



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ:
ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ»

Επιβλέπων Καθηγητής: Καλογεράκης Ν.

ΧΟΥΡΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

Χανιά, 2007

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Επεξεργασία αστικών αποβλήτων με κροκίδωση» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν στην υλοποίησή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κο Καλογεράκη Νικόλαο για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση της παρούσας εργασίας και τη ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του. Η συνεργασία μαζί του υπήρξε άψογη και η συμβολή του στον πειραματικό σχεδιασμό ήταν ιδιαίτερα πολύτιμη.

Τις ειλικρινείς και βαθύτατες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην κα Αριάδνη Παντίδου και την κα Ροίκα Σαρίκα για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας, για την πολύτιμη βοήθεια τόσο στα πειράματα όσο και στη βιβλιογραφία καθώς επίσης και τον κο Ξεκουκουλοτάκη Νικόλαο , για την πολύτιμη βοήθειά του στην υλοποίηση της επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων.

Τέλος, θα ήταν μεγάλη παράληψη να μην ευχαριστήσω θερμότατα τους γονείς μου Μιχάλη και Ευαγγελία για την πολύτιμη ηθική και οικονομική συμπαράσταση, που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια, αλλά επίσης το φίλο και συνάδελφο Σταυρουλάκη Νίκο για την πολύτιμη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειας μου.

Μετά τιμής,
Χουρδάκης Νικόλαος
Χανιά 2007

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση του βέλτιστου κροκιδωτικού και της βέλτιστης δόσης του για την κροκίδωση ατικών λυμάτων, καθώς η κατανάλωση των κροκιδωτικών ουσιών στην εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Δήμου Αρμένων χαρακτηρίζεται ως εξαιρετική υψηλή.

Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραματικών μετρήσεων με αστικά λύματα από το χωριό Καλύβες του Δήμου Αρμένων. Τα λύματα λήφθηκαν από την είσοδο της μονάδας εξάμμωσης της εγκατάστασης επεξεργασίας των λυμάτων.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κροκίδωσης ελέγχθηκε η συνδυασμένη χρήση οργανικού (FLOCAN 23) και ανόργανου ηλεκτρολύτη (PAC και υδατικό διάλυμα AlCl_3 14 % w/v). Από τη συνδυασμένη χρήση των κροκιδωτικών, προέκυψαν διαλύματα που στην πλειοψηφία τους είχαν απαλλαγή κατά ένα πολύ μεγάλο βαθμό τόσο από το οργανικό φορτίο, όσο και από τα ολικά αιωρούμενα στερεά που υπήρχαν στο ακατέργαστο απόβλητο.

Η χρήση υδατικού διαλύματος AlCl_3 14% w/v έγινε με σκοπό την αντικατάσταση του PAC για οικονομικούς λόγους καθώς το PAC είναι πυκνό διάλυμα περιεκτικότητας 14% w/v σε ιόντα Al^{3+} . Η χρήση του υδατικού διαλύματος AlCl_3 δεν κρίνεται ικανοποιητική καθώς οι τιμές των μετρούμενων ιδιοτήτων των κροκιδωμένων λυμάτων ήταν χειρότερες σε σχέση με αυτές που προέκυπταν με την χρήση PAC.

Τέλος, έγινε μία προσπάθεια επιλογής της κατάλληλης ποσότητας κροκιδωτικών για την εύρεση του βέλτιστου κροκιδωτικού και της βέλτιστης δόσης του.

Αντί προλόγου.....	1
 Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	
1.1 Η σημασία της επεξεργασίας των υγρών αστικών αποβλήτων.....	4
1.1.1 Αρχαία εποχή.....	4
1.1.2. Από τον 19 ^ο αιώνα και μετά.....	5
1.1.3 Σύγχρονη εποχή.....	6
1.1.4 Μελλοντικές ανησυχίες.....	7
1.2. Μεταβατική περίοδος – η εμφάνιση των πρώιμων τεχνολογιών επεξεργασίας.....	8
1.2.1 Επεξεργασία καθαρισμού.....	8
1.2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας.....	9
1.3. Σημερινές συνθήκες και μελλοντικές τάσεις.....	10
 Κεφάλαιο 2. Αστικά λύματα	
2.1.Εισαγωγή – Ορισμός αστικών λυμάτων.....	12
2.2. Ποσότητα αστικών λυμάτων.....	13
2.3. Ποιότητα αστικών λυμάτων.....	13
2.4. Χαρακτηρισμός αστικών λυμάτων.....	15
2.5. Γενικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων.....	15
2.6. Φυσικά χαρακτηριστικά αποβλήτων.....	17
2.6.1. Στερεά συστατικά.....	17
2.6.2. Οσμή.....	18
2.6.3. Θερμοκρασία.....	20
2.6.4. Πυκνότητα, χρώμα, θολρότητα.....	21
2.7. Χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων.....	22
2.8. Επεξεργασία αστικών λυμάτων.....	28
2.8.1. Εισαγωγή.....	28
2.8.2. Αερόβια βιολογική επεξεργασία.....	30
2.8.3. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία.....	30
2.8.4. Σύγκριση αερόβιας με αναερόβια βιολογική επεξεργασία.....	31
2.8.5. Στάδια επεξεργασίας αστικών λυμάτων.....	32

2.8.6. Περιγραφή των σταδίων επεξεργασία αστικών λυμάτων.....	33
Κεφάλαιο 3. Κροκίδωση	
3.1. Βασική θεωρία της χημικής κροκίδωσης.....	36
3.2. Ιστορική αναδρομή.....	37
3.3. Βασικοί ορισμοί.....	37
3.3.1. Διάκριση των όρων κροκίδωση – συσσωμάτωση.....	39
3.4. Κυριότερα κροκιδωτικά μέσα.....	40
3.5. Φύση των σωματιδίων στα απόβλητα.....	41
3.5.1. Μέγεθος και αριθμός σωματιδίων.....	42
3.5.2. Σχήμα και ευκαμψία του σωματιδίου.....	42
3.5.3. Αλληλεπίδραση σωματιδίου – διαλύτη.....	43
3.6. Ανάπτυξη και μέτρηση του επιφανειακού φορτίου.....	43
3.6.1. Ισόμορφη αντικατάσταση.....	43
3.6.2. Δομικές ατέλειες.....	44
3.6.3 Προνομακή προσρόφηση.....	44
3.6.4 Ιονισμός.....	44
3.6.5 Η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.....	44
3.6.6 Μέτρηση του επιφανειακού δυναμικού.....	45
3.7 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων.....	45
3.8 Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων με ιόντα (<i>Potential determining ions</i>) και ηλεκτρολύτες.....	47
3.8.1 Χρήση ιόντων (<i>Potential determining ions</i>).....	47
3.8.2 Χρήση ηλεκτρολυτών.....	49
3.9 Αποσταθεροποίηση και συσσώρευση σωματιδίων με την χρήση πολυηλεκτρολυτών.....	49
3.9.1 Εξουδετέρωση φορτίου.....	50
3.9.2 Σχηματισμός πολυμερικής γεφύρωσης.....	51
3.9.3 Εξουδετέρωση φορτίου και σχηματισμός πολυμερικών γεφυρών.....	51
3.10 Αποσταθεροποίηση σωματιδίων και απομάκρυνση με υδρολυμένα ιόντα μετάλλων.....	52
3.10.1 Δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων.....	52
3.11. Οργανικά θρομβωτικά.....	54
3.11.1. Φυσικά οργανικά πολυμερή.....	54
3.11.2. Συνθετικά οργανικά πολυμερή.....	55

3.12. Απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών των υγρών αποβλήτων.....	56
3.13. Θρεπτικά συστατικά.....	58
3.13.1. Φώσφορος (P).....	58
3.13.2. Άζωτο (N).....	59
3.14 Απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών με τη διεργασία της κροκίδωσης.....	60

Κεφάλαιο 4. Πειραματική διαδικασία

4.1. Γενικά.....	64
4.2. Jar Test.....	65
4.3. Κροκιδωτικά.....	65
4.4. Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS – Total Suspended Solids).....	66
4.5. Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	67
4.6. Μέτρηση παραγόμενου όγκου λάσπης από την κροκίδωση- συσσωμάτωση.....	68
4.7. Μέτρηση ολικού αζώτου.....	69

Κεφάλαιο 5. Πειραματικά αποτελέσματα

5.1. Αποτελέσματα Πειραμάτων Κροκίδωσης.....	73
5.1.1. Αιωρούμενα στερεά (Suspended Solids - SS).....	74
5.1.2. Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD).....	76
5.1.3. Όγκος παραγόμενης ιλύος (%).....	79
5.2. Επιλογή κατάλληλης ποσότητας κροκιδωτικών.....	80

Παράρτημα

Βιβλιογραφία

Αντί προλόγου...

Η εκρηκτική πρόοδος της τεχνολογίας, ιδιαίτερα σε αντικείμενα που σχετίζονται με τους υδατικούς πόρους, προσφέρει δυνατότητες σημαντικής βελτίωσης της ποιότητας ζωής. Παράλληλα όμως, η υπερκατανάλωση φυσικών πόρων και η αυξανόμενη ρύπανση δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα και θέτουν σε κίνδυνο τους φυσικούς πόρους. Η ποιότητα ζωής και η ίδια η διατήρησή της, εξαρτάται άμεσα από την ικανότητά μας να αφομοιώσουμε την εκρηκτική πρόοδο και αν αντικρίσουμε το μέλλον με νέες προοπτικές όπως είναι ο συνδυασμός της ωφέλιμης οικονομικής δραστηριότητας με παράλληλη ευαισθησία για τη διατήρηση και σεβασμό του περιβάλλοντος.

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι σημαντική για την αποφυγή υποβάθμισης του περιβάλλοντος και της προστασίας της δημόσιας υγείας. Οι απαιτήσεις επεξεργασίας διαμορφώνονται από την ευαισθησία και το είδος του αποδέκτη. Ο ορθός σχεδιασμός εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, προϋποθέτει γνώση των πραγματικών ποιοτικών και ποσοτικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων, τον καθορισμό του βέλτιστου βαθμού συγκέντρωσης μέσω των αποχετευτικών δικτύων και την ορθή επιλογή συστήματος επεξεργασίας.

Η επεξεργασία και η διάθεση των υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα βασικό συστατικό της διαχείρισης των υδατικών πόρων. Η σημασία τους έχει αναγνωριστεί εδώ και πολλά έτη. Στις πόλεις και στα παλάτια των αρχαίων Ελλήνων αναφέρονται περίτεχνες εγκαταστάσεις και συστήματα αποχέτευσης με υψηλή κατασκευαστική και λειτουργική επάρκεια. Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται ιδιαίτερα αυξημένο ενδιαφέρον στον τομέα της επεξεργασίας, διάθεσης και επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων και έχει συντελεστεί σημαντική πρόοδος στα συστήματα εφαρμογής τους. Αυτό οφείλεται: Α. Στην αναγνώριση των σημαντικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τα ανεπεξέργαστα ή ανεπαρκώς επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Β. Στην έλλειψη ή στη χαμηλή ποιότητα του διαθέσιμου νερού για την κάλυψη των διαφόρων αναγκών σε πολλές περιοχές του κόσμου.

Οι ρυπαντές ή τα συστατικά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα των οποίων την απομάκρυνση επιδιώκουμε με τα διάφορα συστήματα επεξεργασίας, ρυπαίνουν το περιβάλλον (θάλασσες, ακτές, ποτάμια, λίμνες, έδαφος και οι υπόγειοι υδροφορείς). Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στις συγκεντρώσεις των

τοξικών ουσιών και των παθογόνων μικροοργανισμών (όπως είναι τα βακτήρια και οι ιοί).

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Η σημασία της επεξεργασίας των υγρών αστικών αποβλήτων.

1.1.1 Αρχαία εποχή.

Με τη δημιουργία των πρώτων οργανωμένων κοινοτήτων των ανθρώπων, άρχισαν να εμφανίζονται προβλήματα που σχετιζόταν με την αυξημένη πληθυσμιακή πυκνότητα. Βαρύνουσα σημασία είχαν από την αρχαιότητα ακόμα οι παραγωγές ρύπων, ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Τέτοιοι ρύποι ήταν τα στερεά και τα υγρά αστικά απόβλητα. Σχετικά με τα στερεά υπήρχε η δυνατότητα της συλλογής με κάρα και μεταφοράς εκτός του οικισμού, αφού η στερεά τους μορφή το επιτρέπει. Με τα υγρά όμως κάτι τέτοιο ήταν εκ των πραγμάτων αδύνατο. Έτσι το πρόβλημα αναδείχθηκε σύντομα σε καίριο, δημιουργώντας προβλήματα υγιεινής ειδικά, αν λάβουμε υπ' όψη τις περιορισμένες δυνατότητες της ιατρικής επιστήμης εκείνων των εποχών.

Οι παλαιότερες ίσως ενδείξεις για την ύπαρξη αποχετευτικού συστήματος των νερών ανάγονται στην εποχή των Σουμερίων στην περιοχή της Μεσοποταμίας και πιο συγκεκριμένα στην πόλη Νιπούρ, σε κλάδο του Ευφράτη, την 3η χιλιετία π.Χ.

Μεταγενέστερα στο μεγαλοπρεπές ανάκτορο της Κνωσσού, στην Κρήτη, που απλωνόταν σε έκταση 20,000 m², είχε κατασκευαστεί σύστημα αποχέτευσης των βρόχινων και ακάθαρτων νερών (λουτρά), που έχει αποκαλυφθεί και φαίνεται σήμερα σε σημαντική έκταση, στο ανατολικό κυρίως τμήμα.

Το δίκτυο είχε φρεάτια επιθεωρήσεως και καθαρισμού για τη συντήρηση και φαίνεται ότι κατέληγε στο ρέμα, που περνούσε ανατολικά του ανακτόρου.

Οι πρώτοι που προσπάθησαν να δώσουν ολοκληρωτική λύση στο ζήτημα ήταν οι Ρωμαίοι. Εάν ο πολιτισμός των Αιγυπτίων ξεχώρισε για την μνημειακή και εντυπωσιακή του αρχιτεκτονική ενώ των Ελλήνων για την καλαισθησία του, οι πρακτικοί Ρωμαίοι έμειναν στην ιστορία για την οικοδομική δραστηριότητα, έχοντας να επιδείξουν τα υδραγωγεία, τους δρόμους και τους υπονόμους τους. Η σημασία αυτών των οικοδομημάτων ήταν μεγάλη, αν αναλογισθούμε πως η συνολική ικανότητα του υδρευτικού δικτύου της Ρώμης τον 1^ο αιώνα μ.Χ. ξεπερνούσε αυτού της Νέας Υόρκης, έως το 1985. Η πρώτη τεχνική έκθεση για ύδρευση έχει συνταχθεί το 98 μ.Χ. από τον επίτροπο υδρεύσεως της Ρώμης Sextus Julius Frentinus και αναφέρεται στα 9 υδραγωγεία της πόλης, μήκους από 15 έως 80 km και διατομής από 0,65 έως 4,70 m² με εκτιμώμενη συνολική παροχή 315,000 m³/ημ. περίπου.

Υπάρχουν ακόμη αναφορές ιστορικών της εποχής που μιλούν κριτικά για πόλεις δίχως αποχετευτικό δίκτυο και στις οποίες τα ακάθαρτα νερά απλώς χύνονταν στους δρόμους. Σε αντίθεση με αυτές, η αρχαία Ρώμη, εκτός από το εκτεταμένο σύστημα υδρεύσεως, είχε δίκτυο υπονόμων για τα βρόχινα μόνο νερά. Μάλιστα η «μεγάλη υπόνομος» (*cloaca maxima*), που εξυπηρετούσε τη Ρωμαϊκή Αγορά (*forum*), είναι ακόμη σε λειτουργία.

1.1.2. Από τον 19^ο αιώνα και μετά

Από τη ρωμαϊκή εποχή μέχρι τα μέσα περίπου του 19ου αιώνα δεν σημειώθηκε ουσιαστική πρόοδος στα θέματα της συλλογής και διαθέσεως των ακαθάρτων νερών. Γενικά τα δίκτυα υπονόμων, όπως και στην αρχαία Ρώμη, προοριζόταν μόνο για τα βρόχινα νερά. Τα ανθρώπινα απόβλητα δεν ήταν δεκτά στους υπονόμους του Λονδίνου μέχρι το 1815, στη Βοστώνη μέχρι το 1833 και στο Παρίσι μέχρι το 1880. Είναι μάλιστα χαρακτηριστική η εικασία που υπάρχει σχετικά με την πραγματικά ελατήρια δύναμη πίσω από τη δημιουργία της πασίγνωστης σήμερα βιομηχανίας αρωμάτων της Γαλλίας!

Βέβαια, ακόμη και οι μεγαλύτερες πόλεις της εποχής δε διέθεταν πλήρες αποχετευτικό δίκτυο, παρά μάλλον στις συνοικίες με τους πιο ευκατάστατους κατοίκους τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα οι συνθήκες υγιεινής να είναι συχνά υποβαθμισμένες με παρελκόμενο την εκδήλωση ασθενειών που σχετίζονται με περιττωματικά βακτήρια, έντομα και τρωκτικά, όπως αυτή της χολέρας. Μάλιστα ακόμη και πριν από έναν αιώνα είχαμε περιπτώσεις εκδήλωσης της ασθένειας λόγω μολυσμένου νερού, όπως αυτή της Broad Street στο Λονδίνο και την επιδημία χολέρας στην περιοχή του Αμβούργου το 1892. Στο Λονδίνο η επιδημία χολέρας το 1848 προκάλεσε 14,600 θανάτους και το 1854 10,675 θανάτους.

Ιδιαίτερα συχνές ήταν οι επιδημίες και σε στρατόπεδα, αφού το πλήθος των ανδρών που ήταν συγκεντρωμένο εκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα σε συνδυασμό με την πρακτικά ανύπαρκτη υποδομή αποχέτευσης, δρούσε συνεργιστικά για την εκδήλωση ανάλογων ασθενειών. Δεν είναι λίγες οι φορές που στρατεύματα καταστράφηκαν από τέτοιες ασθένειες

Η πρώτη αναγέννηση άρχισε στο Αμβούργο το 1842, όταν καταστράφηκε το παλιό τμήμα της πόλης από πυρκαϊά και ανατέθηκε η μελέτη της ανοικοδομήσεως στον Άγγλο μηχανικό W. Lindley, που σχεδίασε ένα εξαιρετο σύστημα συλλογής

ακαθάρτων με πολλές από τις σημερινές αρχές, χωρίς ατυχώς να αναγνωρισθούν αμέσως.

Προοδευτικά πάντως και κάτω από την πίεση των θανατηφόρων επιδημιών χολέρας άρχισε η κατασκευή δικτύων ακαθάρτων νερών (Λονδίνο 1855, Παρίσι 1880) και δημιουργήθηκαν τα μικτά συστήματα αποχετεύσεως. Ένα από τα σοβαρότερα υγειονομικά μειονεκτήματα των μικτών συστημάτων είναι ότι εκβάλλουν – ή οπωσδήποτε υπερχειλίζουν στις περιόδους αιχμής, λόγω βροχής – στους πλησιέστερους αποδέκτες (ρέματα, ποτάμια, λίμνες, θάλασσες), που γειτονεύουν κατά κανόνα με κατοικημένες περιοχές και δημιουργούν ανθυγιεινές συνθήκες, σοβαρές ενοχλητικές καταστάσεις (δυσοσμία) και αντιαισθητικές εικόνες.

Η ανάγκη αντιμετώπισεως αυτού του προβλήματος, καθώς και άλλων λειτουργικών δυσκολιών, οδήγησε τελικά στην υιοθέτηση του – πιο δαπανηρού – χωριστικού συστήματος, που αποτελείται από δύο ανεξάρτητα δίκτυα, ένα για τα βρόχινα και ένα για τα ακάθαρτα νερά.

1.1.3 Σύγχρονη εποχή.

Στη σύγχρονη εποχή έχουν γίνει μεγάλα βήματα για την απάλειψη του προβλήματος των υγρών αστικών αποβλήτων. Είναι βέβαια αδύνατον αυτά να εκλείψουν, ενώ η απλή μεταφορά τους με αγωγούς και απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες όπως σε ποτάμια και στη θάλασσα, απλά μεταθέτει το πρόβλημα, ενώ μακροχρόνια εμπεριέχει σημαντική υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Συνεπώς αναπτύχθηκαν μέθοδοι για την επεξεργασία των αποβλήτων, σκοπεύοντας να τα φέρουν σε κατάσταση όπου μπορούν να απορριφθούν με ασφάλεια στους διάφορους υδάτινους αποδέκτες ή ακόμα και να χρησιμοποιηθούν για άρδευση, ενώ μετά από εξαιρετική επεξεργασία για ύδρευση. Με αυτό τον τρόπο συμβάλλουν στην οικονομία του νερού, θέμα με σημαντικές διαστάσεις στις μέρες μας, ενώ στη περίπτωση της άρδευσης το νερό εμπεριέχει επίσης θρεπτικά συστατικά για τα φυτά, δρώντας έτσι ως μια επιπλέον μορφή λιπάσματος. Με τη κατάλληλη μελέτη, το νερό μπορεί ακόμη και να χρησιμοποιηθεί για τον εμπλουτισμό υδροφόρου ορίζοντα.

Τα παραπροϊόντα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων μπορούν επίσης να αξιοποιηθούν σε σημαντικό βαθμό. Η λυματολάσπη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αγροτικές καλλιέργειες ως βοηθητικό λίπασμα ενώ το βιοαέριο δύναται να

αξιοποιηθεί ενεργειακά καλύπτοντας όχι μόνο τις ενεργειακές απαιτήσεις της εγκατάστασης αλλά και να παράξει περισσότερη ενέργεια που μπορεί να πουληθεί στο δίκτυο της ΔΕΗ.

Είναι λοιπόν εμφανές πως πέρα της αναγκαιότητάς της, η επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων, περιέχει και διόλου αμελητέα οικονομικά οφέλη. Παρ' όλα αυτά, στην Ελλάδα, ακόμη και σήμερα, υπάρχουν περιοχές που αυτή δεν εφαρμόζεται. Το πρόβλημα επικεντρώνεται βέβαια σε μικρούς σχετικά οικισμούς. Συνεπώς θα πρέπει να γίνει προσπάθεια ώστε να δημιουργηθούν συστήματα επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών ακόμη και σε περιπτώσεις μικρών και απομονωμένων οικισμών. Ιδιαίτερα για αυτούς, μπορούμε να πούμε πως, η σχεδίαση των συστημάτων ενδέχεται να διαφέρει από την τυπική σχεδίαση μεγαλύτερων πόλεων λόγω του μικρού πληθυσμού, των πιθανώς μεγάλων πληθυσμιακών διαφοροποιήσεων κατά τη θερινή περίοδο λόγω προσέλευσης τουριστών και έχοντας τον χαρακτήρα του απομονωμένου, της δυσκολίας σύνδεσης σε κάποιο δίκτυο που ήδη εξυπηρετεί μια άλλη περιοχή.

1.1.4 Μελλοντικές ανησυχίες.

Μελλοντικά, ίσως βρεθούμε προ τετελεσμένων γεγονότων, σε περίπτωση που γίνει υποχρεωτική η επεξεργασία των αστικών αποβλήτων από οικισμούς όλων των μεγεθών βάσει οδηγιών της Ε.Ε. ή ευρωπαϊκού νόμου. Επιπροσθέτως, τα ολοένα μειούμενα αποθέματα νερού θα κάνουν την ανακύκλωσή του νερού ακόμη πιο ελκυστική, αν όχι υποχρεωτική, ιδιαίτερα σε νησιά.

Η παραγωγή ενέργειας από τις εγκαταστάσεις δε θα πρέπει να θεωρηθεί ελάσσονος σημασίας, αφού τα ολοένα και μειούμενα αποθέματα πετρελαίου έχουν ήδη εδώ και χρόνια αφυπνίσει την επιστημονική κοινότητα, που έχει στραφεί σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Προς το παρόν βέβαια, η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας είναι δυνατή μόνο σε μονάδες μεγάλων πόλεων, στο μέλλον όμως ίσως αυτό αλλάξει, έτσι ώστε ακόμα και η εγκατάσταση επεξεργασίας των λυμάτων ενός μικρού οικισμού να μπορεί να καλύψει κάποιες από τις ενεργειακές του ανάγκες.

Με τη πρόοδο της τεχνολογίας μάλιστα, προβλήματα που υπάρχουν σήμερα σε διάφορες εφαρμογές, μπορούν να εξαλειφθούν, ενώ οι διαδικασίες θα γίνονται

ολοένα και πιο συμφέρουσες και αποδοτικές από περιβαλλοντικής και οικονομικής πλευράς.

Μια θετική επίπτωση θα είναι και η δημιουργία θέσεων εργασίας, απαραίτητες για να λειτουργήσουν οι εγκαταστάσεις. Στην περίπτωση που αναφερόμαστε σε μικρούς οικισμούς, το γεγονός θα συμβάλλει και στο να παραμείνουν οι άνθρωποι στο τόπο τους.

1.2. Μεταβατική περίοδος – η εμφάνιση των πρώιμων τεχνολογιών επεξεργασίας

1.2.1 Επεξεργασία καθαρισμού

Παρότι η συλλογή των βρόχινων νερών και σ' ορισμένες περιπτώσεις των ακαθάρτων άρχισε πριν από πέντε χιλιετηρίδες, η επεξεργασία καθαρισμού έχει πρακτικά ζωή ενός περίπου αιώνα.

Αρχικά η χρησιμοποίηση των αποβλήτων για άρδευση, που αποτελεί είδος επεξεργασίας, είχε εφαρμοσθεί από πολύ παλιά. Αναφέρεται η αξιοποίηση ακαθάρτων νερών για άρδευση στην αρχαία Αθήνα, στη Γερμανία (1550 μ.Χ.) και στην Αγγλία (1700 μ.Χ.). Βασικός στόχος τους όμως ήταν η αξιοποίηση των υδατικών πόρων και των λιπαντικών συστατικών και λυμάτων και όχι ο καθαρισμός τους.

Εξάλλου η χημική καθίζηση, σαν μέθοδος επεξεργασίας των αποβλήτων, είχε δοκιμασθεί νωρίτερα στην Αγγλία (1762) και αργότερα στις ΗΠΑ (1887). Ακολούθησαν τα πρώτα πειράματα σχετικά με τη μικροβιολογία χώνευσης της λάσπης (Αγγλία 1865), τη διαλείπουσα διύλιση των αποβλήτων, με το αντίστοιχο αμμοδιυλιστήριο (Αγγλία 1868 & 1870), τον αερισμό των λυμάτων (Αγγλία 1882) και λειτούργησε το πρώτο χαλικοδιυλιστήριο (Αγγλία 1893) με χρησιμοποίηση αργότερα περιστρεφόμενου βραχίονα διαβροχής (1898).

Η δεξαμενή *IMHOFF* κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας στη Γερμανία το 1904 και κατασκευάστηκε για πρώτη φορά στις ΗΠΑ το 1911. Η πρώτη κοινοτική εγκατάσταση χαλικοδιυλιστηρίου στις ΗΠΑ έγινε το 1908. Το 1914 τα πειράματα των Arden & Lockett οδήγησαν στην ανάπτυξη της μεθόδου της ενεργούς ιλύους (*activated sludge*) και το 1916 κατασκευάστηκε στις ΗΠΑ η πρώτη μονάδα επεξεργασίας με αυτή τη μέθοδο.

Η ανάγκη επεξεργασίας καθαρισμού των αποβλήτων έγινε αισθητή μετά την επέκταση των δικτύων υπονόμων και την αποχέτευση σ' αυτά των λυμάτων. Στην Αγγλία οι μικροί σχετικά ποταμοί ρυπάνθηκαν και έγιναν εστίες δυσοσμίας και ενοχλήσεως. Αρχικά είχε δοθεί περισσότερη προσοχή στην παρεμπόδιση χρησιμοποίησης του νερού στη γεωργία και στη βιομηχανία, παρά στους εν δυνάμει κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Τελικά για να αντιμετωπισθούν οι δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος και η έλλειψη αρκετών εκτάσεων για διάθεση των λυμάτων με άρδευση, αναπτύχθηκαν οι μέθοδοι καθαρισμού των αποβλήτων με επιτάχυνση του ρυθμού μέσα σε ευνοϊκό τεχνητό περιβάλλον.

