανεπεξέργαστου λύματος ή λύματος μετά την καθίζηση	15-30	-	90-95
3. Δεξαμενή καθίζησης	25-40	40-70	25-75
4. Δεξαμενή κροκίδωσης	40-50	50-70	-
5. Δεξαμενή χημικής καθίζησης	50-85	70-90	40-80
6. Πύργος οξείδωσης υψηλής φόρτισης	65-90	65-92	70-90
7. Πύργος οξείδωσης χαμηλής φόρτισης	80-95	70-92	90-95
8. Αεριζόμενη δεξαμενή υψηλής φόρτισης	75-90	80	70-90
9. Αεριζόμενη δεξαμενή χαμηλής φόρτισης	85-95	85-95	90-98
10. Φίλτραση εδάφους	90-95	85-95	95-98
11. Χλωρίωση βιολογικά καθαρισμένου λύματος	-	-	98-99

Πίνακας 11 : Σύγκριση βιολογικών, χημικών και μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας

Οι άμεσα ή έμμεσα μηχανικά ελεγχόμενοι παράγοντες που επηρεάζουν την βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων :

- Δέκτες ηλεκτρονίων
- Υγρασία
- Θερμοκρασία
- pH
- Σύνολο διαλυμένων στερεών ουσιών
- Επάρκεια σε θρεπτικές ουσίες
- Σχεδιασμός του αντιδραστήρα
- Εναλλακτική πηγή άνθρακα

2.3.1 Αερόβια Επεξεργασία Στραγγίσματος

Αποτελεί μια σχετικά ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την επεξεργασία των στραγγισμάτων. Σε γενικές γραμμές είναι η πιο κατάλληλη για στραγγίσματα που προέρχονται από πρόσφατες αποθέσεις απορριμμάτων και που περιέχουν κύρια οργανικές ενώσεις όπως

πτητικά λιπαρά οξέα. Η αερόβια επεξεργασία απομακρύνει κυρίως το μεγαλύτερο μέρος του BOD₅, μέρος του COD και κάποια περιεχόμενα θρεπτικά του στραγγίσματος. Επίσης μετατρέπει μέρος του TKN σε NO_3 λόγω νιτροποίησης. Οι συνηθέστερες μέθοδοι αερόβιας επεξεργασίας στραγγίσματος περιλαμβάνουν :

- Δεξαμενές οξείδωσης
- Λίμνες αερισμού
- SBR
- Σύστημα ενεργού ιλύος
- Βιολογικά φίλτρα
- Βιόδισκοι

Σε ολοκληρωμένα συστήματα καθαρισμού στραγγισμάτων η βιολογική βαθμίδα αποτελεί την κύρια μέθοδο επεξεργασίας. Στο τελικό τους στάδιο περιλαμβάνονται μια σειρά από διεργασίες που έχουν ως σκοπό την απομάκρυνση-δέσμευση χρωστικών ουσιών, αιωρούμενων στερεών, βαρέων μετάλλων καθώς και του υπολοίπου μη βιοδιασπάσιμου COD.

Τέτοιες διεργασίες μεταξύ άλλων μπορεί να είναι :

- Οξείδωση με όζον
- Φίλτρωση σε αμμόφιλτρο
- Κροκίδωση

2.3.1.1 Αεριζόμενες δεξαμενές – λίμνες

Στις περιπτώσεις όπου η ποσότητα του παραγόμενου στραγγίσματος είναι σχετικά χαμηλή, οι λίμνες (δεξαμενές) αερισμού αποτελούν μία αποδοτική μέθοδο για την επεξεργασία του στραγγίσματος. Η βασική ιδέα είναι ότι ο χρόνος της υδραυλικής παραμονής του στραγγίσματος στη δεξαμενή είναι αρκετός ώστε να επιτρέπει την ανάπτυξη ικανοποιητικού αριθμού βακτηρίων με τέτοιον τρόπο ώστε το ισοζύγιο των βακτηρίων που δημιουργούνται μέσα στη δεξαμενή με εκείνα που απομακρύνονται από το σύστημα να βρίσκεται σε ισορροπία. Η διεργασία του αερισμού σε λίμνες (δεξαμενές) γίνεται με χρήση κατάλληλων συσκευών, οι οποίες επιταχύνουν την διαδικασία βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης και οι οποίες καλύπτουν όλον τον όγκο της δεξαμενής. Αυτό επιτυγχάνεται με συνεχή ανάδευση του στραγγίσματος με μέσα όπως είναι οι επιφανειακοί αεριστήρες ή οι αντλίες αέρα (συμπιεστές). Με τον κατάλληλο αερισμό θα πρέπει να εμποδίζεται η δημιουργία περιοχών με επικρατούσες αναερόβιες συνθήκες και παράλληλα να διευκολύνεται η διάλυση ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο στραγγίσμα. Οι διεργασίες αποδόμησης της οργανικής ύλης λαμβάνουν χώρα αερόβια λόγω της παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου και είναι για τον λόγο αυτόν ταχύτερες από τις αντίστοιχες αναερόβιες.

Περιορισμοί στη χρήση

Η μέθοδος των αεριζόμενων δεξαμενών δεν ενδείκνυται για την επεξεργασία των στραγγισμάτων σε περιπτώσεις υψηλού οργανικού τους φορτίου και σύντομων χρόνων παραμονής στο σύστημα, χωρίς την προσθήκη θρεπτικών ουσιών. Γενικότερα και ανάλογα με την *σύσταση του στραγγίσματος*, οι αεριζόμενες δεξαμενές

μπορεί να επαρκούν ή μη για τον καθαρισμό του στραγγίσματος. Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόφαση για την καταλληλότητα και επάρκεια ή μη της μεθόδου επεξεργασίας στραγγισμάτων είναι μεταξύ άλλων :

- Το pH του στραγγίσματος (θα πρέπει να κυμαίνεται στην ουδέτερη περιοχή)
- Αναλογία BOD5 / N / P (ιδανική: 100/5/1)
- Αναλογία COD / BOD5 (ιδανική: 1,5 – 2)
- Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο στράγγισμα (το άθροισμα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πρέπει να είναι $< 10 \text{ mg/l}$)
- Η συγκέντρωση τοξικών οργανικών ή ανόργανων ουσιών στο στράγγισμα

Εάν το στράγγισμα δεν πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις, τότε υπάρχει η δυνατότητα διόρθωσης κάποιων χαρακτηριστικών :

- Διόρθωση του pH του συστήματος με προσθήκη θεικού οξέος (H_2SO_4) ή καυστικής σόδας (NaOH) ανάλογα με την αρχική του τιμή
- Διόρθωση της αναλογίας BOD5 / N / P με προσθήκη φωσφόρου (θρεπτικών) σε υγρή ή στερεή μορφή και με την κατάλληλη ανάδευση (σε μεγαλύτερες μονάδες συνιστάται η εγκατάσταση συστήματος τροφοδοσίας θρεπτικών μέσω δοσομετρικής αντλίας).

Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δεν πληρούνται οι προαναφερθείσες προϋποθέσεις και υπάρχει μεγάλη απόκλιση από το ιδανικό, δεν συμφέρει η προσθήκη χημικών (υψηλό κόστος λειτουργίας), οπότε θα πρέπει να υπάρξει προεπεξεργασία του στραγγίσματος και πιθανά ακόμη και επεξεργασία του προϊόντος της αερόβιας δεξαμενής. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνιστάται λοιπόν συνδυασμένη επεξεργασία, όπου εφαρμόζονται διαφορετικές μέθοδοι καθαρισμού στη σειρά για την συνολική αποδοτική επεξεργασία του στραγγίσματος.

Απόδοση

Εάν οι παραπάνω αναφερθέντες παράγοντες είναι ιδανικοί, τότε η απόδοση της μεθόδου μπορεί να είναι αρκετά υψηλή ανάλογα πάντα με την οργανική φόρτιση στην είσοδο ($\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$) και τον χρόνο παραμονής του στραγγίσματος (days) στο σύστημα:

Απομάκρυνση COD	: 90 - 97%
Απομάκρυνση BOD5	: ~ 98%
Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	: ~ 95% (μέσος όρος του ποσοστού απομάκρυνσης διαφόρων βαρέων μετάλλων)
NH_4 Απομάκρυνση	: ~ 75 % (ανάλογα με την ηλικία της λάσπης)

Η μέθοδος αερισμού σε λίμνη ή δεξαμενή σύμφωνα με τα προαναφερθέντα έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (πίνακας 12)

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Απλό σύστημα επεξεργασίας στραγγισμάτων	Δεν είναι πάντα επαρκής ως μόνη μέθοδος για την επεξεργασία του στραγγίσματος
Χαμηλό επενδυτικό κόστος, κόστος συντήρησης και κόστος λειτουργίας	Συνήθως καταλληλότερο για την επεξεργασία φρέσκων
Κατάλληλο για απονιτροποίηση και απομάκρυνση φωσφορικών	Μπορεί να απαιτείται προσθήκη θρεπτικών και χημικών

Πίνακας 12: Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα των Αεριζόμενων δεξαμενών – λιμνών

2.3.1.2 Σύστημα ενεργού ιλύος

Η ουσιαστική διαφορά από τις αεριζόμενες δεξαμενές είναι ότι διαθέτει σύστημα ανακυκλοφορίας της λάσπης. Ο χρόνος παραμονής μπορεί να είναι λιγότερος από αυτόν που απαιτείται για την αποδοτική λειτουργία των αεριζόμενων δεξαμενών εφόσον η περιεκτικότητα σε λάσπη μπορεί να ελέγχεται με προσοχή μέσω του υπάρχοντος συστήματος ανακυκλοφορίας. Κατά μέσον όρο υπολογίζεται ίσος με 3-5 φορές τον χρόνο παραμονής στις απλές δεξαμενές αερισμού.

Γι' αυτόν τον λόγο απαιτείται επιπλέον η εγκατάσταση μιας δεξαμενής τελικής καθίζησης (SS) η οποία επιτρέπει την απομάκρυνση και επανακυκλοφορία της λάσπης στο σύστημα.

Απόδοση

Σε κανονικής κλίμακας μονάδα επεξεργασίας στραγγισμάτων με ενεργό ιλύ μετρήθηκαν τα παρακάτω στοιχεία :

Για φόρτιση *χώρου* συστήματος ενεργού ιλύος

$$\text{BOD loading} = 0.57 \text{ kgBOD}_5/\text{m}^3 \cdot \text{day}$$

και λόγο τροφής προς μικροοργανισμούς

$$F/M = 0.05 \text{ kg BOD}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{day}$$

μετρήθηκε ποσοστό απομάκρυνσης ρύπων :

Απομάκρυνση COD : 95%

Απομάκρυνση BOD_5 : 97%

2.3.1.3 Βιολογικό Φίλτρο

Το φίλτρο αυτό αποτελείται από κλίνη χονδρού πληρωτικού υλικού (π.χ. χαλίκια,

τεμάχια από συνθετικό υλικό κλπ) το οποίο βρίσκεται μέσα σε ψηλή δεξαμενή ύψους αρκετών μέτρων, εντός της οποίας ρέει το στράγγισμα με καθοδική ροή. Κατά το πέρασμα του στραγγίσματος μέσα από το φίλτρο, το πληρωτικό υλικό ποτέ δεν είναι πλήρως βυθισμένο στο υγρό με συνέπεια την ελεύθερη διέλευση του αέρα μέσα από τα κενά του και την διατήρηση αερόβιων συνθηκών σε αυτό. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται πάνω στο πληρωτικό υλικό όπου και λαμβάνει χώρα η βιολογική δραστηριότητα μεταβολισμού του στραγγίσματος, το οποίο εξέρχεται από τον πυθμένα του φίλτρου επεξεργασμένο.

Απόδοση

Σε διάταξη επεξεργασίας στραγγίσματος με βιολογικό φίλτρο όγκου 16.5 m^3 στραγγίσματος χαμηλού οργανικού φορτίου (BOD_5 : 80-250, COD : 850-1350 mg/l) και περιεκτικότητας αμμωνιακά ($\text{NH}_4 - \text{N}$: 200-600 mg/l), με υδραυλική φόρτιση 2-7 m^3/d μετρήθηκαν στην έξοδο :

BOD_5 στην έξοδο : 25 mg/l
 $\text{NH}_4 - \text{N}$ στην έξοδο < 20 mg/l

Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η αμμωνία μπορεί πλήρως να νιτροποιηθεί σε σταθεροποιημένο στράγγισμα με χρήση του βιολογικού φίλτρου.

2.3.1.4 Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι

Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως σύστημα αερόβιας επεξεργασίας για τον καθαρισμό του στραγγίσματος. Η βιομάζα είναι σταθεροποιημένη πάνω στους βιόδισκους, οι οποίοι περιστρέφονται και είναι συνεχώς κατά το ήμισυ βυθισμένοι σε δεξαμενή πληρωμένη με το προς επεξεργασία στράγγισμα. Η περιστροφική κίνηση έχει τον σκοπό να φέρνει διαδοχικά την βιομάζα σε επαφή με το στράγγισμα και συνέχεια με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Εδώ ανάλογα με το οργανικό φορτίο του στραγγίσματος ρυθμίζονται οι στροφές των βιόδισκων ανά συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Απόδοση

Η μέθοδος επεξεργασίας στραγγισμάτων με βιόδισκους έχει συνήθως πολύ θετικά αποτελέσματα σε ότι αφορά την νιτροποίηση και απονιτροποίηση των αμμωνιακών.

Πιο συγκεκριμένα, σε στράγγισμα χαμηλού οργανικού φορτίου

BOD_5 : 80 – 250 mg/l
 COD : 850 - 1350 mg/l

και υψηλής περιεκτικότητας σε αμμωνιακά

$\text{NH}_4 - \text{N}$: 200 – 600 mg/l ,

μετά την επεξεργασία μετρήθηκαν στην έξοδο

$\text{NH}_4 - \text{N}$: 2.96 mg/l
 BOD_5 : 14 mg/l

Συνοπτικά και σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια οι μέθοδοι αερόβιας επεξεργασίας στραγγισμάτων σε συστήματα ενεργού ιλύος, βιολογικών φίλτρων και βιόδισκων έχουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (Πίνακας 13)

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Πιο αποτελεσματική νιτροποίηση και απονιτροποίηση σε σχέση με τις απλές αεριζόμενες δεξαμενές	Σχετικά μεγάλη ευαισθησία σε μεταβολές της θερμοκρασίας
Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση κατά τη διάρκεια της λειτουργίας	Συχνά δημιουργία στερεών επικαθίσεων με αποτέλεσμα διακοπές στην λειτουργία για καθαρισμό

Πίνακας 13:Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα των Περιστρεφόμενων βιολογικών δίσκων

2.3.1.5 Sequencing Batch Reactors (SBRs)

Το σύστημα SBR βασίζεται στη μέθοδο της ενεργού ιλύος με κύριο χαρακτηριστικό τη διακοπτόμενη (ημισυνεχή) τροφοδότηση της δεξαμενής και την εφαρμογή χρονικά διακριτών φάσεων λειτουργίας προς επίτευξη της επιθυμητής επεξεργασίας. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου έγκειται στην εύκολη προσαρμογή της με κατάλληλες τροποποιήσεις – κυρίως ρύθμιση του κύκλου λειτουργίας των διεργασιών - ώστε να εναρμονίζεται σε διαφορετικούς τελικούς στόχους καθαρότητας του προϊόντος, όπως επίσης και σε τροφοδοτούμενο στράγγισμα μεταβαλλόμενης ποιότητας και ποσότητας (μεταβολές αναμενόμενες κατά την φάση λειτουργίας ενός ΧΥΤΑ αλλά και της μετέπειτα φροντίδας του).

Οι μονάδες που απαρτίζουν το σύστημα SBR και εκείνες με τις οποίες σχεδιάζονται τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος είναι πανομοιότυπα. Ωστόσο η βασική διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων είναι ότι ενώ στα συμβατικά συστήματα οι διεργασίες γίνονται εν σειρά σε ξεχωριστές δεξαμενές, στα συστήματα SBR οι διεργασίες γίνονται διαδοχικά στην ίδια δεξαμενή.

Όλες οι εφαρμογές των SBR συστημάτων έχουν πέντε (5) εν σειρά βήματα, όπως παρουσιάζονται στη συνέχεια :

- Βήμα 1^ο : Πλήρωση της δεξαμενής
- Βήμα 2^ο : Κύρια φάση αερισμού – αντίδραση
- Βήμα 3^ο : Καθίζηση / διαύγαση
- Βήμα 4^ο : Απομάκρυνση του υπερκείμενου
- Βήμα 5^ο : Αδράνεια

Ένα στοιχείο στη λειτουργία των SBR που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση είναι η απομάκρυνση της περίσσειας ιλύος. Η απομάκρυνση δεν συμπεριλαμβάνεται στα πέντε (5) βασικά βήματα της διεργασίας επειδή δεν υπάρχει ένας ορισμένος χρόνος μέσα στον κύκλο αφιερωμένος στην απομάκρυνση. Η ποσότητα και η συχνότητα της απομάκρυνσης της περίσσειας ιλύος καθορίζεται όπως σε ένα συμβατικό σύστημα συνεχούς ροής. Στη λειτουργία του SBR η απομάκρυνση συνήθως συμβαίνει κατά τη διάρκεια της φάσης της αντίδρασης έτσι ώστε να πραγματοποιείται μια ομοιόμορφη αποβολή στερεών.

Επιπλέον, ένα μοναδικό χαρακτηριστικό του συστήματος SBR είναι ότι δεν υπάρχει ανάγκη διάταξης ανακυκλοφορίας ενεργού ιλύος, δεδομένου ότι ο αερισμός και η καθίζηση πραγματοποιούνται στο ίδιο διαμέρισμα και επομένως δεν χάνεται ιλύς κατά την αντίδραση ώστε να απαιτείται η ανακυκλοφορία της προκειμένου να διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των στερεών στο διαμέρισμα του αερισμού.

Με την μέθοδο SBR το σύστημα επεξεργασίας στραγγισμάτων γίνεται ιδιαίτερα ελαστικό και επιτρέπει κατ' αυτόν τον τρόπο την προσαρμογή του σε μεταβαλλόμενες ιδιότητες του παραγόμενου στραγγίσματος που αφορούν ποσότητα και ποιότητα. Αποτελεί όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα ουσιαστικά μια μέθοδο βιολογικής επεξεργασίας αντίστοιχη με εκείνη της ενεργού ιλύος και επιτρέπει τον πλήρη κύκλο της βιολογικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών (διάσπαση των πολύπλοκων ενώσεων του άνθρακα, νιτροποίηση και απονιτροποίηση, απομάκρυνση φωσφόρου και καθίζηση της βιομάζας) σε έναν μόνο αντιδραστήρα.

Έτσι, εφόσον στο σχεδιασμό της εγκατάστασης προβλέπουμε απομάκρυνση της λάσπης π.χ. μία φορά τον μήνα, θα πρέπει να εξασφαλίζεται ικανός αδρανής όγκος ώστε στο διάστημα αυτό η αποθηκευμένη λάσπη να μην επηρεάζει τις διεργασίες. Όταν μεταβάλλεται η σύσταση των εισερχομένων στραγγισμάτων μεταβάλλεται και η ποσότητα της παραγόμενης λάσπης, και κατά συνέπεια πρέπει να κάθε φορά να επαναπροσδιορίζεται. Επίσης, πρέπει να προβλεφθεί ένα πρόσθετο βάθος διαυγούς νερού πάνω από την διαστρωμάτωση της λάσπης, ώστε κατά το στάδιο της μετάγγισης να μην γίνεται απομάκρυνση στερεών δηλαδή βιομάζας προς την έξοδο των επεξεργασμένων λυμάτων. Το βάθος αυτό πρέπει κατ' ελάχιστον να είναι 0,5m.

2.3.2 Αναερόβια Επεξεργασία Στραγγίσματος

Χρησιμοποιεί αντίστοιχες διαδικασίες με εκείνες που επικρατούν μέσα στην μάζα των απορριμμάτων, ωστόσο δεν είναι το ίδιο αποτελεσματική σε όλες τις περιπτώσεις και δεν μπορεί ως μόνη μέθοδος επεξεργασίας να απομακρύνει τα αμμωνιακά (NH_4) από το στράγγισμα.

Αρχές λειτουργίας της μεθόδου

Η αναερόβια χώνευση έχει κερδίσει έδαφος ως μέθοδος επεξεργασίας στραγγισμάτων τα τελευταία 10 χρόνια. Η τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί προς την κατεύθυνση των γρήγορων αναερόβιων αντιδραστήρων για την επεξεργασία του στραγγίσματος. Ο σκοπός αυτής της εξέλιξης είναι διπλός: Πρώτον η μείωση του ρυπαντικού φορτίου του στραγγίσματος και δεύτερον η παραγωγή ενέργειας από την αναερόβια διαδικασία. Η παραγόμενη αυτή ποσότητα ενέργεια είναι σε μορφή βιοαερίου όπου το μεθάνιο (CH_4) είναι το κύριο συστατικό του. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί βασικά για την διατήρηση των επιθυμητών επιπέδων θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα. Σε περιπτώσεις που η παραγωγή σε αέριο υπερκαλύπτει τις ενεργειακές ανάγκες του συστήματος, είναι δυνατή και η εξαγωγή του (πώλησή του). Γενικά οι εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας φαίνονται αρκετά αποτελεσματικές ιδιαίτερα για την επεξεργασία μεσαίων και υψηλά ρυπασμένων στραγγισμάτων. Οι αναερόβιες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα στον ΧΥΤΑ μπορούν να επιταχυνθούν και να συστηματοποιηθούν σε μια μονάδα επεξεργασίας που να παρέχει υψηλής απόδοσης μερική επεξεργασία στραγγισμάτων υψηλού ρυπαντικού φορτίου. Στην πράξη εφαρμόζονται διαφορετικές μέθοδοι, όπως :

- Αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης
- Αντιδραστήρες εμβολικής ροής (ενός ή περισσοτέρων σταδίων)
- Αντιδραστήρες αιωρούμενης ή σταθερής κλίνης
- Βιοαντιδραστήρες μεμβράνης
- Αναερόβιες δεξαμενές

Η **ανοδικής ροής αναερόβια επεξεργασία λάσπης(UASB)** σε κλειστό αντιδραστήρα είναι η αναερόβια μέθοδος για την αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου. Στις αναερόβιες διεργασίες που επιτελούνται, τα οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια των αναερόβιων μικροοργανισμών που αναπτύσσονται (μεθανοβακτηρίδια). Μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικό άζωτο δεν επιτυγχάνεται εφόσον υπάρχει παντελής έλλειψη οξυγόνου στον αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια της διεργασίας ακολουθεί συνήθως μονάδα παρατεταμένου αερισμού για τον έλεγχο του αζώτου ως επί το πλείστον, αλλά και για την πρόσθετη επεξεργασία του οργανικού υποστρώματος. Στο σχεδιασμό αυτό, η μονάδα αναερόβιας χώνευσης λειτουργεί και ως μονάδα εξισορρόπησης των αποβλήτων, ενώ η παραγόμενη λάσπη από τις διεργασίες του παρατεταμένου αερισμού προστίθεται για περαιτέρω επεξεργασία της (σταθεροποίηση) στη μονάδα χώνευσης.

Η **απόδοση** των μονάδων αναερόβιας χώνευσης στραγγισμάτων εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία. Ιδανική θερμοκρασιακή περιοχή για την λειτουργία των αναερόβιων μικροοργανισμών βρίσκεται μεταξύ 25 και 35°C.

Σε αντιδραστήρες τύπου UASB και σε ιδανικές επικρατούσες συνθήκες έχουν αναφερθεί αποδόσεις :

Απομάκρυνση COD	: 80 - 85%
Απομάκρυνση BOD5	: ~ 80%
Απομάκρυνση TOC	: ~ 80%
Απομάκρυνση SS	: ~ 90%
Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	: 75 – 95 %

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από τη χρήση αναερόβιων αντιδραστήρων για την επεξεργασία των στραγγισμάτων, περιέχονται στον πίνακα 14 που ακολουθεί.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Απλή μέθοδος επεξεργασίας	Συχνά όχι επαρκής για την πλήρη επεξεργασία
Πολύ χαμηλό κόστος λειτουργίας και	
Παραγωγή βιοαερίου και εκμετάλλευση της παραγόμενης ενέργειας	Μπορεί να απαιτείται προσθήκη θρεπτικών

Πίνακας 14: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από τη χρήση αναερόβιων αντιδραστήρων

3. Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΑΜΒΑΚΙΔΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ NH_4^+ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ.

3.1 Εισαγωγή

Το άζωτο είναι ένα στοιχείο ζωτικής σημασίας για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, αλλά ταυτόχρονα, η υπερβολική παρουσία του στο περιβάλλον μπορεί να βλάψει τη φυσική διατροφική αλυσίδα μεταξύ έμβιου κόσμου, εδάφους, νερού και ατμόσφαιρας. Μη ελεγχόμενη απόρριψη του αζώτου στους υδάτινους πόρους μπορεί να προκαλέσει οικολογικούς κινδύνους, όπως η επιτάχυνση ευτροφισμού, η εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου, η αύξηση της τοξικότητας υδρόβιων οργανισμών και η γενική υποβάθμιση της ποιότητας του νερού. Το αμμώνιο (NH_4^+), από τα πιο τοξικά συστατικά του αζώτου, απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω υπερβολικής χρήσης συνθετικών λιπασμάτων στη γεωργία, μέσω των υδατοκαλλιεργειών, των αστικών λυμάτων, κατά τη διάρκεια παραγωγής απορρυπαντικών/καθαριστικών, στη βιομηχανία επεξεργασίας ορυκτών και κατά τη διάρκεια διαχείρισης στερεών αποβλήτων (υγειονομική ταφή).

