

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ
ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ
ΟΡΥΚΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΚΡΙΑΔΑΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΜΑΡΙΑ ΛΟΪΖΙΔΟΥ**

ΑΘΗΝΑ 2013

Περίληψη

Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάζεται η χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) συνδυασμένων με φυσικές και/ή βιολογικές προσροφητικές ουσίες για την προ-επεξεργασία των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Ο στόχος ήταν να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, οργανικού φορτίου και χρώματος, σε όσο το δυνατόν χαμηλά επίπεδα, ώστε να προσεγγιστούν τα όρια διάθεσης στις δημοτικές αποχετεύσεις ή να καθίσταται δυνατή η βιολογική τους επεξεργασία χωρίς προβλήματα αναχαίτισης της βιομάζας. Με αυτόν τον τρόπο οι βιομηχανίες θα μπορούσαν να εγκαταστήσουν μεμβράνες υπερδιήθησης στους λειτουργικούς τους χώρους και να διαθέσουν τις απορροές τους στην αποχέτευση, χωρίς να υπάρχει ανάγκη πρόσθετης επεξεργασίας.

Χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα, προερχόμενα από μεταλλουργικές, χημικές και κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες, που εδρεύουν στην περιοχή Οινοφύτων – Σχηματαρίου (Νομός Βοιωτίας).

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, όπου βυθίστηκε μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης μείωσαν τη ποσότητα των βαρέων μετάλλων, αλλά η απόδοση ήταν μεταβαλλόμενη ανάλογα με τον τύπο του μετάλλου και τα αρχικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Η προσθήκη ενεργού ιλύος και/ή ορυκτών αυξάνει περαιτέρω την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων μέσω της διεργασίας της ρόφησης. Για παράδειγμα, η προσθήκη 10 g/l μπετονίτη στο M.2 αύξησε την απομάκρυνση του Pb από 59% σε 89% και του Cr από 78% σε 93%. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος ως προς της απομάκρυνση των μετάλλων είναι το pH, το οργανικό φορτίο, η παρουσία ορισμένων ανιόντων, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (SS) και η παρουσία άλλων ανταγωνιστικών κατιόντων.

Το σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης, με την προσθήκη ορυκτών, έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές απομακρύνσεις χρώματος και COD, ανάλογα με τα αρχικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου και τον τύπο του ορυκτού. Η υπερδιήθηση είχε ως αποτέλεσμα, η απομάκρυνση του COD να κυμαίνεται από 21% - 93%. Η προσθήκη του μπετονίτη, για παράδειγμα, είχε ως αποτέλεσμα, οι απομακρύνσεις του COD να κυμανθούν στο εύρος 87% - 93%. Η απομάκρυνση του χρώματος ποικίλει ανάλογα με τον κλάδο της βιομηχανίας, ωστόσο διαφορές παρατηρούνται και μέσα στον ίδιο τον κλάδο. Η υπερδιήθηση των αποβλήτων είχε ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις χρώματος, που φτάνουν το 92%. Η προσθήκη ορυκτών βελτιώνει το σύστημα, στην απομάκρυνση χρώματος από τα απόβλητα.

Σημαντική θεωρείται και η παράμετρος της έμφραξης των μεμβρανών. Τα ορυκτά συνέβαλαν στη μείωση της έμφραξης, ενώ η προσθήκη ενεργού ιλύος, στο σύστημα των μεμβρανών, έδρασε δυσμενώς, όσον αφορά την έμφραξη. Στην ΒΦ1, με την προσθήκη ενεργού ιλύος η έμφραξη αυξήθηκε από 50% (αποκλειστικά UF), σε 61%. Αντίθετα στην Χ1, με προσθήκη μπετονίτη, στο σύστημα, η έμφραξη μειώθηκε από 55% σε 38%. Υπήρξαν διακυμάνσεις στην αποδοτικότητα των συστημάτων, ως προς την μείωση της έμφραξης, ανάλογα με τον κλάδο, αλλά και με τα αρχικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων.

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης συνδυασμένες με κατάλληλες προσροφητικές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποδοτικά, ως ένα στάδιο προ-επεξεργασίας για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και του χρώματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη	2
Εισαγωγή	16
Στόχοι Ερευνητικής Εργασίας	17
Διάρθρωση Ερευνητικής Εργασίας.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο : Μεμβράνες Υπερδιήθησης	18
1.1 Η Τεχνολογία των Μεμβρανών	18
1.1.1 Συστήματα MBR	18
1.1.2 Κατηγορίες Συστημάτων MBR.....	19
1.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο Μεμβρανών	21
1.2.1 Αρχή Λειτουργίας Μεμβράνης.....	21
1.2.2 Κατηγορίες Μεμβρανών	22
1.2.2.1 Διεργασίες Μεμβρανών.....	22
1.2.2.2 Υλικά Κατασκευής Μεμβρανών.....	24
1.2.2.3 Μονάδες Μεμβρανών.....	24
1.2.3 Είδη Ροής.....	26
1.2.4 Έμφραξη και Συγκέντρωση Πόλωσης	27
1.3 Συστήματα MBR	29
1.3.1 Αρχές Λειτουργίας και Είδη Διατάξεων	29
1.3.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Συστημάτων MBR	30
1.3.3 Ποιοτική Σύγκριση MBR-EI.....	32
1.3.4 Έμφραξη	32
1.3.5 Καθαρισμός	33
1.3.6 Προεπεξεργασία	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο : Ορυκτά.....	36
2.1 Πυριτικά Ορυκτά	36
2.2 Μπετονίτης	36
2.2.1 Δομή.....	37
2.2.2 Ιδιότητες.....	37
2.2.3 Χρήσεις.....	37
2.3 Ζεόλιθος.....	37
2.3.1 Δομή.....	38
2.3.2 Ιδιότητες.....	38
2.3.3 Χρήσεις.....	39
2.3.4 Κλινοπτιλόλιθος.....	39

2.4	Βερμικουλίτης.....	39
2.4.1	Δομή.....	40
2.4.2	Ιδιότητες.....	40
2.4.3	Χρήσεις.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο : Βαρέα Μέταλλα		41
3.1	Εισαγωγή	41
3.2	Τοξική δράση βαρέων μετάλλων	42
3.3	Σωματιδιακά μέταλλα	42
3.4	Ψευδάργυρος.....	43
3.4.1	Φυσικές και χημικές ιδιότητες	43
3.4.2	Χρήσεις.....	43
3.4.3	Εκπομπές ψευδαργύρου στο περιβάλλον	43
3.4.4	Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον	44
3.4.4.1	Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό	44
3.4.4.2	Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό	45
3.4.5	Απομάκρυνση από το νερό	46
3.5	Χρώμιο	46
3.5.1	Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....	46
3.5.2	Χρήσεις.....	47
3.5.3	Ανθρωπογενείς πηγές.....	47
3.5.4	Συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον	47
3.5.5	Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις	48
3.6	Μόλυβδος	49
3.6.1	Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....	50
3.6.2	Χρήσεις.....	50
3.6.3	Ανθρωπογενείς πηγές.....	50
3.6.4	Συγκεντρώσεις μολύβδου στο περιβάλλον	50
3.6.5	Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις	51
3.7	Νικέλιο.....	53
3.7.1	Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....	53
3.7.2	Χρήσεις.....	53
3.7.3	Ανθρωπογενείς πηγές.....	53
3.7.4	Συγκεντρώσεις νικελίου στο περιβάλλον	54
3.7.5	Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις	55

3.8	Κάδμιο	56
3.8.1	Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....	56
3.8.2	Χρήσεις.....	56
3.8.3	Ανθρωπογενείς πηγές.....	56
3.8.4	Συγκεντρώσεις καδμίου στο περιβάλλον	57
3.8.5	Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις	57
3.9	Χαλκός	58
3.9.1	Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....	58
3.9.2	Χρήσεις.....	58
3.9.3	Ανθρωπογενείς πηγές.....	59
3.9.4	Συγκεντρώσεις χαλκού στο περιβάλλον	59
3.9.5	Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο : Επαναχρησιμοποίηση Υγρών Αποβλήτων		61
4.1	Εισαγωγή	61
4.2	Εναλλακτικές Δυνατότητες Αξιοποίησης των Υγρών Αποβλήτων	61
4.2.1	Αγροτική χρήση	61
4.2.2	Αστική χρήση	63
4.2.3	Βιομηχανική χρήση.....	64
4.2.4	Φόρτιση Υπόγειων Υδροφορέων.....	65
4.2.5	Χρήση λυμάτων για άμεση πόση	66
4.2.6	Όρια συγκεντρώσεων, των μετάλλων, στα επαναχρησιμοποιούμενα υγρά απόβλητα (ΕΡΑ)	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο : Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων		69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο : Πειραματικό Μέρος		82
6.1	Συνοπτική Περιγραφή	82
6.2	Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης.....	82
6.3	Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης.....	85
6.4	Δείγματα Βιομηχανικών Αποβλήτων	86
6.5	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	88
6.6	Προσοφητικές ουσίες.....	90
6.6.1	Χαρακτηριστικά των προσροφητικών ουσιών.....	91
6.7	Χαρακτηριστικά των Βιομηχανικών Αποβλήτων	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο : Επεξεργασία Πειραματικών Αποτελεσμάτων		93
7.1	Εισαγωγή	93
7.2	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Β.Φ.1	93
7.2.1	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.....	93

7.2.2	Απομάκρυνση Χρώματος	95
7.2.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	96
7.2.4	Επίδραση της προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών	97
7.3	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Β.Φ.2	99
7.3.1	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.....	99
7.3.2	Απομάκρυνση Χρώματος	101
7.3.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	102
7.3.4	Επίδραση της προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών	102
7.4	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Β.Φ.3	105
7.4.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	105
7.4.2	Απομάκρυνση Χρώματος	107
7.4.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	108
7.4.4	Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 109	
7.4.5	Βαφεία – Φινιριστήρια: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων	111
7.5	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Μ.1.....	112
7.5.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	112
7.5.2	Απομάκρυνση Χρώματος	114
7.5.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	115
7.5.4	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC	116
7.5.5	Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 117	
7.6	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Μ.2.....	119
7.6.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	119
7.6.2	Απομάκρυνση Χρώματος	121
7.6.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	122
7.6.4	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC	123
7.6.5	Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 123	
7.7	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Μ.3.....	125
7.7.1	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.....	125
7.7.2	Απομάκρυνση Χρώματος	127
7.7.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	127

7.7.4	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC	128
7.7.5	Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 128	
7.8	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Μ.4.....	130
7.8.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	130
7.8.2	Απομάκρυνση Χρώματος	132
7.8.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	133
7.8.4	Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 134	
7.9	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Μ.5.....	136
7.9.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	136
7.9.2	Απομάκρυνση Χρώματος	138
7.9.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	139
7.9.4	Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 139	
7.10	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Μ.6.....	141
7.10.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	141
7.10.2	Απομάκρυνση Χρώματος	143
7.10.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	144
7.10.4	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC	145
7.10.5	Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 145	
7.10.6	Μεταλλουργικές βιομηχανίες: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	147
7.11	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Χ.1	149
7.11.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	149
7.11.2	Απομάκρυνση Χρώματος	151
7.11.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	152
7.11.4	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC	152
7.11.5	Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών 153	
7.12	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Χ.2	155
7.12.1	Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων	155
7.12.2	Απομάκρυνση Χρώματος	157
7.12.3	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD	158
7.12.4	Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC	159

7.12.5	Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών	160
7.12.6	Χημικές βιομηχανίες: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων	161
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο : Συμπεράσματα		162
8.1	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	162
8.2	Απομάκρυνση οργανικής ύλης και χρώματος	164
8.3	Έμφραξη μεμβρανών.....	165
8.4	Εφαρμογή του συστήματος	167
8.5	Αξιολόγηση της Μεθόδου	167
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο : Βιβλιογραφία		169

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Διαφόρων Διεργασιών (Metcalf & Eddy, 2003).....	23
Πίνακας 1.2: Τυπικές Εφαρμογές των Διαφόρων Διεργασιών στα Λύματα (Metcalf & Eddy, 2003).....	24
Πίνακας 3.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης.....	42
Πίνακας 3.2: Προσροφητικές ικανότητες ορισμένων ορυκτών για το Zn.....	44
Πίνακας 3.3: Συνήθειες παρατηρούμενες συγκεντρώσεις χρωμίου (ppm) στο περιβάλλον.....	47
Πίνακας 3.4: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής χρωμίου.....	49
Πίνακας 3.5: Συνήθειες τιμές για τις συγκεντρώσεις (ppm) του Pb.....	51
Πίνακας 3.6: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής μολύβδου.....	52
Πίνακας 3.7: Συνήθειες παρατηρούμενες συγκεντρώσεις νικελίου (ppm) σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα (Bradl, 2005).....	55
Πίνακας 3.8: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής νικελίου.....	56
Πίνακας 3.9: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής χαλκού.....	60
Πίνακας 4.1: Προτεινόμενα όρια των παραμέτρων σε ανακτημένο νερό για άρδευση (EPA, 2012).....	68
Πίνακας 5.1: Ποσοστά των προσροφημένων μετάλλων στο βερμικουλίτη παρουσία υποκαταστατών (pH 5.5, ιονική ισχύς 1×10^{-2} M) (Malandrino et al., 2006).....	71
Πίνακας 5.2: Συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων σε λύματα από τη βιομηχανία φύλλων χαλκού και σε επεξεργασμένο νερό σε σχέση με το όριο που απαιτείται για επαναχρησιμοποίηση (Blöcher et al. 2003).....	74
Πίνακας 5.3: Σύγκριση των ποσοτήτων ιόντων Cu(II) που απορροφούνται ανά μονάδα ξηρού βάρους ενεργούς ιλύος και των αποδόσεων απομάκρυνσης Cu(II), στην ισορροπία, με και χωρίς την παρουσία του Pb(II), στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Yesim et al. 2003).....	75
Πίνακας 5.4: Σύγκριση των ποσοτήτων ιόντων Pb(II) που απορροφούνται ανά μονάδα ξηρού βάρους ενεργούς ιλύος και των αποδόσεων απομάκρυνσης Pb(II), στην ισορροπία, με και χωρίς την παρουσία του Cu(II), στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Yesim et al. 2003).....	75
Πίνακας 5.5: Σύγκριση της προσρόφησης τοξικών μεταλλικών ιόντων από μη επεξεργασμένο και επεξεργασμένο από οξύ προσροφητικού υλικού (Sousa et. al 2009).....	79
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης.....	85
Πίνακας 6.2: Αρχικά χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων.....	87
Πίνακας 6.3: Χημική Σύσταση (%) των ορυκτών και αρχικά χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος.....	91
Πίνακας 6.4: Χαρακτηριστικά των Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	92
Πίνακας 7.1: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα.....	95
Πίνακας 7.2: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (ψευδαργύρου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.1.....	95
Πίνακας 7.3: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.1 για 1hr.....	97
Πίνακας 7.4: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα....	100
Πίνακας 7.5: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (ψευδαργύρου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.2.....	101
Πίνακας 7.6: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.2 για 1hr.....	103
Πίνακας 7.7: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα....	106
Πίνακας 7.8: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.3.....	107

Πίνακας 7.9: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.3 για 1hr.....	109
Πίνακας 7.10: Ποσοστά απομακρύνσεων των Pb, Cu, Zn και Ni, για τα συστήματα:	111
Πίνακας 7.11: Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής των Pb, Cu, Zn και Ni, για το σύστημα: .	111
Πίνακας 7.12: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα ..	113
Πίνακας 7.13: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Fe(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II)) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.1.....	114
Πίνακας 7.14: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.1 για 1hr.	117
Πίνακας 7.15: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα ..	120
Πίνακας 7.16: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.2.	121
Πίνακας 7.17: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.2 για 1hr.	124
Πίνακας 7.18: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα εφαρμοζόμενα συστήματα	126
Πίνακας 7.19: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.3.	127
Πίνακας 7.20: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.3 για 1hr.	129
Πίνακας 7.21: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα ..	131
Πίνακας 7.22: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.4.	132
Πίνακας 7.23: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.4 για 1hr.	134
Πίνακας 7.24: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα ..	137
Πίνακας 7.25: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.5.	138
Πίνακας 7.26: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.5 για 1hr.	140
Πίνακας 7.27: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα ..	142
Πίνακας 7.28: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.6.	143
Πίνακας 7.29: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.6 για 1hr.	146
Πίνακας 7.30: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες για τα εφαρμοζόμενα συστήματα.	147
Πίνακας 7.31: Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής των Pb, Cu, Zn και Ni, για τις μεταλλουργικές βιομηχανίες.....	148
Πίνακας 7.32: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα ..	150
Πίνακας 7.33: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Χ.1.....	151
Πίνακας 7.34: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Χ.1 για 1hr.	153
Πίνακας 7.35: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα ..	156
Πίνακας 7.36: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Χ.2.....	157
Πίνακας 7.37: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Χ.2 για 1hr.	160
Πίνακας 7.38: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες για τα εφαρμοζόμενα συστήματα.	161

Πίνακας 7.39: Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής των Pb, Cu, Zn και Ni, για τις μεταλλουργικές βιομηχανίες.....	161
---	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 5.1: Ισόθερμες του συνθετικού ζεόλιθου P με Cu,Zn και Ni (ανταγωνιστικά ιόντα 500mg/l Mg ²⁺ και 500 mg/l Na ⁺) (Mavron et al. 2003)	70
Σχήμα 5.2: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του βερμικουλίτη στην απορρόφηση των Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn (Malandrino et al., 2006)	70
Σχήμα 5.3: Προσρόφηση των Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, και Zn στο βερμικουλίτη ως συνάρτηση του PH σε ιοντική ισχύ 0.01 M (a) και 0.1 M (b) (αρχική συγκέντρωση μετάλλου 1.0 ×10 ⁻⁴ M) (Malandrino et al., 2006)	72
Σχήμα 5.4: Επίδραση του COD στην διαλυτότητα του καδμίου (S. Stoveland, J.N. Lester 1980).....	76
Σχήμα 5.5: Επίδραση του COD στην διαλυτότητα του χαλκού (S. Stoveland, J.N. Lester 1980).....	76
Σχήμα 5.6: Επίδραση του COD στην διαλυτότητα του μολύβδου (S. Stoveland, J.N. Lester 1980).....	77
Σχήμα 5.7: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Ni και Zn απο ρητίνη ανταλλαγής ιόντων Dowex HCR S/S (αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100mg/l ,pH 4 και 6, δόση ρητίνης 0.2 και 0.3 g) (Alyüz, Veli 2009).....	77
Σχήμα 5.8: Επίδραση της δόσης της ρητίνης ανταλλαγής ιόντων στην απομάκρυνση του νικελίου και του ψευδαργύρου(αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100mg/l ,pH 4 και 6, χρόνος ανάδευσης 2h) (Alyüz, Veli 2009)	78
Σχήμα 5.9: Εκρόφηση των τοξικών μεταλλικών ιόντων με 2,0 mol L ⁻¹ HCl (Sousa et. al 2009)	80
Σχήμα 5.10: Ποσοστά απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων από υγρά απόβλητα και ο αριθμός των κύκλων που έχει χρησιμοποιηθεί το προσροφητικό υλικό (Sousa et. al 2009) ...	81
Σχήμα 6.1: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.....	84
Σχήμα 6.2: Λεπτομερής απεικόνιση της μονάδας μεμβρανών	85
Σχήμα 7.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II) από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.1.	94
Σχήμα 7.2: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Β.Φ.1 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης βιομάζας, ii) βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη	94
Σχήμα 7.3: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Β.Φ.1	96
Σχήμα 7.4: Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k ₀), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.1	98
Σχήμα 7.5: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II) από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.2.	99
Σχήμα 7.6: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Β.Φ.2 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη	100
Σχήμα 7.7: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος από το υγρό απόβλητο του Β.Φ.2 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες.....	101
Σχήμα 7.8: Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD στο υγρό αποβλήτου του Β.Φ.2	102
Σχήμα 7.9: Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k ₀), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.2.	104

Σχήμα 7.10: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II) από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.3.	105
Σχήμα 7.11: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Β.Φ.3 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης βιομάζας, ii) βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη	106
Σχήμα 7.12: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος από το υγρό απόβλητο του Β.Φ.3 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες	107
Σχήμα 7.13: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Β.Φ.3.....	108
Σχήμα 7.14: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k ₀), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.3.....	110
Σχήμα 7.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Μ.1	112
Σχήμα 7.16: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.1 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.	113
Σχήμα 7.17: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.1 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη	115
Σχήμα 7.18: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.1	116
Σχήμα 7.19: Ποσοστιαία μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Μ.1.	117
Σχήμα 7.20: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k ₀), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Μ.1.	118
Σχήμα 7.21: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Μ.2.....	119
Σχήμα 7.22: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.2 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.	120
Σχήμα 7.23: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.2 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη	121
Σχήμα 7.24: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.2	122
Σχήμα 7.25: Μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Μ.2.	123
Σχήμα 7.26: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k ₀), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Μ.2.	124
Σχήμα 7.27: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Μ.3.....	125
Σχήμα 7.28: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.3 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l ζεόλιθο.	126
Σχήμα 7.29: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.3	127
Σχήμα 7.30: Μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Μ.3.	128
Σχήμα 7.31: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k ₀), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Μ.3	129
Σχήμα 7.32: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Μ.4.....	130

Σχήμα 7.33: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.4 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη	131
Σχήμα 7.34: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.4 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες.....	132
Σχήμα 7.35: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.4	133
Σχήμα 7.36: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (ko), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Μ.4	135
Σχήμα 7.37: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Μ.5.....	136
Σχήμα 7.38: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.5 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη	137
Σχήμα 7.39: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.5 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες.....	138
Σχήμα 7.40: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.5	139
Σχήμα 7.41: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (ko), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Μ.5	140
Σχήμα 7.42: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Μ.6.....	141
Σχήμα 7.43: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.6 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη	142
Σχήμα 7.44: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.6 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες.....	143
Σχήμα 7.45: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.6	144
Σχήμα 7.46: Μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Μ.6.	145
Σχήμα 7.47: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (ko), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Μ.6.	146
Σχήμα 7.48: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Χ.1.....	149
Σχήμα 7.49: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Χ.1 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.	150
Σχήμα 7.50: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Χ.1 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.....	151
Σχήμα 7.51: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Χ.1	152
Σχήμα 7.52: Ποσοστιαία μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Χ.1.	153
Σχήμα 7.53: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (ko), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Χ.1.	154
Σχήμα 7.54: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Χ.2.....	155

Σχήμα 7.55: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του X.2 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.	156
Σχήμα 7.56: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο X.2 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.	157
Σχήμα 7.57: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του X.2	158
Σχήμα 7.58: Ποσοστιαία μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του X.2.	159
Σχήμα 7.59: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k ₀), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της X 2.	160
Σχήμα 8.1: Μείωση COD για τα συστήματα UF, UF – ενεργός ιλύς (S) και UF – ενεργός ιλύς – βερμικουλίτης (S+V)	165
Σχήμα 8.2: Μείωση διαπερατότητας για τα συστήματα UF, UF - βερμικουλίτης (V), UF – μπετονίτης (B), και UF – ζεόλιθος (Z).	165
Σχήμα 8.3: Μείωση διαπερατότητας για τα συστήματα UF, UF – ενεργός ιλύς (S) και UF – ενεργός ιλύς – βερμικουλίτης (S+V).....	166
Σχήμα 8.4: Μείωση διαπερατότητας για τα συστήματα UF, UF - βερμικουλίτης (V), UF – μπετονίτης (B), και UF – ζεόλιθος (Z).	167

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συμβατικού συστήματος επεξεργασίας λυμάτων.....</i>	<i>18</i>
<i>Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συστήματος M.B.R.....</i>	<i>19</i>
<i>Εικόνα 1.3: Βασικοί τύποι των τριών διεργασιών σε MBR: (α) βιοαντιδραστήρας μεμβρανών για διαχωρισμό στερεών από υγρό (MBR), (β) μεταφορά οξυγόνου σε βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. (γ) βιοαντιδραστήρας για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρυπαντών από το σύστημα.....</i>	<i>19</i>
<i>Εικόνα 1.4: Γενική Αρχή Λειτουργίας της Μεμβράνης.....</i>	<i>21</i>
<i>Εικόνα 1.5: Λειτουργία της Διάταξης των Σωληνοειδών Μεμβρανών.....</i>	<i>25</i>
<i>Εικόνα 1.6: Μονάδα με Σπειροειδώς Τυλιγμένες Μεμβράνες.....</i>	<i>26</i>
<i>Εικόνα 1.7: Μηχανισμοί Έμφραξης των Μεμβρανών: (α) Στένωση των Πόρων.....</i>	<i>28</i>
<i>Εικόνα 1.8: Γενική αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβράνης.....</i>	<i>29</i>
<i>Εικόνα 1.9: Σχηματική απεικόνιση εσωτερικά βυθιζόμενου.....</i>	<i>30</i>
<i>Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη του batch συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης.....</i>	<i>82</i>
<i>Εικόνα 6.2: Πρόσοψη συσκευής οργάνου AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer).....</i>	<i>84</i>

Εισαγωγή

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από αρκετές βιομηχανικές δραστηριότητες όπως επιμεταλλώσεις, χημικές διεργασίες, βαφεία και φινιριστήρια, περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Ο αρνητικός αντίκτυπος αυτών των αποβλήτων στο περιβάλλον είναι η αιτία της αυξανόμενης αυστηρότητας των ανάλογων νομοθεσιών-κανονισμών διάθεσής τους στο περιβάλλον. Η απ' ευθείας βιολογική επεξεργασία είναι συνήθως προβληματική, αφού τα υψηλά επίπεδα των βαρέων μετάλλων μειώνουν ή αποτρέπουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η απώλεια στη βιωσιμότητα της ενεργής βιομάζας, αλλαγές στην δομή της κοινότητας της βιομάζας, η απώλεια της κροκιδωτής δομής και/ή η μείωση της απόδοσης της επεξεργασίας μπορεί να είναι αποτελέσματα της συσσώρευσης βαρέων μετάλλων στον βιολογικό αντιδραστήρα.

Όσον αφορά τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, η ποσότητα και η σύσταση των αποβλήτων εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, συμπεριλαμβάνοντας τις βιομηχανικές διεργασίες που διεξάγονται, το μέγεθος και το σχήμα των επεξεργασμένων επιφανειών και το εφαρμοζόμενο σύστημα έκπλυσης. Επιπρόσθετα των μεταλλικών ιόντων, άλλα ανταγωνιστικά ιόντα, επιφανειακά ενεργές ουσίες, βαφές, στίλβωτικές ουσίες, οργανικές και μερικές φορές ανόργανες ουσίες, είναι επίσης παρόντες στα υγρά απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών. Τα απόβλητα των χημικών βιομηχανιών περιέχουν ποικίλους ρυπαντές υψηλής συγκέντρωσης, ανάλογα με τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες στην παραγωγική διαδικασία και επιδεικνύουν μεγάλες διακυμάνσεις και σε όρους ποσότητας και σύστασης. Τα απόβλητα των βαφείων – φινιριστηρίων περιέχουν ποικίλους ρυπαντές, όπως βαρέα μέταλλα, ελεύθερους χρωματικούς παράγοντες, προϊόντα αντιδράσεων, ακαθαρσίες βαφών, βοηθητικούς και επιφανειακά ενεργούς παράγοντες. Αυτά τα απόβλητα είναι τοξικά στους μικροοργανισμούς και επιδεικνύουν αργές κινητικές αποδόμησης. Λόγω της εγγενούς τοξικότητας των προαναφερθέντων ρευμάτων βιομηχανικών αποβλήτων, η άμεση βιολογική επεξεργασία τους δεν είναι συνήθως εφικτή και είναι αναγκαία μια κατάλληλη προ-επεξεργασία.

Αρκετές διεργασίες επεξεργασίας είναι διαθέσιμες για την απομάκρυνση και την ανάληψη των βαρέων μετάλλων από τα βιομηχανικά απόβλητα, προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα του επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου. Αυτές οι διεργασίες περιλαμβάνουν την προσρόφηση, τη χημική καθίζηση, την θρόμβωση, την εκχύλιση υγρού - υγρού, την επίπλευση, την ιοντοεναλλαγή και τη διήθηση μέσω μεμβράνης. Η υπερδιήθηση έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία αποβλήτων με σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης λειτουργούν ως φράγμα στους ρυπαντές και "υπαγορεύουν" ποιες ουσίες απομακρύνονται και ποιες διεισδύουν στο τελικό απόβλητο. Οι εφαρμοζόμενες μονάδες, μεμβρανών υπερδιήθησης είναι ικανές να παρακρατούν τα αιωρούμενα στερεά (SS - suspended solids) και την κolloειδή ύλη. Έτσι, τα μεταλλικά ιόντα που προσροφούνται, προσκολλώνται στα αιωρούμενα στερεά ή στα κolloειδή, απομακρύνονται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες υπερδιήθησης.

Η παρούσα εργασία ερευνήσε την χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης για την προ-επεξεργασία των αποβλήτων από μεταλλουργικές, χημικές και υφαντουργικές βιομηχανίες, προκειμένου να μειωθούν τα βαρέα μέταλλα και το χρώμα σε χαμηλά επίπεδα, ώστε η βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου να μπορεί να λάβει χώρα αποδοτικά ή ώστε το επεξεργασμένο απόβλητο να μπορεί, με ασφάλεια, να διατεθεί στις αποχετεύσεις των πόλεων. Με αυτόν τον τρόπο κάθε βιομηχανία μπορεί να εγκαταστήσει μεμβράνες υπερδιήθησης στις εγκαταστάσεις της, χωρίς την ανάγκη κάποιας άλλης επεξεργασίας. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης συνδυάστηκαν με φυσικά ορυκτά και/ή βιολογικά πρόσθετα, για να βελτιωθεί η ικανότητα του συστήματος να απομακρύνει τους ρυπαντές.

Στόχοι Ερευνητικής Εργασίας

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης, ενεργού ιλύος και ορυκτών (βερμικουλίτης, μπετονίτης, ζεόλιθος). Επιπλέον διερευνάται: α) η απομάκρυνση χρώματος από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα λόγω της εκάστοτε διεργασίας υπερδιήθησης, β) η μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), και γ) η επίδραση της προσθήκης ενεργού ιλύος και ορυκτών στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος.

Διάρθρωση Ερευνητικής Εργασίας

- Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μεμβράνες υπερδιήθησης, ως υπάρχουσα τεχνολογία, αναλύεται η λειτουργία τους, εκτίθεται το θεωρητικό υπόβαθρο της λειτουργίας τους και παρουσιάζονται οι βασικές παράμετροι που τις επηρεάζουν.
- Στο δεύτερο κεφάλαιο καταγράφονται τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στην πειραματική διαδικασία, αναλύεται ο ρόλος τους και παρουσιάζονται η δομή, οι ιδιότητες καθώς και οι χρήσεις του καθενός.
- Στο τρίτο κεφάλαιο εξετάζονται τα μέταλλα, των οποίων είναι επιθυμητή η απομάκρυνση μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης, και παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, οι βιομηχανικές τους χρήσεις, εξηγείται με ποιον τρόπο αυτά τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο περιβάλλον και ιδιαίτερα στα ύδατα, σε ποιες συγκεντρώσεις συναντώνται και ποιο θεσμικό πλαίσιο περιορίζει την παρουσία τους.
- Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στην επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων. Παρουσιάζονται οι πιθανές χρήσεις τους και τα όρια των συγκεντρώσεων, των βαρέων μετάλλων, η τήρηση των οποίων διασφαλίζει την ποιότητά τους.
- Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με άλλες μεθόδους.
- Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, καταγράφονται οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν, τα πρόσθετα υλικά και γίνεται αναφορά στην προέλευση των δειγμάτων.
- Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για όλα τα υγρά απόβλητα, όπως προέκυψαν από τις προαναφερθείσες πειραματικές διαδικασίες. Ακολουθεί η επεξεργασία τους και η ανάλυση αποτελεσμάτων που διευκολύνουν την εξαγωγή συμπερασμάτων για την μέθοδο.
- Στο όγδοο κεφάλαιο εξάγονται τα συμπεράσματα, όσον αφορά την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, την απομάκρυνση οργανικής ύλης και χρώματος, την έμφραξη των μεμβρανών, την εφαρμογή του συστήματος και την αξιολόγηση της μεθόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο : Μεμβράνες Υπερδιήθησης

1.1 Η Τεχνολογία των Μεμβρανών

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις μεμβράνες διήθησης, στον τρόπο λειτουργίας τους, σε τεχνικά χαρακτηριστικά που τις αφορούν, στα είδη τους, στα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

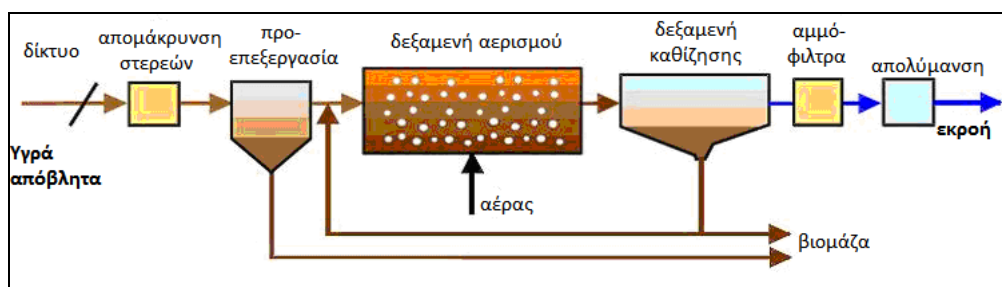
1.1.1 Συστήματα MBR

Στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), ως τριτοβάθμιο στάδιο επεξεργασίας μπορούν να τοποθετηθούν τα συστήματα μεμβρανών, ώστε να επεξεργάζονται περαιτέρω την εκροή των λυμάτων από τη βιολογική μονάδα επεξεργασίας. Ωστόσο οι μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Το σύστημα με τις μεμβράνες τοποθετημένες στη δευτεροβάθμια μονάδα επεξεργασίας είναι γνωστό ως Membrane Bioreactor (MBR).

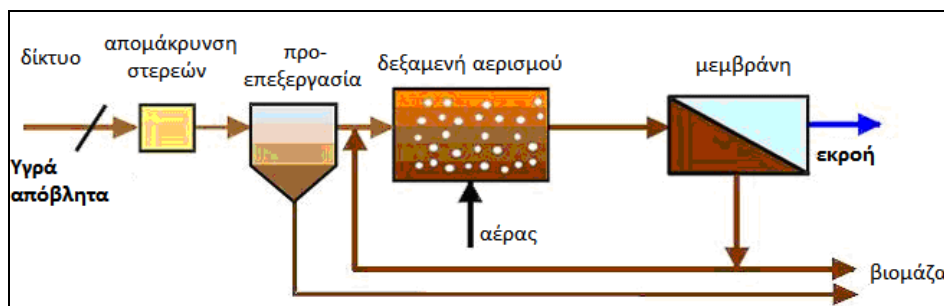
Η φιλοσοφία των συστημάτων MBR στηρίζεται στη χρησιμοποίηση ενός βιολογικού αντιδραστήρα και της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών ως ένα ενιαίο σύστημα για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, αντί του ενιαίου συστήματος του βιολογικού αντιδραστήρα και της δεξαμενής τελικής καθίζησης που χρησιμοποιείται στο κλασικό σύστημα της ενεργού ύλης (EI) (Metcalf & Eddy, 2003). Οι βιολογικές διεργασίες στα λύματα πραγματοποιούνται όπως και σε ένα συμβατικό σύστημα βιολογικού καθαρισμού, αλλά ο διαχωρισμός της τελικής εκροής από τα στερεά πραγματοποιείται με τη διεργασία της διήθησης του υγρού διαμέσου των μεμβρανών.

Η αρχή λειτουργίας των MBR είναι παραπλήσια με αυτή του συστήματος της EI, μόνο που η διήθηση στα συστήματα MBR καταργεί την ανάγκη χρησιμοποίησης δεξαμενής τελικής καθίζησης. Αυτό έχει σημαντικές συνέπειες αφού εξαλείφεται η ανάγκη για καλή καθιζησιμότητα της ύλης, καθώς και όλα τα συνεπαγόμενα προβλήματα καθιζησιμότητας που αντιμετωπίζει το κλασικό σύστημα της EI (Van der Roest et al., 2002). Η μεμβράνη αποτελεί ένα ανυπέρβλητο φυσικό εμπόδιο στα αιωρούμενα στερεά με αποτέλεσμα η τελική εκροή να είναι πολύ υψηλής ποιότητας (Visvanathan et al., 2000).

Η εξέταση της λειτουργίας του συστήματος MBR πρέπει να πραγματοποιηθεί θεωρώντας τη βιολογική επεξεργασία και το διαχωρισμό των στερεών από το υγρό ως μια ενιαία διεργασία. Η βιολογία του συστήματος δεν μπορεί να διαχωριστεί και να εξετασθεί χωριστά από τη διήθηση γιατί και οι δύο διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και είναι αλληλοεξαρτώμενες. Για παράδειγμα μια ενδεχόμενη αλλαγή στο είδος των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στον βιολογικό αντιδραστήρα θα επηρεάσει και τη λειτουργία των μεμβρανών.



Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συμβατικού συστήματος επεξεργασίας λυμάτων



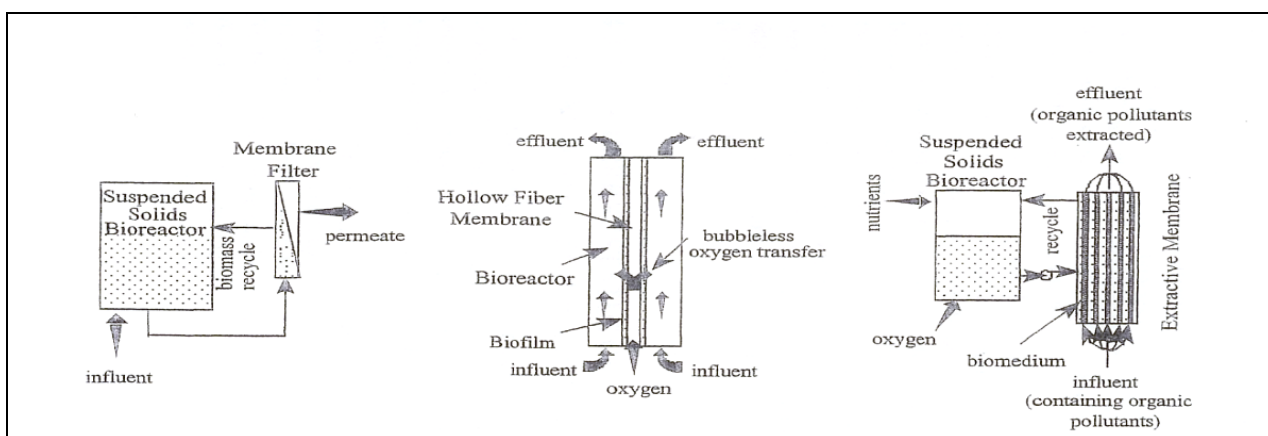
Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συστήματος M.B.R

1.1.2 Κατηγορίες Συστημάτων MBR

Ο συνδυασμός των βιολογικών αντιδραστήρων με την τεχνολογία των μεμβρανών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη τριών γενικών κατηγοριών MBR ανάλογα με το σκοπό λειτουργίας τους. Αυτές οι κατηγορίες είναι οι εξής (Stephenson et al., 2000):

- Συστήματα που επιτυγχάνουν διαχωρισμό των στερεών από το υγρό (Solid/Liquid separation MBR) Σε αυτή την περίπτωση το οξυγόνο διέρχεται μέσα από τις μεμβράνες, μορφής κοίλων λεπτών ινών, και έρχεται σε επαφή με το αναπτυσσόμενο λεπτό φιλμ.
- Συστήματα που επιτυγχάνουν υψηλής απόδοσης αερισμό της βιομάζας (Membrane Aeration Biological Reactor)
- Συστήματα που αφαιρούν συγκεκριμένα είδη ρυπαντών από τα λύματα (Extractive MBR)

Το πιο διαδεδομένο είδος MBR, και το μόνο που έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχημένα σε μικρής και μεσαίας κλίμακας ΕΕΛ, είναι το αερόβιο σύστημα που έχει ως σκοπό τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων και το διαχωρισμό των στερεών από το υγρό.



Εικόνα 1.3: Βασικοί τύποι των τριών διεργασιών σε MBR: (α) βιοαντιδραστήρας μεμβρανών για διαχωρισμό στερεών από υγρό (MBR), (β) μεταφορά οξυγόνου σε βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. (γ) βιοαντιδραστήρας για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρυπαντών από το σύστημα

Το κλασικό σύστημα MBR είναι αυτό που επιτυγχάνει διαχωρισμό του υγρού από τα στερεά. Η αρχή λειτουργίας του συστήματος αυτού είναι απλή: η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων λαμβάνει χώρα κανονικά στους αντιδραστήρες και το ανάμικτο υγρό διηθείται ώστε να διαχωριστεί η τελική εκροή των λυμάτων από την λύ. Η διήθηση πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή πίεσης στο ανάμικτο υγρό του αντιδραστήρα είτε με την εφαρμογή χαμηλής πίεσης στο διήθημα, ώστε το διήθημα να περάσει μέσα από τη μεμβράνη ενώ τα στερεά να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες. Η κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες

οφείλεται αποκλειστικά στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων σε σχέση με τους πόρους της μεμβράνης. Το μεγαλύτερο πρόβλημα του συστήματος αποτελεί η έμφραξη των πόρων των μεμβρανών η οποία προκαλείται από την επικάθιση ουσιών στη μεμβράνη. Για την αντιμετώπιση της έμφραξης και την παράταση της ζωής της μεμβράνης εφαρμόζονται διάφορα μέσα καθαρισμού όπως είναι ο χημικός και ο υδραυλικός καθαρισμός. Όμως και η σωστή λειτουργία του όλου συστήματος συμβάλλει στον περιορισμό της έμφραξης. Πρέπει να σημειωθεί ότι η λειτουργία της μεμβράνης και το είδος καθαρισμού που απαιτείται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το τη διάταξη των μεμβρανών. (Chang & Judd, 2002).

Τα αερόβια συστήματα MBR που επιτελούν διαχωρισμό των στερεών από το υγρό διακρίνονται σε 3 συστήματα ανάλογα με το είδος της διάταξης:

- (1) στα εξωτερικά συστήματα MBR (*External Cross-Flow MBR*),
- (2) στα εσωτερικά βυθισμένα συστήματα MBR (*Internally Submerged MBR*) και
- (3) στα εξωτερικά βυθισμένα συστήματα MBR (*Externally Submerged MBR*), (Van der Roest et al., 2002).

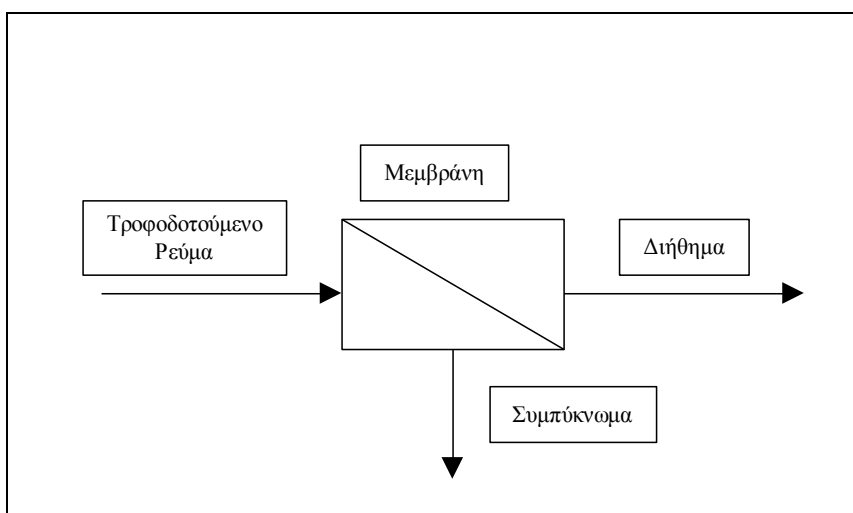
Στα εξωτερικά συστήματα οι μονάδες των μεμβρανών είναι τοποθετημένες έξω από τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται κανονικά στους αντιδραστήρες και η ιλύς τροφοδοτείται, μετά, υπό πίεση σε ένα κύκλωμα ανακυκλοφορίας μέσα στο οποίο περιέχονται οι μονάδες των μεμβρανών και στο οποίο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό. Το διήθημα αφαιρείται και αποτελεί την τελική εκροή, το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύς. Στα εσωτερικά βυθισμένα συστήματα, η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα. Η διήθηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες, ενώ δεν υπάρχει κύκλωμα ανακυκλοφορίας, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα μέσα στον αντιδραστήρα. Το εξωτερικά βυθισμένο σύστημα αποτελεί μια παραλλαγή των δύο άλλων διατάξεων καθώς οι μεμβράνες βυθίζονται σε μία ανεξάρτητη δεξαμενή, η οποία τοποθετείται μετά τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Το διήθημα αφαιρείται από αυτή τη δεξαμενή, ενώ μέρος της βιομάζας επανακυκλοφορείται από τη δεξαμενή της διήθησης στη δεξαμενή αερισμού. Στις βυθισμένες διατάξεις, η περίσσεια ιλύς αφαιρείται κατευθείαν από τη δεξαμενή όπου είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες (Gander et al., 2000a ; Van der Roest et al., 2002). Και οι τρεις διατάξεις MBR έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υφιστάμενων ΕΕΛ.

1.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο Μεμβρανών

Οι διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται μεμβράνες είναι πάρα πολλές και εκτείνονται σε τομείς όπως η ιατρική (μικροδιήθηση αίματος), οι βιομηχανίες τροφίμων (επεξεργασία γαλακτοκομικών προϊόντων) και ποτών (διήθηση χυμών και μπύρας), η βιομηχανία ηλεκτρονικών (επεξεργασία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων) και η βιοτεχνολογία (παραγωγή αντιβιοτικών) (Zeman & Zydney, 1996). Στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι μια συνοπτική, θεωρητική ανασκόπηση των κατηγοριών των μεμβρανών και των αρχών λειτουργίας τους, σε σχέση πάντα με τα συστήματα MBR. Επομένως η έμφαση δίνεται κυρίως στις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης και στο διαχωρισμό στερεών από υγρό που αποτελούν τους τομείς ενδιαφέροντος για τα συστήματα MBR. Η ανάλυση αυτή είναι απαραίτητη τόσο για την πλήρη κατανόηση της λειτουργίας των συστημάτων MBR όσο και για τη σωστή αξιολόγησή τους, καθώς αναδεικνύει τα σημαντικά τεχνικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά που, με σωστές ρυθμίσεις και παρεμβάσεις, μπορούν να κάνουν το σύστημα πιο αποδοτικό και λιγότερο ενεργοβόρο.

1.2.1 Αρχή Λειτουργίας Μεμβράνης

Μια μεμβράνη αποτελεί ένα επιλεκτικό φράγμα που επιτρέπει διαμέσου των πόρων της τη διέλευση ορισμένων συστατικών του τροφοδοτούμενου ρεύματος, ενώ κατακρατεί άλλα συστατικά του τροφοδοτούμενου ρεύματος (Zeman & Zydney, 1996). Το φράγμα αυτό είναι συνήθως ένα λεπτό πολυμερές υλικό, αλλά μπορεί να είναι και από μεταλλικό ή κεραμικό υλικό (Seader & Henley, 1998). Το ρεύμα που διαπερνάει τη μεμβράνη ονομάζεται διήθημα, ενώ το ρεύμα που κατακρατείται ονομάζεται συμπύκνωμα (Εικόνα 1.4). Στην πράξη, οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες σε ένα κλειστό δοχείο και σχηματίζουν τη λεγόμενη μονάδα (module). Στη συντριπτική πλειοψηφία των εφαρμογών με μεμβράνες, ο διαχωρισμός του διηθήματος από το συμπύκνωμα επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος, στην είσοδο της μεμβράνης, και του διηθήματος στην έξοδο. Η διαφορά αυτή πίεσης διαμέσου της μεμβράνης είναι αυτή που δίνει την ώθηση (driving force), ώστε να υπάρξει ροή διαμέσου της μεμβράνης (Humphrey & Keller II, 1997).



Εικόνα 1.4: Γενική Αρχή Λειτουργίας της Μεμβράνης

1.2.2 Κατηγορίες Μεμβρανών

Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει τριών παραμέτρων: (α) του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των μορίων που απομακρύνονται (β) του υλικού κατασκευής των μεμβρανών και (γ) της διάταξης των μεμβρανών. Το διαφορετικό μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι αυτό που σε μεγάλο βαθμό καθορίζει ποιες ουσίες διαπερνούν τη μεμβράνη και ποιες συγκρατούνται και επομένως προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα. Το υλικό κατασκευής είναι αυτό που καθορίζει τις ιδιότητες της μεμβράνης και το πώς αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα. Όσον αφορά στη διάταξη, έχουν κατασκευασθεί διάφορες διατάξεις για τις μονάδες των μεμβρανών που εμφανίζουν ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

1.2.2.1 Διεργασίες Μεμβρανών

Οι μεμβράνες διαχωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες βάσει του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης που παραπέμπουν σε τέσσερις διαφορετικές διεργασίες μεμβρανών (Metcalf & Eddy, 2003). Αυτές είναι οι εξής:

- Μικροδιήθηση (Microfiltration)
- Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)
- Νανοδιήθηση (Nanofiltration)
- Αντίστροφη Όσμωση (Reverse Osmosis)

Από τις παραπάνω διεργασίες των μεμβρανών μόνο η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση εφαρμόζονται στα συστήματα MBR και επομένως παρουσιάζουν ενδιαφέρον στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης έχουν τους μεγαλύτερους σε μέγεθος πόρους (>50 nm), οι οποίοι όμως είναι μικρότεροι από τους πόρους των κοινών φίλτρων, και ονομάζονται μακροπόροι. Οι πόροι των μεμβρανών υπερδιήθησης αποτελούν τους αμέσως μικρότερους, καθώς τα μεγέθη τους κυμαίνονται μεταξύ 2-50nm και ονομάζονται μεσο-πόροι. Τόσο στη μικροδιήθηση όσο και στην υπερδιήθηση, η ροή διαμέσου της μεμβράνης επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ του ρεύματος εισόδου και εξόδου της μεμβράνης. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται καθαρά λόγω μεγέθους, με μηχανισμό ανάλογο του κοσκινίσματος, με τις ουσίες που είναι μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων να κατακρατούνται. Η μικροδιήθηση χρησιμοποιείται για την κατακράτηση ουσιών, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 0,08 μm έως 10 μm. Το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0,1 μm έως 2μm, ενώ χαρακτηρίζεται από μικρές πιέσεις. Αφαιρεί σχεδόν όλα τα αιωρούμενα στερεά, όλες οι κύστες (*Giardia* *Lambia* και *Cryptosporidium*) και τα υπολείμματα από κατεστραμμένα κύτταρα. Επίσης μπορεί να αφαιρέσει τα μεγαλύτερα μεγέθη των ιών, των κολλοειδών και των χουμικών οξέων.

Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για την αφαίρεση ουσιών με μεγέθη από 0,005 μm έως 0,2 μm και αφαιρεί με επιτυχία αιωρούμενα στερεά, ιούς και κολλοειδή. Το σημείο αποκοπής στις μεμβράνες υπερδιήθησης χαρακτηρίζεται από το μοριακό βάρος των διαλυτών ενώσεων και κυμαίνεται από 2-500 kDa (Baker, 2000). Σε αρκετές περιπτώσεις, η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για το διαχωρισμό διαλυτών μακρομοριακών ενώσεων, καθώς το σύστημα έχει τη δυνατότητα αφαίρεσης διαλυτών οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους. Τόσο οι μεμβράνες μικροδιήθησης όσο και οι μεμβράνες υπερδιήθησης αδυνατούν να αφαιρέσουν ανόργανες ουσίες (άλατα) και μικρές μονομερείς οργανικές ενώσεις (Noble & Stern, 1995), (Metcalf & Eddy, 2003). Πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι η κατακράτηση ουσιών από τις μεμβράνες δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το μέγεθος των πόρων, αλλά και από άλλους παράγοντες όπως το σχήμα των ουσιών και το βαθμό της έμφραξης της μεμβράνης (Baker,

2000). Ιδιαίτερα ο βαθμός έμφραξης είναι καθοριστικό στοιχείο καθώς η συσσώρευση σωματιδίων μειώνει το σημείο αποκοπής. Η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση έχουν πολλά κοινά σημεία, καθώς ο μηχανισμός λειτουργίας της μεμβράνης και απομάκρυνσης του συμπυκνώματος είναι ίδιος. Τα συστήματα της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης έχουν τη δυνατότητα να επεξεργάζονται νερά που χαρακτηρίζονται από υψηλή θολότητα και με υψηλές παροχές, πράγμα που επιτρέπει την εγκατάσταση της μονάδας σε περιορισμένο χώρο (Γλύκα, 2003). Επομένως είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε συστήματα MBR κυρίως λόγω της δυνατότητας λειτουργίας τους σε νερά που χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις στερεών και λόγω της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας, που συνεπάγεται και μικρότερο λειτουργικό κόστος, σε αντίθεση με τις άλλες κατηγορίες μεμβρανών (Wintgens et al., 2003).

Οι Πίνακες 1.1, 1.2 παρουσιάζουν μια συνοπτική σύγκριση των διεργασιών μικροδιήθησης και υπερδιήθησης σε σχέση με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν (Πίνακας 1.1) και τις τυπικές εφαρμογές των διεργασιών αυτών στα λύματα (Πίνακας 1.2).

Πίνακας 1.1: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Διαφόρων Διεργασιών (Metcalf & Eddy, 2003)

Μικροδιήθηση και Υπερδιήθηση	
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αφαιρεί κύστες από πρωτόζωα, οοκύστες, αιωρούμενα στερεά και περιορισμένο αριθμό ιών και βακτηριδίων ¹	Απαιτείται προεπεξεργασία του ρεύματος εισόδου προκειμένου να αποφευχθεί έμφραξη των μεμβρανών
Εύκολη αυτοματοποίηση συστήματος μειώνει τις απαιτήσεις σε προσωπικό	Αντικατάσταση μεμβρανών κάθε 4-7 χρόνια
Μικρές απαιτήσεις σε χώρο σε σύγκριση με τα κλασικά συστήματα διήθησης (φίλτρα)	Προβλήματα μη αναστρέψιμης έμφραξης που μειώνει σταδιακά τη ροή μέσα από τη μεμβράνη
Χαμηλές απαιτήσεις σε πιέσεις και μικρότερη κατανάλωση ενέργειας σε σύγκριση με τα άλλα είδη μεμβρανών	Αυξημένες απαιτήσεις σε πιέσεις και ενέργεια σε σύγκριση με τα κλασικά συστήματα φίλτρων
Μειώνουν τις απαιτήσεις σε χημικά	Πρόβλημα διάθεσης του συμπυκνώματος
Πιο φθηνές μεμβράνες	Δεν αφαιρεί άλατα ή άλλες ανόργανες ουσίες

¹ Εδώ πρέπει να γίνει μια διαφοροποίηση μεταξύ της υπερδιήθησης και της μικροδιήθησης, καθώς η υπερδιήθηση έχει μια αυξημένη ικανότητα απολύμανσης, καθώς επιτυγχάνει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης βακτηριδίων και ιών

Πίνακας 1.2: Τυπικές Εφαρμογές των Διαφόρων Διεργασιών στα Λύματα (Metcalf & Eddy, 2003)

Μικροδιήθηση και Υπερδιήθηση	
Εφαρμογή	Περιγραφή
Αερόβια Βιολογική Επεξεργασία (σύστημα αερόβιου MBR)	Διαχωρισμός της τελικής εκροής από το ανάμικτο υγρό (βιομάζα) του συστήματος
Αναερόβια Βιολογική Επεξεργασία	Διαχωρισμός της επεξεργασμένης εκροής από την ιλύ σε αναερόβιο αντιδραστήρα
Αερισμός Μεμβράνης με βιολογική επεξεργασία (σύστημα MABR)	Μεταφορά οξυγόνου υψηλής καθαρότητας στη βιομάζα
Αφαίρεση ορισμένων ρυπαντών στη βιολογική επεξεργασία (σύστημα EMBR)	Αφαίρεση συγκεκριμένων ανόργανων ρυπαντικών ουσιών, ώστε να πραγματοποιηθεί χωρίς προβλήματα η βιολογική αποδόμηση των οργανικών ουσιών
Προεπεξεργασία για αποδοτική μετέπειτα απολύμανση	Αφαίρεση αιωρούμενων στερεών από τη δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια εκροή, ώστε η απολύμανση να είναι αποδοτική
Προεπεξεργασία για νανοδιήθηση και αντίστροφη όσμωση	Απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και κολλοειδών ως ένα στάδιο προεπεξεργασίας για περαιτέρω επεξεργασία

Το υπόλοιπο μέρος του κεφαλαίου αναφέρεται στη λειτουργία των μεμβρανών και στα προβλήματα έμφραξης και επικεντρώνεται στις διεργασίες της μικροδιήθησης και υπερδιήθησης που αποτελούν άλλωστε και τις διεργασίες που εφαρμόζονται στα συστήματα MBR.

1.2.2.2 Υλικά Κατασκευής Μεμβρανών

Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει τη διέλευση του διηθήματος με ικανοποιητικά γρήγορο ρυθμό. Ταυτόχρονα, το υλικό της μεμβράνης πρέπει να έχει υψηλή αντίσταση σε παραμορφώσεις που οφείλονται στη διαφορά πίεσης μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος και του διηθήματος. Για αυτό το λόγο οι μεμβράνες που έχουν πρακτική εφαρμογή είναι συνήθως συνθετικές μεμβράνες αλλά και κάποιες φυσικές (κυτταρίνη), οι οποίες παρουσιάζουν τις παραπάνω ιδιότητες (Seader & Henley, 1998).

1.2.2.3 Μονάδες Μεμβρανών

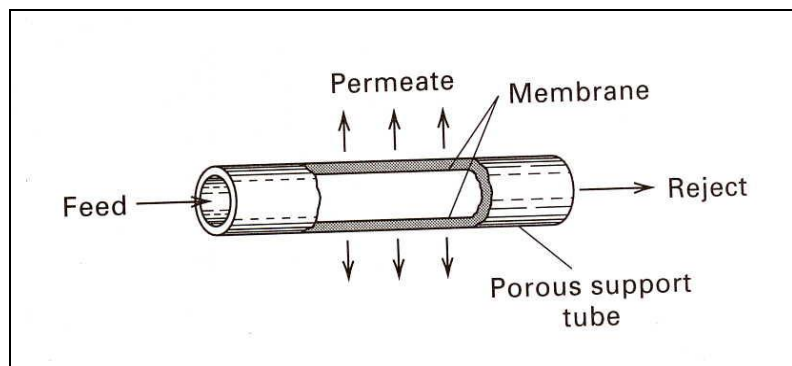
Οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες μέσα σε μια κλειστή κατασκευή, όπου σχηματίζουν τη λεγόμενη μονάδα (module). Η μονάδα αποτελείται από τις μεμβράνες, με τα κατάλληλα, παχιά στρώματα υποστήριξης των μεμβρανών, τις υποδοχές εισόδου και εξόδου για το τροφοδοτούμενο ρεύμα, το διήθημα και το συμπύκνωμα και την κατασκευή η οποία στεγάζει όλα τα παραπάνω (Metcalf & Eddy, 2003). Ο βασικός στόχος στη διάταξη της μονάδας είναι η μεγιστοποίηση της επιφάνειας της μεμβράνης στο μικρότερο δυνατό όγκο, ώστε να μειωθεί ο απαιτούμενος όγκος του περιεχόμενου δοχείου και επομένως το κόστος με δεδομένο ότι η ροή διαμέσου των μεμβρανών είναι η επιθυμητή (Humphrey & Keller II, 1997). Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στις μεμβράνες είναι πέντε, κυρίως όμως χρησιμοποιούνται οι πρώτες τρεις:

- η σωληνοειδής μονάδα (tubular module),

- η μονάδα με τριχοειδής κοίλες ίνες (hollow-fibre membrane module),
- η μονάδα με σπειροειδώς τυλιγμένες μεμβράνες (spiral-wound membrane module),
- η επίπεδη μονάδα (plate and frame)
- η μονολιθική μονάδα (monolithic membrane) (Metcalf & Eddy, 2003) (Seader & Henley, 1998).

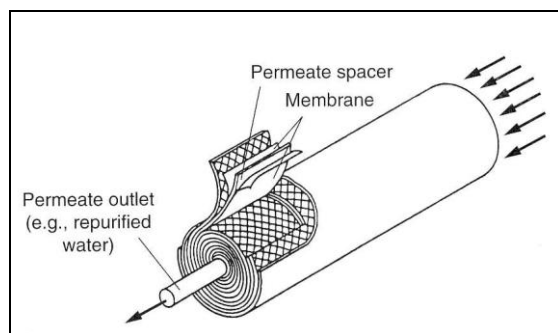
Στη σωληνοειδή διάταξη, η κάθε μεμβράνη κατασκευάζεται στο εξωτερικό ενός σωλήνα, ο οποίος αποτελεί τη μηχανική στήριξη της μεμβράνης. Μέχρι και 30 τέτοιες σωληνοειδείς μεμβράνες τοποθετούνται σε παράλληλη διάταξη στο εσωτερικό μιας ειδικής δεξαμενής που αντέχει τις πιέσεις που εφαρμόζονται (pressure vessel) (Seader & Henley, 1998). Το τροφοδοτούμενο ρεύμα αντλείται μέσα στους σωλήνες, ενώ το διήθημα συλλέγεται από την εξωτερική πλευρά των σωλήνων, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα από την εσωτερική πλευρά προς την εξωτερική πλευρά των σωλήνων (inside-out filtration). Το συμπύκνωμα συνεχίζει να κινείται μέσα στους σωλήνες και συλλέγεται στο άλλο άκρο των σωλήνων, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 1.5 (Metcalf & Eddy, 2003).

Η μονάδα με κοίλες ίνες αποτελείται από ένα τεμάχιο με εκατοντάδες κοίλες ίνες. Αυτές οι ίνες είναι τοποθετημένες μέσα σε έναν αγωγό. Το τροφοδοτούμενο ρεύμα και το διήθημα μπορούν να ρέουν είτε στο εσωτερικό είτε στο εξωτερικό των ινών, ανάλογα με το εάν η διήθηση πραγματοποιείται από το εσωτερικό προς το εξωτερικό των ινών (inside-out filtration) ή αντίστροφα από το εξωτερικό στο εσωτερικό των ινών (outside-in filtration). Στην πρώτη περίπτωση το τροφοδοτούμενο ρεύμα ρέει στο εσωτερικό και το διήθημα συλλέγεται εξωτερικά της ίνας, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ισχύει το αντίστροφο (Metcalf & Eddy, 2003)



Εικόνα 1.5: Λειτουργία της Διάταξης των Σωληνοειδών Μεμβρανών (Seader & Henley, 1998)

Στη μονάδα με σπειροειδώς τυλιγμένες μεμβράνες, ένα ευλύγιστο, διαπερατό υλικό τοποθετείται ως διαχωριστικό ανάμεσα σε δύο επίπεδες στρώσεις μεμβρανών, με το λεπτό στρώμα των δύο μεμβρανών τοποθετημένο το ένα μακριά από το άλλο. Οι μεμβράνες είναι σφραγισμένες σε τρεις πλευρές, ενώ η ανοιχτή πλευρά είναι συνδεδεμένη με έναν πορώδη σωλήνα. Όλη η διάταξη είναι τυλιγμένη γύρω από τον πορώδη αυτό σωλήνα, ενώ ένα δεύτερο διαχωριστικό υλικό τυλίγεται στην εξωτερική μεμβράνη, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Εικόνα 1.6. Το εξωτερικό αυτό υλικό είναι το κανάλι μέσα στο οποίο ρέει το τροφοδοτούμενο ρεύμα. Το διήθημα συγκεντρώνεται στο εσωτερικό του σωλήνα μετά από διαδοχικές διηθήσεις και με μια σπειροειδή ροή. (Metcalf & Eddy, 2003; Humphrey & Keller II, 1997)



Εικόνα 1.6: Μονάδα με Σπειροειδώς Τυλιγμένες Μεμβράνες
(Humphrey & Keller II, 1997)

1.2.3 Είδη Ροής

Υπάρχουν τέσσερα βασικά είδη ροής στις διεργασίες των μεμβρανών (Humphrey & Keller II, 1997). Αυτά είναι τα εξής:

- i. *Σταυρωτή ροή διήθησης* (cross-flow filtration), στην οποία το τροφοδοτούμενο ρεύμα κινείται εφαπτομενικά της επιφάνειας της μεμβράνης. Μέρος του τροφοδοτούμενου ρεύματος διεισδύει στο εσωτερικό της μεμβράνης με αποτέλεσμα η ροή του διηθήματος να πραγματοποιείται κάθετα σε σχέση με την κίνηση του τροφοδοτούμενου ρεύματος
- ii. *Κάθετη ροή διήθησης* (dead end filtration), στην οποία το τροφοδοτούμενο ρεύμα κινείται κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης
- iii. *Συντρέχουσα ροή διήθησης* (concurrent flow), κατά την οποία η ροή τροφοδότησης και η ροή του διηθήματος έχουν την ίδια διεύθυνση
- iv. *Αντίθετη ροή διήθησης* (counter current flow), κατά την οποία η ροή τροφοδότησης έχει αντίθετη κατεύθυνση από τη ροή διήθησης

Στις εφαρμογές των συστημάτων MBR συνήθως πραγματοποιείται είτε σταυρωτή ροή διήθησης, η οποία εφαρμόζεται κυρίως στα εξωτερικά συστήματα MBR, είτε ένας συνδυασμός σταυρωτής με κάθετη ροή. Στη σταυρωτή ροή η ταχύτητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης αφαιρεί με την ορμή της ένα μεγάλο μέρος των σωματιδίων που αλλιώς θα επικάθονταν στην επιφάνεια της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να μειώνει αισθητά το φαινόμενο της συσσώρευσης σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει με την προϋπόθεση ότι η ταχύτητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος είναι αρκετά υψηλή. Αντίθετα, στην κάθετη ροή η συγκράτηση σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι συνεχής και ανεμπόδιστη, καθώς δεν υπάρχει κάποιος μηχανισμός αφαίρεσης των σωματιδίων που συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης (Noble & Stern, 1995). Για αυτό το λόγο στα βυθισμένα MBR όπου η ροή διήθησης είναι κάθετη, συνδυάζεται με τη σταυρωτή ροή του αέρα που εμφυσείται στις μεμβράνες.

1.2.4 Έμφραξη και Συγκέντρωση Πόλωσης

Ο όρος έμφραξη αναφέρεται στη δυναμική συσσώρευση και απόθεση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης, λόγω της απόρριψής τους από τη μεμβράνη. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι οργανικά στερεά (αιωρούμενα στερεά, κολλοειδή, μακρομόρια), ανόργανα συστατικά (άλατα) και ιζήματα τα οποία περιέχονται στο τροφοδοτούμενο υγρό. Η σταδιακή απόθεσή τους αυξάνει βαθμιαία την αντίσταση του συστήματος στη ροή του διηθήματος με αποτέλεσμα να απαιτείται εφαρμογή μεγαλύτερης πίεσης για να παραμείνει σταθερή η παροχή διηθήματος, ή αναγκαστικά μειώνεται η παροχή του διηθήματος για δεδομένη πτώση πίεσης. Επομένως η έμφραξη μπορεί να οριστεί ως η μόνιμη συσσώρευση οργανικών και/ή ανόργανων ουσιών η οποία δημιουργεί μια συνεχή μείωση της ροής του διηθήματος για δεδομένη πτώση πίεσης (Noble & Stern, 1995).

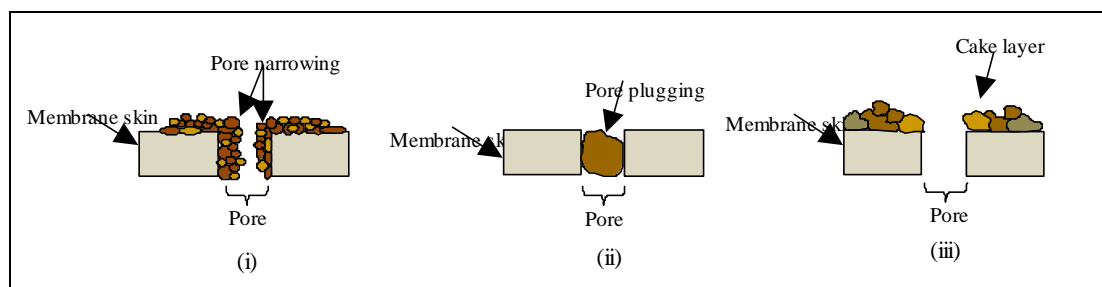
Η έμφραξη αποτελεί το βασικότερο λειτουργικό πρόβλημα στα συστήματα μικροδιήθησης και υπερδιήθησης όπου χρησιμοποιούνται πορώδεις μεμβράνες οι οποίες είναι ευπαθείς στην έμφραξη. Τα διάφορα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της μεταφοράς μάζας πρέπει να λάβουν υπόψη τους την επίδραση της έμφραξης προκειμένου να είναι ρεαλιστικά. Το φαινόμενο της έμφραξης, λόγω της πολυπλοκότητάς του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συγκεκριμένες συνθήκες οι οποίες παρατηρούνται σε κάθε εφαρμογή, καθώς και από το είδος της συγκεκριμένης διάταξης.

Η έμφραξη αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος των μεμβρανών, καθώς αυξάνει την αντίσταση στη ροή του υγρού μέσα από τους πόρους των μεμβρανών. Επιπλέον όταν η ροή φτάσει ένα συγκεκριμένο κατώτατο όριο πέραν του οποίου είναι αντισυμβατικό να λειτουργεί το σύστημα, οι μεμβράνες πρέπει να αντικατασταθούν από καινούργιες. Στις εφαρμογές της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης η έμφραξη και η συγκέντρωση πόλωσης είναι τα φαινόμενα που καθορίζουν κατά πόσο η μεμβράνη λειτουργεί αποδοτικά και επομένως αποτελούν τη βάση για τη μαθηματική προσομοίωση των λειτουργιών της μεμβράνης. Εάν δεν υπάρχει έλεγχος της έμφραξης, τότε μπορεί να υπάρξει σημαντική πτώση πίεσης με συνέπεια την αντισυμβατική λειτουργία της μεμβράνης ή ακόμα και την ολοκληρωτική καταστροφή της (Γλύκα, 2003). Υπάρχουν πολλές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την έμφραξη και επομένως τη διάρκεια ζωής μια μεμβράνης. Τέτοιες παράμετροι είναι η σύσταση και συγκέντρωση του τροφοδοτούμενου υγρού, η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς, η διάταξη και γεωμετρία της μεμβράνης, το υλικό της μεμβράνης και η επιφάνειά της (Gander et al., 2000a; Noble & Stern, 1995).

Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 1.7*, υπάρχουν *τρεις μηχανισμοί* οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την αύξηση της αντίστασης στη ροή του διηθήματος: (i) η *στένωση των πόρων της μεμβράνης* (pore narrowing), (ii) η *απόφραξη των πόρων* (pore plugging) και (iii) η *δημιουργία ενός ζελατινώδους στρώματος* στην επιφάνεια της μεμβράνης, το οποίο είναι γνωστό ως 'cake layer' (Metcalf & Eddy, 2003). Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί αποτελούν έμφραξη των πόρων, ενώ ο τρίτος μηχανισμός είναι γνωστός ως συγκέντρωση πόλωσης.

Η *στένωση των πόρων της μεμβράνης* οφείλεται στην προσρόφηση και/ή στη συσσώρευση σωματιδίων που είναι αρκετά μικρότερα σε μέγεθος από αυτά των πόρων της μεμβράνης (Metcalf & Eddy, 2003). Μόλις η μεμβράνη έρθει σε επαφή με το υγρό, τα μόρια των διαλυμένων ουσιών προσροφώνται λόγω φυσικο-χημικών αλληλεπιδράσεων στο εσωτερικό των ελεύθερων επιφανειών της μεμβράνης, ανάμεσα από τους πόρους, με αποτέλεσμα το κενό των πόρων να μειώνεται σημαντικά. Ειδικά οι πρωτεΐνες, έχουν την τάση να προσροφώνται σε υδρόφοβες ουσίες και για αυτό το λόγο οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης κατασκευάζονται κυρίως από υδρόφιλα υλικά. Όταν η προσρόφηση γίνεται σε περιορισμένη κλίμακα, είναι επιθυμητή γιατί αυξάνει τη διηθητική ικανότητα της μεμβράνης και μειώνει το μοριακό βάρος αποκοπής (molecular weight cutoff), (Noble & Stern, 1995).

Η απόφραξη των πόρων συμβαίνει όταν σωματίδια που έχουν περίπου ίδιο μέγεθος, παγιδεύονται μέσα στους πόρους, ανάμεσα στο υλικό των μεμβρανών. Συνήθως οι πόροι μικρότερου μεγέθους είναι πιο ευπαθείς σε αυτό το μηχανισμό έμφραξης γιατί υπάρχουν περισσότερα σωματίδια που είναι στο ίδιο ή και μεγαλύτερο μέγεθος από αυτά.



Εικόνα 1.7: Μηχανισμοί Έμφραξης των Μεμβρανών: (α) Στένωση των Πόρων (β) Απόφραξη των Πόρων (γ) Δημιουργία Ζελατινώδους Στρώματος (Metcalfe & Eddy, 2003)

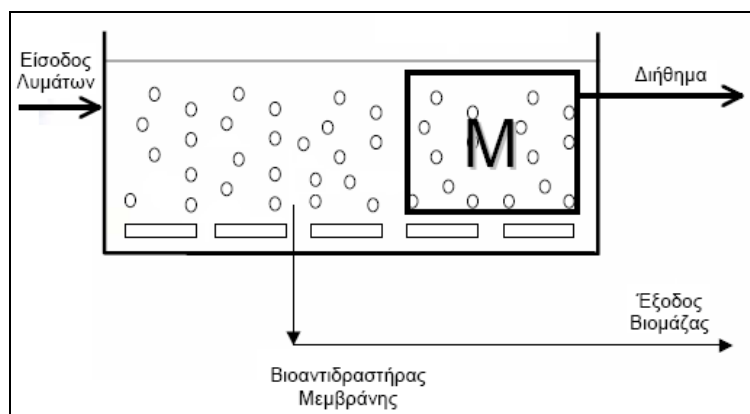
Η βασική θεωρία που έχει αναπτυχθεί για την εξήγηση του φαινομένου της έμφραξης είναι η θεωρία της κρίσιμης ροής (critical flux concept). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, εάν η ροή δεν υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή η οποία ονομάζεται κρίσιμη τότε δεν παρατηρείται έμφραξη της μεμβράνης. Εάν όμως η ροή αυξηθεί πέραν της κρίσιμης τιμής, τότε η πίεση αυξάνεται δραματικά και ανεξάρτητα από τη ροή. Επομένως σε ένα σύστημα μεμβρανών η ροή πρέπει να διατηρείται κάτω από την κρίσιμη τιμή, προκειμένου να αποφευχθεί η γρήγορη έμφραξη των μεμβρανών. Βέβαια, στην πράξη, παρατηρείται πάντα κάποια συσσώρευση σωματιδίων ακόμα και σε τιμές ροής διήθησης χαμηλότερες από την κρίσιμη τιμή. Όμως αυτή η έμφραξη γίνεται αργά και σταδιακά, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να είναι λειτουργικές για μεγάλο χρονικό διάστημα, με την προϋπόθεση ότι πραγματοποιείται αποδοτικός καθαρισμός ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Gander et al., 2000a; Stephenson et al., 2000).

Η συγκέντρωση πόλωσης είναι ένα φαινόμενο παρόμοιο με την έμφραξη, όχι όμως ταυτόσημο. Η συγκέντρωση πόλωσης περιγράφει την τάση των σωματιδίων να συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια μεμβράνης-υγρού δημιουργώντας ένα λεπτό ζελατινώδες στρώμα, το λεγόμενο 'cake layer'. Στο ζελατινώδες αυτό στρώμα των σωματιδίων, η ταχύτητα είναι σχεδόν μηδενική, καθώς η ταχύτητα του υγρού μηδενίζεται στιγμιαία στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό σημαίνει ότι το μόνο μέσο μεταφοράς της ύλης στο στρώμα αυτό είναι η διάχυση, η οποία όμως είναι σημαντικά μικρότερη σε μέγεθος από τη μεταγωγή του τροφοδοτούμενου υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση στο ζελατινώδες στρώμα να είναι αυξημένη. Τα σωματίδια που δεν διαπερνούν τη μεμβράνη συγκεντρώνονται στο στρώμα αυτό αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του σε στερεά σε σχέση με τη συγκέντρωση στερεών του τροφοδοτούμενου ρεύματος (Stephenson et al., 2000).