1.2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας.

Για τον καθαρισμό των αποβλήτων εφαρμόστηκαν μέθοδοι απομακρύνσεως των ρύπων με χρησιμοποίηση κατά κύριο λόγο, είτε φυσικών δυνάμεων (μονάδες λειτουργίας) είτε χημικής ή βιολογικής δράσης (μονάδες επεξεργασίας).

Στο παρελθόν γινόταν συνδυασμός των δύο αυτών τρόπων επεξεργασίας με διάκριση του πρωτοβάθμιου ή δευτεροβάθμιου καθαρισμού (*primary or secondary treatment*). Στον πρωτοβάθμιο καθαρισμό γινόταν χρήση φυσικών λειτουργιών, όπως εσχάρισμα, απομάκρυνση άμμου και λίπους και καθίζηση, για ν' αφαιρεθούν τα χονδρά, τα επιπλέοντα και τα καθιζάνοντα υλικά. Στο δευτεροβάθμιο καθαρισμό, που ακολουθούσε συνήθως το πρωτοβάθμιο, γινόταν χρήση είτε της χημικής κατακρημνίσεως (κροκίδωση) για τη συσσωμάτωση και απομάκρυνση των λεπτών και κολλοειδών ουσιών (οργανικών και ανόργανων) είτε της βιολογικής δράσεως για την αποδόμηση και αφαίρεση των οργανικών κυρίως ουσιών (λεπτών και διαλυμένων).

Τα τελευταία χρόνια έχει εφαρμοσθεί και η λεγόμενη τριτοβάθμια ή προχωρημένη επεξεργασία (*tertiary or advanced treatment*), που αποβλέπει στην απομάκρυνση κυρίως των παραγόντων ευτροφισμού (άζωτο, φωσφόρος).

Η παραπάνω διαίρεση σε στάδια επεξεργασίας είναι σ' ορισμένο βαθμό αυθαίρετη. Πιο ορθολογική είναι η εκτίμηση του απαιτούμενου βαθμού απομακρύνσεως των διαφόρων ρύπων με βάση κυρίως την αφομοιωτική – διασκορπιστική ικανότητα και τις επιθυμητές χρήσεις του αποδέκτη και στη συνέχεια ο κατάλληλος συνδυασμός σ' εφαρμογή των αρχών της υγειονομικής μηχανικής, των

διαφόρων φυσικών λειτουργιών ή επεξεργασιών, ώστε να εξασφαλισθεί ο επιθυμητός βαθμός καθαρισμού για την προστασία του αποδέκτη.

1.3. Σημερινές συνθήκες και μελλοντικές τάσεις

Η αποτελεσματική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων γίνεται καθημερινά δυσκολότερη εξαιτίας των νέων χημικών ουσιών, που έχουν παρασκευασθεί από τον άνθρωπο ή των πολύ πυκνών αποβλήτων, που παράγονται από ζωοτροφικές ή βιομηχανικές μονάδες σε σύγκριση με τα αστικά λύματα. Συγκεκριμένα, οι νέες χημικές ουσίες, που έχουν παραχθεί από τις αρχές του 20ου αιώνα ως σήμερα, υπολογίζεται ότι ξεπερνούν το $\frac{1}{2}$ εκατομμύριο, ενώ κάθε χρόνο προστίθενται 200 με 1000 νέες συνθέσεις. Σχετικά με την πυκνότητα ορισμένων τύπων λυμάτων, ενδεικτικά αναφέρουμε ότι τα απόβλητα χοιροτροφείου έχουν οργανικό φορτίο 30 – 60 φορές μεγαλύτερο από τα αστικά και ενός απλού ελαιοτριβείου μπορεί να είναι μέχρι και 100 φορές πυκνότερα από τα λύματα.

Στις τεχνικές αυτές δυσκολίες προστίθεται σήμερα η αφύπνιση και το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον της κοινής γνώμης, που δεν δέχεται πια μοιρολατρικά τη ρύπανση και υποβάθμιση του περιβάλλοντος, αλλά απαιτεί πειστικά και πολλές φορές δυναμικά τη λήψη αποτελεσματικών μέτρων κατά της ρυπάνσεως. Οι πιέσεις και αντιδράσεις θα είναι εντονότερες στο μέλλον.

Κεφάλαιο 2

Αστικά Λύματα

2.1.Εισαγωγή – Ορισμός αστικών λυμάτων

Τα αστικά λύματα εμπίπτουν στη γενικότερη κατηγορία των υγρών αποβλήτων. Ως υγρό απόβλητο χαρακτηρίζεται ένα νερό, το οποίο εξαιτίας της χρήσης του μέσω του ανθρώπου και των δραστηριοτήτων του υπέστη μια αλλαγή των φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του και συνεπώς είτε είναι αδύνατο πλέον να χρησιμοποιηθεί όπως είναι για τον ίδιο σκοπό, είτε η χρήση του περιέχει κινδύνους. Συνεπώς το νερό των υγρών αποβλήτων έχει χάσει την ικανότητα της προηγούμενης αξιοποίησής του και είναι πλέον ένα υποβαθμισμένο υλικό.^[17]

Έτσι μπορούμε να ορίσουμε για τα αστικά λύματα ότι είναι τα υγρά απόβλητα, που καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων διακρίνονται ανάλογα με την προέλευσή τους, στις παρακάτω κατηγορίες:

- i. Οικιακά λύματα, από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών. Προέρχονται κυρίως από τις λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού και τις εμπορικές δραστηριότητες.
- ii. Βιομηχανικά υγρά απόβλητα, τα οποία απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα και διοχετεύονται στο αποχετευτικό σύστημα χωρίς ή μετά από μερική επεξεργασία.
- iii. Επιφανειακά νερά απορροής, δηλαδή τα νερά της βροχής μαζί με τα προϊόντα έκπλυσης των δρόμων που καταλήγουν στο αποχετευτικό σύστημα.
- iv. Νερά διήθησης – εισροής που δέχεται το αποχετευτικό σύστημα λόγω της απουσίας απόλυτης στεγανότητάς τους και τα οποία προέρχονται από τον υδροφόρο ορίζοντα και τα νερά της επιφανειακής απορροής.^[1]

Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι το νερό, με ορισμένες ξένες προσμίξεις, που το καθιστούν ακατάλληλο για διάφορες χρήσεις και επηρεάζουν δυσμενώς τους τελικούς αποδέκτες.

Σκοπός της επεξεργασίας καθαρισμού των υγρών αποβλήτων είναι η επαναφορά του χρησιμοποιούμενου νερού στη φύση ή στο κύκλωμα παραγωγής με αποδεκτά ποιοτικά χαρακτηριστικά, που θα είναι συμβατά με τις επιθυμητές χρήσεις, ώστε να προστατευθεί η δημόσια υγεία και τα φυσικά οικοσυστήματα, να διατηρηθεί το περιβάλλον και να μην υποβαθμισθούν οι υδατικοί πόροι του πλανήτη, που παρά

τη φαινομενική τους αφθονία, δεν είναι ανεξάντλητοι μπροστά στο συνεχώς αυξανόμενο ανθρώπινο πληθυσμό και τις πολλαπλάσιες ανάγκες του.

Η κατανόηση της φύσης των αποβλήτων είναι βασικής σημασίας στη διαστασιολόγηση, διαμόρφωση και λειτουργία συστημάτων περιβαλλοντικής μηχανικής για συλλογή επεξεργασία και διάθεση αυτών.^[17]

Τα αστικά λύματα ποσοτικά και ποιοτικά παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.

2.2. Ποσότητα αστικών λυμάτων

Οι παραγόμενες ποσότητες αστικών λυμάτων παρουσιάζουν μια σχετική σταθερότητα και εκτιμάται πως - με την προϋπόθεση ότι η εφαρμοζόμενη πολιτική διαχείρισης του νερού δεν ευνοεί την υπερκατανάλωσή του - η μέση ημερήσια παραγωγή ανά κάτοικο κυμαίνεται περίπου στα 160 – 170 λίτρα. Επομένως, για συγκεκριμένο πληθυσμό μπορεί εύκολα να εκτιμηθεί η παραγόμενη ποσότητα λυμάτων.

2.3. Ποιότητα αστικών λυμάτων

Οι βασικές ρυπαντικές παράμετροι των αστικών λυμάτων είναι:

- Αιωρούμενα στερεά (*Suspended Solids – TSS*)
- Οργανικό φορτίο (το οποίο προσδιορίζεται με τις παραμέτρους COD και BOD₅)
- Ενώσεις του αζώτου
- Ενώσεις του φωσφόρου
- Κολοβακτηρίδια

Τα αιωρούμενα στερεά μαζί με τα διαλυμένα στερεά (*Dissolved Solids, DS*) αποτελούν τα ολικά στερεά (*Total Solids, TS*). Τόσο τα αιωρούμενα όσο και τα ολικά στερεά διακρίνονται σε πτητικά (*Volatile Solids, VS*) και σταθερά (*Fixed Solids, FS*). Τα πτητικά είναι αυτά που αεριοποιούνται σε θερμοκρασία 550 °C και αντιπροσωπεύουν κυρίως τα οργανικά στερεά ενώ τα σταθερά είναι το υπόλειμμα της καύσης και αποτελούνται από ανόργανα στερεά.

Στις περιπτώσεις που τα αστικά λύματα δεν υφίστανται αποτελεσματική επεξεργασία, το περιεχόμενο σε αυτά ρυπαντικό φορτίο ενδέχεται να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στους φυσικούς αποδέκτες. Ενδεικτικά αναφέρονται:

- i. Η παρουσία οργανικού φορτίου οδηγεί στην ανάπτυξη φαινομένων αποξυγόνωσης των φυσικών υδατικών αποδεκτών (μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου)
- ii. Το αμμωνιακό άζωτο (αμμωνιακό ιόν – NH_4^+) μετατρέπεται σε νιτρικά τα οποία επίσης οδηγούν σε φαινόμενα αποξυγόνωσης
- iii. Η μη ιονισμένη συνιστώσα του αμμωνιακού αζώτου (NH_3 είναι τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς
- iv. Το άζωτο (υπό τη μορφή αμμωνιακών και νιτρικών), όπως και ο φώσφορος (υπό τη μορφή φωσφορικών) είναι οι δύο κατηγορίες θρεπτικών αλάτων που ευθύνονται για την ανάπτυξη του φαινομένου του ευτροφισμού (ο εμπλουτισμός των υδάτων με θρεπτικές ουσίες, ιδίως ενώσεις αζώτου ή/και φωσφόρου που προκαλεί την ταχύτερη ανάπτυξη φυκών και ανωτέρων μορφών φυτικής ζωής, με συνακόλουθη ανεπιθύμητη διαταραχή της ισορροπίας των οργανισμών που ζουν στα ύδατα και υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων)
- v. Τα κολοβακτηρίδια αποτελούν δείκτη της δυνητικής παθογένειας των αστικών λυμάτων

Όπως και στην περίπτωση της ποσότητας των αστικών λυμάτων, η ποιότητά τους (σύσταση) παρουσιάζει επίσης μια σχετική σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων μπορούν να εκτιμηθούν ως εξής:

- Βιοαποδομήσιμο οργανικό φορτίο, εκφρασμένο ως BOD_5 : 60 g/κάτοικο. ημέρα
- Αιωρούμενα στερεά (*Total Suspended Solids – TSS*): 70 – 80 g/κάτοικο. ημέρα
- Ολικό άζωτο: 15 – 20% της τιμής του BOD_5 ή 9 – 12 g/κάτοικο. ημέρα
- Ολικός φώσφορος: 4 – 5% της τιμής του BOD_5 ή 2,4 – 3 g/κάτοικο. ημέρα
- Κολοβακτηρίδια: $2 \cdot 10^9$ /κάτοικο. ημέρα
- Πτητικά αιωρούμενα στερεά (*Volatile Suspended Solids, VSS*): 70 – 80% των Αιωρουμένων στερεών (SS) ή 50 – 64 g/κάτοικο. ημέρα

Σημαντική παράμετρος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό φορτίων αστικών λυμάτων είναι και η μονάδα ισοδύναμου πληθυσμού (ι.π.). 1 μονάδα ι.π. είναι η ποσότητα βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου που παράγει ένας κάτοικος σε ημερήσια βάση και ισούται με 60 BOD_5 .^[2]

2.4. Χαρακτηρισμός αστικών λυμάτων

Ανάλογα με τη συγκέντρωση των συστατικών των αστικών λυμάτων, αυτά χαρακτηρίζονται ως ισχυρά, μεσαία και αδύνατα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται μία τυπική σύσταση αστικών λυμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο πίνακας χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των λυμάτων και όχι ως βάση για τον σχεδιασμό μονάδων επεξεργασίας.

Πίνακας 2.1. Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων. ^[3]

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/l)		
	Ισχυρά	Μεσαία	Αδύνατα
Ολικά στερεά	1200	720	350
BOD ₅	400	220	110
COD	1000	500	250
TOC	290	160	80
Ολικό Άζωτο	85	40	20
Ολικός Φώσφορος	15	8	4
Χλωρικά	100	50	30
Θειικά	50	30	20
Αλκαλικότητα	200	100	50
Λίπη - Έλαια	150	100	50

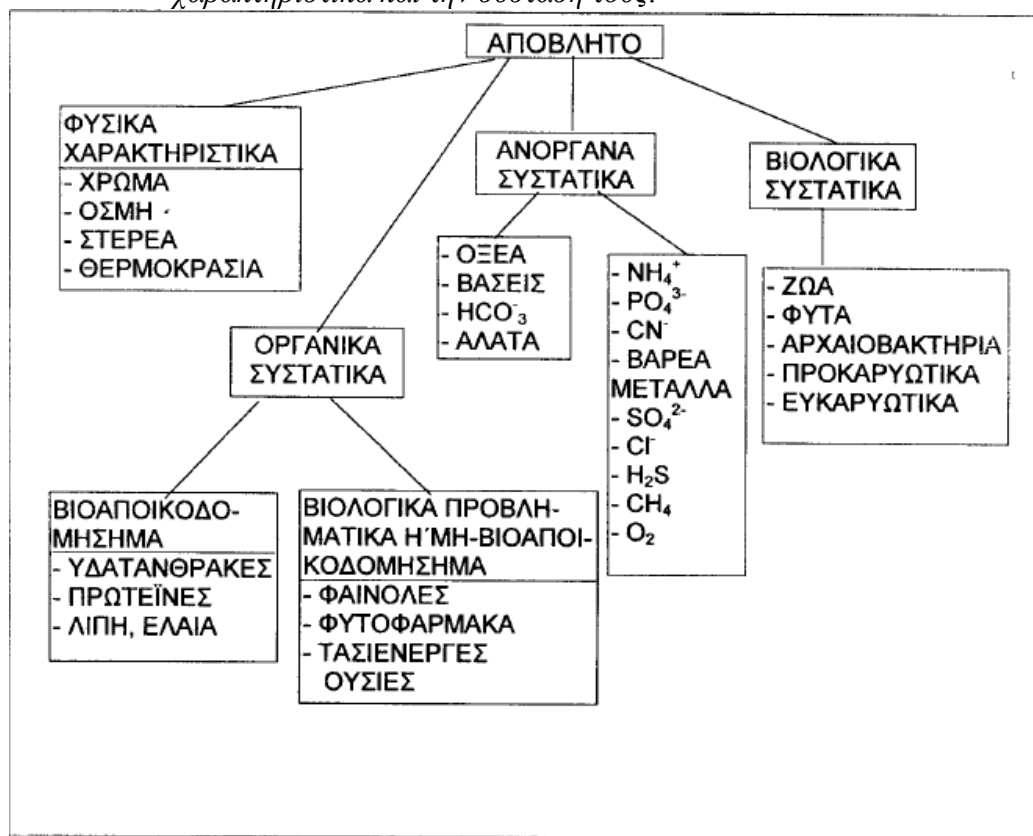
2.5. Γενικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται από τη φυσική, χημική και βιολογική τους σύσταση.

Πρέπει να πούμε πως πολλές από τις επιμέρους παραμέτρους των τριών αυτών χαρακτηριστικών αλληλεπιδρούν, π.χ. η θερμοκρασία, μια φυσική παράμετρος επηρεάζει και την βιολογική δραστηριότητα αλλά και την περιεκτικότητα διαλυμένων αερίων στα απόβλητα. Όσον αφορά τα ανόργανα συστατικά, τα οποία μετρώνται υπό μορφή αθροιστικών παραμέτρων (TOC, COD, BOD₅), διακρίνονται σε βιολογικά εύκολα αποικοδομήσιμα μέχρι και βιολογικά προβληματικά ή ακόμα και μη – βιοαποικοδομήσιμα. Κατά τον προσδιορισμό οργανικών συστατικών χρησιμοποιούμε τις αναφερθέντες αθροιστικές παραμέτρους, γιατί η πληθώρα των

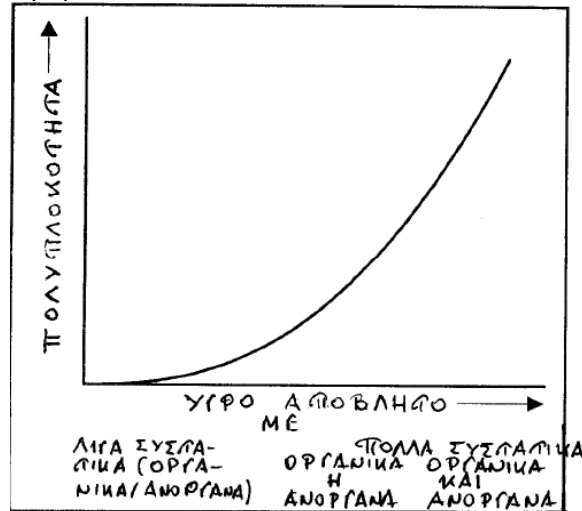
επιμέρους συστατικών (χημικών ενώσεων) ή δεν επιτρέπει μια τέτοια ανάλυση ή τέτοιου είδους αναλύσεις θα ήταν χρονοβόρες και θα είχαν υψηλό κόστος.

Σχήμα 2.1. Ταξινόμηση των υγρών αποβλήτων με βάση τα φυσικά τους χαρακτηριστικά και την σύστασή τους.



Τα ανόργανα συστατικά περιλαμβάνουν οξέα και βάσεις, άλατα, κυανιούχα, βαρέα μέταλλα, αζωτούχες και φωσφορικές ενώσεις. Γενικά όσο πιο σύνθετη είναι η σύσταση ενός υγρού αποβλήτου, τόσο πιο πολύπλοκη και η επεξεργασία του. Συνεπώς σε απόβλητα με λίγα επί μέρους συστατικά φθάνουμε με απλές επεξεργασίες στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Όμως σε περιπτώσεις αποβλήτων με πολύπλοκη σύσταση αυξάνεται αντιστοίχως ο αριθμός των απαραίτητων διεργασιών και ως εκ τούτου και το κόστος επεξεργασίας.^[17] Σύμφωνα πάντως με τον Α. Αϊβαζίδη, η συσχέτιση αυτή δεν είναι γραμμική, παρά ακολουθεί τη καμπύλη του σχήματος που παρουσιάζουμε παρακάτω. Το σχήμα βέβαια είναι ποιοτικής και όχι ποσοτικής αναφοράς, συνάδει όμως με την κοινή εμπειρία ότι ένα απόβλητο με λίγα συστατικά μπορούμε να το επεξεργαστούμε ευκολότερα από ότι ένα άλλο με πολλά, τουλάχιστον λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ρύπων και αυξημένης πιθανότητας να υπάρχουν τοξικά συστατικά σε αυτό.^[18]

Σχήμα 2.2. Πολυπλοκότητα μιας μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ως συνάρτηση των συστατικών του.



2.6. Φυσικά χαρακτηριστικά αποβλήτων

Τα πλέον σπουδαία φυσικά χαρακτηριστικά αποβλήτων είναι αυτά των ολικής περιεκτικότητας στερεών συστατικών στην οποία κατηγορία συμβάλλουν επιπλέοντα, καθιζάνοντα κολλοειδή και διαλελυμένα συστατικά, το χρώμα η οσμή, η θερμοκρασία, η πυκνότητα και η θολερότητα.

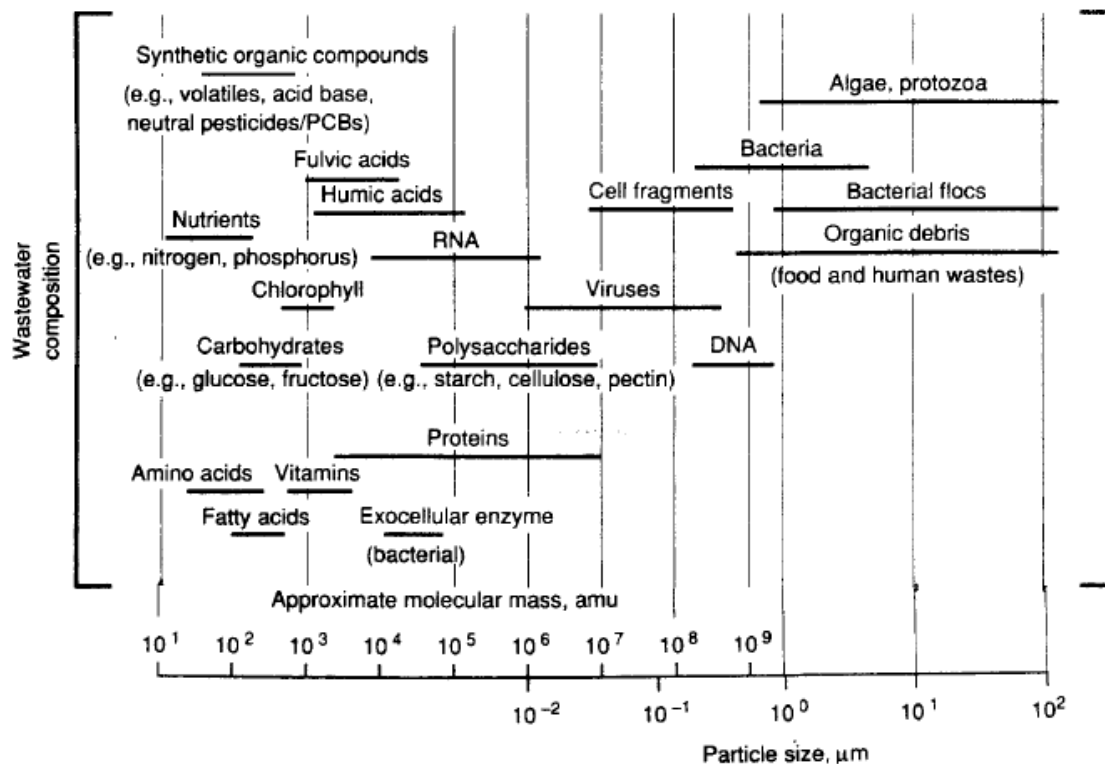
2.6.1. Στερεά συστατικά

Αναλυτικά ορίζεται ως η ολική περιεκτικότητα στερεών σε υγρά απόβλητα το στερεό υλικό που απομένει μετά από εξάτμιση σε 103 – 105°C. Καθιζάνοντα συστατικά είναι αυτά που κατακαθίζουν σε κωνικό δοχείο Imhoff, σε διάστημα 1 ώρας. Τα συστατικά αυτά εκφράζονται σε ml/Lt και είναι π.χ. ένα μέτρο της ποσότητας της λάσπης που απομακρύνεται μερικώς στην πρωτοβάθμια καθίζηση.

Τα ολικά στερεά διαφοροποιούνται σε διηθήσιμα και μη – διηθήσιμα. Στη διήθηση χρησιμοποιούνται κυρίως διηθητικές μεμβράνες με μεγέθη πόρων $\leq 1,2 \mu\text{m}$ από οργανικά πολυμερή ή γυάλινες ίνες. Το διηθήσιμο τμήμα διαφοροποιείται σε κολλοειδή και διαλελυμένα συστατικά, το κολλοειδές τμήμα αποτελείται από μικροσωματίδια μεγέθους 0,001 – 1 μm . Το διαλυτό αποτελείται από οργανικά και ανόργανα μόρια και ιόντα σε «πραγματικά» ομογενή διαλελυμένη κατάσταση. Το κολλοειδές τμήμα δεν απομακρύνεται μέσω καθίζησης, αλλά στην περίπτωση αυτή απαιτείται βιολογική οξείδωση ή μικροδιήθηση ή κροκίδωση / συσσωμάτωση με

ακόλουθη καθίζηση. Στο παρακάτω σχήμα δίνεται η τάξη μεγέθους οργανικών και βιολογικών ρυπαντών σε υγρά απόβλητα.

Σχήμα 2.3. Τάξη μεγεθών των συστατικών στα υγρά απόβλητα



Κάθε μία από τις κατηγορίες στερεών μπορεί να ταξινομηθεί περαιτέρω βάσει της πτητικότητάς της σε θερμοκρασίες $550 \pm 50^{\circ}\text{C}$. Το οργανικό τμήμα οξειδώνεται και απομακρύνεται ως αέριο, ενώ το ανόργανο μέρος παραμένει σαν τέφρα. Έτσι οι έννοιες «πτητικά» αιωρούμενα συστατικά (*Volatile Suspended Solids*) και «μη – πτητικά» (*Fixed Suspended Solids*) αναφέρονται στο οργανικό και ανόργανο περιεχόμενο αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός πτητικών συστατικών χρησιμοποιείται συχνά σε ιλύες για την εκτίμηση του βιολογικά ενεργού τμήματος (βιομάζα).

2.6.2. Οσμή

Οσμές σε αστικά υγρά απόβλητα προκύπτουν συνήθως από εκλυόμενα αέρια κατά την αποσύνθεση οργανικών υλικών ή ουσιών που προστίθενται στο απόβλητο. Η πλέον χαρακτηριστική οσμή σηπτικών υγρών αποβλήτων είναι αυτή των «κλούβιων» αυγών που προέρχεται από το H_2S , το οποίο παράγεται μέσω θεικοαναγωγικών μικροοργανισμών. Βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να περιέχουν

ουσίες που μυρίζουν ή που παράγουν οσμές κατά την διαδικασία επεξεργασίας. Ενώ άλλα χαρακτηριστικά αποβλήτων (με εξαίρεση το χρώμα) διαφεύγουν των αισθήσεων μας, οπότε τα αγνοούμε, η οσμή διεγείρει άμεσα το οργανοληπτικό μας σύστημα. Οι μεγαλύτερες κατηγορίες ιδιαίτερα έντονων οσμών και των χημικών ενώσεων που συνδέονται με αυτές περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.2. Οσμηρές ουσίες που συνδέονται με ακατέργαστα λύματα

ΟΣΜΗΡΗ ΟΥΣΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΣΜΗ
ΑΜΙΝΕΣ	CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{H}$	ΨΑΡΙΛΑ
ΑΜΜΩΝΙΑ	NH_3	ΑΜΜΩΝΙΑ
ΔΙΑΜΙΝΕΣ	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	
ΥΔΡΟΘΕΙΟ	H_2S	ΚΛΟΥΒΙΑ ΑΒΓΑ
ΜΕΡΚΑΠΤΑΝΕΣ	CH_3SH , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{SH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΟΥΛΦΙΔΙΑ	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	
ΣΚΑΤΟΛΗ	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	ΑΚΑΘΑΡΣΙΑ

Όλες αυτές οι ενώσεις μπορούν να είναι συστατικά ή να προκληθούν σε αστικά λύματα. Τα όρια ανίχνευσης και αναγνώρισης διάφορων κάκοσμων ουσιών σε σχέση με ανεπεξέργαστα λύματα αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 2.3. Όρια ανίχνευσης οσμηρών ουσιών που υπάρχουν σε ακατέργαστα λύματα.