Μεταξύ των τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση αμμωνίου από το περιβάλλον αλλά και των υγρών αποβλήτων (π.χ. απογύμνωση, χημική καθίζηση και βιολογική νιτροποίηση / απονιτροποίηση), η προσρόφηση, συμπεριλαμβανομένης κυρίως της προσρόφησης ενεργού άνθρακα, έχει κερδίσει την επιστημονική προσοχή και θεωρείται μία από τις πιο αποτελεσματικές και καλά καθιερωμένες μεθόδους.

Τον τελευταίο καιρό τα γεωργικά κατάλοιπα χρησιμοποιούνται εκτενώς ως προσροφητές για την αφαίρεση ρύπων από το νερό και από τα υγρά απόβλητα (Liu et al, 2010 ; Riahi et al, 2009).

Διαθέσιμες μελέτες δείχνουν ότι η χρήση προσροφητών (μη προεπεξεργασμένων και προεπεξεργασμένων) είναι μια εφικτή μέθοδος απομάκρυνσης αμμωνίου από υδατικά διαλύματα (Liu et al., 2010; Wahab et al., 2010; Yusof et al., 2010). Το βαμβάκι και συγκεκριμένα τα αποβαμβακίδια (που αποτελούνται από στελέχη του φυτού του βαμβακιού, φύλλα και φλοιό), τα οποία αποτελούν τα γεωργικά κατάλοιπα, θα μπορούσαν ενδεχομένως να πληρούν τις προαναφερόμενες απαιτήσεις. Το βαμβάκι καλλιεργείται εκτενώς σε πολλές χώρες (π.χ. Ηνωμένες Πολιτείες, Κίνα, Βραζιλία κ.α.) ενώ η Ελλάδα κατατάσσεται στις 10 πρώτες χώρες παραγωγής βαμβακιού στον κόσμο. Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να διερευνήσει την προσρόφηση αμμωνίου με χρήση αποβαμβακιδίων, ως μία ελκυστική εναλλακτική πρόταση λόγω του χαμηλού κόστους αλλά και της διαθεσιμότητας του υλικού.

3.2 Προσρόφηση

3.2.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης

Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στη φυσική συσσώρευση μορίων ή σωματιδίων μιας ουσίας, στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, όπως στερεή και υγρή, ή στερεή και αέρια. Με άλλα λόγια, η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας, κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται π.χ. στην υγρή φάση, μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η **προσροφούμενη ουσία**, είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή φάση και συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια και το

προσροφητικό μέσο ή προσροφητής, είναι η στερεή, υγρή ή αέρια φάση πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, δηλαδή συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία (Ευάγγελος Γιδαράκος. 2006, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää. 2010, Metcalf & Eddy. 2007). Συνιστάται, ο προσροφητής να είναι διαθέσιμος σε μεγάλες ποσότητες, να έχει μηδενικό ή ελάχιστο κόστος και να μπορεί να αναγεννάται εύκολα. Κατά συνέπεια, είναι πάντα σημαντικό να διερευνώνται και να δοκιμάζονται οι προσροφητές, όσον αφορά τις ιδιότητες της επιφάνειάς τους. Η προσρόφηση αποτελεί αντιστρεπτό φαινόμενο (Ayhan Demirbas. 2008, Ευάγγελος Γιδαράκος. 2006, S. Larous & al. 2005).

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα διακριτά στάδια (Metcalf & Eddy. 2007):

- i. **Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού**: αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί, από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο. Λαμβάνει χώρα με τα εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσω των μονάδων επαφής του ενεργού άνθρακα.
- ii. **Διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας**: αφορά στη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ, από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.
- iii. **Μεταφορά μέσα στους πόρους**: αφορά στην μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή με διάχυση κατά το μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.
- iv. **Προσρόφηση (ή ρόφηση)**: αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους , αλλά η ειδική επιφάνεια των μακροπόρων και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο. Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν στάδια (Metcalf & Eddy. 2007):

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή Van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

Η προσρόφηση είναι δυνατόν να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τις ελκτικές δυνάμεις που ευθύνονται κάθε φορά για την πραγματοποίησή της (S. Larous & al. 2005, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää. 2010, Ευάγγελος Γιδαράκος & Μαρία Αϊβαλιώτη. 2005):

- Προσρόφηση Ανταλλαγής: η συσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

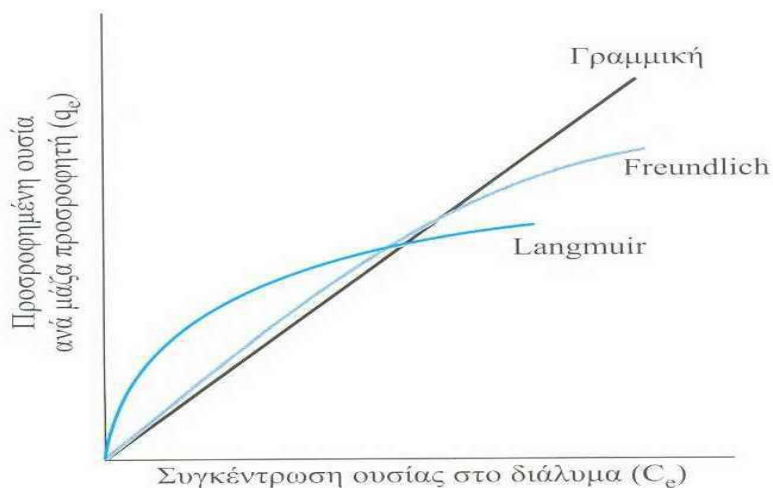
- Φυσική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ασθενών φυσικών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Χημική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού (Mark Farrell & Davey L. Jones, 2010).

3.2.2 Ισορροπία Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία (Ευάγγελος Γιδαράκος, 2006). Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση του διαλύματος, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος (H. Benaïssa & M.A. Elouchdi, 2007, Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, 2004). Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, πιο σημαντικές από τις οποίες είναι:

- ✓ Η γραμμική ισόθερμη
- ✓ Η ισόθερμη Freundlich
- ✓ Η ισόθερμη Langmuir

Στο διάγραμμα 1 φαίνεται η γραφική απεικόνιση αυτών των ισόθερμων.



Διάγραμμα 1: Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir (Ευάγγελος Γιδαράκος & Μαρία Αϊβαλιώτη, 2005)

Γραμμική ισόθερμη

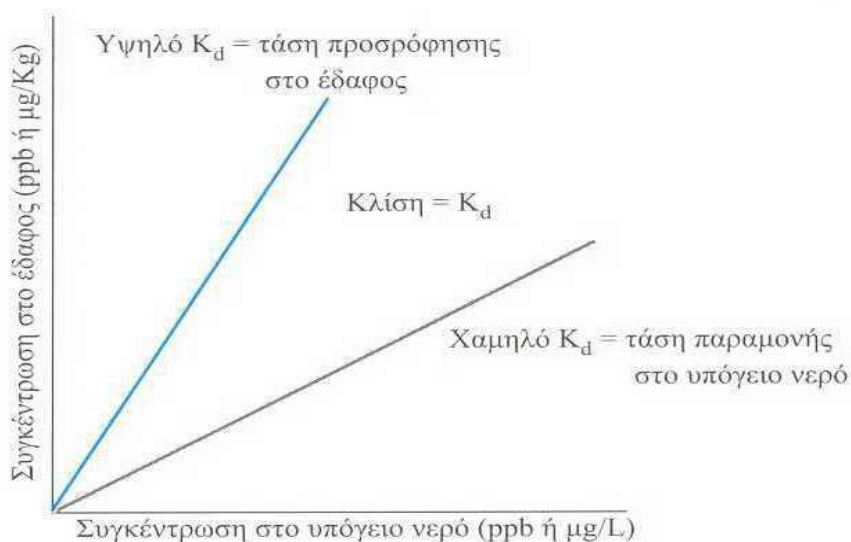
Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η εξής:

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
 K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]
 C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Έτσι, μια γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιημένο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d .

Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο διάλυμα (Διάγραμμα 2) (Ευάγγελος Γιδάρακος. 2006).



Διάγραμμα 2: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d (Ευάγγελος Γιδάρακος & Μαρία Αϊβαλιώτη. 2005)

Ο συντελεστής της γραμμικής προσρόφησης K_d μπορεί να προσδιοριστεί είτε πειραματικά, είτε από βιβλιογραφικές πηγές ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα K_{OC} , που ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης $K_d = f(f_{OC})$ από τη σχέση:

$$K_{OC} = (\partial K_d / \partial f_{OC})$$

Σε περίπτωση που λαμβάνει χώρα γραμμική προσρόφηση ισχύει:

$$K_{OC} = K_d / f_{OC}$$

όπου, K_{OC} = ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [L^3/M]
 K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]
 f_{OC} = η περιεκτικότητα του προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα [% κ.β.] (Ευάγγελος Γιδάρακος. 2006)

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος (Ευάγγελος Γιδαράκος. 2006). Είναι μια εκθετική εξίσωση και ως εκ τούτου βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας αυτήν την έκφραση, μπορεί να λάβει χώρα «άπειρη» προσρόφηση. Η εξίσωση εφαρμόζεται ευρέως σε ετερογενή συστήματα, καθώς επίσης και σε χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκεντρώσεων (D. Mohan et al. 2007, A.B. Pérez-Marín & al. 2007).

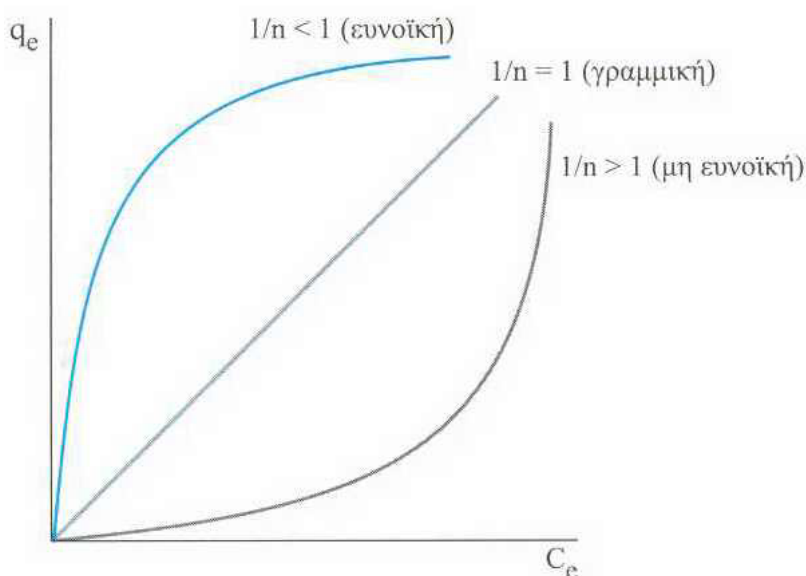
Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Freundlich έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

- όπου:
- q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
 - C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/ L³]
 - K = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί, (προσροφητική ικανότητα) [(M/M)(M/ L³)^{1/n}]
 - $1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης

Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης (Διάγραμμα 3):

- Αν $1/n > 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική (σε αυτήν την περίπτωση το K ταυτίζεται με το συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Διάγραμμα 3: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$ [Ευάγγελος Γιδαράκος & Μαρία Αϊβαλιώτη. 2005)]

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich προκύπτει με λογαρίθμηση της εξίσωσης:

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e$$

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί των αρχή της ευθείας των ελάχιστων τετραγώνων, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση (Ευάγγελος Γιδαράκος. 2006).

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις (Brian E. Reed & Mark R. Matsumoto. 1993, A.B. Pérez-Marín & al. 2007, Ευάγγελος Γιδαράκος & Μαρία Αϊβαλιώτη. 2005), Ευάγγελος Διαμαντόπουλος. 2004, Bohumil Volesky, 1994):

- Οι ουσίες προσροφώνται με ένα σταθερό αριθμό σαφώς καθορισμένων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή
- Η προσρόφηση περιορίζεται σε ένα μόνο επίπεδο ή στοιβάδα (μονοστρωματική κάλυψη επιφάνειας)
- Η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου επέρχεται ο κορεσμός του
- Όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε όλες τις θέσεις είναι ίδια και ανεξάρτητη από την παρουσία προσροφημένων ουσιών σε γειτονικές θέσεις (επιφανειακή κάλυψη)
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων
- Η θερμότητα προσρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι η ακόλουθη [(Ευάγγελος Γιδαράκος. 2006), A.B. Pérez-Marín & al. 2007]:

$$q_e = (Q \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$$

- όπου:
- | | |
|-------|--|
| q_e | = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M] |
| C_e | = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/ L ³] |
| Q | = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που εκφράζει τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ουσίας [M/M] |
| b | = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή [L ³ /M] |

Η παραπάνω εξίσωση είναι δυνατόν να γίνει γραμμική με αντιστροφή και διαχωρισμό των μεταβλητών. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$C_e / q_e = (1 / (b \cdot Q)) + (C_e / Q)$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $1/Q$ είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $1 / (b \cdot Q)$ είναι η τεταγμένη της ευθείας (Ευάγγελος Γιδαράκος. 2006).

Τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμης Langmuir μπορούν να εκφραστούν με όρους ενός αδιάστατου συντελεστή διαχωρισμού (παράμετρος Ισορροπίας) R_L , που ορίζεται ως (H. Benaïssa & M.A. Elouchdi. 2007, E.-S.Z. El-Ashtoukhy & al. 2008):

$$R_L = 1 / (1 + b C_0)$$

Σύμφωνα με την τιμή του R_L , καθορίζεται το σχήμα της ισόθερμης και προβλέπεται εάν ένα σύστημα προσρόφησης είναι ευνοϊκό ή μη ευνοϊκό (Πίνακας 15) (H. Benaïssa & M.A. Elouchdi. 2007, E.-S.Z. El-Ashtoukhy & al. 2008)

Τιμή R_L	Είδος Προσρόφησης
$R_L > 1$	Μη ευνοϊκή
$R_L = 1$	Γραμμική
$0 < R_L < 1$	Ευνοϊκή
$R_L = 0$	Αμετάκλητη

Πίνακας 15: σχέση R_L με το

είδος Προσρόφησης

3.2.3 Κινητική Προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή (Ευάγγελος Διαμαντόπουλος. 2004). Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής προσρόφησης, η οποία περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή με το χρόνο (A.B. Pérez-Marín & al. 2007, Ευάγγελος Διαμαντόπουλος. 2004). Η αργή κινητική, είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του προσροφητή (Ευάγγελος Διαμαντόπουλος. 2004).

Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητή και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων του προσροφητή, το μέγεθος των πόρων του προσροφητή, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να υπάρχει μια κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμπροδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωρά αργά (Ευάγγελος Διαμαντόπουλος. 2004).

Για την εξέταση του βήματος που δυνητικά ελέγχει τον ρυθμό της προσρόφησης, χρησιμοποιούνται αρκετά κινητικά μοντέλα, όπως το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης (E.-S.Z. El-Ashtoukhy & al. 2008, A.B. Pérez-Marín & al. 2007).

Μοντέλο Ψευδο-πρώτης Τάξης

Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren, συνήθως εκφράζεται ως εξής:

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t)$$

όπου: q_e και q_t = οι ποσότητες μετάλλου που έχουν προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t , αντίστοιχα [M/M]

k_1 = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης [T^{-1}] (A.B. Pérez-Marín & al. 2007)

Μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές τιμές $q_t = 0$, για $t = 0$ και $q_t = q_e$ για $t = t$, η εξίσωση γίνεται :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

και μετά από λογαρίθμηση προκύπτει:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - ((k_1 / 2.303)t)$$

Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης Τάξης

Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής:

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2$$

μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές συνθήκες η εξίσωση γίνεται :

$$q_t = t / ((1/ k_2 q_e^2) + (t/ q_e))$$

ή αλλιώς

$$t / q_t = (1/ k_2 q_e^2) + (t/ q_e)$$

όπου: k_2 = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας $[M/(M \cdot T)]$
 $k_2 q_e^2$ = ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης $[M/(M \cdot T)]$ (A.B. Pérez-Marín & al. 2007)

Συνήθως, η εφαρμοσιμότητα του μοντέλου εξίσωσης ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή (Upendra Kumar & Manas Bandyopadhyay. 2006, D. Mohan et al. 2007).

Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης

Ο μηχανισμός προσρόφησης μιας ουσίας, σε ένα προσροφητικό υλικό, αποτελείται από 3 κυρίως στάδια: διάχυση μέσω της διεπιφάνειας, διάχυση μέσω των πόρων και διασωματιδιακή διάχυση, με το πιο αργό στάδιο να ελέγχει την διεργασία. Γενικά, σε διεργασίες διαλείποντος έργου, τα ρυθμιστικά στάδια είναι συνήθως η διάχυση μέσω των πόρων και η διασωματική διάχυση, ενώ σε διεργασίες συνεχούς ροής, το ρυθμιστικό στάδιο είναι πιθανότερο να είναι η διάχυση στην διεπιφάνεια.

Η πιθανότητα επηρεασμού της προσρόφησης από την αντίσταση της διασωματιδιακής διάχυσης, εξετάζεται με τη χρήση του μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

όπου k_{id} , είναι η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης και C , είναι μία σταθερά.

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η σχέση μεταξύ $t^{1/2}$ και q_t , φανερώνει την ύπαρξη ενός ή περισσότερων ρυθμιστικών σταδίων στην προσρόφηση. Η απόκλιση των ευθειών από τα πειραματικά σημεία ή ο σχηματισμός περισσότερων ευθειών υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορών στον ρυθμό της προσρόφησης στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας, καθώς επίσης και ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ρυθμιστικό στάδιο (E.-S.Z. El-Ashtoukhy & al. 2008, Ying Li & al.2010).

3.2.4 Εφαρμογές Προσρόφησης – Είδη Προσροφητών

3.2.4.1 Εφαρμογές

Οι κύριες εφαρμογές της προσρόφησης είναι (Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, 2004):

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων
- Αποχλωρίωση νερού
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου

Όσον αφορά στην απομάκρυνση τοξικών ουσιών και συγκεκριμένα βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, η προσρόφηση σε στερεή φάση είναι μια διεργασία, που αποδεικνύεται αποτελεσματική, ιδιαίτερα όταν τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα υγρά απόβλητα (Ayhan Demirbas, 2008, Brian E. Reed & Mark R. Matsumoto, 1993, W.S. Waan Ngah & M.A.K.M. Hanafiah, 2008, Didem Özçimen & al. 2009). Πράγματι, έχει εξελιχθεί ως μια από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες και προτιμώμενες μεθόδους για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων, τα οποία δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλες μεθόδους (D. Mohan et al. 2007, Wei Zheng & al. 2008). Μερικά πλεονεκτήματα της προσρόφησης είναι: η υψηλή αποδοτικότητα, η λειτουργική ευκολία, η απλότητα του σχεδιασμού, η διαθεσιμότητα διαφορετικών προσροφητών και η οικονομική αποδοτικότητα (Mustafa Imamoglu & Oktay Tekir, 2008, Wei Zheng & al. 2008, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

3.2.4.2 Είδη Προσροφητών

Εμπορικοί Προσροφητές

Για τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων έχουν μελετηθεί εκτενώς πολλά υλικά ως προσροφητές. Μερικοί από τους συνηθέστερους και σημαντικότερους προσροφητές του εμπορίου είναι: silica gel, ενεργοποιημένη αλούμινα, ζεόλιθοι και ενεργός άνθρακας (Bin Yu & al. 2000, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010). Έχουν μελετηθεί επίσης και άλλα λιγότερο συνηθισμένα υλικά, όπως διάφορα οξείδια μετάλλων και ρητίνες ιοντανταλλαγής, τα οποία έχουν βρεθεί αποτελεσματικά, π.χ. στην μείωση των ιόντων μετάλλου από διαλύματα (Bin Yu & al. 2000, Brian E. Reed & Mark R. Matsumoto, 1993, Isabel Villaescusa & al. 2004).

➤ Silica gel

Το silica gel ταξινομείται σε τρεις κατηγορίες: κανονικής, μεσαίας και χαμηλής πυκνότητας gels. Το silica gel κανονικής πυκνότητας παρασκευάζεται σε όξινο μέσο και εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια (π.χ. $750\text{m}^2/\text{g}$). Τα μεσαία και χαμηλής πυκνότητας silica gel έχουν μικρή

ειδική επιφάνεια (300-350 και 100-200 m^2/g αντίστοιχα). Το συγκεκριμένο υλικό θεωρείται ένας καλός προσροφητής και χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες. Τροποποιημένες μορφές του υλικού αυτού, έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση ποικιλίας ρύπων (Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

➤ **Ενεργοποιημένη Αλουμίνα**

Η ενεργοποιημένη αλουμίνα περιλαμβάνει μια σειρά μερικώς υδροξυλιομένων και όχι σε ισορροπία, οξειδίων αργιλίου Al_2O_3 . Γενικά, καθώς ένας ένυδρος πρόδρομος αλούμινας θερμαίνεται, οι υδροξυλομάδες απομακρύνονται, αφήνοντας μια πορώδη δομή ενεργοποιημένης αλούμινας. Χρησιμοποιείται επίσης για την αφαίρεση νερού από οργανικά υγρά, συμπεριλαμβανομένων της βενζίνης, της κηροζίνης, των ελαίων, των αρωματικών υδρογονανθράκων και πολλών χλωριωμένων υδρογονανθράκων, έχοντας μια ειδική επιφάνεια να κυμαίνεται από 200 έως 300 m^2/g (Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

➤ **Ζεόλιθοι**

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά με λόφο Si/Al μεταξύ 1 και απείρου. Υπάρχουν 40 φυσικοί και πάνω από 100 συνθετικοί ζεόλιθοι. Θεωρούνται επίσης εκλεκτικοί προσροφητές. Τα υλικά που έχουν ως βάση ζεόλιθους, είναι εξαιρετικά ευπροσάρμοστα και οι κύριες χρήσεις τους περιλαμβάνουν: παραγωγή απορρυπαντικού και ρητινών ιονταναλλαγής, καταλυτικές εφαρμογές στην βιομηχανία πετρελαίου, διεργασίες διαχωρισμού (π.χ. μοριακά κόσκινα) και χρήση ως προσροφητές για νερό, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο. Διάφοροι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ρύπων (Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

➤ **Ενεργός Άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται μέσω φυσικών ή χημικών διεργασιών. Η φυσική ενεργοποίηση (Physical Activation), συνήθως λαμβάνει χώρα με ανθρακοποίηση και στη συνέχεια ενεργοποίηση του υλικού, με χρήση ατμού ή CO_2 . Κατά την ανθρακοποίηση, το υλικό πυρολύεται για την αφαίρεση των μη-ανθρακούχων στοιχείων. Έπειτα, λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση σε θερμοκρασίες με εύρος από 700 έως 1100 $^{\circ}\text{C}$, με χρήση αερίδων που αναπτύσσουν το πορώδες του ανθρακοποιημένου υλικού. Η Χημική Ενεργοποίηση (Chemical Activation), είναι μια μέθοδος ενός σταδίου για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές χημικές ουσίες ενεργοποίησης, οι οποίες βοηθούν στην ανάπτυξη του πορώδους του ενεργού άνθρακα, μέσω αφυδάτωσης και υποβάθμισης. Το μίγμα των χημικών και του άνθρακα, θερμαίνεται σε μια μέγιστη θερμοκρασία, κοντά στους 750 $^{\circ}\text{C}$ (Joana M. Dias & al. 2007, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

Το προϊόν που προκύπτει από τις παραπάνω διεργασίες είναι γνωστό ως ενεργός άνθρακας και γενικά έχει μια αρκετά πορώδη δομή με μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 600 έως 2000 m^2/g . Ο ενεργός άνθρακας έχει αποδειχθεί ως ένας ευέλικτος και εξαιρετικά αποτελεσματικός προσροφητής, ο οποίος μπορεί να απομακρύνει διαφορετικά είδη ρύπων, όπως ιόντα μετάλλων (π.χ. το εξασθενές χρώμιο, ο υδράργυρος κ.α.) τα οποία είναι συμπλοκοποιημένα με οργανικούς συνδέτες, ανιόντα, βαφές, φαινόλες, απορρυπαντικά, φυτοφάρμακα, χουμικές ουσίες, χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και πολλά άλλα χημικά και οργανισμούς. Παρά τις άφθονες χρήσεις του ενεργού άνθρακα, οι εφαρμογές του μερικές φορές είναι περιορισμένες εξαιτίας του υψηλού κόστους του. Ως εκ τούτου, οι ερευνητές αναζητούν προσροφητές χαμηλού κόστους για τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων, όπου ο παράγοντας

του κόστους παίζει σημαντικό ρόλο (Bin Yu & al. 2000, Brian E. Reed & Mark R. Matsumoto. 1993, Zümriye Aksu & İ. Alper İsoğlu. 2005, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

Προσροφητές Χαμηλού Κόστους

Τα υψηλά κόστη κεφαλαίου και αναγέννησης των συμβατικών προσροφητών του εμπορίου και κυρίως του ενεργού άνθρακα, περιορίζουν την ευρεία χρήση τους (Ayhan Demirbas, 2008, Isabel Villaescusa & al. 2004, Zümriye Aksu & İ. Alper İsoğlu. 2005, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010). Η ανάγκη για αποτελεσματική και οικονομική απομάκρυνση τοξικών ουσιών και κυρίως των ιόντων βαρέων μετάλλων, έχει στρέψει το ενδιαφέρον των επιστημόνων στην έρευνα σχετικά με την παραγωγή εναλλακτικών προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, για την αντικατάσταση των υπόλοιπων δαπανηρών μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (W.S. Waan Ngah & M.A.K.M. Hanafiah. 2008, Isabel Villaescusa & al. 2004, Zümriye Aksu & İ. Alper İsoğlu. 2005, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

Οι προσροφητές χαμηλού κόστους μπορούν να παραχθούν από ποικιλία ακατέργαστων υλικών, τα οποία είναι άφθονα, φτηνά, με υψηλό οργανικό περιεχόμενο (άνθρακας) και χαμηλό ανόργανο περιεχόμενο και μπορούν εύκολα να ενεργοποιηθούν, απαιτώντας μικρή επεξεργασία. Τα υλικά αυτά, μπορούν να ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως: βιομηχανικά, αστικά και αγροτικά ή αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, απόβλητα ζυμώσεων, καθώς και διάφορα είδη βιολογικών υλικών (φύκη, βακτήρια, μύκητες) (W.S. Waan Ngah & M.A.K.M. Hanafiah. 2008, Isabel Villaescusa & al. 2004, Zümriye Aksu & İ. Alper İsoğlu. 2005, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010). Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει αποδειχθεί ότι η παραγωγή προσροφητών χαμηλού κόστους από απόβλητα (υποπροϊόντα αποβλήτων) και η χρήση μεγάλων ποσοτήτων από αυτούς για την επεξεργασία ρυπασμένου νερού, είναι μια υποσχόμενη επιλογή, με διπλό όφελος για το περιβάλλον, καθώς και με οικονομικό όφελος (W.S. Waan Ngah & M.A.K.M. Hanafiah. 2008, Wei Zheng & al. 2008, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

➤ Βιομηχανικά και αστικά απόβλητα

Υλικά που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία και έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση υδάτων είναι: ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου, απόβλητα βιομηχανίας λιπασμάτων, απόβλητα βιομηχανιών δέρματος, απόβλητα βιομηχανίας χάλυβα, απόβλητα βιομηχανίας χαρτιού, διαφορετικά είδη λάσπης αποβλήτων (Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

➤ Αγροτικά και Αγρο-βιομηχανικά απόβλητα

Όταν σε διεργασίες προσρόφησης, χρησιμοποιούνται τέτοιου είδους προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους, τα οποία κατά βάση αποτελούνται από βιομάζα, συχνά χρησιμοποιείται ο όρος βιο-προσρόφηση (biosorption) (Zümriye Aksu & İ. Alper İsoğlu. 2005). Η εφαρμογή της βιο-προσρόφησης στην περιβαλλοντική επεξεργασία, έχει μετατραπεί σε σημαντικό τομέα έρευνας τα τελευταία 10 χρόνια.

Τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της βιο-προσρόφησης, σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους επεξεργασίας, περιλαμβάνουν: κυρίως χαμηλό κόστος, υψηλή αποδοτικότητα, ελαχιστοποίηση χημικής ή/και βιολογικής λάσπης, αναγέννηση του προσροφητή, μηδενική απαίτηση πρόσθετων θρεπτικών καθώς και πιθανότητα ανάκτησης μετάλλων. Το πλεονέκτημα του κόστους της βιο-προσρόφησης, εξασφαλίζει μια δυναμική διεξόδου στην μεγάλη αγορά των βιομηχανιών που ρυπαίνουν με βαρέα μέταλλα (Ayhan Demirbas. 2008).

Τα βασικά συστατικά των αγροτικών και αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων περιλαμβάνουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, λιπίδια, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες (άμυλο), απλά σάκχαρα, νερό και υδρογονάνθρακες και περιέχουν ποικιλία λειτουργικών ομάδων. Τα δύο κύρια συστατικά τους όμως, είναι η λιγνίνη και η κυτταρίνη ως εκ τούτου μπορούν να θεωρηθούν λιγνοκυτταρινικά (Ayhan Demirbas. 2008, Isabel Villaescusa & al. 2004, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää, 2010).

Γενικά, τα ακατέργαστα λιγνοκυτταρινικά υλικά, τροποποιούνται μέσω διαφόρων μεθόδων, για την αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας, διότι η δέσμευση μεταλλικών ιόντων από λιγνοκυτταρινικούς προσροφητές, θεωρείται ότι γίνεται μέσω των χημικών λειτουργικών τους ομάδων, όπως οι καρβοξυλομάδες, οι αμινομάδες, οι φαινολικές, οι θεικές και οι φωσφορικές ομάδες. Αυτές οι ομάδες έχουν την ικανότητα, σε κάποιο βαθμό, να δεσμεύουν μέταλλα, μέσω της προσφοράς ενός ζεύγους ηλεκτρονίων, για τη δημιουργία συμπλόκων με τα ιόντα των μετάλλων στα διαλύματα (Ayhan Demirbas. 2008, Isabel Villaescusa & al. 2004). Είναι πιθανό, τα μέταλλα να δεσμεύονται σε διαφορετικά είδη θέσεων. Γενικά, η προσρόφηση μετάλλων συνίσταται από ορισμένους μηχανισμούς, που ποσοτικά και ποιοτικά, διαφέρουν ανάλογα με τα είδη μετάλλων στο διάλυμα και με την προέλευση και επεξεργασία του εκάστοτε προσροφητή (Isabel Villaescusa & al. 2004). Αξίζει να αναφερθεί, ότι θα αποκτούσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη και η δοκιμή των αγροτικών υποπροϊόντων, για την προσρόφηση διαφόρων βαρέων μετάλλων, με σκοπό τη συνεχή εξέταση της εκλεκτικότητάς τους για τη δέσμευση ορισμένων μεταλλικών ιόντων (S. Larous & al. 2005).

Τα αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα και τα υποπροϊόντα έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα: είναι οικονομικά (χαμηλό κόστος) και φιλικά προς το περιβάλλον, έχουν μοναδική χημική σύνθεση (π.χ. χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα) και υψηλό βαθμό σκληρότητας, είναι άφθονα διαθέσιμα στη φύση, είναι ανανεώσιμα και έχουν χαμηλή επικινδυνότητα. Εξαιτίας των παραπάνω πλεονεκτημάτων, τα υλικά αυτά αποτελούν μια πλούσια πηγή για την παραγωγή προσροφητικών υλικών καθώς και μια βιώσιμη και υποσχόμενη εναλλακτική επιλογή τόσο για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η αποκατάσταση υδάτων και υγρών αποβλήτων, όσο και για την μείωση του κόστους παραγωγής (Isabel Villaescusa & al. 2004, Zümriye Aksu & İ. Alper İsoğlu. 2005, Amit Bhatnagar & al. 2010). Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι αυτοί οι προσροφητές φαίνεται να έχουν εφαρμογή ως παράγοντες προεμπλουτισμού, αφού η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου μετάλλου θα μπορούσε να επιτευχθεί κατά την αφομοίωσή του (Isabel Villaescusa & al. 2004).

Κάποια από τα στερεά αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα και υποπροϊόντα, που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, για την παραγωγή προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους είναι: απόβλητα καφέ και τσαγιού (π.χ. κατακάθια καφέ, φύλλα τσαγιού), κελύφη φουντουκιού, αμυγδάλου και φιστικιού, φλούδες φιστικιού, απόβλητα καρυδιού, πριονίδια (π.χ. κόκκινου ελάτου και σφενδάμου) και ξύλο, ακατέργαστος και τροποποιημένος φλοιός διαφόρων δένδρων (π.χ. πεύκου), φλοιός από πυρήνα φοίνικα και φλοιός καρύδας, ίνες ελαιοφοίνικα, τσαμπιά και φρούτα φοίνικα, πευκοβελόνες, τροποποιημένα κυτταρινικά υλικά και κυτταρίνη, τροποποιημένη λιγνίνη, χημικά τροποποιημένο βαμβάκι, φλούδες βαμβακόσπορου και σόγιας, απόβλητα επεξεργασίας δημητριακών (π.χ. φλούδες ρυζιού, πίτουρο ρυζιού και σιταριού ακατέργαστος και τροποποιημένος αραβόσιτος, φύλλα καλαμποκιού), απόβλητα μήλου, απόβλητα μαλλιού (π.χ. ίνες μαλλιού ή μαλλί), απόβλητα ελιάς (π.χ. ελαιόμαζα, στερεό υπόλειμμα ελαιοτριβείων), διάφορα υλικά (π.χ. κάκτου), κάρβουνο, κελύφη, φλούδες και κουκούτσια από φρούτα (π.χ. μπανάνες, πορτοκάλια, βερίκοκα, κεράσια), μπανανόψιχα, τροποποιημένος ή ακατέργαστος πολτός ζαχαρότευτλων, πολτός ζαχαροκάλαμων, τροποποιημένοι ή ακατέργαστοι μίσχοι ηλιοτροπίων και σταφυλιών, τύρφη διαφορετικών ειδών (π.χ. βρύα τύρφης σφαγνός), κελύφη κάβουρα, λάσπη από την επεξεργασία θαλασσινών, μερικά

υδρόβια φυτά, ιστοί και ρίζες διαφόρων φυτών (π.χ. φτέρη), κομπόστ, βιομάζα φελλού κτλ. Από τα αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, έχουν χρησιμοποιηθεί, τόσο στη φυσική τους μορφή, όσο και μετά από κάποια φυσική ή χημική τροποποίηση (Ayhan Demirbas. 2008, H. Benaïssa & M.A. Elouchdi. 2007, Bin Yu & al. 2000, S. Larous & al. 2005, Isabel Villaescusa & al. 2004, 112, Zümriye Aksu & İ. Alper İsoğlu. 2005, 119, Amit Bhatnagar & Mika Sillanpää. 2010).

Οι περισσότερες περιπτώσεις επιβεβαίωσαν ότι η χρήση μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων αγροτικών και αγρο-βιομηχανικών προϊόντων, για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων και υγρών αποβλήτων, είναι μια ελκυστική και υποσχόμενη λύση, με διπλό όφελος για το περιβάλλον (S. Larous & al. 2005):

- ✓ Μείωση των αποβλήτων, των οποίων η διάθεση είναι ένα σημαντικό και υψηλού κόστους πρόβλημα
- ✓ Μετατροπή των αποβλήτων σε χρήσιμα και φθηνά προσροφητικά υλικά, για την εξυγίανση υδάτων και υγρών αποβλήτων

3.2.2 Προεργασία για την προσρόφηση

Υπολείμματα από βαμβάκι (αποβαμβακίδια), που συλλέχτηκαν από ένα εκκοκκιστήριο βάμβακος στην Καρδίτσα (Θεσσαλία, Ελλάδα), πλύθηκαν εκτενώς με απιονισμένο νερό, προκειμένου να απομακρυνθούν υπολείμματα που συνδέονται τόσο με τη γεωργική χρήση (λιπάσματα) αλλά και με την αποθήκευσή τους. Στη συνέχεια τα δείγματα αποξηράθηκαν σε κλίβανο στους 60°C για 48 ώρες. Τα αποξηραμένα δείγματα αλέσθηκαν ώστε να καταλήξουν σε μέγεθος σωματιδίων $<0.5\text{mm}$ και διαχωρίστηκαν με χρήση κόσκινου 1mm σε στερεά και ίνες (Εικόνες 1 και 2). Οι δύο νέες μορφές δειγμάτων διατηρήθηκαν σε πλαστικές σακούλες ώστε να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητές.



Εικόνα 1 και 2: στερεό μέρος(1) και ίνα(2)

Σε όλες τις δοκιμές προσρόφησης που ακολούθησαν χρησιμοποιήθηκε συνθετικό αμμώνιο. Αρχικό διάλυμα περιεκτικότητας 1000 mg L^{-1} αμμωνίου παράχθηκε μέσω διάλυσης χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) σε απιονισμένο νερό. Τα επιθυμητά διαλύματα για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνίου παρείχθησαν με αραίωση του αρχικού διαλύματος με απιονισμένο νερό όταν χρειαζήθηκε.

3.2 Υλικά και Μέθοδοι

3.2.1 Πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν με τη μίξη 0,5g (0,05 g φυτικών ινών και 0,45g του στερεού) των αποβαμβακιδίων με 100 mL διάλυμα αμμωνίου δεδομένης συγκέντρωσης. Τα μείγματα τοποθετήθηκαν σε γυάλινες φιάλες χωρητικότητας 250 mL, οι οποίες σφραγίστηκαν με πώμα και το μείγμα αναδεύτηκε με 250 στροφές ανά λεπτό, σε θερμοκρασία δωματίου ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) για 720 λεπτά μέχρι όπου φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας (Εικόνα 3).



Εικόνα 3:Ανάδευση μίγματος

Στη συνέχεια, τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με χρήση 0,45 μm μικροπορώδη φίλτρου μεμβράνης. Η αρχικές και οι τελικές και συγκεντρώσεις αμμωνίου προσδιορίστηκαν φασματοφωτομετρικά στα 640nm μήκος κύματος (APHA, 1998). Κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε τρεις φορές και ο μέσος όρος που προκύπτει από τρεις συγκεντρώσεις αμμωνίου ελήφθη τελικά υπόψη.

Πειράματα	Αρχική συγκέντρωση αμμωνίου (mg L^{-1})	Δόση προσροφητή (g L^{-1})	pH	Χρόνος Επαφής (min)
Επίδραση χρόνου επαφής	50, 500, 1000	5	6 (μη ρυθμισμένο)	5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 720
Επίδραση pH	500	5	3, 4, 5, 6, 7, 8	120
Επίδραση δόσης προσροφητή	500	2.5, 5, 10, 15, 20	6 (μη ρυθμισμένο)	120

Πίνακας 16. Συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης

Όσον αφορά την επίδραση του pH στη δέσμευση αμμωνίου, μελετήθηκε στην κλίμακα από 3 έως 8. Για την ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα HCl και NaOH (0,1 M.). Όσον

αφορά την ποσότητα του προσροφητή χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 2,5, 5, 10, 15 και 20 g L⁻¹ σε συγκέντρωση 500 mg L⁻¹ αμμωνίου ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση της ποσότητας των αποβαμβακιδίων κατά τη διαδικασία προσρόφησης. Τέλος, η χρονική διάρκεια στη μελέτη κινητικής κυμάνθηκε από 5 έως 720 λεπτά ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση του χρόνου επαφής των αποβαμβακιδίων σε σχέση με την προσρόφηση του αμμωνίου.

Στο σύνολο των πειραμάτων οι αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 50, 500 και 1000 mg L⁻¹. Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 16. Σε κάθε δεδομένη στιγμή (t), η ποσότητα του προσροφημένου αμμωνίου από τα αποβαμβακίδια q_t (mg g⁻¹) υπολογίστηκε μέσω της μείωσης της συγκέντρωσης αμμωνίου σε υδατικά διαλύματα ως εξής:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{M} \quad (1)$$

όπου C_0 και C_t (mg L⁻¹) είναι η αρχική και η τελική (t) συγκέντρωση αμμωνίου, V (L) είναι η ποσότητα του διαλύματος και M (g) είναι η μάζα προσροφητή που χρησιμοποιείται.

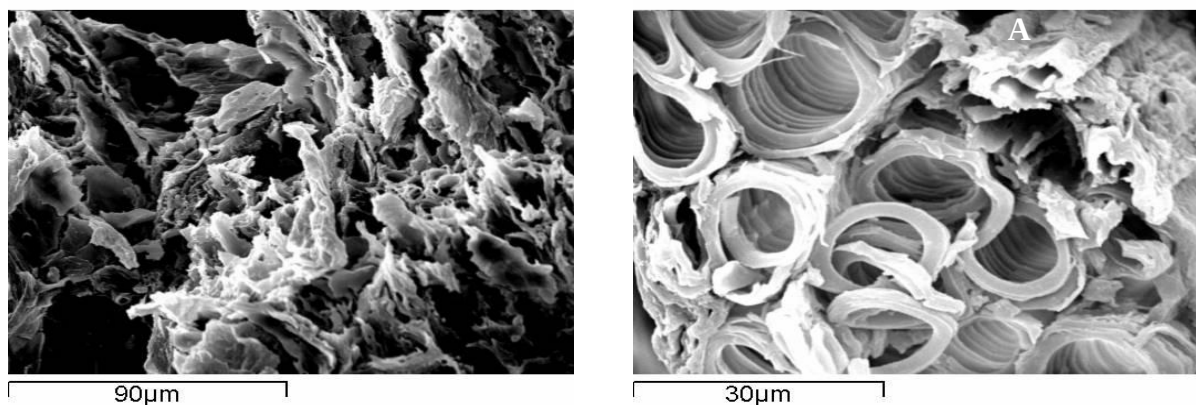
3.3 Αποτελέσματα

3.3.1 Χαρακτηρισμός των αποβαμβακιδίων

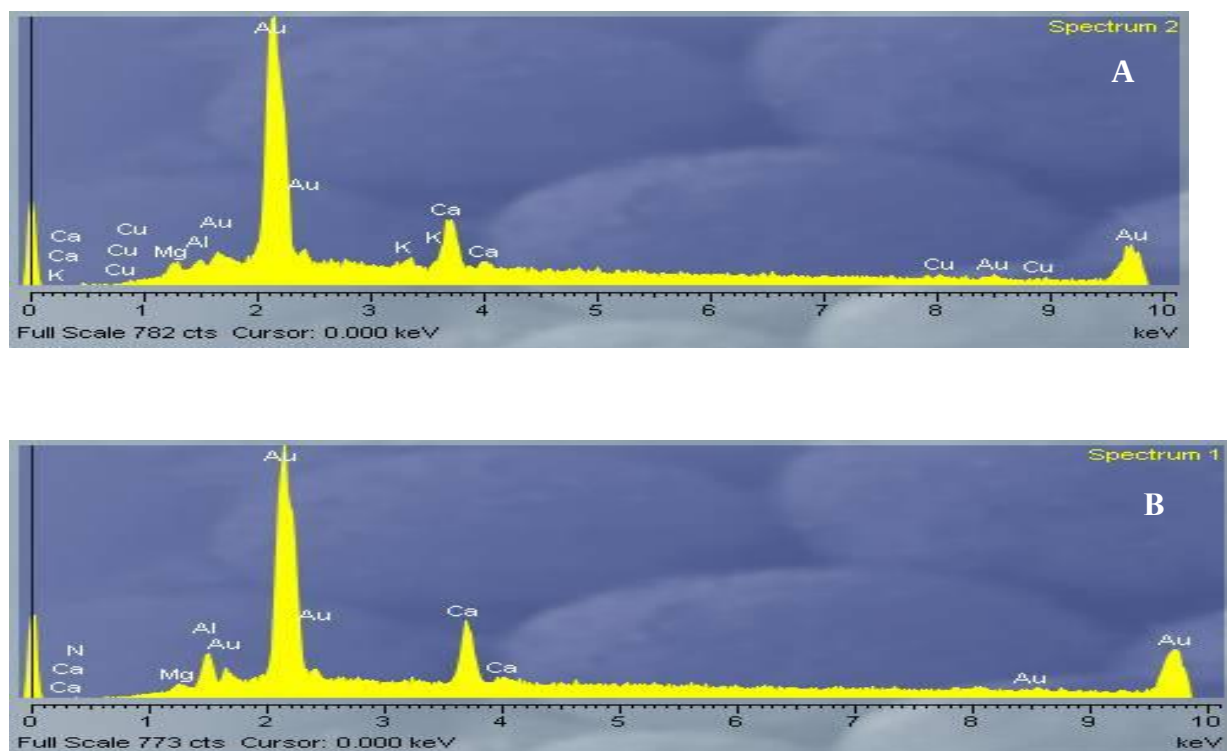
Οι εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Scanning Electron Microscopy (SEM) των αποβαμβακιδίων (Εικόνα 4) απεικονίζουν την πορώδη φύση του υλικού. Η ανομοιομορφία η οποία παρατηρείται στα αποβαμβακίδια μπορεί να αυξήσει την ενεργή επιφάνεια επαφής και μπορεί να διευκολύνει μια καλύτερη προσρόφηση ιόντων αμμωνίου. Σύμφωνα με την στοιχειακή χημική ανάλυση του βαμβακιού με Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), παρατηρούμε την παρουσία κάποιων ανταλλάξιμων κατιόντων, όπως K^{3+} , Mg^+ , Cu^{3+} , Al^+ και Ca^{4+} πριν την προσρόφηση αμμωνίου. Παρατηρούμε ότι η EDS μετά την προσρόφηση αμμωνίου δείχνει νέα μέγιστη τιμή (κορυφή) του αζώτου (N) και του Mg^+ , καθώς επίσης και μείωση τιμών K^{3+} (Σχήμα 1), υποδεικνύοντας ότι αυτά τα κατιόντα ανταλλάσσονται με αμμώνιο κατά τη διάρκεια της υδατικής φάσης.

Οι αναλύσεις των αποβαμβακιδίων πριν και μετά την προσρόφηση αμμωνίου με Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να καθοριστούν οι κύριες λειτουργικές ομάδες οι οποίες εμπλέκονται στη διαδικασία της προσρόφησης. Το υπέρυθρο φάσμα μετάδοσης των αποβαμβακιδίων πριν και μετά την προσρόφηση αμμωνίου μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το Perkin-Elmer 1000. Το FTIR πριν και μετά την προσρόφηση σε βαμβάκι απεικονίζεται στο Σχήμα 2. Συνολικά 17 μέγιστες τιμές (κορυφές) μετάδοσης υπέρυθρων έχουν καταγραφεί, υποδεικνύοντας τη σύνθετη φύση των αποβαμβακιδίων. Στην πραγματικότητα, μια ξεχωριστή κορυφή, η οποία παρατηρήθηκε στα 3422 cm⁻¹, είναι ενδεικτική των O-H λειτουργιών και -NH ομάδων (Mungasavalli et al., 2007). Κορυφή στο 2926, θα μπορούσε να αποδοθεί στη C-H ομάδα, το 1707 C=O amide stretching κορυφή και 1662 cm⁻¹ αποδίδεται σε C=O stretching ομάδα. Η κορυφή του 1613 cm⁻¹ θα μπορούσε να αποδοθεί σε N-H κάμψη (bending). Η κορυφή που παρατηρήθηκε στο 1467 cm⁻¹ υπονοεί C-H scissoring. Οι κορυφές σε 1318, 1168 και 1038 cm⁻¹ αποδίδονται σε C-N stretching. Τέλος, οι κορυφές στα 854 και 772 cm⁻¹ είναι ενδεικτικές της C-H κάμψης(bending) (Mungasavalli et al., 2007). Συμπερασματικά μπορεί εύκολα κανείς να παρατηρήσει ότι δεν υπάρχουν διαφορές, ούτε στις

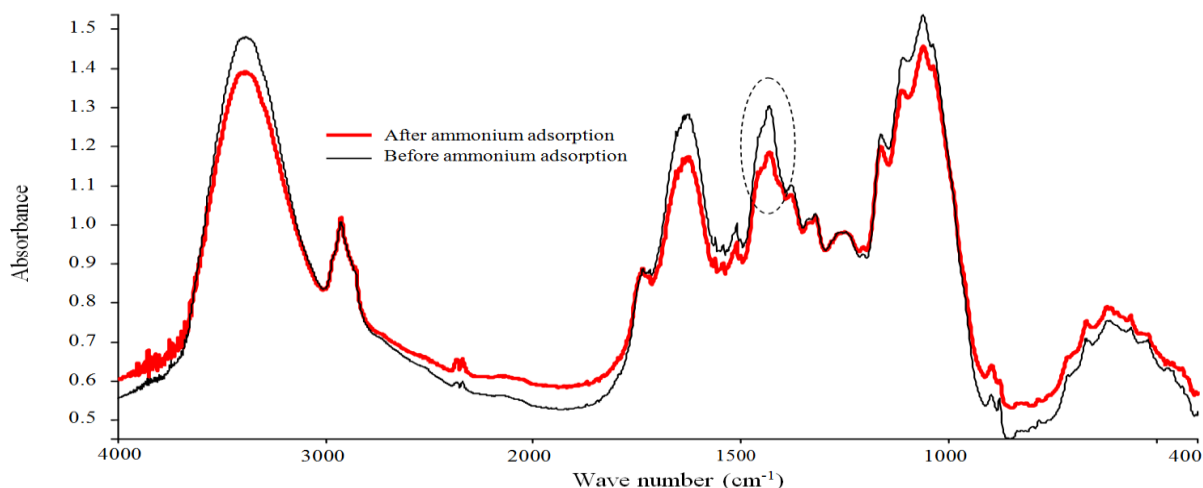
κορυφές ούτε υπάρχει μετατόπιση πριν και μετά την προσρόφηση αμμωνίου υποδηλώνοντας ότι η προσρόφηση NH_4^+ δεν αλλοιώνει τη δομή των αποβαμβακιδίων. Ωστόσο, η χαρακτηριστική ζώνη NH_4^+ στα 1430 cm^{-1} εμφανίστηκε μετά τη διαδικασία της προσρόφησης (Schroeder & Ingall, 1994).