1.3 Συστήματα MBR

1.3.1 Αρχές Λειτουργίας και Είδη Διατάξεων

Το σύστημα MBR αποτελείται από τους βιολογικούς αντιδραστήρες και τις μονάδες των μεμβρανών. Η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων πραγματοποιείται κανονικά όπως και στο σύστημα της ενεργού ιλύος. Όμως ταυτόχρονα επιτελείται η διεργασία της διήθησης, η οποία διαχωρίζει το επεξεργασμένο υγρό από την ενεργό ιλύ. Οι μεμβράνες ουσιαστικά αντικαθιστούν τη δεξαμενή τελικής καθίζησης (ΔΤΚ) του συστήματος της ενεργού ιλύος (ΕΙ). Αυτό όμως συνεπάγεται και βασικές διαφοροποιήσεις στο σχεδιασμό και τη λειτουργία του συστήματος, οι οποίες θα αναλυθούν στη συνέχεια.



Εικόνα 1.8: Γενική αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβράνης

Η λειτουργία των συστημάτων MBR είναι στενά συνδεδεμένη με το είδος της διάταξης. Επομένως η λειτουργία κάθε διάταξης πρέπει να εξετασθεί ξεχωριστά. Όμως υπάρχουν κάποια βασικά λειτουργικά στοιχεία τα οποία είναι κοινά για όλα τα συστήματα MBR:

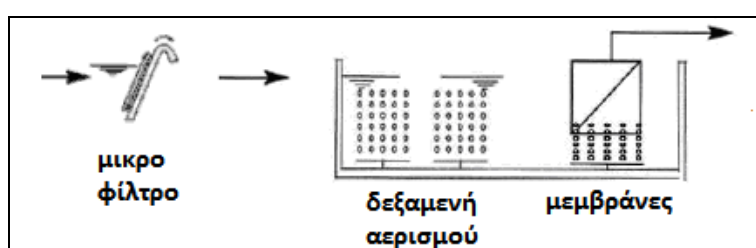
- Η ενεργός ιλύς πρέπει να τροφοδοτείται με το απαραίτητο οξυγόνο για την επιτέλεση των βιολογικών διεργασιών που απαιτούν οξυγόνο
- Το ανάμικτο υγρό πρέπει να διατηρείται σε αιώρηση
- Πρέπει να ασκηθεί η κατάλληλη πίεση ώστε να πραγματοποιηθεί η διήθηση (δηλαδή να αναπτυχθεί μια διαφορά πίεσης διαμέσου των μεμβρανών)
- Πρέπει να αναπτυχθούν αποδοτικοί τρόποι καθαρισμού των μεμβρανών, ώστε να περιοριστεί το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών

Οι δύο πρώτες παράμετροι αφορούν τη βιολογική επεξεργασία και είναι κοινές με το κλασικό σύστημα της ΕΙ. Οι δυο τελευταίες παράμετροι σχετίζονται με τη διεργασία της διήθησης και επομένως αφορούν αποκλειστικά το σύστημα MBR.

Στα συστήματα MBR, υπάρχουν δυο βασικές διατάξεις: (i) το εξωτερικό MBR και το (ii) εσωτερικά βυθισμένο MBR. Επιπλέον, υπάρχει και μια τρίτη διάταξη που ουσιαστικά αποτελεί παραλλαγή των δυο προηγούμενων διατάξεων και ονομάζεται εξωτερικά βυθισμένο MBR. Στα πειράματα της παρούσας εργασίας, εφαρμόστηκε το εσωτερικά βυθισμένο MBR.

Στο εσωτερικά βυθισμένο MBR η μονάδα των μεμβρανών τοποθετείται μέσα στη δεξαμενή αερισμού, με αποτέλεσμα η διήθηση να πραγματοποιείται στον ίδιο χώρο όπου γίνεται και η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων. Η διεργασία της διήθησης πραγματοποιείται είτε με εφαρμογή πίεσης στο βιοαντιδραστήρα είτε με την εφαρμογή χαμηλής πίεσης στο διήθημα.

Το διήθημα συλλέγεται από τις εσωτερικά τοποθετημένες μεμβράνες, ενώ δεν παράγεται συμπύκνωμα. Στα βυθισμένα συστήματα MBR υπάρχει διπλό σύστημα αερισμού. Το κλασικό σύστημα αερισμού τροφοδοτεί διαμέσου διαχυτήρων, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι στη βάση της δεξαμενής, τη βιομάζα με το απαραίτητο οξυγόνο για την επιτέλεση των βιολογικών διεργασιών που απαιτούν οξυγόνο (βιοαποδόμηση οργανικής ύλης, νιτροποίηση, ενδογενής αναπνοή). Επιπλέον, υπάρχει ένα δεύτερο σύστημα αερισμού με διαχυτήρες, το οποίο είναι τοποθετημένο στη βάση της δεξαμενής ακριβώς κάτω από τη μονάδα των μεμβρανών και χρησιμοποιείται για τη μείωση της έμφραξης στις μεμβράνες. Ο αερισμός των μεμβρανών εισάγει φυσαλίδες οι οποίες καθώς κινούνται προς τα πάνω δημιουργούν διαμητικές τάσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών μειώνοντας έτσι τις επικαθίσεις. Η σταυρωτή ροή στα βυθισμένα MBR εξασφαλίζεται από αυτή την κίνηση του αέρα και όχι από την κίνηση του υγρού (Shimizu et al., 1996). Η αφαίρεση της περίσσειας ιλύος πραγματοποιείται κατευθείαν από τη δεξαμενή αερισμού.



Εικόνα 1.9: Σχηματική απεικόνιση εσωτερικά βυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)

1.3.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Συστημάτων MBR

Ανεξάρτητα από το είδος της διάταξης και από την επιλογή του είδους της μονάδας των μεμβρανών, υπάρχουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του συστήματος MBR, τα οποία έχουν καταγραφεί μέσα από ερευνητικές προσπάθειες σε εργαστηριακής κλίμακας εφαρμογές και σε πιλοτικές εφαρμογές συστημάτων MBR, καθώς και από τη λειτουργία συστημάτων μεγάλης κλίμακας. Η αξιολόγηση των συστημάτων MBR γίνεται σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της ενεργού ιλύος, το οποίο είναι το πιο διαδεδομένο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας και επομένως το σημείο αναφοράς. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εξέταση των MBR στηρίζεται κυρίως στις βυθισμένες διατάξεις, καθώς είναι αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο σήμερα.

Το πολύ μεγάλο πλεονέκτημα του συστήματος MBR είναι ότι επιτυγχάνει με σταθερότητα και αξιοπιστία πολύ υψηλή ποιότητα εκροής του επεξεργασμένου λύματος. Το MBR λύνει το βασικότερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα συστήματα της ενεργού ιλύος, αυτό της προβληματικής καθίζησης της ιλύος στη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Το πρόβλημα καθιζισιμότητας της ιλύος οφείλεται συνήθως στην υπερβολική ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών, οι οποίοι δυσχεραίνουν τη συσσωμάτωση των βιοκροκίδων, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος διαφυγής της ιλύος στην τελική εκροή. Όμως ακόμα και όταν η δεξαμενή τελικής καθίζησης λειτουργεί ικανοποιητικά και το στρώμα της ιλύος καθιζάνει, υπάρχουν πάντα μεμονωμένα σωματίδια τα οποία έχουν πολύ χαμηλές ταχύτητες καθίζησης με αποτέλεσμα να παρασύρονται στη τελική εκροή του διαυγασμένου νερού και να επιβαρύνουν την ποιότητα της εκροής. Αντιθέτως, στα συστήματα MBR, η διήθηση δεν επιτρέπει σε καμία περίπτωση τη διέλευση αιωρούμενων στερεών στην τελική εκροή, καθώς το σημείο αποκοπής της μεμβράνης είναι μικρότερο από το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών. Το διήθημα δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά, ενώ η απόδοση στην απομάκρυνση του COD είναι πολύ υψηλή. Επιπλέον η θολότητα του διηθήματος είναι

μηδαμινή ($NTU < 0,5$), ενώ σε συστήματα ενισχυμένης απομάκρυνσης φωσφόρου η απομάκρυνση ολικού φωσφόρου είναι πολύ υψηλή. (Visvanathan et al., 2000; Stephenson et al., 2000; Till & Mallia, 2001).

Στα συστήματα MBR, ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα θ_c , είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ , γιατί υπάρχει πλήρης κατακράτηση των στερεών στο σύστημα. Αυτό δίνει τη δυνατότητα μεγαλύτερης ευελιξίας στο χειρισμό του συστήματος, καθώς το σύστημα μπορεί να λειτουργήσει με μεγάλους χρόνους παραμονής των στερεών και χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής, χωρίς τον κίνδυνο διαφυγής στερεών στην εκροή (Tazi-Pain et al., 2002; Liu et al., 2004). Στα συστήματα MBR το μέγεθος και το βάρος των βιοκροκίδων δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τη λειτουργία του συστήματος και επομένως μπορεί το σύστημα να λειτουργήσει με υψηλούς χρόνους παραμονής. Το συνεπακόλουθο της διατήρησης υψηλού θ_c στο σύστημα είναι ότι ευνοείται η διατήρηση αργά αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών όπως είναι νιτροποιητές και επομένως προάγεται η διεργασία της νιτροποίησης. Η απομάκρυνση της αμμωνίας στα συστήματα MBR κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα. Επιπλέον, ευνοείται η βιοαποδόμηση δύσκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ουσιών (όπως πολύπλοκες πολυμερείς ενώσεις), οι οποίες στο κλασικό σύστημα της EI είτε θα ξεπλένονταν είτε θα κατέληγαν στη βιομάζα χωρίς όμως να έχουν σταθεροποιηθεί. Τα συστήματα MBR βελτιώνουν τη βιολογική διεργασία της οξειδωσης της οργανικής ύλης με τη συγκράτηση οργανικών ουσιών (μακρομοριακών ενώσεων) για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα (Visvanathan et al., 2000).

Στα συστήματα MBR, η ΔTK καταργείται με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος να μην έχουν καμία επίπτωση στη λειτουργία του συστήματος. Επομένως τα συστήματα MBR έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν αποδοτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις του ανάμικτου υγρού. Σε συνδυασμό με την κατάργηση της ΔTK η ολική επιφάνεια που απαιτείται για την εγκατάσταση συστημάτων MBR είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη που απαιτείται για το σύστημα της EI. Το σύστημα MBR είναι πολύ πιο συμπαγές από το σύστημα της EI, ενώ είναι και πολύ απλό στη λειτουργία του, με μεγάλο βαθμό αυτοματοποίησης των επί μέρους μονάδων που το αποτελούν.

Το σύστημα MBR εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία έχουν εμποδίσει την ευρεία εφαρμογή του συστήματος σε ΕΕΛ μεγάλης κλίμακας. Το βασικότερο μειονέκτημα του συστήματος MBR είναι ότι ακόμη και σήμερα παραμένει μια ακριβή τεχνολογία, συγκρινόμενη με το κλασικό σύστημα της ενεργού ιλύος. Το πάγιο κόστος των συστημάτων MBR είναι συγκρίσιμο και σε αρκετές περιπτώσεις μικρότερο του αντίστοιχου κόστους του συστήματος της EI, κυρίως λόγω της μικρότερης έκτασης που απαιτείται και των λιγότερων και μικρότερων εγκαταστάσεων, το οποίο μεταφράζεται σε χαμηλότερο κατασκευαστικό κόστος. Όμως το λειτουργικό κόστος των συστημάτων MBR είναι αρκετά υψηλότερο σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της EI, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται για τον περιορισμό της έμφραξης αλλά και λόγω της ανάγκης αντικατάστασης των μεμβρανών με καινούργιες κάθε 4-7 χρόνια (Stephenson et al., 2000).

Τα σύστημα MBR έχουν εμφανίσει ορισμένα λειτουργικά προβλήματα, τα οποία σχετίζονται κυρίως με την έμφραξη των μεμβρανών και τον αερισμό της βιομάζας. Η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος σταδιακά και αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, καθώς απαιτείται επιστάμενος και συχνός καθαρισμός. Επιπλέον, παράμετροι που έχουν σχέση με τον καθαρισμό όπως η συχνότητα καθαρισμού, η συγκέντρωση του διαλύματος, ο χρόνος για τον οποίο πραγματοποιείται αντίστροφη πλύση καθορίζονται εμπειρικά, καθώς δεν έχει γίνει μια ολοκληρωμένη προσπάθεια βελτιστοποίησης αυτών των παραμέτρων.

Τα προβλήματα αερισμού τα οποία έχουν παρατηρηθεί σε ορισμένες εγκαταστάσεις, δεν οφείλονται στο ίδιο το σύστημα MBR, αλλά στο γεγονός ότι λειτουργεί σε υψηλές

συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού, οι οποίες πολλές φορές υπερβαίνουν τα 15.000 mg/l. Αυτό δημιουργεί προβλήματα στην αποδοτική μεταφορά του οξυγόνου στο σύνολο της βιομάζας και αυξάνει τον κίνδυνο δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών (Visvanathan et al., 2000), (Stephenson et al., 2000).

1.3.3 Ποιοτική Σύγκριση MBR-EI

Μια ολοκληρωμένη σύγκριση μεταξύ των συστημάτων MBR και EI έχει πραγματοποιηθεί από τους Cicek et al., οι οποίοι παρατήρησαν την απόδοση των δύο συστημάτων (ενός συστήματος MBR και ενός συστήματος EI), την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και την ενζυματική δράση στην επεξεργασία συνθετικών λυμάτων που προσομοίωναν τα χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων (Cicek et al., 1999a).

Από την συγκριτική αυτή μελέτη επιβεβαιώνονται όλα όσα προαναφέρθηκαν για το σύστημα MBR, σε σχέση με την ποιότητα του διηθήματος (Cicek et al., 1999a). Πιο συγκεκριμένα:

- Η ποιότητα της τελικής εκροής του συστήματος MBR, είναι ανώτερη αυτής του συστήματος της EI.
- Η τελική εκροή από το MBR δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά, σε αντίθεση με την εκροή από το σύστημα της EI.

Όμως, η μελέτη αυτή έχει το μεγάλο μειονέκτημα ότι οι χρόνοι παραμονής στερεών των δύο συστημάτων δεν ήταν ίδιοι, γιατί το σύστημα της EI δεν μπορούσε να λειτουργήσει για $\theta_c = 30$ ημέρες.

1.3.4 Έμφραξη

Η έμφραξη στα συστήματα MBR αποτελεί το μεγαλύτερο λειτουργικό πρόβλημα το οποίο αποτελεί τροχοπέδη για την ταχύτερη διάδοση και εφαρμογή των συστημάτων αυτών στην επεξεργασία τόσο των αστικών όσο και των βιομηχανικών λυμάτων. Η έμφραξη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης στη ροή του διηθήματος, λόγω της συσσώρευσης σωματιδίων είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό της μεμβράνης. Η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος και επομένως την παραγωγικότητα της δεδομένης επιφάνειας των μεμβρανών και μικραίνει τον κύκλο ζωής των μεμβρανών, αυξάνοντας τόσο το πάγιο όσο και το λειτουργικό κόστος (Visvanathan et al., 2000).

Υπάρχουν διάφορα είδη έμφραξης που παρατηρούνται στις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης των MBR και μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες: τη μικρο-έμφραξη και τη μακρο-έμφραξη ανάλογα με το μέγεθος των συσσωρευμένων σωματιδίων (Van der Roest et al., 2002). Η μικρο-έμφραξη στα συστήματα MBR μπορεί να είναι φυσική, ανόργανη, οργανική και βιολογική. Η φυσική έμφραξη αναφέρεται στην απόφραξη των πόρων των μεμβρανών από σωματίδια (pore plugging), το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας της μεμβράνης όπου πραγματοποιείται αποδοτικά ή διήθηση. Η ανόργανη έμφραξη είναι γνωστή με τον όρο 'scaling' και προκαλείται από την ιζηματοποίηση των λιγότερο διαλυτών ανόργανων ουσιών. Η ανόργανη έμφραξη στα MBR δεν έχει εξετασθεί σε μεγάλο βάθος κυρίως γιατί δεν αποτελεί τον κύριο μηχανισμό έμφραξης. Τα προβλήματα scaling εμφανίζονται κυρίως σε αναερόβια συστήματα MBR και σε αερόβια MBR τα οποία επεξεργάζονται βιομηχανικά λύματα. Στα αερόβια MBR που επεξεργάζονται αστικά λύματα το μεγαλύτερο πρόβλημα scaling είναι αυτό των επικαθίσεων ανθρακικού ασβεστίου στις μεμβράνες. Δυστυχώς δεν υπάρχει κάποια πετυχημένη μεθοδολογία για τη μείωση του scaling μέσα στην ίδια την ΕΕΛ με αποτέλεσμα να απαιτείται αφαίρεση και καθαρισμός των μονάδων των μεμβρανών έξω από την ΕΕΛ (Judd, 2004).

Η οργανική έμφραξη προκαλείται από προσρόφιση οργανικών ουσιών στην επιφάνεια των μεμβρανών, εσωτερικά και εξωτερικά, ενώ η βιολογική έμφραξη προκαλείται από την προσκόλληση και την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Πιο συγκεκριμένα η οργανική και βιολογική έμφραξη περιλαμβάνουν: (i) προσρόφιση μακρομορίων που δημιουργούν βιοφιλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης, το βιοφιλμ μπορεί να περιλαμβάνει χουμικές ουσίες, λίπη, πολυσακχαρίτες και άλλες ουσίες, (ii) προσκόλληση γρήγορα προσκολλώμενων μικρο-μορίων από το ανάμικτο υγρό και (iii) δημιουργία αποικιών και ανάπτυξη βακτηριδίων με την επακόλουθη προσκόλληση και έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών και τη δημιουργία βιοφιλμ (Visvanathan et al., 2000). Τόσο η οργανική αλλά ιδιαίτερα η βιολογική έμφραξη, γνωστή ως biofouling, έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στα συστήματα MBR γιατί συμβάλουν πολύ περισσότερο στην έμφραξη των μεμβρανών από τα άλλα είδη έμφραξης. Υπολογίζεται ότι σχεδόν οι μισές επικαθίσεις στις μεμβράνες έχουν να κάνουν με τη δημιουργία βιοφιλμ στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η δημιουργία βιοφιλμ είναι γενικά εύκολη, καθώς απαιτείται κυρίως η παρουσία θρεπτικών συστατικών και οξυγόνου. Πέρα από το μειονέκτημα της μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης, το βιοφιλμ έχει και ευεργετική δράση, καθώς κάνει την μεμβράνη πιο επιλεκτική απορρίπτοντας ουσίες που η μεμβράνη από μόνη της θα άφηνε να περάσουν στο διήθημα. Με τον τρόπο αυτό συμβάλλει στην επίτευξη καλύτερης ποιότητας εκροής. Σε αρκετές εφαρμογές MBR έχει παρατηρηθεί ότι η ποιότητα της τελικής εκροής καλυτερεύει στα αρχικά στάδια λειτουργίας και μετά σταθεροποιείται κυρίως σε σχέση με την απομάκρυνση παθογόνων μ/ο από τη διήθημα. Αυτή η αυξητική απολυμαντική ικανότητα του συστήματος οφείλεται στην ανάπτυξη του βιοφιλμ (Judd, 2004).

Το μέγεθος των πόρων στα συστήματα MBR κυμαίνεται μεταξύ 0,01μm-5μm και επηρεάζει την έμφραξη. Τα μεγαλύτερα μεγέθη των πόρων είναι συνήθως πιο επιρρεπή στην έμφραξη, γιατί επιτρέπουν τη μεταφορά μεγαλύτερων ροών ουσιών στην μεμβράνη και γιατί παρατηρείται μεγαλύτερη απόφραξη των πόρων. Από την άλλη όμως στα μικρότερα μεγέθη πόρων υπάρχει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα και επομένως μεγαλύτερη κατακράτηση ουσιών.

Γενικότερα οι ροές που υπερβαίνουν την κρίσιμη ροή του συστήματος πρέπει να αποφεύγονται γιατί μπορεί να προκαλέσουν αυξημένη και μη αναστρέψιμη έμφραξη. Ο προσδιορισμός της κρίσιμης ροής σε ένα σύστημα δεν είναι εύκολος καθώς η τιμή αυτή μεταβάλλεται με τις λειτουργικές συνθήκες (π.χ. με αλλαγή της ταχύτητας σταυρωτής ροής) και με το είδος της μεμβράνης. Συνήθως οι υπο-κρίσιμες ροές στις οποίες λειτουργεί το σύστημα βρίσκονται εμπειρικά (Cho & Fane, 2002).

1.3.5 Καθαρισμός

Ανεξάρτητα από τις λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα, το είδος των μεμβρανών και της διάταξης, και την αποτελεσματικότητα της προεπεξεργασίας των λυμάτων, η σταδιακή έμφραξη των μεμβρανών είναι αναπόφευκτη. Για τον περιορισμό της έμφραξης και την παράταση του χρόνου ζωής των μεμβρανών εφαρμόζονται συγκεκριμένες μέθοδοι καθαρισμού.

Οι μέθοδοι καθαρισμού που χρησιμοποιούνται στα συστήματα MBR είναι οι εξής:

- Περιοδικός χημικός καθαρισμός συντήρησης γνωστός ως Maintenance Clean (MC)
- Εντατικός καθαρισμός γνωστός ως Intensive Cleaning (IC)
- Πλύση με αντιστροφή της ροής διήθησης (backflushing)
- Διακοπόμενη λειτουργία της διήθησης (Relaxation)
- Δημιουργία διατμητικών τάσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης

Ο χημικός καθαρισμός αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές καθαρισμού στα συστήματα MBR. Υπάρχουν δύο είδη χημικού καθαρισμού που εφαρμόζονται στα MBR. Ο περιοδικός καθαρισμός πραγματοποιείται για λόγους πρόληψης, ώστε να μην υπάρξει κάποια απότομη αύξηση της αντίστασης στη ροή του διηθήματος και πραγματοποιείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται είναι αραιά, ενώ και ο χρόνος επαφής των χημικών με τις μεμβράνες και τη βιομάζα είναι σύντομος. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται αυτόματα με χορήγηση των χημικών στους αγωγούς εξόδου του διηθήματος και με την αντιστροφή της ροής. Η όλη διεργασία είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και δεν χρειάζεται κάποια επίβλεψη. Ο εντατικός καθαρισμός είναι μια μέθοδος χημικού καθαρισμού που πραγματοποιείται πιο σπάνια (συνήθως κάθε 1-2 χρόνια) και έχει ως στόχο να μειώσει στο ελάχιστο δυνατόν την έμφραξη των μεμβρανών ώστε να αποκαταστήσει τη ροή στα αρχικά επίπεδα. Επομένως αποτελεί μια μέθοδο καταστολής και όχι πρόληψης του προβλήματος της έμφραξης.

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα χημικά διαλύματα είναι το υποχλωριώδες νάτριο, το καυστικό νάτριο, το κιτρικό οξύ, το οξαλοξικό οξύ και το υδροχλωρικό οξύ (Van der Roest et al., 2002). Τα αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οργανικών μορίων, ενώ τα οξέα χρησιμοποιούνται για την αποσύνδεση ανόργανων ενώσεων και κυρίως μεταλλικών ιόντων (Xing et al., 2002).

Η αντίστροφη πλύση στα συστήματα MBR πραγματοποιείται μέσα στο σύστημα και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μεμβρανών με την παύση της διεργασίας της διήθησης και με την αντιστροφή της πτώσης πίεσης, ώστε το νερό να κινηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση και να ξεπλυνθούν οι μεμβράνες. Αυτή η αντιστροφή της ροής εκτοπίζει τα συσσωρευμένα σωματίδια τα οποία μεταφέρονται έξω από τη μονάδα των μεμβρανών, είτε κατευθείαν στο ανάμικτο υγρό (βυθισμένο MBR) είτε στο εισερχόμενο ρεύμα (εξωτερικό MBR). Στόχος της πλύσης με αντίστροφη ροή είναι να εκτοπίσει τα συσσωρευμένα σωματίδια τόσο, ώστε να παρασυρθούν μετά από την σταυρωτή ροή που εφαρμόζεται στο σύστημα και να απομακρυνθούν από τις μεμβράνες.

Η διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης αποτελεί μια αποδοτική μέθοδο καθαρισμού η οποία εφαρμόζεται πολύ συχνά στις μονάδες plate & frame, όπου δεν μπορεί να γίνει αντίστροφη πλύση. Όταν σταματάει η διεργασία της διήθησης δεν ασκείται κάποια πίεση στις μεμβράνες και καθώς αυτές είναι από τη φύση τους ελαστικές ξαναγυρνούν σχεδόν στην κατάσταση που ήταν πριν τη διήθηση. Κατά τη διάρκεια της παύσης της διήθησης ο αερισμός των μεμβρανών συχνά παραμένει ανοιχτός ώστε να υποβοηθάει την απομάκρυνση των συσσωρευμένων σωματιδίων (Van der Roest et al., 2002).

Η δημιουργία διατμητικών τάσεων με την εφαρμογή σταυρωτής ροής στην επιφάνεια των μεμβρανών πραγματοποιείται με διαφορετικό τρόπο για τις δύο βασικές διατάξεις. Στο εξωτερικό MBR η σταυρωτή ροή επιτυγχάνεται με το τροφοδοτούμενο ρεύμα που εισάγεται στην επιφάνεια των μεμβρανών το οποίο δημιουργεί διατμητικές τάσεις και συμπαρασύρει μαζί της σημαντικό μέρος των συσσωρευμένων σωματιδίων, μειώνοντας έτσι το βαθμό της έμφραξης.

Στα βυθισμένα MBR η σταυρωτή ροή για τον περιορισμό της έμφραξης πραγματοποιείται από τον αέρα που παρέχεται από σύστημα αερισμού το οποίο είναι τοποθετημένο ακριβώς κάτω από τις μονάδες των μεμβρανών. Καθώς οι φυσαλίδες του αέρα ρέουν προς τα πάνω και κατά μήκος των μεμβρανών, μαζί με το ανάμικτο υγρό, εισάγουν διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών με συνέπεια τη μετακίνηση των συσσωρευμένων σωματιδίων προς την αντίθετη κατεύθυνση (back-transport). Αυτή η μέθοδος εισάγει διατμητικές τάσεις, χωρίς την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας και δεν απαιτεί πολύπλοκο μηχανολογικό εξοπλισμό (Shimizu et al., 1996).

1.3.6 Προεπεξεργασία

Το στάδιο προεπεξεργασίας των λυμάτων είναι απαραίτητο σε κάθε ΕΕΛ, ώστε να απομακρυνθούν σώματα (π.χ. κορμοί δέντρων, κλαδιά, χαρτιά, πλαστικά) που επιπλέουν ή βρίσκονται σε αιώρηση και τα οποία εγκυμονούν κινδύνους καταστροφής του μηχανολογικού εξοπλισμού και έμφραξης των αγωγών με συνεπακόλουθη δυσλειτουργία των μονάδων επεξεργασίας (Ανδρεαδάκης, 1986). Στα συστήματα MBR το στάδιο της προεπεξεργασίας είναι πολύ πιο σημαντικό από αυτό των συμβατικών συστημάτων γιατί πέρα από τους παραπάνω κινδύνους, υπάρχει ο κίνδυνος πρόωρης έμφραξης και/ή καταστροφής των μεμβρανών.

Σε μικρές ΕΕΛ με MBR, η προεπεξεργασία συνήθως δεν διαφέρει από αυτή ενός συμβατικού συστήματος, καθώς η συσσώρευση σωματιδίων στις μονάδες των μεμβρανών θεωρείται ως κάτι αποδεκτό και τα σωματίδια αυτά αφαιρούνται κατά διαστήματα. Όμως στις μεγαλύτερες ΕΕΛ αυτό δεν είναι αποδεκτό γιατί θα απαιτούσε την διαρκή αφαίρεση των σωματιδίων και εγκυμονεί αυξημένους κινδύνους πρόωρης έμφραξης των μεμβρανών (Van der Roest et al., 2002).

Σε μια τυπική ΕΕΛ του συστήματος ΕΙ, η προεπεξεργασία περιλαμβάνει τον εσχαρισμό, την εξάμμιση και την αφαίρεση λιπών και ελαίων. Σε μια μεσαία ή μεγάλου μεγέθους ΕΕΛ με σύστημα MBR, η εξάμμιση και η απολίπωση δεν διαφέρουν από αυτές ενός συμβατικού συστήματος. Όμως το σύστημα εσχαρισμού πρέπει να συγκρατεί και μικρότερα ανόργανα αντικείμενα τα οποία εάν προχωρήσουν στο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας μπορεί να επιταχύνουν την έμφραξη των μεμβρανών. Τέτοια αντικείμενα είναι φύλλα, πλαστικά, σπόροι, άμμος και τρίχες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο : Ορυκτά

Τα ορυκτά είναι κρυσταλλικά στερεά γεγονός που φαίνεται από την εσωτερική δομική τοποθέτηση των ατόμων ή των ιόντων τους με γεωμετρικό τρόπο. Τα σπουδαιότερα από όλα τα ορυκτά είναι τα πυριτικά, αφού η πλειονότητα των μεταλλευμάτων του φλοιού της γης είναι πυριτικά ορυκτά. Τα ορυκτά αυτά θα αναφερθούν εκτενέστερα διότι είναι αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

2.1 Πυριτικά Ορυκτά

Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, που αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου. Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, έχει δηλαδή τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό.

Η υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής των πυριτικών ορυκτών, τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα αποτελούν επικίνδυνο ρυπαντικό φορτίο και συνεπώς η απομάκρυνσή τους κρίνεται αναγκαία πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες ή τη χρησιμοποίησή τους σε άλλες εφαρμογές. Η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση είναι φυσικές διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα. Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων βασίζεται στην ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα (κατιόντα βαρέων μετάλλων) με ιοντοεναλλαγή. Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων.

Η μελέτη των πυριτικών ορυκτών και κυρίως των ζεόλιθων παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον τα τελευταία έτη, δεδομένου ότι πρόκειται για υλικά χαμηλού κόστους, που απαντώνται στη φύση σε μεγάλες ποσότητες και έχουν ιδιαίτερα σημαντικές ιδιότητες, που μπορούν να αξιοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές.

2.2 Μπετονίτης

Μπετονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80%. Αυτές είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80%) ήτοι στον ορυκτό μοντμοριλλονίτη.

Σήμερα, ο όρος μπετονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμεκτιτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα.

2.2.1 Δομή

Ο μοντμοριλλονίτης, και τα ορυκτά της ομάδας του, χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται, δηλαδή, από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} , σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ από Al^{3+} , ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα, π.χ. Mg^{2+} , Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων, υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία. Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κύρια, Na^+ , Ca^{2+}), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του (Περράκη, 2004).

2.2.2 Ιδιότητες

Ο μπετονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του, αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη..

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στον διαστρωματικό του χώρο, λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων, προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του μοντμοριλλονίτη οφείλονται στη δομή του πλέγματός του, όπως επίσης και στα προσροφημένα κατιόντα.

2.2.3 Χρήσεις

Ο μπετονίτης χρησιμοποιείται στις γεωτρήσεις πετρελαίου και σε υδρογεωτρήσεις, όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης, λόγω της θιξοτροπίας του. (Περράκη, 2004).

Είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C , προσροφώντας υδρατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%.

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον συγκεντρώνεται στη χρήση των αργίλων γενικά, ως προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων καθώς είναι φθηνότεροι από άλλα υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας και ο ζεόλιθος.

2.3 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλοτήτες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Η ύπαρξη των μεγάλων κοιλοτήτων στο ζεόλιθο που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών, τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται

σημαντικά η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. (Περράκη, 2004).

2.3.1 Δομή

Βασική δομική μονάδα του ζεόλιθου είναι το τετράεδρο $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$. Τα τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα, δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες, γεμάτα αφενός με νερό και αφετέρου, με κατιόντα (Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na+K και αντίθετα. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος. (Περράκη, 2004).

2.3.2 Ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέστατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους.

Βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων αποτελούν η ικανότητα προσρόφησης, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η ικανότητα αναγέννησης και η ικανότητα κατάλυσης. Οι δύο πρώτες εξ αυτών παρουσιάζονται στη συνέχεια:

Ικανότητα προσρόφησης

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητικά υλικά. Τα μόρια H_2O πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το H_2O απομακρυνθεί, προσροφώνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων, που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό “μοριακά κόσκινα”.

Ιοντοαλλακτική ικανότητα:

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαχθούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr).

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων. το οποίο αποτελεί και ένα πλεονέκτημα των ζεόλιθων έναντι των ρητινών, εκτός από το πολύ χαμηλότερο κόστος τους.

Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (π.χ. πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους (συνήθως αργίλιο). Συνέπεια αυτής της αντικατάστασης είναι η δημιουργία ενός αρνητικά φορτισμένου πλέγματος στο σκελετό του ζεόλιθου, που πρέπει να εξουδετερωθεί από κατιόντα μέσα στους πόρους. Αυτά τα κατιόντα μπορεί να είναι οποιαδήποτε μέταλλα ή ομάδες αυτών, ή ακόμα κατιόν αλκυλαμμωνίου. (Περράκη, 2004).

2.3.3 Χρήσεις

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί κυρίως στο εξωτερικό αλλά και στη χώρα μας ο ζεόλιθος μπορεί να βρει αρκετές εφαρμογές, όπως (Περράκη, 2004):

- Στις αγροκαλλιέργειες, για τη βελτίωση της απόδοσης του εδάφους.
- Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται στα φίλτρα για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο φιλτράρισμα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, δεσμεύοντας διάφορα τοξικά και ραδιενεργά ιόντα και στην ανακύκλωση των νερών που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα. Το σημαντικότερο όμως είναι ότι μετά τη χρήση του και με την κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να αποκατασταθούν οι ιδιότητές του ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί.
- Για την αποσκλήρυνση του νερού, όπου επέρχεται αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου-μαγνησίου, από ιόντα νατρίου.
- Στον καθαρισμό διαφόρων τύπων λυμάτων (αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά, ραδιενεργά απόβλητα), όπως π.χ. αφαίρεση της αμμωνίας από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Η αφαίρεση ραδιεν. ισοτόπων από απόβλητα διαφόρων πυρηνικών κέντρων, καθώς και βαρέων μετάλλων από άλλες βιομηχανικές κατεργασίες, είναι ένα σημαντικό πεδίο εφαρμογών. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι φτηνότεροι από οργανικούς ιοντικούς μεταλλάκτες, αλλά και περισσότεροι ανθεκτικοί στην πυρηνική υποβάθμιση.

2.3.4 Κλινοπτιλόλιθος

Είναι πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Έχει αυξημένη ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα, με μεταβολή της θερμοκρασίας και σχεδόν ανεξαρτήτως από την υγρασία του περιβάλλοντα αέρα, διαδικασία που του δίνει την δυνατότητα να συμπεριφερθεί ως αποθήκη θερμότητας.

Η προτίμηση του κλινοπτιλόλιθου και χαβαζίτη για προσρόφηση μεγαλύτερων ιόντων όπως NH_4^+ έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές. Στις περισσότερες περιπτώσεις κατεργασίας υδάτινων λυμάτων ο ζεόλιθος μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

Η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση, οι μοριακές ιδιότητες κόσκινων, καθώς επίσης και η διαδεδομένη αφθονία τους είχαν οδηγήσει στην εκτενή χρήση του κλινοπτιλόλιθου σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές: στην κατασκευή ως πέτρα διάστασης, σύνολο ή πρόσθετη ουσία στο τσιμέντο, ως υλικό πληρώσεως, ως διαιτητικό συμπλήρωμα για τους χοίρους και τα πουλερικά, στην αναβάθμιση του φυσικού αερίου κλπ. (Tsalakanidou, 2006)

2.4 Βερμικουλίτης

Ο βερμικουλίτης έχει την ιδιότητα να συγκρατεί αρκετές φορές το ίδιο του το βάρος σε νερό και δίνει στο υπόστρωμα μια ευάερη δομή. Είναι λευκός μέχρι καστανός και προέρχεται από εξαλλοίωση μαρμαρυγιών (κυρίως βιοτίτη και φλογοπίτη) και χλωριτών. (Τσιραμπίδης, 2006).

2.4.1 Δομή

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκτάεδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του Mg^{2+} από Al ή Fe^{2+} . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό K^+ και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών.

Αξίζει να επισημανθεί, ότι η βασική διαφορά μπετονίτη-βερμικουλίτη είναι η διαφορετική διαστολή που εμφανίζουν οι δομές των δυο ορυκτών. Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει περιορισμένη διαστολή και προσροφά ορισμένα οργανικά μόρια ανάμεσα στα στρώματα μίκας και το προσροφημένο στρώμα είναι λεπτό και λιγότερο ασταθές. Αυτό είναι αποτέλεσμα του σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων των στρωμάτων του βερμικουλίτη, αλλά επίσης πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η δόμηση των στρωμάτων του βερμικουλίτη είναι λιγότερο τυχαία.

2.4.2 Ιδιότητες

Ο βερμικουλίτης έχει ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm³, πορώδες 96% και pH 7-7.2. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία.

Θραύεται εύκολα σε λεπτά εύκαμπτα ανελαστικά λέπια. (Λαμπροπούλου & Λασπάκη, 2008).

2.4.3 Χρήσεις

Η εξαιρετική ανθεκτικότητά του έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία και στην κατασκευή πυρίμαχων (μονωτικά τούβλα και πίνακες). Ο βερμικουλίτης απορροφά υγρασία και επιτρέπει την ελεύθερη ροή του νερού, έτσι χρησιμοποιείται στη γεωργία και κηπουρική ως φορέας λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, ως αντιπηκτικός παράγοντας, για τη διατήρηση σπόρων, ως παράγοντας προκαλλιέργειας εδάφους και ως μέσο/υπόστρωμα ανάπτυξης φυτών (Λαμπροπούλου & Λασπάκη, 2008).