ΟΣΜΗΡΗ ΟΥΣΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΡΙΟ ppmv	
		ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ	ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗΣ
ΑΜΜΩΝΙΑ	NH_3	17	37
ΧΛΩΡΙΟ	Cl_2	0.080	0.314
ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	0.001	0.001
ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	0.0001	0.0021
ΑΙΘΥΛΟΜΕΡΚΑΠΤΑΝΗ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	0.0003	0.001
ΥΔΡΟΘΕΙΟ	H_2S	<0.00021	0.00047
ΙΝΔΟΛΗ	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	0.0001	-
ΜΕΘΥΛΑΜΙΝΗ	CH_3NH_2	4.7	-
ΜΕΘΥΛΟΜΕΡΚΑΠΤΑΝΗ	CH_3SH	0.0005	0.001
ΣΚΑΤΟΛΗ	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	0.001	0.019

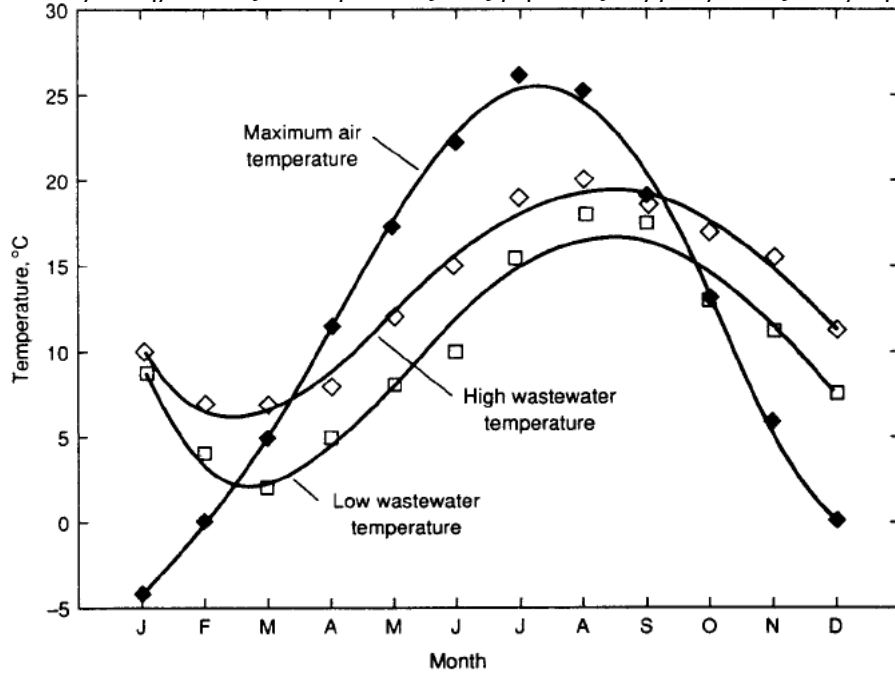
Οσμή μπορεί να μετρηθεί με οργανοληπτικές μεθόδους και ορισμένες συγκεντρώσεις οσμηρών ουσιών δύνανται να προσδιοριστούν με ενόργανη ανάλυση. Αποδείχθηκε ότι υπό ελεγχόμενες συνθήκες, η οργανοληπτική μέτρηση, έσω ανθρώπινων αισθητήρων παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα και χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση οσμών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Βέβαια,

σήμερα διατίθενται φορητά όργανα, τα οποία επιτρέπουν την μέτρηση συγκεντρωμένων πτητικών ουσιών μέχρι και 1 ppbv.

2.6.3. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία υγρών αποβλήτων είναι εν γένει υψηλότερη από αυτή του πόσιμου νερού και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα μέρος του νερού θερμαίνεται κατά τις οικιακές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Επειδή η θερμική χωρητικότητα του νερού είναι υψηλότερη από αυτή του αέρα, οι παρατηρούμενες θερμοκρασίες υγρών αποβλήτων είναι υψηλότερες από ότι οι τοπικές θερμοκρασίες αέρα κατά την μέγιστη διάρκεια του έτους και είναι χαμηλότερες μόνο κατά τους θερμούς καλοκαιρινούς μήνες. Ανάλογα με την γεωγραφική τοποθεσία, η κατά μέσω όρο ετήσια θερμοκρασία των λυμάτων κυμαίνεται στους 10 – 21 °C.

Αυτή η ιδιαιτερότητα θα πρέπει να λαμβάνεται πάντα πολύ σοβαρά υπόψη κατά το σχεδιασμό της μονάδας επεξεργασίας. Σε διαφορετική περίπτωση η μονάδα είναι πολύ πιθανό είτε να οδηγηθεί σε αστοχία, ή να έχουν δαπανηθεί ποσά μεγαλύτερα αυτών που πραγματικά απαιτούντο για τη κατασκευή της. Ο λόγος για τον οποίο υπάρχει διαφορά, έγκειται στο γεγονός ότι τα βακτήρια, που αναλαμβάνουν την βιοαποδόμηση των ρυπαντών στα λύματα, παρουσιάζουν δραστηριότητα που ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι γενικά πιο δραστήρια αποδομώντας ταχύτερα το ρυπαντικό φορτίο. Πάντως, κατά την καλοκαιρινή περίοδο όπου έχουμε υψηλότερες θερμοκρασίες, υπάρχει και έντονος τουρισμός, οπότε στον σχεδιασμό υπεισέρχεται και ο παράγοντας της εποχιακής αύξησης του πληθυσμού για κάποιες περιοχές, ενώ σε άλλες, μη τουριστικές, ο πληθυσμός κάλλιστα μπορεί να μειώνεται. Έτσι, παρότι δεν είναι αποκλειστικό κριτήριο η θερμοκρασία, θα πρέπει όμως να συνυπολογίζεται. Μια λύση που είναι διαδεδομένη σε μεγαλύτερες μονάδες είναι η κατασκευή δύο ξεχωριστών δεξαμενών, όπου η «χειμερινή» επαρκή για την χειμερινή περίοδο, ενώ το καλοκαίρι τίθεται σε λειτουργία και η «εαρινή» δεξαμενή. Η ετήσια διακύμανση της θερμοκρασίας αποβλήτων στην είσοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:

Σχήμα 2.4. Χαρακτηριστικές διακυμάνσεις στις μηνιαίες θερμοκρασίες αποβλήτων.

Η θερμοκρασία του νερού είναι μια σημαντική παράμετρος ένεκα της επίδρασής της στις χημικές & βιοχημικές αντιδράσεις και στις ταχύτητές της, στην υδρόβια ζωή και στην καταλληλότητα νερού για διάφορες χρήσεις. Αυξανόμενες θερμοκρασίες π.χ. μπορούν να προκαλέσουν μια αλλαγή στα είδη ψαριών που υπάρχουν στον αποδέκτη. Η διαλυτότητα του οξυγόνου μειώνεται σε αυξανόμενη θερμοκρασία, η οποία σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη ταχύτητα βιοαντιδράσεων που προκύπτει ακριβώς λόγω των μεγαλύτερων θερμοκρασιών, μπορεί να προκαλέσει σοβαρή έλλειψη οξυγόνου, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Το άριστο θερμικό πλαίσιο για ανάπτυξη μικροοργανισμών είναι 20 – 35°C. Στους 10°C μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί γίνονται αδρανείς και στους 5°C υποκύπτει η νιτροποιητική ικανότητα των αυτότροφων. Στους 2°C οι χημειοετερότροφοι οργανισμοί πέφτουν σε λήθαργο.

2.6.4. Πυκνότητα, χρώμα, θολερότητα

Η πυκνότητα αστικών λυμάτων που δεν περιέχουν σημαντικές ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων είναι ουσιαστικά ίδια με αυτή του νερού στην ίδια θερμοκρασία.

«Φρέσκα» απόβλητα εμφανίζουν ένα ελαφρύ καφέ – γκρίζο χρώμα. Με αυξανόμενο χρόνο παραμονής στο δίκτυο και δημιουργία αναερόβιων συνθηκών, το χρώμα μεταβάλλεται σταδιακά από γκρίζο σε σκούρο γκρι και τέλος σε μαύρο. Στην

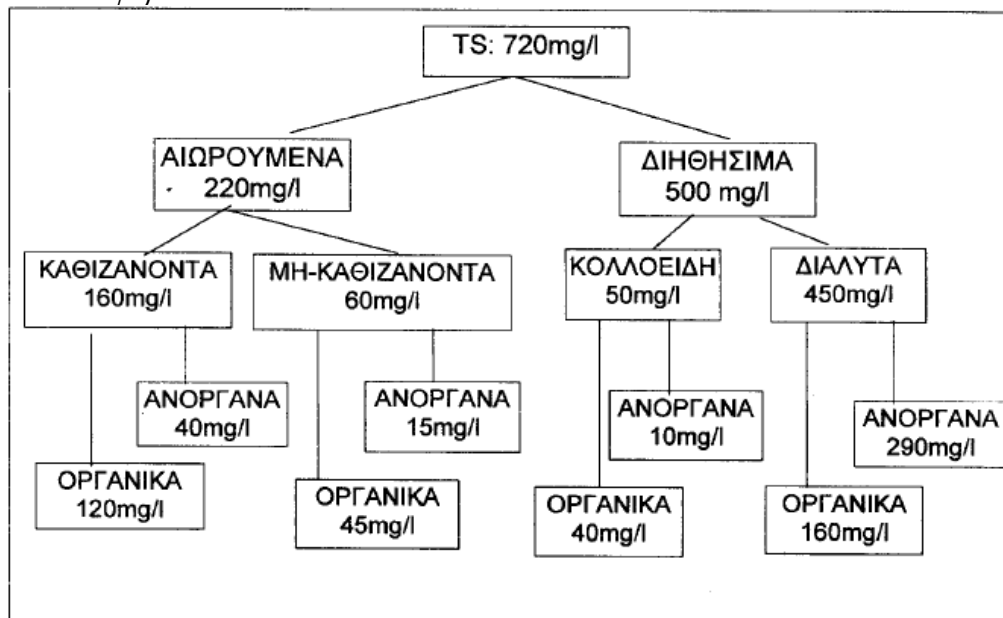
τελευταία περίπτωση χαρακτηρίζεται το απόβλητο ως σηπτικό. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στην κατακρήμνιση MeS , δηλαδή θειούχων μετάλλων.

Η θολερότητα, ένα μέτρο των χαρακτηριστικών διάδοσης του φωτός μέσω του νερού, είναι ένα ακόμη ενδεικτικό τεστ της ποιότητας αποβλήτων ως προς κολλοειδείς ενώσεις και αιωρούμενα συστατικά. Η μέτρηση της θολερότητας βασίζεται στην σύγκριση διαθλασιμότητας ή απορρόφησης φωτός σε σχέση μ' ένα πρότυπο διάλυμα. Κολλοειδή συστατικά διαθλούν ή απορροφούν φως χαρακτηριστικού μήκους κύματος και δεν επιτρέπουν την διαπέραση. Γενικά δεν υπάρχει καμία άμεση σχέση μεταξύ θολερότητας και συγκέντρωσης αιωρούμενων συστατικών σ' ένα ακατέργαστο λύμα.

2.7. Χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Σε αστικά λύματα, το 60 – 70% των αιωρούμενων συστατικών και το 40% των διηθήσιμων συστατικών είναι οργανικής φύσης. Μια ποσοτική ταξινόμηση, αντιπροσωπευτική των ΥΑΑ βλέπουμε παρακάτω:

Σχήμα 2.5. Ταξινόμηση στερεών που συναντώνται σε αστικά λύματα μέσω ρυπαντικού φορτίου.



Τα στερεά αυτά προέρχονται από το φυτικό και το ζωικό βασίλειο και τις ανθρώπινες δραστηριότητες σε σχέση με την σύνθεση οργανικών υλικών. Τα οργανικά αυτά συστατικά αποτελούνται κατά κανόνα από C, H, O, N σαν

«μακροστοιχεία» και S & P σαν «μικροστοιχεία». Οι σπουδαιότερες ομάδες σε αστικά λύματα είναι οι πρωτεΐνες (40 – 60%), οι υδατάνθρακες (25 – 50%) και τα λίπη / έλαια (10%). Η ουρία, είναι με 12 – 30gr ανά κάτοικο και ημέρα το κύριο συστατικό των ούρων. Επειδή όμως αποικοδομείται πολύ γρήγορα, συναντάται μόνο σε «πολύ φρέσκα» λύματα.

Εκτός των παραπάνω, τα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν μικρές ποσότητες διάφορων συνθετικών οργανικών μορίων, από απλή, μέχρι και σύνθετη δομή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι τασιενεργές ουσίες που περιλαμβάνονται σε απορρυπαντικά, οι πτητικές οργανικές ουσίες, τα μυκητοκτόνα, τα εντομοκτόνα και τα λοιπά φυτοφάρμακα, ως και μια σειρά ιδιαίτερα τοξικών, τερατογόνων, καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων χημικών.

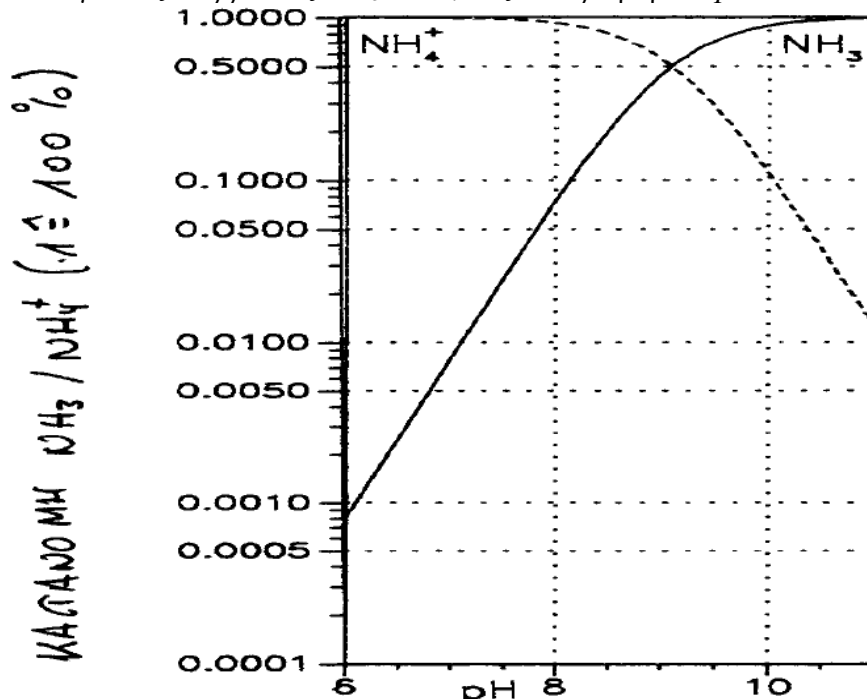
Ένα τμήμα των ανόργανων συστατικών προέρχεται ουσιαστικά από το χρησιμοποιούμενο φυσικό νερό, το οποίο κατά την πορεία του στο υπέδαφος διαλύει ανόργανα συστατικά. Η συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ , δηλαδή το pH είναι μια σημαντική παράμετρος και των δύο, φυσικών νερών και υγρών αποβλήτων. Το πλαίσιο συγκέντρωσης H_3O^+ κατάλληλο για την ύπαρξη ζωής είναι ιδιαίτερα στενό και κρίσιμο. Απόβλητα με υψηλό ή χαμηλό pH δεν δύνανται (χωρίς προτεταμένη εξουδετέρωση) να επεξεργαστούν βιολογικά. Μια ενδιαφέρουσα απόκλιση παρουσιάζουν οι αναερόβιες διεργασίες, όπου μπορούμε να επεξεργαστούμε υγρά απόβλητα με pH 4 – 5 δίχως να είναι απαραίτητη η εξουδετέρωση των ιόντων H_3O^+ στην είσοδο.

Η συγκέντρωση ιόντων χλωρίου σε φυσικά νερά προέρχεται από την εκχύλιση πετρωμάτων που περιέχουν Cl^- , εδαφών και σε παράκτιες περιοχές από την διείσδυση θαλασσινού νερού. Πέραν αυτών, γεωργικά βιομηχανικά και αστικά απόβλητα που εκπέμπονται σε επιφανειακά νερά είναι επίσης πηγές ιόντων χλωρίου. Με τα ούρα αποδίδονται π.χ. περίπου 6gr Cl^- ανά άτομο και ημέρα.

Η αλκαλικότητα σε υγρά απόβλητα προέρχεται από την παρουσία υδροξειδίων, ανθρακικών και όξινων ανθρακικών αλάτων των στοιχείων, ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου και αμμωνίας. Η αλκαλικότητα βοηθά στην αποφυγή βαθμιδώσεων pH μετά από προσθήκη οξέων. Ο προσδιορισμός γίνεται με ογκομέτρηση έναντι ενός πρότυπου διαλύματος οξέος και εκφράζεται σε mg/Lt ως $CaCO_3$. Η αλκαλικότητα έχει σημασία στα υγρά απόβλητα σε περίπτωση χημικής επεξεργασίας, στην βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών και στην εκφύσηση NH_3 με αέρα.

Τα στοιχεία N και P είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη ζώων και φυτών. Επειδή τα ιόντα αζώτου είναι απαραίτητα δομικά συστατικά στην σύνθεση πρωτεϊνών, δηλαδή βιομάζας, απαιτούνται τα αντίστοιχα δεδομένα για την αξιολόγηση της επεξεργασιμότητας αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες. Ανεπαρκές άζωτο σε περίπτωση αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα υδατανθράκων ή χαμηλομοριακών οργανικών οξέων καθιστά αναγκαία την προσθήκη αζώτου για αποκατάσταση της βιοαποικοδομησιμότητας. Το ολικό άζωτο αποτελείται από οργανικό άζωτο, αμμωνία, νιτρώδη και νιτρικά ιόντα. Το οργανικό μέρος προσδιορίζεται με τη μέθοδο *Kjeldahl*. Το υδάτινο διάλυμα θερμαίνεται στο σημείο ζέσεως για την απομάκρυνση αμμωνίας και μετά «χωνεύει». Κατ' αυτή την διεργασία το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε NH_3 και προσδιορίζεται ογκομετρικά. Γίνεται εκφύσηση του ολικού αζώτου κατά *Kjeldahl* (TKN) και προσδιορίζεται με την ίδια μέθοδο με την διαφοροποίηση ότι η αμμωνία δεν εκφυσάται. Δηλαδή το άζωτο κατά *Kjeldahl* είναι το άθροισμα του οργανικού N και της NH_3 . Η αμμωνία εμφανίζεται σε υδάτινο διάλυμα σε εξάρτηση από το pH ως NH_4^+ ή ως NH_3 και σε pH = 7 επικρατεί (99%) η μορφή NH_4^+ . Την ισορροπία αυτών των ενώσεων, τη βλέπουμε στο παρακάτω σχήμα:

Σχήμα 2.6. Καμπύλες ισορροπίας $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ως συνάρτηση του pH.



Τα νιτρώδη (NO_2^-) προσδιορίζονται φωτομετρικά ή με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης. Είναι ασταθή σχετικά ιόντα, το οποίο υπόκειται εύκολα σε οξείδωση προς νιτρικά (NO_3^-) και δεν υπερβαίνουν το 1 mg/Lt σε απόβλητα ή το 0,1 mg/Lt σε επιφανειακά νερά. Παρ' όλα αυτά η ρύπανση μέσω νιτρωδών είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη διότι, σε υψηλή συγκέντρωση στο πόσιμο νερό προκαλεί μεταιμοσφαιριναιμία (ασθένεια «μπλε» μωρών).

Το νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) είναι η μέγιστη βαθμίδα οξείδωσης του αζώτου που απαντάται στα νερά. Η συγκέντρωση νιτρικών παίζει ένα σημαντικό ρόλο όταν τα νερά που περιέχουν $\text{NO}_3^- - \text{N}$ (έξοδος βιολογικών καθαρισμών, νερά άρδευσης αγροτοκαλλιεργειών, κ.α.) φθάνουν σε υπόγεια νερά. Ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας των βιολογικών καθαρισμών και την έκταση της απονιτροποίησης, κυμαίνεται η περιεκτικότητα $\text{NO}_3^- - \text{N}$ στην έξοδο σε 5 – 40 mg/Lt. Ο αναλυτικός προσδιορισμός επιτυγχάνεται με φωτομετρικές μεθόδους και υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).

Ο φωσφόρος είναι επίσης ένα απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των οργανισμών. Λόγω της δημιουργίας εκτεταμένων «φυκοκαλλιεργειών» σε επιφανειακά νερά, υπάρχει μια μεγάλη πίεση για περιορισμό των ποσοτήτων $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ που εκπέμπονται στο περιβάλλον. Μια σημαντική πηγή φωσφορικών ήταν στο παρελθόν (κατά τις δεκαετίες '70 – '80) η μεγάλη ποσότητα τριφωσφορικών στα απορρυπαντικά για συμπλοκοποίησης του ασβεστίου και διατήρησή του σε διαλυτή μορφή. Την από την δεκαετία του '90 όμως έχουν αντικατασταθεί οι φωσφορικές ενώσεις από άλλα συστατικά (π.χ. μοριακά κόσκινα), ενώ στους βιολογικούς καθαρισμούς συμπεριλαμβάνεται όλο και περισσότερο η αποφωσφοροποίηση. Αστικά λύματα περιέχουν 10 – 20 mg/Lt $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$.

Οι συνήθεις μορφές του φωσφόρου που συναντώνται σε υδάτινα διαλύματα είναι το ορθοφωσφορικό, το πολυφωσφορικό και τα οργανικά φωσφορικά. Ο αναλυτικός προσδιορισμός επιτυγχάνεται φωτομετρικά μετά από προσθήκη $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, το οποίο σχηματίζει ένα έγχρωμο σύμπλοκο με PO_4^{3-} , ή μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης.

Το θειικό ιόν (SO_4^{2-}) το συναντούμε φυσικά σε κάθε νερό και συνεπώς και σε κάθε υγρό απόβλητο. Το στοιχείο θείο απαιτείται βιολογικά για την σύνθεση αμινοξέων και προκύπτει από την αποικοδόμησή τους. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες ανάγεται μέσω βιολογικής δράσης σε H_2S , το οποίο αποδίδεται στην ατμόσφαιρα ή συσσωρεύεται στο άνω μέρος κλειστών, μη – ολικά πληρωμένων

αγωγών αποβλήτων, διαλελυμένο εν μέρει στο υδάτινο φιλμ των τοιχωμάτων. Εκεί προκύπτει μια βλενώδης επιφάνεια που ακινητοποιεί οξειδωτικά βακτήρια του θείου, τα οποία και μετατρέπουν το υδρόθειο σε θειικό οξύ. Το παραγόμενο οξύ αντιδρά διαβρωτικά στο υλικό των σωληνώσεων, που είναι κατά κανόνα τσιμέντο, με πολύ μεγάλα τεχνικά και οικονομικά προβλήματα.

Διάφορα κατιόντα είναι λόγω της τοξικότητάς τους ιδιαίτερα κρίσιμα στην επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων. Ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο άργυρος, το χρώμιο, το αρσενικό, και το βόριο είναι τοξικά προς τους μικροοργανισμούς και θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στο σχεδιασμό εγκαταστάσεων βιολογικής επεξεργασίας. Πολλές εγκαταστάσεις έχουν τεθεί κατά χρόνους εκτός λειτουργίας με την εισαγωγή αυτών των ιόντων με βακτηριοκτόνο / βακτηριοστατική δράση. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρατίθεται ένας κατάλογος ρυπαντών που δρουν ανασταλτικά στη βιολογική δραστηριότητα της ιλύος:

Πίνακας 2.4. Οριακές συγκεντρώσεις ρυπαντών με ανασταλτική επιρροή στην ανάπτυξη μικροοργανισμών της ιλύος.

ΡΥΠΑΝΤΗΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ mg/l	
	ΟΞΕΙΔΩΣΗ C	ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ
Al	15-26	
NH ₄ ⁺	480	
As	0,1	
B	0,05-100	
Cd	10-100	
Ca	2.500	
Cr ⁶⁺	1-10	0,25
Cr ³⁺	50	
Cu	1,0	0,005-0,5
CN ⁻	0,1-5	0,34
Fe	1.000	
Mn	10	
Mg		50
Hg	0,1-5,0	
Ni	1,0-2,5	0,25
Ag	5	
SO ₄ ²⁻		500
Zn	0,8-10	0,08-0,5
ΦΑΙΝΟΛΕΣ		
ΦΑΙΝΟΛΗ	200	4-10
ΚΡΕΖΟΛΗ		4-16
2,4,ΔΙΝΙΤΡΟΦΑΙΝΟΛΗ		150

Βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο και ο υδράργυρος σε υψηλή συγκέντρωση αντιδρούν με τα μικροβιακά ένζυμα επιβραδύνοντας ή αναστέλλοντας το μεταβολισμό τους. Μερικά

από αυτά είναι απολύτως απαραίτητα για την ανάπτυξη από την άλλη μεριά των βιολογικών συστημάτων π.χ. μια δίαιτα ελεύθερη βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο ή σε μικροοργανισμούς θα ήταν «συντριπτική» ως προς την επιβίωση. Σε περιπτώσεις αποβλήτων με περιορισμένη περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων θα πρέπει, θα πρέπει για αποφυγή καταστάσεων ανεπαρκούς διατροφής, να προστεθούν ιχνοστοιχεία στη βέλτιστη απαιτούμενη ποσότητα. Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται ιδιαίτερα έντονο σε απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου και στην πράξη θα πρέπει να αντιμετωπίζεται αντίστοιχα. Ο αναλυτικός προσδιορισμός όλων των ιχνοστοιχείων και των ιόντων που αναφέρθηκαν είναι ουσιαστικής σημασίας για την προσέγγιση της βέλτιστης λύσης. Μια συνήθης και διαδεδομένη μέθοδος για τον προσδιορισμό μετάλλων σε συγκεντρώσεις μέχρι και 10ppb είναι η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και της πολaroγραφίας.

Βαρέα μέταλλα υπό μορφή κατακρημνισμένων αλάτων μπορούν πάλι να διαλυθούν με αλλαγή του pH, επιδρώντας έτσι ανασταλτικά στην βιολογική δραστηριότητα. Το γεγονός αυτό θα πρέπει να ληφθεί ιδιαίτερα υπόψη όταν ιλύς, τέφρα και γενικότερα πάσης φύσεως προϊόντα κατακρήμνισης βαρέων μετάλλων διατίθενται σε μη επαρκώς στεγανοποιημένους ΧΥΤΑ, διότι υπό τις συνθήκες «όξινης βροχής» με pH = 4 η διαλυτότητα των περισσοτέρων αλάτων είναι κατά τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με το υποτιθέμενο ουδέτερο pH του νερού, όπως προκύπτει από τα συγκριτικά δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.5. Εκχυλίσματα συστατικών ιπτάμενης τέφρας από καύση απορριμμάτων σε διάφορα pH (20°C, 24h ανάδευση).

	pH = 7	pH = 4
Cd	< 0,1%	85%
Cu	< 0,1%	10%
Ni	< 0,1%	15%
Pb	< 0,1%	5%
Sb	1%	3%
Zn	< 0,1%	50%

Μερικά τοξικά ανιόντα, συμπεριλαμβανομένων των CN^- και CrO_4^{2-} , είναι επίσης παρόντα σε βιομηχανικά απόβλητα της επεξεργασίας μετάλλων. Υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν επίσης να προκαλέσουν αναστολή της αναερόβιας ζύμωσης

της ιλύος και να διαμορφώσουν την «χωνευμένη» λάσπη έτσι ώστε να είναι ακατάλληλη για διάθεση σε ΧΥΤΑ ή για χρήση σε γεωργικές καλλιέργειες.

Αέρια που απαντώνται σε λύματα και σε βιομηχανικά απόβλητα είναι το άζωτο, το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο, η αμμωνία και το μεθάνιο. Τα τρία πρώτα είναι συνήθη αέρια της ατμόσφαιρας και περιλαμβάνονται σε υγρά απόβλητα εκτεθειμένα στον αέρα. Τα τρία τελευταία προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικού υλικού των αποβλήτων. Επειδή η ταχύτητα των αερόβιων αντιδράσεων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, τείνουν τα επίπεδα διαλελυμένου οξυγόνου, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, να γίνουν περιοριστικά. Η παρουσία O_2 σε απόβλητα είναι απαραίτητη ως προς την αποφυγή αναερόβιων συνθηκών και δυσάρεστων οσμών, οπότε θα πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα σε περίπτωση που η μονάδα βρίσκεται κοντά σε οικιστική ζώνη ή σε περίπτωση που άνεμοι θα μπορούσαν να μεταφέρουν τις οσμές σε κάποια οικιστική ζώνη.^[17]

2.8. Επεξεργασία αστικών λυμάτων

2.8.1. Εισαγωγή

Ως «βλαβερά» συστατικά των αποβλήτων θεωρούνται τα ογκώδη αντικείμενα, η άμμος, τα μικρού μεγέθους στερεά που αιωρούνται στη μάζα των αποβλήτων (αιωρούμενα στερεά), τα οργανικά – φυσικά συστατικά) π.χ. υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη), οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα θρεπτικά στοιχεία (άζωτο και φώσφορος).