Εικόνα 4: Πορώδης φύση αποβαμβακιδίων (από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Scanning Electron Microscopy - SEM)



Σχήμα 1. EDS φάσμα αποβαμβακιδίων πριν (A) και μετά (B) την προσρόφηση αμμωνίου.



Σχήμα 2. FTIR φάσμα αποβαμβακιδίων πριν και μετά την προσρόφηση αμμωνίου

Προκειμένου να διαπιστωθεί η ποιότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης αμμωνίου διεξήχθησαν αρχικά δύο ‘κενές’ δοκιμές.

Στο πρώτο σύστημα, απιονισμένο νερό αναδεύτηκε με δείγματα αποβαμβακιδίων, προκειμένου να ελεγχθεί αν ο προσροφητής περιέχει ελεύθερο άζωτο. Στο δεύτερο, το απιονισμένο νερό που περιείχε την επιθυμητή συγκέντρωση αμμωνίου αναδεύτηκε χωρίς προσροφητή ώστε να αξιολογηθεί η ενδεχόμενη απώλεια αμμωνίου λόγω πτητικότητας της αμμωνίας λόγω ανάδευσης ή διακυμάνσεων του pH. Ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης πλύσης κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του δείγματος, τα αποβαμβακίδια απελευθέρωσαν ασήμαντο ποσό αμμωνίου. Η δεύτερη σειρά των κενών δοκιμών έδειξε μικρές απώλειες (<3%) αμμωνίου λόγω πτητικότητας. Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν λόγω της περιορισμένης υπερκείμενης φάσης στις φιάλες ανακίνησης και λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών.

3.3.3 Μελέτη κινητικών

Σύμφωνα με το Σχήμα 3 η διαδικασία προσρόφησης αμμωνίου εξαρτάται από το χρόνο. Η μεγαλύτερη μείωση αμμωνίου πραγματοποιείται μέσα στα πρώτα 30 λεπτά του χρόνου επαφής και ο συντελεστής προσρόφησης μειώνεται σταδιακά μέχρι να επιτευχθεί η κατάσταση ισορροπίας. Ο χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας ήταν περίπου 120 λεπτά, δεδομένου ότι περαιτέρω αύξηση του χρόνου επαφής (έως 720 λεπτά - τα δεδομένα δεν εμφανίζονται) δεν είχε σημαντική επίδραση. Επιπλέον, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης αμμωνίου 50 έως 1000 mg L^{-1} επιτρέπει στις ίνες να αυξήσουν σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης από 1,33 έως 11,29 mg g^{-1} αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην αύξηση των κινητήριων δυνάμεων της συγκέντρωσης του αμμωνίου των υδατικών διαλυμάτων αλληλεπιδρώντας με τον προσροφητή καθώς και στην αύξηση της πιθανότητας επαφής μεταξύ των ιόντων αμμωνίου και του βιοϋλικού η οποία παρατηρείται (Saltali et al., 2007).

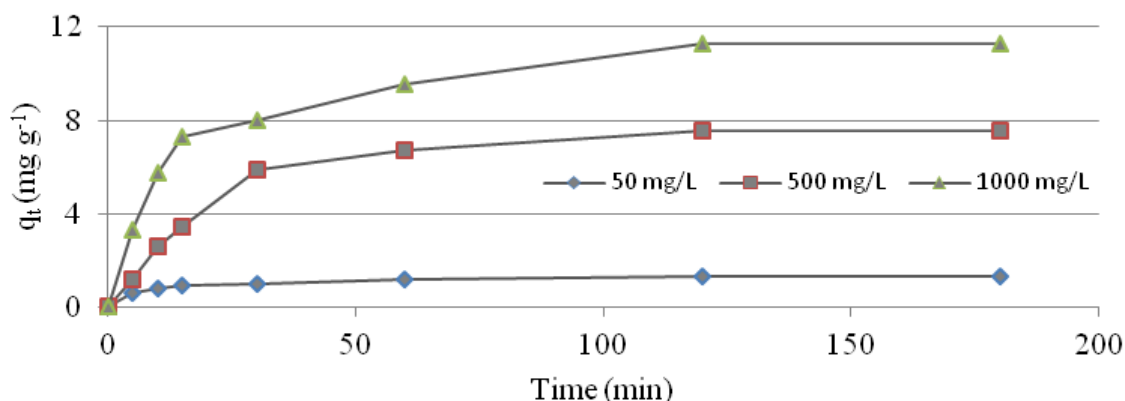
Τα κινητικά πειραματικά δεδομένα τέθηκαν σύμφωνα με τα μοντέλα ψευδοπρώτης τάξεως, ψευδοδεύτερης τάξεως, και διασωματιδιακής διάχυσης διάχυσης. Οι γραμμικές εκφράσεις των μοντέλων δίνονται στις εξισώσεις (2), (3) και (4), αντίστοιχα.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,II}} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (4)$$

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι κατά η διαδικασία προσρόφησης NH_4^+ στα αποβαμβακίδια περιγράφεται καλύτερα από το ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο διάχυσης (Πίνακας 17)



Σχήμα 3. Προσρόφηση αμμωνίου: επίδραση του χρόνου επαφής και αρχικής συγκέντρωσης.

Αρχικές συγκεντρώσεις αμμωνίου		50	500	1000
ψευδο-πρώτης τάξης	Πειραματικά q_e (mg g^{-1})	1.33	7.58	11.29
	K_1 (min^{-1})	0.054	0.068	0.059
	Θεωρητικό $q_{e,I}$ (mg g^{-1})	1.178	12.731	14.198
	R^2	0.943	0.948	0.918
ψευδο-δεύτερης τάξης	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.092	0.005	0.006
	Θεωρητικό $q_{e,II}$ (mg g^{-1})	1.393	8.718	12.165
	R^2	0.999	0.992	0.998
Ενδοσωματιδιακή ή διάχυση	K_D ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)	0.060	0.553	0.647
	C	0.639	1.302	3.736
	R^2	0.862	0.821	0.860

Πίνακας 17. Παράμετροι των κινητικών προσρόφησης

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg g^{-1})	$b(L \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F(\text{mg}^{1-(1/n)} L^{1/n} \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
17.73	0.001773	0.9889	0.094755	0.705	0.9978

Πίνακας 18. Παράμετροι ισοθέρμων Langmuir & Freundlich

Προσροφητής	q_m (mg g^{-1})	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Αναφορά
Συνθετικός Ζεόλιθος NaY	42.37	RT*	Yusof et al., 2010

Φυσικός Ζεόλιθος (Dogantepe)	25.77	20	Sarioglu, 2005
Βερμικουλήτης	18.40	20	Wang et al., 2011
Αποβαμβακίδια	17.73	20	Παρούσα εργασία
Σκόνη μονδενίτη	15.13	RT*	Yusof et al., 2010
Μονδενίτης σε κόκκους	14.56	RT*	Yusof et al., 2010
Τροποποιημένος κλινοπτιλόληθος	12.29	20	Vassileva&Voikova, 2009
Φυσικός κλινοπτιλόληθος	8.91	25	Lebedynets et al., 2004
Σκόνη από φύλλα φράουλας	7.66	35	Liu&Dong et al., 2010
Σκόνη από φύλλα κισσού Βοστώνης	6.59	25	Liu et al., 2010
Τροποποιημένος Ζεόλιθος	5.22	30	Liang&Ni, 2009
Ίνες Posidonia oceanica	2.68	60	Wahab et al., 2010

*Θερμοκρασία δωματίου

Πίνακας 19. Σύγκριση διαφόρων προσροφητών όσον αφορά την προσρόφηση αμμωνίου από αποβαμβακίδια

Αυτό είναι εμφανές από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης ο οποίος κυμαίνεται από 0,992 - 0,999, καθώς και από τα σχετικά κοντινές τιμές του $q_{e,II}$ στα αποτελέσματα των πειραμάτων. Το γεγονός ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο διάχυσης δείχνει ότι το ρυθμιστικό στάδιο κατά τη διάρκεια της προσρόφησης του αμμωνίου από αποβαμβακίδια είναι χημική προσρόφηση (χημειορόφηση).

3.3.4. Κατάσταση ισορροπίας προσρόφησης

Για τα στοιχεία που καθόρισαν την κατάσταση ισορροπίας στην κινητική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα προσρόφησης του Langmuir και Freundlich τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά στις μελέτες προσρόφησης αμμωνίου (Yusof et al, 2010 , Wahab et al, 2010 , Sarioglu, 2005). Όπως προαναφέρθηκε το μοντέλο Langmuir περιγράφει μονοστρωματική προσρόφηση σε ομοιογενή επιφάνεια, ενώ το μοντέλο Freundlich είναι μια εμπειρική εξίσωση που περιγράφει καλύτερα την πολυστρωματική προσρόφηση σε ετερογενή επιφάνεια. Η γραμμικές μορφές των εξισώσεων Langmuir (5) και Freundlich (6) παρουσιάζονται παρακάτω.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_e} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (6)$$

όπου q_m (mg g^{-1}) δείχνει τη μέγιστη ικανότητα μονοστρωματικής απορρόφησης, b είναι η σταθερά Langmuir που αφορά την ενέργεια προσρόφησης, K και n είναι οι σταθερές Freundlich που αφορούν την ικανότητα προσρόφησης και την ένταση προσρόφησης αντίστοιχα.

Οι παράμετροι των δύο ισοθερμικών εξισώσεων ορίστηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 18. Είναι προφανές ότι τα πειραματικά δεδομένα ταιριάζουν και με τα δύο μοντέλα Langmuir ($R^2=0.9889$) και Freundlich ($R^2=0.9978$). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσρόφηση NH_4^+ μέσω αποβαμβακιδίων μπορεί να είναι ένα μείγμα μονοστρωματικής και πολυστρωματικής διαδικασίας αποδεικνύοντας την πολυπλοκότητα της μικροδομής του υλικού. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου Langmuir η μέγιστη ικανότητα μονοστρωματικής προσρόφησης των αποβαμβακιδίων ήταν 17.73 mg g^{-1} . Σύμφωνα με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία αυτή η τιμή

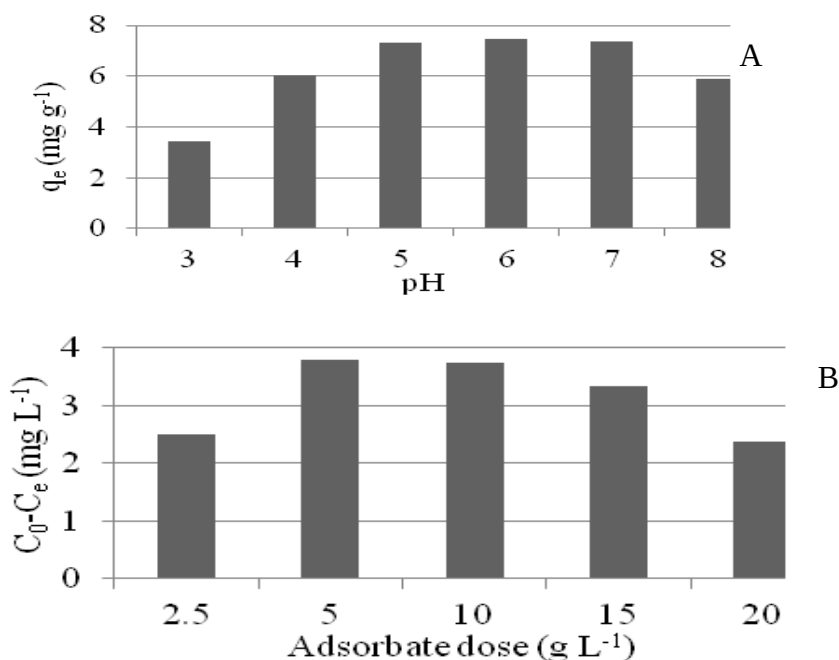
είναι σημαντικά υψηλότερη από άλλες τιμές που έχουν διαπιστωθεί για άλλους προσροφητές και είναι συγκρίσιμη με αυτές των προσροφητικών ορυκτών (Πίνακας 19).

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην αδιάστατη σταθερά - παράγοντα διαχωρισμού $R_L = 1/(1+bC_0)$, όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση αμμωνίου. Ο παράγοντας διαχωρισμού μπορεί να έχει μια από τις τέσσερις πιθανές τιμές: $R_L=0$; $R_L=1$; $R_L>1$ και $0<R_L<1$ για μη αναστρέψιμη, γραμμική, δυσμενή και ευνοϊκή προσρόφηση αντίστοιχα (Liu et al., 2010). Για τις αρχικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, οι αντίστοιχες R_L τιμές υπολογίστηκαν να είναι 0.918, 0.53 και 0.36 υποδηλώνοντας ότι η προσρόφηση αμμωνίου από αποβαμβακίδια είναι ευνοϊκή. Επιπλέον, η τιμή $1/n$ του μοντέλου Freundlich ήταν μικρότερη του 1, δείχνοντας επίσης ευνοϊκές συνθήκες προσρόφησης (Liu et al., 2010).

3.3.5. Επίδραση πειραματικών συνθηκών

3.3.5.1 Επίδραση pH στην προσρόφηση

Το pH των διαλυμάτων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την προσρόφηση αμμωνίου (Σχήμα 4(A)). Η ποσότητα του προσροφημένου αμμωνίου είναι ελάχιστη - $3,44 \text{ mg g}^{-1}$ -σε όξινο διάλυμα ($\text{pH} = 3$), γιατί τα ιόντα υδρογόνου H^+ έχουν την τάση να ανταγωνίζονται με τα ιόντα αμμονίας NH_4^+ στις επιφάνειες ιοντανταλλαγής των αποβαμβακιδίων. Η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται έως και $7,29 \text{ mg g}^{-1}$ σε pH 5 και φτάνει στην κορυφή του $7,47 \text{ mg g}^{-1}$ σε pH 6. Περαιτέρω αύξηση του pH μειώνει την προσρόφηση αμμωνίου σύμφωνα και με παρατηρήσεις άλλων ερευνητών (Saltali et al., 2007). Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι σε τιμές pH ανώτερες του 7 το αμμώνιο (NH_4^+) μετατρέπεται σε αμμωνία (NH_3), αφού η ισορροπία μεταξύ διαλυτών ιόντων αμμωνίου και διαλυμένης μοριακής αμμωνίας εξαρτάται από το pH (Saltali et al., 2007).



Σχήμα 4 (Α) και (Β). Επίδραση του pH (Α) και της ποσότητας των αποβαμβακιδίων (Β) στην προσρόφηση αμμωνίου.

3.3.5.2 Επίδραση της ποσότητας των αποβαμβακιδίων

Όπως αναμενόταν, η σχετική προσρόφηση αμμωνίου (mg g^{-1}) ήταν η υψηλότερη στην μέγιστη προσροφητική δόση $2,5 \text{ g L}^{-1}$ και μειώθηκε σταδιακά, ενώ η ποσότητα του βαμβακιού που προστίθετο αυξήθηκε έως 20 g L^{-1} (Πίνακας 20). Το NH_4^+ , στην πραγματικότητα απομακρύνθηκε από το διάλυμα, ως συνάρτηση της δόσης αποβαμβακιδίων που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4 (Β). Η μέγιστη απομάκρυνση αμμωνίου παρατηρήθηκε στα 5 g L^{-1} αποβαμβακιδίων και μειώθηκε σταδιακά καθώς αυξήθηκε η ποσότητα του προσροφητή. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με το γεγονός ότι για σημαντικές δόσεις προσροφητικού υλικού το υλικό μπορεί να «αναδιπλωθεί» εμποδίζοντας την απαραίτητη επαφή μεταξύ των ιόντων αμμωνίου και των διαθέσιμων επιφανειών προσρόφησης. Παρόμοια διαπίστωση έχει αναφερθεί για ορθοφωσφορικούς προσροφητές σε ίνες χουρμαδιάς (Riahi et al., 2009).

Δόση προσρόφησης (g L^{-1})	2.5	5	10	15	20
q_e (mg g^{-1})	9.98	7.58	3.75	2.23	1.18

Πίνακας 20: Σχετική προσρόφηση αμμωνίου σε διαφορετικές προσροφητικές δόσεις

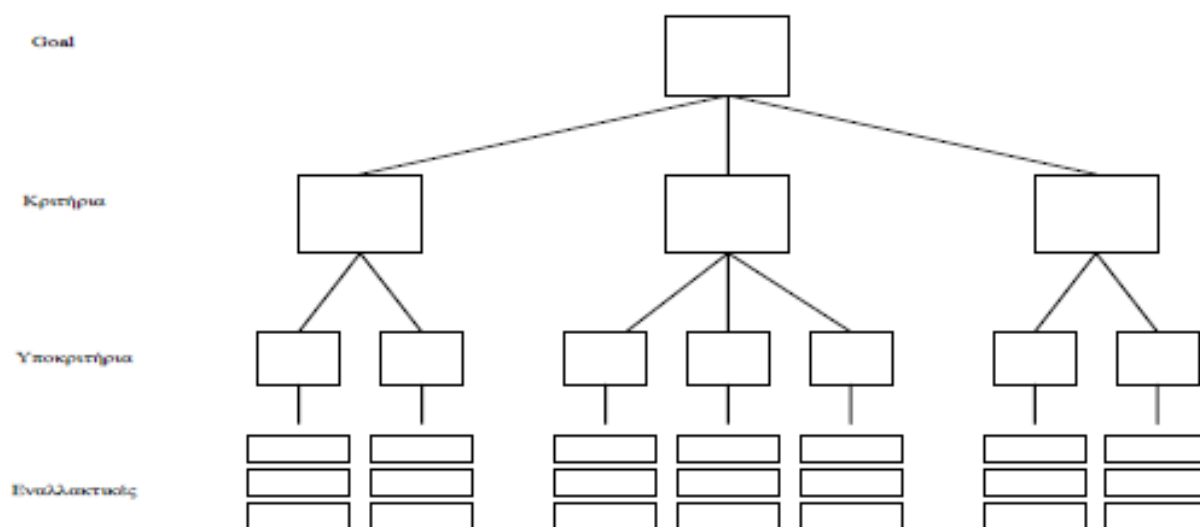
3.4 Συμπεράσματα

Η απομάκρυνση αμμωνίου από υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης με χρήση αποβαμβακιδίων πραγματοποιήθηκε υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Το βέλτιστο pH προσρόφησης αμμωνίου ήταν 6-7 και οι συνθήκες ισορροπίας επιτυγχάνονται μέσα στις πρώτες 2 ώρες. Οι συνθήκες ισορροπίας για την προσρόφηση αμμωνίου ταιριάζουν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich υποδεικνύοντας την πολυπλοκότητα του υλικού. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των αποβαμβακιδίων ήταν πολύ υψηλότερη από άλλους προσροφητές και μπορεί να συγκριθεί με προσροφητές ορυκτών. Και οι δύο τιμές b (Langmuir) και $1/n$ (Freundlich) υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση αποβαμβακιδίων είναι ευνοϊκή. Τα πειραματικά δεδομένα σε συνάρτηση του χρόνου περιγράφονται καλύτερα μέσω του ψευδο-δεύτερης τάξης κινητικού μοντέλου υποδηλώνοντας ότι η χημειορόφηση αποτελεί περιορισμό του ρυθμού βήματος κατά τη διαδικασία προσρόφησης. Συμπερασματικά τα ιόντα αμμωνίου μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά από το υδατικό διάλυμα με τη χρήση αποβαμβακιδίων ως προσροφητή, λύση η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως εναλλακτική ακόμη και σε σχέση με προσροφητικά ορυκτά. Η ανάδευση των αποβαμβακιδίων με στραγγίσματα από τον Χ.Υ.Τ.Α. Τρικάλων-Καρδίτσας έδειξε απομάκρυνση του NH_4^+ της τάξης του 10% όμως περαιτέρω μελέτες πρέπει να πραγματοποιηθούν για να γίνει η χρήση των αποβαμβακιδίων με στραγγίσματα σε Χ.Υ.Τ.Α.

4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΠΟΛΥΚΡΙΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1 Η μέθοδος Analytic Hierarchy Process – AHP

Η επίλυση ενός πολυκριτηρίου προβλήματος μέσω της μεθόδου AHP επιτρέπει στον αποφασίζοντα να μοντελοποιεί σύνθετα προβλήματα απόφασης με ιεραρχικό τρόπο έτσι ώστε να καθορίζει το στόχο (goal) του προβλήματος, τα κριτήρια και υποκριτήρια και τις εναλλακτικές δραστηριότητες (alternatives). Γνωστότερη υλοποίηση της μεθόδου σε λογισμικό αποτελεί το σύστημα Expert Choice (Selly & Forman, 1986).



Σχήμα 5. Ιεραρχική δομή της διαδικασίας λήψης απόφασης μέσω της μεθόδου AHP (Πηγή : Ernest H. Forman)

Η επίλυση γίνεται σε τέσσερα βήματα :

Βήμα 1^ο : Ιεραρχική δομή του προβλήματος

Βήμα 2^ο : Εισαγωγή των δεδομένων

Βήμα 3^ο : Εκτίμηση των σχετικών βαρών των κριτηρίων απόφασης

Βήμα 4^ο : Συνδυασμός των σχετικών βαρών των κριτηρίων, ώστε να γίνει η αξιολόγηση των εναλλακτικών ενεργειών.

Στο πρώτο βήμα ο αποφασίζων πρέπει να δομήσει ιεραρχικά το πρόβλημα (Σχήμα 5). Στην κορυφή της ιεραρχίας τοποθετείται ο γενικός στόχος του προβλήματος. Στο δεύτερο επίπεδο τοποθετούνται τα κριτήρια απόφασης, καθένα από τα οποία αναλύεται σε επιμέρους υποκριτήρια. Στο τελευταίο επίπεδο τοποθετούνται οι εναλλακτικές ενέργειες του εξεταζόμενου προβλήματος απόφασης. Η δομή και το μέγεθος της ιεραρχίας εξαρτάται από την πολυπλοκότητα του προβλήματος και το βαθμό ανάλυσης που επιθυμεί ο αποφασίζων ή ο αναλυτής αποφάσεων.

Στο δεύτερο βήμα ο αποφασίζων πρέπει να εισάγει τα δεδομένα του προβλήματος, εκφράζοντας τις προτιμήσεις του μέσω διμερών συγκρίσεων όλων των στοιχείων ενός επιπέδου της ιεραρχίας που καθορίστηκε στο πρώτο βήμα. Συγκεκριμένα ο αποφασίζων συγκρίνει ανά δύο όλα τα στοιχεία ενός επιπέδου μεταξύ τους υπό το πρίσμα κάθε φορά ενός στοιχείου του προηγούμενου επιπέδου της ιεραρχίας. Η διαδικασία αυτή τερματίζεται με τις συγκρίσεις όλων των εναλλακτικών ενεργειών του τελευταίου επιπέδου της ιεραρχίας, σε σχέση με τα στοιχεία του αμέσως προηγούμενου επιπέδου.

Για την έκφραση των προτιμήσεων του αποφασίζοντος κατά τη διεξαγωγή των συγκρίσεων, χρησιμοποιείται μια αριθμητική κλίμακα, μέσω ενός συστήματος διακριτών αξιών, από το 1 έως το 9, η οποία εκφράζει την ισοδυναμία των προτιμήσεων, την ασθενή προτίμηση, την ισχυρή προτίμηση, την απόλυτη προτίμηση και ενδιάμεσες καταστάσεις, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 21.

Αριθμητική τιμή	Ερμηνεία	Κλίμακα Expert Choice
1	Τα συγκρινόμενα στοιχεία είναι ίσης σημασίας.	EQUAL
3	Το ένα στοιχείο είναι ελαφρά πιο σημαντικό από το άλλο.	MODERATE
5	Το ένα στοιχείο είναι πολύ πιο σημαντικό από το άλλο.	STRONG
7	Το ένα στοιχείο είναι πάρα πολύ πιο σημαντικό από το άλλο.	VERY STRONG
9	Το ένα στοιχείο είναι απόλυτα πιο σημαντικό από το άλλο.	EXTREME
2,4,6,8	Ενδιάμεσες τιμές.	

Πίνακας 21. Η κλίμακα προτίμησης της AHP και του λογισμικού Expert Choice.