Ο μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον καθαρισμό του νερού π.χ για την προσρόφηση τοξικών μετάλλων από αυτό όπως του μολύβδου, του ψευδάργυρου και του καδμίου.

Οι χρήσεις του εξαρτώνται απ' το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό, όπως:

- Σε μίγματα compost, ως προσροφητικό σε κτηνοτροφικές μονάδες, και για τη βελτίωση της δομής λασπωδών εδαφών
- Ως φίλτρο για τη δέσμευση ρύπων από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες
- Ως διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες
- Ως πληρωτικό μέσο σε ελαστικά με λεία επιφάνεια, και σε ασφαλτοστρώσεις
- Στην ανάπτυξη σπόρων και φυτών, σαν υπόστρωμα σε γεωπονικές εφαρμογές

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο : Βαρέα Μέταλλα

3.1 Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος, μαγγάνιο) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά.

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (Σκάνδιο, Sc) και του 84 (Πολώνιο, Po) τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Στη βιβλιογραφία ο όρος, συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Το αλουμίνιο Al (ατομικός αριθμός 13) και τα μεταλλοειδή Αρσενικό As και Σελήνιο Se (ατομικοί αριθμοί 33 και 34) περιλαμβάνονται συχνά στη γενικευμένη τάξη των ρυπογόνων ουσιών.

Τα ιχνοστοιχεία είναι βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες. Διαφέρουν από τους ανθρωπογενείς ρύπους, διότι συχνά τα συναντάμε στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική τους μάζα παραμένει σταθερή παρόλο που μπορεί να αλλάξει η χημική τους μορφή. Σε αντίθεση με τις τοξικές οργανικές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα. (Γκέκας Β. Et al, 2002).

Οι πιο σημαντικές βιομηχανικές δραστηριότητες, με τις οποίες τα βαρέα μέταλλα εισάγονται στο περιβάλλον είναι η μετάλλευση, η καύση άνθρακα, τα ρεύματα υγρών αποβλήτων και η απόρριψη αποβλήτων. Στο παρελθόν, δινόταν ελάχιστη προσοχή όσον αφορά τη πρόληψη εισαγωγής τέτοιων τοξικών και επικινδύνων ουσιών στο περιβάλλον. Σήμερα, σε πολλές χώρες, η «φόρτωση» των οικοσυστημάτων με βαρέα μέταλλα έχει ελαττωθεί σημαντικά, χάρη στην βελτίωση της νομοθεσίας και στη διαχείριση των ρυπαντών. (H. B. Bradl, 2005)

Η ιλύ εκτός από τα θρεπτικά συστατικά (νιτρικά, φωσφορικά, υψηλό οργανικό φορτίο κ.α.) που περιέχει, έχει και αρκετά, βλαβερά για το περιβάλλον, βαρέα μέταλλα τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν πριν την τελική της απόθεση.

Επίσης, εκτός του ότι δυσχεραίνουν σημαντικά τις διαδικασίες επεξεργασίας της λάσπης, ταυτόχρονα η τοξική τους δράση δημιουργεί τεράστια προβλήματα στο περιβάλλον και σε όλη την έμβια ύλη. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς οφείλεται στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων. Γι' αυτό το λόγο έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να προκαλέσουν κίνδυνο στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (EPA, 2009)

Μέταλλα	MCL (mg/l)
αντιμόνιο	0,006
αρσενικό	0,010
βάριο	2
βηρύλλιο	0,004
κάδμιο	0,005
χρώμιο	0,1
χαλκός	1,3
μόλυβδος	0,015
υδράργυρος	0,002
σελήνιο	0,05
θάλλιο	0,002

Η βελτίωση των αναλυτικών ποσοτικοποιήσεων επηρέασε τη βάση των κυβερνητικών διατάξεων για τα βαρέα μέταλλα και φυσικά αύξησε τη σημασία των μαθηματικών μοντέλων. Επομένως είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της ανώτερης επιτρεπτής συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων κατά την εναπόθεση φορτίου αποβλήτων από τις βιομηχανίες και τις κοινότητες (Schnoor, 2003).

3.2 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο-, ιμινο- και σουλφυδρυλο- ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Φυσικά υπάρχουν και άλλοι λόγοι για την τοξική δράση των στοιχείων αυτών. Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, βορικά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως «αντιμεταβολίτες» παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα. Αντιδρούν τέλος με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. (Schnoor, 2003).

3.3 Σωματιδιακά μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα έχουν την τάση να σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα σε διάλυμα και επίσης επιφανειακά σύμπλοκα με τους ίδιους υποκαταστάτες στα σωματίδια. Έτσι προκύπτει η δυσκολία διαχωρισμού των διαλυμένων μετάλλων από τα προσροφημένα, βάση των μοντέλων χημικής ισορροπίας.

Οι αναλυτικοί χημικοί ορίζουν ως “διαλυτά συστατικά” όλα αυτά που περνάνε από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου 0,45μm, ορισμός ο οποίος δεν είναι απολύτως ακριβής λόγω του ότι πολλά κolloειδή και μακρομόρια μπορούν να περάσουν από το φίλτρο.

3.4 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι το εικοστό πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση και αποτελεί το 0,02% του βάρους του φλοιού της γης. Σπάνια υπάρχει στη φύση στη μεταλλική του κατάσταση, αλλά περιέχεται σε πολλά μέταλλα ως βασικό συστατικό και μπορεί να ανακτηθεί από αυτά με οικονομικό τρόπο.

3.4.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58C° και θερμοκρασία βρασμού 907C°.

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μια ισχυρή τάση να αντιδρά με όξινες, αλκαλικές και ανόργανες ενώσεις. Επίσης, χαρακτηρίζεται από χαμηλή έως μέτρια σκληρότητα και κρυσταλλώνεται σε μια παραμορφωμένη, εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας.

3.4.2 Χρήσεις

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο στον κόσμο μετά το σίδηρο, το αλουμίνιο και το χαλκό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως προστατευτική επικάλυψη σε άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και το ασάλι προκειμένου να προφυλαχθούν από τη σκουριά. Σημαντικές εφαρμογές του συναντάμε στην κατασκευαστική βιομηχανία, στη χύτευση και σε άλλα κράματα (ορείχαλκος, μπρούντζος). Η σκόνη του ψευδάργυρου χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης. Επίσης χρησιμοποιείται ως μέσο αναγωγής και καταβύθισης στην οργανική και αναλυτική χημεία. Οι ανόργανες ενώσεις του Zn έχουν διάφορες εφαρμογές π.χ. σε εξοπλισμούς αυτοκινήτων και σε μπαταρίες αποθήκευσης και ξηρού στοιχείου.

3.4.3 Εκπομπές ψευδαργύρου στο περιβάλλον

Η μεγαλύτερη φυσική εκπομπή ψευδαργύρου προκύπτει από τη διάβρωση του εδάφους. Ως αποτέλεσμα των καιρικών συνθηκών, σχηματίζονται διαλυτές ενώσεις ψευδάργυρου οι οποίες μπορούν να διαχυθούν στο νερό. Οι παγκόσμιες εκπομπές στην ατμόσφαιρα οφείλονται κυρίως σε σωματίδια εδάφους που έχουν παρασυρθεί από τον αέρα, σε πυριγενείς εκπομπές και σε δασικές φωτιές. Άλλες φυσικές πηγές Zn στον αέρα αποτελούν οι βιογενείς εκπομπές και οι ψεκασμοί θαλασσινού άλατος.

Σε ετήσια βάση, υπολογίστηκε ότι 1-3 εκατομμύρια τόνοι Zn που προέρχονται από τις διεργασίες εξόρυξης και τήξης αποθέτονται στο έδαφος παγκοσμίως. Επιπρόσθετα, $689-2054 \cdot 10^3$ τόνοι/χρόνο απελευθερώνονται στο έδαφος από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, 260-1100 τόνοι /χρόνο από τη χρήση λιπασμάτων και $49-135 \cdot 10^3$ τόνοι το χρόνο από ατμοσφαιρική κατακρήμνιση. Ωστόσο, ένα σημαντικό ποσοστό εκπομπών Zn αντιπροσωπεύεται από απόβλητα που περιέχουν ψευδάργυρο, όπως γεωργικά και ζωικά απόβλητα, λάσπη λυμάτων και ιπτάμενη τέφρα, τα οποία συνεισφέρουν με $640-1914 \cdot 10^3$ τόνους το χρόνο (Nriagu & Pacyna, 1988).

Ορισμένες οικιακές εκπομπές ψευδάργυρου είναι φυσικής προέλευσης, π.χ. όπως στο νερό της βρύσης και στα τρόφιμα ενώ άλλες είναι ανθρωπογενούς προέλευσης όπως οι γαλβανισμένοι σωλήνες νερού, τα καλλυντικά, τα φαρμακευτικά κ.α..

3.4.4 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος συναντάται ευρέως σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Οι συγκεντρώσεις σε εδαφικά ιζήματα και γλυκά νερά επηρεάζονται σημαντικά από τοπικούς και ανθρωπογενείς παράγοντες και επομένως ποικίλουν σημαντικά. Στα φυσικά επιφανειακά ύδατα, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως κάτω από 10 µg/l και στα υπόγεια νερά περίπου 10–40 µg/l. Στο νερό της βρύσης, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη λόγω της έκπλυσής του από τις σωληνώσεις και τα εξαρτήματα. Οι συγκεντρώσεις του σε εδάφη είναι συνήθως 10-300 mg/kg ξηρό βάρος (dry weight, DW) και έως 300 ng/m³ στον αέρα. Τα αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης είναι δυνατό να οφείλονται στη φυσική ύπαρξη εμπλουτισμένων με ψευδάργυρο ορυκτών, σε ανθρωπογενείς πηγές ή σε αβιοτικές και βιοτικές διαδικασίες. Σε δείγματα που έχουν μολυνθεί ανθρωπογενώς, παρατηρούνται επίπεδα ψευδαργύρου έως και 4 mg/litre στο νερό, 35 g/kg στο έδαφος, 15 µg/litre στις εκβολές ποταμών και 8µg/m³ αέρα.

Τα φυσιολογικά επίπεδα ψευδαργύρου στις περισσότερες καλλιέργειες και στους βοσκότοπους είναι της κλίμακας των 10-100 mg/kg dw. Μερικά φυτά είναι συσσωρευτές ψευδαργύρου, αλλά το μέγεθος της συσσώρευσης στους ιστούς των φυτών ποικίλλει ανάλογα με τις ιδιότητες του φυτού αλλά και του εδάφους. Η προσθήκη βελτιωτικών εδάφους όπως ο ασβέστης, ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης, ο βερνιγίτης (ως τροποποιημένος άργιλος) και άλλων αργιλικών ορυκτών και προϊόντων, όπως οι επιλεκτικοί εναλλάκτες κατιόντων μπορούν να μειώσουν την κινητικότητα του Zn και την προσρόφησή του από φυτά που καλλιεργούνται σε μολυσμένα εδάφη. (WHO, 2001)

3.4.4.1 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό

Το pH στα περισσότερα γλυκά νερά βρίσκεται σε επίπεδα που είναι κρίσιμα για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων σε σωματίδια. Μια αλλαγή της τάξης του 0.5 μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό του Zn να βρίσκεται σε προσροφούμενη ή σε εκροφούμενη μορφή. Αυξημένες συγκεντρώσεις Zn παρατηρούνται σε περιοχές πλούσιες σε μεταλλεύματα. Το οργανικό υλικό παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση του Zn στο γλυκό νερό, ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές pH (> 6.5). Οι χωρικές και εποχικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του μετάλλου δεν είναι μεγάλης σημασίας.

Πολλά προσροφητικά υλικά έχουν μελετηθεί για την ικανότητά τους να κατακρατούν το Zn από υδατικά διαλύματα (Dimirkou, 2007). Μερικά παραδείγματα αναφέρονται στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.2: Προσροφητικές ικανότητες ορισμένων ορυκτών για το Zn (Dimirkou, 2007)

Ορυκτά	Προσροφητική Ικανότητα (mg/l)
Na-montmorillonite	3.61
Commercial Zeolite 4A	140.8
Iron Hydrous Oxide Gel	5.86
Kaolinite-Goethite System	2.30
Bentonite	52.9

3.4.4.2 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο νερό

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, ο ψευδάργυρος δεν περιλαμβάνεται στις χημικές παραμέτρους των οποίων η συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό ρυθμίζεται από την εν λόγω οδηγία, σε αντίθεση με την προϊσχύουσα οδηγία 80/778/ΕΟΚ για το πόσιμο νερό, η οποία καταργήθηκε από την 98/83/EK. Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της οδηγίας 80/778/ΕΟΚ, οριζόταν ένα κατευθυντήριο επίπεδο των 0.1mg/l στις εξόδους των αγωγών άντλησης και/ή επεξεργασίας και των υποσταθμών αυτών και άλλο ένα κατευθυντήριο επίπεδο των 5mg/l για το νερό που έχει παραμείνει για 12 ώρες στις σωληνώσεις και στο σημείο που διατίθεται στον καταναλωτή. Αυτό το όριο θεσπίστηκε καθώς, έχει παρατηρηθεί ότι πάνω από αυτό το όριο το νερό έχει στυφή γεύση, ιριδισμό και σχηματίζεται ένα αμμώδες ίζημα.

Παράλληλα, η οδηγία 75/440/ΕΟΚ η οποία πραγματεύεται την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων που προορίζονται για πόσιμο νερό θέτει όρια συγκέντρωσης για το ψευδάργυρο (κατευθυντήρια και υποχρεωτικά) στα σημεία λήψης του νερού που κυμαίνονται από 0.5 έως 5mg/l ανάλογα με την επεξεργασία που υφίστανται.

Στην πρώτη έκδοση των οδηγιών για την ποιότητα του πόσιμου νερού του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας το 1984, θεσπιζόταν η κατευθυντήρια τιμή για τη συγκέντρωση του ψευδάργυρου των 5mg/l, για λόγους γεύσης. Όμως, σε επόμενη έκδοσή των οδηγιών αυτών το 1993, διατυπώθηκε ότι, λαμβάνοντας υπόψη πρόσφατες μελέτες σε ανθρώπους, ο καθορισμός μιας κατευθυντήριας τιμής δε θεωρήθηκε απαραίτητος τη δεδομένη στιγμή (WHO, 2003). Ωστόσο, συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο πόσιμο νερό άνω των 3mg/l μπορεί να μην είναι αποδεκτές από τους καταναλωτές (WHO, 2006).

Στα πλαίσια της Δράσης για το Ασφαλές Πόσιμο Νερό (Safe Drinking Water Act) που ξεκίνησε το 1996 στις ΗΠΑ, η Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (US Environmental Protection Agency, EPA), συμπεριέλαβε το ψευδάργυρο στα δευτερεύοντα πρότυπα για το πόσιμο νερό ως μια μολυσματική ουσία που μπορεί να προκαλέσει αποχρωματισμό του δέρματος ή των δοντιών και να αλλοιώσει τη γεύση, την οσμή ή το χρώμα του πόσιμου νερού και όρισε προαιρετικά ως μέγιστη ποσότητα συγκέντρωσης στο πόσιμο νερό τα 5 mg/l.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του ψευδαργύρου στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, η EPA και ο FAO έχουν συμφωνήσει στο ανώτατο όριο των 2mg/l για μακροχρόνια χρήση και 10 g/l για βραχυχρόνια χρήση λόγω του γεγονότος ότι μπορεί να είναι τοξικός σε πολλά φυτά (EPA, 2004; FAO 1994).

Η ελληνική νομοθεσία για την προστασία και τη διαχείριση του νερού αποτελείται, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, από την κοινοτική νομοθεσία. Οι κοινοτικές οδηγίες, οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στην ελληνική έννομη τάξη, συνήθως με υπουργικές αποφάσεις, ρυθμίζουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών από τα οποία αντλείται πόσιμο νερό (75/440), την ποιότητα του πόσιμου νερού (80/778), την έκχυση επικίνδυνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (76/464) και την προστασία των υπόγειων νερών (80/68, 2006/118).

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας στο υδατικό περιβάλλον για το ψευδάργυρο στο 1μg ενώ οι οριακές τιμές προτύπων αποβολής είναι σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση

4859/726/2001, 2.5mg/l την ημέρα και 5 mg/l το μήνα για τις λίμνες και τα ποτάμια και, τέλος, 5mg/l την ημέρα και 10 g/l το μήνα για τα παράκτια ύδατα.

3.4.5 Απομάκρυνση από το νερό

Διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι έχουν μελετηθεί για τη συμβολή τους στην απομάκρυνση ψευδάργυρου από υδατικά διαλύματα. Αυτές οι τεχνολογικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χημική καθίζηση, την ιοντοεναλλαγή, την προσρόφηση, τη διήθηση με μεμβράνη, την αντίστροφη ώσμωση, την ηλεκτρική απόθεση και την επίπλευση. Η εφαρμογή κάθε μεθόδου έχει πλεονέκτηματα και μειονεκτήματα. Η καθίζηση, παράγει μεγάλες ποσότητες λάσπης στα διαλύματα (Jandova et al., 2002) ενώ η διήθηση με μεμβράνη, η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση, η ηλεκτροαπόθεση και η διήθηση είναι δαπανηρές μέθοδοι με συνέπεια την περιορισμένη υιοθέτησή τους (Noble 1995; Sengupta & SenGupta, 1997; Konishi et al. 1996; Bhattacharyya et al. 1998; Babel & Kurniawan, 2003).

Η χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους οι οποίες παρουσιάζουν υψηλές επιδόσεις στην ιοντοεναλλαγή και την προσρόφηση αποτελούν μια ελκυστική λύση για την απομάκρυνση του ψευδάργυρου. Σε αυτό, συμβάλλει επίσης το γεγονός ότι τα προσροφητικά υλικά χειρίζονται με ευκολία, βρίσκονται σε αφθονία και είναι αβλαβή προς το περιβάλλον.

Ο ενεργός άνθρακας θεωρείται ως ένα αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό λόγω του εκτεταμένου πορώδους και της μεγάλης διαθέσιμης επιφανειακής περιοχής (Shawabkeh et al, 2002; Chen et al, 1997). Ωστόσο, η χρήση του για την απορρύπανση λυμάτων σε αναπτυσσόμενες χώρες αποτελεί μια συμφέρουσα από άποψη κόστους τεχνική.

3.5 Χρώμιο

Οι ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον λόγω της διάβρωσης των πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο και μπορούν να διασπαρθούν μέσω των εκρήξεων των ηφαιστειών. Τα εύρη των συγκεντρώσεων στο έδαφος είναι μεταξύ 1 και 3000 mg/l, στο νερό της θάλασσας από 5 έως 800 μg/l και στα ποτάμια και τις λίμνες από 26 μg/l έως 5.2 mg/l. Η σχέση ανάμεσα στο Cr(III) και το Cr(VI) εξαρτάται ισχυρά από το pH και τις οξειδωτικές ιδιότητες της περιοχής αλλά, στις περισσότερες περιπτώσεις, το Cr(III) είναι το κυρίαρχο είδος. (wikipedia.org)

Το χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον χρωμίτη FeCr_2O_4 , που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά, όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοϊτης, με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος). Στο έδαφος και στα ιζήματα συναντώνται δύο τρισθενείς μορφές (το κατιόν Cr^{3+} και το ανιόν CrO_4^{2-}) και δύο εξασθενή ανιόντα ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και CrO_4^{2-}). (www.chem.uoa.gr; H.B. Bradl, 2005)

3.5.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Οι τρισθενείς μορφές του χρωμίου δημιουργούν εύκολα ημιπολικές ενώσεις με υποκαταστάτες που περιέχουν οξυγόνο και άζωτο. Ενώσεις με οξειδωτικές καταστάσεις κάτω από II ανάγονται, ενώ εκείνες με οξειδωτικές καταστάσεις μεγαλύτερες από III οξειδώνονται. Οι υδρολυτικές μορφές του Cr(III) αρχίζουν να καθιζάνουν περίπου σε pH 4.5.

Η προσρόφηση και καταβύθιση του Cr στα εδάφη ελέγχονται από πολλούς παράγοντες όπως το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η οξειδωτική κατάσταση, το pH, τα μέταλλα του εδάφους, τα ανταγωνιστικά ιόντα και άλλους. Ουσίες με εξασθενές Cr προσροφώνται από μια ποικιλία εδαφικών φάσεων με υδροξυλικές ομάδες στις επιφάνειές τους όπως, οξείδια του Fe, Mn και Al, καθώς επίσης από τον καολινίτη και μοντμοριλονίτη. Η προσρόφηση ουσιών με Cr(III) αυξάνεται με αυξανόμενο το pH και την περιεχόμενη οργανική ύλη. (H.B. Bradl, 2005)

3.5.2 Χρήσεις

Το χρώμιο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία περισσότερο για την κατασκευή ανοξειδωτού χάλυβα, για πυρίμαχες διεργασίες, λόγω του υψηλού σημείου τήξης και της χημικής αδράνειας, στην παρασκευή κονιαμάτων και χυτών αντικειμένων. Ακόμα, είναι απαραίτητο για την παρασκευή χρωμιούχων χημικών που χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία, στους καταλύτες, στις χρωστικές ουσίες, σε υφαντικά προϊόντα και άλλα. Το χρώμιο χρησιμοποιείται σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, π.χ. στη βιομηχανία χαρτιού, στη χημική βιομηχανία, στα λιπάσματα, σε μεταλλουργικές εργασίες και χυτήρια μετάλλων, σε βυρσοδεψία και σε εργοστάσια ηλεκτρισμού. (H.B. Bradl, 2005)

3.5.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές του χρωμίου είναι οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις από ηλεκτρικούς φούρνους, η παραγωγή χάλυβα και τα εργοστάσια ηλεκτρισμού με καύση άνθρακα. Πολλές βιομηχανικές διεργασίες είναι δυνατόν να απελευθερώνουν λύματα μολυσμένα με χρώμιο όπως στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, την βυρσοδεψία, την επεξεργασία μετάλλων, την βαφή υφασμάτων και γούνας και στην παρασκευή ζωικής κόλλας. Τα λιπάσματα και η λάσπη των αστικών λυμάτων είναι δυνατόν να περιέχουν πολλές εκατοντάδες έως και χιλιάδες ppm χρωμίου. (USGS 2007, Bradl, 2005)

3.5.4 Συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον

Λόγω των ανθρωπογενών και μη παραγόντων, όπως αναλύθηκε παραπάνω, τελικά το χρώμιο, με τις διάφορες ενώσεις του, καταμερίζεται στο περιβάλλον σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στον πίνακα που ακολουθεί, δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις αλλά και τα εύρη που παρατηρούνται σε διάφορα περιβαλλοντικά πεδία.

Πίνακας 3.3: Συνήθεις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις χρωμίου (ppm) στο περιβάλλον (Bradl, 2005)

Υλικό	Μέση Συγκέντρωση	Εύρος
Φλοιός της Γής	125	80 – 200
Βασαλτικά πετρώματα	200	40 – 60
Γρανιτικά πετρώματα	20	2 – 90
Ασβεστόλιθος	10	<1 – 120
Κάρβουνο	20	10 – 1000
Ιπτάμενη τέφρα	247	37 – 651
Φωσφορικά λιπάσματα	-	30 – 3000
Λάσπη Αστικών λυμάτων	74	2 – 1100
Εδάφη	40	10 – 150
Γλυκό νερό	1	0,1 – 6
Θαλασσινό νερό	0,3	0,2 - 50

Σχεδόν όλο το εξασθενές χρώμιο στο περιβάλλον προκύπτει από ανθρώπινες δραστηριότητες. Προέρχεται από βιομηχανική οξείδωση εξορυσσόμενων κοιτασμάτων χρωμίου και πιθανόν από την καύση στερεών καυσίμων, ξύλου, χαρτιού κλπ. Σε αυτήν την οξειδωτική κατάσταση, το χρώμιο είναι σχετικά σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται στη τρισθενή κατάσταση, όταν έρχεται σε επαφή με οργανική ύλη στη πανίδα ή χλωρίδα, στο χώμα και στο νερό. Υπάρχει ένας περιβαλλοντικός κύκλος για το χρώμιο, από τις πέτρες και τα χρώματα στο νερό, στους ζώντες οργανισμούς, στον αέρα και πάλι στο χώμα. Ωστόσο, μια σημαντική ποσότητα (εκτιμώμενη στα $6,7 \cdot 10^6$ kg ανά χρόνο) μεταφέρεται στα ρεύματα και με τη βροχή μέσα στη θάλασσα. Η τελική αποθήκη είναι στα ωκεάνια ιζήματα.

Οι ζωντανοί οργανισμοί δεν παράγουν την απαραίτητη ενέργεια για να οξειδώσουν το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο στον οργανισμό τους, έτσι μπορεί να διατυπωθεί ότι σχεδόν όλο το εξασθενές χρώμιο στο περιβάλλον παράγεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

Τα απόβλητα των βιομηχανιών χρωμίου περιέχουν πολύ υψηλά επίπεδα χρωμίου, που ποικίλουν από 40 mg/l (βιομηχανία δέρματος) έως 50000 mg/l (χρωμικές επιμεταλλώσεις).

Οι χωματερές και οι διεργασίες με λάσπη αστικών λυμάτων είναι, με τη σειρά τους, δυνατές πηγές μόλυνσης του εδάφους και του υπόγειου νερού με χρώμιο. Ωστόσο, σε αλκαλικές τιμές pH, τα υδροξείδια του χρωμίου είναι αδιάλυτα. (IPCS, Environmental Health Criteria 61)

3.5.5 Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις

Το θεσμικό πλαίσιο αλλά και κατευθυντήριες γραμμές από διάφορους οργανισμούς και υπηρεσίες περιγράφονται παρακάτω:

Environmental Protection Agency (EPA)

i. Για τον ατμοσφαιρικό αέρα:

Δεν υπάρχει διαθέσιμο όριο: Το χρώμιο κατατάσσεται ως επικίνδυνος ρυπαντής

ii. Πόσιμο νερό

100 μg/L: Κανονισμός, τρέχων MCL‡ για ολικό χρώμιο

*TWA (time-weighted average): συγκέντρωση για μία φυσιολογική εργάσιμη ημέρα και μία εργάσιμη εβδομάδα 40 ωρών, κατά την οποία όλοι οι εργαζόμενοι εκτίθενται επανειλημμένως.

†PEL (permissible exposure limit): το υψηλότερο επίπεδο χρωμίου στον αέρα, στο οποίο ένας εργάτης μπορεί αν εκτεθεί, κατά μέσο όρο σε μία οκτάωρη εργασιακή μέρα

‡MCL (maximum contaminant level) επιβλητέο επίπεδο για το πόσιμο νερό. (ATDSR, CSEM, Chromium Toxicity)

Ευρωπαϊκή Ένωση

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 50 μg/l.

Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO)

Ανώτατο όριο πόσιμου νερού (για ολικό χρώμιο): 0.05 mg/l

Ο Π.Ο.Υ. χαρακτηρίζει αυτήν την τιμή ως πρόσκαιρη κατευθυντήρια γραμμή, υποστηρίζοντας ότι υπάρχουν ενδείξεις για κίνδυνο, αλλά οι διαθέσιμες πληροφορίες στις επιπτώσεις της υγείας είναι περιορισμένες.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)

Σύμφωνα με τον συγκεκριμένο οργανισμό, οι συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση χρωμίου για το νερό άρδευσης είναι 0.10 mg/l. Ο οργανισμός σημειώνει ότι το χρώμιο γενικά δεν αναγνωρίζεται σαν ένα στοιχείο απαραίτητο για την ανάπτυξη. Προτείνονται, δε, συντηρητικά όρια λόγω της έλλειψης γνώσης για την τοξικότητά του στα φυτά.

Όσον αφορά το νερό για τα εκτρεφόμενα ζώα, το όριο που θέτει ο οργανισμός είναι 1 mg/l.

Ελληνική νομοθεσία

Η ελληνική νομοθεσία για την προστασία και τη διαχείριση του νερού αποτελείται, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, από την κοινοτική νομοθεσία. Οι κοινοτικές οδηγίες, οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στην ελληνική έννομη τάξη, συνήθως με υπουργικές αποφάσεις, ρυθμίζουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών από τα οποία αντλείται πόσιμο νερό (75/440), την ποιότητα του πόσιμου νερού (80/778), την έκχυση επικίνδυνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (76/464) και την προστασία των υπόγειων νερών (80/68, 2006/118).

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου οριακές τιμές προτύπων αποβολής για το χρώμιο είναι:

Πίνακας 3.4: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής χρωμίου

		Τύπος μέσης τιμής	Συγκέντρωση (mg/l)
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0.6
		Ημέρα	1.2
	Ποτάμια	Μήνας	1.0
		Ημέρα	2.0
	Παράκτια ύδατα	Μήνας	1.5
		Ημέρα	3.0

3.6 Μόλυβδος

Είναι ένα βαρύ μέταλλο, με χαμηλό σημείο τήξης και με ένα υποκύανο-γκρι χρώμα που υπάρχει φυσικά στο φλοιό της γης. Ο μόλυβδος και τα κράματά του συνήθως εντοπίζονται σε σωλήνες, μπαταρίες αποθήκευσης, βαρίδια, σφαίρες και πυρομαχικά, καλύμματα καλωδίων και φύλλα που χρησιμοποιούνται για προστασία από την ραδιενέργεια. Η μεγαλύτερη χρήση για τον μόλυβδο είναι στις μπαταρίες, σε αυτοκίνητα και άλλα οχήματα.

Ενώσεις του μολύβδου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες σε μπογιές, βαφές και κεραμικές επιστρώσεις. Το ποσό του μολύβδου που χρησιμοποιείται σε αυτά τα προϊόντα έχει μειωθεί τα τελευταία χρόνια, προκειμένου να μειωθούν οι βλαπτικές συνέπειες του μολύβδου στους ανθρώπους και στα ζώα. Γενικά η χρήση του

μολύβδου περιορίζεται λόγω της βλάβης που προκαλεί στο περιβάλλον. (ATSDR 2007; Jose Casas, Jose Sordo, 2006; webelements.com)

3.6.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Ο μόλυβδος συναντάται στη φύση σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, τις II και IV. Στις περισσότερες ανόργανες ενώσεις, είναι στην οξειδωτική κατάσταση II. Τα χλωρικά και βρωμικά άλατα είναι ελαφρώς διαλυτά στο νερό, ενώ τα ανθρακικά και υδροξειδικά άλατα του μολύβδου είναι σχεδόν όλα αδιάλυτα.

Τα φωσφορικά άλατα του μολύβδου έχει δειχθεί ότι είναι μία πολύ σταθερή περιβαλλοντική μορφή του μολύβδου με χαμηλές διαλυτότητες, ένα γεγονός, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο. (H. B. Bradl, 2005)

Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Pb σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II).

Ο Pb(II) δεν σχηματίζει σύμπλοκα με την NH_3 και τα ιόντα CN^- (χαρακτηριστική διαφορά από τα Cu(II) και Cd(II)), αντίθετα σχηματίζει αρκετά σταθερά σύμπλοκα με οξικά ιόντα, CH_3COO^- , όπως και με άλλα ανιόντα οργανικών οξέων. (www.chem.uoa.gr)

3.6.2 Χρήσεις

Ο μόλυβδος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στη μορφή του μετάλλου, είτε καθαρός είτε σε κράμα με άλλα μέταλλα, ή ως χημικές ενώσεις. Η εμπορική σπουδαιότητα του μολύβδου βασίζεται στην ευκολία χύτευσης, στην υψηλή πυκνότητα, στο χαμηλό σημείο τήξης, στην ευκολία χάλκευσης, στην αντοχή στα οξέα, στην ηλεκτροχημική αντίδραση με το θειικό οξύ και τη χημική σταθερότητα στον αέρα, το νερό και το έδαφος. (ATSDR, 2007)

3.6.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Οι ανθρωπογενείς πηγές του μολύβδου είναι από τη μια η εξόρυξη και από την άλλη η απομόνωση με τήξη (smelting) και ο εξευγενισμός (refining).

Ο μόλυβδος συναντάται σε μια ποικιλία από ορυκτά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, με κυριότερο από αυτά τον γαληνίτη. Ο γαληνίτης είναι μακράν η πιο σημαντική πηγή πρωτογενούς μολύβδου. Μεταλλεύματα με αναμεμιγμένο μόλυβδο και ψευδάργυρο υπολογίζονται στο 70% του ολικών πρωτογενών ποσοτήτων σε μόλυβδο. (IPCS, EHC 3)

3.6.4 Συγκεντρώσεις μολύβδου στο περιβάλλον

Πετρώματα κι εδάφη

Ο μόλυβδος υπάρχει φυσικά το φλοιό της γης στη συγκέντρωση, περίπου, των 13 mg/kg.

Η εξόρυξη μετάλλων, η εξόρυξη άνθρακα, οι ηλεκτρικές επιχειρήσεις και βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων είναι οι βιομηχανικοί τομείς που συνεισφέρουν περισσότερο στις αποθέσεις στη γη. (ATSDR, 2007)

Το όξινα εδάφη γενικά έχουν μικρότερο περιεχόμενο σε μόλυβδο από τα αλκαλικά εδάφη. Η φύση της οργανικής ύλης στο έδαφος επίσης έχει σημαντική επιρροή στο φορτίο του μολύβδου κυρίως λόγω των χηλικών ενώσεων που μπορεί να περιέχουν. (IPCS EHC 3, 1977)

Νερό

Με την μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών του μολύβδου από τότε που καθιερώθηκε περιβαλλοντική νομοθεσία που απαγορεύει την χρήση του στα καύσιμα, στο νερό πλέον συγκεντρώνεται μεγάλη προσοχή για την περιεκτικότητά του σε μολύβδο.

Σήμερα, οι βιομηχανικές διεργασίες, κυρίως η επεξεργασία μετάλλων, είναι οι κύριες πηγές εκπομπής μολύβδου στην ατμόσφαιρα με τις υψηλότερες τιμές μολύβδου να παρατηρούνται γύρω από εγκαταστάσεις ρευστοποίησης μεταλλευμάτων και κατασκευής μπαταριών.

Ο μολύβδος είναι παρών στο νερό της βρύσης, μέχρι ενός σημείου, ως αποτέλεσμα της διάλυσής του από φυσικές πηγές αλλά κατά κύριο λόγο από τις υδραυλικές εγκαταστάσεις των οικιών στις οποίες οι σωλήνες, τα μέσα συγκόλλησης, τα εξαρτήματα και οι συνδέσεις στα σπίτια περιέχουν μολύβδο. Το επίπεδο του μολύβδου στο πόσιμο νερό μπορεί να μειωθεί με μέτρα ελέγχου της διάβρωσης, όπως η πρόσθεση άσβεστου και η ρύθμιση του pH στο σύστημα διανομής από μικρότερο του 7 σε 8 - 9. (WHO, Lead in Drinking-water, 2009; ATSDR, 2007)

Πίνακας 3.5: Συνήθεις τιμές για τις συγκεντρώσεις (ppm) του Pb σε διάφορα περιβαλλοντικά πεδία (Pradl, 2005)

Υλικό	Μέση Συγκέντρωση	Εύρος
Πυριγενή πετρώματα	15	2-30
Ψαμμίτης	7	1-31
Ασβεστόλιθος	9	-
Αργιλικός σχιστόλιθος	20	16-50
Άνθρακας	16	>60
Ιπτάμενη τέφρα	170	21-220
Λάσπες από αστ. λύματα	1832	136-7627
Εδάφη (γεωργικά)		2-300
Γλυκό νερό (μg/L)	3	0.06-120

3.6.5 Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις

Το θεσμικό πλαίσιο αλλά και κατευθυντήριες γραμμές από διάφορους οργανισμούς και υπηρεσίες περιγράφονται παρακάτω:

Environmental Protection Agency (EPA)

- Περιβάλλον αέρας: 0.15 μg/m³, Κανονισμός
- Χώμα (αστικό):

400 ppm (χώροι που παίζουν παιδιά)

1200 ppm: χώροι που δεν παίζουν τα παιδιά

- Πόσιμο νερό: 15 μg/L: προτείνεται για κανονισμός

Ευρωπαϊκή Ένωση

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 10 μg/l.

Ακόμη, σύμφωνα με την οδηγία 75/440/ΕΟΚ, για τα χαρακτηριστικά υδάτων επιφανείας που προορίζονται για την παραγωγή ποσίμου ύδατος, η συγκέντρωση του μολύβδου θα πρέπει να είναι 0.05 mg/l.

Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO)

Ανώτατο όριο πόσιμου νερού: 0.01 mg/l.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)

Σύμφωνα με τον συγκεκριμένο οργανισμό, οι συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση μολύβδου για το νερό άρδευσης είναι 5 mg/l. Ο οργανισμός σημειώνει ότι ο μόλυβδος σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις εμποδίζει τα φυτικά κύτταρα να αναπτυχθούν.

Όσον αφορά το νερό για τα εκτρεφόμενα ζώα, το όριο που θέτει ο οργανισμός είναι 0.1 mg/l. Σημειώνεται ότι ο μόλυβδος είναι συσσωρευτικός και τα προβλήματα μπορεί να εμφανίζονται ήδη από τη συγκέντρωση των 0.05 mg/l.

Ελληνική νομοθεσία

Η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου οριακές τιμές προτύπων αποβολής για το χρώμιο είναι:

Πίνακας 3.6: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής μολύβδου

		Τύπος μέσης τιμής	Συγκέντρωση (mg/l)
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0.1
		Ημέρα	0.2
	Ποτάμια	Μήνας	0.1
		Ημέρα	0.2
	Παράκτια ύδατα	Μήνας	0.2
		Ημέρα	0.4

3.7 Νικέλιο

Συναντάται σε όλα τα εδάφη και επίσης εκπέμπεται από τα ηφαίστεια. Στο περιβάλλον, κατά κύριο λόγο βρίσκεται συνδυασμένο με οξυγόνο ή θείο, ως οξειδία ή σουλφίδια. Το νικέλιο, επίσης, συναντάται στους μετεωρίτες και στον πυθμένα των ωκεανών. (ATDSR, 2005)

3.7.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Στη φύση υπάρχει στις οξειδωτικές καταστάσεις 0 και II. Η πιο συνήθης μορφή του Ni σε υδατοδιαλυτές ενώσεις είναι η Ni^{2+} . Το νικέλιο σχηματίζει αμέσως σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες, αλλά σύμπλοκα με ανόργανους υποκαταστάτες σχηματίζονται μόνο σε μικρό βαθμό, με τη σειρά $OH^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NH_3$.