Αν τα απόβλητα διοχετευτούν χωρίς επεξεργασία σε ένα υδάτινο αποδέκτη δημιουργούν διάφορα προβλήματα. Τα ογκώδη στερεά, η άμμος και τα αιωρούμενα στερεά προκαλούν περισσότερο αισθητική δυσαρέσκεια παρά ουσιαστική ρύπανση του υδάτινου φορέα. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι υπεύθυνοι για τη μετάδοση ασθενειών στον άνθρωπο και σε άλλους οργανισμούς. Η παρουσία τους διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα που επιφέρουν στον άνθρωπο όπως π.χ. δερματικές και άλλες μολύνσεις. Αυτοί χρησιμοποιούνται συχνά ως το βασικότερο κριτήριο για την καταλληλότητα ή όχι μιας ακτής για κολύμβηση. Τα οργανικά συστατικά, το άζωτο και ο φώσφορος, είναι όμως τα περισσότερο υπεύθυνα για τις δυσάρεστες καταστάσεις ρύπανσης. Και αυτό γιατί κάθε υδάτινος φορέας, αλλά και

τα ίδια τα απόβλητα, περιέχουν μικροοργανισμούς που καταναλώνουν τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, καθώς και το άζωτο και το φώσφορο για να τραφούν και να πολλαπλασιαστούν καταναλώνοντας παράλληλα το οξυγόνο (δηλαδή αναπνέοντας), που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό του φορέα μέχρι να το εξαφανίσουν τελείως. Το άζωτο και ο φώσφορος μπορεί να δημιουργήσουν το φαινόμενο του ευτροφισμού, που εκδηλώνεται με την υπερβολική ανάπτυξη των φυκιών στον υδάτινο φορέα.^[22]

Για τη μείωση/απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων είναι απαραίτητη η εφαρμογή των κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας. Ο απαιτούμενος βαθμός επεξεργασίας εξαρτάται από τον τελικό αποδέκτη του επεξεργασμένου αποβλήτου (λίμνη, ποτάμι, έδαφος, θάλασσα, αποχετευτικό δίκτυο) και τα αντίστοιχα αποδεκτά όρια για τελική διάθεση (καθορισμός ανώτατων επιτρεπτών ορίων απόρριψης).

Η επιλογή της μεθόδου πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά και ύστερα από ανάλυση των προβλημάτων της κάθε περίπτωσης ξεχωριστά. Η μέθοδος ή ο συνδυασμός μεθόδων που μπορούν να εφαρμοσθούν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις και το είδος του προς απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου. Οι κυριότερες μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποβλήτων (μεμονωμένα ή σε συνδυασμό) συνοψίζονται, κατά κατηγορία στον πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6. Κύριες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

1) Βιολογική επεξεργασία

- a. Αερόβια
 - i. Ενεργός ιλύς (activated sludge)
 - ii. Αεριζόμενες λίμνες (aerated lagoons)
 - iii. Βιολογικά φίλτρα (trickling filters)
 - iv. Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (rotating biological discs)
- b. Αναερόβια
 - i. Αναερόβια φίλτρα (anaerobic filters)
 - ii. Αναερόβιος χωνευτήρας (conventional anaerobic digester)
 - iii. Αναερόβια μονάδα ενεργούς ιλύος (conventional activated sludge plant)

2) Χημική / Φυσικοχημική επεξεργασία

- i. Χημική κατακρήμνιση
- ii. Χημική οξείδωση
- iii. Απορρόφηση σε ενεργό άνθρακα
- iv. Αντίστροφη ώσμωση
- v. Απαέρωση αμμωνίας

2.8.2. Αερόβια βιολογική επεξεργασία

Στις περιπτώσεις που τα περισσότερα από τα οργανικά συστατικά που περιέχονται σε ένα απόβλητο είναι βιοαποδομήσιμα (υψηλές τιμές του λόγου BOD/COD), επιδέχονται ευκολότερα βιολογική επεξεργασία. Με κατάλληλη ρύθμιση του pH και προσθήκη των απαιτούμενων θρεπτικών, μπορεί να επιτευχθεί η δημιουργία υγιούς πληθυσμού μικροοργανισμών που θα διασπούν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων (μέσω ανάπτυξης βιοχημικών δράσεων). Τα βιοαποδομήσιμα οργανικά, τα οποία χρησιμεύουν ως πηγή άνθρακα και ενέργειας, μετατρέπονται σε αιωρούμενα συστατικά τα οποία συσσωματώνονται και καθιζάνουν ή μετατρέπονται σε αέρια προϊόντα. Συμπληρωματικά, μπορεί να απομακρυνθούν και μέταλλα (Fe, Mg, κ.ά.), χωρίς αυτό να αποτελεί τον κύριο στόχο της βιολογικής επεξεργασίας.

Κατά την αερόβια βιολογική επεξεργασία, ο βακτηριακός πληθυσμός μπορεί να βρίσκεται σε αιώρηση ή να είναι προσκολλημένος σε κάποια επιφάνεια. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν η μέθοδος της ενεργού ιλύος και οι αεριζόμενες λίμνες, ενώ στη δεύτερη τα βιολογικά φίλτρα και οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι. Ο αερισμός ο οποίος εφαρμόζεται σε όλες τις μεθόδους παρέχει το οξυγόνο που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί για την οξείδωση, επιτυγχάνει την κατάλληλη ανάδευση του αποβλήτου, διατηρεί τα συσσωματώματα σε αιώρηση και βοηθά στην απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων.

2.8.3. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία

Η αναερόβια επεξεργασία βασίζεται στην παρουσία μικροοργανισμών οι οποίοι αναπτύσσονται απουσία οξυγόνου, μετατρέποντας το οργανικό φορτίο κυρίως σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα προϊόντα μεταβολισμού. Η επεξεργασία αποτελείται από δύο φάσεις: Στην πρώτη κυριαρχεί η παραγωγή οξέων (οξυγενές στάδιο), όπου αναερόβια βακτήρια διασπούν σύνθετες οργανικές ενώσεις σε απλούστερες π.χ. οξικό οξύ και άλλα οξέα χαμηλού μοριακού βάρους. Στη δεύτερη φάση (μεθανογένεση), τα μεθανογενή βακτήρια παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με τη διάσπαση των απλών οργανικών οξέων. Η παραγωγή οξέων κατά το οξυγενές στάδιο οδηγεί σε πτώση του pH, ενώ το στάδιο της μεθανογένεσης απαιτεί pH από 6.5 έως 7. Για το σκοπό αυτό, πρέπει να εξασφαλίζεται η επιθυμητή περιοχή pH έτσι ώστε να είναι σταθεροποιημένη η παραγωγή μεθανίου. Η επεξεργασία

γίνεται με αργούς ρυθμούς και σε ελεγχόμενο θερμοκρασιακό περιβάλλον, αφού η ανάπτυξη και η δράση των αναερόβιων μικροοργανισμών ευνοείται σε μεσόφιλες περιοχές ($T=35^{\circ}\text{C}$).

Γενικά, οι αναερόβιες επεξεργασίες είναι κατάλληλες για την επεξεργασία αποβλήτων που έχουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Μια τυπική εγκατάσταση αναερόβιας επεξεργασίας δύο σταδίων έχει ως εξής: Στο πρώτο στάδιο, η δεξαμενή είναι κλειστή, υπάρχει πλήρης ανάμιξη λάσπης σε αυτή και γίνεται ανακύκλωση του αποβλήτου ή/και του παραγόμενου αερίου. Η δεξαμενή θερμαίνεται και το παραγόμενο αέριο συλλέγεται και χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του συστήματος. Στο δεύτερο στάδιο, η δεξαμενή είναι ανοικτή, δε θερμαίνεται και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του επεξεργασμένου αποβλήτου από την παραγόμενη λάσπη. Ένας τρόπος μείωσης του απαιτούμενου χρόνου παραμονής, είναι η ανακύκλωση μέρους της λάσπης που καθιζάνει στη δεύτερη δεξαμενή.

Για μείωση του κόστους με εφαρμογή αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες U.A.S.B. (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Digester*) καθώς και αναερόβια φίλτρα. Όπως και στην περίπτωση του αερόβιου φίλτρου, έτσι και στο αναερόβιο η επεξεργασία στηρίζεται στην ύπαρξη ενός στρώματος βακτηρίων (αναερόβιων) το οποίο αναπτύσσεται πάνω στην επιφάνεια του υλικού πλήρωσης. Βασικό πλεονέκτημα της χρήσης του αναερόβιου φίλτρου είναι η παραγωγή μικρής ποσότητας νέας βιομάζας και έτσι δεν απαιτείται συχνή έκπλυση του μέσου πλήρωσης, ούτε εμφανίζονται σημαντικά προβλήματα φραξίματός του. Παρ' όλα αυτά, όμως, ελάχιστα στοιχεία υπάρχουν για την εφαρμογή της μεθόδου των αναερόβιων φίλτρων σε ευρεία κλίμακα.

2.8.4. Σύγκριση αερόβιας με αναερόβια βιολογική επεξεργασία

Στον Πίνακα 2.7 γίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στην αναερόβια και την αερόβια βιολογική επεξεργασία. Από τη σύγκριση αυτή φαίνεται ότι το σημαντικότερο πλεονέκτημα της αναερόβιας επεξεργασίας είναι η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της από το παραγόμενο μεθάνιο.

Πίνακας 2.7. Σύγκριση της εφαρμογής αναερόβιας σε σχέση με την εφαρμογή αερόβιας επεξεργασίας.^[2]

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
• Δεν υπάρχουν απαιτήσεις σε οξυγόνο και έτσι το κόστος της μεθόδου είναι πολύ μικρότερο. • Μόνο 10 έως 15% του οργανικού φορτίου μετατρέπεται σε βιομάζα, γεγονός που σημαίνει: ➢ μικρή ποσότητα παραγόμενης λάσπης και επομένως δεν υπάρχει πρόβλημα διάθεσής της. ➢ το υπόλοιπο 80 έως 85% μετατρέπεται σε βιοαέριο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί βοηθώντας το ενεργειακό ισοζύγιο. • Οι απαιτήσεις για προσθήκη θρεπτικών είναι μικρότερες. • Η αναερόβια λάσπη είναι καλύτερο εδαφοβελτιωτικό από την αερόβια, αρκεί να απομακρυνθούν τα τοξικά μέταλλα. • Η αναερόβια λάσπη έχει καλύτερα χαρακτηριστικά καθίζησης από την αερόβια.	• Η ανάγκη για λειτουργία της σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 30°C, ώστε να υπάρχουν σημαντικές δράσεις, οδηγεί συχνά σε αύξηση του κόστους. • Η πολυπλοκότητα της περιόδου έναρξης και η ανάγκη αυστηρού ελέγχου των λειτουργικών συνθηκών. • Η χαμηλότερη απόδοσή της όσον αφορά την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. • Η ανάγκη για συμπληρωματική επεξεργασία προκειμένου να επιτευχθούν σημαντικές απομακρύνσεις όλων των ρυπαντικών παραμέτρων.

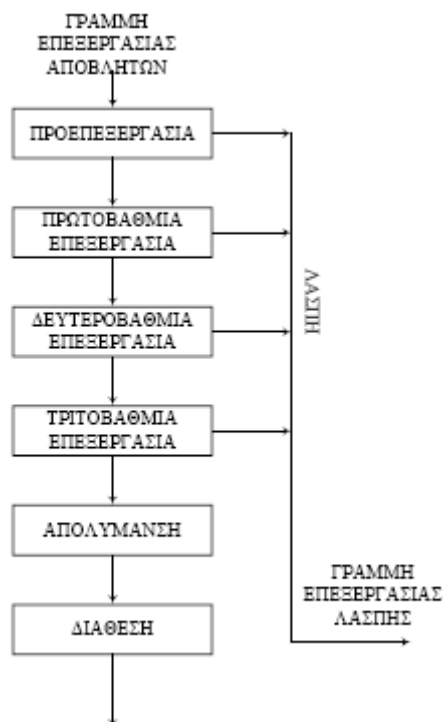
2.8.5. Στάδια επεξεργασίας αστικών λυμάτων

Οι γραμμές επεξεργασίας στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων είναι δύο. Η πρώτη αφορά την επεξεργασία των αποβλήτων, δηλαδή την απομάκρυνση ουσιών, επιβλαβών για τον τελικό αποδέκτη ενώ η δεύτερη αφορά την επεξεργασία της λάσπης, δηλαδή την επεξεργασία των επιβλαβών ουσιών που απομακρύνθηκαν στην πρώτη γραμμή.

Η διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων ακολουθεί μια σειρά από διάφορα στάδια τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 2.7.

Ο διαχωρισμός στα παραπάνω στάδια είναι καθαρά συμβατικός, διότι πολλές διεργασίες είναι δυνατόν στην πράξη να ανήκουν σε πολλά στάδια.

Σχήμα 2.7. Στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων



2.8.6. Περιγραφή των σταδίων επεξεργασίας αστικών λυμάτων

1. Προεπεξεργασία

Σκοπός της προκαταρκτικής επεξεργασίας είναι να προστατευτούν οι επόμενες κύριες διαδικασίες επεξεργασίας. Περιλαμβάνει την απομάκρυνση του μεγάλου σχετικά μεγέθους στερεών των αποβλήτων και την εξισορρόπηση της παροχής των αποβλήτων. Η απομάκρυνση των στερεών γίνεται με εσχάρωση, άλεση και εξάμμωση.

2. Πρωτοβάθμια επεξεργασία.

Σκοπός της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με καθίζηση ή επίπλευση, αλλά και των κολλοειδών στερεών με χημική επεξεργασία και καθίζηση.

3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί οι οποίοι βιοαποδομούν τις οργανικές ουσίες και στη συνέχεια απομακρύνονται από τα απόβλητα με καθίζηση ή κάποια άλλη

διεργασία. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους, όπως μέθοδος ενεργούς ιλύος, βιολογικά φίλτρα κ.α.

4. Τριτοβάθμια επεξεργασία.

Σκοπός της τριτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση ορισμένων ρυπαντικών ουσιών που δεν απομακρύνονται στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας. Η απομάκρυνση αυτή αποσκοπεί στην προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος από ορισμένες ουσίες ή στην προετοιμασία των αποβλήτων για επαναχρησιμοποίηση. Στην τριτοβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνονται φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες. Στις φυσικές διεργασίες περιλαμβάνονται η απομάκρυνση της αμμωνίας με εκρόφηση, των ολικών στερεών με διήθηση και των διαλυμένων στερεών με ηλεκτροδιάλυση ή αντίστροφη ώσμωση. Στις χημικές διεργασίες περιλαμβάνεται η απομάκρυνση των νιτρικών και της αμμωνίας με ιοντοεναλλαγή, του φωσφόρου με χημική επεξεργασία και καθίζηση και των διαλυμένων οργανικών ουσιών, χλωρίου και βαρέων μετάλλων με ενεργό άνθρακα. Από τις βιολογικές διεργασίες η σημαντικότερη είναι η νιτροποίηση – απονιτροποίηση, η οποία χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των ενώσεων του αζώτου.

5. Απολύμανση.

Σκοπός της απολύμανσης είναι η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών των αποβλήτων ώστε να αποφεύγεται η μετάδοση ασθενειών μέσω του νερού του τελικού αποδέκτη. Η απολύμανση γίνεται με χρήση χημικών ουσιών ή με φυσικά μέσα. Το πιο συνηθισμένο μέσο απολύμανσης είναι το χλώριο.

6. Διάθεση

Η τελική διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων μπορεί να γίνει σε κάποιο υδάτινο φορέα ή στο έδαφος. Μπορεί επίσης να αποβλέπει και στην επαναχρησιμοποίησή τους.^[1]

Κεφάλαιο 3

Κροκίδωση

3.1. Βασική θεωρία της χημικής κροκίδωσης

Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι από τις πιο σημαντικές διεργασίες επεξεργασίας των αποβλήτων και απαιτούν το συνδυασμό φυσικών και χημικών φαινομένων για την παραγωγή νερού κατάλληλου για χρήση από τον άνθρωπο. Ουσιαστικά είναι τεχνικές επεξεργασίας των αποβλήτων για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών μικρού μεγέθους (μικρότερα από 10 μ m).^[19] Η κροκίδωση πραγματοποιείται με την προσθήκη χημικών ουσιών στα λύματα, ώστε να επιτευχθεί μεταβολή της φυσικής κατάστασης των διαλυμένων και αιωρούμενων σωματιδίων και να διευκολυνθεί η απομάκρυνσή τους από τα λύματα με καθίζηση.^[3] Συνεισφέρουν δε ουσιαστικά στον αποτελεσματικό καθαρισμό του νερού και των αποβλήτων με χαμηλό κόστος επεξεργασίας.^[19]

Η διαδικασία της κροκίδωσης συνίσταται στα εξής τρία στάδια:

- Προσθήκη των χημικών μέσων και διασπορά τους στο υγρό διάλυμα κάτω από συνθήκες ταχείας ανάμιξης, με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του αρχικού διαλύματος κυρίως με την εξουδετέρωση των φορτίων των κολλοειδών σωματιδίων (*coagulation*)
- Με ενδομοριακές συγκρούσεις, τα αποσταθεροποιημένα πλέον κολλοειδή σωματίδια, προσεγγίζουν το ένα το άλλο και συσσωματώνονται (*flocculation*)
- Τα μεγάλα συσσωματώματα απομακρύνονται με καθίζηση (*sedimentation*).^[21]

Τα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται στα απόβλητα έχουν συνήθως αρνητικό καθαρό επιφανειακό φορτίο. Το μέγεθος των κολλοειδών (περίπου 0.01 έως 1 μ m) είναι τέτοιο ώστε οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων είναι σημαντικά μικρότερες από τις απωστικές δυνάμεις του ηλεκτρικού φορτίου. Κάτω από αυτές τις σταθερές συνθήκες, η κίνηση Brown κρατάει τα σωματίδια σε αιώρηση. Η κίνηση Brown (τυχαία κίνηση) επηρεάζεται από τον σταθερό θερμικό βομβαρδισμό των κολλοειδών σωματιδίων από τα σχετικά μικρά μόρια του νερού που τα περιβάλλουν. Κροκίδωση είναι η διεργασία αποσταθεροποίησης των κολλοειδών σωματιδίων έτσι ώστε ο όγκος των σωματιδίων να αυξάνεται ως αποτέλεσμα των συγκρούσεών τους. Η θεωρία των αντιδράσεων της χημικής κροκίδωσης είναι πολύ περίπλοκη. Οι απλοποιημένες αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται στα διάφορα εγχειρίδια για να περιγράψουν τις διεργασίες της κροκίδωσης και της συσσωμάτωσης μπορούν μόνο να θεωρηθούν ως προσεγγιστικές, καθώς οι αντιδράσεις μπορεί να μην συμβαίνουν όπως υποδεικνύονται.

Οι αντιδράσεις κροκίδωσης είναι συχνά ατελείς και πάρα πολλές παράπλευρες αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν με άλλα συστατικά του αποβλήτου, εξαρτώμενες από τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, τα οποία αλλάζουν κατά την διάρκεια της μέρας όπως επίσης και εποχιακά. [4]

3.2. Ιστορική αναδρομή

Η χημική κατακρήμνιση ανακαλύφθηκε το 1762 στην Αγγλία και εφαρμόστηκε ως μία κανονική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων με χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου είτε μόνο του είτε μαζί με άλλες χημικές ουσίες. Όπως υποχλωριώδες ασβέστιο ή νάτριο, θειικό αργίλιο κλπ. Με την ανάπτυξη των βιολογικών διεργασιών άρχισε να εγκαταλείπεται η χημική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λόγω του μεγάλου κόστους των χημικών ουσιών.

Στην περίοδο 1930 – 1936 έγιναν ορισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων χημικών μεθόδων, ενώ σήμερα το ενδιαφέρον για την χημική κατακρήμνιση έχει ανανεωθεί. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανάγκη για πιο αποτελεσματική απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται στα λύματα και είναι οι κύριοι παράγοντες που ευθύνονται για το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η χημική κατακρήμνιση και η διεργασία της κροκίδωσης χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, των θρεπτικών συστατικών και άλλων ρυπαντικών ουσιών από τα υγρά απόβλητα.

Πρόκειται για δύο διαφορετικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση διαφόρων ενώσεων από το νερό, αν και στη διεργασία της κροκίδωσης συμπεριλαμβάνεται η χημική κατακρήμνιση. Η κροκίδωση βασίζεται κυρίως στην αποσταθεροποίηση κολλοειδών διαλυμάτων, ενώ η χημική κατακρήμνιση βασίζεται στη δημιουργία ενός αδιάλυτου ιζήματος. [5]

3.3. Βασικοί ορισμοί

Ο όρος χημική κροκίδωση όπως χρησιμοποιείται εδώ περιλαμβάνει όλες τις αντιδράσεις και μηχανισμούς που εμπλέκονται στην χημική αποσταθεροποίηση των σωματιδίων και στον σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων μέσω της περικινητικής συσσωμάτωσης (συσσώρευση σωματιδίων μεγέθους 0.01 έως 1 μm). Κροκιδωτικό

και συσσωματικό είναι όροι που επίσης υπάρχουν στην βιβλιογραφία της κροκίδωσης. Γενικά, το κροκιδωτικό είναι μια χημική ένωση που προστίθεται για να αποσταθεροποιήσει τα σωματίδια στο απόβλητο έτσι ώστε να σχηματιστούν συσσωματώματα. Το συσσωματικό (*flocculent*), είναι μια χημική ένωση, συνήθως οργανική, που προστίθεται για να βελτιώσει την διαδικασία της συσσωμάτωσης. Συνήθως τα κροκιδωτικά και τα συσσωματικά περιλαμβάνουν φυσικά και συνθετικά οργανικά πολυμερή, μεταλλικά άλατα όπως θειικό αργίλιο ή σίδηρος και προϋδρολυμένα μεταλλικά άλατα όπως το PACl (*polyaluminum chloride*) και PICl (*polyiron chloride*). Τα συσσωματικά, ειδικά τα οργανικά πολυμερή, χρησιμοποιούνται επίσης για να βελτιώσουν την απόδοση φίλτρων σωματιδιακών μέσων και στην αφύγρανση χωνευμένων βιοστερεών. Σε αυτές τις εφαρμογές, τα χημικά συσσωμάτωσης συχνά ονομάζονται ως βοηθητικά της διήθησης (*filter aids*).

Ο όρος συσσωμάτωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαδικασία όπου το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται ως αποτέλεσμα της σύγκρουσης τους. Υπάρχουν δύο τύποι συσσωμάτωσης:

- a. η μικροσυσσωμάτωση (γνωστή και ως περικινητική συσσωμάτωση), στην οποία η συσσώρευση των σωματιδίων επιτυγχάνεται από την τυχαία θερμική κίνηση των μορίων του ρευστού, γνωστή ως κίνηση Brown και
- b. η μακροσυσσωμάτωση (γνωστή και ως ορθοκινητική συσσωμάτωση), στην οποία η συσσώρευση σωματιδίων επιτυγχάνεται από την πρόκληση βαθμίδας ταχύτητας και ανάμιξης στο ρευστό που περιέχει τα σωματίδια που θα συσσωματωθούν.

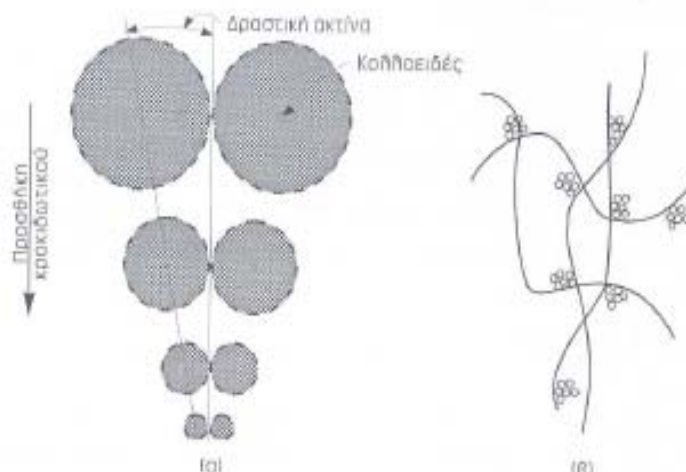
Μια άλλη μορφή μακροσυσσωμάτωσης προκαλείται από την διαφορική καθίζηση στην οποία μεγάλα σωματίδια παρασύρουν μικρότερα σωματίδια για να σχηματίσουν ακόμα μεγαλύτερα σωματίδια.

Ο σκοπός της συσσωμάτωσης είναι να παράγει σωματίδια μέσω της συσσώρευσης, που μπορούν να απομακρυνθούν από φθηνές διεργασίες διαχωρισμού σωματιδίων, όπως καθίζηση λόγω βαρύτητας και διήθηση. Η μακροσυσσωμάτωση είναι αναποτελεσματική μέχρι που τα κολλοειδή σωματίδια φτάσουν το μέγεθος από 1 έως 10 μm μέσω της επαφής από την κίνηση Brown και την ανάμιξη.^[6]

3.3.1. Διάκριση των όρων κροκίδωση – συσσωμάτωση

Κατά την επεξεργασία του νερού η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι φαινόμενα που συμβαίνουν συνήθως ταυτόχρονα και αλληλεπικαλύπτονται, επομένως επικρατεί μία ασάφεια στη χρήση του κατάλληλου κάθε φορά όρου που περιγράφει ένα φαινόμενο. Κατά την πρόταση του La Mer (1964), οι όροι κροκίδωση (*coagulation*) και συσσωμάτωση (*flocculation*) χρησιμοποιούνται για δύο διαφορετικούς μηχανισμούς αντιδράσεων, που κάθε μία μόνη ή και οι δύο μαζί συμβάλλουν στο σχηματισμό θρόμβων, διαφέρουν όμως καθαρά μεταξύ τους στην έκβαση. Έτσι, ο μηχανισμός της κροκίδωσης αναφέρεται όταν συμβαίνει μείωση των απωστικών δυνάμεων των ομώνυμα φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων και ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης όταν με τη σύνδεση των κολλοειδών σωματιδίων σχηματίζονται ορατοί θρόμβοι. (Σχήμα 3.1) Αυτή η αλληλοεπικάλυψη των δύο εννοιών και φαινομένων κάνει πρακτικά αδύνατη τη διάκρισή τους με τον τρόπο που προτείνει ο La Mer, αν και η διάκριση που κάνει είναι φυσικά και χημικά ορθή.

Σχήμα 3.1. Σχηματική παράσταση α. Κροκίδωσης και β. Συσσωμάτωσης



Ο Hahn (1966) προτείνει μία άλλη διάκριση, η οποία απορρέει από την κινητική της συσσωμάτωσης. Κατά τον Hahn σαν συσσωμάτωση εννοείται ο σχηματισμός ορατών θρόμβων. Προϋπόθεση για το σχηματισμό θρόμβων είναι πρώτα η άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς και ύστερα η πραγματοποίηση συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό θρόμβων. Έτσι, στη δράση για την άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς υπάγεται όχι μόνο

η κροκίδωση αλλά και οι πρωτογενείς αντιδράσεις συσσωμάτωσης. Η διάκριση αυτή του Hahn ανταποκρίνεται ορθότερα στη γενική παρατήρηση του τρόπου που χωρεί ο σχηματισμός των θρόμβων. Δε γίνεται λόγος για κροκίδωση ή συσσωμάτωση, άλλα για άρση της σταθερότητας των κολλοειδών και συνένωση των σωματιδίων μεταξύ τους για σχηματισμό θρόμβων. Με τον όρο θρόμβωση εννοείται συνήθως ο συνδυασμός της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης.