Στο τρίτο βήμα, γνωρίζοντας τις προτιμήσεις του αποφασίζοντος, όπως αυτές εκφράστηκαν μέσω των συγκρίσεων που έγιναν στο προηγούμενο βήμα, η μέθοδος υπολογίζει τα σχετικά βάρη των στοιχείων ενός επιπέδου, σε σχέση με τα στοιχεία του αμέσως προηγούμενου επιπέδου, βάσει των οποίων έγιναν οι συγκρίσεις.

Στο τέταρτο και τελευταίο βήμα της πολυκριτήριας μεθόδου, γίνεται ο συνδυασμός των σχετικών βαρών των στοιχείων όλων των επιπέδων ώστε να υπολογισθούν τα βάρη των εναλλακτικών ενεργειών του τελευταίου επιπέδου της ιεραρχίας. Τα βάρη των εναλλακτικών ενεργειών που υπολογίζονται αποτελούν ένα σκορ για κάθε εναλλακτική. Η τελική αξιολόγηση γίνεται βάσει της κατάταξης των εναλλακτικών ενεργειών από τις καλύτερες προς τις χειρότερες.

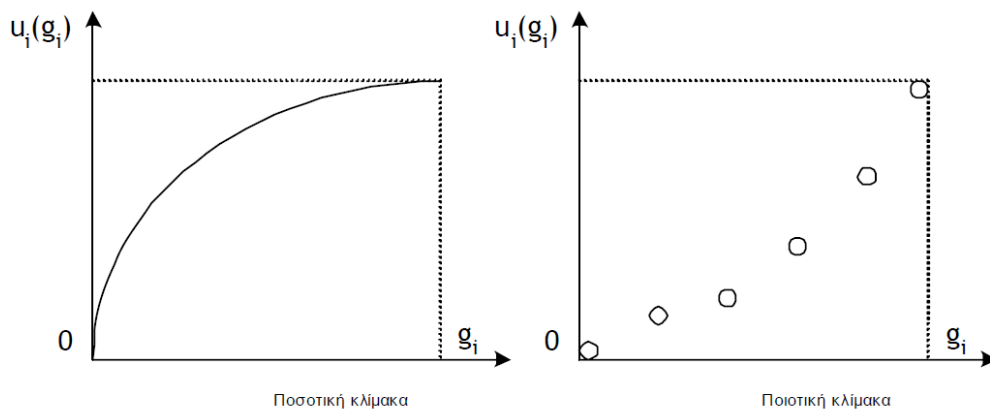
4.2 Η μέθοδος UTA* (Utastar)

Το μοντέλο UTASTAR (Siskos and Yannacopoulos, 1985), που αποτελεί μια βελτίωση της μεθόδου UTA των Jacquet-Lagrange and Siskos (1982) και αποτελεί μια μέθοδο μονότονης παλινδρόμησης για την ανάλυση των προτιμήσεων του ερωτώμενου (Ματσατσίνης, 2005). Το μοντέλο αυτό έχει τη δυνατότητα αποτελεσματικού χειρισμού τόσο της ποσοτικής όσο και της ποιοτικής πληροφόρησης. Εφαρμόζεται δε όταν το μοντέλο σύνθεσης των κριτηρίων είναι μια προσθετική συνάρτηση χρησιμότητας (additive utility function).

Στη μέθοδο UTASTAR έχουμε μια δομή προδιάταξης προτιμήσεων ($>$, $\sim$), με $>$ δηλώνουμε την απόλυτη προτίμηση και με $\sim$ την αδιαφορία σε ένα σύνολο εναλλακτικών επιλογών-ενεργειών, προσαρμόζοντας προσθετικές συναρτήσεις χρησιμότητας βασιζόμενες σε πολλαπλά κριτήρια κατά τέτοιο τρόπο ώστε η δομή των προκυπτουσών προτιμήσεων να είναι όσο δυνατόν πιο συνεπής με την αρχική.

4.2.1 Προσθετική συνάρτηση χρησιμότητας

Έστω $A = \{a, a, \dots, a\}_m$ το σύνολο των εναλλακτικών επιλογών-ενεργειών θα εκτιμώνται από μία συνεπή οικογένεια κριτηρίων $g: (g, g, \dots, g)_n$, όπου κάθε κριτήριο g παριστά μία μονότονη ποσοτική ή ποιοτική μεταβλητή (Σχήμα 6) σύμφωνα με αυτά η μεγαλύτερη εκτίμηση είναι αυτή που αντιστοιχεί στην πλέον προτιμώμενη επιλογή-ενέργεια. Έτσι, για κάθε εναλλακτική επιλογή-ενέργεια $a_i \in A$, το διάνυσμα $g(a_i) = [g_1(a_i), g_2(a_i), \dots, g_n(a_i)]$ παριστά την πολυκριτήρια εκτίμησή της.



Σχήμα 6- Απεικόνιση χρησιμότητων για ποσοτικά ή ποιοτικά κριτήρια

Μία κλασσική επιχειρησιακή στάση εκτίμησης ενός μοντέλου καθολικής προτίμησης ενός αποφασίζοντα οδηγεί στην σύνθεση (aggregation) όλων των κριτηρίων σε ένα μοναδικό κριτήριο το οποίο ονομάζεται συνάρτηση χρησιμότητας (utility function) (Roy, 1971; Keeney and Raiffa, 1976):

$$U(g) = U(g_1, g_2, \dots, g_n) \quad (7)$$

Έστω P μία αυστηρή συνάρτηση προτίμησης και I η σχέση αδιαφορίας. Εάν $g(a) = [g_1(a), g_2(a), \dots, g_n(a)]$ είναι η πολυκριτήρια εκτίμηση μιας εναλλακτικής επιλογής – ενέργειας a τότε ισχύουν οι ακόλουθες ιδιότητες της συνάρτησης χρησιμότητας:

$$U[g(a)] > U[g(b)] \Leftrightarrow a P b \quad (8)$$

$$U[g(a)] = U[g(b)] \Leftrightarrow a I b \quad (9)$$

Και η σχέση $R = P \cup I$ είναι μία ασθενής διάταξη.

Η συνάρτηση χρησιμότητας είναι προσθετική όταν είναι της μορφής:

$$U[g(a)] = \sum_{i=1}^m u_i[g_i(a)] \quad (10)$$

όπου $u_i[g_i(a)]$ είναι η μερική χρησιμότητα (marginal utility) της απόφασης a ως προς το κριτήριο g_i και αυτή είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μορφή της.

Υπάρχει και η γραμμική της μορφή με αθροίσματα βαρών των κριτηρίων:

$$U[g(a)] = \sum_{i=1}^m p_i[g_i(a)] \quad (11)$$

όπου κάθε μερική χρησιμότητα $u_i(g_i(a))$ είναι πλήρως ορισμένη από το κριτήριο g_i και ένα βάρος p_i . Το νόημα της προσθετικής συνάρτησης χρησιμότητας είναι ότι η ολική χρησιμότητα μιας απόφασης ισούται με το άθροισμα των μερικών χρησιμοτήτων των κριτηρίων στα οποία εκτιμάται. Κανονικοποιώντας τις τιμές των μερικών χρησιμοτήτων στο διάστημα $[0,1]$ δημιουργούνται οι ακόλουθες σχέσεις:

$$U[g(a)] = \sum_{i=1}^m p_i n_i[g_i(a)] \quad (12)$$

όπου $n_i[g_i(a)] = \frac{1}{p_i} u_i[g_i(a)]$ για όλα τα i .

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1 \quad (13)$$

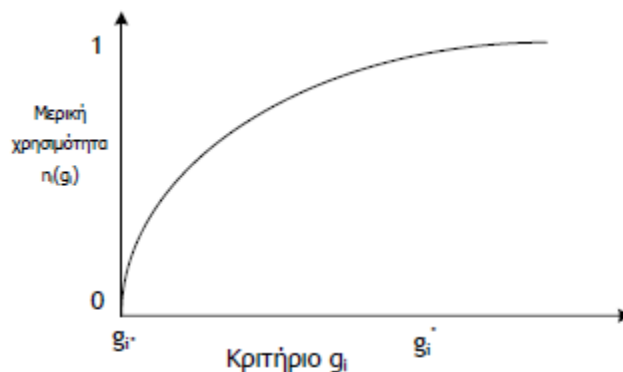
και όπου οι παράμετροι p_i είναι οι συντελεστές βάρους των i κριτηρίων, οι οποίοι εκφράζουν τη σχετική σημαντικότητα του συγκεκριμένου κριτηρίου απέναντι στα υπόλοιπα κριτήρια.

Ορίζεται g_{i*} η λιγότερη επιθυμητή τιμή του κριτηρίου i , και g_i^* η περισσότερη επιθυμητή τιμή του. Οπότε θα ισχύουν επομένως:

$$n_i(g_{i*}) = 0$$

$$n_i(g_i^*) = 1$$

Στο Σχήμα 7 που ακολουθεί δίνεται η κανονικοποιημένη μερική (περιθωριακή) συνάρτηση χρησιμότητας ενός κριτηρίου.



Σχήμα 7 - Κανονικοποιημένη μερική συνάρτηση χρησιμότητας

Χρησιμοποιώντας την σχέση (10), οι περιορισμοί κανονικοποίησης (13) γίνονται:

$$\sum_{i=1}^m u_i(g_i^*) = 1$$

για όλα τα i

(14)

$$u_i(g_i^*) = 0$$

Η σχέση με τους περιορισμούς (10) με τους περιορισμούς (14) είναι ισοδύναμη με την σχέση (12) με τους περιορισμούς (13).

4.2.2 Ανάπτυξη της μεθόδου UTASTAR

Έστω $A = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$ το σύνολο των εναλλακτικών για το οποίο το σύνολο καταναλωτών $J = \{1, 2, \dots, p\}$ έχουν εκφράσει τις προτιμήσεις για μία συνεπή οικογένεια κριτηρίων $g_1, g_2, \dots, g_n$.

Κάθε κριτήριο g αναπαριστά μία μονότονη ποιοτική ή ποσοτική μεταβλητή (μεγαλύτερη αποτίμηση του προϊόντος σημαίνει ότι είναι και περισσότερο προτιμητέο). Για κάθε προϊόν $a_i \in A$ το διάνυσμα $\underline{g}(a_i) = [g_1(a_i), g_2(a_i), \dots, g_n(a_i)]$ αναπαριστά την πολυκριτήρια αποτίμηση του προϊόντος από τον κάθε καταναλωτή. Ο καταναλωτής δίνει την κατάταξη των προϊόντων σύμφωνα με την προτίμησή του στο διάνυσμα $\underline{r}(a_i) = [r_1(a_i), r_2(a_i), \dots, r_n(a_i)]$ όπου τα προϊόντα με τις καλύτερες αξιολογήσεις έχουν μικρότερους αριθμούς με το προϊόν που έχει τη καλύτερη αποτίμηση για τον αποφασίζοντα να έχει τιμή κατατάξεως 1 ($r_i^* = 1$). Με βάση τα στοιχεία του ερωτηματολογίου διαμορφώνονται τελικώς πολυκριτήριοι πίνακες για τους καταναλωτές της μορφής του Πίνακα 22:

Προϊόντα	Κατάταξη	g_1	g_2	...	g_n
a_1	$r(a)_1$	$g_1(a)_1$	$g_2(a)_1$	...	$g_n(a)_1$
a_2	$r(a)_2$	$g_1(a)_2$	$g_2(a)_2$	...	$g_n(a)_2$
...	...	...	...	...	...
a_m	$r(a)_m$	$g_1(a)_m$	$g_2(a)_m$	...	$g_n(a)_m$

Πίνακας 22: μορφή πολυκριτήριων πινάκων

Ο πίνακας που ακολουθεί (Πίνακας 23), παραθέτει τις καλύτερες, χειρότερες τιμές των μεγεθών καθώς και τον αριθμό των περιπτώσεων στο διάστημα που ανήκουν:

Χειρότερη τιμή	r^*	g_{1*}	g_{2*}	...	g_{n*}
Καλύτερη τιμή	$r = 1$	g_1	g_2	...	g_n
Διαστήματα	$s_r = r - r_*$	$s_1 = g_1 - g_{1*} + 1$	$s_2 = g_2 - g_{2*} + 1$	...	$s_n = g_n - g_{n*} + 1$

Πίνακας 23: Καλύτερες / χειρότερες μεγεθών & αριθμός περιπτώσεων

Για το σύνολο των καταναλωτών, οι πίνακες των αξιολογήσεων τους για τα προϊόντα που αποτιμούν το κάθε κριτήριο. Ο αριθμός των εναλλακτικών των διακριτών τιμών αξιολόγησης για κάθε κριτήριο υπολογίζεται από τον τύπο $s_j = g_j^* - g_{j*} + 1$ όπου g_j^* είναι η καλύτερη τιμή αξιολόγησης του κριτηρίου, g_{j*} χειρότερη.

Ο κανόνας σύνθεσης των n κριτηρίων της μεθόδου UtaStar, δίνεται από μία προσθετική συνάρτηση αξιών της μορφής:

$$u(g) = u_1(g_1) + u_2(g_2) + \dots + u_n(g_n)$$

Εφαρμόζεται η μέθοδος UtaStar στα δεδομένα των πολυκριτηρίων πινάκων εκτιμήσεων ώστε να καθοριστεί η συνάρτηση αξιών για κάθε καταναλωτή με το να υπολογιστούν όλες οι περιθωριακές συναρτήσεις αξιών $u_i(g_i)$ $i = 1, 2, \dots, n$. Κατόπιν δημιουργούνται δομές δεδομένων που περιέχουν τα διανύσματα των μερικών χρησιμοτήτων ανά κριτήριο. Τέτοια δομή δεδομένων δημιουργείται για κάθε χρήστη. Οι συναρτήσεις μερικών χρησιμοτήτων είναι ορισμένες στο διάστημα $[0, 1]$ εφόσον τέθηκε ο περιορισμός ότι το άθροισμα όλων βαρών είναι ίσο με 1.

Κριτήρια	1	2	...	...	Max s_j
g_1	$u_1(1)$	$u_1(2)$	...	...	$u_1(s_1)$
g_2	$u_2(1)$	$u_2(2)$	...	...	$u_2(s_2)$
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
g_n	$u_n(1)$	$u_n(2)$	...	...	$u_n(s_n)$

Πίνακας 24: Κριτήρια – Μερικές χρησιμότητες

Εάν διαιρεθούν οι μερικές χρησιμότητες $u_i(g_i)$ με τις μέγιστες τιμές τους p_i (το βάρος του i κριτηρίου) τότε η συνάρτηση κανονικοποιείται μεταξύ 0 και 1 και το μέγεθος p_i εκφράζει το σχετικό βάρος του κάθε κριτηρίου. Για να εκφραστούν τα βάρη των κριτηρίων με τη μορφή ποσοστών τίθεται ο εξής περιορισμός:

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1$$

Τελικώς η ολική αξία ενός προϊόντος $a_i \in A$ υπολογίζεται από τον τύπο:

$$u(g(a)) = p_1 u_1[g_1(a)] + p_2 u_2[g_2(a)] + \dots + p_n u_n[g_n(a)]$$

Χρησιμοποιούνται ειδικές τεχνικές γραμμικού προγραμματισμού ώστε να βρεθεί η συνολικώς βέλτιστη λύση της συνάρτησης χρησιμότητας. Εφαρμόζεται ανάλυση ευστάθειας της βέλτιστης λύσης προκειμένου να βρεθούν χαρακτηριστικές πολλαπλές λύσεις (ανάλυση μεταβελτιστοποίησης).

Η διαδικασία πρόβλεψης της αγοράς δεν βασίζεται σε μία μοναδική συνάρτηση χρησιμότητας χωρίς επαρκή ευστάθεια του μοντέλου. Στις περισσότερες περιπτώσεις λόγω ελλιπούς πληροφορίας (κάτι που συχνά συμβαίνει στο μάρκετινγκ) χρησιμοποιείται σύνολο από συναρτήσεις οι οποίες εξάγονται από την ανάλυση μεταβελτιστοποίησης.

Η λύση βελτιστοποιείται και μεταβελτιστοποιείται μεγιστοποιώντας το βάρος p_i του κάθε κριτηρίου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευστάθειας δημιουργούν για κάθε χρήστη δύο

πίνακες. Τον πίνακα μεταβελτιστοποίησης (Πίνακας 25) και τον πίνακα μέσων και μέγιστων τιμών των βαρών (Πίνακας 26).

Τύπος λύσης	P_1	P_2	...	...	P_n
Max p_1	$P_{1,1}$	$P_{1,2}$	...	...	$P_{1,n}$
Max p_2	$P_{2,1}$	$P_{2,2}$	...	...	$P_{2,n}$
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
Max p_n	$P_{n,1}$	$P_{n,2}$	...	...	$P_{n,n}$

Πίνακας 25: Πίνακας μεταβελτιστοποίησης

Mean Weights	$M_{w1} = (p_{1,1} + p_{2,1} + \dots + p_{n,1})/n$	$M_{w2} = (p_{1,2} + p_{2,2} + \dots + p_{n,2})/n$	...	...	$M_{wn} = (p_{1,n} + p_{2,n} + \dots + p_{n,n})/n$
Max Weights	$Mx_{w1} = p_{1,1}$	$Mx_{w2} = p_{2,2}$	...	...	$Mx_{wn} = p_{n,n}$

Πίνακας 26: Πίνακας μέσων και μέγιστων τιμών των βαρών

Η διαγώνιος της μήτρας περιέχει τα μέγιστα βάρη των κριτηρίων. Οι μέσες τιμές των βαρών κριτηρίων παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης.

Έστω $G_i = [g_{j*}, g_j^*]$ με $j = 1, 2, \dots, n$ τα υποδιαστήματα στα οποία οι τιμές κάθε κριτηρίου υπολογίζονται τότε ονομάζεται διάστημα συνέπειας $G = X \cdot G_i$ όπου X είναι από $i=1$ έως $i=n$.

Οι υποκειμενικές προτιμήσεις είναι μια διάταξη (weak order) $R = (P, I)$ σε ένα σύνολο, έστω A' από πραγματικές ή φανταστικές επιλογές-ενέργειες με πολυκριτήριες εκτιμήσεις στο G . Τα δεδομένα τότε αποτελούνται από τις πολυκριτήριες εκτιμήσεις και την προδιάταξη R οριζόμενη A' . Η μέθοδος που περιγράφεται στην συνέχεια προχωρά σε δύο βήματα π.χ. την εκτίμηση μιας βέλτιστης χρησιμότητας και την ανάλυση ευαισθησίας της χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές γραμμικού προγραμματισμού.

4.2.2.1 Εκτίμηση μιας βέλτιστης συνάρτησης χρησιμότητας $U^*(g)$

Όταν μια ή περισσότερες κλίμακες εκτίμησης G_i είναι συνεχείς ή όταν περιέχουν μεγάλο αριθμό εναλλακτικών επιλογών εκτίμησης ενός κριτηρίου g_i^j είναι δυνατός ο υπολογισμός των αντίστοιχων συναρτήσεων μερικών χρησιμοτήτων με ένα σταδιακό γραμμικό τρόπο.

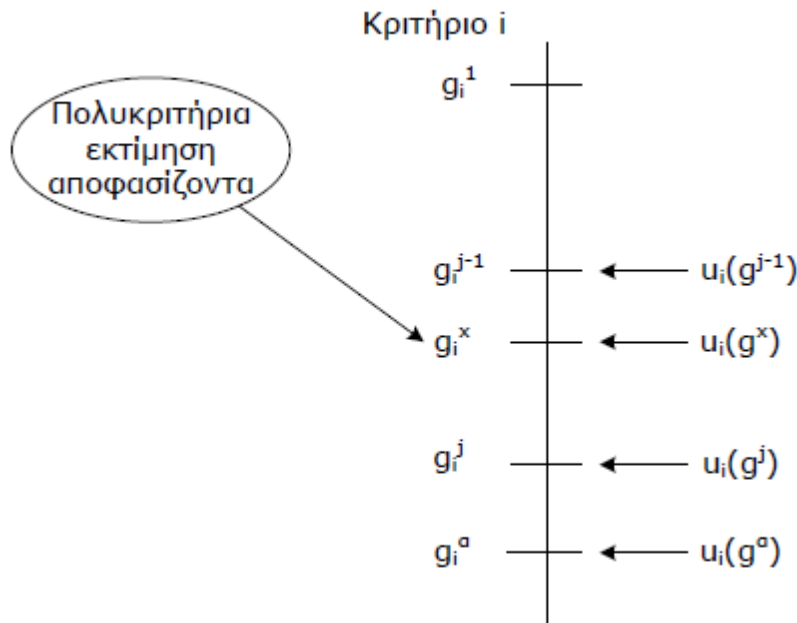
Υποθέτουμε ότι οι ακραίες τιμές g_{i*}, g_i^* για κάθε κριτήριο είναι πεπερασμένες και μπορούμε να χωρίσουμε το διάστημα $[g_{i*}, g_i^*]$ σε $(\alpha_i - 1)$ ίσα υποδιαστήματα. Η τιμή του α_i δίνεται από τον αναλυτή, ο οποίος με αυτό τον τρόπο καθορίζει το πλήθος των ενδιάμεσων τιμών των μερικών χρησιμοτήτων u_i που θα υπολογισθούν. Τα τελικά σημεία g_i^j δίνονται από την σχέση:

$$g_i^j = g_{i*} + \frac{j-1}{\alpha_i-1} (g_i^* - g_{i*})$$

Οι μεταβλητές για υπολογισμό είναι οι $u_i(g_i^j)$. Οι μερικές χρησιμότητες μια εναλλακτικής επιλογής – ενέργειας a υπολογίζονται μέσω γραμμικής παρεμβολής.

Έτσι για $g_i(a) \in [g_i^j, g_i^{j+1}]$ έχουμε:

$$u_i[g_i(a)] = u_i(g_i^j) + \frac{g_i(a) - g_i^j}{g_i^{j+1} - g_i^j} [u_i(g_i^{j+1}) - u_i(g_i^j)]$$



Σχήμα 8: Τιμή χρησιμότητας αποφασίζοντα

Π.χ. όταν $[g_i^j, g_i^{j+1}] = [3, 4]$ και $g_i(a) = 3.8$ τότε $u_i[g_i(a)] = 0.2u_i(3) + 0.8u_i(4)$.

Όταν το διάστημα G_i έχει διακριτές τιμές τότε μπορεί να επιλεγεί η τιμή του α ίση με το πλήθος αυτών εναλλακτικών επιλογών (π.χ. έστω $G_i = [1, 2, 3, 4, 5, 6]$ τότε η τιμή του α είναι ίση με το πλήθος αυτών των διακριτών εναλλακτικών τιμών ($\alpha=6$) και θα υπολογισθούν οι τιμές των μερικών χρησιμοτήτων $u_i(1)$, $u_i(2)$, $u_i(3)$, $u_i(4)$, $u_i(5)$ $u_i(6)$.

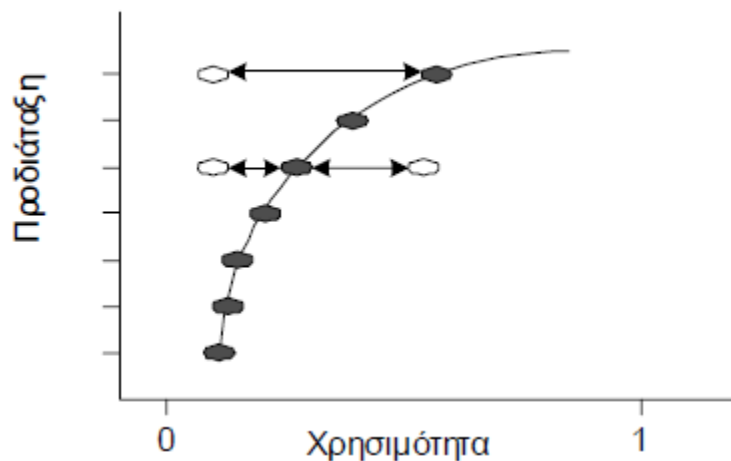
Παίρνοντας υπ' όψιν τις σχέσεις (2), (3), (4) ας ορίσουμε:

$$U'[g(a)] = \sum_{i=1}^n u_i[g_i(a)] + \sigma^-(a) - \sigma^+(a) \text{ για κάθε } a \in A'. \quad (15)$$

Όπου $\sigma^-(a)$ είναι ένα πιθανό σφάλμα υπερεκτίμησης και $\sigma^+(a)$ σφάλμα υποεκτίμησης όσον αφορά την χρησιμότητα:

$$U[g(a)] = \sum_{i=1}^n u_i[g_i(a)]$$

Στην προηγούμενη μορφή της UTASTAR –την UTA– υπήρχε μια μοναδική συνάρτηση σφάλματος $\sigma: A \rightarrow \square[0, 1]$, όπου $\sigma(a)$ είναι το ποσό της χρησιμότητας που θα έπρεπε να προστεθεί στην υπολογιζόμενη χρησιμότητα $u[g(a)]$ της εναλλακτικής επιλογής-ενέργειας a έτσι ώστε να γίνει δυνατή για αυτή την εναλλακτική επιλογή-ενέργεια να ανακτήσει τη θέση της στη προδιάταξη.