Στα εδάφη, το νικέλιο υπάρχει με διαφορετικούς χημικούς τύπους. Μπορεί να υπάρξει στην ελεύθερη ιοντική μορφή (π.χ. Ni^{2+}) ή συμπλοκοποιημένο με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες. Το Ni(II) είναι σταθερό σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH και οξειδοαναγωγικών συνθηκών και η μόνη σταθερή κατάσταση σε υδατικά διαλύματα. Το Ni προσροφάται αμέσως σε εδάφη, σε χαμηλές (<10 ppm) συγκεντρώσεις. Η ρόφηση του Ni στα εδάφη εξαρτάται πολύ από το pH. (H.B. Pradl, 2005)

Κράματα νικελίου που περιέχουν περισσότερο από 13% χρώμιο είναι σε μεγάλο βαθμό προστατευμένα από τη διάβρωση, λόγω της παρουσίας ενός επιφανειακού στρώματος που αποτελείται κυρίως από οξειδία του χρωμίου. (WHO, 2007)

3.7.2 Χρήσεις

Το νικέλιο χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στα κράματα επειδή προσδίδει στο προϊόν επιθυμητές ιδιότητες, όπως αντίσταση στη διάβρωση, αντίσταση στη θερμότητα, σκληρότητα και αντοχή. Ο ανοξείδωτος χάλυβας μπορεί να περιέχει ακόμη και 25-30% νικέλιο, παρόλο που οι τυπικές τιμές είναι από 8-10% νικέλιο. Οι περισσότεροι μόνιμοι μαγνήτες φτιάχνονται από κράματα σιδήρου και νικελίου. (ATDSR, 2005)

Το 2006, η παγκόσμια χρήση πρωτογενούς νικελίου ήταν 1.40 Mt. Οι παραγωγοί ανοξείδωτου χάλυβα, παγκοσμίως, είχαν πάνω από το 60% της πρωτογενούς κατανάλωσης νικελίου. (USGS: Nickel, 2006)

Ενώσεις του νικελίου χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες νικελίου-καδμίου, σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό και ως συστατικά σε χρωστικές ουσίες στις βιομηχανίες κεραμικών και γυαλιού. Άλλες σημαντικές εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση θεικού νικελίου και χλωριούχου νικελίου στην επιμετάλλωση και άλλων ενώσεων του νικελίου ως καταλύτες στην κατασκευή οργανικών χημικών και στον εξευγενισμό του πετρελαίου. (IPCS, 1991)

3.7.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Το νικέλιο είναι ένα απανταχού παρών ιχνοστοιχείο που υπάρχει στα εδάφη, στο νερό, στον αέρα και στην βιόσφαιρα. Τα αγροτικά εδάφη περιέχουν μεταξύ 3 και 1000 mg νικελίου/kg. Τα επίπεδα, στα φυσικά νερά έχουν βρεθεί να κυμαίνονται από 2 έως 10 $\mu\text{g/l}$ (γλυκά νερά) και από 0.2 έως 0.7 $\mu\text{g/l}$ (θάλασσα). Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του νικελίου σε απομακρυσμένες περιοχές είναι σχεδόν μηδενικές.

Οι ανθρωπογενείς πηγές νικελίου στο περιβάλλον είναι, ουσιαστικά, οι διεργασίες που οδηγούν στα προϊόντα του νικελίου που ζητεί η αγορά, στις χρήσεις δηλαδή που

αναλύονται στην προηγούμενη παράγραφο. Οι κύριες πηγές των εκπομπών νικελίου στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου για θέρμανση ή για παραγωγή θερμότητας, η αποτέφρωση των αποβλήτων και της λάσπης των αστικών λυμάτων και άλλες διεργασίες. Στον ρυπασμένο αέρα οι κυρίαρχες ενώσεις του νικελίου εμφανίζονται να είναι το θειικό νικέλιο, οξείδια, σουλφίδια και σε μικρότερη έκταση, το μεταλλικό νικέλιο.

Το νικέλιο από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες και άλλες πηγές τελικά καταλήγει στο νερό. Υπολείμματα από επεξεργασία αποβλήτων απορρίπτονται σε πηγάδια βαθιά στη γη, απορρίπτονται σε ωκεανούς και στο έδαφος. Υγρά απόβλητα από εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων έχει αναφερθεί, να περιέχουν έως και 0.2 mg νικελίου/λίτρο. (IPCS, 1991)

3.7.4 Συγκεντρώσεις νικελίου στο περιβάλλον

Το νικέλιο, που εκβάλλεται στο περιβάλλον από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, κυκλοφορεί ανάμεσα από όλα τα περιβαλλοντικά στάδια μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών και μεταφέρεται βιολογικά στους ζώντες οργανισμούς.

Το ατμοσφαιρικό νικέλιο θεωρείται ότι υπάρχει κυρίως στη μορφή σωματιδιακών διασπορών που περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις νικελίου, ανάλογα με τη πηγή. Γενικά τα σωματίδια από ανθρωπογενείς πηγές είναι μικρότερα από τα φυσικά σωματίδια σκόνης.

Οι συγκεντρώσεις του νικελίου σε απομακρυσμένες περιοχές είναι του εύρους 1-3 ng/m³, ενώ οι συγκεντρώσεις υπαίθριου και αστικού αέρα κυμαίνεται από 5-35 ng/m³.

Η μόνη αέρια ένωση του νικελίου με περιβαλλοντική σημαντικότητα είναι το καρβονύλιο του νικελίου. Υπό περιβαλλοντικές συνθήκες υγρασμένου αέρα, αναλύεται για να σχηματίσει ανθρακικό νικέλιο.

Το νικέλιο εισάγεται στην υδρόσφαιρα με την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα, με επιφανειακή αποστράγγιση, με βιομηχανική εκροή και δημοτικά απόβλητα και ακόμη, με φυσική διάβρωση και αποσάθρωση εδαφών και πετρωμάτων. Στα ποτάμια, το νικέλιο μεταφέρεται κυρίως στη μορφή ενός κατακρυσμωμένου λεπτού στρώματος επικάλυψης σε σωματίδια και σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Στις λίμνες, μεταφέρεται στην ιοντική μορφή, επίσης κυρίως σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Το νικέλιο, επίσης, μπορεί να προσροφηθεί στη λάσπη και μέσω αναρρόφησης να μεταφερθεί στην πανίδα και τη χλωρίδα.

Το νικέλιο είναι ένα από τα πιο κινητικά βαρέα μέταλλα στο υδατικό περιβάλλον. Η κινητικότητα του νικελίου στο υδατικό περιβάλλον ελέγχεται σημαντικά από την ικανότητα διάφορων ροφητικών ουσιών να το δεσμεύουν από το διάλυμα.

Ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, το νικέλιο μπορεί να επιδείξει μεγάλη κινητικότητα στην κατατομή του εδάφους και να καταλήξει τελικά στα υπόγεια ύδατα. Η όξινη βροχή έχει μία ξεκάθαρη τάση να κινητοποιεί το νικέλιο από το χώμα. Τα φυτά παίρνουν το νικέλιο από το έδαφος κυρίως μέσω των ριζών. Το ποσό ανάληψης νικελίου από το έδαφος εξαρτάται από πολλούς γεωχημικούς και φυσικούς παραμέτρους. Επίπεδα νικελίου πάνω από 50 mg/kg ξηρού βάρους είναι τοξικά για τα περισσότερα φυτά. (IPCS, 1991; EHC 1991; EPA, 1995; WHO, 2007)

Πίνακας 3.7: Συνήθεις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις νικελίου (ppm) σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα (Bradl, 2005)

Υλικό	Μέση Συγκέντρωση	Εύρος
Πυριγενή πετρώματα	75	2-300
Αμμόλιθος	2	-
Ασβεστόλιθος	20	-
Αργυλικός σχιστόλιθος και άργιλος	68	20-250
Γαϊάνθρακας	15	3-50
Ιπτάμενη τέφρα	141	23-353
Εδάφη	20	5-500
Γλυκά νερά (μg/l)	0.5	0.02-27
Θαλασσινό νερό (μg/l)	0.56	0.13-43

3.7.5 Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις

Το θεσμικό πλαίσιο αλλά και κατευθυντήριες γραμμές από διάφορους οργανισμούς και υπηρεσίες περιγράφονται παρακάτω:

Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO)

Οδηγία για την ποιότητα του αέρα: $3.8 \cdot 10^{-5}$ (μg/m³).

Οδηγία για την ποιότητα του πόσιμου νερού: 0.02 mg/l.

Η τιμή της οδηγίας για το νερό θεωρείται προσωρινή λόγω αβεβαιοτήτων όσον αφορά το επίπεδο των επιπτώσεων για περιγεννητική θνησιμότητα.

Environmental Protection Agency (EPA)

Συμβουλευτικό όριο για ποιότητα πόσιμου νερού: 0.1 mg/l. (ATSDR, 2005)

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)

Σύμφωνα με τον συγκεκριμένο οργανισμό, οι συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση μολύβδου για το νερό άρδευσης είναι 0.2 mg/l. Ο οργανισμός σημειώνει ότι το νικέλιο είναι τοξικό για πολλές σοδιές σε συγκεντρώσεις από 0.5 mg/l έως 1.0 mg/l, ενώ έχει μειωμένη τοξικότητα σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη. (FAO)

Ευρωπαϊκή Ένωση

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 20 μg/l.

Ελληνική νομοθεσία

Η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου οριακές τιμές προτύπων αποβολής για το χρώμιο είναι:

Πίνακας 3.8: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής νικελίου

		Τύπος μέσης τιμής	Συγκέντρωση (mg/l)
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0.2
		Ημέρα	0.4
	Ποτάμια	Μήνας	0.2
		Ημέρα	0.4
	Παράκτια ύδατα	Μήνας	0.5
		Ημέρα	1.0

3.8 Κάδμιο

3.8.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Σχεδόν όλες οι ενώσεις του καδμίου είναι της οξειδωτικής κατάστασης (+2). Το κάδμιο είναι διαλυτό σε νιτρικό οξύ, νιτρικό αμμώνιο και θερμό θειικό οξύ, ενώ είναι αδιάλυτο στο νερό. (NTP, 2011)

Στα νερά, σε pH μεταξύ 6 και 8.2, κυριαρχούν ανθρακικές μορφές όπως CdHCO_3^+ και CdCO_3^0 . Στα εδάφη ο κύριος μηχανισμός λειτουργίας για την αντίδραση του Cd είναι η προσρόφηση, όταν αυτό είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις. (H.B Bradl, 2005)

3.8.2 Χρήσεις

Το κάδμιο, τα κράματά του και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία καταναλωτικών και βιομηχανικών υλικών. Η κυρίαρχη χρήση του καδμίου είναι στα ενεργά ηλεκτρόδια στις μπαταρίες Ni-Cd (83% της συνολικής χρήσης του καδμίου). Η ζήτηση του καδμίου για άλλες χρήσεις όπως βαφές για πλαστικά, κεραμικά και υαλικά, για σταθεροποιητές στο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) ενάντια στη θερμότητα και το φως, για μηχανικά επιχρίσματα στο χάλυβα και μερικά μη σιδηρούχα μέταλλα και για συστατικά πολλών εξειδικευμένων κραμάτων έχει μειωθεί. Το χλωρίδιο του καδμίου χρησιμοποιείται στη φωτογραφία, στη φωτοτύπηση, στις βαφές, στη κατασκευή σωλήνων κενού, στη βιομηχανική παρασκευή χρωμάτων, στα λιπαντικά και στη κατασκευή ειδικών καθρεπτών. Ωστόσο, η σημασία του χλωριδίου του καδμίου ως ένα εμπορικό προϊόν μειώνεται. (ATDSR, 2008)

3.8.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Όσον αφορά τις ανθρωπογενείς πηγές, αυτές προκύπτουν είτε από την κατασκευή, την χρήση και την απόθεση προϊόντων στα οποία σκόπιμα χρησιμοποιείται το κάδμιο, ή από την παρουσία του καδμίου ως μία φυσική, αλλά όχι λειτουργική, ακαθαρσία σε προϊόντα που θεωρητικά δεν περιέχουν κάδμιο.

Μελέτες δείχνουν ότι οι μεγαλύτερη πλειονότητα των εκπομπών σε κάδμιο, περίπου το 80% με 90%, διαμερίζεται αρχικά στα εδάφη. Ενώ κάποια μεταφορά πραγματοποιείται από τα εδάφη πίσω στον αέρα ή στο νερό, η καθαρή ροή μάζας στο έδαφος γενικά θεωρείται θετική, αφού υπάρχει απόθεση και από τον αέρα και από το νερό στο έδαφος. Οπότε, οι περισσότερες εκπομπές καδμίου τελικά επιστρέφουν στο έδαφος. Για αυτόν τον λόγο, η κινητικότητά του και η μεταφορά στη ζωική και ανθρώπινη τροφική αλυσίδα είναι περιορισμένη. Το υπόλοιπο 10 με 20% των ανθρωπογενών εκπομπών καδμίου διαμερίζεται μεταξύ αέρος και νερού και εξαρτάται πολύ από τον τύπο της πηγής. Σήμερα, οι κανονισμοί για τα υγρά απόβλητα διασφαλίζουν ότι ακόμα και οι εκπομπές στο νερό από επιμετάλλωση

καδμίου είναι αμελητέες. Τα απόβλητα του καδμίου από επιμετάλλωση βρίσκονται τώρα στη λάσπη της επιμετάλλωσης που μπορεί να ανακυκλωθεί για να αναλάβουμε χρήσιμα μέταλλα. (International Cadmium Association, 2003)

3.8.4 Συγκεντρώσεις καδμίου στο περιβάλλον

Τα επίπεδα του καδμίου στο περιβάλλον ποικίλουν πολύ. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, οι εκπομπές του καδμίου στο περιβάλλον μεταφέρονται συνεχώς μεταξύ των τριών κυρίων τμημάτων του περιβάλλοντος, τον αέρα, τα νερά, και τα εδάφη. Θα αναλυθεί μόνο η περίπτωση του νερού.

▪ Νερό:

Το μέσο περιεχόμενο καδμίου στους ωκεανούς, παγκοσμίως, έχει περιγραφεί αρκετά διαφορετικά από οργανισμούς και ερευνητές, με τιμές που αρχίζουν από πολύ χαμηλά, <5 ng/l, έως εύρη που φτάνουν και τα 110 ng/l. Ακόμα μεγαλύτερες διακυμάνσεις αναφέρονται για το περιεχόμενο σε κάδμιο του νερού της βροχής, των γλυκών νερών και των επιφανειακών υδάτων σε αστικές και βιομηχανοποιημένες περιοχές. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τιμές από 10 ng/l έως 4000 ng/l. (International Cadmium Association, 2003)

Οι συγκεντρώσεις του καδμίου σε μη ρυπασμένα φυσικά ύδατα είναι συνήθως κάτω από 1 μg/l. (WHO, 2004)

Το κάδμιο μπορεί να εισέλθει στα υδατικά συστήματα μέσω αποσάθρωσης ή διάβρωσης των εδαφών και του βραχώδους υποστρώματος, μέσω της ατμοσφαιρικής απόθεσης, από τα υγρά απόβλητα βιομηχανικών διεργασιών, μέσω τη διαρροής από χωματερές και ρυπασμένες περιοχές και την διασκορπισμένη χρήση επεξεργασμένων λυμάτων και λιπασμάτων στις αγροκαλλιέργειες. Πολύ από το κάδμιο που εισέρχεται στα γλυκά νερά από βιομηχανικές πηγές μπορεί να προσροφηθεί γρήγορα από σωματιδιακή ύλη και έτσι το ίζημα μπορεί να είναι ένας τόπος απόληξης για το κάδμιο που εκπέμπεται στο υδατικό περιβάλλον. (International Cadmium Association, 2003)

3.8.5 Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις

Το θεσμικό πλαίσιο αλλά και κατευθυντήριες γραμμές από διάφορους οργανισμούς και υπηρεσίες περιγράφονται παρακάτω:

Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO)

Η οδηγία για την ποιότητα του πόσιμου νερού ορίζει μέγιστη τιμή τα 0.003 mg/l νερού (WHO 2004). Όσον αφορά την εβδομαδιαία πρόσληψη καδμίου (PTWI), αυτή περιορίζεται στα 7μg/kg της μάζας του σώματος, η ολική πρόσληψη καδμίου δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 1 μg/kg της μάζας του σώματος την ημέρα.

Για τον αέρα σύμφωνα με την οδηγία, το όριο είναι: 5 ng/m³ (WHO 2000).

Environmental Protection Agency (EPA)

Για το πόσιμο νερό, το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο ορίζεται: 0.005 mg/l (EPA 2003).

Για τα γλυκά νερά, η υψηλότερη συγκέντρωση καδμίου στην επιφάνεια του νερού στην οποία η κοινότητα του υδροβιότοπου μπορεί να εκτεθεί για μικρό χρονικό διάστημα χωρίς κάποια μη αποδεκτή επίδραση είναι 2.0 μg/l, ενώ για απεριόριστο διάστημα, με την ίδια προϋπόθεση, είναι 0.25 μg/l.

Για τα *αλμυρά νερά*, η υψηλότερη συγκέντρωση καδμίου στην επιφάνεια του νερού στην οποία η κοινότητα του υδροβιότοπου μπορεί να εκτεθεί για μικρό χρονικό διάστημα χωρίς κάποια μη αποδεκτή επίδραση είναι 40 µg/l, ενώ για απεριόριστο διάστημα, με την ίδια προϋπόθεση, είναι 8.8 µg/l. (EPA 2006)

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)

Σύμφωνα με τον συγκεκριμένο οργανισμό, οι συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση μολύβδου για το νερό άρδευσης είναι 0.01 mg/l. Ο οργανισμός σημειώνει ότι το νικέλιο είναι τοξικό για τα φασόλια, τα τεύτλα, τη γογγύλη σε συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο 0.1 mg/l, σε θρεπτικά διαλύματα.

Όσον αφορά το νερό για τα εκτρεφόμενα ζώα, το όριο που θέτει ο οργανισμός είναι 0.05 mg/l. (FAO)

Ευρωπαϊκή Ένωση

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 5.0 µg/l.

3.9 Χαλκός

Οι μορφές της οργανικής ζωής έχουν εξελιχθεί σε ένα περιβάλλον που περιέχει χαλκό. Ως θρεπτικό συστατικό και αναγκαίο στοιχείο, ο χαλκός είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση της υγείας. Ωστόσο, σε πολύ υψηλά επίπεδα μπορεί να αποβεί τοξικός. (ICSG, 2007)

3.9.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Ο χαλκός εμφανίζεται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις: Cu(0), Cu(I), Cu(II) και Cu(III). Οι μοναδικές χημικές και φυσικές ιδιότητες του χαλκού, το έχουν κάνει ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν την υψηλή θερμική αγωγιμότητα, την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ελασιμότητα, χαμηλή διάβρωση, ικανότητα σχηματισμού κραμάτων και ωραία εμφάνιση. Ιδιότητες του μεταλλικού χαλκού όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η χάλκευση ποικίλουν χαρακτηριστικά με την καθαρότητα των κραμάτων του.

Ο Cu(II) ή το δισθενές ιόν του χαλκού είναι η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση του χαλκού και αυτή που συνήθως συναντάται στο νερό.

Όταν ο Cu(II) εισέλθει στο περιβάλλον, το ιόν του χαλκού συνήθως συνδέεται με ανόργανα και οργανικά υλικά που περιέχονται στο νερό, το έδαφος και τα ιζήματα. Στο νερό, το Cu(II) συνδέεται με διαλυμένες οργανικές ενώσεις. Ο Cu(II) πραγματοποιεί, επίσης, δεσμούς με οργανικές και ανόργανες ενώσεις στα ιζήματα και τα εδάφη. Όσον αφορά το νερό, οι τάσεις για δημιουργία δεσμού του Cu(II) με ανόργανη και οργανική ύλη στα ιζήματα και στα εδάφη εξαρτάται από το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό στο τοπικό περιβάλλον και τη παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλοϊόντων και ανόργανων ιόντων. (ATSDR, 2004)

3.9.2 Χρήσεις

Ο μοναδικός συνδυασμός των ιδιοτήτων του χαλκού, συμπεριλαμβάνοντας την ανθεκτικότητα, την ελατότητα, την ελασιμότητα και την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καθορίζουν τις χρήσεις του σε ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών.

Οι εφαρμογές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε αυτές που αφορούν τον ηλεκτρισμό, την ηλεκτρονική και τις επικοινωνίες, τις κατασκευές, τις μεταφορές, τα βιομηχανικά εξαρτήματα και τον εξοπλισμό και τέλος τα διάφορα καταναλωτικά προϊόντα. (ICSG, 2007)

3.9.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Οι ανθρωπογενείς πηγές του χαλκού περιλαμβάνουν εκπομπές από ορυχεία και χυτήρια που παράγουν ή χρησιμοποιούν χαλκό, ψευδάργυρο, άργυρο, χρυσό και μόλυβδο. Ο περιβαλλοντικός χαλκός μπορεί επίσης να προκύψει από τη καύση γαιάνθρακα για παραγωγή ενέργειας και από αποτεφρωτήρες των δημοτικών αποβλήτων. Μία κύρια πηγή απελευθέρωσης χαλκού στο έδαφος προκύπτει από τους σωρούς των σπασμένων βράχων που εγκαταλείπονται και από τα υλικά του ορυχείου και των διεργασιών εξόρυξης. Άλλες ανθρωπογενείς πηγές του χαλκού συμπεριλαμβάνουν τη χρήση του ως παράγοντας στις βαφές και την γεωργία (λιπάσματα κ.α.). (IPCS EHC 200, 1998)

3.9.4 Συγκεντρώσεις χαλκού στο περιβάλλον

Οι βιομηχανικές εκπομπές είναι μόνο ένα τμήμα των ολικών περιβαλλοντικών εκπομπών του χαλκού και των ενώσεών του. Άλλες πηγές απελευθέρωσης χαλκού στο περιβάλλον προέρχονται από τα οικιακά απόβλητα, τις διεργασίες καύσης, την παραγωγή ξυλείας, τη παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων καθώς και φυσικές πηγές.

- Νερό:

Μεγάλο μέρος του χαλκού που εισέρχεται στα νερά συσχετίζεται με τη σωματιδιακή ύλη. Ο χαλκός είναι φυσικό συστατικό του εδάφους και μπορεί να μεταφερθεί σε ρεύματα και διεξόδους υδάτων είτε λόγω της φυσικής αποσάθρωσης είτε λόγω ανθρωπογενών ουσιών του εδάφους. Το 68% της απελευθέρωσης του χαλκού στα νερά εκτιμάται ότι προέρχεται από αυτές τις διεργασίες.

Το απορριπτόμενο οικιακό νερό είναι η κύρια ανθρωπογενής πηγή χαλκού στις διεξόδους των υδάτων. Παρόλο που κάποια ποσότητα χαλκού απομακρύνεται από το ρεύμα των αποβλήτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, σημαντικές ποσότητες χαλκού παραμένουν στα απόβλητα και απελευθερώνονται στο νερό.

Ο χαλκός είναι ευρέως διανεμημένος στο νερό, αφού πρόκειται περί φυσικά υφιστάμενου στοιχείου. Τα επίπεδα του χαλκού στα επιφανειακά νερά κυμαίνονται από 0.5-1.000 ppb, με μέση τιμή τα 10 ppb, ενώ τα νερά των θαλασσών περιέχουν χαλκό σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από 1-5 ppb. (ATSDR, 2004)

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο πόσιμο νερό ποικίλουν πολύ, σαν αποτέλεσμα των παραλλαγών και διακυμάνσεων στα χαρακτηριστικά του νερού, όπως pH, σκληρότητα και διαθεσιμότητα του χαλκού στο σύστημα διανομής. Αποτελέσματα από μεγάλο αριθμό μελετών στην Ευρώπη, τον Καναδά και τις Ηνωμένες Πολιτείες υποδεικνύουν ότι τα επίπεδα του χαλκού στο πόσιμο νερό μπορούν να κυμαίνονται από $\leq 0,005$ έως >30 mg/l, με την πρωτογενή πηγή, σχεδόν πάντα, να είναι η διάβρωση των υδραυλικών εγκαταστάσεων από χαλκό. (WHO, 2004)

3.9.5 Θεσμικό πλαίσιο και προτάσεις

Το θεσμικό πλαίσιο αλλά και κατευθυντήριες γραμμές από διάφορους οργανισμούς και υπηρεσίες περιγράφονται παρακάτω:

Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO)

Οδηγία για την ποιότητα του πόσιμου νερού: 2 mg/l.

Environmental Protection Agency (EPA)

Μέγιστη συγκέντρωση στο πόσιμο νερό: 1.3 mg/l.

Κριτήρια ποιότητας στο νερό:

Για τα *γλυκά νερά*, η υψηλότερη συγκέντρωση καδμίου στην επιφάνεια του νερού στην οποία η κοινότητα του υδροβιότοπου μπορεί να εκτεθεί για μικρό χρονικό διάστημα χωρίς κάποια μη αποδεκτή επίδραση είναι 13.0 µg/l, ενώ για απεριόριστο διάστημα, με την ίδια προϋπόθεση, είναι 9.0 µg/l.

Για τα *αλμυρά νερά*, η υψηλότερη συγκέντρωση καδμίου στην επιφάνεια του νερού στην οποία η κοινότητα του υδροβιότοπου μπορεί να εκτεθεί για μικρό χρονικό διάστημα χωρίς κάποια μη αποδεκτή επίδραση είναι 4.8 µg/l, ενώ για απεριόριστο διάστημα, με την ίδια προϋπόθεση, είναι 3.1 µg/l.(ATSDR, 2004)

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)

Σύμφωνα με τον συγκεκριμένο οργανισμό, οι συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση μολύβδου για το νερό άρδευσης είναι 0.20 mg/l. Ο οργανισμός σημειώνει ότι το νικέλιο είναι τοξικό για πολλά φυτά σε συγκεντρώσεις από 0.1 mg/l έως 1.0 mg/l. (fao)

Ευρωπαϊκή Ένωση

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 2.0 mg/l.

Ελληνική νομοθεσία

Η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου οριακές τιμές προτύπων αποβολής για το χρώμιο είναι:

Πίνακας 3.9: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής χαλκού

		Τύπος μέσης τιμής	Συγκέντρωση (mg/l)
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0.25
		Ημέρα	0.5
	Ποτάμια	Μήνας	0.25
		Ημέρα	0.5
	Παράκτια ύδατα	Μήνας	0.5
		Ημέρα	1.0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο : Επαναχρησιμοποίηση Υγρών Αποβλήτων

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούν συνοπτικά τα είδη επαναχρησιμοποίησης των υγρών αποβλήτων καθώς και τα όρια που θέτουν εθνικοί ή διεθνείς οργανισμοί και φορείς για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα προς επαναχρησιμοποίηση λύματα.

4.1 Εισαγωγή

Η συνολική ποσότητα του νερού στη φύση είναι ουσιαστικά σταθερή, παρότι αυτό μετατρέπεται από μορφή σε μορφή. Το νερό ανακυκλώνεται με τις γνωστές διεργασίες του «κύκλου του νερού».

Τόσο συνολικά στην Ευρωπαϊκή Ήπειρο, όσο ειδικότερα στην λεκάνη της Μεσογείου, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση «γλυκού» ύδατος και η παράλληλη απόρριψη στους επιμέρους φυσικούς αποδέκτες μεγάλων ποσοτήτων ανεπεξέργαστων ή πλημμελώς επεξεργασμένων λυμάτων, έχει καταστήσει την ανάγκη χρηστής διαχείρισης κάτι περισσότερο από επιτακτική. Οποιαδήποτε σύγχρονη μελέτη συνολικής διαχείρισης των υδάτινων πόρων μιας περιοχής, δεν είναι πλέον δυνατό να μην περιλαμβάνει και την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων. Για την σωστή όμως αξιοποίηση των αποβλήτων και την αποφυγή αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον και στην υγεία των κατοίκων της περιοχής είναι επιβεβλημένη η τήρηση αυστηρών κριτηρίων ποιότητας. (Γκίκας, 2006)

4.2 Εναλλακτικές Δυνατότητες Αξιοποίησης των Υγρών Αποβλήτων

Η αξιοποίηση των λυμάτων μπορεί να διακριθεί σε δύο βασικούς τύπους: την επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς και την επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης πόλεως. Ο κάθε τύπος μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους υποπεριπτώσεις όπως:

Επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς:

- Αγροτική
- Αστική
- Βιομηχανική
- Φόρτιση υπογείων υδροφορέων (που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση)

Επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης:

- Έμμεση πόση (μέσω εμπλουτισμού υπόγειων υδροφορέων)
- Άμεση πόση

4.2.1 Αγροτική χρήση

Σε παγκόσμιο επίπεδο, το ποσοστό του νερού που χρησιμοποιείται για γεωργικές εφαρμογές υπερβαίνει το 70% της συνολικής κατανάλωσης νερού. Στην Ελλάδα το ποσοστό αυτό ανέρχεται περίπου στο 86%. Σε περίπτωση που οι υδατικοί πόροι μιας περιοχής δεν επαρκούν για τις αγροτικές εφαρμογές, μπορεί να εμπλουτιστούν με κατάλληλα επεξεργασμένα απόβλητα. Αυτό, εκτός από την προφανή εξοικονόμηση υδάτινων πόρων, σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να έχει θετικές επιπτώσεις στην

αγροτική παραγωγή, όπως φαίνεται από την πειραματική μελέτη καλλιέργειας μελιτζάνας στην Κύπρο, όπου τα φυτά που αρδεύτηκαν με επεξεργασμένα απόβλητα εμπλουτισμένα σε άζωτο παρουσίασαν αυξημένη παραγωγικότητα σε σχέση με τα φυτά που αρδεύτηκαν με νερό εμπλουτισμένο με την ίδια ποσότητα αζώτου. (Γκίκας, 2006)

Ένα σημαντικό μερίδιο των υπαρχουσών συστημάτων επαναχρησιμοποίησης του νερού διοχετεύει ανακτημένο νερό για αγροτική άρδευση. Ωστόσο, υπάρχει ένα πρόβλημα προσφοράς και ζήτησης, λόγω του ότι οι απαιτήσεις νερού για τις καλλιέργειες ποικίλουν ανάλογα με τις κλιματικές αλλαγές και οι ανάγκες για συμπληρωματική άρδευση ποικίλουν από μήνα σε μήνα, κατά τη διάρκεια του χρόνου. Ακόμη, ποικίλουν ανάλογα με τις βροχοπτώσεις, τη θερμοκρασία, τον τύπο της καλλιέργειας, το στάδιο ανάπτυξης του φυτού και από άλλους παράγοντες.

Οι χημικοί παράμετροι στο ανακτημένο νερό που απασχολούν για την αγροτική άρδευση είναι η αλατότητα, το νάτριο, τα ιχνοστοιχεία, τα κατάλοιπα σε χλώριο και οι θρεπτικές ουσίες. Η ευπάθεια (sensitivity) σχετίζεται γενικά με τη δεδομένη ανθεκτικότητα του φυτού σε συστατικά που συναντώνται στη ζώνη των ριζών ή αποτίθενται στο φύλλωμα. Το ανακτημένο νερό τείνει να έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών των συστατικών από τις πηγές υπόγειου ή επιφανειακού νερού από τις οποίες αντλείται το νερό.

Οι τύποι και οι συγκεντρώσεις των παραμέτρων στο ανακτημένο υγρό απόβλητο εξαρτώνται από τη ποιότητα της δημοτικής παροχής νερού, τα ρεύματα υγρών αποβλήτων (π.χ. οικιακές και βιομηχανικές συνεισφορές), τα ποσά και οι συστάσεις παρεισφρήσεων στο σύστημα συλλογής αποβλήτων, τις διεργασίες επεξεργασίας, και τον τύπο των εγκαταστάσεων αποθήκευσης.

Τα στοιχεία με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον σε υψηλά επίπεδα είναι το κάδμιο, ο χαλκός, το μολυβδαίνιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Το νικέλιο και ο ψευδάργυρος έχουν ορατές δυσμενείς επιπτώσεις στα φυτά, σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα βλαπτικά επίπεδα στα ζώα και τους ανθρώπους. Η τοξικότητα του ψευδαργύρου και του νικελίου μειώνεται καθώς αυξάνεται το pH. Ωστόσο, το κάδμιο, ο χαλκός και το μολυβδαίνιο μπορεί να είναι βλαπτικά στα ζώα και τους ανθρώπους σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές για να επηρεάσουν τα φυτά.

Ο χαλκός δεν είναι τοξικός για τα μονογαστρικά ζώα αλλά μπορεί να είναι τοξικός στα μηρυκαστικά. Ωστόσο, η "ανεκτικότητα" στο χαλκό αυξάνεται, όσο το διαθέσιμο μολυβδαίνιο αυξάνεται. Το μολυβδαίνιο μπορεί να είναι επίσης τοξικό όταν είναι διαθέσιμο, με την παράλληλη απουσία του χαλκού. Ιδιαίτερα σημασία δίνεται στο κάδμιο, καθώς μπορεί να συσσωρευτεί στην τροφική αλυσίδα. Δεν επηρεάζει δυσμενώς τα μηρυκαστικά, χάρις στα χαμηλά ποσά που εισάγουν στο στομάχι τους. Τα περισσότερα γαλακτοκομικά προϊόντα και το βοδινό κρέας είναι επίσης ανεπηρέαστα από το κάδμιο από πλευράς κατάποσής του από τα εκτρεφόμενα ζώα, επειδή το κάδμιο αποθηκεύεται στο συκώτι και τα νεφρά των ζώων, παρά στο λίπος και τους μυϊκούς ιστούς.

Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι η εισροή βαρέων μετάλλων από τις ακαθαρσίες των εμπορικών χημικών λιπασμάτων ήταν πολύ μεγαλύτερη από συνεισέφερε το ανακτημένο νερό (Engineering Science, 1987; EPA, 2012)

4.2.2 Αστική χρήση

Όλο και περισσότερο χρησιμοποιούνται ανακυκλωμένα λύματα, τις περισσότερες φορές σε συνδυασμό με όμβρια ύδατα για αστική χρήση, όπως είναι το πότισμα κήπων σε οικίες, την άρδευση δημοτικών πάρκων, την χρήση τους σε παράλληλο κύκλωμα ύδρευσης για την τροφοδοσία στα καζανάκια των τουαλετών, την δημιουργία τεχνητών λιμνών αναψυχής, ακόμη και της αποθήκευσης ύδατος για σκοπούς πυρόσβεσης. (Γκίκας, 2006)

Μερικές από τις αστικές χρήσεις του ανακτημένου νερού (μαζί με τις παραπάνω) είναι:

- Άρδευση δημόσιων πάρκων και κέντρων αναψυχής, αθλητικών γηπέδων, σχολικών αυλών και παιδικών πάρκων, διαχωριστικών νησίδων μεγάλων λεωφόρων και διαμορφωμένους χώρους που περιβάλλουν δημόσια κτήρια και εγκαταστάσεις.
- Άρδευση διαμορφωμένων εκτάσεων που περιβάλλουν οικήματα της μίας ή περισσοτέρων οικογενειών, για χρήσεις καθαρισμού και άλλων ενεργειών διατήρησης.
- Άρδευση διαμορφωμένων περιοχών που περιβάλλουν εμπορικές και βιομηχανικές περιοχές.
- Εμπορικές χρήσεις, όπως σε εγκαταστάσεις πλύσης αυτοκινήτων, εγκαταστάσεις πλυντηρίων, για πλύσεις παραθύρων και νερό ανάμειξης για παρασιτοκτόνα, φυτοκτόνα και υγρά λιπάσματα.
- Χρήση σε διακοσμητικά τοπία και διακοσμητικές χρήσεις νερού, όπως συντριβάνια, τεχνητούς καταρράκτες.
- Έλεγχος της σκόνης και παραγωγή τσιμέντου για κατασκευαστικές εργασίες.
- Πυροπροστασία μέσω κρουνών που λειτουργούν με ανακτημένο νερό.
- Χρήση νερού σε τουαλέτες για εμπορικά και βιομηχανικά κτήρια.

Στο σχεδιασμό ενός αστικού συστήματος διανομής ανακτημένου νερού, πρέπει να δοθεί πολλή προσοχή στην αξιοπιστία της υπηρεσίας και την προστασία της δημόσιας υγείας. Θα πρέπει να υπάρχει συμφωνία της ποιότητας του νερού που απαιτεί ο καταναλωτής για τις εργασίες που θέλει, με την ποιότητα του νερού που προσφέρεται. Θα πρέπει να αποφευχθεί εσφαλμένη λειτουργία του συστήματος, καθώς και διασταυρώσεις με τους σωλήνες του πόσιμου νερού. (EPA, 2012)

4.2.3 Βιομηχανική χρήση

Είναι σύνηθες φαινόμενο να χρησιμοποιείται στην βιομηχανία ανακυκλωμένο νερό, το οποίο συνήθως παράγεται ως παραπροϊόν κατά τις διάφορες διεργασίες. (Γκίκας, 2006)

Η βιομηχανική επαναχρησιμοποίηση έχει αυξηθεί σημαντικά από τις αρχές του 1990 για σχεδόν τους ίδιους λόγους, για τους οποίους η αστική επαναχρησιμοποίηση έχει κερδίσει δημοτικότητα, συμπεριλαμβάνοντας τις ελλείψεις του νερού και τους αυξημένους πληθυσμούς, ειδικά σε άνυδρες περιοχές. Τα εργοστάσια των επιχειρήσεων ηλεκτρισμού είναι ιδανικές εγκαταστάσεις για επαναχρησιμοποίηση, λόγω των μεγάλων απαιτήσεών τους σε νερό για ψύξη, για έκπλυση της τέφρας, αραίωση ραδιενεργών αποβλήτων και τον καθαρισμό των καπνοδόχων. Διυλιστήρια πετρελαίου, χημικά εργοστάσια και εγκαταστάσεις επεξεργασίας μετάλλων είναι μεταξύ άλλων βιομηχανικές εγκαταστάσεις που ωφελούνται από το ανακτημένο νερό όχι μόνο για ψύξη, αλλά και για ανάγκες των διεργασιών επίσης.

- Νερό ψύξης

Για την πλειονότητα των βιομηχανιών, το νερό ψύξης είναι η πιο εκτεταμένη χρήση του ανακτημένου νερού επειδή οι πρόοδοι στις τεχνολογίες επεξεργασίας του νερού έχουν επιτρέψει στις βιομηχανίες να χρησιμοποιούν επιτυχώς νερό χαμηλότερης ποιότητας. Αυτές οι πρόοδοι έχουν καταστήσει εφικτό τον καλύτερο έλεγχο των αποθέσεων, της διάβρωσης και των βιολογικών προβλημάτων, που συχνά συνδέονται με τη χρήση ανακτημένου νερού.