3.4. Κυριότερα κροκιδωτικά μέσα

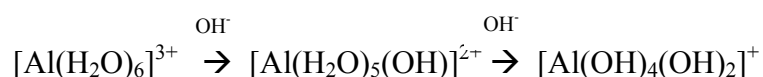
Μέχρι σήμερα, τα κυριότερα ανόργανα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι (Jiang & Graham, 1998) :

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- AlCl_3
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- FeCl_3

Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω κροκιδωτικών δεν οφείλεται μόνο στο μεγάλο σθένος των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} , αλλά και στη σημαντική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων που επιτυγχάνεται από τα προϊόντα υδρόλυσης των ιόντων αυτών.

Τα άλατα του αργιλίου και του σιδήρου θεωρείται ότι συμβάλλουν με δύο τρόπους στη συσσωμάτωση και κροκίδωση των κολλοειδών σωματιδίων, όταν προστεθούν στο νερό.

- i. Πιο συγκεκριμένα, τα θετικά φορτισμένα μεταλλο – υδροξυ σύμπλοκα που δημιουργούνται μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων υδρόλυσης των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} , παραμένουν διαλυμένα και προσροφούνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να εξουδετερώνουν το φορτίο τους.
- ii. Ο πολυμερισμός των συμπλόκων μπορεί να συνεχιστεί ή ακόμα τα σύμπλοκα να αρχίσουν να συνενώνονται. Στην περίπτωση αυτή προκύπτουν θετικά φορτισμένα μεταλλικά υδροξείδια, τα οποία είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό. Ενδεικτικά αναφέρεται το ακόλουθο παράδειγμα :



Τα πιο διαδεδομένα προυδρολυμένα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι του AlCl_3 και του FeCl_3 και τα οποία παρασκευάζονται με ελεγχόμενη υδρόλυση διαλυμάτων AlCl_3 και FeCl_3 . Το είδος των συμπλόκων που σχηματίζονται, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Συγκέντρωση των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+}
- Βαθμός προ-υδρόλυσης, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης των υδροξυλίων προς τη συγκέντρωση των ιόντων Al^{3+} ή Fe^{3+} ($B = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ ή $B = [\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$)
- Διάρκεια υδρόλυσης
- Συγκέντρωση των ανιόντων στο διάλυμα
- Συνθήκες ανάμιξης της βάσης με το διάλυμα του κροκιδωτικού
- Το είδος και η κανονικότητα της βάσης που χρησιμοποιείται για την υδρόλυση.

Άλλα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται είναι αυτά του θεικού σιδήρου, το *polyaluminium silicate* και το *sulphate polyalumino-ferric sulphate*.^[7]

3.5. Φύση των σωματιδίων στα απόβλητα

Τα σωματίδια στα απόβλητα μπορούν για πρακτικούς λόγους να κατηγοριοποιηθούν σαν αιωρούμενα και κολλοειδή. Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι συνήθως μεγαλύτερα από 1.0 μm και μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση λόγω βαρύτητας. Στην πράξη ο διαχωρισμός μεταξύ των κολλοειδών και των αιωρούμενων σωματιδίων δεν χρησιμοποιείται επειδή τα σωματίδια που απομακρύνονται με την καθίζηση λόγω βαρύτητας εξαρτώνται από τον σχεδιασμό της μονάδας καθίζησης. Επειδή τα κολλοειδή σωματίδια δεν μπορούν να απομακρυνθούν μέσω καθίζησης σε ένα λογικό χρονικό διάστημα, πρέπει να χρησιμοποιηθούν συγκεκριμένες χημικές μέθοδοι (π.χ. χρήση χημικών κροκιδωτικών και βοηθητικών συσσωμάτωσης) για να επιτευχθεί η απομάκρυνση αυτών των σωματιδίων.

Για να γίνει κατανοητός ο ρόλος που παίζουν τα χημικά κροκιδωτικά και βοηθητικά συσσωμάτωσης στην επίτευξη της απομάκρυνσης των κολλοειδών σωματιδίων είναι σημαντικό να γίνουν κατανοητά τα χαρακτηριστικά των

κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα. Σημαντικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στα χαρακτηριστικά των κολλοειδών σωματιδίων είναι: το μέγεθος και αριθμός σωματιδίων, το σχήμα και ευκαμψία, οι επιφανειακές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών, οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων και διαλύτη. Το μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα τους και η ευκαμψία τους καθώς και η αλληλεπίδραση των σωματιδίων με τον διαλύτη αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω.

3.5.1. Μέγεθος και αριθμός σωματιδίων

Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων στα απόβλητα στα οποία αναφέρεται το παρόν κείμενο κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0.01 έως 1 μm . Κάποιοι ερευνητές έχουν κατηγοριοποιήσει το εύρος του μεγέθους για τα κολλοειδή σωματίδια από 0.001 έως 1 μm . Ο αριθμός των κολλοειδών σωματιδίων σε ανεπεξέργαστα απόβλητα και μετά από πρωτοβάθμια καθίζηση είναι συνήθως από 10^6 έως $10^{12}/\text{ml}$. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο αριθμός των κολλοειδών σωματιδίων θα διαφέρει ανάλογα με το σημείο που λαμβάνεται το δείγμα μέσα στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Ο αριθμός των σωματιδίων έχει ιδιαίτερη σημασία αναφορικά με την μέθοδο που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση τους.

3.5.2. Σχήμα και ευκαμψία του σωματιδίου

Τα σχήματα των σωματιδίων που βρίσκονται στα απόβλητα μπορούν να περιγραφούν ως σφαιρικά, ημισφαιρικά, ελλειψοειδή διαφόρων σχημάτων, ράβδοι διαφόρων μηκών και διαμέτρων (π.χ. *E. coli*), δίσκοι και δισκοειδή, ίνες διαφόρων μηκών και τυχαίες έλικες. Τα μεγάλα οργανικά μόρια βρίσκονται συνήθως στην μορφή της έλικας τα οποία μπορεί να συμπιεστούν, να ξετυλιχτούν ή σχεδόν γραμμικά. Το σχήμα των σωματιδίων διαφέρει ανάλογα με το σημείο της εγκατάστασης επεξεργασίας που αξιολογείται. Το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες, τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων μεταξύ τους και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίου και διαλύτη.

3.5.3. Αλληλεπίδραση σωματιδίου – διαλύτη

Υπάρχουν τρεις γενικοί τύποι κολλοειδών σωματιδίων σε υγρά: υδρόφοβα, υδρόφιλα και συνδυαστικά κολλοειδή. Οι δύο πρώτοι τύποι βασίζονται στην έλξη της επιφάνειας του σωματιδίου για το νερό. Τα υδρόφοβα κολλοειδή παρουσιάζουν σχετικά μικρή έλξη προς το νερό ενώ τα υδρόφιλα σωματίδια έχουν παρουσιάζουν αυξημένη έλξη προς το νερό. Πρέπει παρόλα αυτά να σημειωθεί ότι το νερό μπορεί να αλληλεπιδράσει σε κάποιο βαθμό ακόμα και με τα υδρόφοβα σωματίδια. Μερικά μόρια νερού μπορούν γενικά να προσροφηθούν στην συνήθη υδροφοβική επιφάνεια, αλλά η αντίδραση μεταξύ του νερού και υδρόφιλου κολλοειδούς συμβαίνει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό. Η τρίτη κατηγορία κολλοειδών είναι γνωστή ως συνδυαστικά κολλοειδή, που συνήθως φτιάχνονται από επιφανειακώς ενεργά αντιδραστήρια όπως σαπούνια, συνθετικά καθαριστικά και βαφές τα οποία σχηματίζουν οργανωμένα συσσωρεύματα, γνωστά ως μικκύλια.

3.6. Ανάπτυξη και μέτρηση του επιφανειακού φορτίου.

Ένας σημαντικός παράγοντας στην σταθερότητα του κολλοειδούς είναι η παρουσία επιφανειακού φορτίου. Μπορεί να αναπτυχθεί με διαφορετικού τρόπους, ανάλογα με την χημική σύσταση του μέσου (στην περίπτωση μας απόβλητο) και την φύση του κολλοειδούς. Το επιφανειακό φορτίο αναπτύσσεται τις περισσότερες φορές λόγω: ισόμορφης αντικατάστασης, δομικών ατελειών, προνομιακής προσρόφησης και ιονισμού. Ανεξάρτητα με το πώς αναπτύσσεται, το επιφανειακό φορτίο, το οποίο προσδίδει σταθερότητα, πρέπει να ξεπεραστεί αν αυτά τα σωματίδια πρόκειται να συσσωρευτούν (συσσωματωθούν) σε μεγαλύτερα σωματίδια που θα έχουν αρκετή μάζα για να καθιζάνουν εύκολα.

3.6.1. Ισόμορφη αντικατάσταση

Η ανάπτυξη φορτίου μέσω της ισόμορφης αντικατάστασης συμβαίνει σε αργίλους και άλλα σωματίδια του εδάφους, στα οποία τα ιόντα στο δομικό πλέγμα αντικαθιστούνται από ιόντα του διαλύματος (π.χ. αντικατάσταση του Si^{4+} με Al^{3+}).

3.6.2. Δομικές ατέλειες

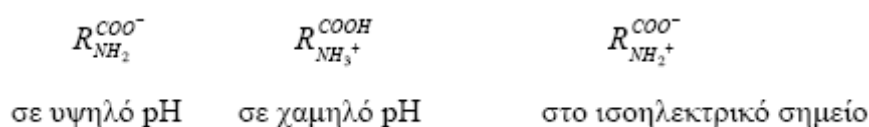
Στους αργίλους και σε παρόμοια σωματίδια, η ανάπτυξη φορτίου μπορεί να πραγματοποιηθεί λόγω σπασμένων δεσμών στις άκρες των κρυστάλλων και ατέλειες κατά τον σχηματισμό του κρυστάλλου.

3.6.3 Προνομακή προσρόφηση

Όταν σταγόνες ελαίων, φυσαλίδες αερίων ή άλλων χημικώς αδρανών ενώσεων διασπείρονται στο νερό, αποκτούν αρνητικό φορτίο μέσω την προνομακής προσρόφησης ανιόντων (ιδιαίτερα ιόντων υδροξυλίου).

3.6.4 Ιονισμός

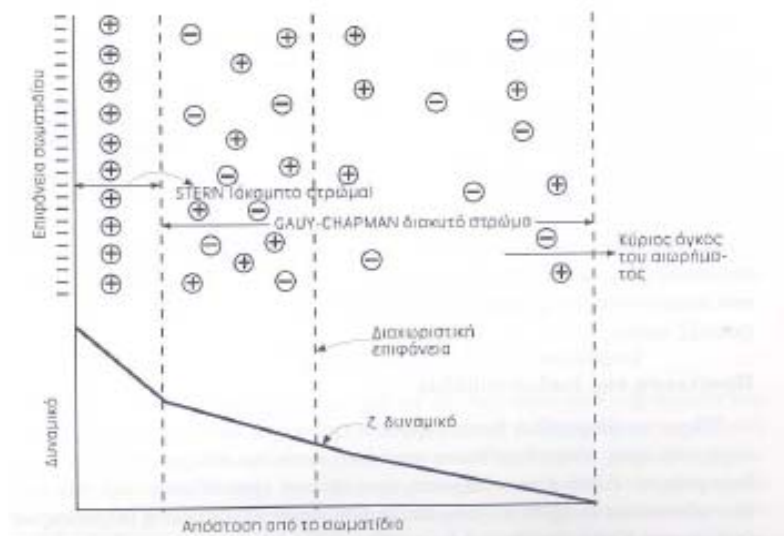
Στην περίπτωση ουσιών όπως οι πρωτεΐνες ή μικροοργανισμοί, το επιφανειακό φορτίο αποκτάται μέσω του ιονισμού των καρβοξυλομάδων και αμινομάδων. Ο ιονισμός αυτός μπορεί να παρασταθεί ως ακολούθως, όπου R είναι το στερεό:



3.6.5 Η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.

Όταν η επιφάνεια του σωματιδίου ή του κolloειδούς φορτίζεται, κάποια ιόντα του αντίθετου φορτίου προσκολλούνται στην επιφάνεια. Κρατιούνται εκεί λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και δυνάμεων έλξης van der Waals τόσο ισχυρά που υπερνικάται η θερμική κίνηση τους. Γύρω από αυτή την σταθερή (fixed) στοιβάδα ιόντων υπάρχει μια διάχυτη στοιβάδα ιόντων η οποία εμποδίζεται από το να σχηματίσει μια συμπαγή στοιβάδα λόγω της θερμικής κίνησης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα αποτελείται από μια συμπαγή στοιβάδα (Stern) στην οποία το δυναμικό πέφτει από ψ_0 σε ψ_s και μια διάχυτη στοιβάδα στην οποία το δυναμικό πέφτει από ψ_s στο 0 στην κυρίως μάζα του διαλύματος.

Σχήμα 3.2 Το μοντέλο του Stern για την ηλεκτρική διπλή στοιβάδα



3.6.6 Μέτρηση του επιφανειακού δυναμικού.

Αν ένα σωματίδιο εισαχθεί σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, και ηλεκτρικό ρεύμα διαπεράσει το διάλυμα, το σωματίδιο ανάλογα με το επιφανειακό του φορτίο, θα υποστεί έλξη από το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, παρασύροντας μαζί του ένα νέφος ιόντων. Το δυναμικό στην επιφάνεια του νέφους (που καλείται διαχωριστική επιφάνεια) υπολογίζεται κάποιες φορές στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Η μετρούμενη τιμή συχνά αποκαλείται δυναμικό Ζήτα. Θεωρητικά, παρόλα αυτά το δυναμικό Ζήτα θα έπρεπε να ανταποκρίνεται στο δυναμικό που μετράται στην επιφάνεια που περικλείει την σταθερή στοιβάδα ιόντων που είναι προσκολλημένη στο σωματίδιο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Η χρήση της μετρούμενης τιμής δυναμικού Ζήτα είναι περιορισμένη λόγω του ότι διαφέρει ανάλογα με τα συστατικά του διαλύματος.

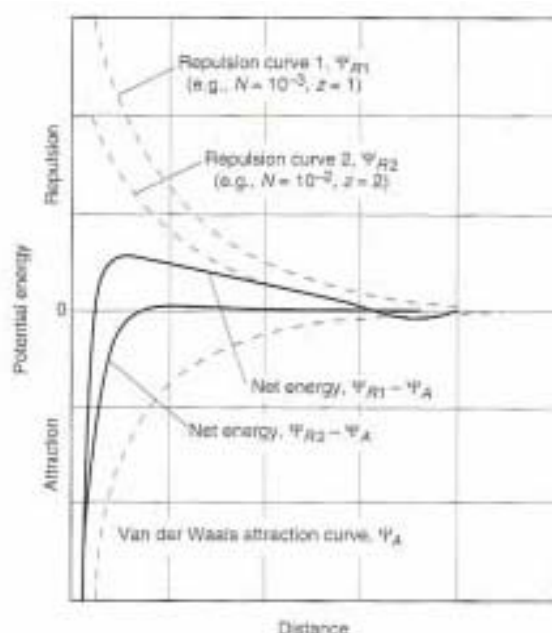
3.7 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι πολύ σημαντικές όσον αφορά την επίτευξη της συσσώρευσης μέσω της κίνησης Brown. Η θεωρία που έχει αναπτυχθεί για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων βασίζεται στην θεώρηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο φορτισμένων επίπεδων δίσκων και

μεταξύ δύο φορτισμένων σφαιρών. Καθώς καμία από αυτές τις θεωρίες δεν είναι άμεσα εφαρμόσιμη στα σωματίδια, όπως περιγράφονται παραπάνω, θα χρησιμοποιηθεί η ανάλυση για δύο φορτισμένους επίπεδους δίσκους. Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο δίσκων φαίνεται στο σχήμα 3.3. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3, οι δύο βασικές δυνάμεις που εμπλέκονται είναι οι απωστικές δυνάμεις λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των φορτισμένων δίσκων και οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals δεν δρουν μέχρι που οι δύο δίσκοι βρεθούν πολύ κοντά μεταξύ τους.

Σχήμα 3.3. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων που βασίζονται στην άπωση λόγω του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων και στις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals.



Η καθαρή ολική ενέργεια που φαίνεται στο σχήμα 3.3 με τις παχιές γραμμές είναι η διαφορά των δυνάμεων έλξης και άπωσης. Οι δύο καταστάσεις με έμφαση στις απωστικές δυνάμεις, φαίνονται στο σχήμα 3.3. Όπως φαίνεται στην κατάσταση 1, οι ελκτικές δυνάμεις κυριαρχούν για τις μικρές και τις μεγάλες αποστάσεις. Η καμπύλη της καθαρής (*net*) ενέργειας για την κατάσταση 1 περιλαμβάνει ένα μέγιστο άπωσης το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί εφόσον τα σωματίδια, τα οποία θεωρούνται ως δύο δίσκοι, είναι να συγκρατηθούν από τις ελκτικές δυνάμεις van der Waals. Στην κατάσταση 2 δεν υπάρχει ενεργειακό εμπόδιο να ξεπεραστεί. Προφανώς, αν τα κολλοειδή σωματίδια πρόκειται να απομακρυνθούν με μικροσυσσωμάτωση, οι

απωστικές δυνάμεις πρέπει να μειωθούν. Παρόλο που συσσωματώματα μπορούν να σχηματιστούν σε μεγάλες αποστάσεις όπως φαίνεται από την καμπύλη καθαρής ενέργειας για την κατάσταση 1, η καθαρή ενέργεια που κρατά αυτά τα σωματίδια ενωμένα είναι μικρή και τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μπορούν να διασπαστούν εύκολα.

3.8 Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων με ιόντα (*Potential determining ions*) και ηλεκτρολύτες.

Για να επιτευχθεί η συσσώρευση των σωματιδίων μέσω μικροσυσσωμάτωσης, πρέπει να γίνουν κάποια πράγματα για να μειωθεί το φορτίο του σωματιδίου ή να ξεπεραστεί η επίδραση του φορτίου αυτού. Η επίδραση του φορτίου μπορεί να ξεπεραστεί 1) με προσθήκη ιόντων (*Potential determining ions*), τα οποία μπορούν να αφομοιωθούν ή να αντιδράσουν με την επιφάνεια του κολλοειδούς για να μειωθεί το επιφανειακό φορτίο και 2) η προσθήκη ηλεκτρολυτών οι οποίοι μπορούν να μειώσουν το πάχος της διάχυτης ηλεκτρικής στοιβάδας και κατά συνέπεια να μειωθεί το δυναμικό Ζήτα.

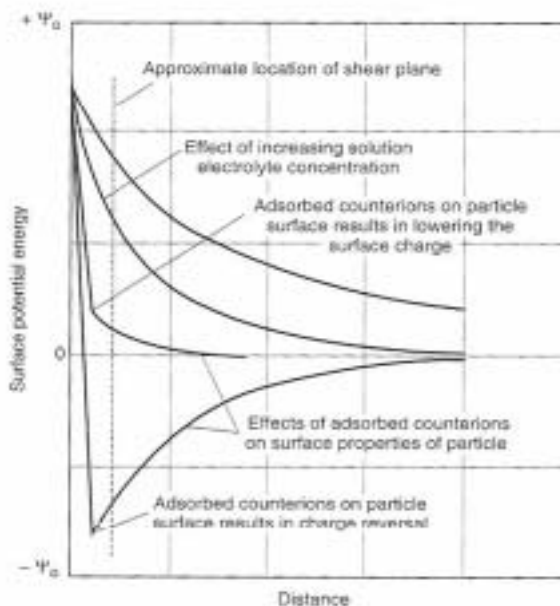
3.8.1 Χρήση ιόντων (*Potential determining ions*)

Η προσθήκη ιόντων (*Potential determining ions*) για να προωθηθεί η κροκίδωση μπορεί να παρουσιαστεί ως η προσθήκη ισχυρών οξέων ή βάσεων με σκοπό την μείωση του φορτίου των οξειδίων ή υδροξειδίων των μετάλλων σχεδόν στο μηδέν έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η κροκίδωση. Η επίδραση προσθήκης τέτοιων ιόντων σε ένα διάλυμα που περιέχει φορτισμένα σωματίδια φαίνεται στο σχήμα 3.4.

Το μέγεθος της επίδρασης θα εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιόντων που θα προστεθούν στο διάλυμα. Οι επόμενες αναλογίες, γνωστές ως ο κανόνας *Shultz- Hardy* μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των ιόντων (*Potential determining or counterions*):

$$1: \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} \quad \text{ή} \quad 100:1.6:0.13$$

Σχήμα 3.4. Επίδραση της προσθήκης ιόντων αντιθέτου φορτίου και ηλεκτρολυτών σε διαλύματα που περιέχουν φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια.

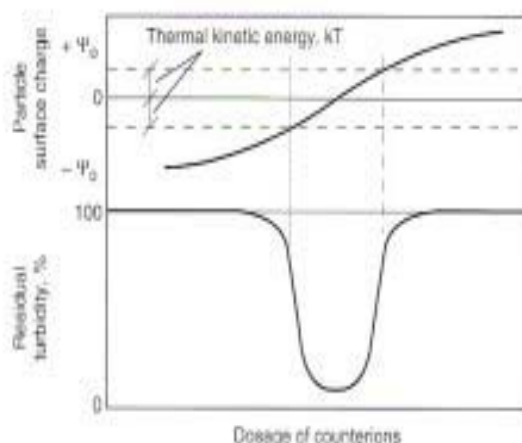


Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ανάλογα με την συγκέντρωση και την φύση των ιόντων που προστίθενται είναι πιθανόν να αντιστραφεί το φορτίο της διπλής στοιβάδας και να αναπτυχθεί ένα νέο σταθερό σωματίδιο.

Η επίδραση της προσθήκης ιόντων σε ένα διάλυμα που περιέχει φορτισμένα σωματίδια φαίνεται στο σχήμα 3.4. Η ανώτερη καμπύλη στο σχήμα 3.4 παριστάνει το επιφανειακό φορτίο του σωματιδίου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των ιόντων αντιθέτου φορτίου (*counterions*) που προστίθενται. Οι γραμμές kT παριστάνουν την θερμική κινητική ενέργεια του σωματιδίου. Το κατώτερο διάγραμμα είναι μια παράσταση της θολότητας που θα πετυχαίνονταν αν τα σωματίδια που αποσταθεροποιήθηκαν και υπέστησαν μικροσυσσωμάτωση, θα απομακρύνονταν με καθίζηση. Όπως φαίνεται, όταν το επιφανειακό φορτίο (είτε θετικό είτε αρνητικό) είναι μεγαλύτερο από την θερμική κινητική ενέργεια των σωματιδίων, τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται και παρατηρείται η αρχική θολότητα.

Η χρήση αυτών των ιόντων (*Potential determining ions*), δεν είναι εφικτή στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων λόγω της πολύ μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων που πρέπει να προστεθούν ώστε να επιτευχθεί ικανή συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας και να πραγματοποιηθεί περικινητική συσσωμάτωση.

Σχήμα 3.5. Αντιστροφή του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων λόγω της προσθήκης ιόντων αντιθέτου φορτίου.



3.8.2 Χρήση ηλεκτρολυτών.

Μπορούν επίσης να προστεθούν ηλεκτρολύτες για να κροκιδωθούν αιωρήματα κολλοειδών. Αυξημένη συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου πολυηλεκτρολύτη προκαλεί μείωση του δυναμικού Ζήτα και ανάλογη μείωση των απωστικών δυνάμεων όπως φαίνεται από το σχήμα 3.2. Η συγκέντρωση ενός ηλεκτρολύτη που απαιτείται για να αποσταθεροποιηθεί ένα κολλοειδές αιώρημα είναι γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης (*critical coagulation concentration*). Αυξάνοντας την συγκέντρωση ενός ουδέτερου ηλεκτρολύτη δεν θα προκύψει επανασταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων. Όπως και με την προσθήκη ιόντων (*potential determining ions*), η χρήση ηλεκτρολυτών δεν είναι εφικτή στην επεξεργασία αποβλήτων. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, αλλαγή στο φορτίο μπορεί να προκληθεί όταν προστίθενται χημικά για να ρυθμιστεί το pH του αποβλήτου έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοση των υδολυμένων ιόντων μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά.

3.9 Αποσταθεροποίηση και συσσώρευση σωματιδίων με την χρήση πολυηλεκτρολυτών.

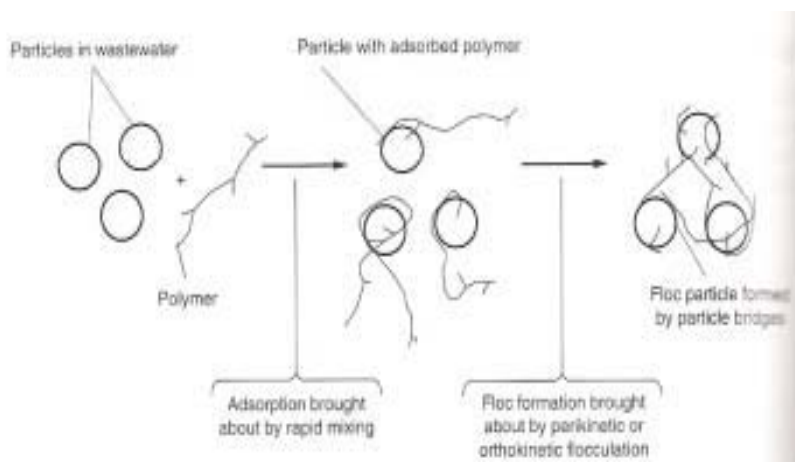
Οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: φυσικής προέλευσης και συνθετικοί. Σημαντική φυσικοί πολυηλεκτρολύτες είναι τα πολυμερή βιολογικής προέλευσης και αυτά που προέρχονται από προϊόντα με άμυλο όπως παράγωγα κυτταρίνης και φύκη. Οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες αποτελούνται από

απλά μονομερή που πολυμερίζονται σε υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις. Ανάλογα με το φορτίο τους όταν διαλύονται στο νερό, το οποίο μπορεί να είναι θετικό, αρνητικό ή ουδέτερο, οι πολυηλεκτρολύτες χωρίζονται σε κατιονικούς ανιονικούς ή μη ιονικούς αντίστοιχα. Η δράση των πολυηλεκτρολυτών μπορεί να χωριστεί στις τρεις γενικές επόμενες κατηγορίες.

3.9.1 Εξουδετέρωση φορτίου.

Στην πρώτη κατηγορία οι πολυηλεκτρολύτες δρουν ως κροκιδωτικά που εξουδετερώνουν ή μειώνουν το φορτίο των σωματιδίων του αποβλήτου. Λόγω του ότι τα σωματίδια που περιέχονται στα απόβλητα είναι συνήθως φορτισμένα αρνητικά, χρησιμοποιούνται κατιονικού πολυηλεκτρολύτες για αυτόν τον λόγο. Σε αυτού του είδους την εφαρμογή, οι κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες θεωρούνται ως πρωτεύοντα κροκιδωτικά. Για να επιτευχθεί η εξουδετέρωση του φορτίου θα πρέπει ο πολυηλεκτρολύτης να προσροφηθεί στο σωματίδιο. Λόγω των πολλών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα, η ένταση της ανάδευσης θα πρέπει να είναι ικανή να προκαλέσει την προσρόφηση του πολυμερούς στα κolloειδή σωματίδια. Με ανεπαρκή ανάδευση, το πολυμερές σταδιακά θα αδρανοποιηθεί και η αποδοτικότητα του όσον αφορά την μείωση του επιφανειακού φορτίου θα ελαττωθεί. Επιπρόσθετα αν ο αριθμός των κolloειδών σωματιδίων είναι περιορισμένος θα είναι δύσκολο να απομακρυνθούν με μικρές δόσεις πολυηλεκτρολύτη.

Σχήμα 3.6. Διασωματιδιακή γεφύρωση με οργανικά πολυμερή.



3.9.2 Σχηματισμός πολυμερικής γεφύρωσης.