Σχήμα 9 - Χρησιμότητα έναντι προδιάταξης στην ανάλυση παλινδρόμησης

Αυτή η συνάρτηση σφάλματος δεν επαρκούσε για να ελαχιστοποιήσει πλήρως τη διασπορά των σημείων γύρω από τη μονότονη καμπύλη (Σχήμα 9). Το πρόβλημα τίθεται από τα σημεία που βρίσκονται στα δεξιά της καμπύλης από τα οποία θα είναι χρήσιμο η αφαίρεση ενός ποσού χρησιμότητας και όχι η αύξηση των χρησιμοτήτων των άλλων. Στη UTASTAR χρησιμοποιήθηκε λοιπόν διπλή συνάρτηση σφάλματος που επιτρέπει τη καλύτερη σταθεροποίηση της θέσης των σημείων γύρω από τη καμπύλη. Έτσι, η χρησιμότητα μιας εναλλακτικής επιλογής a_i δίνεται από την σχέση:

$$u_i[g_i(a)] + \sigma^-(a_i) - \sigma^+(a_i)$$

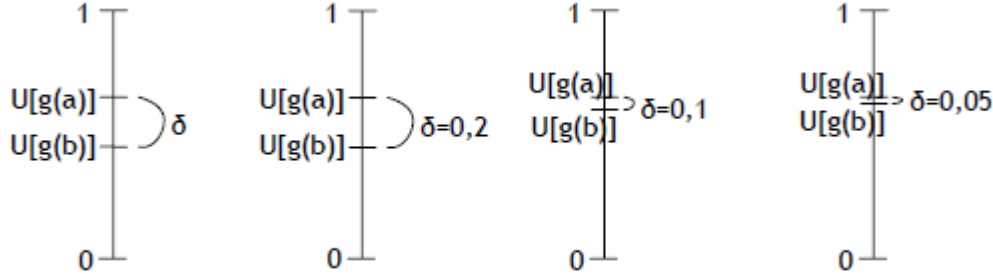
Η εισαγωγή των μεταβλητών $\sigma^-(a_i)$, $\sigma^+(a_i)$ με $a_i \in A'$ αντί των μεταβλητών τύπου $z(a,b)$ σε άλλες μεθόδους είναι δυνατή λόγω της μεταβατικότητας τους R .

Πράγματι, είναι χρήσιμο να γραφτούν όλες οι ισότητες και οι ανισότητες των τύπων (8) και (9). Τίθεται:

$$\Delta(a,b) = U'[g(a)] - U'[g(b)] \geq \delta \Leftrightarrow a P b$$

$$\Delta(a,b) = U'[g(a)] - U'[g(b)] = \delta \Leftrightarrow a I b$$

Όπου δ ένας μικρός θετικός πραγματικός αριθμός εξαρτώμενος στο $|A'|$ και ορίζει την ελάχιστη απόσταση τιμών μεταξύ των ολικών χρησιμότητων δύο εναλλακτικών επιλογών ($a > b$).



Σχήμα 10 - Ορισμός τιμών της δ και διάφορες εναλλακτικές τιμές της

Η τιμή του δ πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να διαχωρίζει σημαντικά δύο τάξεις της R προδιάταξης. Δε μπορεί επίσης να παίρνει τιμές μεγαλύτερες από $1/Q^1$. Συνίσταται η χρήση διαφορετικών τιμών για το δ έτσι να επιλέγεται αυτή που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Οι τιμές αυτές είναι καλό να ανήκουν στο διάστημα $[0.1/Q, 1/Q]$.

Από τις σχέσεις (15) και (16) παίρνουμε:

και για τα διαφορετικά ζεύγη εναλλακτικών επιλογών – ενεργειών έχουμε:

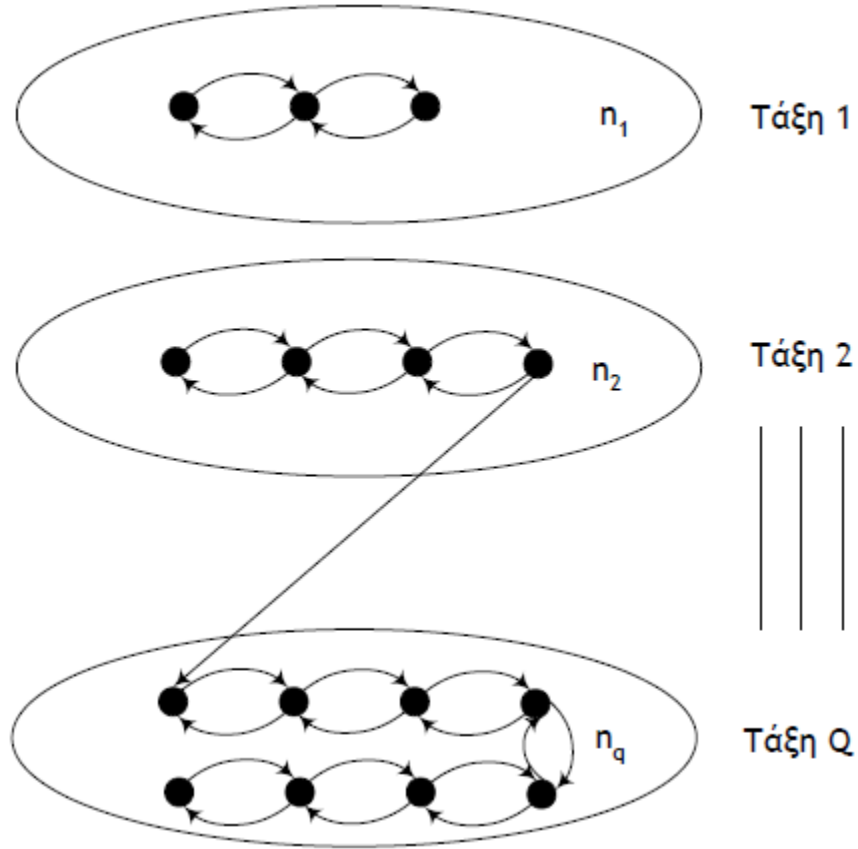
$$\Delta(a,b) = U'[g(a)] - U'[g(b)] \geq \delta \Leftrightarrow a P b$$

όπου 1Q είναι ο αριθμός των διαφορετικών τάξεων σε ένα σύνολο.

$$\sum_{i=1}^n \{u_i[g_i(a)] - \{u_i[g_i(b)]\} + \sigma^-(a) - \sigma^+(a) - \sigma^-(a) + \sigma^+(a) \geq \delta \Leftrightarrow a P b \quad (17)$$

και για τα διαφορετικά ζεύγη εναλλακτικών επιλογών-ενεργειών έχουμε:

$$\sum_{i=1}^n \{u_i[g_i(a)] - \{u_i[g_i(b)]\} + \sigma^-(a) - \sigma^+(a) - \sigma^-(a) + \sigma^+(a) = \delta \Leftrightarrow a I b \quad (18)$$



Σχήμα 11 - Η σχέση R^* προκύπτει από τη διάταξη που περιέχει Q διαφορετικές τάξεις

Παίρνουμε τρεις εναλλακτικές επιλογές – ενέργειες (a , a' και $a' P a''$) και έχουμε από την σχέση (17):

$$\sum_{i=1}^n \{u_i[g_i(a)] - \{u_i[g_i(a')]\} + \sigma^-(a) - \sigma^+(a) - \sigma^-(a') + \sigma^+(a') \geq \delta$$

$$\sum_{i=1}^n \{u_i[g_i(a')] - \{u_i[g_i(a'')]\} + \sigma^-(a') - \sigma^+(a') - \sigma^-(a'') + \sigma^+(a'') \geq \delta$$

Προσθέτοντας τις δύο ανισότητες έχουμε:

$$\sum_{i=1}^n \{u_i[g_i(a)] - \{u_i[g_i(a'')]\} + \sigma^-(a) - \sigma^+(a) - \sigma^-(a'') + \sigma^+(a'') \geq 2\delta$$

Έτσι, η συνθήκη της σχέσης (17) για το ζεύγος (a , a'') δε δίνει περισσότερη πληροφορία από αυτή που είναι γνωστή μέσω των προτιμήσεων μεταξύ των (a , a') και (a' , a'').

Παρόμοια έχουμε τις ακόλουθες συνέπειες:

$$a P a' \text{ και } a' I a'' \Rightarrow a P a''$$

$$a I a' \text{ και } a' I a'' \Rightarrow a I a''$$

Ας μελετήσουμε την προδιάταξη R με Q διαφορετικές τάξεις (Σχήμα 6) κάθε μία από τις οποίες έχει n_q εναλλακτικές επιλογές-ενέργειες ($q = 1, 2, 3, \dots, Q$). Μόνο οι σχέσεις που αναπαρίστανται από τόξα λαμβάνονται υπόψη έτσι ώστε να ικανοποιηθεί το σύστημα των εξισώσεων (17) και (18) ενώ οι άλλες πλεονάζουν. Ας ονομάσουμε $R^* = P^* \cup I^*$ σε μια τέτοια υπόσχεση του $R = P \cup I$

Η ιδιότητα της μεταβατικότητας που χρησιμοποιείται στο μοντέλο, απαγορεύει να αναλυθούν οι μεταβατικές προτιμήσεις. Αλλιώς οφείλουμε να εκτιμήσουμε ένα στο οποίο κάθε ζεύγος συνδέεται με είτε με μία είτε με δύο μεταβλητές σύμφωνα με τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\sum_{i=1}^n \{u_i[g_i(a)] - \{u_i[g_i(b)]\} + z_{ab} \geq \delta \Leftrightarrow a P b$$

$$\sum_{i=1}^n \{u_i[g_i(a)] - \{u_i[g_i(b)]\} + z_{ab} - z_{ba} \geq 0 \Leftrightarrow a I b \quad (19)$$

με $z \geq 0$

Με βάση την μονοτονία των προτιμήσεων, οι μερικές χρησιμότητες $u_i(g_i)$ θα πρέπει να ικανοποιούν το σύνολο των ακόλουθων περιορισμών:

$$u_i(g_i^{j+1}) - u_i(g_i^j) \geq 0, \forall i \text{ και } j$$

$$\text{και θέτουμε τις διαφορές αυτές ως}$$

$$w_{ij} = u_i(g_i^{j+1}) - u_i(g_i^j) \quad (20)$$

Κατόπιν εκφράζονται οι χρησιμότητες $u[g(a)]$ συναρτήσει των w_{ij} .

Επειδή $u_i(g_i^1) = u_i(g_{i*}) = 0$, τότε για $j > 1$ έχουμε:

$$u_i(g_i^j) = \sum_{k=1}^{j-1} w_{ik} \quad (20')$$

Οι χρησιμότητες $u_i(g_i^j)$ υπολογίζονται μέσω γραμμικού προγραμματισμού με τις σχέσεις (14), (17), (18), (20) και (20') σαν περιορισμούς και με την αντικειμενική συνάρτηση εξαρτώμενη από τα $\sigma^+(a_i)$ και $\sigma^-(a_i)$ με $a_i \in A$.

Για απλότητα χρησιμοποιείται μια γραμμική αντικειμενική συνάρτηση, η οποία ελαχιστοποιεί την συνολική απόκλιση:

$$[min] \sum_{k=1}^{j-1} \{ \sigma^+(a) + \sigma^-(a) \}$$

$$\Delta(a, b) > \delta \text{ εάν } a P^* b$$

$$\Delta(a, b) = 0 \text{ εάν } a I^* b$$

$$\sum_i \sum_j w_{ij} = 1$$

$W_{ij} \geq 0, \sigma^+(a_i) \geq 0, \sigma^-(a_i) \geq 0 \forall i$ και j όπου δ είναι μια θετική τιμή και $a_i \in A'$

Εξισώσεις 1 - Εκτίμηση του συνόλου U των συναρτήσεων χρησιμότητας μέσω της ανάλυσης μετα-βελτιστοποίησης (post optimality analysis)

Το προς επίλυση γραμμικό πρόβλημα διαμορφώνεται ως εξής:

Μέχρι τώρα έχουμε εκτιμήσει μια βέλτιστη συνάρτηση χρησιμότητας $U^*(g)$, η οποία είναι μια «βέλτιστη» αριθμητική αναπαράσταση της σχέσης προτιμήσεων R . Πάντως εάν η βέλτιστη F^* της PL_1 είναι 0, αυτό σημαίνει ότι το πολύεδρο των παραδεκτών λύσεων για $u_i(g_i)$ δεν είναι κενό και ότι πολλές συναρτήσεις χρησιμότητας οδηγούν σε μια τέλεια αναπαράσταση της σχέσης R .

Επίσης όταν η βέλτιστη τιμή F^* είναι αυστηρά θετική (στην περίπτωση του κενού πολυέδρου), η συζήτηση όσον αφορά τη βέλτιστη αντικειμενική συζητάται στην συνέχεια δείχνει ότι άλλες λύσεις, λιγότερο καλές της F^* , μπορούν να βελτιώσουν ένα άλλο κριτήριο ικανοποίησης που ονομάζεται τ του Kendall. Η εμπειρία με το μοντέλο επιβεβαιώνει ότι μη βέλτιστες συναρτήσεις χρησιμότητας $U(g)$ (για τις οποίες $F > F^*$) δίνουν προδιατάξεις F' οι οποίες είναι πιο κοντά στο R (με την έννοια των διαστάσεων του Kendall ή του Spearman) από τις διατάξεις που προκύπτουν από την επίσης καλούμενη βέλτιστη χρησιμότητα $U^*(g)$.

Μερικά κλασικά φαινόμενα του μαθηματικού προγραμματισμού όπως ο αρχικός ή ο δυϊκός εκφυλισμός και σαν τα φαινόμενα συσχέτισης κριτηρίων στην στατιστική δεν λαμβάνονται υπόψη στην αναζήτηση μιας βέλτιστης λύσης. Επομένως είναι απαραίτητη η διερεύνηση των λύσεων που βρίσκονται γύρω από το βέλτιστο σημείο που παίρνουμε. Η ανάλυση αυτή ονομάζεται ανάλυση μετα-βελτιστοποίησης και γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο.

Έστω F^* είναι η βέλτιστη τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης του PL_1 και ας εξετάσουμε ένα πραγματικό κατώφλι $k(F^*)$ το οποίο είναι μια πολύ μικρή αναλογία του F^* . Η k -ανάλυση βελτιστοποίησης συνίσταται στη διερεύνηση των κορυφών ενός νέου πολυέδρου το οποίο προκύπτει από την προσθήκη του περιορισμού:

$$F \leq F^* + k(F^*)$$

η οποία μπορεί να γραφεί επίσης:

$$\sum_{a \in A'}^{j-1} [\sigma^-(a) + \sigma^+(a)] \leq -[F^* + k(F^*)]$$

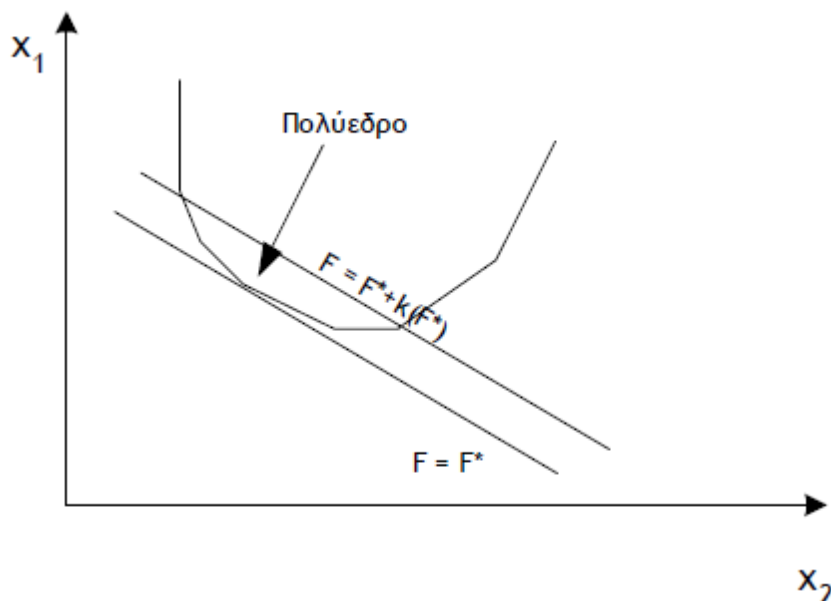
στους περιορισμούς του γραμμικού προγράμματος PL_1 .

Το σύνολο R των αποδεκτών συναρτήσεων χρησιμότητας σαν αριθμητική αναπαράσταση της σχέσης προτίμησης ορίζεται από το ακόλουθο πολύεδρο:

$$U'x \geq b'$$

$$x \geq 0$$

όπου U' και b' είναι αντιστοίχως οι πίνακες U και b της PL_1 με την συμπληρωματική προσθήκη της (13). Το πολύεδρο αναπαρίσταται σε δύο διαστάσεις στο παρακάτω σχήμα 12:



Σχήμα 12 - Ανάλυση μετα-βελτιστοποίησης - διερεύνησης του ανοικτού πολυέδρου

Οι αλγόριθμοι που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να διερευνηθεί η U είναι μέθοδοι διακλάδωσης και ορίου (branch and bound) ή τεχνικές από το χώρο της θεωρίας των γράφων (λαβύρινθου) κα. Μέσω της μεταβολής της παραμέτρου $k(F^*)$ και κατά συνέπεια, του συνόλου U μπορεί να διαπιστωθεί η σταθερότητα της $U^*(g)$. Από αυτή την ανάλυση ευαισθησίας μπορούμε να εξαχθεί το συμπέρασμα από τα $u_i(g)$ διαστήματα ή μέσες τιμές ή ακόμη βάση της μοντελοποίησης των ατομικών προτιμήσεων των πολλαπλών συναρτήσεων χρησιμότητας συμφώνων με το R μέσω σαφώς ορισμένων ή ασαφών σχέσεων υπεροχής.

4.3 Σύστημα αξιολόγησης των τρόπων αποφόρτισης στραγγισμάτων

Η αξιολόγηση του συνδυασμού των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την αποφόρτιση των στραγγισμάτων είναι μια περίπλοκη δουλειά για αυτούς που λαμβάνουν τις αποφάσεις (αποφασίζοντες/αξιολογητές), η οποία συνήθως βασίζεται σε ποιοτικά και ποσοτικά κριτήρια.. Ο σκοπός είναι η διάρθρωση μιας διαδικασίας αξιολόγησης των εναλλακτικών που προτείνονται με τη δημιουργία ενός συστήματος αξιών πολλαπλών κριτηρίων (multi-criteria value system) το οποίο είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερο στην πολιτική κρίσης που ακολουθεί ο αξιολογητής. Με την χρήση τεχνικών προέκτασης (extrapolation techniques) μπορεί να επιτευχθεί η τελική κατάταξη των εναλλακτικών που προτείνονται (Ευαγγελία Κρασαδάκη & Ιωάννης Σίσκος).

Η αξιολόγηση ενός έργου αποτελεί πρόβλημα μεγάλων διευθυντικών θέσεων αλλά και ακαδημαϊκού ενδιαφέροντος το οποίο θα μπορούσε να προσεγγιστεί με διάφορα μεθοδολογικά εργαλεία (methodological tools) (Worthen et al., 1996, Rossi et al., 1993, Posavac et al., 1996, Wholey et al., 1994). Ο Zanakis et al. (1995) παρουσιάζει μια επισκόπηση των μεθόδων που έχουν ήδη εφαρμοστεί. Πολλοί από αυτούς επισημαίνουν τον πολυκριτηριακό χαρακτήρα ενός προβλήματος, όπου οι εναλλακτικές προτάσεις αξιολογούνται με πολλαπλά κριτήρια αξιολόγησης, ώστε να ταξινομηθούν σε συνολική κατάταξη μέσω της κατάλληλης διαδικασίας

συνυπολογισμού(Roy. 1985 , Roy and Bouyssou. 1993, Goicoechea et al. 1982, Keeney 1992, Bana e Costa and Vansnick. 1997, Pardalos et al. 1995, Gal et al. 1999)

Γενικά, ένα πρόβλημα απόφασης περιλαμβάνει την εξέταση μιας σειράς πιθανών εναλλακτικών λύσεων επί μιας σειράς κριτηρίων προκειμένου να καταλήξει σε απόφαση. Τα προβλήματα απόφασης μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες (problematics), ανάλογα με το στόχο της απόφασης: (i) επιλογή της καταλληλότερης- καλύτερης εναλλακτικής λύσης, (ii) κατανομή των εναλλακτικών σε προκαθορισμένες ομοιογενείς κατηγορίες, (iii) κατάταξη των εναλλακτικών λύσεων από την καλύτερη προς τη χειρότερη, και (iv) περιγραφή των εναλλακτικών λύσεων. Συνήθως, η αξιολόγηση των υποβληθέντων προτάσεων ανάπτυξης ή έρευνας ανήκουν στην 3^η κατηγορία προβληματισμού (problematic). Οι μέθοδοι πολυκριτήριας υποστήριξης αποφάσεων (MultiCriteria Decision Aid – MCDA) αποτελούν ένα σημαντικό και αποτελεσματικό εργαλείο για την υποστήριξη λήψης αποφάσεων σε προβλήματα κατάταξης.

Ο ρόλος του αποφασίζοντα δόθηκε στον διευθυντή της ΠΑΔΥΘ Τρικάλων-Καρδίτσας. Ενώ τα δεδομένα συλλέχθηκαν από έρευνα που έγινε στην Γερμανία (U. Heyer & R. Stegman 1998).

Χρησιμοποιώντας μεθόδους MCDA, οι προτιμήσεις του αποφασίζοντα ενσωματώθηκαν στη διαδικασία ανάλυσης αποφάσεων μέσω της συνεργασίας του. Ως εκ τούτου, τα επιτευχθέντα αποτελέσματα συνάδουν με τις προτιμήσεις και την πολιτική λήψης αποφάσεων του αποφασίζοντα.

Όπως προαναφέρθηκε για την ολοκληρωμένη επεξεργασία των στραγγισμάτων, απαιτούνται συνήθως συνδιασμοί περισσότεροι από μια μέθοδοι επεξεργασίας. Μετά από έρευνα που έγινε στην Γερμανία (U. Heyer & R. Stegman) καταγράφηκαν οι συνδυασμοί που χρησιμοποιούνται από Χ.Υ.Τ.Α. για την αντιμετώπιση των στραγγισμάτων με επικρατέστερες τις εξής:

1. Βιολογικές διαδικασίες + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα
2. Βιολογικές διαδικασίες + Χημική οξείδωση
3. Βιολογικές διαδικασίες + Αντίστροφη όσμωση
4. Βιολογικές διαδικασίες + Τεχνολογία μεμβρανών(ultrafiltration) + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα

Θέλοντας να κάνουμε μια πρόταση στον Χ.Υ.Τ.Α. Τρικάλων-Καρδίτσας, συμπεριλάβαμε στις παραπάνω μεθόδους την διαδικασία που εφαρμόζεται εκεί και με αυτόν τον τρόπο καταλήξαμε να αξιολογήσουμε τις εξής εναλλακτικές:

E1: Βιολογικές διαδικασίες + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα

E2: Βιολογικές διαδικασίες + Χημική οξείδωση

E3: Βιολογικές διαδικασίες + Αντίστροφη όσμωση

E4: Βιολογικές διαδικασίες + Τεχνολογία μεμβρανών (ultrafiltration) + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα

E5: Βιολογικές διαδικασίες

Μια αναλυτική παρουσίαση των κριτηρίων και υποκριτηρίων αναπτύσσεται παρακάτω, και συνιστούν το πλαίσιο αξιολόγησης των εναλλακτικών.

Κριτήρια επιλογής	Κλίμακα
Οικονομικά:	
1. Κόστος ανά κυβικό μέτρο (€/m^3)	€/m^3
Τεχνικά Κριτήρια:	
1. Υπάρχουσα εμπειρία – αξιοπιστία	1- 4
2. Χρήση επικινδύνων-πολύπλοκων ουσιών	1- 4
Περιβαλλοντικά :	
1. Κατανάλωση ενέργειας	1- 4
2. Δευτερογενή κατάλοιπα	1- 4
Απόδοση απομάκρυνσης ρύπων:	
1. COD	%
2. $\text{NH}_4\text{-N}$	%

Πίνακας 22: παρουσίαση των κριτηρίων και υπο-κριτηρίων

Οικονομικό Κριτήριο (Καθαρό κόστος ανά κυβικό μέτρο (€/m^3))(O₁)

Το συγκεκριμένο κριτήριο αξιολογεί τις εναλλακτικές από οικονομικής άποψης ώστε να γίνει αποτύπωση του οικονομικού τους μεγέθους.

Η εκτίμηση του κόστους για κάθε σενάριο είναι πάρα πολύ δύσκολη και συνήθως δίνεται μια γενική κλίμακα τιμών και αυτό γιατί:

- το ίδιο σενάριο εάν εφαρμοστεί σε διαφορετικά μέρη, χώρες κοστολογείται εντελώς διαφορετικά.
- Ο τεχνικός εξοπλισμός που ενδεχομένως χρησιμοποιηθεί μπορεί να είναι από πολύ απλός μέχρι πολύ σύγχρονος(πχ διαδικτυακή μέτρηση των συστατικών των στραγγισμάτων).
- Ο ανταγωνισμός μεταξύ των κατασκευαστικών εταιριών ρίχνει συνέχεια τις τιμές.
- Οι τιμές συνεχώς αλλάζουν για την ενέργεια και για τα χημικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται(πχ ενεργός άνθρακας, οξυγόνο κτλ).