- Νερό συστημάτων λεβήτων

Η χρήση ανακτημένου νερού για χρήση στους λέβητες δεν διαφέρει πολύ από τη χρήση στη συμβατική δημόσια παροχή νερού, με την έννοια ότι και στις δύο χρήσεις απαιτείται εκτεταμένη επιπρόσθετη επεξεργασία. Οι απαιτήσεις σε ποιότητα εξαρτώνται από την πίεση στην οποία ο λέβητας λειτουργεί. Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η πίεση, τόσο υψηλότερης ποιότητας νερό απαιτείται.

- Νερό για βιομηχανικές διεργασίες

Η καταλληλότητα του ανακτημένου νερού για χρήση σε βιομηχανικές διεργασίες εξαρτάται από τη συγκεκριμένη χρήση. Για παράδειγμα, η βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών απαιτεί νερό σχεδόν ποιότητας αποσταγμένου για τη πλύση των καρτών κυκλωμάτων και άλλων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Από την άλλη πλευρά, η βιομηχανία της βυρσοδεψίας μπορεί να χρησιμοποιήσει σχετικά χαμηλής ποιότητας νερό. Οι απαιτήσεις για τις υφαντουργικές βιομηχανίες, τις βιομηχανίες χαρτιού και χαρτοπολτού, και βιομηχανίες χάλκευσης μετάλλων είναι μέσου επιπέδου. Επομένως, στη διερεύνηση για το εφικτό της βιομηχανικής επαναχρησιμοποίησης, οι πιθανοί ενδιαφερόμενοι πρέπει να καθορίσουν τι απαιτήσεις τους για το νερό διεργασιών. (EPA, 2012)

Στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας, όπου βρίσκεται εγκατεστημένη η μονάδα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του λεκανοπεδίου Αθηνών, ανακυκλώνονται περίπου 30.000 m³/d αποβλήτων, αφού επεξεργαστούν σε αυτόματους θημούς. Τα 2/3 του ανακυκλωμένου ύδατος χρησιμοποιείται ως ύδωρ ψύξης των συμπιεστών αέρα και ως ύδωρ παρασκευής διαλυμάτων πολυηλεκτρολυτών, ενώ το υπολειπόμενο 1/3 απολυμαίνεται με εφαρμογή ακτινοβολίας UV, και χρησιμοποιείται για άρδευση του πρασίνου του νησιού και ως ύδωρ πλύσης διαφόρων εξαρτημάτων. (Γκίκας, 2006)

4.2.4 Φόρτιση Υπόγειων Υδροφορέων

Είναι πλέον συνήθης πρακτική η χρησιμοποίηση επεξεργασμένων αποβλήτων για τον εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων με σκοπό είτε την παρεμπόδιση διείσδυσης θαλασσίου ύδατος στους υδροφορείς, είτε την ανύψωση της στάθμης υφισταμένων υδροφορέων, είτε την αποθήκευση νερού για σκοπούς άρδευσης ή ακόμη και ύδρευσης. Αν και όλες οι εφαρμογές εμπεριέχουν τον δυνητικό κίνδυνο της μόλυνσης του υπόγειου υδροφορέα, εάν τα απόβλητα δεν έχουν υποστεί τον απαιτούμενο βαθμό επεξεργασίας, ειδικά η τελευταία εφαρμογή αντιμετωπίζεται με ιδιαίτερο σκεπτικισμό από τους καταναλωτές. (Γκίκας, 2006)

Οι στόχοι για την αναφόρτιση του υπόγειου υδροφορέα χρησιμοποιώντας ανακτημένο νερό μπορούν να είναι: (1) για να εδραιωθούν προσκόμματα για την εισβολή αλμυρού νερού σε παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες, (2) για να προσφερθεί περαιτέρω επεξεργασία για μελλοντική επαναχρησιμοποίηση, (3) για να επαυξηθούν υδροφόροι ορίζοντες με πόσιμο και μη πόσιμο νερό, (4) για να παρασχεθεί απόθεμα ανακτημένου ύδατος, για μεταγενέστερη εκ νέου παραλαβή και επαναχρησιμοποίηση, ή (5) για να ελεγχθεί ή να προληφθεί καθίζηση του εδάφους.

Η άντληση σε υδροφόρους ορίζοντες, σε παράκτιες περιοχές μπορεί να επιφέρει παρείσδυση αλμυρού νερού, καθιστώντας τους ακατάλληλους για πηγές πόσιμου αποθέματος ή για άλλες χρήσεις όπου οι υψηλές τιμές σε αλάτι είναι απαράδεκτες.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια συστοιχία από πηγάδια εισαγωγής νερού προκειμένου να δημιουργηθεί ένα υδραυλικό φράγμα που θα διατηρεί τον έλεγχο της παρείσδυσης. Το ανακτημένο νερό είναι δυνατόν να εισαχθεί απευθείας μέσω σε έναν υδροφόρο ορίζοντα για να διατηρηθεί μία κλίση του εδάφους προς τη θάλασσα και έτσι να αποφευχθεί διείσδυση του αλμυρού νερού στο υπέδαφος της ενδοχώρας.

Η διείσδυση και το φιλτράρισμα του ανακτημένου νερού έχει το πλεονέκτημα των φυσικών μηχανισμών απομάκρυνσης μέσα στα εδάφη, συμπεριλαμβάνοντας την βιοαπεικιδόμηση και τη διήθηση, οπότε παρέχει μία επιπρόσθετη επί τόπου (in situ) επεξεργασία του ανακτημένου νερού και μία επιπρόσθετη αξιοπιστία της επεξεργασίας των συνολικών συστημάτων διαχείρισης, των υγρών αποβλήτων. Η επεξεργασία που επιτυγχάνεται στο υπόγειο περιβάλλον μπορεί να απαλείψει την ανάγκη για δαπανηρές, προχωρημένες διεργασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Η ικανότητα εφαρμογής τέτοιων συστημάτων επεξεργασίας θα εξαρτηθεί από τη μέθοδο αναφόρτισης καθώς και από άλλους παράγοντες.

Οι υπόγειοι υδροφορείς παρέχουν ένα φυσικό μηχανισμό αποθήκευσης και υπόγειας μεταφοράς ανακτημένου νερού. Οι απαιτήσεις άρδευσης για το ανακτημένο νερό είναι συνήθως εποχιακές, απαιτώντας είτε μεγάλες αποθηκευτικές εγκαταστάσεις ή εναλλακτικά είδη απόρριψης όταν οι απαιτήσεις είναι χαμηλές.

Ενώ υπάρχουν προφανή πλεονεκτήματα που σχετίζονται με την αναφόρτιση του υδροφόρου ορίζοντα, πιθανοί περιορισμοί περιλαμβάνουν:

- Μπορεί να χρειάζονται μεγάλες εκτάσεις γης, για να διασπαρθούν οι "δεξαμενές".
- Κόστη που αφορούν την επεξεργασία, τον έλεγχο της ποιότητας του νερού και γενικά για τη λειτουργία του όλου συστήματος.
- Η αναφόρτιση μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο της ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα λόγω ανεπαρκούς ή στερούμενης σταθερότητας προεπεξεργασίας.

- Υπάρχει η περίπτωση να μην είναι όλο το ανακτημένο νερό εκμεταλλεύσιμο, λόγω μετακίνησης πέρα από τη ζώνη, στο πηγάδι εξαγωγής ή λόγω ανάμειξής του με χαμηλής ποιότητας υπόγειο νερό. (EPA, 2012)

4.2.5 Χρήση λυμάτων για άμεση πόση

Είναι γεγονός ότι σήμερα είναι διαθέσιμη η τεχνολογία για τον καθαρισμό λυμάτων σε ποιότητα πόσιμου ύδατος. Ωστόσο οι τεχνολογίες που απαιτούνται είναι δαπανηρές και επομένως αυτού του είδους η επαναχρησιμοποίηση, πραγματοποιείται σε ελάχιστες περιπτώσεις. Επιπλέον υπάρχει και ο ψυχολογικός παράγοντας που είναι αποθαρρυντικός για κάτι τέτοιο. Η αιχμή της τεχνολογίας χρησιμοποιείται στους διαστημικούς σταθμούς, όπου πρακτικά το σύνολο των αποβλήτων ανακυκλώνεται, αν και το κόστος του παραγόμενου ύδατος είναι ιδιαίτερα υψηλό (παρότι μικρότερο από το κόστος τροφοδοσίας του σταθμού με φρέσκο νερό από τη Γη). Αν και η τεχνολογία παραγωγής πόσιμου ύδατος από λύματα είναι δεδομένη, η χρήση των επεξεργασμένων λυμάτων από τους καταναλωτές για άμεση πόση δεν έχει ιδιαίτερη απήχηση. Αυτό γιατί εκτός από το παθογόνο μικροβιακό φορτίο που βρίσκεται στα λύματα, παρόν είναι και ένα πλήθος οργανικών χημικών ενώσεων που δύναται να διαφύγουν της επεξεργασίας. Εκτιμάται ότι μόνο το 10% κατά βάρος των οργανικών ενώσεων του πόσιμου ύδατος έχει ταυτοποιηθεί, ενώ η έρευνα για τις επιδράσεις τους στην υγεία είναι ακόμη σε πρωταρχικό στάδιο. Παρόλα αυτά, σε περιοχές όπου το πόσιμο ύδωρ είναι δυσεύρετο χρησιμοποιούνται επεξεργασμένα λύματα για άμεση πόση, σε ανάμειξη με άλλες πηγές. (Γκίκας, 2006)

Η αύξηση των πόσιμων αποθεμάτων μπορεί να γίνει έμμεσα, μέσω της αύξησης των επιφανειακών υδάτων και την αναφόρτιση των υπόγειων υδάτων, και άμεσα με την απευθείας επαναχρησιμοποίηση του νερού για τις ανάγκες σε πόσιμο νερό. Η έμμεση επαναχρησιμοποίηση πραγματοποιείται μέσω ανάμιξης των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων με επιφανειακά και/ή υπόγεια ύδατα. Το μίγμα που προκύπτει, τυπικά δέχεται πρόσθετη επεξεργασία πριν εισέλθει στο σύστημα διανομής. Η άμεση επαναχρησιμοποίηση ως πόσιμο νερό ορίζεται ως η εισαγωγή επεξεργασμένων υγρών λυμάτων απευθείας στο σύστημα διανομής χωρίς να μεσολαβεί αποθήκευση (από σωλήνα, σε σωλήνα). Και οι δύο αυτές πηγές πόσιμου νερού είναι, ως προς την ονομαστική αξία, λιγότερο επιθυμητές από τη χρήση υψηλότερης ποιότητας πηγής για πόση.

Από πολλές έρευνες γνώμης που έχουν γίνει στις Η.Π.Α. φαίνεται ότι το κοινό δέχεται και επιδοκιμάζει πολλούς τύπους μη-πόσιμης επαναχρησιμοποίησης, ενώ είναι απρόθυμο να δεχθεί την επαναχρησιμοποίηση για πόσιμο νερό. Όσον αφορά την εκδοχή της επαναχρησιμοποίησης για πόσιμο νερό, οι πολίτες είναι πιο ανεκτικοί στην έμμεση επαναχρησιμοποίηση γι' αυτόν το σκοπό, παρά στην άμεση επαναχρησιμοποίηση. (EPA, 2012)

4.2.6 Όρια συγκεντρώσεων, των μετάλλων, στα επαναχρησιμοποιούμενα υγρά απόβλητα (EPA)

Όσον αφορά την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α., όλες οι πληροφορίες έχουν αντληθεί από τις Κατευθυντήριες Γραμμές για την Επαναχρησιμοποίηση του Νερού (Guidelines for Water Reuse) που έχει συνταχθεί το 2012.

Θα πρέπει να ειπωθεί ότι προς το παρόν δεν υπάρχουν ομοσπονδιακοί κανονισμοί (νόμοι) που να διέπουν ακριβώς τις πρακτικές επαναχρησιμοποίησης του νερού στις Ηνωμένες Πολιτείες. Νόμοι και κατευθυντήριες γραμμές για την επαναχρησιμοποίηση του νερού, ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί από πολλές μεμονωμένες πολιτείες. Οι κανονισμοί και οι κατευθυντήριες γραμμές ποικίλουν αρκετά από πολιτεία σε πολιτεία.

Ακόμη, όσα αναφέρονται στο εν λόγω κείμενο αφορούν μόνο επαναχρησιμοποίηση, μετά από επεξεργασία, αστικών λυμάτων.

Ο Πίνακας 4.1 δείχνει τα προτεινόμενα όρια της EPA για τις παραμέτρους στο νερό άρδευσης, όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα.

Οι προτεινόμενες μέγιστες συγκεντρώσεις για "μακροπρόθεσμη συνεχή χρήση σε όλα τα εδάφη" έχει τεθεί συντηρητικά για να συμπεριλάβουν αμμώδη εδάφη, που έχουν μικρή ικανότητα να διηθήσουν (και άρα να απομονώσουν ή να απομακρύνουν) το εν λόγω στοιχείο. Αυτά τα μέγιστα είναι κάτω από τις συγκεντρώσεις που προξενούν τοξικότητα όταν τα περισσότερα ευαίσθητα φυτά αναπτύσσονται σε διαλύματα θρεπτικών στοιχείων ή σε αμμώδεις καλλιέργειες (sand cultures) στις οποίες ο ρυπαντής έχει προστεθεί. Αυτό δεν σημαίνει ότι αν το προτεινόμενο όριο ξεπεραστεί, θα σημειωθεί φυτοτοξικότητα. Τα περισσότερα από τα στοιχεία υπάρχουν ήδη ή δεσμεύονται στα εδάφη και συσσωρεύονται με τον καιρό. Επαναλαμβανόμενες χρήσεις σε επίπεδα που ξεπερνούν τα προτεινόμενα μπορεί να επιφέρουν φυτοτοξικότητα. Τα κριτήρια για τη βραχυπρόθεσμη χρήση (έως 20 χρόνια) προτείνονται για καλής υφής (fine-textured) ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη με υψηλή ικανότητα να απομακρύνουν τα διάφορα ρυπαντικά στοιχεία.

Πίνακας 4.1: Προτεινόμενα όρια των παραμέτρων σε ανακτημένο νερό για άρδευση (EPA, 2012)

Παράμετρος	Μακροπρόθεσμη Χρήση (mg/l)	Μεσοπρόθεσμη Χρήση (mg/l)	Παρατηρήσεις
Αργίλιο	5.0	20	Μπορεί να προκαλέσει μη-παραγωγικότητα σε όξινα εδάφη, αλλά εδάφη σε pH 5.5 έως 8.0 μπορούν να κατακρημνίσουν το ιόν και να εξαλείψουν την τοξικότητα.
Αρσενικό	0.10	2.0	Η τοξικότητα στα φυτά ποικίλει αρκετά, κυμαίνεται από 12 mg/l στο σουδανικό γρασίδι έως λιγότερο από 0.05 mg/l για το ρύζι.
Βηρύλλιο	0.10	0.5	Η τοξικότητα στα φυτά ποικίλει αρκετά, κυμαίνεται από 5 mg/l για τις λαχανίδες έως 0.5 mg/l για τα φασόλια.
Βόριο	0.75	2.0	Απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών. Τοξικό για πολλά ευαίσθητα φυτά (π.χ. εσπεριδοειδή) στο 1 mg/l. Συνήθως μεγάλες ποσότητες σε ανακτημένο νερό χρησιμοποιούνται για να διορθώσουν τις ανεπάρκειες του εδάφους. Τα περισσότερα γρασίδια είναι σχετικώς ανθεκτικά από 2.0 έως 10 mg/l.
Κάδμιο	0.01	0.05	Τοξικό στα φασόλια, τεύτλα και γογγύλες σε συγκεντρώσεις μόλις 0.1 mg/l σε θρεπτικά διαλύματα. Προτείνονται συντηρητικά όρια.
Χρόμιο	0.1	1.0	Γενικώς δεν χαρακτηρίζεται ως ένα απαραίτητο για την ανάπτυξη στοιχείο. Προτείνονται συντηρητικά όρια λόγω έλλειψης γνώσης για την τοξικότητά του στα φυτά.
Κοβάλτιο	0.05	5.0	Τοξικό στα τοματόφυτα σε 0.1 mg/l σε θρεπτικό διάλυμα. Τείνει να απενεργοποιείται σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη.
Χαλκός	0.2	5.0	Τοξικό για πολλά φυτά από 0.1 έως 1.0 mg/l σε θρεπτικό διάλυμα.
Φθόριο	1.0	15.0	Απενεργοποιείται σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη
Σίδηρος	5.0	20.0	Μη τοξικό για φυτά σε αεριζόμενα εδάφη, αλλά μπορεί να συνεισφέρει στην όξυνση του εδάφους στην απώλεια των απαραίτητων: φωσφόρου και μολυβδένιου
Μόλυβδος	5.0	10.0	Μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη των φυτικών κυττάρων σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.
Λίθιο	2.5	2.5	Ανεκτό από τις περισσότερες καλλιέργειες σε συγκεντρώσεις πάνω από 5 mg/l. Κινητικό στο έδαφος. Τοξικό στα εσπεριδοειδή σε μικρές δόσεις.
Μαγγάνιο	0.2	10.0	Τοξικό σε πολλές καλλιέργειες από μερικές δεκάδες έως λίγα mg/l σε όξινα εδάφη.
Μολυβδαίνιο	0.01	0.05	Μη τοξικό για φυτά σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις στο έδαφος και το νερό. Μπορεί να είναι τοξικό στα εκτρεφόμενα ζώα αν οι ζωοτροφές αναπτύσσονται σε εδάφη με υψηλά επίπεδα διαθέσιμου μολυβδαινίου.
Νικέλιο	0.2	2.0	Τοξικό για πολλά φυτά από 0.5 έως 1.0 mg/l. Μειωμένη τοξικότητα σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH.
Σελήνιο	0.02	0.02	Τοξικό για φυτά σε μικρές συγκεντρώσεις και για τα εκτρεφόμενα ζώα, αν οι ζωοτροφές προέρχονται από εδάφη με χαμηλά επίπεδα σεληνίου.
Κασσίτερος, βολφράμιο και τιτάνιο	-	-	Αποτελεσματικά αποκλεισμένα από τα φυτά. Επίπεδα ειδικής ανοχής είναι άγνωστα.
Βανάδιο	0.1	1.0	Τοξικό για πολλά φυτά σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις.
Ψευδάργυρος	2.0	10.0	Τοξικό για πολλά φυτά σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν. Μειωμένη τοξικότητα σε αυξημένο pH (6 ή επάνω).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο : Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων

Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές μονάδες περιέχουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο σε βαρέα μέταλλα, πολλές φορές περιβαλλοντικά μη αποδεκτό, το οποίο επιβάλλεται να απομακρυνθεί προτού οδηγηθεί σε φυσικούς αποδέκτες και στα επιφανειακά νερά. Τα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για το περιβάλλον, ενώ παράλληλα η συσσώρευσή τους στους ιστούς μέσω της τροφικής αλυσίδας ελλοχεύει σοβαρούς κινδύνους για την υγεία κάθε ζώντα οργανισμού. Έτσι, βαθμιαία έχουν αναπτυχθεί νέες τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από αυτά ή τη μείωση αυτών στα επιθυμητά αποδεκτά όρια.

Οι πιο συνήθεις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα είναι η προσρόφηση (sorption), η βιορόφηση (biosorption), η καθίζηση-ιζηματοποίηση (precipitation), η κροκίδωση (flocculation), η ιοντοεναλλαγή (ion exchange) και διάφορες τεχνικές επίπλευσης (flotation), όπως η ιοντική (ion flotation) και η προσροφητική επίπλευση (sorbative flotation), κ.λ.π.

Τα πυριτικά ορυκτά και κυρίως οι ζεόλιθοι, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα. Ωστόσο, η χρήση τους βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη, ίσως λόγω της πολυπλοκότητας που υπάρχει στη διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων εμπλουτισμένων σε κατιόντα μετάλλων για τα οποία τα ορυκτά δεν εμφανίζουν υψηλή επιλεκτικότητα δέσμευσης.

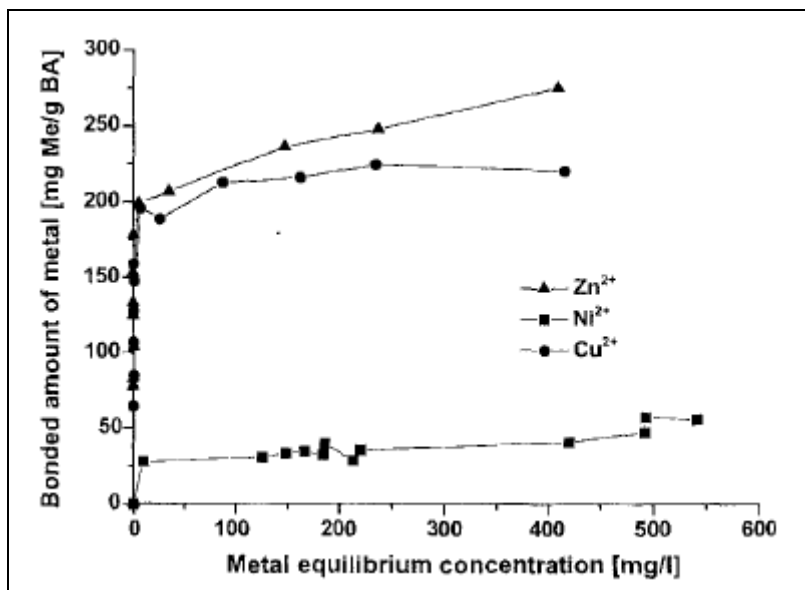
Η βιβλιογραφική ανασκόπηση που ακολουθεί αποσκοπεί στην εύρεση δεδομένων και λειτουργικών παραμέτρων που κρίνονται υψηλής σημασίας για διερεύνηση, προτού το υπό εξέταση σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας τεθεί σε λειτουργία. Συγκεκριμένα αναφέρονται συνοπτικά μερικές μελέτες που έχουν γίνει στο παρελθόν σχετικά με την δέσμευση βαρέων μετάλλων (χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου) με συνδυασμένα συστήματα μεμβρανών – προσροφητικών υλικών, και αναπτύσσονται οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν σε κάθε μελέτη καθώς επίσης και τα συμπεράσματά τους. Μερικές από αυτές είναι οι ακόλουθες:

Οι Μανρον et al. (2003) μελέτησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, χαλκού, νικελίου και ψευδαργύρου από υγρά απόβλητα, χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο, συνθετικό ζεόλιθο. Η διαδικασία αποτελείται από τα ακόλουθα τρία στάδια:

- δέσμευση μετάλλου από προσροφητικό υλικό
- διήθηση λύματος για να διαχωρίσει το «φορτωμένο» προσροφητικό υλικό με δύο παραλλαγές: μικροδιήθηση με σταυρωτή ροή για μειωμένα μολυσμένο λύμα ή μια υβριδική διαδικασία που συνδυάζει την επίπλευση και εμβυθιζόμενη μικροδιήθηση για ιδιαίτερα μολυσμένο απόβλητο
- αναγέννηση προσροφητικών υλικών

Ο συνθετικός ζεόλιθος P που χρησιμοποιήθηκε χαρακτηρίζεται για τις γρήγορες κινητικές στην προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων. Έτσι πραγματοποιήθηκε σχεδόν 97% προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου στο ζεόλιθο παρόλο που η συγκέντρωση των ιόντων Mg^{2+} και Na^+ ήταν 10 φορές περίπου μεγαλύτερη, ενώ το νικέλιο προσροφήθηκε μόνο κατά 84%. Η ικανότητα του ζεόλιθου P να δεσμεύει

ίοντα μετάλλων επαληθεύτηκε προσδιορίζοντας την ικανότητα δέσμευσης, η οποία προέκυψε μετρώντας τις αντίστοιχες ισόθερμες (Σχήμα 5.1).

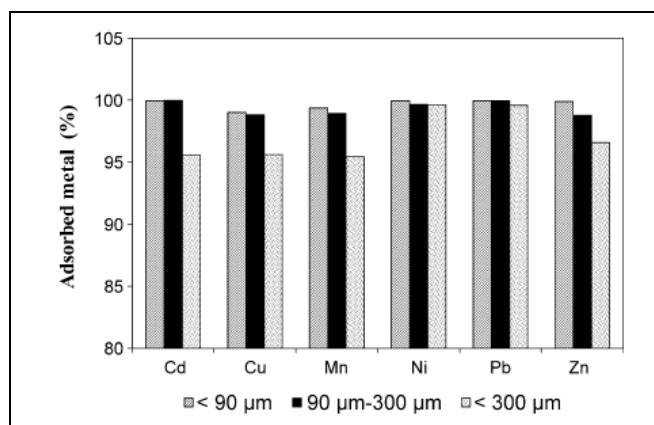


Σχήμα 5.1: Ισόθερμες του συνθετικού ζεόλιθου P με Cu, Zn και Ni (ανταγωνιστικά ίοντα 500mg/l Mg²⁺ και 500 mg/l Na⁺) (Mavrov et al. 2003)

Η ικανότητα προσρόφησης του συνθετικού ζεόλιθου για τα ίοντα μετάλλου μειώνεται με τη σειρά : Zn²⁺ ≥ Cu²⁺ >> Ni²⁺. Έτσι, 270 mg ψευδαργύρου, 200 mg χαλκού και 60 mg νικελίου δεσμεύτηκαν ανά γραμμάριο συνθετικού ζεόλιθου σε ένα φορτισμένο με ίοντα διάλυμα παρουσία των ανταγωνιστικών ιόντων Mg²⁺ και Na⁺ (περίπου 500 mg/L το καθένα).

Οι Malandrino et al. (2006) διερεύνησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn) από βιομηχανικά απόβλητα, χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο βερμικουλίτη. Χρησιμοποιώντας μια στήλη συνεχούς ροής μελέτησαν την επίδραση τριών παραγόντων: το μέγεθος των σωματιδίων, το pH και την παρουσία υποκαταστατών.

Έτσι, η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων του βερμικουλίτη παρατηρήθηκε ότι πρέπει να είναι μικρότερη από 90μm.



Σχήμα 5.2: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του βερμικουλίτη στην απορρόφηση των Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn (Malandrino et al., 2006)

Όσον αφορά την παρουσία υποκαταστατών στο διάλυμα, από τα πειραματικά αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 5.1, είναι προφανές ότι η προσθήκη υποκαταστατών που έχουν μεγάλες σταθερές σχηματισμού συμπλόκων, όπως το EDTA, NTA και DTPA, μειώνουν σημαντικά τα ποσά των μεταλλικών ιόντων που συγκρατούνται. Συνεπώς, ο σχηματισμός σταθερών συμπλόκων μειώνει τη συγκέντρωση των διαθέσιμων μεταλλικών ιόντων, έχοντας ως συνέπεια τη δραματική μείωση της απομάκρυνσης των μετάλλων από το διάλυμα.

Πίνακας 5.1: Ποσοστά των προσροφημένων μετάλλων στο βερμικουλίτη παρουσία υποκαταστατών (pH 5.5, ιονική ισχύς 1×10^{-2} M) (Malandrino et al., 2006)

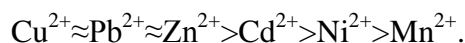
Table 3

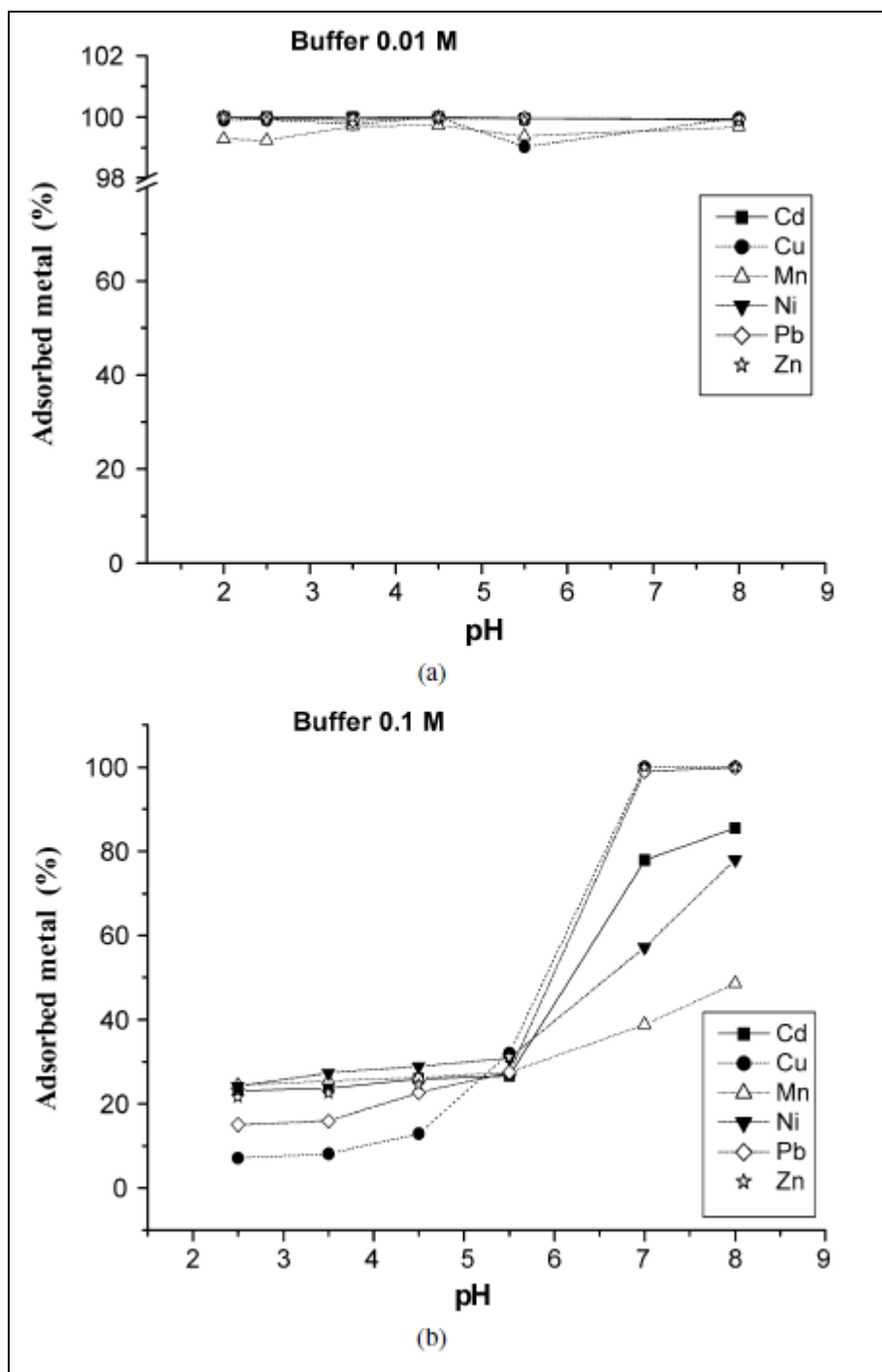
Percentages of adsorbed metals on vermiculite in the presence of a ligand (pH 5.5, ionic strength 1×10^{-2} M)

Ligand	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
EDTA	5.40	8.00	6.72	6.28	5.54	5.80
NTA	15.22	5.13	97.38	6.75	5.50	6.76
DTPA	8.33	7.59	41.22	5.22	7.05	6.57
Lactic acid	98.15	99.72	97.86	99.96	99.88	99.85
Oxalic acid	99.95	5.16	97.02	64.38	90.43	82.42
Malonic acid	99.97	22.25	99.51	99.98	99.74	99.78
Succinic acid	99.97	99.80	99.32	99.91	99.91	99.93
Glutaric acid	99.93	99.87	99.47	99.86	99.81	99.77
Tartaric acid	99.97	66.14	99.20	99.92	99.86	99.68
Citric acid	99.99	24.72	97.75	80.07	98.74	99.15
Iminodiacetic acid	99.78	33.55	98.35	98.72	99.81	99.93
Tiron	99.95	99.92	98.42	99.91	99.50	99.90
Cysteine	99.95	99.82	99.36	98.94	99.88	99.90
No ligand	99.96	99.01	99.37	99.95	99.96	99.88

Επίσης, πρέπει να επισημανθεί, ότι η επίδραση των υποκαταστατών στην προσρόφηση των μετάλλων από βερμικουλίτη μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, έτσι τα μέταλλα προσροφούνται σε μεγαλύτερο βαθμό με την αντίστροφη σειρά.

Ο τρίτος παράγοντας που ερευνήθηκε σε σχέση με την απορρόφηση μετάλλων από τον βερμικουλίτη είναι το pH. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μελετώντας την επίδραση του pH στην πρόσληψη των μετάλλων από βερμικουλίτη σε δυο διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος φαίνονται στα παρακάτω σχήματα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3(a), σε ιοντική ισχύ 0,01M η απομάκρυνση όλων των μετάλλων από το διάλυμα ήταν σχεδόν πλήρης σε όλες τις τιμές του pH. Ως εκ τούτου, μπορεί να υποτεθεί ότι ο βερμικουλίτης προσροφάει όλα τα μεταλλικά ιόντα στο διάλυμα κυρίως μέσω ιοντοανταλλαγής. Αντίθετα, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.3(b), σε αυτήν την ιονική ισχύ 0,1M, η απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, με την προσρόφηση να αυξάνεται όσο αυξάνεται το pH. Πιο συγκεκριμένα, για $\text{pH} \geq 7$, η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων είναι:





Σχήμα 5.3: Προσρόφηση των Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, και Zn στο βερμικουλίτη ως συνάρτηση του PH σε ιοντική ισχύ 0.01 M (a) και 0.1 M (b) (αρχική συγκέντρωση μετάλλου 1.0×10^{-4} M) (Malandrino et al., 2006)

Τέλος, σύμφωνα με την τεχνική που χρησιμοποιήθηκε, η συνολική ικανότητα απορρόφησης του βερμικουλίτη αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά: $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$.

Οι Abollino et al. (2003) μελέτησαν την προσρόφηση επτά βαρέων μετάλλων (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn) στον Na-μοντμοριλονίτη, σε σχέση με το pH, λαμβάνοντας υπ' όψη την παρουσία υποκαταστατών, που σχηματίζουν σύμπλοκα διαφορετικής σταθερότητας. Επιπλέον μελετήθηκε η ολική χωρητικότητα του συγκεκριμένου ορυκτού, όσον αφορά τα μέταλλα ενδιαφέροντος. Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε στήλη συνεχούς ροής.

Το εύρος του pH που μελετήθηκε ήταν από 2.5-8.0. Παρατηρήθηκε, ότι η προσρόφηση των μετάλλων περιορίζεται, καθώς μειώνεται το pH, λόγω της πρωτονίωσης, οπότε και οι αρμόδιες ομάδες καθίστανται λιγότερο ικανές να συγκρατήσουν τα μέταλλα. Αυτό το φαινόμενο φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο για τα Cu, Pb και Cd, ενώ η σημασία του είναι περιορισμένη για τα υπόλοιπα. Για $\text{pH} \leq 3.5$, η απορρόφηση των μετάλλων αυξάνεται με τη σειρά: $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \leq \text{Mn}^{2+} \approx \text{Cr}^{3+} \approx \text{Ni}^{2+}$.

Όσον αφορά τους υποκαταστάτες, τα πειράματα εκτελέστηκαν σε $\text{pH}=5.5$. Εξετάστηκαν τα EDTA, NTA, μηλονικό οξύ, σουξινικό οξύ, γλουταρικό οξύ και κιτρικό οξύ. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι υποκαταστάτες με υψηλές σταθερές σύμπλοκοποίησης, όπως EDTA, NTA περιορίζουν την προσρόφηση, όλων των μετάλλων, στο ορυκτό. Από τη συγκεκριμένη μελέτη, συνάγεται ότι οι υποκαταστάτες επηρεάζουν την απορρόφηση των μετάλλων, σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: $\text{Mn} \leq \text{Pb} \leq \text{Cd} \leq \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Cr}$, επομένως, τα μέταλλα απορροφούνται σε αύξοντα βαθμό κατά την αντίθετη σειρά.

Όσον αφορά την ολική χωρητικότητα του Na-μοντμοριλονίτη, για τα εξεταζόμενα μέταλλα, αυτή αυξάνεται κατά την ακόλουθη σειρά: $\text{Pb}^{2+} = \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$.

Οι Blöcher et al. (2003), μελέτησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα Cu, Ni, Zn, από υδατικά διαλύματα με μια υβριδική διαδικασία επίπλευσης - διήθησης μεμβρανών. Η δυνατότητα πραγματοποίησης αυτής της υβριδικής μεθόδου αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας κονιοποιημένους συνθετικούς ζεόλιθους ως προσροφητικά υλικά. Οι σταθερές ροές μέχρι $80 \text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ επιτεύχθηκαν με τις κεραμικές πολυδιαυλικές μεμβράνες επίπεδων-φύλλων που εφαρμόστηκαν σε χαμηλή διαμεμβρανική πίεση ($< 100 \text{ mbar}$). Η διαδικασία εφαρμόστηκε σε εργαστηριακή κλίμακα για να μεταχειριστεί λύματα από βιομηχανία ηλεκτρονικών. Όλα τα τοξικά μέταλλα, χαλκός, νικέλιο και ψευδάργυρος, από ένα εργοστάσιο παραγωγής φύλλων χαλκού, μειώθηκαν από τις αρχικές συγκεντρώσεις 474, 3.3 και 167 mg/l αντίστοιχα, σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 0.05 mg l^{-1} ικανοποιώντας τα όρια που τίθενται για απόρριψη, από τη βιομηχανία. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο διήθημα μετά από 7 ώρες συνεχούς λειτουργίας. Και για τα τρία μέταλλα, η συγκέντρωση βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης. Άρα, η απόδοση απομάκρυνσης ήταν για τον χαλκό $> 99.99\%$, για ψευδάργυρο $> 99.97\%$ και για το νικέλιο $> 98.5\%$.