Ο δεύτερος τρόπος δράσης των πολυηλεκτρολυτών είναι η διασωματιδιακή γεφύρωση (Σχήμα 3.6). Σε αυτή την περίπτωση τα πολυμερή που είναι ανιονικά και μη ιονικά (συνήθως ανιονικά σε πολύ μικρό βαθμό όταν προστίθενται στο νερό) προσκολλούνται σε σημεία προσρόφησης στην επιφάνεια των σωματιδίων που υπάρχουν στο απόβλητο. Μια γέφυρα σχηματίζεται όταν δύο ή περισσότερα σωματίδια προσρόφονται κατά μήκος του πολυμερούς. Τα γεφυρωμένα σωματίδια διασυνδέονται με άλλα γεφυρωμένα σωματίδια κατά την διάρκεια της συσσωμάτωσης. Το μέγεθος των τρισδιάστατων σωματιδίων που προκύπτουν, αυξάνεται έως ότου μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα μέσω καθίζησης. Όπου η απομάκρυνση σωματιδίων, πρόκειται να επιτευχθεί μέσω του σχηματισμού γέφυρας σωματιδίου-πολυμερούς, η αρχική ανάμιξη του πολυμερούς και του αποβλήτου που περιέχει τα προς απομάκρυνση σωματίδια πρέπει να πραγματοποιηθεί σε δευτερόλεπτα. Ακαριαία αρχική ανάδευση δεν απαιτείται συνήθως όταν τα πολυμερή έχουν ήδη σχηματιστεί, το οποίο δεν ισχύει στην περίπτωση πολυμερών που σχηματίζονται από μεταλλικά άλατα. Όπως σημειώθηκε και προηγούμενα, η ένταση της ανάμιξης θα πρέπει να είναι επαρκής για να επιτευχθεί η προσρόφηση του πολυμερούς πάνω στα κολλοειδή σωματίδια. Αν η ανάμιξη είναι ανεπαρκούς έντασης, το πολυμερές αδρανοποιείται και δεν μπορεί να σχηματίσει πολυμερικές γέφυρες.

3.9.3 Εξουδετέρωση φορτίου και σχηματισμός πολυμερικών γεφυρών.

Ο τρίτος τρόπος δράσης των πολυηλεκτρολυτών μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξουδετέρωση φορτίου και φαινόμενο γεφύρωσης, το οποίο προκύπτει από την χρήση κατιονικών πολυηλεκτρολυτών ιδιαίτερα υψηλού μοριακού βάρους. Εκτός από την μείωση του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, αυτοί οι πολυηλεκτρολύτες σχηματίζουν επίσης γεφυρώσεις σωματιδίων όπως περιγράφηκε παραπάνω.

3.10 Αποσταθεροποίηση σωματιδίων και απομάκρυνση με υδρολυμένα ιόντα μετάλλων.

Σε αντίθεση με την συσσώρευση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη χημικών που δρουν ως ιόντα αντίθετου φορτίου (counterions), ηλεκτρολύτες και πολυμερή, η συσσώρευση που επιτυγχάνεται από την προσθήκη στυπτηρίας ή θειικού σίδηρου είναι μια πολύ πιο περίπλοκη διεργασία.

3.10.1 Δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων.

Η δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων κατά την επίτευξη της αποσταθεροποίησης και της απομάκρυνσης των κολλοειδών σωματιδίων μπορεί να χωριστεί στις τρεις παρακάτω κατηγορίες.

1. προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου
2. προσρόφηση και διασωματιδιακή γεφύρωση
3. παρασυρμός από συσσωμάτωμα

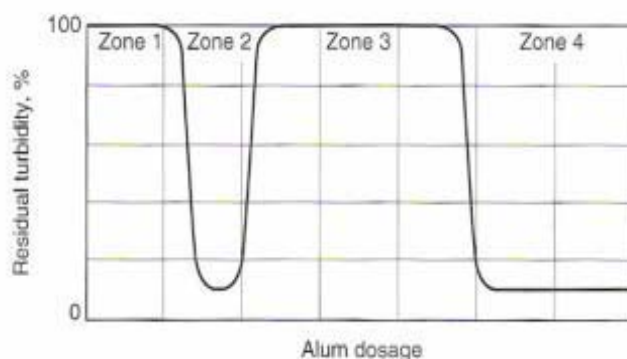
Η προσρόφηση και η εξουδετέρωση φορτίου περιλαμβάνει την προσρόφηση μονοπύρηνων και πολυπύρηνων ενώσεων που προκύπτουν από την υδρόλυση του μετάλλου στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι πιθανόν να φορτιστεί αντίθετα με τα μεταλλικά άλατα, όπως συμβαίνει και με τα ιόντα αντίθετου φορτίου (*counterions*). Η προσρόφηση και η διασωματιδιακή γεφύρωση περιλαμβάνει την προσρόφηση ενώσεων πολυπύρηνων υδρολυμένων μετάλλων και πολυμερών, τα οποία με την σειρά τους θα δημιουργήσουν τελικά γέφυρες σωματιδίων- πολυμερών όπως έχει περιγραφεί προηγούμενα. Καθώς η απαίτηση κροκιδωτικού για προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου ικανοποιείται, υδροξείδιο του μετάλλου καθιζάνει και διαλυτό προϊόν της υδρόλυσης του μετάλλου θα σχηματιστεί. Αν προστεθεί επαρκής ποσότητα άλατος μετάλλου, θα σχηματιστούν μεγάλες ποσότητες συσσωματωμάτων υδροξειδίου του μετάλλου. Μετά την μακροσυσσωμάτωση, μεγάλα συσσωματώματα θα σχηματιστούν που μπορούν να καθιζάνουν εύκολα. Στην συνέχεια καθώς αυτά τα συσσωματώματα καθιζάνουν, «σαρώνουν» το νερό που περιέχει κολλοειδή σωματίδια. Τα κολλοειδή σωματίδια που παρασύρονται από το συσσωμάτωμα απομακρύνονται με αυτόν τον τρόπο από το απόβλητο. Στις περισσότερες εφαρμογές

επεξεργασίας αποβλήτων ο παρασυρμός από το συσσωμάτωμα χρησιμοποιείται περισσότερο όταν τα σωματίδια πρόκειται να απομακρυνθούν με καθίζηση.

Η διαδοχή των αντιδράσεων και γεγονότων που συμβαίνουν κατά την κροκίδωση και απομάκρυνση των σωματιδίων φαίνεται στο σχήμα 2.6. Στην ζώνη 1 δεν έχει προστεθεί ικανή δόση κροκιδωτικού ώστε να αποσταθεροποιηθούν τα σωματίδια, αν και κάποια μείωση του επιφανειακού φορτίου πραγματοποιείται λόγω της παρουσίας του Fe^{3+} και κάποιων μονοπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων. Στην ζώνη 2 τα κολλοειδή σωματίδια έχουν αποσταθεροποιηθεί λόγω της προσρόφησης μονο- και πολυπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων και αν επιτρέπεται να συσσωματωθούν και να καθιζάνουν, η απομένουσα θολότητα θα μειωνόταν όπως φαίνεται. Στην ζώνη 3 καθώς προστίθεται περισσότερο κροκιδωτικό, το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων γίνεται αντίθετο λόγω της συνεχούς προσρόφησης μονο- και πολυπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων. Καθώς τα κολλοειδή σωματίδια είναι τώρα θετικά φορτισμένα, δεν μπορούν να απομακρυνθούν με περικινητική συσσωμάτωση. Καθώς προστίθεται επιπλέον κροκιδωτικό, φτάνουμε στην ζώνη 4, όπου σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα υδροξειδίων. Καθώς τα συσσωματώματα καθιζάνουν, τα κολλοειδή σωματίδια παρασύρονται από τα καθιζάνοντα συσσωματώματα και η απομένουσα θολότητα μειώνεται όπως φαίνεται. Η δόση κροκιδωτικού που απαιτείται για να επιτευχθούν αυτά που προαναφέρονται εξαρτάται από την φύση των κολλοειδών σωματιδίων και την θερμοκρασία και το pH του αποβλήτου. Συγκεκριμένα συστατικά (π.χ. οργανικές ενώσεις) επηρεάζουν επίσης την δόση κροκιδωτικού.

Είναι επίσης πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι η διεργασία της κροκίδωσης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7 είναι εξαρτώμενη από τον χρόνο. Για παράδειγμα αν είναι επιθυμητό να αποσταθεροποιηθούν τα κολλοειδή σωματίδια στο απόβλητο με μονο- και πολυπύρηνες ενώσεις, τότε είναι ιδιαίτερης σημασία η γρήγορη και έντονη αρχική ανάδευση του άλατος μετάλλου και του αποβλήτου που περιέχει τα προς αποσταθεροποίηση σωματίδια. Αν η αντίδραση επιτραπεί να προχωρήσει στον σχηματισμό συσσωματώματος υδροξειδίων του μετάλλου, θα είναι δύσκολο να έρθουν σε επαφή τα χημικά με τα σωματίδια. Έχει εκτιμηθεί ότι ο σχηματισμός μονο- και πολυπύρηνων ενώσεων και πολυμερών που αποτελούνται από υδροξείδια συμβαίνει σε λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο. ^[6]

Σχήμα 3.7. Επίδραση της συνεχούς προσθήκης ενός κροκιδωτικού (π.χ. *alum*) στην αποσταθεροποίηση και συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων



3.11. Οργανικά θρομβωτικά

3.11.1. Φυσικά οργανικά πολυμερή

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες φυσικών οργανικών υδατοδιαλυτών ενώσεων οι οποίες χρησιμοποιούνται σαν θρομβωτικά. Η πρώτη είναι τα πολυσακχαρίδια ενώ η δεύτερη είναι τα οργανικά πολυμερή φυσικών πρωτεϊνών. Για την παρασκευή δραστικότερων υλικών γίνεται χημική επεξεργασία των φυσικών προϊόντων, με σκοπό την προσθήκη ενεργών ομάδων. Παράδειγμα η εισαγωγή της καρβοξυλικής ομάδας στην κυτταρίνη δίνει την καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη. Η δράση των ενώσεων αυτών εξηγείται με το σχηματισμό γεφυρών μεταξύ διασπαρμένων σωματιδίων, ενώ και στην περίπτωση αυτή μπορεί να υπάρξει επανασταθεροποίησή τους.

Μεγάλη είναι η σημασία των ανοικτών φυσικών οργανικών πολυμερών στην άρση της σταθερότητας αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων σε βιολογικά συστήματα. Πολλά βακτηρίδια και άλγη έχουν την τάση να κολλούν σε επιφάνειες και μεταξύ τους. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται βιοσυσσωμάτωση. Τα φυσικά πολυμερή που σχηματίζουν κατά το μεταβολισμό τους οι μικροοργανισμοί, τα οποία είτε τα εκκρίνουν, είτε τα εκθέτουν στις επιφάνειες των κυττάρων τους, μπορούν να χρησιμεύσουν για τη συσσωμάτωση τόσο των μικροοργανισμών μεταξύ τους, όσο και των μικροοργανισμών με άλλα οργανικά κολλοειδή.

3.11.2. Συνθετικά οργανικά πολυμερή

Τα συνθετικά οργανικά πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια, τα οποία δημιουργούνται από επαναλαμβανόμενα άτομα συγκεκριμένης δομής, ώστε να προσδίδουν χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες στο πολυμερές. Ανάλογα με το φορτίο του μεγαλομορίου μετά την υδρόλυσή το, διακρίνονται σε κατιονικά, ανιονικά και ουδέτερα πολυμερή, για το λόγο αυτό σε ονομάζονται και πολυηλεκτρολύτες.

Για να έχουμε επιτυχημένη χρήση των πολυμερών, πρέπει να διασφαλίζεται η κατάλληλη διασπορά τους, ώστε να δημιουργείται ομοιόμορφη προσρόφηση. Πρέπει επίσης να καθορισθεί η άριστη δόση του πολυμερούς, αφού η άριστη δόση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Τα συνθετικά πολυμερή, σε αντίθεση με τα ιόντα αργιλίου και σιδήρου, δε δημιουργούν ογκώδεις θρόμβους. Για αυτό χρησιμοποιούνται σε διεργασίες όπου απαιτούνται μικροί θρόμβοι, ή χρησιμοποιούνται φίλτρα με κοκκώδες πληρωτικό υλικό για την απομάκρυνση των σωματιδίων. Σήμερα όμως, η χρήση των πολυμερών έχει περιοριστεί, εξαιτίας του υψηλού κόστους και της δημιουργίας ανεπιθύμητων προϊόντων κατά τη σύνθεσή τους. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους τα πολυμερή περιέχουν λίγο ή πολύ μονομερές. Οι χρησιμοποιούμενες δόσεις των διαφόρων πολυηλεκτρολυτών κυμαίνονται από 1 – 5 mg/l.

Όσο αφορά τη δράση των πολυμερών, η αποσταθεροποίηση των σωματιδίων συμβαίνει χάρη σε δύο κύριους μηχανισμούς:

- a. Την εξουδετέρωση φορτίου. Επειδή τα περισσότερα σωματίδια του νερού (άργιλοι, χουμικά οξέα, βακτήρια) έχουν αρνητικό φορτίο, οι κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται για την αποσταθεροποίησή τους διαμέσου της εξουδετέρωσης του φορτίου τους. Η δόση του προστιθέμενου πολυμερούς εξαρτάται κυρίως από την εξουδετέρωση το φορτίου, η οποία ανάλογα με το πλουμερές εξαρτάται ή όχι από το pH του διαλύματος. Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι, επειδή τα κατιονικά πολυμερή προσροφώνται από τα σωματίδια, δεν χρειάζεται να έχουν μεγάλο μοριακό βάρος για να είναι ενεργά.
- b. Τη δημιουργία γεφυρών. Στην περίπτωση αυτή αλυσίδες πολυμερών προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων σε ένα ή και σε περισσότερα σημεία της αλυσίδας. Το υπόλοιπο μέρος της αλυσίδας παραμένει ελεύθερο στο διάλυμα, οπότε μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια άλλων σωματιδίων, δημιουργώντας μία «γέφυρα» ανάμεσα στις επιφάνειες. Εάν η εκτιθέμενη

αλυσίδα του πολυμερούς δε μπορεί να συναντήσει ικενές επιφάνειες σωματιδίων, δε δημιουργείται «γέφυρα». Επομένως, στο μηχανισμό αυτό έχουμε μόνο χημικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία μεγάλων και ισχυρών θρόμβων. Στο σχηματισμό γεφυρών μπορούν να οδηγήσουν όλα τα συνθετικά είδη πολυμερών, ωστόσο όμως χρησιμοποιούνται κυρίως ανιονικοί και ουδέτεροι πολυηλεκτρολύτες μεγάλου μοριακού βάρους.

3.12. Απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών των υγρών αποβλήτων

Σύμφωνα με την Οδηγία του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για τη επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ (21 Μαΐου 1991), υγρά απόβλητα με μεγάλες συγκεντρώσεις σε άζωτο και φώσφορο, δεν πρέπει να διατίθενται σε υγρούς αποδέκτες διότι επιταχύνουν τον ευτροφισμό.

Το φαινόμενο του ευτροφισμού αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των τελευταίων ετών. Ο όρος ευτροφισμός αναφέρεται στην υπέρμετρη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγικότητας, στην υπέρμετρη δηλαδή αύξηση της φυτικής βιομάζας (φυτοπλαγκτόν, υδρόβια, υδροχαρής βλάστηση) μιας "κλειστής" υδάτινης μάζας (εικόνα 3.1). Το φαινόμενο του ευτροφισμού οφείλεται στη διοχέτευση, στην υδάτινη μάζα, μεγάλης ποσότητας θρεπτικών αλάτων, κυρίως αζώτου και φωσφόρου και μπορεί να οφείλεται σε φυσικούς παράγοντες (γεωγραφικά, γεωμορφολογικά, κλιματολογικά, μορφομετρικά, υδροδυναμικά, και άλλα χαρακτηριστικά της λίμνης) ή σε ανθρωπογενείς επιδράσεις (αστικά λύματα, κτηνοτροφικά και βιομηχανικά απόβλητα, αποπλύσεις γεωγραφικών εδαφών).^{[7], [8]}



Εικόνα 3.1. Σε εύτροφες λίμνες και κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου (περίοδοι ανάμιξης των νερών) εμφανίζεται το φαινόμενο της "άνθισης του νερού".

Τα αποτελέσματα του ευτροφισμού είναι δυσμενή για τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού. Ο ευτροφισμός επιφέρει σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο επιφανειακό στρώμα του νερού κατά τη διάρκεια της ημέρας, λόγω της έντονης φωτοσύνθεσης, ενώ παράλληλα προκαλεί μείωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου στα βαθύτερα υδάτινα στρώματα, λόγω αυξημένων αναπνευστικών αναγκών των βακτηρίων που αποικοδομούν τις οργανικές ουσίες και μπορεί να διαμορφώσει ανοξικές συνθήκες.^[8] Επίσης, το φαινόμενο του ευτροφισμού προκαλεί μείωση του βάθους των συστημάτων λόγω της σταδιακής εναπόθεσης ιλύος, μεταβολή του χρώματος του νερού, μείωση της διαύγειας του νερού καθώς και δημιουργία βιομάζας με την εμφάνιση ειδών ενδεικτικών του φαινομένου του ευτροφισμού.^[9]

Η διαδικασία του ευτροφισμού, όταν πραγματοποιείται με φυσικό τρόπο, μπορεί να διαρκέσει εκατοντάδες χρόνια. Ωστόσο ο γρήγορος ρυθμός εναπόθεσης οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών από αγροτικά, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της δημιουργίας ευτροφικών συνθηκών τα τελευταία χρόνια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το φαινόμενο του ευτροφισμού οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας των υδατικών συστημάτων σε χρονικό διάστημα μόλις λίγων χρόνων.^{[7], [10]}

Παρά τα οφέλη από τον περιορισμό της διάθεσης των θρεπτικών συστατικών σε υγρούς αποδέκτες, υπάρχει μία συνεχής ανάγκη για παροχή φωσφόρου και αζώτου στη γεωργία και τη βιομηχανία.^[11]

Όλα τα παραπάνω οδηγούν τους ερευνητές στην ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες θα έχουν ως στόχο την ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από τα υγρά απόβλητα. Η απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών επιβάλλεται πλέον από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα και αποσκοπεί στην αποτροπή εμφάνισης του φαινομένου του ευτροφισμού σε ευαίσθητες περιοχές και παράκτια ύδατα.

Συνεπώς, η μελέτη για την απομάκρυνση του φωσφόρου και του αζώτου βασίζεται στο μέγεθος του πληθυσμού μιας περιοχής και στην ελάχιστη μείωση των θρεπτικών συστατικών, όπως καθορίζεται από την οδηγία του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ. (Πίνακας 3.1)

Πίνακας 3.1. Απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου σύμφωνα με την οδηγία του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ ^[1]

Παράμετρος	Ισοδύναμο πληθυσμού (ι.π.)	Συγκέντρωση (mg/l)	Ελάχιστη μείωση (%)
Ολικός φώσφορος	10.000 – 100.000	2	80
	>100.000	1	80
Ολικό άζωτο	10.000 – 100.000	15	70 - 80
	>100.000	10	70 - 80

Η παρουσία μεγάλης ποσότητας φωσφόρου στο ρεύμα εξόδου μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί τη σημαντικότερη αιτία δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού. Η αναλογία αζώτου:φωσφόρου:άνθρακα στα φύκη είναι περίπου 15:1:105 και εάν ένα από αυτά τα συστατικά βρίσκεται σε μικρότερη συγκέντρωση, τότε η ανάπτυξη τους περιορίζεται. ^[7] Η απομάκρυνση λοιπόν του φωσφόρου καθίσταται πολύ πιο σημαντική από την απομάκρυνση του αζώτου για την αποτροπή του φαινομένου του ευτροφισμού, διότι σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις η ύπαρξη του φωσφόρου συμβάλλει στην ανάπτυξη φυκών και άλλων μορφών φυτικής ζωής.

Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός χημικής απομάκρυνσης του φωσφόρου περιλαμβάνει επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, όπως για παράδειγμα το pH.

3.13. Θρεπτικά συστατικά

3.13.1. Φώσφορος (P)

Ο φώσφορος είναι ένα από τα πιο βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα απόβλητα στις παρακάτω μορφές: ^[1]

1. Ανόργανος φώσφορος με τη μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) και λιγότερο με τη μορφή πολυφωσφορικών ιόντων (π.χ. $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$).
2. Οργανικός φώσφορος, σε μικρότερες ποσότητες από ότι ο ανόργανος.

Τα πολυφωσφορικά ιόντα σε υδατικά διαλύματα υδρολύονται σε ορθοφωσφορικά ιόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας σε διάφορους

μικροοργανισμούς. Η διοχέτευση των αποβλήτων που περιέχουν φώσφορο σε συνδυασμό με την παρουσία αζώτου, ευνοεί το φαινόμενο του ευτροφισμού. Ο φώσφορος είναι καθοριστικός παράγοντας του φαινομένου του ευτροφισμού και έτσι η απομάκρυνσή του από τα απόβλητα έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία, ιδίως λόγω της αυξημένης χρήσης του στην παραγωγή απορρυπαντικών.

Στις διαδικασίες επεξεργασίας, ο φώσφορος είναι απαραίτητος στους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διαδικασίες και στα αστικά απόβλητα βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες. Στις βιολογικές διαδικασίες τα πολυφωσφορικά ιόντα μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά και έτσι η εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας περιέχει κυρίως ορθοφωσφορικά ιόντα. Ο φώσφορος εκφράζεται ως ολικός φώσφορος (οργανικός και ανόργανος) και ως ανόργανος (πολυφωσφορικά και ορθοφωσφορικά ιόντα).

Άζωτο (N)

Το άζωτο είναι ένα από τα βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα αστικά απόβλητα στις παρακάτω μορφές:

1. Οργανικό άζωτο (πρωτεΐνες, ουρία και αμινοξέα)
2. Αμμωνιακό άζωτο (άλα NH_4^+ ή NH_3)

Ως προϊόν οξείδωσης των προηγούμενων μορφών, το άζωτο μπορεί να υπάρξει ως NO^{3-} και NO^{2-} .

Οι κύριες μετατροπές που υφίστανται οι παραπάνω μορφές αζώτου κατά τη διοχέτευσή τους σε κάποιο υδάτινο φορέα ή στις διαδικασίες επεξεργασίας είναι οι παρακάτω:

- Μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο από αερόβια ή αναερόβια βακτήρια.
- Οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε NO^{2-} από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια (*Nitrosomonas*)
- Περαιτέρω οξείδωση των NO^{3-} σε NO^{2-} από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια (*nitrobacter*)

- Αναγωγή των NO^{3-} σε NO^{2-} και τελικά σε NH_3 και N_2 από αερόβια – αναερόβια βακτήρια. Η αναγωγή γίνεται κυρίως σε αέριο N_2 σε αναερόβιες συνθήκες και σε μικρό ποσοστό σε NH_3 .

Στις διαδικασίες επεξεργασίας, το άζωτο έχει μεγάλη σημασία γιατί αποτελεί μία από τις κυριότερες θρεπτικές ουσίες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διαδικασίες. Γενικά στα αστικά απόβλητα βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες, ενώ για πολλά βιομηχανικά απόβλητα πρέπει να προστίθεται.

Από άποψη επίδρασης στο περιβάλλον, η διοχέτευση αποβλήτων που περιέχουν αμμωνιακό άζωτο σε ένα υδάτινο φορέα δημιουργεί απαίτηση οξυγόνου για την οξείδωση του σε NO^{3-} και NO^{2-} κάτω από ορισμένες συνθήκες. Επίσης, η αμμωνία είναι τοξική για τα ψάρια, ενώ το NO^{3-} χρησιμοποιείται από τα άλγη και διάφορα υδρόβια φυτά του φορέα για την ανάπτυξή τους. Έτσι, μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου σε υδάτινους φορείς, σε συνδυασμό με την παρουσία φωσφόρου, μπορούν να οδηγήσουν σε κατάσταση που ευνοεί την υπερβολική ανάπτυξη αλγών και των διαφόρων υδρόβιων φυτών, δηλαδή την εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού. Τα αποτελέσματα μπορεί να είναι το φράξιμο του φορέα (π.χ. σε ποταμό), εμφάνιση επιπλεόντων, αύξηση της θολότητας, αδυναμία χρήσης του νερού για ύδρευση, συσσώρευση αλγών στις ακτές, δημιουργία αισθητικών προβλημάτων κτλ.

Το άζωτο εκφράζεται συνήθως ως οργανικό άζωτο, που μετρείται με τη μέθοδο Kjeldahl, ως ολικό N, δηλαδή οργανικό N και NH_3 , ως $\text{NH}_4\text{-N}$ και ως NO_3 (κυρίως για πόσιμο νερό). Χρησιμοποιείται ως παράμετρος ρύπανσης αλλά και σχεδιασμού ορισμένων μονάδων επεξεργασίας.

3.14. Απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών με τη διεργασία της κροκίδωσης

Η διεργασία της κροκίδωσης χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Οι ενώσεις του αζώτου δεν απομακρύνονται με τη διεργασία αυτή. Γενικά, δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων με τη διεργασία της κροκίδωσης με άλατα του αργιλίου και του σιδήρου^[7]

1. Σχηματισμός μεταλλο-υδροξυ-φωσφορικών συμπλόκων: $\text{Me}(\text{OH})_{3-x}(\text{PO}_4)_x$, όπου Me το Al ή Fe. Τα σύμπλοκα αυτά είτε προσροφούνται στα θετικά φορτισμένα

2. Προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στα προϊόντα υδρόλυσης των αλάτων του αργιλίου ή του σιδήρου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται τα κροκιδωτικά $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeCl_3 τα προϊόντα υδρόλυσης που κυριαρχούν είναι τα υδροξείδια $\text{Al}(\text{OH})_3$ και $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ενώ όταν χρησιμοποιούνται τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά των AlCl_3 , FeCl_3 κυριαρχούν τα πολυμερή σύμπλοκα, τα οποία αντιδρούν με τα φωσφορικά ιόντα.

Ωστόσο, η διεργασία της κροκίδωσης είναι πιο περίπλοκη σε πραγματικά υγρά απόβλητα από ότι σε συνθετικά λύματα. Κατά την προσθήκη αλάτων του αργιλίου και το τρισθενούς σιδήρου σε υγρά απόβλητα, λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις, όπως:

- Υδρόλυση των αλάτων του Al^{3+} ή Fe^{3+} και σχηματισμός πολυμερών και υδροξειδίων των μετάλλων.
- Τα προϊόντα υδρόλυσης ενώνονται με τα φωσφορικά ιόντα ή τα προσροφούν στην επιφάνειά τους.
- Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται κατά την κροκίδωση αποσταθεροποιούν και τους άλλους ρυπαντές που βρίσκονται στα λύματα με αποτέλεσμα να απαιτείται αύξηση της δόσης των κροκιδωτικών που προστίθεται για την απομάκρυνση του φωσφόρου.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες στρατηγικές επεξεργασίας που μελετήθηκαν με σκοπό να αυξηθούν τα ποσοστά απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα λύματα.

Γενικά η κροκίδωση, σε συνδυασμό με τη διήθηση, αποδεικνύεται μία απλή και αποτελεσματική μέθοδος απομάκρυνσης μεγάλων ποσοστών του ολικού φωσφόρου.

Επίσης, έχει αναφερθεί ότι με συνδυασμό βιολογικής και χημικής επεξεργασίας είναι δυνατόν να μειωθεί η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών ιόντων ως και 0,01 mg/l, ενώ η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου να μειωθεί ως και την τιμή των 0,5 mg/l. ^[12]

Σε ότι αφορά τη χρήση των προυδρολυμένων κροκιδωτικών μέσων ως προς την απομάκρυνση του φωσφόρου έχει αναφερθεί ότι όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός

προ-υδρόλυσης των κροκιδωτικών τόσο πιο μεγάλη δόση κροκιδωτικού απαιτείται για τη απομάκρυνση του φωσφόρου. [13]. [14]

Άλλοι ερευνητές (Ratnaweera et al., 1992), πρότειναν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου με τη διεργασία της κροκίδωσης εξαρτάται από την πυκνότητα του φορτίου των συμπλόκων, που σχηματίζονται κατά τη υδρόλυση των μετάλλων.