Στην δική μας περίπτωση τα κόστη εκτιμήθηκαν με βάση την έρευνα των U. Heyer & R. Stegman.

Σε αυτό το κριτήριο χρειάστηκε να γίνει μια κανονικοποίηση των τιμών που είχαμε.

Τεχνικά Κριτήρια

Η συγκεκριμένη ομάδα κριτηρίων αξιολογεί τα σενάρια από τεχνικής άποψης ώστε να γίνει αποτύπωση των δυνατοτήτων και της αξιοπιστίας κάθε σεναρίου.

1. Υπάρχουσα εμπειρία-αξιοπιστία(T1)

Στο κριτήριο αυτό αξιολογείται η εμπειρία-αξιοπιστία των λύσεων που προτείνονται για την επεξεργασία των στραγγισμάτων σύμφωνα με την εμπειρία εφαρμογής των τεχνολογιών στους Χ.Υ.Τ.Α. Το κριτήριο αυτό είναι ποιοτικό και γνησίως αύξον και χρησιμοποιήθηκε η εξής κλίμακα βαθμονόμησης:

	Υπάρχουσα εμπειρία-αξιοπιστία			
	Ελάχιστη εμπειρία – ελάχιστη αξιοπιστία	Μικρή εμπειρία– μικρή αξιοπιστία	Ικανοποιητική εμπειρία-ικανοποιητική αξιοπιστία	Μέγιστη εμπειρία-μέγιστη αξιοπιστία
Κλίμακα βαθμονόμησης	1	2	3	4

Πίνακας 23: Κλίμακα βαθμονόμησης του υποκριτηρίου T1(Υπάρχουσα εμπειρία-αξιοπιστία)

2. Χρήση επικινδύνων-πολύπλοκων ουσιών (T2)

Το κριτήριο αυτό αποτυπώνει την πολυπλοκότητα υλοποίησης και λειτουργίας του κάθε σεναρίου λαμβάνοντας υπ όψιν και το πόσο πολύπλοκες-επικίνδυνες είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται σε κάθε μέθοδο και μετράται σε γνησίως αύξουσα, ποιοτική κλίμακα (1-4).

	Χρήση επικινδύνων-πολύπλοκων ουσιών			
	Πολύπλοκη μέθοδος, χρήση άκρως επικίνδυνων ουσιών	Δύσχρηστη μέθοδος, χρήση επικίνδυνων ουσιών	Λίγο πολύπλοκη μέθοδος, ουσίες λιγότερο επικίνδυνες	Καθόλου πολύπλοκη εφαρμογή
Κλίμακα βαθμονόμησης	1	2	3	4

Πίνακας 24: Κλίμακα βαθμονόμησης του υποκριτηρίου T2 (Χρήση επικινδύνων-πολύπλοκων ουσιών)

Περιβαλλοντικά

Τα κριτήρια αυτά λαμβάνουν υπόψη τις πιθανές επιπτώσεις από την εφαρμογή κάθε σεναρίου στο περιβάλλον. Η συγκεκριμένη κατηγορία, περιλαμβάνει τα κάτωθι κριτήρια:

1. Κατανάλωση ενέργειας(Π1)

Μετρά την ενέργεια που δαπανά το κάθε σενάριο και εκφράζεται σε kWh/m³ στραγγισμάτων. Επειδή είναι δύσκολο να εκτιμηθούν ακριβείς τιμές για την βαθμονόμησης του χρησιμοποιήθηκε ένα εύρος τιμών. Το κριτήριο αυτό μετράται σε ποιοτική κλίμακα (1-4) και είναι γνησίως αύξον.

	Κατανάλωση ενέργειας			
kWh/m ³ στραγγισμάτων	120-91	90-61	60-31	30-1
Κλίμακα βαθμονόμησης	1	2	3	4

Πίνακας 25: Κλίμακα βαθμονόμησης του υποκριτηρίου Π1 (Κατανάλωση ενέργειας)

2. Δευτερογενή κατάλοιπα (Π2)

Μετρά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούνται από κάθε σενάριο και αφορούν τα δευτερογενή κατάλοιπα που προκαλούνται από την αποφόρτιση των στραγγισμάτων με κάθε σενάριο. Επειδή και σε αυτό το κριτήριο είναι δύσκολο να εκτιμηθούν ακριβής τιμές για την βαθμονόμησης του χρησιμοποιήθηκε ένα εύρος τιμών. Το κριτήριο αυτό μετράται σε ποιοτική κλίμακα (1-4).

	Δευτερογενή κατάλοιπα			
Kg/m ³ στραγγισμάτων	8-6	6-4	4-2	2-0
Κλίμακα βαθμονόμησης	1	2	3	4

Πίνακας 26: Κλίμακα βαθμονόμησης του υποκριτηρίου Π2 (Δευτερογενή κατάλοιπα)

Απόδοση Απομάκρυνσης Ρύπων

Τα κριτήρια αυτά μετρούν το πόσο αποδοτικό είναι το κάθε σενάριο όσον αφορά την απομάκρυνση ρύπων στα στραγγίσματα. Τα κριτήρια αυτά μετρώνται σε ποσοστό (%).

1. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)(Α1)

Είναι η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα στραγγίσματα σε ανόργανα παράγωγα. Κατά συνέπεια αποτελεί μια έμμεση μέτρηση της ποσότητας των οργανικών ενώσεων στο νερό. Το κριτήριο αυτό μετρά την ικανότητα μείωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μετά την εφαρμογή της μεθόδου στα στραγγίσματα και εκφράζεται σε ποσοστό(%).

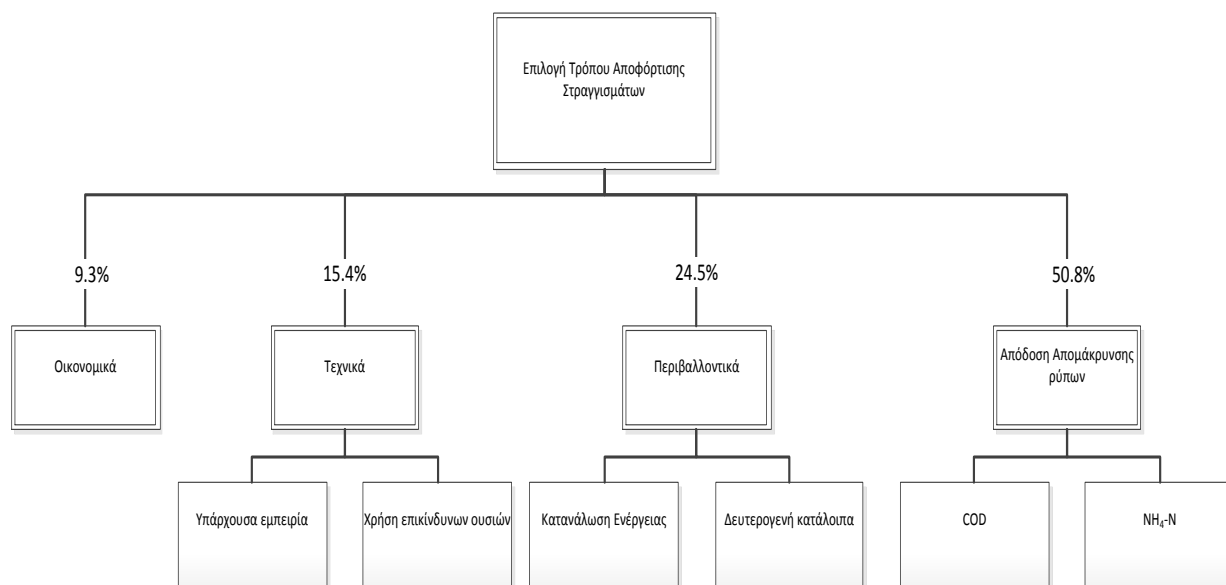
2. Αμμωνιακά ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Έχουν αναγνωριστεί ως μία από τις σημαντικότερες τοξικές ουσίες για τους ζωντανούς οργανισμούς, όπως επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις τοξικότητας που γίνανε με τη χρήση μεθόδων βιολογικής δοκιμασίας και δοκιμάστηκαν σε οργανισμούς. Το κριτήριο αυτό μετρά την ικανότητα μείωσης των αμμωνιακών μετά την εφαρμογή του σεναρίου στα στραγγίσματα και εκφράζεται σε ποσοστό(%).

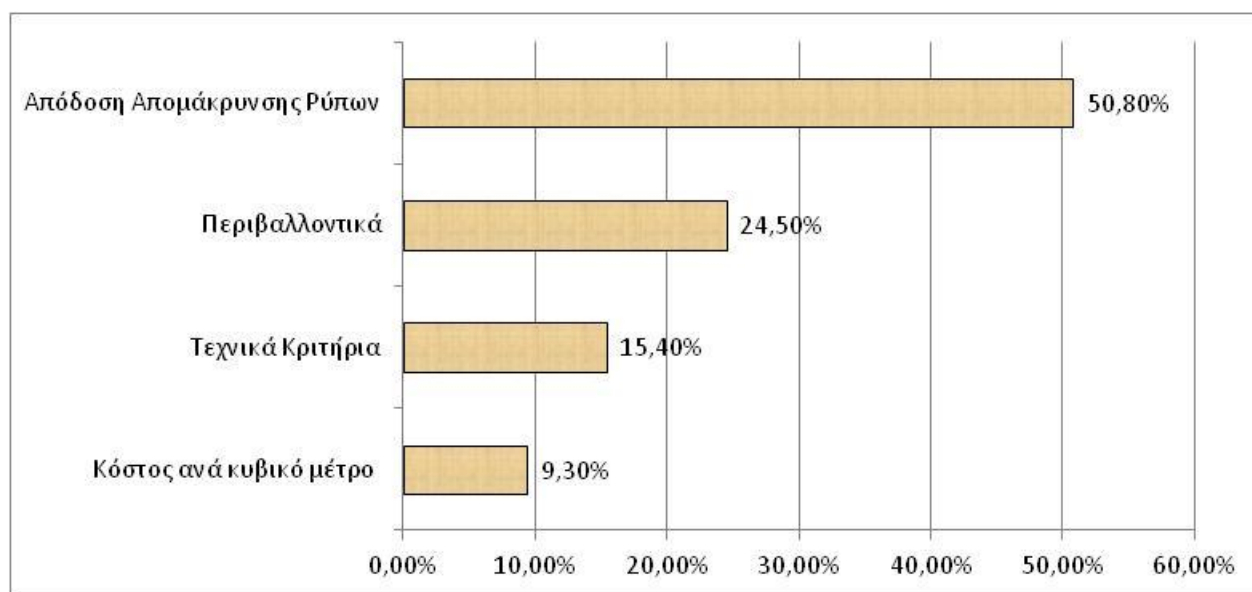
4.4 Εκτίμηση της ολικής αξίας κάθε εναλλακτικής

Η Ιεραρχική διάρθρωση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων φαίνεται στο Σχήμα 13 ενώ το βάρος τους που υπολογίστηκε μέσω της μεθόδου της αναλυτικής ιεραρχικής (Analytic Hierarchy Process – AHP) φαίνεται στο Σχήμα 14.

Λόγω του ότι η UTASTAR χρησιμοποιείται για να αξιολογεί προβλήματα που εναλλακτικές είναι πολύ περισσότερες από τα κριτήρια, η αρχική μας εκτίμηση των βαρών των κριτηρίων έγινε με την Analytic Hierarchy Process – AHP μέθοδο (σχήμα 15).



Σχήμα 13: Ιεραρχική μορφή κριτηρίων-Υποκριτηρίων



Σχήμα 14: Βάρη κριτηρίων με AHP

Συνεπώς γνωρίζοντας τα κριτήρια, τα επιμέρους υποκριτήρια και τα βάρη των κριτηρίων, μπορούμε με την μέθοδο UTASTAR να εκτιμήσουμε τα βάρη των υποκριτηρίων καθώς και την ολική χρησιμότητα ($U_{ολ}$) της κάθε εναλλακτικής μας.

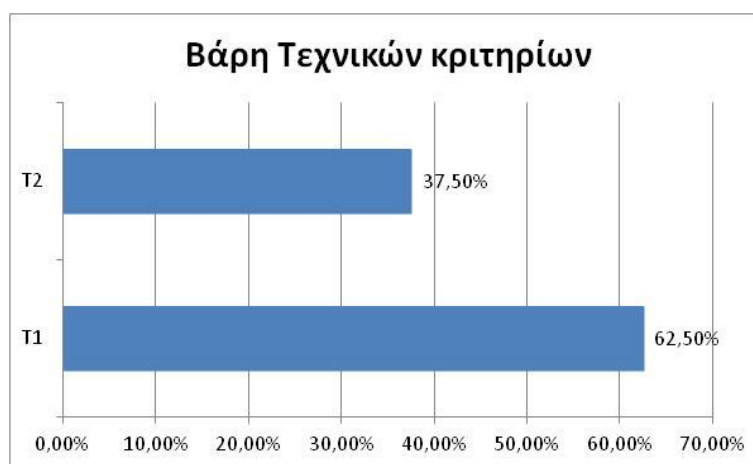
Για να προχωρήσει η διαδικασία αξιολόγησης ζητήθηκε από τον αξιολογητή να μας δώσει μια αρχική προτιμησησιακή προδιάταξη των εναλλακτικών που προτείνονται σε σχέση με τα υποκριτήρια η οποία έχει ως φαίνεται στους παρακάτω πίνακες(...) χωρίς βέβαια την Ολική χρησιμότητα που προέκυψε μετά την χρήση της UTASTAR. Εδώ αξίζει να αναφέρουμε ότι όσον αφορά την επιλογή των προτάσεων αναφοράς πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν δύο θέματα (Siskos et al., 1999): (1) το σύνολο πρέπει να καλύπτει όλες τις κλίμακες αξιολόγησης των κριτηρίων και (2) ο αποφασίζων πρέπει να γνωρίζει τις προτάσεις αναφοράς.

Για κάθε κριτήριο ο αποφασίζων, χρησιμοποιώντας το μοντέλο επιμερισμού UTASTAR (Siskos and Yannacopoulos, 1985), παρείχε μια κατάταξη για τις 5 εναλλακτικές. Στη συνέχεια, αναλυτικά μοντέλα προτίμησης (ένα σύνολο βαρών και τιμών) προήλθαν για κάθε υποκριτήριο, κατά το δυνατό σύμφωνα με την αρχική κατάταξη.

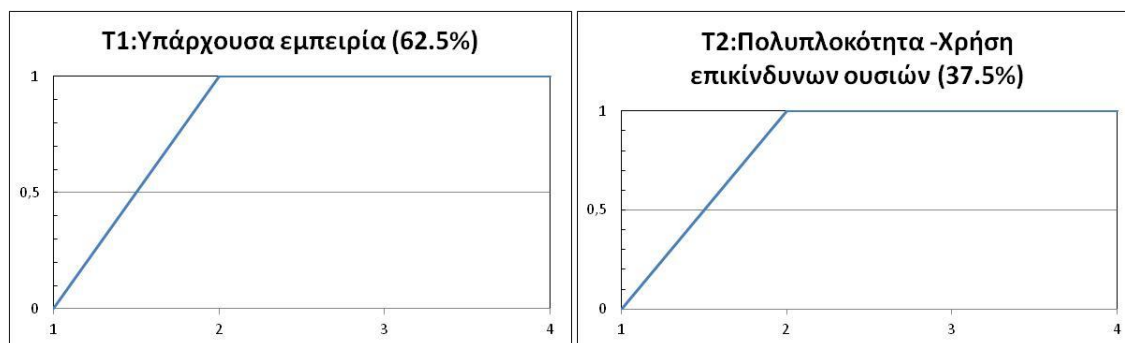
Πιο συγκεκριμένα για τα τεχνικά κριτήρια παρουσιάζεται (Πίνακας 27) η προτιμησησιακή προδιάταξη από τον αξιολογητή για τις 5 εναλλακτικές για τα δύο υποκριτήρια, όπου οι εναλλακτικές προτάσεις εμφανίζονται ως E1 ... E5. Με αυτόν τον τρόπο, ο αξιολογητής εκδηλώνει έμμεσα τις προτιμήσεις του, κατατάσσοντας τις προτάσεις από την καλύτερη στη χειρότερη.

	T1	T2	Αρχική Προτιμησησιακή προδιάταξη	Ολική χρησιμότητα($U_{ολ}$)
E1	4	4	1	1
E2	2	3	2	0.625
E3	1	4	3	0.375
E4	1	4	3	0.375
E5	4	4	1	1

Πίνακας 27: Αρχική Προτιμησησιακή προδιάταξη των τεχνικών κριτηρίων



Σχήμα 15: Βάρη τεχνικών κριτηρίων (UTASTAR)



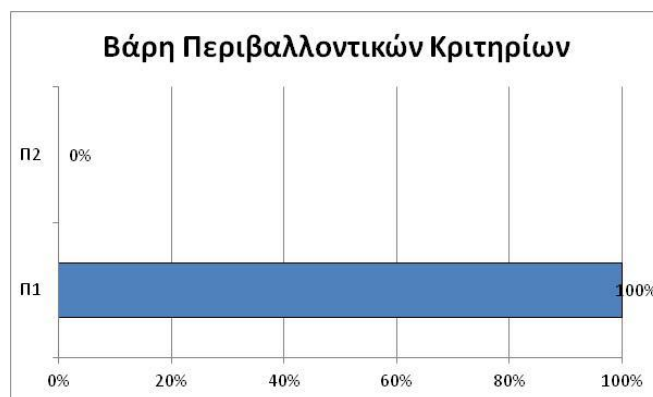
Σχήμα 16: Συναρτήσεις αξιών για τα υποκριτήρια T1 και T2

Έτσι, για τα τεχνικά κριτήρια με δεδομένη την αρχική κατάταξη προτίμησης του αξιολογητή, η μέθοδος UTASTAR εκτίμησε τις συναρτήσεις αξιών, την ολική χρησιμότητα και τα βάρη των υποκριτηρίων. (Σχήμα 16, Πίνακας 27, Σχήμα 15)

Το Σχήμα 16, δείχνει ότι, σύμφωνα με τις προτιμήσεις του αξιολογητή τα υποκριτήρια T1 (Υπάρχουσα εμπειρία) και T2 (Χρήση επικινδύνων-πολύπλοκων ουσιών) σημειώνονται σε κλίμακα από το 0 ή 1. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι, σύμφωνα με τον αξιολογητή τα συγκεκριμένα υποκριτήρια θα μπορούσαν να αναφέρονται απλά σε μια κλίμακα «ναι-όχι» ή «1-0». Έτσι, αν μια εναλλακτική προς αξιολόγηση κρίνεται ότι καλύπτει το υποκριτήριο της υπάρχουσας εμπειρίας, δηλαδή ότι όσον αφορά την εμπειρία κάθε εναλλακτική που είναι ελάχιστα αξιόπιστη βαθμολογείται με 0 ενώ για κάθε εναλλακτική για την οποία υπάρχει από μικρή αξιοπιστία μέχρι και μέγιστη αξιοπιστία βαθμολογείται με 1. Ομοίως, το υποκριτήριο T2 θα πρέπει να βαθμολογηθεί με 0 αν ο αποφασίζων θεωρεί ότι η μέθοδος είναι πολύπλοκη και χρησιμοποιεί άκρως επικίνδυνες ουσίες ενώ με 1 σε κάθε άλλη περίπτωση.

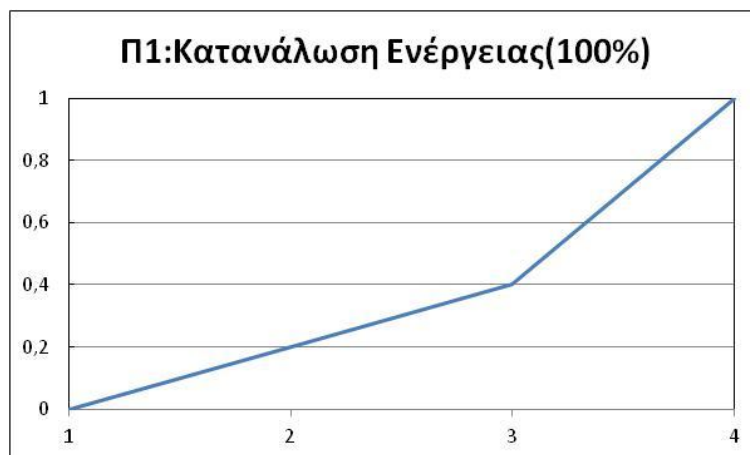
	Π1	Π2	Αρχική Προτιμησιακή προδιάταξη	Ολική χρησιμότητα($U_{ολ}$)
E1	3	3	2	0.4
E2	1	1	4	0
E3	3	3	2	0.4
E4	2	3	3	0.2
E5	4	4	1	1

Πίνακας 28: Αρχική Προτιμησιακή προδιάταξη των περιβαλλοντικών κριτηρίων



Σχήμα 17: Βάρη περιβαλλοντικών κριτηρίων (UTASTAR)

Ομοίως για το τρίτο κριτήριο των Περιβαλλοντικών η μέθοδος UTASTAR εκτίμησε τις συναρτήσεις αξιών, την ολική χρησιμότητα και τα βάρη των υποκριτηρίων (Σχήμα17). Η μόνη διαφορά είναι ότι η μέθοδος εκτίμησε το βάρος του κριτηρίου Π2(Χρήση επικινδύνων ουσιών) με 0%. Το οποίο είναι μια πραγματικότητα όσον αφορά την αξιολόγηση των εναλλακτικών μας διότι σχεδόν δεν λαμβάνεται υπ' όψιν κατά την αξιολόγησή τους.

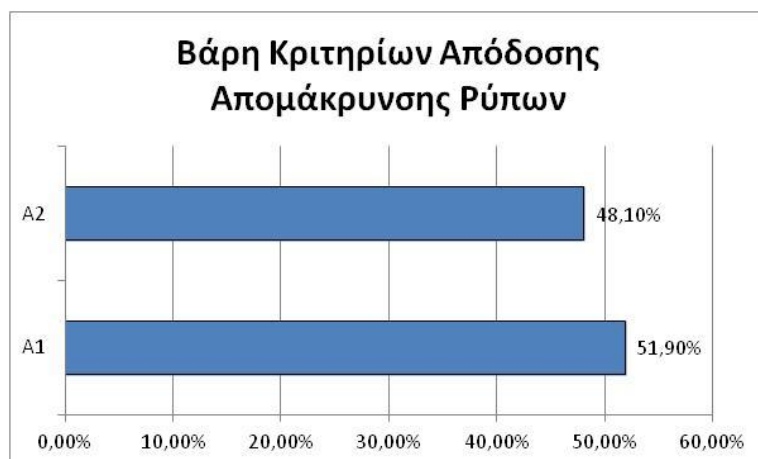


Σχήμα 18: Συνάρτηση αξιών για το υποκριτήριο Π1

Η συνάρτηση αξιών για το κριτήριο Π1(Σχήμα 18) δείχνει πως εδώ ο αποφασίζων είναι αυστηρός δεδομένου ότι για παράδειγμα εάν η κατανάλωση ενέργειας μιας εναλλακτικής είναι από 90-61 kWh/m^3 στραγγισμάτων τότε θα πρέπει να βαθμολογηθεί με 0.2 το οποίο αποδεικνύει ότι ο αποφασίζων απαιτεί να ικανοποιείται το υποκριτήριο.

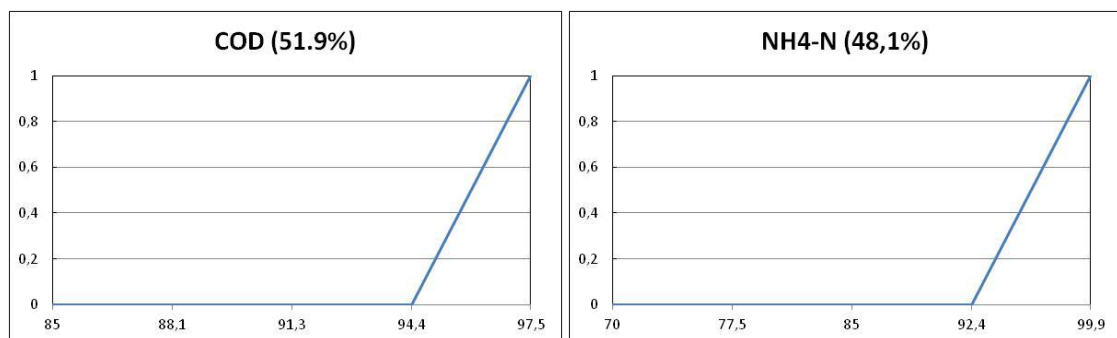
	A1(%)	A2(%)	Αρχική Προτιμησιακή προδιάταξη	Ολική χρησιμότητα(Uολ)
E1	94	99.9	4	0,481
E2	97,3	97,5	3	0,812
E3	97,5	99	1	0,942
E4	97	98,3	2	0,814
E5	85	70	5	0

Πίνακας 29: Αρχική Προτιμησιακή προδιάταξη των κριτηρίων απόδοσης απομάκρυνσης ρύπων



Σχήμα 19:Βάρη κριτηρίων απόδοσης απομάκρυνσης ρύπων (UTASTAR)

Τέλος με την ίδια διαδικασία εκτιμήθηκαν οι συναρτήσεις αξιών, οι ολικές χρησιμότητες και τα βάρη των υποκριτηρίων του κριτηρίου Απόδοσης Απομάκρυνσης Ρύπων



Σχήμα 20: Συναρτήσεις αξιών για τα υποκριτήρια A1(COD) και A2 ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Η νέα κατάταξη που έδωσε το μοντέλο ταιριάζει απόλυτα με την κρίση του αποφασίζοντα σε όλα τα κριτήρια. Ενώ, τα βάρη των υποκριτηρίων τέθηκαν, όπως αυτές αξιολογήθηκαν από το μοντέλο UTASTAR και όπως παρουσιάζονται παραπάνω και εκφράζουν την σχετική σπουδαιότητα σε κάθε κριτήριο. Με σκοπό να παραχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα μεταξύ των υποκριτηρίων τα οποία ανήκουν σε διαφορετικά κριτήρια, υπολογίσαμε το σχετικό βάρος του κάθε υποκριτηρίου, το οποίο είναι το αποτέλεσμα του πολλαπλασιασμού του κριτηρίου και του βάρους του υποκριτηρίου (Πίνακας 30).