Πίνακας 5.2: Συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων σε λύματα από τη βιομηχανία φύλλων χαλκού και σε επεξεργασμένο νερό σε σχέση με το όριο που απαιτείται για επαναχρησιμοποίηση (Blöcher et al. 2003)

Ιόντα	Συγκέντρωση σε λύματα (mg/l)	Συγκέντρωση επεξεργασμένο νερό (mg/l)	Όριο επαναχρησιμοποίησης νερού (που απαιτείται από την εταιρεία)
Cu (II)	474	<0.05	<0.1
Zn(II)	167	<0.05	<0.1
Ni(II)	3.3	<0.05	<0.1

Οι Yesim et al. (2003) μελέτησαν την βιορρόφηση Pb(II) και Cu(II) σε μονοσυστατικά και δυαδικά συστήματα, χρησιμοποιώντας ενεργό ιλύ σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και συνεχούς ροής, με ανάδευση. Η ενεργός ιλύς, στα πειράματα, ήταν σε τρεις διαφορετικές φάσεις ανάπτυξης: λογαριθμική, στάσιμη και φάση απόκλισης.

Αρχικά διερευνήθηκαν οι φάσεις ανάπτυξης των κυττάρων, ως προς την βιορρόφηση των μετάλλων, στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, για κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Παρατηρήθηκε ότι η στάσιμη φάση των κυττάρων είναι η πιο αποδοτική ως προς την βιορρόφηση των μετάλλων. Στη συνέχεια εξετάστηκε η βιορρόφηση των Pb(II) και Cu(II) στον αναδευόμενο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Παρατηρήθηκε ότι η πρόσληψη του Cu(II) και του Pb(II) στη κατάσταση ισορροπίας μειώθηκε, για το καθένα ξεχωριστά, συγκρινόμενη με τις προσλήψεις των μετάλλων όταν τα πειράματα εκτελέστηκαν ξεχωριστά για το καθένα. Συνάγεται ότι τα ιόντα των συγκεκριμένων μετάλλων, στην ενεργό ιλύ, είναι ανταγωνιστικά. Από την άλλη μεριά, η ολική χωρητικότητα πρόσληψης των μετάλλων [Pb(II)+Cu(II)] της ενεργούς ιλύος, παρατηρήθηκε να είναι μεγαλύτερη από αυτήν του κάθε μετάλλου ξεχωριστά, δείχνοντας ότι ενώ οι περισσότερες ενεργές περιοχές είναι ικανές να δεσμεύουν και τα δύο μέταλλα, κάποιες από αυτές, είναι δυνατόν, να είναι ειδικές για το χαλκό ή το μόλυβδο.

Στους αντιδραστήρες συνεχούς ροής, τα ποσά προσροφούμενων ιόντων ήταν μικρότερα από αυτά των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου.

Πίνακας 5.3: Σύγκριση των ποσοτήτων ιόντων Cu(II) που απορροφούνται ανά μονάδα ξηρού βάρους ενεργούς ιλύος και των αποδόσεων απομάκρυνσης Cu(II), στην ισορροπία, με και χωρίς την παρουσία του Pb(II), στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Yesim et al. 2003)

$C_{Cu,i}^a$ (mmol l ⁻¹)	$C_{Pb,i}^a$ (mmol l ⁻¹)	$q_{Cu,eq}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{Pb(II),eq}$ (mmol g ⁻¹)	$Y_{Cu(II),eq}^b$ (%)	$Y_{Pb(II),eq}^b$ (%)	$Y_{t,eq}^c$ (%)
0.39	0	0.30	–	76.9	–	76.9
0.74	0	0.60	–	81.1	–	81.1
1.67	0	1.23	–	73.7	–	73.7
2.23	0	1.66	–	74.4	–	74.4
3.40	0	1.60	–	47.1	–	47.1
4.60	0	1.87	–	40.7	–	40.7
0.43	0.48	0.35	0.40	81.4	83.3	82.4
0.87	0.47	0.54	0.36	62.1	76.6	67.2
1.50	0.49	0.64	0.34	42.7	69.4	49.3
2.20	0.49	0.74	0.26	33.6	53.1	37.2
3.33	0.49	0.90	0.22	27.0	44.9	29.3
4.94	0.48	2.00	0.20	40.5	41.7	40.6

^a Αρχική συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος

^b Βιορρόφηση στην ισορροπία: $\%Y_{eq}=(C_{απορ}/C_i) \times 100$, $C_{απορ}$: συγκέντρωση προσροφούμενου μεταλλικού ιόντος σε διάλυση, στην ισορροπία

^c Απόδοση ολικής βιορρόφησης, στην ισορροπία: $\%Y_{t,eq}=(C_{απορ,t}/C_{i,t}) \times 100$.

Πίνακας 5.4: Σύγκριση των ποσοτήτων ιόντων Pb(II) που απορροφούνται ανά μονάδα ξηρού βάρους ενεργούς ιλύος και των αποδόσεων απομάκρυνσης Pb(II), στην ισορροπία, με και χωρίς την παρουσία του Cu(II), στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Yesim et al. 2003)

$C_{Cu,i}$ (mmol l ⁻¹)	$C_{Pb,i}$ (mmol l ⁻¹)	$q_{Cu,eq}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{Pb(II),eq}$ (mmol g ⁻¹)	$Y_{Cu(II),eq}$ (%)	$Y_{Pb(II),eq}$ (%)	$Y_{t,eq}$ (%)
0	0.12	–	0.12	–	100.0	100.0
0	0.34	–	0.30	–	88.2	88.2
0	0.47	–	0.41	–	87.2	87.2
0	0.70	–	0.47	–	67.1	67.1
0	0.97	–	0.59	–	60.8	60.8
0	1.23	–	0.64	–	52.0	52.0
1.70	0.12	0.62	0.10	36.5	83.3	39.6
1.73	0.24	0.60	0.20	34.7	83.3	40.6
1.50	0.49	0.64	0.34	42.7	69.4	49.3
1.59	0.72	0.33	0.40	20.8	55.6	31.6
1.67	0.95	0.40	0.47	24.0	49.5	33.2
1.61	1.21	0.35	0.55	21.7	45.5	31.9

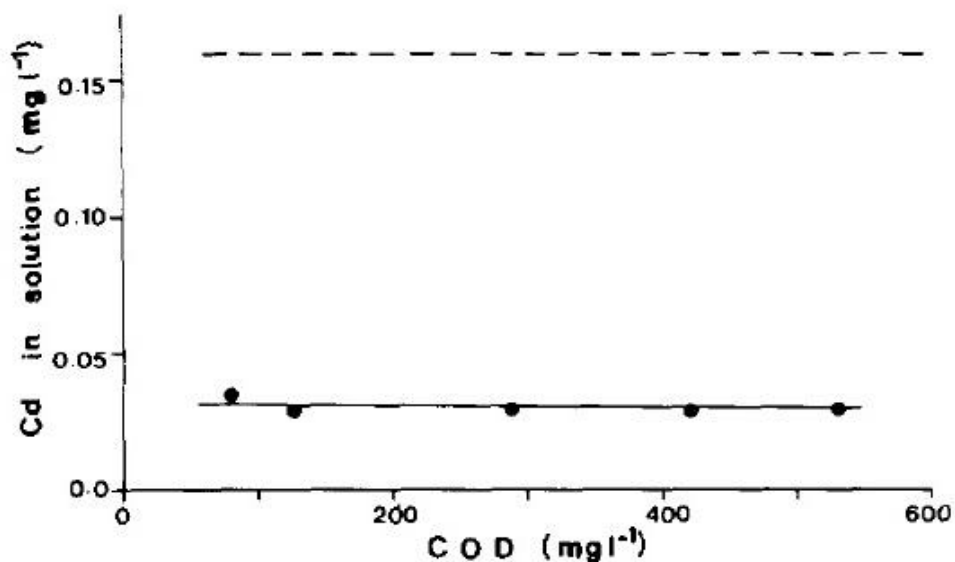
Οι S. Stoveland και J.N. Lester (1980) εκτέλεσαν πειράματα σε διαφορετικές ηλικίες ενεργού ιλύος, προκειμένου να εξετάσουν τον ρόλο αυτού του παράγοντα στην απομάκρυνση του καδμίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου, μολύβδου και ψευδαργύρου, μέσω της ενεργού ιλύος. Ακόμα, ερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των MLSS και του COD στην απορρόφηση των μετάλλων.

Όσον αφορά το COD, τα μέταλλα διατηρούνται σε μορφή διαλύματος στα απόβλητα και από συνθετικές ή φυσικές χημικές ενώσεις όπως χουμικά και φουλβικά οξέα. Η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται από αυτές τις οργανικές ενώσεις, οι οποίες συνεισφέρουν στο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).

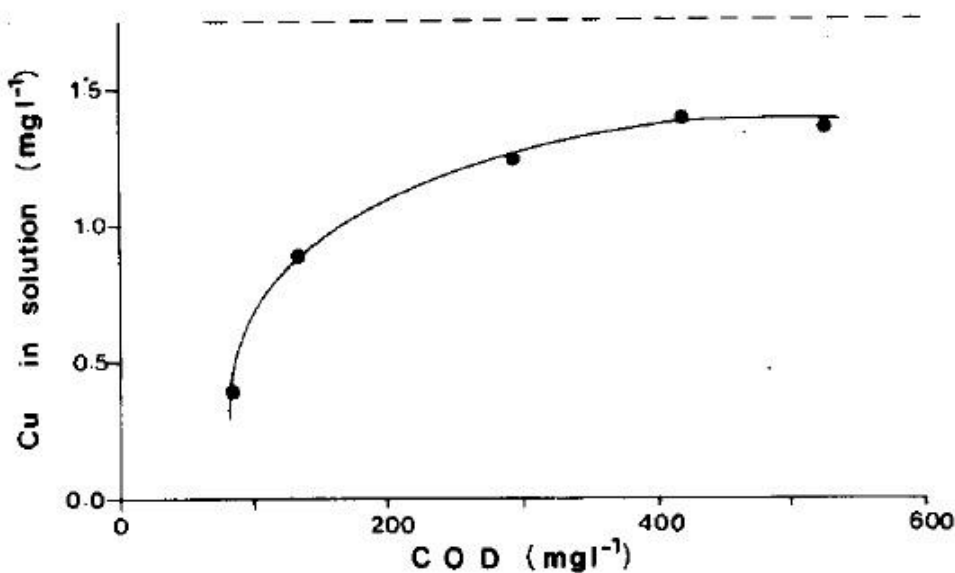
Προκειμένου να προσδιοριστεί ο ρόλος των οργανικών που συμβάλλουν στο COD, όσον αφορά τη διαλυτότητα των μετάλλων, εκτελέστηκε μια σειρά πειραμάτων, όπου μετρήθηκε η διαλυτότητα των μετάλλων σε ένα εύρος συγκεντρώσεων συνθετικών οργανικών, όπως υπολογίστηκε από το COD.

Διαπιστώθηκε ότι το κάδμιο και το χρώμιο μένουν ανεπηρέαστα από την οργανική μήτρα του συνθετικού απόβλητου. Ωστόσο, η διαλυτότητα του χαλκού και του νικελίου φάνηκε να επηρεάζεται σε εκθετικό βαθμό από την αυξανόμενη συγκέντρωση οργανικών. Η διαλυτότητα του μολύβδου και του ψευδαργύρου, υπόκειται σε μια μικρή γραμμική αύξηση, ανάλογη της αύξησης του COD.

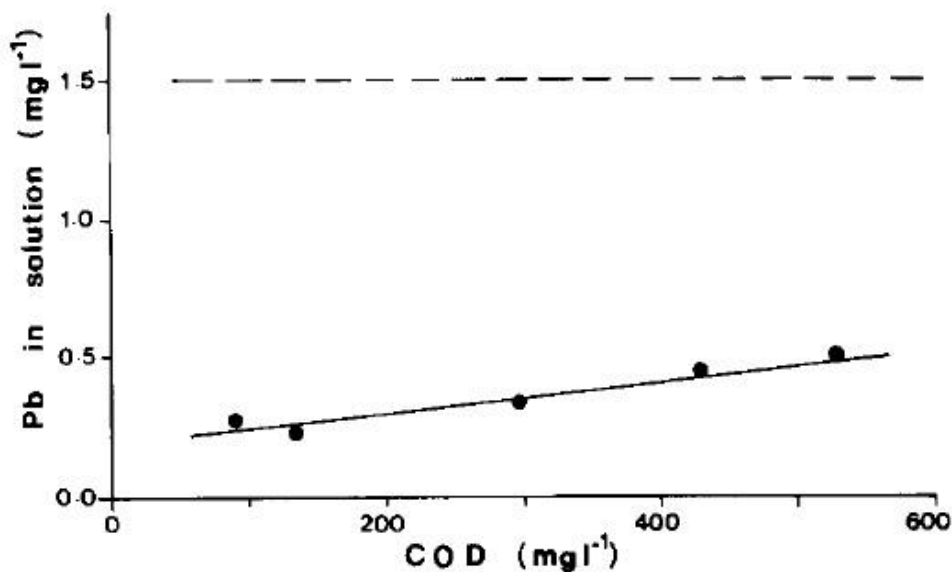
Ενδεικτικά παρουσιάζονται κάποια από τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα αποτελέσματα:



Σχήμα 5.4: Επίδραση του COD στην διαλυτότητα του καδμίου (S. Stoveland, J.N. Lester 1980)



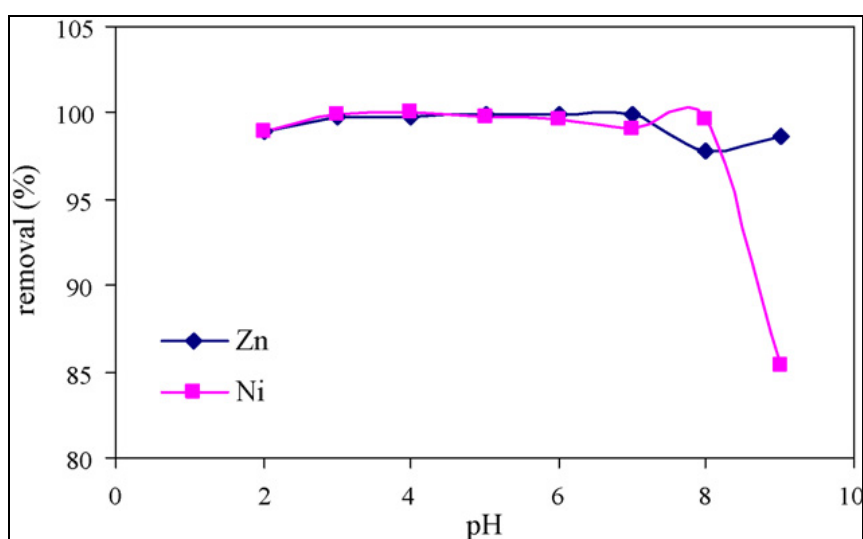
Σχήμα 5.5: Επίδραση του COD στην διαλυτότητα του χαλκού (S. Stoveland, J.N. Lester 1980)



Σχήμα 5.6: Επίδραση του COD στην διαλυτότητα του μολύβδου (S. Stoveland, J.N. Lester 1980)

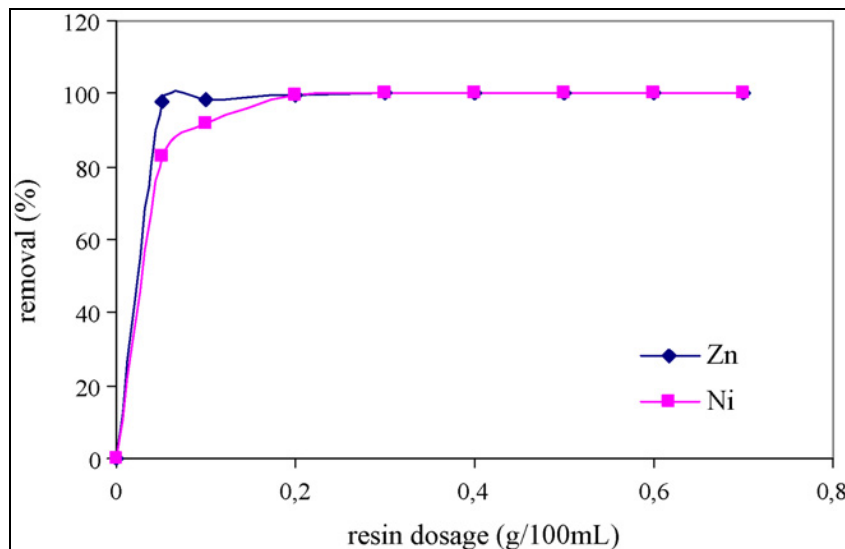
Οι Alyüz και Veli (2009) μελέτησαν την χρήση ρητίνης ανταλλαγής ιόντων (Dowex HCR S/S), η οποία αξιολογήθηκε για την απομάκρυνση νικελίου και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα. Παρατηρήθηκε ότι, πάνω από 98% απομάκρυνση επετεύχθηκε, κάτω από ιδανικές συνθήκες, για Ni και Zn.

Για να ερευνηθεί η επίδραση του PH στην απομάκρυνση του Ni και του Zn από την ρητίνη, Dowex HCR S/S, χρησιμοποιήθηκαν 100ml από τα 100mg/l των διαλυμάτων των μετάλλων πειράματα διεξήχθησαν σε PH 2-9. Σταθερή ποσότητα της ρητίνης (0,2g) προστίθενταν και τα διαλύματα αναδεύονταν για 2h στις 200rpm. Η επίδραση του PH στην απομάκρυνση φαίνεται στα παρακάτω σχήματα. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 5.4, πλήρης απορρόφηση του Ni²⁺ και Zn²⁺ γίνεται σε PH 4 και 6, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.7: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Ni και Zn από ρητίνη ανταλλαγής ιόντων Dowex HCR S/S (αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100mg/l, pH 4 και 6, δόση ρητίνης 0.2 και 0.3 g) (Alyüz, Veli 2009)

Η ποσότητα της ρητίνης είναι μία από τις βασικές παραμέτρους για να επιτευχθεί πλήρης απορρόφηση του μετάλλου. Είναι προφανές ότι το ποσοστό απορρόφησης των ιόντων μετάλλου αυξάνεται με την υψηλότερες δόσεις ρητίνης και η απόδοση της απομάκρυνσης 99% επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας 0.2–0.3 g/100mL δόση ρητίνης για νικέλιο και ψευδάργυρο.



Σχήμα 5.8: Επίδραση της δόσης της ρητίνης ανταλλαγής ιόντων στην απομάκρυνση του νικελίου και του ψευδαργύρου (αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100mg/l, pH 4 και 6, χρόνος ανάδευσης 2h) (Alyüz, Veli 2009)

Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι, αυξάνοντας την ποσότητα του προσροφητικού μέσου (ρητίνη) πραγματοποιείται μεγαλύτερη απομάκρυνση λόγω του σχηματισμού περισσότερων θέσεων προσρόφησης.

Οι Lazarides et al. (2003) μελέτησαν την απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με μία διαδικασία δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο αποτελείται από την προσρόφηση ιόντων μετάλλων σε ζεόλιθο και το δεύτερο από το διαχωρισμό του φορτισμένου με μέταλλο προσροφητικού υλικού σε υβριδικό κελί. Οι κύριες παράμετροι που ερευνήθηκαν ήταν η συγκέντρωση ζεόλιθου, το pH, ο τύπος συλλεκτών και η αντιστροφή ροής των εμβυθιζόμενων μεμβρανών. Όσο υψηλότερη η δόση ζεόλιθου τόσο υψηλότερη η διαμεμβρανική πίεση και τόσο χαμηλότερη η διαπερατότητα. Η απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου ήταν σχεδόν πλήρης. Επιτεύχθηκε ανάκτηση ζεόλιθου κατά 90% από την επίπλευση, σύμφωνα με τον προβλεπόμενο στόχο.

Ένας από τους κύριους στόχους της μελέτης αυτής ήταν η δέσμευση βαρέων μετάλλων (ψευδάργυρος) στο συγκεκριμένο προσροφητικό μέσο. Μετά από διήθηση 20 λεπτών, η ανάλυση της κυρίως μάζας έδειξε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- για 0.5g/L ζεόλιθο και σε pH=6, επιτεύχθηκε 43% απομάκρυνση ψευδαργύρου
- για 2g/L ζεόλιθο και σε pH=6, επιτεύχθηκε 99% απομάκρυνση ψευδαργύρου

Συνεπώς, η απομάκρυνση μετάλλων εξαρτάται από την συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού που προστίθεται.

Σε σχέση με το pH τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- σε pH=6, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν σχεδόν μηδαμινή
- σε pH=7, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 51.4%
- σε pH=8, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 94%
- σε pH=9, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 99.7%

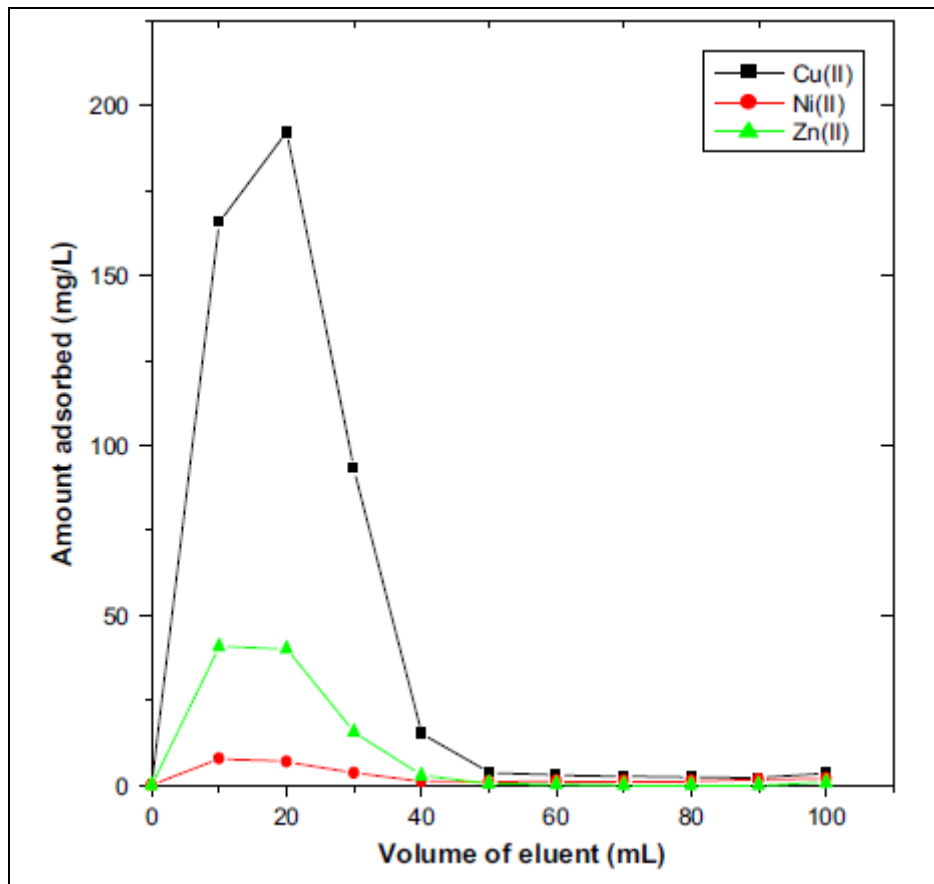
Το pH του ζεόλιθου βρέθηκε γύρω στο 10.5. Για pH=4.5 και προς την όξινη περιοχή παρατηρήθηκε ότι ο ζεόλιθος διαλυόταν. Η παροχή αέρα βελτίωσε τη λειτουργία των μεμβρανών καθώς παρατηρήθηκαν μικρότερες τιμές στη διαμεμβρανική πίεση και μεγαλύτερες τιμές στη διαπερατότητα των μεμβρανών (μειωμένη έμφραξη). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στερεών, το συμπέρασμα αυτό ήταν περισσότερο εμφανές και ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της επίπλευσης.

Οι Sousa et. al (2009) μελέτησαν την χρήση υπολειμμάτων ζαχαροκάλαμο ή βαγάσσης για την απομάκρυνση τοξικών μεταλλικών ιόντων από υγρά απόβλητα βιομηχανίας επιμεταλλώσεων στη Βραζιλία. Προ-επεξεργασία με οξύ αυξάνει την προσρόφηση των μετάλλων. Επίσης μετρήσεις έδειξαν ότι οι απομακρύνσεις των Cu^{2+} , Ni^{2+} και Zn^{2+} από τα υγρά απόβλητα ήταν 95,5%, 96,3% και 97,1%, αντίστοιχα. Τέλος, αναγέννηση του προσροφητικού υλικού με οξύ δείχνει ότι η αποτελεσματικότητα του υλικού μειώνεται μετά την τέταρτη φορά χρήσης.

Πίνακας 5.5: Σύγκριση της προσρόφησης τοξικών μεταλλικών ιόντων από μη επεξεργασμένο και επεξεργασμένο από οξύ προσροφητικού υλικού (Sousa et. al 2009)

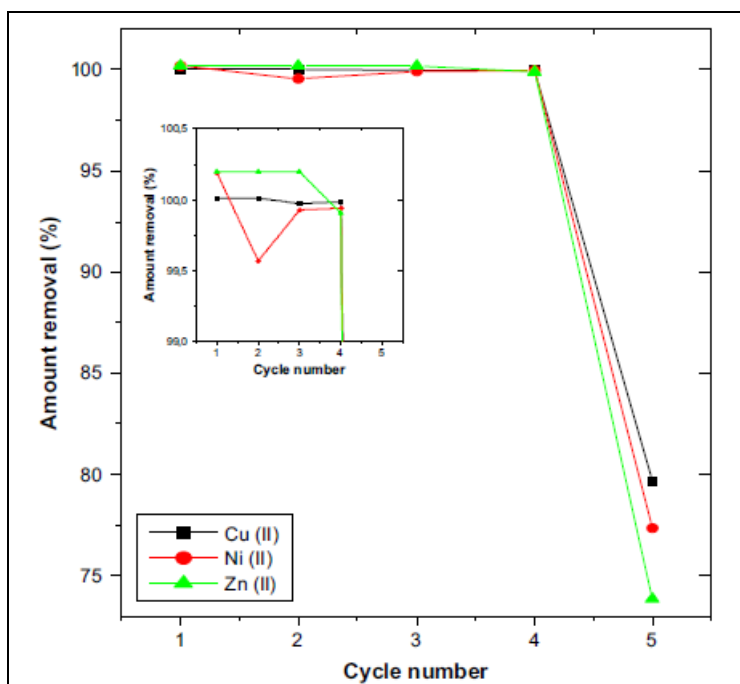
Q (mg metal/g adsorbent)			
Ion	Acid-treated (1.0 mol L ⁻¹ HCl)	Acid-treated (1.0 mol L ⁻¹ HNO ₃)	Untreated
Cu^{2+}	0.217	0.211	0.050
Ni^{2+}	0.135	0.228	0.063
Zn^{2+}	0.176	0.120	0.0137

Παρατηρείται ότι, η ικανότητα προσρόφησης του επεξεργασμένου με οξύ υλικού είναι μεγαλύτερη από αυτήν που είναι ανεπεξέργαστο.



Σχήμα 5.9: Εκρόφιση των τοξικών μεταλλικών ιόντων με $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Sousa et. al 2009)

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.6, δείχνουν ότι 50mL οξέος είναι αρκετά ώστε να εκλουστούν τα μέταλλα που συγκρατούνται. Η πρώτη ποσότητα των 30mL εκλούει περισσότερο από το 50% των προσροφημένων μετάλλων, ενώ ο όγκος των 20mL που απομένει για να εκλουστεί οδηγεί σε πλήρη εκρόφιση.



Σχήμα 5.10: Ποσοστά απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων από υγρά απόβλητα και ο αριθμός των κύκλων που έχει χρησιμοποιηθεί το προσροφητικό υλικό (Sousa et. al 2009)

Η αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των μετάλλων μειώνεται στα 79.6% για Cu^{2+} , 77,4% για Zn^{2+} και 73,8% για Ni^{2+} . Εντούτοις, μια σημαντική μείωση της αποτελεσματικότητας παρατηρήθηκε μετά τον τρίτο κύκλο χρήσης του προσροφητικού υλικού λόγω της εξάντλησης των θέσεων δέσμευσης που προκαλείται από την όξινη έκλυση.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι, τα υπολείμματα ζαχαροκάλαμου βαγάσης επεξεργασμένα με οξύ είναι χαμηλού κόστους εναλλακτικό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο : Πειραματικό Μέρος

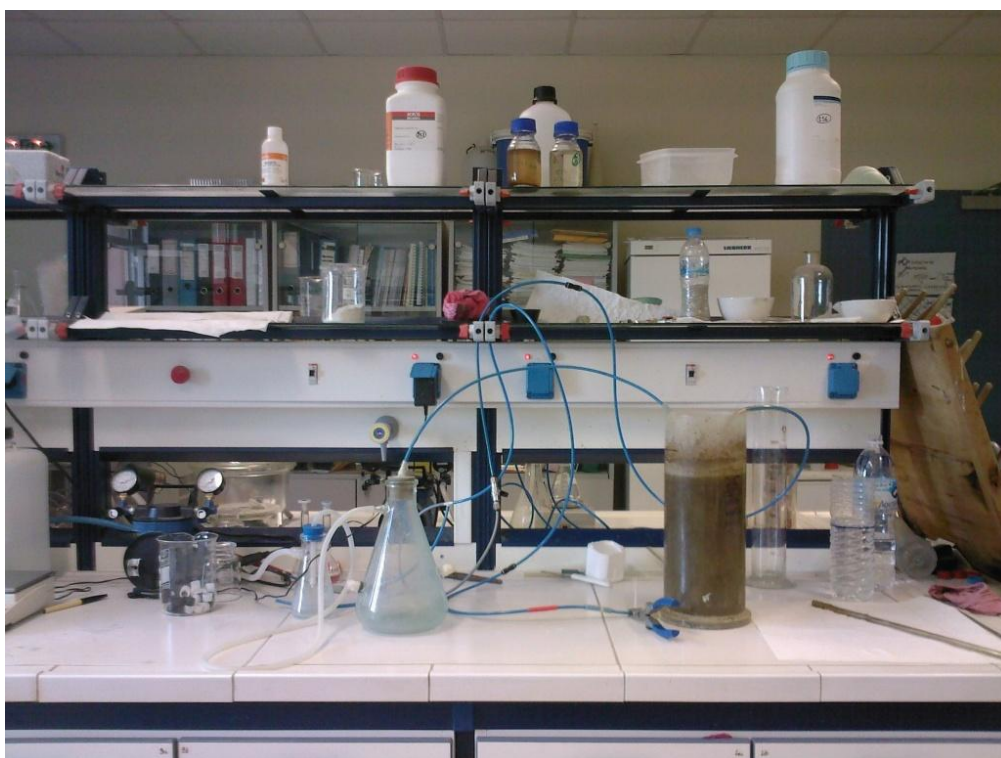
6.1 Συνοπτική Περιγραφή

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Περιβαλλοντικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Μελετήθηκε η έμφραξη της μεμβράνης συστήματος MBR, καθώς και οι απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III), Cd(II) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα εμπλουτίστηκαν με διαλύματα των υπό εξέταση μετάλλων έτσι ώστε το τελικό απόβλητο να περιέχει 200mg/l, και σε άλλες περιπτώσεις ίση με 50mg/l, από το κάθε μέταλλο. Επίσης, εξετάστηκε η απομάκρυνση COD, DOC και χρώματος από τα εν λόγω δείγματα των βιομηχανικών αποβλήτων. Για την απομάκρυνση των μετάλλων, των φυσικοχημικών παραμέτρων, καθώς και η μείωση, της έμφραξης, της μεμβράνης, του συστήματος διερευνήθηκε η προσθήκη τριών ορυκτών: του ζεόλιθου, του μπετονίτη και του βερμικουλίτη.

6.2 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια των πειραματικών αναλύσεων κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. (Εικόνα 6.1).



Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη του batch συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης

Πιο αναλυτικά, για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα, συσκευές και υλικά:

Κυλινδρικό δοχείο τροφοδοσίας (module): Το δοχείο αυτό είχε ύψος 380mm και εσωτερική διάμετρο 143mm. Ήταν κατασκευασμένο από Plexiglas και κατασκευάστηκε στο Μηχανουργικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Ο συνολικός ωφέλιμος όγκος του δοχείου ήταν περίπου 5 λίτρα. Στον πυθμένα του δοχείου είχαν κατασκευαστεί οπές διαμέτρου 2mm. Στις οπές αυτές τοποθετήθηκαν μικροί διαχυτήρες ενυδρείου. Μέσα από αυτό το σύστημα πραγματοποιούνταν η εμφύσηση αέρα. Ο αέρας εισερχόταν μέσα από ένα αγωγό μήκους 1cm και εσωτερικής διαμέτρου 6mm.

Αντλία κενού παροχής αέρα: Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Millipore, τύπου WP6122050 230V, 50 Hz και 1.7A. Η αντλία είχε ενσωματωμένο μανόμετρο τύπου Ashcroft για τη ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας του συστήματος. Η μέγιστη επιτρεπόμενη πίεση ήταν -100kPa και η ελάχιστη -10kPa.

Κομπρεσέρ παροχής αερισμού 2HP: Ο αγωγός διαμέσου του οποίου γινόταν η παροχή του αέρα κατέληγε σε 2 εξόδους εκ των οποίων η μία συνδεόταν στον πυθμένα του κυλινδρικού δοχείου τροφοδοσίας και προμήθευε τους μικρούς διαχυτήρες ενυδρείου για την ανάδευση του υγρού αποβλήτου και η άλλη στο άνω μέρος της μεμβράνης με στόχο να εμποδίζει το υγρό απόβλητο από το να φράξει το εσωτερικό της μεμβράνης.

Αναδευτήρας: Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Hellamco A.E. και ήταν τύπου Heidolph R2R 2041.

Όργανα μέτρησης: Χρησιμοποιήθηκε αναλογικό θερμόμετρο για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας στο δοχείο και αισθητήρας μέτρησης pH και αγωγιμότητας Mettler Toledo MCC227. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δυο ζυγοί, ένας ηλεκτρονικός για τη μέτρηση του βάρους του συλλεχθέντος διηθήματος τύπου Sartorius BL 1500S με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 1500gr και ένας αναλυτικός τύπου Mettler Toledo PB303-S της εταιρείας Hellamco A.E. με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 310gr και ελάχιστο 0.02gr για τη ζύγιση των χρησιμοποιηθέντων ορυκτών και μετάλλων.

Διάφορες Εργαστηριακές συσκευές όπως: σιφώνια, πιπέτες, δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, διηθητικό χαρτί, συσκευές διήθησης υπό κενό.

Μεμβράνη Υπερδιήθησης: Η μονάδα μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκε ήταν τριχοειδής, κοίλων ινών, κατασκευασμένη από πολυμερές PVDF και προμηθεύτηκε από την εταιρεία GE Water & Process Technologies.

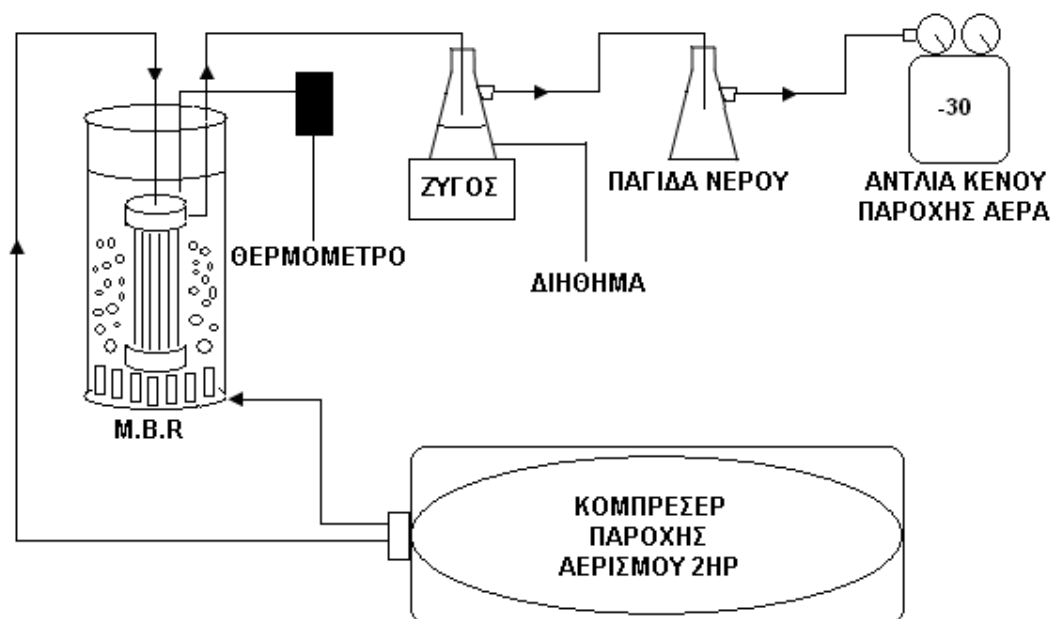
Κόσκινο: Το κόσκινο Retsch χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία των ορυκτών.

Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS): Το AAS που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων που εξετάστηκαν, στο διηθημένο υγρό, ήταν VARIAN AA240FS.



Εικόνα 6.2: Πρόσωση συσκευής οργάνου AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer)

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 6.1

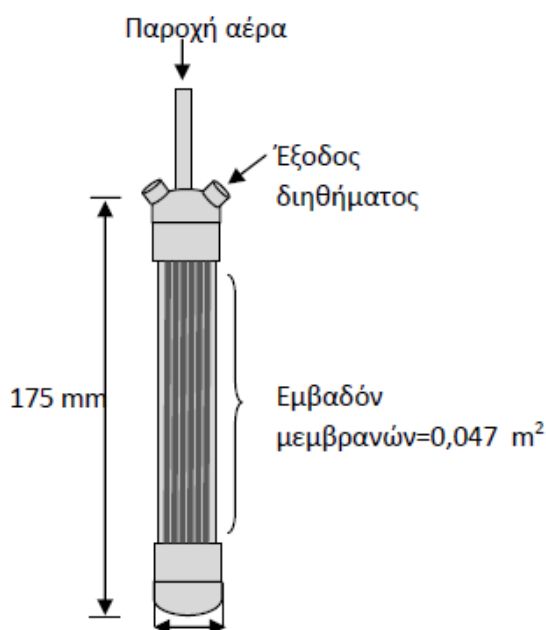


Σχήμα 6.1: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης

6.3 Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης

Στον κυλινδρικό αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης ZW-1 (Σχήμα 6.2), η οποία προμηθεύτηκε από την εταιρία GE Water & Process Technologies.