Τέλος, σύμφωνα με τα συμπεράσματα άλλων μελετών (Hatton and Simpson, 1985), ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων είναι η ρόφηση τους από τα συσσωματώματα που σχηματίζονται κατά την προσθήκη προ-υδρολυμένων και μη κροκιδωτικών των μετάλλων Al^{3+} ή Fe^{3+} . [15]

Κεφάλαιο 4

Πειραματική Διαδικασία

4. Πειραματική Διαδικασία – Μέθοδοι Μετρήσεων - Όργανα

4.1. Γενικά

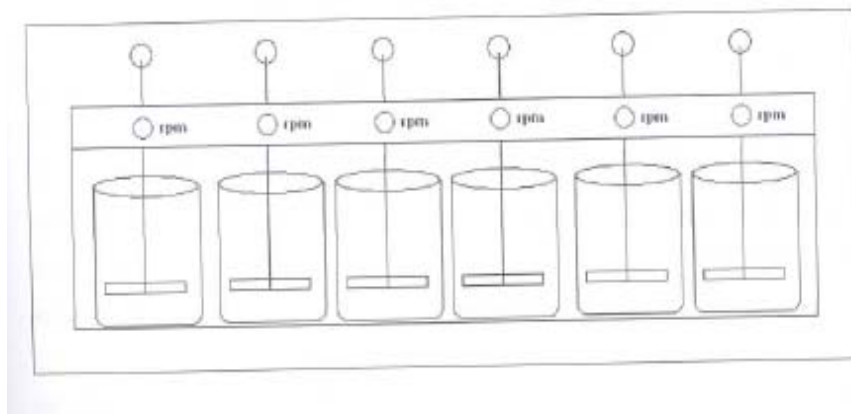
Το κυρίως τμήμα της όλης διαδικασίας, είναι η κροκίδωση αστικών λυμάτων τα οποία παραλαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα από το χωριό Καλύβες του Δήμου Αρμένων. Τα γενικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων διέφεραν ανάλογα με τις δειγματοληψίες και επομένως είχαν άμεση σχέση με τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Δήμου Αρμένων, από όπου συλλέγονταν αλλά και από άλλους εξωτερικούς παράγοντες (π.χ. καιρικές συνθήκες, πληθυσμιακές αυξομειώσεις).

Η δειγματοληψία γινόταν μία ή δύο φορές την εβδομάδα και μετά τη συλλογή τους τα δείγματα φυλάσσονταν εντός ψυγείου. Η ανάλυση των δειγμάτων γινόταν εντός 48ώρου για να μην επέλθει αλλοίωση των ιδιοτήτων τους.

Η κροκίδωση λαμβάνει χώρα σε χώρα σε ποτήρια ζέσεως των 800 ml όπου τοποθετούνται 500 ml αστικού λύματος. Σε μία σειρά πειραμάτων διεξάγονται ταυτόχρονα συνήθως έξι πειράματα, αφού η συσκευή ανάδευσης (*jar test*) έχει έξι διαθέσιμες θέσεις για ποτήρια ζέσεως. Η συσκευή τίθεται σε λειτουργία αναδεύοντας το απόβλητο σε χαμηλές στροφές (έως 90 rpm) ώστε αυτό να είναι ομογενοποιημένο τη στιγμή που προστίθονται τα κροκιδωτικά. Η ανάδευση γίνεται με διπτερυγιοφόρο στρόβιλο κάθετων πτερυγίων. Όταν προστεθεί το κροκιδωτικό, η ταχύτητα ανάδευσης τοποθετείται στο μέγιστο (200 rpm) για 5 λεπτά ώστε να αποσταθεροποιηθεί η διασπορά. Ακολουθεί ανάδευση σε χαμηλότερη ένταση (30 rpm) για 15 λεπτά ώστε να συσσωματωθούν οι μικρότερου μεγέθους θρόμβοι που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο, και τέλος το επεξεργασμένο απόβλητο αφήνεται σε ηρεμία για πάνω από 30 λεπτά σε κωνικές γυάλες τύπου imhoff ώστε να καθιζήσουν οι θρόμβοι. Μετά την πάροδο των 30 λεπτών, λαμβάνεται δείγμα από το υπερκείμενο διάλυμα (διαυγές) για τις διάφορες μετρήσεις. Μετράται το COD του υπερκείμενου διαλύματος, τα αιωρούμενα στερεά (*SS – Suspended Solids*), το ολικό άζωτο (*Total Nitrate*) και το ποσοστό συμπύκνωσης της ιλύος.

4.2. Jar Test

Τα πειράματα κροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή jar test F6/5 της εταιρίας VELKP SCIENTIFICA. Η συσκευή έχει τη δυνατότητα ανάδευσης έξι διαφορετικών δοχείων καθώς και τη ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής των μεταλλικών αναδευτήρων. Τα δοχεία που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή των δειγμάτων είναι γυάλινα και έχουν χωρητικότητα 1 lt. Η ταχύτητα του κάθε αναδευτήρα επιλέγεται από τον χρήστη και είναι 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 και 200 rpm. Ο άξονας του στροβίλου μετακινείται σε κάθετη διεύθυνση ώστε να δημιουργείται περιδίνηση σε όποιο ύψος του δοχείου είναι επιθυμητό. Σχηματική απεικόνιση της συσκευής φαίνεται παρακάτω:



4.3. Κροκιδωτικά

Βέλτιστη δόση κροκιδωτικού θεωρείται η ελάχιστη ποσότητα αυτού που θα προκαλέσει την μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου από την υδατική φάση.

Στις σειρές των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός ανόργανων κροκιδωτικών ενώσεων (*PAC* - *PolyAcrylic Chloride*, υδατικό διάλυμα $AlCl_3$ συγκέντρωσης 14% w/v Al^{3+}) και οργανικών ενώσεων (οργανικών, ανιονικός πολυηλεκτρολύτης – FLOCAN 23)

Το PAC είναι πυκνό διάλυμα περιεκτικότητας 14% w/v σε ιόντα Al^{3+} . Η χρήση του μπορεί να γίνει απευθείας ή με την παρασκευή αραιότερων διαλυμάτων. Προτιμήθηκε η απευθείας χρήση, γιατί ναι μεν απαιτείται προσοχή στην ποσότητα των ml που θα ληφθούν από το πυκνό διάλυμα ώστε να έχουμε την επιθυμητή

συγκέντρωση του κροκιδωτικού στο υπό επεξεργασία απόβλητο, αλλά αποφεύγεται η διαρκής παρασκευή αραιών διαλυμάτων αφού αυτά έχουν διάρκεια ζωής το πολύ μία εβδομάδα και ως εκ τούτου, η ποσότητα που περισσεύει πρέπει να απορριφθεί.

Οι πολυηλεκτρολύτες εμπορεύονται σε στερεά μορφή και δεν είναι δυνατή η απευθείας χρήση τους στο απόβλητο. Για αυτόν τον λόγο παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα του παραπάνω ηλεκτρολύτη (με απιονισμένο νερό και έντονη ανάδευση) με περιεκτικότητα 1 gr πολυηλεκτρολύτη / 1 ml απιονισμένου νερού.

4.4. Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS – Total Suspended Solids)

Τα στερεά που απομακρύνονται κατά τη διεργασία της κροκίδωσης είναι ίσως η σημαντικότερη παράμετρος για τα πειράματα, γιατί η διαύγηση του αποβλήτου αποτελεί και το βασικό στόχο της διεργασίας. “Ολικά στερεά”, είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το υπόλειμμα που μένει μετά από εξάτμιση και την διαδοχική ξήρανση ενός δείγματος σε ένα φούρνο συγκεκριμένης θερμοκρασίας. Τα ολικά στερεά περιλαμβάνουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά, που είναι η ποσότητα των ολικών στερεών που κατακρατούνται από ένα φίλτρο και τα ολικά διαλυμένα στερεά, που περνούν μέσα από το φίλτρο. Το είδος της συσκευής στην οποία τοποθετείται το φίλτρο, το μέγεθος των πόρων, το πορώδες, το εμβαδόν και το πάχος του φίλτρου καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων και η ποσότητα υλικού που επικάθεται πάνω στο φίλτρο, είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό των διαλυμένων από τα αιωρούμενα στερεά.

Όταν έχουν παρέλθει τα 30 λεπτά που απαιτούνται για να καθιζήσουν οι θρόμβοι στο επεξεργασμένο απόβλητο λαμβάνονται 100 ml από το υπερκείμενο διάλυμα και διηθούνται υπό κενό με τη χρήση φίλτρων από ίνες ύαλου τύπου GF/B της εταιρίας Whatman τα οποία αφού κατακρατήσουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά από το προς ανάλυση δείγμα, θερμαίνονται σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας 105 °C για διάρκεια μίας ώρας. Η διαφορά βάρους του φίλτρου πριν και μετά την διήθηση- ξήρανση μας δίνει την ποσότητα των ολικών αιωρούμενων στερεών του δείγματος.^[16]

4.5. Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Η μέτρηση του COD χρησιμοποιείται συχνά για την μέτρηση των ρύπων σε απόβλητα και φυσικά νερά. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται ως το ποσό ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού που αντιδρά με το δείγμα υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η ποσότητα του οξειδωτικού που καταναλώθηκε εκφράζεται σε όρους ισοδύναμου οξυγόνου. Λόγω των μοναδικών χημικών ιδιοτήτων του, το διχρωμικό ιόν ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) είναι το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται και ανάγεται σε χρωμικό ιόν (Cr^{3+}) σε αυτούς τους ελέγχους. Τα οργανικά αλλά και τα ανόργανα συστατικά του δείγματος υποβάλλονται σε οξείδωση, αλλά στις περισσότερες των περιπτώσεων το οργανικό περιεχόμενο υπερέχει και είναι αυτό για το οποίο υπάρχει μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Ο βαθμός οξείδωσης του δείγματος μπορεί να επηρεαστεί από την διάρκεια χώνευσης, την δραστικότητα του αντιδραστηρίου και την συγκέντρωση COD του δείγματος.

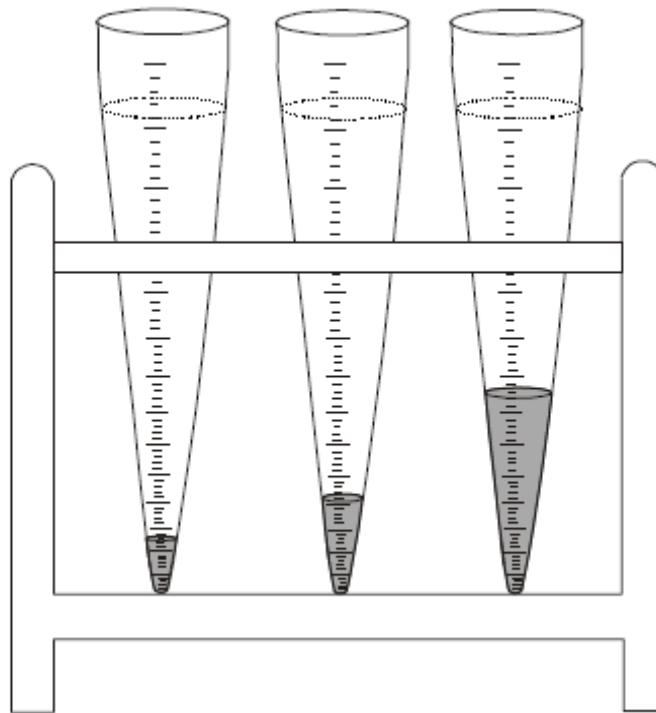
Επίσης, με τη συσχέτιση του COD και του BOD διαπιστώνεται η ύπαρξη τοξικών και δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών στα απόβλητα. Η μέτρηση του COD σε συνδυασμό με τη μέτρηση του BOD μπορεί να αποτελέσει ένδειξη για την ύπαρξη τοξικών συνθηκών και την παρουσία δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών στα απόβλητα. Ο λόγος COD/BOD_5 αποτελεί έναν δείκτη τοξικότητας του αποβλήτου. Όσο ο λόγος αυτός πλησιάζει στην μονάδα τόσο το απόβλητο είναι εύκολοβιοαποικοδομήσιμο και επομένως ενδείκνυται μία βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου (ήπια οξείδωση), ενώ όσο ο λόγος απομακρύνεται από τη μονάδα τόσο το απόβλητο γίνεται και πιο δύσκολο σε μία βιολογική επεξεργασία. Στη περίπτωση αυτή πιθανώς μία χημική οξείδωση (ισχυρά οξείδωση), σαν μέθοδος προεπεξεργασίας του αποβλήτου, μπορεί να βελτιώσει τον λόγο αυτόν.

Συγκεκριμένα, 2 ml από το προς ανάλυση δείγμα τοποθετούνται σε γυάλινο φιαλίδιο το οποίο περιέχει διχρωμικά ιόντα,θειικό οξύ 86% και θειικό υδράργυρο (Digestion solution for COD 0-1500 ppm ή 0-150 ppm της εταιρίας HACH). Ακολούθως τοποθετούνται 2 ml απιονισμένου νερού σε ένα άλλο φιαλίδιο με το ίδιο αντιδραστήριο (τυφλό δείγμα). Μετά από ανάδευση, τα φιαλίδια τοποθετούνται σε ένα αντιδραστήρα σταθερής θερμοκρασίας (150 °C) για 2 ώρες (COD reactor της εταιρίας HACH). Τα δείγματα, αφού φτάσουν την θερμοκρασία περιβάλλοντος,

αναλύονται στο φασματοφωτόμετρο *Spectrophotometer DR/2010* της εταιρίας HACH και λαμβάνεται από αυτό απευθείας η τιμή COD του δείγματος σε μονάδες mg/l.

4.6. Μέτρηση παραγόμενου όγκου λάσπης από την κροκίδωση- συσσωμάτωση

Η μέτρηση των καθιζανόντων στερεών γίνεται με τον κώνο imhoff (σχήμα 4.1) που είναι ένα γυάλινο δοχείο κωνικού σχήματος που φέρει διαβαθμίσεις όγκου στα τοιχώματά του. Στον κώνο imhoff παραμένει όγκος αποβλήτων ενός λίτρου για μισή ώρα κάτω από συνθήκες ηρεμίας. Το προς μέτρηση δείγμα πρέπει να έχει περίπου τη θερμοκρασία του δωματίου και να βρίσκεται μακριά από την άμεση επίδραση του ηλιακού φωτός. Η μέτρηση εκφράζεται σε ml λάσπης ανά l αποβλήτου τα οποία κατόπιν μπορούν να αναχθούν σε mg/l μετρώντας τα αιωρούμενα στερεά του υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού και αφαιρώντας τα από τα ολικά αιωρούμενα στερεά του αποβλήτου.



Σχήμα 4.1. Κώνοι imhoff χρησιμοποιούμενοι για τη μέτρηση των καθιζήσιμων στερεών

4.7. Μέτρηση ολικού αζώτου

Το άζωτο είναι ένα από τα βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα αστικά απόβλητα στις παρακάτω μορφές:

- a. Οργανικό άζωτο (πρωτεΐνες, ουρία και αμινοξέα)
- b. Αμμωνιακό άζωτο (αμμωνιακά άλατα ή αμμωνία)

Ως προϊόν οξείδωσης των προηγούμενων μορφών το άζωτο μπορεί να υπάρχει ως νιτρικά και νιτρώδη.

Οι κύριες μετατροπές που υφίσταται οι παραπάνω μορφές αζώτου κατά τη διοχέτευσή τους σε κάποιο υδάτινο φορέα είναι οι παρακάτω:

- a. Μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό από αερόβια ή αναερόβια βακτηρίδια.
- b. Οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη από ειδικά αερόβια – νιτροποιητικά βακτηρίδια (*Nitrosomonas*)
- c. Περαιτέρω οξείδωση των νιτρώδων σε νιτρικά από ειδικά αερόβια – νιτροποιητικά βακτηρίδια (*Nitrobacter*)
- d. Αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη και τελικά σε αέριο άζωτο από αερόβια – αναερόβια βακτηρίδια. Η αναγωγή γίνεται κυρίως σε αέριο άζωτο σε αναερόβιες συνθήκες και σε μικρό ποσοστό σε αμμωνία.

Οι μετατροπές (b) και (c) αποτελούν τη νιτροποίηση και η (d) την απονιτροποίηση^[22]

Η παρουσία αμμωνίας και νιτρικών στα ύδατα αποτελεί ένδειξη ρύπανσης των υδάτων από γεωργικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας υποδηλώνει πρόσφατη ρύπανση ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών που αποτελούν και το τελικό προϊόν της οξείδωσης της αμμωνίας και γενικά των αζωτούχων ενώσεων, υποδηλώνει ρύπανση μεγαλύτερης διάρκειας.

Η αμμωνία με τη μορφή NH_4^+ , NH_4OH και NH_3 , βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα επιφανειακά ύδατα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα αστικά λύματα και σε απόβλητα συγκεκριμένων βιομηχανικών κλάδων (ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης της ουρίας και της αποδόμησης αζωτούχων ενώσεων).

Τα νιτρώδη προέρχονται από την αναγωγή των νιτρικών και είναι ενώσεις ασταθείς και βραχύβιες. Βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά ύδατα και η συγκέντρωσή τους συνεχώς μειώνεται λόγω οξειδωσής τους προς νιτρικά. Επίσης απαντώνται στα νερά ψύξης βιομηχανικών μονάδων, όπου προστίθενται ως αντιδιαβρωτικό μέσο, σε απόβλητα συγκεκριμένων βιομηχανικών κλάδων και στα αστικά λύματα. Θεωρούνται επικίνδυνα για τους οργανισμούς δεδομένου ότι σε όξινο περιβάλλον, αντιδρούν με τις δευτεροταγείς αμίνες σχηματίζοντας νιτροζαμίνες που είναι δυνητικά καρκινογόνες.

Τα νιτρικά αποτελούν την ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα των ενώσεων του αζώτου, είναι θερμοδυναμικώς σταθερά και οι μεταβολές της συγκέντρωσής τους στα ύδατα οφείλονται κυρίως σε βιοχημικές δράσεις. Η συγκέντρωσή τους στα φυσικά ύδατα είναι πολύ μικρή, ενώ σε ορισμένα υπόγεια ύδατα εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις. Όταν το νερό που προορίζεται για πόσιμο περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και υπόκειται σε καθαρισμό με ενεργό άνθρακα, τότε είναι δυνατό να παρατηρηθεί αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη που όπως αναφέρθηκε είναι επικίνδυνα για την υγεία. Επίσης, ανάγονται στον οργανισμό σε νιτρώδη και στη συνέχεια απορροφώνται από το αίμα και οξειδώνουν το σίδηρο της αιμογλοβίνης. Αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρικών στα ύδατα παρουσιάζουν τον κίνδυνο πρόκλησης στα βρέφη της νόσου της κυάνωσης, ενώ στο όξινο περιβάλλον του στομάχου των οργανισμών ενδέχεται να μετατραπούν όπως και τα νιτρώδη, σε νιτροζαμίνες που είναι δυνητικά καρκινογόνες ουσίες.^[21]

Από άποψη επίδρασης στο περιβάλλον, η διοχέτευση αποβλήτων που περιέχουν αμμωνιακό άζωτο σε ένα υδάτινο φορέα δημιουργεί απαίτηση οξυγόνου για την οξειδωσή σε νιτρώδη και νιτρικά. Επίσης η αμμωνία είναι τοξική για τα ψάρια, ενώ τα νιτρικά χρησιμοποιούνται από τα φύκια και διάφορα υδρόβια φυτά του φορέα για την ανάπτυξή τους. Έτσι μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου σε υδάτινους φορείς, σε συνδυασμό με την παρουσία φωσφόρου, μπορεί να οδηγήσουν σε κατάσταση που ευνοεί την υπερβολική ανάπτυξη των φυκιών και των διαφόρων υδρόβιων φυτών (ευτροφισμός) με αποτέλεσμα την έμφραξη του φορέα (π.χ. ποταμός), την εμφάνιση επιπλεόντων, την αύξηση της θολότητας, την αδυναμία χρήσης του νερού για ύδρευση, τη συσσώρευση φυκιών στις ακτές, τη δημιουργία αισθητικών προβλημάτων κλπ.^[22]

Για τη μέτρηση του ολικού αζώτου, τα δείγματα αναλύθηκαν σύμφωνα με τη Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater μέθοδο 10072 (*Nitrogen, Total, HR, Test 'N Tube 10 to 150 mg/l*).

Κεφάλαιο 5

Πειραματικά Αποτελέσματα

5.1. Αποτελέσματα Πειραμάτων Κροκίδωσης

Στην εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών αποβλήτων του Δήμου Αρμένων, η παροχή των αποβλήτων ανέρχεται στα $25 \text{ m}^3/\text{h}$ ενώ η κατανάλωση κροκιδωτικών είναι:

- 100 ml PAC ανά 25sec
- 630 ml FLOCAN 23 ανά 30 sec

Κατ' αντιστοιχία, σε εργαστηριακή κλίμακα, η αναλογία κροκιδωτικών είναι:

Παροχή αποβλήτου: $25 \text{ m}^3/\text{h} \rightarrow 0,42 \text{ m}^3/\text{min} = 420 \text{ lt/min}$

Παροχή PAC: 100 ml PAC στα 25sec $\rightarrow$ 240 ml στο 1 min

Παροχή Flocan: 630 ml flocan στα 30 sec $\rightarrow$ 1260 ml flocan στο 1 min

Οπότε στα 420 lt αποβλήτου προστίθενται: 240 ml PAC και 1260 ml flocan $\rightarrow$

Στα 0,5 lt αποβλήτου προστίθενται 0,29 ml PAC και 1,5 ml flocan

Στη συνέχεια εξετάζεται η επίδραση των κροκιδωτικών στα χαρακτηριστικά των δειγμάτων αστικών αποβλήτων που ελήφθησαν. Στόχος των πειραμάτων είναι η εύρεση του βέλτιστου κροκιδωτικού και της βέλτιστης δόσης του καθώς η κατανάλωση των κροκιδωτικών ουσιών χαρακτηρίζεται εξαιρετική υψηλή. Ο όρος «βέλτιστο» κροκιδωτικό αναφέρεται στο κροκιδωτικό εκείνο, το οποίο με την προσθήκη του στο δείγμα των λυμάτων προκαλεί τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις στις τιμές των περισσότερων παραμέτρων.

Η κροκίδωση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή jar test. Χρησιμοποιήθηκαν ένας συνδυασμός ανόργανων κροκιδωτικών ενώσεων (PAC - *PolyAcrylic Chloride*, υδατικό διάλυμα AlCl_3 συγκέντρωσης 14% w/v Al^{3+}) και οργανικών ενώσεων (οργανικών, ανιονικός πολυηλεκτρολύτης – FLOCAN 23).

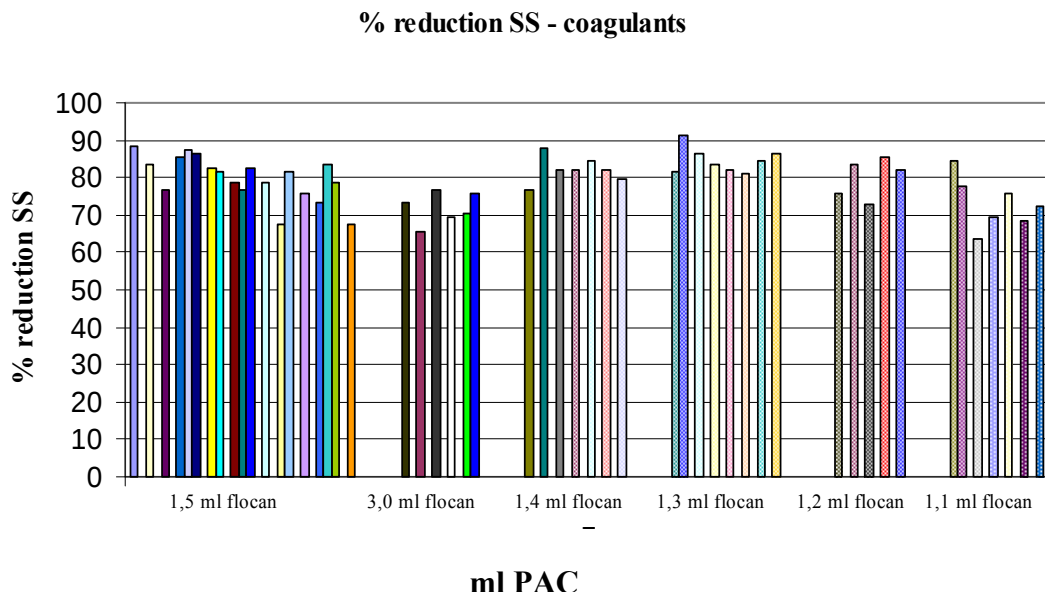
Οι τιμές των παραμέτρων που μετρήθηκαν απεικονίζονται στα σχήματα που ακολουθούν, ενώ παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα. Σημειώνεται επίσης ότι οι απομακρύνσεις των χαρακτηριστικών του δείγματος, υπολογίζονται αναφορικά με τις τιμές των χαρακτηριστικών πριν από την προσθήκη των κροκιδωτικών ουσιών.

Στα γραφήματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα όσο αφορά τη μείωση των COD και SS καθώς και το ποσοστό της παραγόμενης λάσπης επί του συνολικού όγκου.

5.1.1. Αιωρούμενα στερεά (*Suspended Solids - SS*)

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται η μεταβολή των αιωρούμενων στερεών (SS) στα πειράματα κροκίδωσης που χρησιμοποιήθηκε PAC (*Polyaluminium Chloride*) ως ανόργανος πολυηλεκτρολύτης.

Σχήμα 5.1. Μεταβολή των αιωρούμενων στερεών στα πειράματα κροκίδωσης με χρήση PAC ως ανόργανου πολυηλεκτρολύτη



Στο παραπάνω σχήμα, κάθε στήλη αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη ποσότητα PAC ενώ κάθε ομάδα στηλών αντιπροσωπεύει τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τη χρήση συγκεκριμένης ποσότητας FLOCAN 23 (οργανικού πολυηλεκτρολύτη). Το ίδιο ισχύει και για όλα τα σχήματα που ακολουθούν.

Με τη διεργασία της κροκίδωσης, επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών. Ιδιαίτερα, σε μεγάλες δόσεις κροκιδωτικού FLOCAN 23 (1,3 - 1,5 ml) και χρήση οποιαδήποτε ποσότητας PAC (σε εύρος 0,12 – 0,29 ml), η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (SS) αναφορικά με τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα πριν από την επεξεργασία με τα κροκιδωτικά μέσα, κυμαίνεται μεταξύ 75 – 90 %. Όπως γίνεται αντιληπτό, με όλες τις ποσότητες οργανικού πολυηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκαν (FLOCAN 23), επιτυγχάνονται σημαντικές απομακρύνσεις SS (πάνω από 65%).

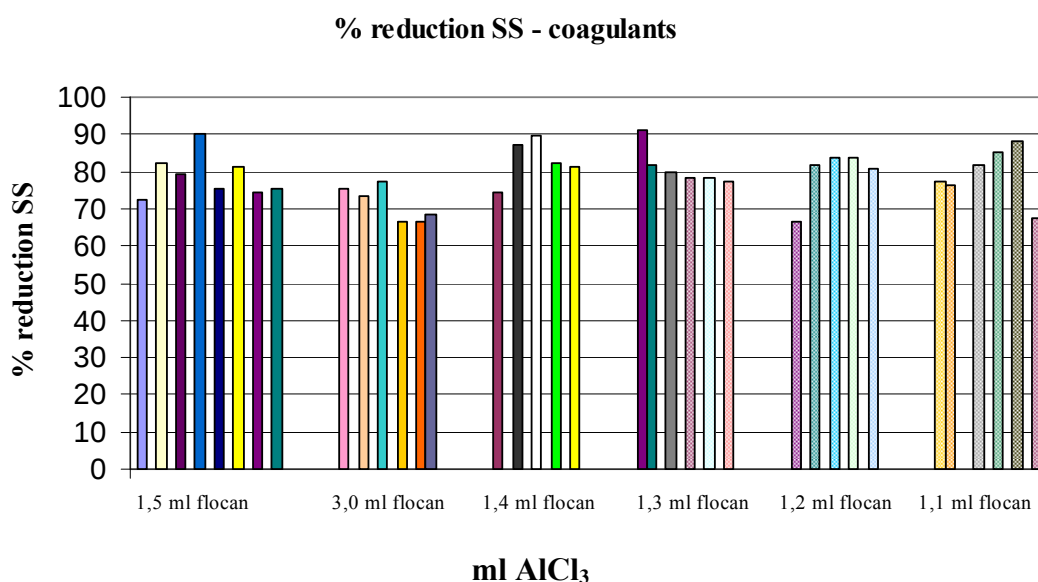
Από το παραπάνω γράφημα, παρατηρείται ότι οι καλύτερες απομακρύνσεις SS (81 – 91%) εμφανίζονται με χρήση 1,3 ml οργανικού πολυηλεκτρολύτη και

οποιαδήποτε ποσότητας PAC (σε εύρος 0,12 – 0,24 ml), ενώ η χρήση μικρής ποσότητας οργανικού πολυηλεκτρολύτη (1,1 ml) δεν είναι τόσο αποτελεσματική στην μέση απομάκρυνση των SS (μόλις περίπου 70%).