Κριτήρια	Υποκριτήρια	Βάρος Υποκριτηρίων(%) P_{ik}	Σχετικό βάρος (%)*
Τεχνικά $w_2=15.4\%$	T1	62.5	9.63
	T2	37.5	5.78
Περιβαλλοντικά $w_3=24,5\%$	Π1	100	24.5
	Π2	0	0
Απόδοσης Απομάκρυνσης Ρύπων $W_4=50.8\%$	A1	51.9	26.36
	A2	48.1	24.43

*Βάρος Κριτηρίων x Βάρος υποκριτηρίων

Πίνακας 30: Σχετικό βάρος υποκριτηρίων

Όπως φαίνεται στην τελευταία στήλη του Πίνακα 30, το πιο σημαντικό υποκριτήριο, όσον αφορά το σχετικό βάρος είναι το A1(COD) με βάρος 26,36% και στη συνέχεια το περίπου ίδιας σημαντικότητας είναι το Π1 (κατανάλωση ενέργειας) και το A2 (NH_4-N) με σχετικά βάρη 24.5% και 24.43% αντίστοιχα. Ακόμα παρατηρούμε ότι το T1 (Υπάρχουσα εμπειρία-αξιοπιστία) έχει σχετικό βάρος 9.63% και το οικονομικό κριτήριο T1(καθαρό κόστος ανά κυβικό μέτρο) 9.3% όσον αφορά το οικονομικό κριτήριο η αιτία είναι ότι συνήθως τέτοιου είδους εγκαταστάσεις γίνονται με συγχρηματοδότηση από το κράτος. Ενώ τέλος το T2(πολυπλοκότητα-χρήση επικίνδυνων ουσιών) έχει σχετικό βάρος 5.78% στη λήψη της απόφασης.

Υποκριτήρια	Ποιοτική κλίμακα			
	1	2	3	4
Υπάρχουσα εμπειρία(T1)	0	1	1	1
Χρήση επικίνδυνων ουσιών(T2)	0	1	1	1
Κατανάλωση Ενέργειας(Π1)	0	0.2	0.4	1

Πίνακας 31: Περιθώριες αξίες για τα ποιοτικά υποκριτήρια:

Υποκριτήριο	Ποσοτική κλίμακα(%)				
	85	88.1	91.3	94.4	97.5
COD(A1)	0	0	0	0	1

Πίνακας 32: Περιθώριες αξίες για το ποσοτικό υποκριτήριο A1

(Σημείωση)Για τιμές μεταξύ 94.4% και 97% ο υπολογισμός τους γίνεται με γραμμική παρεμβολή.

Υποκριτήριο	Ποσοτική κλίμακα(%)				
	70	77.5	85	92.4	99.9
NH_4-N (A2)	0	0	0	0	1

Πίνακας 33: Περιθώριες αξίες για το ποσοτικό υποκριτήριο A2:

(Σημείωση) Για τιμές μεταξύ 94.4% και 97% ο υπολογισμός τους γίνεται με γραμμική παρεμβολή.

Αφού τα βάρη των υποκριτηρίων και περιθώριες αξίες τους έχουν υπολογιστεί, το προτεινόμενο μοντέλο πολυκριτηριακής προτίμησης (Ευαγγελία Κρασσαδάκη & Ιωάννης Σίσκος) μπορεί να εφαρμοστεί, με προέκταση την αξιολόγηση των εναλλακτικών.

Έτσι η Ολική αξία για την κάθε εναλλακτική μας k υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$U_{ολ} = (-O_{norm_k} * w_1 + \sum u_{ik} * U_k)$$

όπου

$$O_{norm_k} = O_{1k} / \sum_{i=1}^5 O_{1k}$$

η κανονικοποιημένη μορφή των οικονομικών κριτηρίων και k ο αριθμός της εναλλακτικής μας.

Αξιολόγηση στον πολυκριτήριο πίνακα		Μερική Χρησιμότητα u_{ik}	Χρησιμότητα (U_k)	Ολική αξία για την E1
			U_1 (Οικονομικό κριτήριο)	
O_1	5.5	0.126	0.093	0.485
			U_2 (Τεχνικά κριτήρια)	
T_1	4	0.625	0.154	
T_2	4	0.375		
			U_3 (Περιβαλλοντικά κριτήρια)	
Π_1	3	0.4	0.245	
			U_4 (Κριτήρια απόδοσης απομάκρυνσης ρύπων)	
A_1	94%	0	0.508	
A_2	99.9%	0.481		

Πίνακας 34: Υπολογισμός ολικής αξίας για την εναλλακτική 1

Αξιολόγηση στον πολυκριτήριο πίνακα		Μερική Χρησιμότητα u_{ik}	Χρησιμότητα (U_k)	Ολική αξία για την E2
			U_1 (Οικονομικό κριτήριο)	
O_1	19.5	0.447*	0.093	0.526
			U_2 (Τεχνικά κριτήρια)	
T_1	2	0.625	0.154	
T_2	3	0.375		
			U_3 (Περιβαλλοντικά κριτήρια)	
Π_1	1	0	0.245	
			U_4 (Κριτήρια απόδοσης απομάκρυνσης ρύπων)	
A_1	97.3%	0.488**	0.508	
A_2	97.5%	0.307**		

*η τιμή προέκυψε μετά από κανονικοποίηση των τιμών του οικονομικού κριτηρίου

**η τιμή προέκυψε με γραμμική παρεμβολή

Πίνακας 35: Υπολογισμός ολικής αξίας για την εναλλακτική 2

Θέλοντας να εξηγήσουμε αναλυτικά το πώς υπολογίστηκαν οι ολικές αξίες παίρνουμε ως παράδειγμα την εναλλακτική 2. Στο οικονομικό κριτήριο δώθηκε από τον αποφασίζοντα με βάση τα στοιχεία η τιμή 19.5 €/m³. Σύμφωνα με τον τύπο του O_{norm_k} οποίος κανικοποιεί την

τιμή του O1, έχουμε $O_{norm_k} = 19.5/43.6 = 0.447$ όπου 43.6 είναι το άθροισμα των τιμών των οικονομικών κριτηρίων όλων των εναλλακτικών. Οπότε επειδή τα κριτήριά μας είναι όλα γνησίως αύξοντα εκτός του οικονομικού, στον υπολογισμό της Ολικής αξίας μας θα αφαιρέσουμε την μερική αξία του. Συνεπώς η Ολική μας αξία για την εναλλακτική 2 θα υπολογίζεται αναλυτικά ως εξής:

$$(-0.447 \cdot 0.093) + [(0.625 \cdot 0.154)(0.375 \cdot 0.154)] + (0 \cdot 0.245) + [(0.488 \cdot 0.508) \cdot (0.307 \cdot 0.508)] = 0.526$$

Αξιολόγηση στον πολυκριτήριο πίνακα		Μερική Χρησιμότητα u_{ik}	Χρησιμότητα (U_k)	Ολική αξία για την E3
			U_1 (Οικονομικό κριτήριο)	
O_1	4.5	0.103*	0.093	0.625
			U_2 (Τεχνικά κριτήρια)	
T_1	1	0	0.154	
T_2	4	0.375		
			U_3 (Περιβαλλοντικά κριτήρια)	
Π_1	3	0.4	0.245	
			U_4 (Κριτήρια απόδοσης απομάκρυνσης ρύπων)	
A_1	97.5%	0.519	0.508	
A_2	99%	0.423**		

*η τιμή προέκυψε μετά από κανονικοποίηση των τιμών του οικονομικού κριτηρίου

**η τιμή προέκυψε με γραμμική παρεμβολή

Πίνακας 36: Υπολογισμός ολικής αξίας για την εναλλακτική 3

Αξιολόγηση στον πολυκριτήριο πίνακα		Μερική Χρησιμότητα u_{ik}	Χρησιμότητα (U_k)	Ολική αξία για την E4
		U_1 (Οικονομικό κριτήριο)		
O_1	11	0.252*	0.093	0.498
			U_2 (Τεχνικά κριτήρια)	
T_1	1	0	0.154	
T_2	4	0.375		
			U_3 (Περιβαλλοντικά κριτήρια)	
Π_1	2	0.2	0.245	
			U_4 (Κριτήρια απόδοσης απομάκρυνσης ρύπων)	
A_1	97%	0.436**	0.508	
A_2	98.3%	0.380**		

*η τιμή προέκυψε μετά από κανονικοποίηση των τιμών του οικονομικού κριτηρίου

**η τιμή προέκυψε με γραμμική παρεμβολή

Πίνακας 37: Υπολογισμός ολικής αξίας για την εναλλακτική 4

Εκτέλεση εναλλακτικής 5:

Αξιολόγηση στον πολυκριτήριο πίνακα		Μερική Χρησιμότητα u_{ik}	Χρησιμότητα (U_k)	Ολική αξία για την E5
			U_1 (Οικονομικό κριτήριο)	
O_1	3.1	0.071*	0.093	0.392
			U_2 (Τεχνικά κριτήρια)	
T_1	4	0.625	0.154	
T_2	4	0.375		
			U_3 (Περιβαλλοντικά κριτήρια)	
Π_1	4	1	0.245	
			U_4 (Κριτήρια απόδοσης απομάκρυνσης ρύπων)	
A_1	85%	0	0.508	
A_2	70%	0		

*η τιμή προέκυψε μετά από κανονικοποίηση των τιμών του οικονομικού κριτηρίου

Πίνακας 38: Υπολογισμός ολικής αξίας για την εναλλακτική 5

4.5 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα, με βάση τις ολικές αξίες (U_{global}) που προέκυψαν για κάθε εναλλακτικό συνδυασμό μεθόδων, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Διάταξη Εναλλακτικών με βάση την ολική αξία κάθε εναλλακτικής	U_{global}
1. Βιολογικές διαδικασίες + Αντίστροφη όσμωση	0.625
2. Βιολογικές διαδικασίες + Χημική οξείδωση	0.526
3. Βιολογικές διαδικασίες + Τεχνολογία μεμβρανών(ultrafiltration) + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα	0.498
4. Βιολογικές διαδικασίες + Προσρόφηση σε Ενεργό άνθρακα	0.485
5. Βιολογικές διαδικασίες(X.Y.T.A. Τρικάλων-Καρδίτσας)	0.392

καταλήγοντας ότι ο βέλτιστος συνδυασμός μεθόδων είναι αυτός των βιολογικών διαδικασιών και της αντίστροφης όσμωσης.

Συνεπώς, σε ενδεχόμενη αλλαγή της μεθόδου επεξεργασίας στραγγισμάτων που εφαρμόζεται στο X.Y.T.A. Τρικάλων-Καρδίτσας, και με βάση τις υποθέσεις των πολιτικών αξιολόγησης που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και των αποτελεσμάτων της ολικής αξίας τα οποία βασίστηκαν στα συγκεκριμένα δεδομένα και συνθήκες, θα μπορούσαμε να προτείνουμε να εξεταστεί το ενδεχόμενο προσθήκης εγκατάστασης αντίστροφης όσμωσης στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η Θεσσαλία παράγει και επεξεργάζεται περίπου το 50% της Ελληνικής παραγωγής βαμβακιού και τα απόβλητα εκκόκκισης βάμβακος αυτή τη στιγμή δίνονται στους αγρότες δωρεάν για τη χρήση τους ως λίπασμα. Παρόλα αυτά είναι πολλές οι ποσότητες οι οποίες είναι εγκαταλελειμμένες στα εκκοκκιστήρια. Επομένως θα προτείναμε να γίνουν περαιτέρω μελέτες, ώστε να εξεταστεί η χρήση τους για την απομάκρυνση ρύπων των στραγγισμάτων και η ενδεχόμενη εφαρμογή τους -σε πιλοτικό στάδιο- σε κάποιο Χ.Υ.Τ.Α. Η βέλτιστη λύση εκμετάλλευσης των αποθεμάτων αποβλήτων βαμβακιού προφανώς θα ήταν κοντά στην περιοχή της Θεσσαλίας.

Η χρήση της πολυκριτηριακής ανάλυσης μας έδειξε ότι μπορούμε να προσεγγίσουμε ένα τέτοιου είδους πρόβλημα, έχοντας κατάλληλα δεδομένα και καταρχήν προσεγγιστικά, θετικά αποτελέσματα. Η προσέγγιση όμως του κάθε κριτηρίου με τα κατάλληλα δεδομένα, είναι πολύ δύσκολη, μιας και ανά τον κόσμο δεν υπάρχουν συγκεντρωμένα στοιχεία και συγκεκριμένα αποτελέσματα χρήσης συνδυαστικών μεθόδων σε Χ.Υ.Τ.Α. Παρόλα αυτά, με τα υπάρχοντα δεδομένα, μπορούμε να κάνουμε μια γενική εκτίμηση στην οποία όμως καθοριστικό ρόλο έχει πάντα η υποκειμενικότητα των κριτηρίων που τίθενται από τον αποφασίζοντα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A. Uygur, F. Kargı, Biological nutrient removal from pretreated landfill leachate in a sequencing batch reactor, *J. Environ. Manage.* 71 (2004) 9–14.
- A.A. Tatsi, A.I. Zouboulis, A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece), *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 207–219.
- A.B. Pérez-Marín, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuño, M. Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials B139*, 122-131.
- Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää, 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal* 157, 277-296.
- APHA (1998) American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Clesceri LS, Greenberg AE, & Eaton, AD, (Eds); Washington, DC.
- Ayhan Demirbas, 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157, 220-229.
- Bana e Costa, C.A. and Vansnick, J.C., (1997), Applications of the MACBETH approach in the framework of an additive aggregation model, *Multi-Criteria Decision Analysis*, vol. 6, 2, pp. 107-114.
- Baourakis, G., Matsatsinis, N.F., and Siskos, J., (1996), Agricultural product development using multidimensional and multicriteria analyses: The case of wine, *European Journal of Operational Research*, vol. 94, pp. 321-334.
- Bin Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, Shyam S. Shukla, Kenneth L. Dorris, 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of Hazardous Materials B80*, 33–42.
- Bohumil Volesky, 1994. Advances in biosorption of metals : Selection of biomass types. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 291-302.
- Brian E. Reed, Mark R. Matsumoto, 1993. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. *Separation Science and Technology* 28(13&14), 2179-2195.
- C.M. Lee, X.R. Lin, C.Y. Lan, S.C.L. Lo, G.Y.S. Chan, Evaluation of leachate recirculation on nitrous oxide production in the Likang landfill (China), *J. Environ. Qual.* 31 (2002) 1502–1508.
- C.M. Martin, G.A. Moshiri, Nutrient reduction in an in-series constructed wetland system treating landfill leachate, *Water Sci. Technol.* 29 (1994) 267–272.

- D. Fatta, A. Papadopoulos, M. Loizidou, A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area, *Environ. Geochem. Health* 21 (1999) 175–190.
- D. Mohan et al., 2007. Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 310, 57-73.
- D. Trebouet, J.P. Schlumpf, P. Jaouen, F. Quemeneur, Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–
- D.R. Reinhart, Full-scale experiences with leachate recirculating landfill: case studies, *Waste Manage. Res.* 14 (1996) 347–365.
- Didem Özçimen, Ayşegül Ersoy-Meriçboyu, 2009. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1118–1125.
- E.-S.Z. El-Ashtouky, N.K. Amin, O. Abdelwahab, 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223, 162-173.
- Environmental Protection Agency (EPA), USA, EPA Economic Analysis of Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Landfills Point Source Category, 2005, available from <http://www.epa.gov/cgi-bin/claritgw?op=Display&document=clserv:OW:0486;&rank=4&template=epa>.
- Environmental Protection Department (EPD), Hong Kong Special Administrative Region (HKSAR), Technical Memorandum Standards for Effluents Discharged into Drainage and Sewerage Systems, Inland and Coastal Water, 2005, available from <http://www.legislation.gov.hk/blisind.nsf/e1bf50c09a33d3dc482564840019d2f4/034c887c9e2774078825648a005d23b4?OpenDocument>.
- F. Wang, D.W. Smith, G.M. El-Din, Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment—a review, *J. Environ. Eng. Sci.* 2 (2003) 413–427.
- Gal, T., Stewart, T., and Hanne, T., (1999), *Multicriteria Decision Making, Advances in MCDM – Models, Algorithms, Theory and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Goicoechea, A., Hansen, D.R., and Duckstein, L., (1982), *Multiobjective decision analysis with engineering and business applications*, John Wiley and Sons, New York.
- H. Alvarez-Vazquez, B. Jefferson, S.J. Judd, Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 1043–1049.
- H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, 2007. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing* 46, 614-622.

- H.J. Ehrig, Treatment of sanitary landfill leachate: biological treatment, *Waste Manage. Res.* 2 (1984) 131–152.
- I.M.C. Lo, Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills, *Environ. Int.* 22 (1996) 433–442.
- Isabel Villaescusa, Núria Fiol, María Martínez, Núria Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols, 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* 38, 992-1002.
- J. Harmsen, Identification of organic compounds in leachate from a waste, *Water Res.* 17 (1983) 699–705.
- J. Meier, T. Melin, L.H. Eilers, Nanofiltration and adsorption on powdered adsorbents as process combination for the treatment of severely contaminated wastewater, *Desalination* 146 (2002) 361–366.
- J.F. Crawford, P.G. Smith, *Landfill Technology*, Butterwoths, London, 1986.
- Jacquet-Lagrèze, E., and Siskos, J. (1982), Assessing a set of additive utility functions for multicriteria decision-making, the UTA method, *European Journal of Operational Research*, vol. 10, pp. 151-164.
- Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José Rivera-Urtilla, Manuel Sánchez-Polo, 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment : A review. *Journal of Environmental Management* 85, 833-846.
- Keeney, R., (1992), *Value Focused Thinking: a path to Creative Decionmaking*, Harvard University Press, Cambridge.
- L.M. Chu, K.C. Cheung, M.H. Wong, Variations in the chemical properties of landfill leachate, *Environ. Manage.* 18 (1994) 105–117.
- Lebedynets M., Sprynskyy M., Sakhnyuk I., Zbytniewski R., Golembiewski R., Buszewski B. (2004) Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite, *Adsorp Sci Technol* 22, 731-741.
- Liang Z., Ni J. (2009) Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process, *J Haz Mat* 166, 52-60.
- Liu H., Dong Y., Wang H., Liu Y. (2010) Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent – Boston ivy leaf powder, *J Env Sci* 22, 1513-1518.
- Liu H., Dong Y., Wang H., Liu Y. (2010) Ammonium adsorption from aqueous solutions by strawberry leaf powder: Equilibrium, kinetics and effects of coexisting ions, *Desalination* 263, 70-75.

M. El-Fadel, A.N. Findikakis, J.O. Leckie, Environmental impacts of solid waste landfilling, J. Environ. Manage. 50 (1997) 1–25.

M.A. Warith, P.A. Smolkin, J.G. Caldwell, Effect of leachate recirculation on enhancement of biological degradation of solid waste: case study, Pract. Periodical Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage. 5 (2001) 40–46.

Mark Farrell, Davey L. Jones, 2010. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. Journal of Hazardous Materials 175, 575–582.

Metcalf & Eddy, «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Τόμος Β', 4^η Έκδοση, Εκδόσεις TZIOΛΑ 2007

Mohammed Ajmal, Akhtar Hussain Khan, Shamim Ahmad, Anees Ahmad, 1998. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. Wat. Res. Vol. 32, No. 10, 3085–3091.

Mungasavalli D.P, Viraraghavan T., Jin Y.C. (2007) Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: batch and column studies, *Colloids Surface* 301, 214–223.

Mustafa Imamoglu, Oktay Tekir, 2008. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. Desalination 228, 108–113.

nanofiltration processes, Water Res. 35 (2001) 2935–2942.

Pardalos, P., Siskos, Y., and Zopounidis, C., (1995), *Advances in Multicriteria Analysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Posavac, E., and Carey, R., (1996), *Program Evaluation: Methods and Case Studies*, 5th Ed., Prentice Hall.

Riahi K., Ben Thayer B., Ben Mammou A., Ben Ammar A., Jaafoura M.H. (2009) Biosorption characteristics of phosphates from aqueous solution onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers, *J Haz Mat* 161, 608–613.

Rossi, P.H., and Freeman, H., (1993), *Evaluation: A Systematic Approach*, 5th Ed., Book News Inc.

Roy, B., (1985), *Méthodologie Multicritère d'Aide à la Décision*, Economica, Paris.

Roy, B., and Bouyssou, D., (1993), *Aide Multicritère à la Décision: Méthods et Cas*, Economica, Paris.

S. Larous, A.-H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine, 2005. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. Desalination 185, 483–490.

- Saltali K., Sari A., Aydin M. (2007) Removal of ammonium ions from aqueous solutions by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality, *J Haz Mat* 141 (2007) 258–263.
- Sarioglu M. (2005) Removal of ammonium from municipal wastewater sing natural Turkish (Dogantepe) zeolite, *Sep Purif Technol* 41 (2005) 1–11.
- Schroeder P.A., Ingall E.D. (1994) A method for the determination of nitrogen in clays, with application to the burial diagenesis of shales, *J Sediment Res* 64, 694-697.
- Siskos, J., and Assimakopoulos, N. (1989), Multicriteria highway planning: a case study, *Mathematical and Computer Modelling*, vol. 12, pp. 1401-1410.
- Siskos, J., and Yannacopoulos, D. (1985), UTASTAR: An Ordinal Regression Method for building additive value functions, *Investigacao Operational* vol. 5, pp. 39-53.
- Siskos, Y., Spyridakos, A., and Yannacopoulos, D., (1999), Using artificial intelligence and visual techniques into Preference Disaggregation Analysis: The MIIDAS, *European Journal of Operational Research*, vol 113, pp. 281-299.
- T. Mæhlum, Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands, *Water Sci. Technol.* 32 (1995) 129–135.
- Upendra Kumar, Manas Bandyopadhyay, 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* 97, 104-109.
- Vassileva P., Voikova D. (2009) Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions, *J Haz Mat* 170, 948-953.
- W.S. Waan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology* 99, 3935-3948.
- W.Y. Ahn, M.S. Kang, S.K. Yim, K.H. Choi, Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process, *Desalination* 149 (2002) 109–114.
- Wei Zheng, Xiao-ming Li, Fei Wang, Qi Yang, Pin Deng, Guang-ming Zeng, 2008. Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca – A food waste. *Journal of Hazardous Materials* 157, 490-495.
- Wholey, J., Hatry, H., Newcomer, K., (1994), *Handbook of Practical Program Evaluation*, Jossey-Bass Publishers.
- Worthen, B., Sanders, J., and Fitzpatrick, J., (1996), *Program Evaluation: Alternative Approaches and Practical Guidelines*, 2nd Ed., Addison-Wesley.

X.Z. Li, Q.L. Zhao, MAP precipitation from landfill leachate and seawater bitter waste, *Environ. Technol.* 23 (2002) 989–1000.

Ying Li, Qinyan Yue, Baoyu Gao, 2010. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 178, 455-461.

Yusof A.M., Keata L.K., Ibrahim Z., Majid Z.A., Nizam N.A. (2010) Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite, *J Haz Mat* 174, 380-385.

Zanakis, S., Mandakovic, T., Gupta, S., Sahay, S., and Hong, S., (1995), A Review of Program Evaluation and Fund Allocation Methods Within the Service and Government Sectors, *Socio-Economic Planning Science*, vol. 29, pp. 59-79.

Zümriye Aksu, İ. Alper İsoğlu, 2005. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry* 40, 3031–3044.

Ευάγγελος Γιδαράκος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία – Διάθεση», Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ, Θεσσαλονίκη 2006

Ευάγγελος Γιδαράκος, Μαρία Αϊβαλιώτη, «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών κι Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους», Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ, Θεσσαλονίκη 2005

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004

Πελέρα Φρατζέσκα, 2010 «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων»

Σούνα Άννα, 2010 «Αρχές σχεδιασμού και λειτουργίας Χ.Υ.Τ.Α »