Ως βέλτιστη δόση των κροκιδωτικών, με τα οποία επιτυγχάνονται οι σημαντικότερες απομακρύνσεις των SS, χαρακτηρίζεται η δόση 1,3 ml flocan και 0,24 ml PAC στα 500 ml αποβλήτου, όπου επιτυγχάνεται σε αυτή την αναλογία μέση απομάκρυνση SS περίπου 86%.

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται η μεταβολή των αιωρούμενων στερεών (SS) στα πειράματα κροκίδωσης όπου χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα $AlCl_3$ 14% w/v ως ανόργανος πολυηλεκτρολύτης.

Σχήμα 5.2. Μεταβολή των αιωρούμενων στερεών στα πειράματα κροκίδωσης με χρήση υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v ως ανόργανου πολυηλεκτρολύτη



Από το παραπάνω γράφημα παρατηρείται ότι και με τη χρήση υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v σημειώνονται σημαντικές απομακρύνσεις SS για όλες τις ποσότητες οργανικού πολυηλεκτρολύτη FLOCAN 23, αλλά η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (SS) αναφορικά με τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα πριν από την επεξεργασία με τα κροκιδωτικά μέσα, κυμαίνεται μεταξύ 65 – 85 %.

Από το παραπάνω γράφημα, παρατηρείται ότι οι καλύτερες απομακρύνσεις SS (80 – 90%) εμφανίζονται με χρήση 1,4 ml οργανικού πολυηλεκτρολύτη και οποιαδήποτε ποσότητας υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v (σε εύρος 0,10 – 0,24 ml), ενώ η χρήση μικρής ποσότητας ανόργανου πολυηλεκτρολύτη (0,10 – 0,18 ml σε

1000ml αποβλήτου) σε συνδυασμό με τη χρήση μεγάλης δόσης κροκιδωτικού FLOCAN 23 (1,5 ml σε 1000ml αποβλήτου) δεν είναι τόσο αποτελεσματική στην μέση απομάκρυνση των SS (μόλις περίπου 70%).

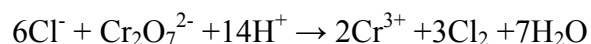
Ως βέλτιστη δόση των κροκιδωτικών, με τα οποία επιτυγχάνονται οι σημαντικότερες απομακρύνσεις των SS, χαρακτηρίζεται η δόση 1,4 ml flocan και 0,18 ml υδατικού διαλύματος AlCl_3 14% w/v στα 500 ml αποβλήτου, όπου επιτυγχάνεται σε αυτή την αναλογία μέση απομάκρυνση SS περίπου 90%.

5.1.2. Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο αποτελεί μία παράμετρο ιδιαίτερα χρήσιμη για τον έλεγχο της απόδοσης της διεργασίας της κροκίδωσης.

Οι τιμές του COD του δείγματος μετά την επεξεργασία του με τα κροκιδωτικά και όλες τις δόσεις που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα 5.3. και 5.4.

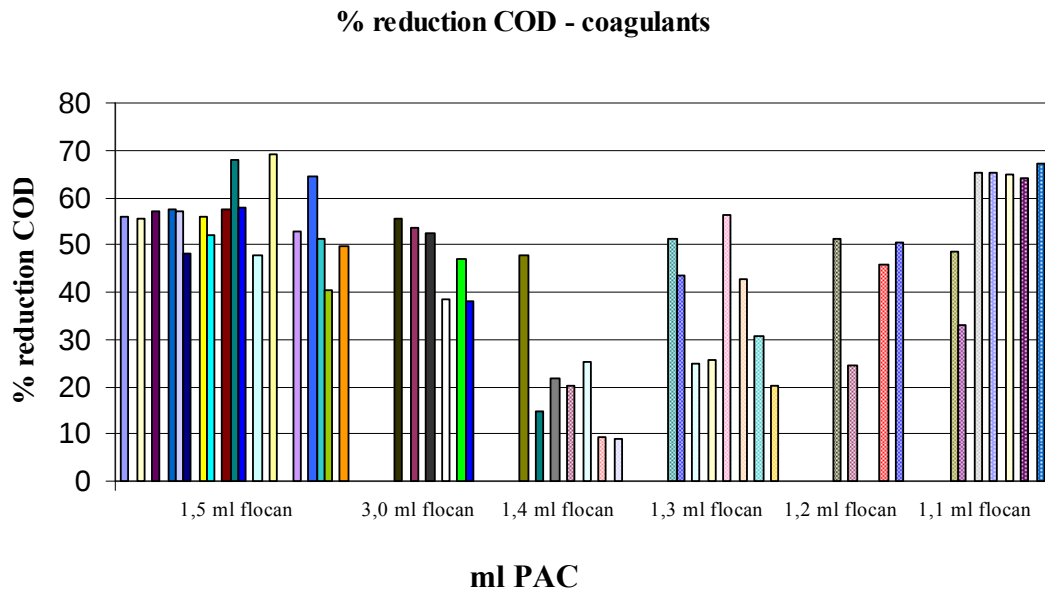
Πρέπει να σημειωθεί ότι παρουσιάστηκαν σε κάποια επεξεργασμένα δείγματα οι τιμές του COD τους να εμφανίζεται πολύ πιο πάνω από την αρχική τιμή COD του αποβλήτου. Αυτές οι τιμές δεν συμπεριλήφθησαν στις γραφικές παραστάσεις για το λόγο ότι η αύξηση αυτή του COD δεν οφείλεται στο εν γένει σύστημα άλλα στη μέθοδο μέτρησης του COD με τη χρήση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, εμφανίζονται όμως στο παράρτημα. Τα φυαλίδια που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του COD περιέχουν θειικό υδράργυρο ο οποίος δεσμεύει τα χλωρίδια (Cl^-) σε συγκεντρώσεις έως 0,2%. Οπότε σε συγκεντρώσεις χλωριδίων μεγαλύτερες του 0,2% πραγματοποιείται μία επιπλέον αντίδραση των χλωριδίων με το διχρωμικό κάλιο, η οποία είναι η εξής:^[20]



Για το λόγο αυτό εμφανίζεται το COD ορισμένων επεξεργασμένων δειγμάτων να είναι πολύ πιο πάνω από την αρχική τιμή COD του αποβλήτου.

Από το παρακάτω γράφημα παρατηρείται ότι δεν παρουσιάζονται γενικώς αξιόλογες ελαττώσεις του COD. Η μείωση του COD κυμαίνεται γενικά από 20 έως 65 % για όλες τις ποσότητες οργανικού πολυηλεκτρολύτη FLOCAN 23 και για οποιαδήποτε ποσότητα PAC (σε εύρος 0,10 – 0,29 ml).

Σχήμα 5.3. Μεταβολή του COD στα πειράματα κροκίδωσης με χρήση PAC ως ανόργανου πολυηλεκτρολύτη

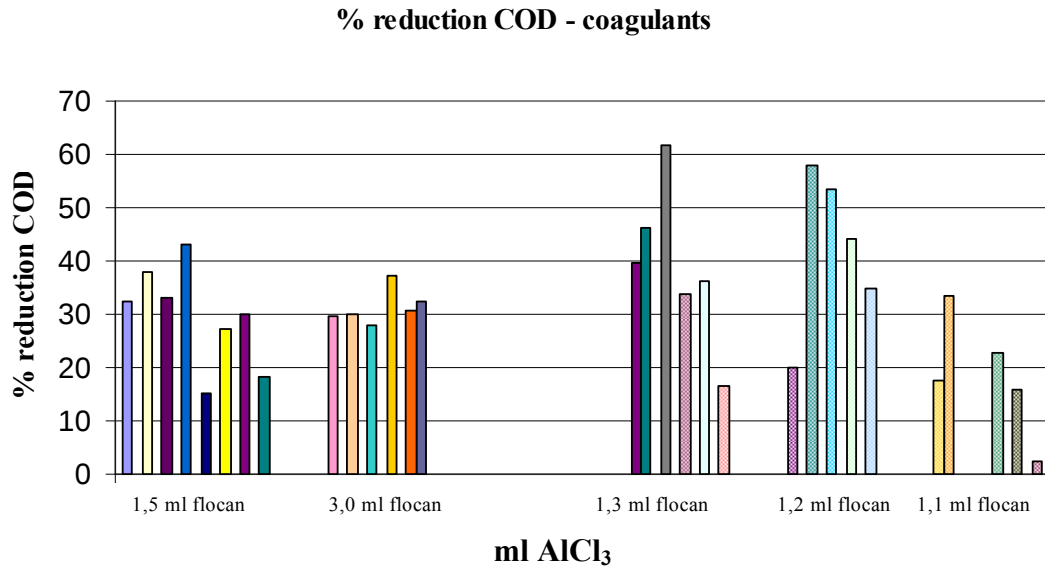


Η μεγαλύτερη μείωση του COD στο επεξεργασμένο απόβλητο εμφανίζεται με χρήση μικρής ποσότητας οργανικού πολυηλεκτρολύτη (1,1 ml FLOCAN 23) και οποιαδήποτε ποσότητας PAC (σε εύρος 0,14 – 0,24 ml), ενώ η χρήση 1,4 ml οργανικού πολυηλεκτρολύτη δεν είναι καθόλου αποτελεσματική όσο αφορά τη μέση ελάττωση του COD (μόλις περίπου 20%).

Ως βέλτιστη δόση των κροκιδωτικών, με τα οποία επιτυγχάνονται οι σημαντικότερες ελαττώσεις του COD, χαρακτηρίζεται η δόση 1,1 ml FLOCAN 23 και 0,14 ml PAC στα 500 ml αποβλήτου, όπου επιτυγχάνεται σε αυτή την αναλογία ελάττωση του COD περίπου 67%.

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται η ελάττωση του COD του επεξεργασμένου αποβλήτου στα πειράματα κροκίδωσης όπου χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα AlCl_3 14% w/v ως ανόργανος πολυηλεκτρολύτης. Σημειώνεται ότι κατά την προσθήκη 1,4 ml οργανικού πολυηλεκτρολύτη στο αρχικό λύμα, το COD του επεξεργασμένου αποβλήτου εμφανίστηκε μεγαλύτερο από αυτό του αρχικού και οι τιμές αυτές δεν συμπεριλήφθησαν στην παρακάτω γραφική παράσταση.

Σχήμα 5.3. Μεταβολή του COD στα πειράματα κροκιδώσης με χρήση υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v ως ανόργανου πολυηλεκτρολύτη.



Όπως γίνεται φανερό, ούτε με την χρήση υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v παρουσιάζονται σημαντικές ελαττώσεις του COD. Η μείωση του COD κυμαίνεται γενικά από 15 έως 50 % για όλες τις ποσότητες οργανικού πολυηλεκτρολύτη FLOCAN 23 και για οποιαδήποτε ποσότητα υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v (σε εύρος 0,10 – 0,24 ml).

Η μεγαλύτερη μείωση του COD στο επεξεργασμένο απόβλητο εμφανίζεται με χρήση μικρής ποσότητας οργανικού πολυηλεκτρολύτη (1,2 ml FLOCAN 23) και οποιαδήποτε ποσότητας υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v (σε εύρος 0,10 – 0,22 ml), ενώ η χρήση μικρότερης ποσότητας οργανικού πολυηλεκτρολύτη (1,1 ml) δεν είναι καθόλου αποτελεσματική όσο αφορά τη μέση ελάττωση του COD (μόλις περίπου 20%).

Ως βέλτιστη δόση των κροκιδωτικών, που φέρουν τα καλύτερα αποτελέσματα στη μείωση του COD, χαρακτηρίζεται η δόση 1,2 ml FLOCAN 23 και 0,22 ml υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v στα 500 ml αποβλήτου, όπου επιτυγχάνεται σε αυτή την αναλογία ελάττωση του COD περίπου 58 %.

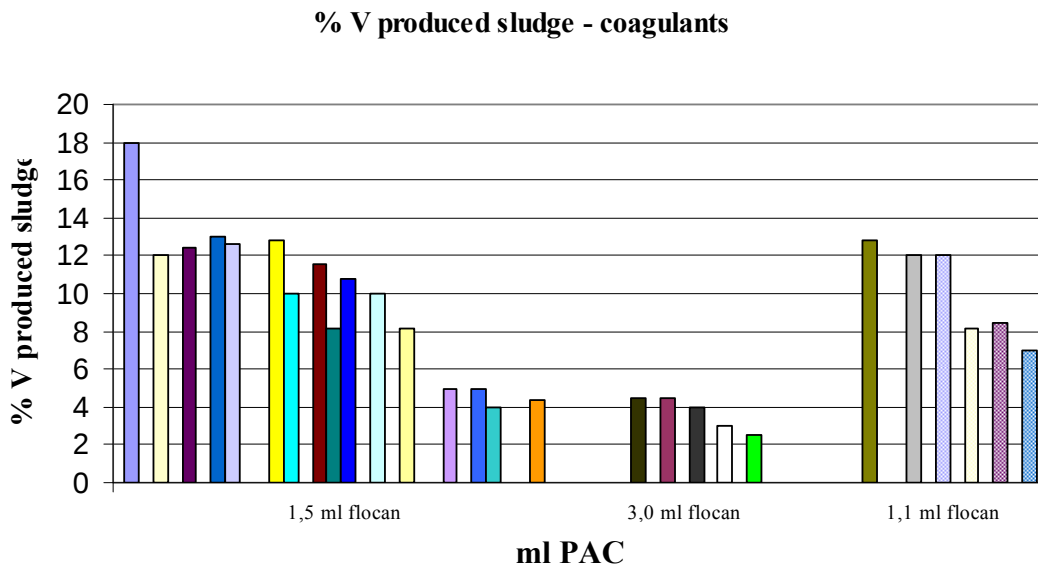
5.1.3. Όγκος παραγόμενης ιλύος (%)

Ο όγκος της παραγόμενης ιλύος προκύπτει από το λόγο του όγκου της ιλύος που μετρήθηκε κατά την παραμονή του επεξεργασμένου αποβλήτου σε κώνο Imhoff δια του όγκου του αποβλήτου.

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη του ανόργανου πολυηλεκτρολύτη πρώτα στο, υπό επεξεργασία, λύμα (είτε PAC είτε υδατικού διαλύματος $AlCl_3$ 14% w/v) και στη συνέχεια του οργανικού πολυηλεκτρολύτη, δε σχηματίζεται αξιοσημείωτη ποσότητα ιλύος στο επεξεργασμένο δείγμα παρά μεγάλοι θρόμβοι οι οποίοι απομακρύνονται εύκολα από το δείγμα. Με την προσθήκη πρώτα του ανόργανου πολυηλεκτρολύτη, επέρχεται η μέγιστη δυνατή αποσταθεροποίηση της διασποράς. Για το λόγο αυτό η πειραματική διαδικασία συνεχίστηκε με την προσθήκη στο αρχικό λύμα πρώτα του ανόργανου πολυηλεκτρολύτη και έπειτα του οργανικού.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το γράφημα της παραγόμενης (%) ιλύος συναρτήσει των κροκιδωτικών και όλες τις δόσεις που εξετάστηκαν.

Σχήμα 5.4. Παραγωγή (%) ιλύος στα πειράματα κροκίδωσης με χρήση PAC ως ανόργανου πολυηλεκτρολύτη.



Από το παραπάνω γράφημα, γίνεται αντιληπτό ότι με την ελάττωση της ποσότητας του ανόργανου πολυηλεκτρολύτη (PAC) παρουσιάζεται ελάττωση της

ποσότητας της παραγόμενης ιλύος καθώς επίσης και ότι με την αύξηση της ποσότητας του οργανικού πολυηλεκτρολύτη ουσιαστικά αυξάνεται και η ποσότητα % της παραγόμενης ιλύος.

5.2. Επιλογή κατάλληλης ποσότητας κροκιδωτικών.

Θεωρώντας την περισσότερο «κρίσιμη» παράμετρο για την επιλογή της κατάλληλης ποσότητας κροκιδωτικών τα αιωρούμενα στερεά (SS) επιλέγεται μία μήτρα με τις πειραματικές μετρήσεις οι οποίες έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων (απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων > 85%). Η μήτρα των πειραματικών δεδομένων παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 5.1.)

Πίνακας 5.1. Μήτρα πειραματικών δεδομένων όπου παρουσιάστηκε απομάκρυνση SS άνω των 85%.

Ποσότητες κροκιδωτικών		SS>85%		
ml FLOCAN 23	ml PAC/AlCl ₃	% reduction SS	% reduction COD	V % produced sludge
1,5	0,29 ml PAC	88,2	56,0	18
1,5	0,24 ml PAC	85,3	57,3	13
		87,3	57,0	12,6
		86,3	48,0	0
1,4	0,22 ml PAC	88,0	14,8	0
1,3	0,24 ml PAC	85,8	51,1	0,13
			43,4	0
1,3	0,22 ml PAC	86,4	24,9	0
1,3	0,12 ml PAC	86,4	20,0	0
1,2	0,16 ml PAC	85,5	45,8	0
1,5	0,18 ml AlCl ₃	90,2	43,1	0
1,4	0,22 ml AlCl ₃	87,2	-	0
1,4	0,20 ml AlCl ₃	89,7	-	0
1,3	0,24 ml AlCl ₃	91,2	39,7	0
1,1	0,18 ml AlCl ₃	85,5	22,9	0
1,1	0,14 ml AlCl ₃	88,2	15,9	0

Στη συνέχεια, από την παραπάνω μήτρα πειραματικών δεδομένων δημιουργούμε μία επιπλέον μήτρα με κριτήριο την ελάττωση του COD. Οπότε, η νέα μήτρα πειραματικών δεδομένων θα αποτελείται από δόσεις κροκιδωτικών που προκαλούν και σημαντικές ελαττώσεις του COD. Θεωρείται «κρίσιμη» τιμή της % ελάττωσης του COD για τη νέα μήτρα το 50%. (% critical reduction COD = 0,50)

Οπότε, η νέα μήτρα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.2)

Πίνακας 5.2. Μήτρα πειραματικών δεδομένων όπου παρουσιάστηκε τόσο απομάκρυνση SS άνω των 85% όσο και ελάττωση του COD άνω του 50%.

Ποσότητες κροκιδωτικών		SS>85%		
ml FLOCAN 23	ml PAC/ AlCl_3	% reduction SS	% reduction COD	V % produced sludge
1,5	0,29 ml PAC	88,2	56,0	18
1,5	0,24 ml PAC	85,3 87,3	57,3 57,0	13 12,6

Εξετάζοντας λοιπόν τη μεταβολή όλων των παραμέτρων για όλες τις δόσεις κροκιδωτικών, θεωρούμε ως «βέλτιστη δόση» κροκιδωτικού την προσθήκη 1,5 ml FLOCAN 23 και 0,24 ml PAC σε 500 ml αποβλήτου. Με την προσθήκη αυτών των ποσοτήτων κροκιδωτικών, επιτυγχάνεται ένα σημαντικά μεγάλο ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης των παραμέτρων, με ικανοποιητικές τιμές για την περαιτέρω επεξεργασία του λύματος στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης επεξεργασίας των αστικών λυμάτων. Επιπλέον, με εφαρμογή μεγαλύτερης δόσης, δεν πραγματοποιούνται σημαντικά μεγαλύτερες μειώσεις, τόσο όσο να συμφέρει οικονομικά η χρησιμοποίησή του στη διεργασία της κροκίδωσης.

Στη συνέχεια, γίνεται η αναγωγή της «βέλτιστης δόσης» των κροκιδωτικών σε πραγματική κλίμακα.

Στα 500 ml αποβλήτου προστίθενται 1,5 ml FLOCAN 23 και 0,24 ml PAC.

Οπότε στα 420 lt αποβλήτου προστίθενται: 1260 ml FLOCAN 23 και 200 ml PAC

Η παροχή αποβλήτου ανέρχεται στα $25 \text{ m}^3/\text{h}$ ή $0,42 \text{ m}^3/\text{min} = 420 \text{ lt/min}$

Οπότε, η κατανάλωση κροκιδωτικών θα είναι:

- 1260 ml FLOCAN 23 ανά 60 sec → 630 ml FLOCAN 23 ανά 30 sec
- 200 ml PAC ανά 60 sec → 83 ml PAC ανά 25 sec

Συγκρίνοντας τη νέα «βέλτιστη δόση» των κροκιδωτικών παρατηρούμε ότι καταλήξαμε στην ίδια ποσότητα FLOCAN 23 (1,5 ml στα 500 ml αποβλήτου) αλλά προσδιορίστηκε μία νέα βέλτιστη δόση όσο αφορά το PAC, μικρότερη σε σχέση με την ποσότητα που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή (0,24 ml PAC στα 500 ml αποβλήτου σε σχέση με 0,29 ml PAC στα 500 ml αποβλήτου).

Συμπεράσματα

Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν η εύρεση του βέλτιστου κροκιδωτικού και της βέλτιστης δόσης του καθώς η κατανάλωση των κροκιδωτικών ουσιών στην εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Δήμου Αρμένων χαρακτηρίζεται εξαιρετική υψηλή.

Μελετήθηκε η συνδυασμένη χρήση οργανικού με ανόργανο κροκιδωτικό. Ως ανόργανο κροκιδωτικό χρησιμοποιήθηκε διάλυμα PAC καθώς και υδατικό διάλυμα AlCl_3 14% w/v. Από τη συνδυασμένη χρήση των κροκιδωτικών, προέκυψαν διαλύματα που στην πλειοψηφία τους είχαν απαλλαγή κατά ένα πολύ μεγάλο βαθμό τόσο από το οργανικό φορτίο, όσο και από τα ολικά αιωρούμενα στερεά που υπήρχαν στο ακατέργαστο απόβλητο.

Η χρήση υδατικού διαλύματος AlCl_3 14% w/v έγινε με σκοπό την αντικατάσταση του PAC για οικονομικούς λόγους καθώς το PAC είναι πυκνό διάλυμα περιεκτικότητας 14% w/v σε ιόντα Al^{3+} . Η χρήση του υδατικού διαλύματος AlCl_3 δεν κρίνεται ικανοποιητική καθώς οι τιμές των μετρούμενων ιδιοτήτων των κροκιδωμένων λυμάτων ήταν χειρότερες σε σχέση με αυτές που προέκυπταν με την χρήση PAC.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι η σειρά προσθήκης των κροκιδωτικών ουσιών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία ιλύος κατά την επεξεργασία των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη του ανόργανου πολυηλεκτρολύτη πρώτα στο, υπό επεξεργασία, λύμα (είτε PAC είτε υδατικού διαλύματος AlCl_3 14% w/v) και στη συνέχεια του οργανικού πολυηλεκτρολύτη, δε σχηματίζεται αξιοσημείωτη ποσότητα ιλύος στο επεξεργασμένο δείγμα παρά μεγάλοι θρόμβοι οι οποίοι απομακρύνονται εύκολα από το δείγμα.

Τέλος, έγινε μία προσπάθεια επιλογής της κατάλληλης ποσότητας κροκιδωτικών για την εύρεση του βέλτιστου κροκιδωτικού και της βέλτιστης δόσης του. Με τη δημιουργία κατάλληλης μήτρας πειραματικών δεδομένων και εξετάζοντας τη μεταβολή όλων των παραμέτρων για όλες τις δόσεις κροκιδωτικών, θεωρούμε ως «βέλτιστη δόση» κροκιδωτικού την προσθήκη 1,5 ml FLOCAN 23 και 0,24 ml PAC σε 500 ml αποβλήτου. Με την προσθήκη αυτών των ποσοτήτων κροκιδωτικών, επιτυγχάνεται ένα σημαντικά μεγάλο ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης των παραμέτρων, με ικανοποιητικές τιμές για την περαιτέρω επεξεργασία του λύματος

στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης επεξεργασίας των αστικών λυμάτων. Επιπλέον, με εφαρμογή μεγαλύτερης δόσης, δεν πραγματοποιούνται σημαντικά μεγαλύτερες μειώσεις, τόσο όσο να συμφέρει οικονομικά η χρησιμοποίησή του στη διεργασία της κροκίδωσης.

Συγκρίνοντας τη νέα «βέλτιστη δόση» των κροκιδωτικών παρατηρούμε ότι καταλήξαμε στην ίδια ποσότητα FLOCAN 23 (1,5 ml στα 500 ml αποβλήτου) αλλά προσδιορίστηκε μία νέα βέλτιστη δόση όσο αφορά το PAC, μικρότερη σε σχέση με την ποσότητα που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή (0,24 ml PAC στα 500 ml αποβλήτου σε σχέση με 0,29 ml PAC στα 500 ml αποβλήτου).

Βιβλιογραφία

1. Στάμου Α. Βογιατζής Ζ. *“Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων”*. Αθήνα : Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, 1994.
2. *“Υγρά Απόβλητα”* Μαρία Λοιζίδου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Αθήνα 2006
3. Metcalf and Eddy. **“Wastewater Engineering”** Third Edition 1991.
4. Ιωάννης Πούλιος, *“Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης”*, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ.
5. Μαρκαντωνάτος Γ. *“Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων”* Δεύτερη Έκδοση, 1990.
6. Metcalf & Eddy, **“Wastewater Engineering, Treatment and Reuse”**, Fourth Edition, McGraw Hill, New York 2003, σελ. 478-490
7. Jiang J. Q. and Graham N.J.D. **“Pre – polymerized inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation-A review”** Water SA 24.3 (1998):237-244.
8. <http://kpe-kastor.kas.sch.gr>
9. Forsberg C. **“Which policies can stop large scale eutrophication?”** Water Science and Technology 37.3 (1998): 193 – 200.
10. Sala L and Mujeriego R. **“Cultural eutrophication control through ware use”** Water Science and Technology 43.1 (2001): 109-116.
11. Doyle J.D., Parsons S.A. **“Struvite formation, control and recovery”** Water Research 36 (2002): 3925 – 3940.
12. Thomas PR, Allen D. and McGregor DL. **“Evaluation of combined chemical and biological nutrient removal”** Water Science and Technology 34 (1996): 285 – 292.

13. Diamantopoulos E. and Vlachos C. **“Coagulation-filtration of a secondary effluent by means of pre-hydrolysed coagulants”** Water Science and Technology 33.10-11 (1996):193-201
14. Ratnaweera H.C., Ødegaard H. and Fettig J. **“Coagulation with prepolymerised aluminium salts and their influence on particle and phosphate removal”** Water Science and Technology 26 (1992):1229 – 1237
15. Hatton W. and Simpson A.M. **“Use of alternative aluminium based chemicals in coagulation with particular reference to phosphorous removal”** Environmental Technology Letters 6 (1985): 225-230
16. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th Edition, 2540D, 5210D, 5220
17. **“Συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων για μικρούς και απομονωμένους οικισμούς. Εφαρμογή στη Λέσβο”** Γεώργιος Τοσουνίδης
18. **“Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων, τόμος I και II”** Α. Αϊβαδίτης, Ξάνθη 2000.
19. **“Διαχωρισμός αποβλήτων ελαιοτριβείου με συνδυασμένη χρήση ανόργανων και οργανικών κροκιδωτικών και χαρακτηρισμός φάσεων”** Μεταπτυχιακή διατριβή, Γκίνος Ανδρέας, Χανιά 2005.
20. **“Electrochemical treatment of textile dyes and dye house effluents”** Efthalia Chatzisyneon, Nikolaos P. Xekoukoulotakis. Alberto Coz, Nicolas Kalogerakis, Dionissios Mantzavinos, Journal of Hazardous Materials, 14 March 2006.
21. **“Βελτιστοποίηση της κροκίδωσης εκροής αναερόβιου αντιδραστήρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων»** Μεταπτυχιακή διατριβή, Μεγάλου Κωνσταντίνα, Χανιά 2003.
22. **“Βιολογικός καθαρισμός αστικών αποβλήτων με παρατεταμένο αερισμό και βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών”**, Α. Στάμου, Αθήνα 1995.