Η μονάδα μεμβρανών είναι κοίλων ινών και το ενεργό εμβαδόν της είναι 0,047 m². Το υλικό παρασκευής των μεμβρανών είναι πολυμερές (PVDF) και η διάμετρος των πόρων τους είναι 0.04 μm (ονομαστικό σημείο αποκοπής). Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών που επιτυγχάνεται από την αντλία διήθησης.



Σχήμα 6.2: Λεπτομερής απεικόνιση της μονάδας μεμβρανών

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης

Χαρακτηριστικό	Τιμή
Τύπος μεμβρανών	ZW-1
Διαμόρφωση μεμβρανών	Κοίλες ίνες
Ονομαστική Εξωτερική/Εσωτερική Διάμετρος Ινών	1,9/1,0
Εμβαδόν Μεμβρανών (m ²)	0,047
Ονομαστική διάμετρος πόρων μεμβράνης (μm)	0,04
Μοριακό σημείο αποκοπής (kDa)	200
Τυπική διαμεμβρανική πίεση (kPa)	10-55
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας (kPa)	62
Μέγιστη πίεση έκλυσης (kPa)	55
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	40
pH λειτουργίας	5,0-9,0
pH καθαρισμού	2,0-10,5
Μέγιστη έκθεση σε OCl ⁻ (ppm-h)	1.000.000
Μέγιστη συγκέντρωση OCl ⁻ για καθαρισμό (ppm)	1000
Μέγιστη παροχή αέρα (m ³ /h)	1,8

6.4 Δείγματα Βιομηχανικών Αποβλήτων

Τα δείγματα των βιομηχανικών αποβλήτων συλλέχθηκαν από α) έξι βιομηχανίες κατασκευής μεταλλουργικών προϊόντων (M1 – M6), β) δύο παραγωγής χημικών προϊόντων (X1, X2) και γ) τρεις υφαντουργικές (ΒΦ1 - ΒΦ3) βιομηχανίες, εγκατεστημένες στη βορειοδυτική Αττική (Περιοχή Ασωπού) στην Ελλάδα. Αυτή η περιοχή είναι βιομηχανική ζώνη, που αντιμετωπίζει τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της απορροής ελλειπώς επεξεργασμένων αποβλήτων στον Ποταμό Ασωπό. Τα δείγματα διατηρήθηκαν στους 4°C, πριν την ανάλυση. Οι παράμετροι του pH, των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τις Standard Methods of Analysis (APHA 1998). Το χρώμα μετρήθηκε φωτομετρικά σύμφωνα με το ASTM D 1209 (ASTM 2000). Ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το κάδμιο, το χρώμιο, το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο και το μαγνήσιο προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τη συσκευή ατομικής απορρόφησης: Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer της Varian AA240FS. Τα όρια ανίχνευσης είναι 0.05 mg/l για Pb, 0.01 mg/l για Cu, 0.005 mg/l για Zn, 0.02 mg/l για Ni, 0.002 mg/l για Cd, 0.02 mg/l για Cr, 0.002 mg/l για Na, 0.005 mg/l για K, 0.003mg/l για Ca and 0.0005 mg/l για Mg. Ο ανόργανος άνθρακας (IC) και ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (Dissolved Organic Carbon - DOC) μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τον TOC αναλυτή: TOC-VCSH της SHIMADZU. Το DOC προσδιορίστηκε στο διήθημα που συλλέχθηκε, μετά την διήθηση μέσω των μεμβρανών Whatman, με μέγεθος πόρου 0.45 μm. Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ο ολικός φώσφορος (P_{total}), τα φωσφορικά άλατα (PO_4-P), τα θειικά (SO_4^{2-}), το αμμωνιακό άζωτο (NH_4-N), το νιτρικό άζωτο (NO_3-N), το ολικό άζωτο (N_{total}) και τα χλωρίδια (Cl) προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το φωτόμετρο Photometer NOVA 60 και τα κατάλληλα κιτς της Merck. Το οργανικό άζωτο και ο οργανικός φώσφορος προσδιορίστηκαν, αφαιρώντας τις ανόργανες μορφές του αζώτου και του φωσφόρου από τα N_{total} και P_{total} , αντίστοιχα. Το περιεχόμενο των δειγμάτων, των αποβλήτων σε Zn(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) και Cd(II) εμπλουτίστηκε για να υπάρξουν αρχικές συγκεντρώσεις των 50 mg/l ή 200 mg/l, για κάθε μέταλλο, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2. Ο εμπλουτισμός πραγματοποιήθηκε, ώστε να υπάρχει μια σταθερή αρχική συγκέντρωση των μετάλλων, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των απομακρύνσεων του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης, από την επεξεργασία των ποικίλων βιομηχανικών αποβλήτων.

Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα ιόντα μετάλλων που εξετάζονται προήλθαν από τις εξής ενώσεις:

- Cu(II): Ο χαλκός έχει μοριακό τύπο $CuN_2O_6 \cdot 3H_2O$
- Ni(II): Το νικέλιο έχει μοριακό τύπο $N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$
- Zn(II): Ο ψευδάργυρος έχει μοριακό τύπο $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$
- Pb(II): Ο μόλυβδος έχει μοριακό τύπο $Pb(NO_3)_2$
- Cd(II): Το κάδμιο έχει μοριακό τύπο $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- Cr(III): Το χρώμιο έχει μοριακό τύπο $CrN_3O_9 \cdot 9H_2O$

Πίνακας 6.2: Αρχικά χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων

Παράμετρος	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6	B.Φ.1	B.Φ.2	B.Φ.3	X.1	X.2
pH	7.51	3.09	4.52	6.04	2.54	2.53	6.81	7.54	8.12	6.75	5.18
Χρώμα [Pt-Co]	7	3152	<1	1413	10	11	29	251	112	377	59
COD [mg/l]	156	6090	290	55650	99	109	774	660	583	1935	670
DOC (mg/l)	22.9	51.8	7.0	311.0	27.2	39.2	56.8	98.4	212.7	57.8	188.8
TSS [mg/l]	16	6628	276	139	21	37	200	138	59	42467	2688
VSS [mg/l]	12	3721	41	100	10	26	184	63	41	7760	2187
Pb [mg/l]	50	50	50	50	50	50	200	200	200	50	50
Cu [mg/l]	50	50	50	50	50	50	200	200	200	50	50
Zn [mg/l]	50	50	50	50	50	50	200	200	200	50	50
Fe [mg/l]	4.42	13.98	1.98	19.80	5.15	2.1	n.d.	n.d.	2.4	17.7	8.1
Ni [mg/l]	50	50	50	50	n.d.	0.2	200	200	200	50	50
Cd [mg/l]	3.39	0.077	50	1.21	1.78	2.91	0.05	0.01	0.10	n.d.	0.3
Mn [mg/l]	0.86	2.31	0.90	0.23	0.12	0.21	n.d.	n.d.	0.7	15.8	1.9
Ag [mg/l]	n.d.	0.433	n.d.	n.d.	n.d.	0.275	n.d.	n.d.	0.3	n.d.	n.d.
Cr ⁺³ [mg/l]	50	50	n.d.	n.d.	50	0.507	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ⁺⁶ [mg/l]	0.992	n.d.	n.d.	0.26	n.d.	0.206	n.d.	n.d.	n.d.	50	50
K [mg/l]	n.d.	16	45	227	3	56	32.6	273	28	1	6
Na [mg/l]	115	78	920	618	61	483	337	1039	935	81	388
Ca [mg/l]	56	1109	30	52	n.d.	555	558	247	172	34	48
Mg [mg/l]	n.d.	63	130	235	n.d.	179	326	101	65	n.d.	89
NH ₄ - N [mg/l]	0.2	136	1.5	n.d.	46.6	0.1	0.4	1.4	1.5	27	2.8
NO ₃ - N [mg/l]	0.06	n.d.	13	4.3	n.d.	2.1	5	21	5.4	1.0	n.d.
N _{ολικό} [mg/l]	0.6	250	14.6	949	58	4.0	9.0	34.7	30.1	31.3	4.2
N _{οργανικό} [mg/l]	0.3	114	n.d.	945	11.4	1.8	3.6	12.1	23.0	3.3	1.3
PO ₄ - P [mg/l]	3.4	4.5	n.d.	1.2	3.8	0.08	0.2	0.1	2.4	4.7	0.2
P _{ολικό} [mg/l]	24.6	8.6	n.d.	3.3	7.9	0.68	0.8	2.8	4.5	2045	0.9
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	44	159	120	1280	n.d.	1360	92	370	620	< 5	6
Cl ⁻ [mg/l]	n.d.	8100	560	6200	19	167	1040	560	126	302	473

n.d.: δεν ανιχνεύθηκε

Όσον αφορά τα βαφεία – φινιριστήρια, τα απόβλητά τους είναι επιβαρυνμένα με βαρέα μέταλλα, οργανικό φορτίο, χρώμα και διάφορους άλλους παράγοντες, που προέρχονται από διεργασίες όπως βαφές, φινίρισμα, έκπλυση κ.α..

6.5 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Οι διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται παρακάτω:

- M.1, M.2: Άμεση υπερδιήθηση, υπερδιήθηση βοηθούμενη με βερμικουλίτη, υπερδιήθηση βοηθούμενη με μπετονίτη.
- M.3: Άμεση υπερδιήθηση, υπερδιήθηση βοηθούμενη με βερμικουλίτη, υπερδιήθηση βοηθούμενη με ζεόλιθο.
- M.4 – M.6: Άμεση υπερδιήθηση, υπερδιήθηση συνδυασμένη με ενεργό ιλύ για βιορρόφηση, υπερδιήθηση συνδυασμένη με ενεργό ιλύ και βερμικουλίτη.
- B.Φ.1 – B.Φ.3: Άμεση υπερδιήθηση, υπερδιήθηση συνδυασμένη με ενεργό ιλύ για βιορρόφηση, υπερδιήθηση συνδυασμένη με ενεργό ιλύ και βερμικουλίτη.
- X.1, X.2: Άμεση υπερδιήθηση, υπερδιήθηση βοηθούμενη με βερμικουλίτη, υπερδιήθηση βοηθούμενη με μπετονίτη.

Το σύστημα της μεμβράνης αποτελείται από μία μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης από κοίλες ίνες (ZeeWeed-1, GE Water and Process Technologies). Είναι κατασκευασμένες από φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (Polyvinylidene Fluoride - PVDF), με μια αποδοτική επιφάνεια διήθησης των 0.047 m^2 , με ονομαστικό μέγεθος πόρων $0.04 \mu\text{m}$ και απόλυτο μέγεθος πόρων $0.1 \mu\text{m}$. Τα πειράματα διήθησης διεξήχθησαν για 60 min, υπό συνεχή πίεση αναρρόφησης -30 kPa . Στο σύστημα παρέχονταν συνεχής αερισμός, υπό μορφή φυσαλίδων 8 l/min , ώστε να διατηρηθεί το μίγμα υπό αιώρηση και δυνατότερος αερισμός με φυσαλίδες, 10 l/min , παρέχονταν στο σύστημα μεμβρανών, για να περιοριστεί η έμφραξη. Τα μέταλλα: Ni(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cr(III), Cd(II), το COD και το χρώμα του παραγόμενου διηθήματος προσδιορίζονταν για να εκτιμηθεί η απόδοση του συστήματος. Στις περιπτώσεις όπου συνέβαινε προσθήκη ορυκτών και/ή ενεργού ιλύος, το μείγμα αναδευόταν για 2 ώρες, με 800 rpm . Αυτή η χρονική περίοδος ήταν αρκετή, ώστε να λάβουν χώρα οι διεργασίες της προσρόφησης και/ή της βιορρόφησης (Katsou et al. 2010a; Katsou et al. 2010b). Το pH των δειγμάτων, των αποβλήτων, δεν διορθώθηκε, ώστε να εκτιμηθεί η απόδοση του συστήματος χωρίς καμία τροποποίηση των αρχικών χαρακτηριστικών των βιομηχανικών αποβλήτων. Κάθε πείραμα διήθησης, προηγείται ο χημικός καθαρισμός του συστήματος των μεμβρανών, βυθιζόμενο σε 2000 mg/l NaOCl για 2 h και σε 4000 mg/l κιτρικό οξύ για 1 h. Αφού η μεμβράνη έχει καθαριστεί τοποθετείται στον αντιδραστήρα και πραγματοποιείται πείραμα διήθησης 15 λεπτών με καθαρό νερό και με μεταβαλλόμενες συνθήκες υποπίεσης. Για τα πρώτα 5 λεπτά εφαρμόζεται υποπίεση ίση με -20 kPa , για τα επόμενα 5 λεπτά -30 kPa και τα τελευταία 5 λεπτά -40 kPa . Ανά 5 λεπτά, ζυγίζεται το διήθημα που έχει συλλεχθεί. Έχοντας μετρήσει τη μάζα του διηθήματος υπολογίζεται ο όγκος του διηθήματος, η ροή διήθησης J και η διαπερατότητα (ko) της καθαρής μεμβράνης σε $\text{L/m}^2\text{-h-bar}$. Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης (ko) του συστήματος με καθαρό νερό, υπολογίζεται από την κλίση της γραφική παράστασης της ροής διήθησης του υγρού διαμέσου της μεμβράνης του συστήματος συναρτήσει της υποπίεσης που εφαρμόζεται κάθε φορά. Η τιμή της αρχική διαπερατότητας που λαμβάνεται αποτελεί μέτρο αποτίμησης της αρχικής κατάστασης της μεμβράνης του συστήματος πριν αρχίσει η διήθηση του αρχικού λύματος. Η μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί η έμφραξη, λόγω του 60-λεπτου πειράματος διήθησης. Κατά τη διάρκεια της πειράματος, η μείωση στη ροή κατά τη

διήθηση προσδιορίστηκε μετρώντας τον όγκο του διηθήματος και έτσι υπολογίστηκε η διαπερατότητα της μεμβράνης. Η διαπερατότητα της μεμβράνης προσδιορίστηκε κατά τη διάρκεια του συνολικού χρόνου του πειράματος (π.χ. 10 min, 20 min, 30 min και 60 min). Ωστόσο, επιλέχθηκε να υπολογίζεται η έμφραξη των μεμβρανών βάση της διαπερατότητάς τους, στο τέλος κάθε πειράματος διήθησης (60 min), αφού αυτή η χρονική περίοδος θεωρείται ένα αρκετό χρονικό διάστημα, για να εκτιμηθεί η έμφραξη των μεμβρανών. **Η επί τις εκατό (%) μείωση της διαπερατότητας**, στο 60-λεπτο πείραμα, K , προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο:

$$K(\%) = \frac{K_0 - K_{60}}{K_0} \times 100$$

όπου K_0 ($l/m^2-h-bar$) είναι η διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης, προσδιορισμένη για το νερό, και K_{60} ($l/m^2-h-bar$) είναι η διαπερατότητα της μεμβράνης, με τη λήξη του πειράματος διήθησης. Επιπλέον, ο λόγος K/K_0 καθορίστηκε, ώστε να προσδιορίζεται η μείωση της διαπερατότητας σε κάθε χρονικό διάστημα.

Όσον αφορά την **ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων** δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$(\%) \text{ Απομάκρυνση μετάλλου} = \frac{C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}}{C_{\text{αρχ}}} \cdot 100$$

Όπου:

$C_{\text{αρχ}}$ = αρχική συγκέντρωση μετάλλου στα υγρά απόβλητα

$C_{\text{τελ}}$ = τελική συγκέντρωση μετάλλου που ανιχνεύεται στο διήθημα του συστήματος μεμβρανών.

Αντίστοιχα η **ποσοστιαία απομάκρυνση του COD** στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ απομάκρυνση COD} = \frac{C_a - C_\tau}{C_a} \cdot 100$$

Όπου:

C_a : το αρχικό COD (mg/l) στο υγρό απόβλητο πριν την διήθηση διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.

C_τ : το COD (mg/l) στο διήθημα.

Για την **ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος** στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ απομάκρυνση χρώματος} = \frac{C_a - C_\tau}{C_a} \cdot 100$$

Όπου:

C_a : το αρχικό χρώμα (Pt-Co) στο υγρό απόβλητο πριν την διήθηση διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.

C_τ : το χρώμα (Pt-Co) στο διήθημα.

Η **ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC** στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ απομάκρυνση TOC} = \frac{C_a - C_t}{C_a} \cdot 100$$

Όπου:

C_a : το αρχικό TOC (mg/l) στο υγρό απόβλητο του Μ.1 πριν την διήθηση διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.

C_t : το TOC (mg/l) στο διήθημα.

6.6 Προσροφητικές ουσίες

Ως προσροφητικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν, ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης. Αυτά τα ορυκτά επιδεικνύουν μεγάλη ιονεαλλακτική και προσροφητική ικανότητα. Ο βερμικουλίτης προμηθεύτηκε από την ΜΑΘΙΟΣ ΠΥΡΙΜΑΧΑ Α.Ε., ενώ ο φυσικός ζεόλιθος και μπετονίτης προμηθεύτηκαν από την S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. Τα ορυκτά (10 g/l) χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης (<0.18 mm), χωρίς χημική τροποποίηση. Αυτό το μέγεθος κόκκου επιλέχτηκε, ώστε να υπάρχει μία μεγάλη ειδική επιφάνεια του ορυκτού, περισσότερες ενεργές περιοχές διαθέσιμες για την διεργασία της προσρόφησης και έτσι να αυξηθεί η απομάκρυνση των μετάλλων (Katsou et al. 2010b). Επιπλέον, τα ορυκτά σε μέγεθος σκόνης μπορούν να μένουν σε αιώρηση πιο εύκολα, με επαρκή αερισμό, απ' ό,τι τα ορυκτά σε κοκκώδη μορφή. Η δοσολογία των ορυκτών διατηρήθηκε σταθερή σε 10 g/l, καθώς προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι αυτή ήταν επαρκής δοσολογία, για την αποτελεσματική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (Malamis et al. 2010; Malamis et al. 2009; Katsou et al. 2010a; Katsou et al. 2010b). Τα ορυκτά εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, ακολούθως ξηράθηκαν στους 80°C, για τουλάχιστον 24 ώρες και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρες, πριν τη χρησιμοποίησή τους. Ο τύπος του φυσικού ζεόλιθου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο κλινοπτιλόλιθος. Η χημική σύσταση των ορυκτών προσπορίστηκε με την μέθοδο του φθορισμού ακτινών – X (XRF - Wavelength Dispersive), με το μοντέλο ARL ADVANT XP. Ο βιορροφητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ενεργός ιλύς (S) και συλλέχθηκε από έναν Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών (Membrane Bioreactor – MBR), που επεξεργάζεται δημοτικά απόβλητα και διατηρήθηκε στους 4°C μέχρι τη χρήση της. Η βιομάζα αναλύθηκε όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, για να επιβεβαιωθεί ότι ήταν αμελητέας συγκέντρωσης. Το pH της βιομάζας, τα MLSS (mixed liquor suspended solids) και τα MLVSS (mixed liquor volatile suspended solids) προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τις Standard Methods of Analyses (APHA 1998). Η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε στα ορυκτά ή βιορροφήθηκε στην ενεργό ιλύ, q (mg/g), σε χρόνο, t, δίνεται από την εξίσωση:

$$q = \frac{(C_o - C_t)}{m}$$

όπου, C_o και C_t (mg/l) είναι η συγκεντρώσεις των μετάλλων στο μείγμα, αρχικά και σε χρόνο t, αντίστοιχα, m (g/l) είναι η δόση του ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε ή η συγκέντρωση της ιλύος (g/l) στο μείγμα. Τέλος, η έκταση της χημικής καθίζησης και συμπλοκοποίησης μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των συστατικών του αποβλήτου προσδιορίστηκε αφαιρώντας τη συγκέντρωση του μετάλλου, στο διήθημα των μεμβρανών υπερδιήθησης, από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, στο απόβλητο, όταν είχαν εφαρμοστεί οι μεμβράνες υπερδιήθησης, χωρίς προσθήκη κάποιου ροφητή.

6.6.1 Χαρακτηριστικά των προσροφητικών ουσιών

Ο ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης ήταν τα αργιλοπυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεργασία της προσρόφησης. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.3 τα κύρια συστατικά των ορυκτών είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και η αλουμίνα (Al_2O_3). Ο λόγος Si/Al ήταν 6.67 για τον κλινοπτιλόλιθο, 3.10 για το βερμικουλίτη και 3.38 για τον μπετονίτη, δίνοντας σημαντική αύξηση στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των ορυκτών, με μειούμενο το λόγο Si/Al. Χαρακτηριστικό του ζεολίθου είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και καλίου και χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο και μαγνήσιο. Ο βερμικουλίτης έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και κάλιο, χαμηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και νατρίου, ενώ ο μπετονίτης είχε υψηλότερες περιεκτικότητες σε νάτριο και ασβέστιο και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε κάλιο. Αυτά τα κινητικά ιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν με τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στα απόβλητα.

Πίνακας 6.3: Χημική Σύσταση (%) των ορυκτών και αρχικά χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος

	Χημική Σύσταση (%) των ορυκτών			Αρχικά Χαρακτηριστικά Ιλύος		
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπετονίτης	Παράμετρος	Μ. Όρος	Εύρος
SiO_2	71.3	45.3	61.6	pH	7.35	7.0 – 7.6
Al_2O_3	12.1	15.4	19.4	MLSS (g/l)	5.2	5.0 – 5.5
Fe_2O_3	0.9	5.5	5.1	MLVSS (g/l)	4.6	4.4 – 4.9
CaO	3.4	1.3	4.4	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/l)	63.9	59.3 – 66.7
Na_2O	0.3	1.6	3.8	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	< 0.5	
MgO	0.7	27.4	3.6			
K_2O	3.7	4.9	0.7			
TiO_2	0.1	1.22	0.9			

Τα χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος που χρησιμοποιήθηκε για τη διεργασία της βιορρόφησης δίνονται στον Πίνακα 6.3. Το pH της ενεργού ιλύος και η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών είναι οι πιο σημαντικές ιδιότητες της ιλύος, καθώς επιδρούν σημαντικά στη διεργασία της βιορρόφησης (Malamis et al. 2010; Malamis et al. 2009; Katsou et al. 2010a; Katsou et al. 2010b). Η συγκέντρωση των MLSS και η τιμή του pH δεν διέφερε σημαντικά στα διάφορα δείγματα βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν και η διακύμανσή του δεν επηρέασε την απομάκρυνση των μετάλλων.

6.7 Χαρακτηριστικά των Βιομηχανικών Αποβλήτων

Τα χαρακτηριστικά κάθε τύπου αποβλήτου δίνονται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται ότι ακόμα και απόβλητα του ίδιου βιομηχανικού τομέα είχαν σημαντικές διαφορές ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία, τη γραμμή παραγωγής και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.

Ο Πίνακας 6.4 συνοψίζει τις δραστηριότητες κάθε βιομηχανίας, καθώς επίσης και την προέλευση του παραγόμενου αποβλήτου.

Πίνακας 6.4: Χαρακτηριστικά των Βιομηχανικών Αποβλήτων

Βιομηχανία	Δραστηριότητα	Προέλευση βιομηχ. αποβλήτων
B.Φ.1	Βαφή και φινίρισμα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων	Πλύσιμο, λεύκανση, μερσερισμός, βαφή, φινίρισμα, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών.
B.Φ.2	Βαφή και φινίρισμα Κλωστοϋφαντουργικών Προϊόντων	Πλύσιμο, βαφή, λεύκανση, φινίρισμα, στρατσώνα πύργου ψύξης, απορρίψεις κατά την αναγέννηση του αποσκληρυντή της επεξεργασίας νερού, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών.
B.Φ.3	Βαφή και φινίρισμα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων	Πλύσιμο, λεύκανση, μερσερισμός, βαφή, φινίρισμα, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών.
B.Φ.4	Βαφή και φινίρισμα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων	Πλύσιμο, λεύκανση, μερσερισμός, βαφή, φινίρισμα, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών.
B.Φ.5	Βαφή και φινίρισμα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων	Ψυχρή βαφή και φινίρισμα, πλύσιμο, προλεύκανση, λεύκανση και βαφή (κύριο ρεύμα αποβλήτων), στύψιμο, φινίρισμα, απορρίψεις κατά την αναγέννηση του αποσκληρυντή της επεξεργασίας νερού, στρατσώνα νερών από ψύξη δεξαμενής βαφής.
M.1	Επεξεργασία μεταλλικών επιφανειών	Μπάνια επιμεταλλώσεων κινητήρων, μπάνια επιμεταλλώσεων εξαρτημάτων αεροσκαφών, μπάνια αποχρωματισμού-ξέπλυματος αεροσκαφών, απορρίψεις αντίστροφης όσμωσης, στρατσώνα πύργου ψύξης.
M.2	Παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων	Υγρά Εναζώτωσης, υγρά Καθαρισμού.
M.3	Χύτευση Μετάλλων	Εκκένωση μπάνιου υδροχλωρικού οξέως.
M.4	Παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων	Λουτρά βαφής, καθαρισμός μήτρας του τμήματος διέλασης, νερά από τμήμα παραγωγής πάνελ, στρατσώνα από πύργους ψύξης.
M.5	Παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων	Στρατσώνα κυκλωμάτων ψύξεως, απορρίψεις απο αναγέννηση αποσκληρυντή (επεξεργ. νερού), θερμή έλαση, επιφανειακή κατεργασία.
M.6	Κατασκευή ειδών μαχαιροποιίας, εργαλείων και σιδηρικών	Υγρά απόβλητα κατά το ρεκτιφιέ των πλακιδίων, υγρά απόβλητα από το τρόχισμα των πλακιδίων, υγρά απόβλητα χημείου, απορρίψεις αναγέννησης αποσκληρυντή επεξεργασίας νερού.
M.7	Παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων	Υγρά απόβλ. απο ρεκτιφιέ πλακιδίων, υγρά απόβλ. τρόχισμα πλακιδίων, υγρά χημείου, απορρίψεις αναγέννησης αποσκληρυντή επεξεργασίας νερού.
X.1	Ανακύκλωση πολυπροπυλενίου και πολυαιθυλενίου	Έκπλυση θραυσμάτων πολυαιθυλενίου.
X.2	Σάπανεσ, απορρυπαντικά και καθαριστικά προϊόντα	Έκπλυση δεξαμενών που περιέχουν χημικά, διαλύτες και άλλα συστατικά, έκπλυση βοηθητικού εξοπλισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο : Επεξεργασία Πειραματικών Αποτελεσμάτων

7.1 Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας ενότητας αποτελεί η διερεύνηση της απόδοσης συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης καθώς και η συνδυασμένη εφαρμογή συστήματος μεμβρανών – προσθέτων. Ως πρόσθετα χρησιμοποιούνται: ενεργός ιλύς βερμικουλίτης, μπετονίτης και ζεόλιθος. Οι συνδυασμοί των προσθέτων που εφαρμόζονται είναι: ενεργός ιλύς – βερμικουλίτης, βερμικουλίτης – μπετονίτης και βερμικουλίτης – ζεόλιθος. Εξετάζεται η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ρυπαντικού φορτίου από υγρά απόβλητα που λήφθηκαν από τις βιομηχανικές μονάδες. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των πειραμάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αφορούν: i) στην απομάκρυνση συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων ανάλογα με τον τύπο των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που τα περιέχουν και την πηγή προέλευσής τους, ii) τη μείωση της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου (σε όρους COD), iii) τη μείωση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και iv) τη μείωση του χρώματος.

7.2 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Β.Φ.1

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (**Pb, Cu, Ni, Zn, C=200ppm**), λόγω προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (**10 g/l**) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας **Β.Φ.1** για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

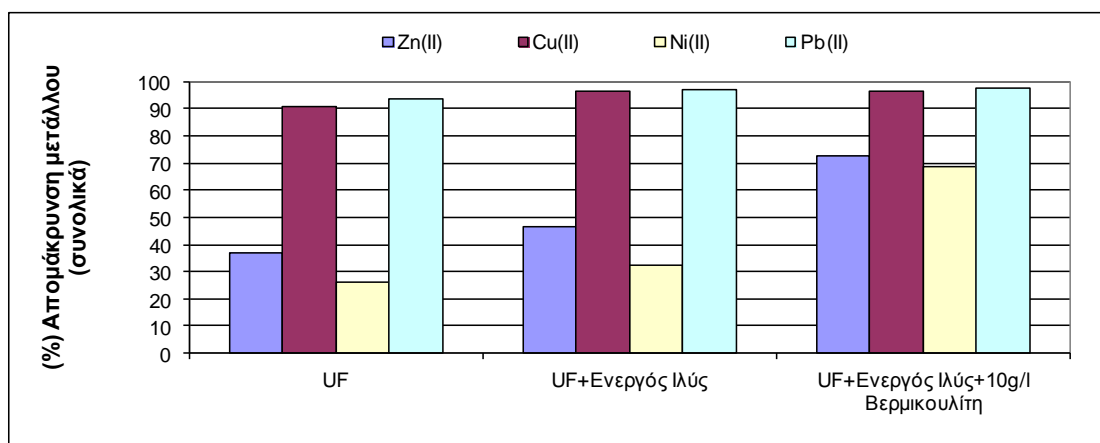
7.2.1 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.1 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του Β.Φ.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία ενεργού ιλύος (Σύστημα 2) και iii) παρουσία ενεργού ιλύος και 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 3). Σημειώνεται ότι οι τιμές αφορούν τους μέσους όρους των ποσοστιαίων απομακρύνσεων του κάθε συστήματος.

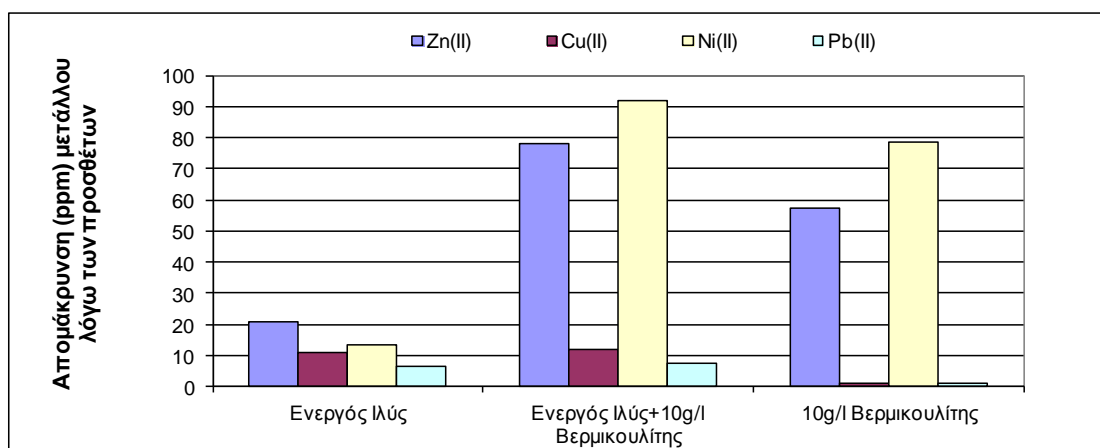
Στο Σχήμα 7.2 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (μόλυβδος, χαλκός, ψευδάργυρος και χρώμιο), αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10g/l βερμικουλίτη. Στο 1^ο σύστημα τα μέταλλα που απομακρύνονται είναι αυτά που βρίσκονται στη σωματιδιακή μορφή, ενώ τα μέταλλα που διαπερνούν τις μεμβράνες βρίσκονται στη διαλυτή φάση. Ο μόλυβδος και ο χαλκός απομακρύνονται από τα UF σε σημαντικό ποσοστό (>90% και >90% αντίστοιχα) δείχνοντας ότι τα μέταλλα αυτά βρίσκονται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή.

Οι τιμές της απομάκρυνσης αποκλειστικά λόγω της προσθήκης ενεργού ιλύος προέκυψαν ουσιαστικά με αφαίρεση των συγκεντρώσεων του κάθε μετάλλου που απομακρύνεται με τη διήθηση του ανεπεξεργαστου υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης (τυφλό πείραμα) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του

κάθε μέταλλο που απομακρύνεται λόγω της διήθησης του μίγματος υγρού αποβλήτου, στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς. Οι τιμές της απομάκρυνσης αποκλειστικά λόγω της προσθήκης βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη προέκυψαν με αφαίρεση των συγκεντρώσεων του κάθε μετάλλου που απομακρύνονται με τη διήθηση του ανεπεξέργαστου υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης (τυφλό πείραμα) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου που απομακρύνεται λόγω της διήθησης του μίγματος υγρού αποβλήτου – ιλύος – βερμικουλίτη. Τέλος, οι τιμές της απομάκρυνσης αποκλειστικά λόγω της προσθήκης 10 g/l βερμικουλίτη προέκυψαν, με αφαίρεση των συγκεντρώσεων του κάθε μετάλλου που απομακρύνεται λόγω της διήθησης του μίγματος υγρού αποβλήτου – ιλύος διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου που απομακρύνονται λόγω της διήθησης του μίγματος υγρού αποβλήτου – ενεργού ιλύος – βερμικουλίτη διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.



Σχήμα 7.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II) από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.1.



Σχήμα 7.2: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Β.Φ.1 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης βιομάζας, ii) βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη

Στο Σχήμα 7.1 παρατηρείται ότι η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων. Συγκεκριμένα οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν, επιτεύχθηκαν

μετά από διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης παρουσία ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη.

Πίνακας 7.1: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (απουσία προσθέτων) (%)	UF + Ενεργός Ιλύς (%)	UF + Ενεργός Ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης (%)
Cu	91.04	96.24	96.69
Zn	36.99	46.45	72.59
Ni	26.27	32.50	68.95
Pb	93.87	96.92	97.47

Ακόμα, από το σχήμα 7.2 παρατηρείται ότι ο βερμικουλίτης είναι αυτός που συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των Zn(II) και Ni(II) σε σχέση με την ιλύ. Αντίθετα για τα ιόντα του χαλκού και του μολύβδου, η ιλύς υπερτερεί έναντι του βερμικουλίτη.

Η αύξηση της απομάκρυνσης των ιόντων των βαρέων μετάλλων στο δεύτερο σύστημα οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων στις βιοκροκίδες και στα κολλοειδή σωματίδια της ιλύος με αποτέλεσμα την κατακράτηση τους από τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Στο τρίτο σύστημα η περαιτέρω αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ιόντων των μετάλλων που παρατηρείται οφείλεται στις διεργασίες της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης, που λαμβάνουν χώρα παρουσία του ορυκτού. Συγκεκριμένα, τα μέταλλα προσροφώνται στο ορυκτό, του οποίου οι κόκκοι έχουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από τους πόρους της μεμβράνης με αποτέλεσμα να μην την διαπερνούν.

Στον Πίνακα 7.2 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (ψευδαργύρου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.1, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος - βερμικουλίτη.

Πίνακας 7.2: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (ψευδαργύρου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.1

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	200.00	60.30
Cu	200.00	6.89
Ni	200.00	66.80
Pb	200.00	5.21

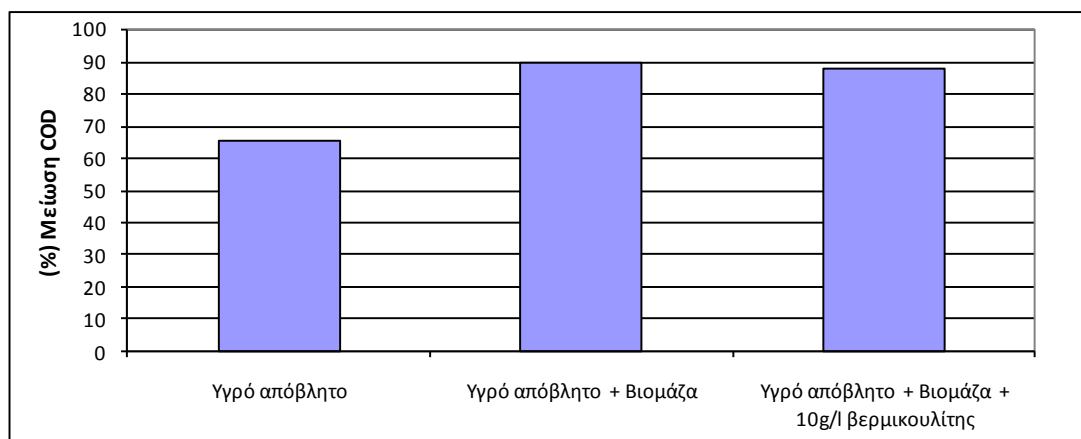
7.2.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Το συγκεκριμένο δείγμα έχει πολύ μικρή τιμή χρώματος (29 Pt-Co) και μετά από τις διεργασίες με τις μεμβράνες υπερδιήθησης, η τιμή του χρώματος δεν είναι καν ανιχνεύσιμη.

7.2.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.1, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.3: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Β.Φ.1

Στο Σχήμα 7.3 παρατηρείται ότι η διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συμβάλλει στη μείωση του COD κατά 65.48%. Η προσθήκη α) ενεργού ιλύος και β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα του Β.Φ.3 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 90.00% και 88.34% αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι όταν πραγματοποιείται προσθήκη ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωση του οργανικού τους φορτίου. Ωστόσο, η διήθηση του μίγματος αυτού διαμέσου των μεμβρανών συντελεί σε σημαντική μείωση του COD, όπως άλλωστε παρατηρείται από το σχήμα.

Η μεγαλύτερη απομάκρυνση του COD στο δεύτερο σύστημα σε σχέση με το πρώτο οφείλεται στο ότι η οργανική ύλη προσροφάται στην ενεργό υλή σε μεγάλο βαθμό και επομένως κατακρατείται από τις μεμβράνες υπερδιήθησης.

Το ίδιο συμβαίνει και στο τρίτο σύστημα, όπου εκτός από ενεργό ιλύ στο υγρό απόβλητο υπάρχει και βερμικουλίτης. Στο τρίτο σύστημα σε σχέση με το δεύτερο σύστημα, παρατηρείται μικρότερη ποσοστιαία μείωση του COD. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι πολύ υψηλές με αποτέλεσμα η δραστηριότητα της ενεργούς ιλύος να είναι πολύ χαμηλή. Για αυτό το λόγο, πιθανόν, η βιο-οξείδωση είναι είτε πολύ χαμηλή είτε μηδαμινή.

7.2.4 Επίδραση της προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

Στον Πίνακα 7.3 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη ενεργού ιλύος και με την προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Β.Φ.1.

Πίνακας 7.3: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.1 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση Διαπερατότητας
Βαφείο-φινιριστήριο 1	1ο Σύστημα	UF	46.95
	2ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς	60.85
	3ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς + Βερμικουλίτης (10g/l)	49.44

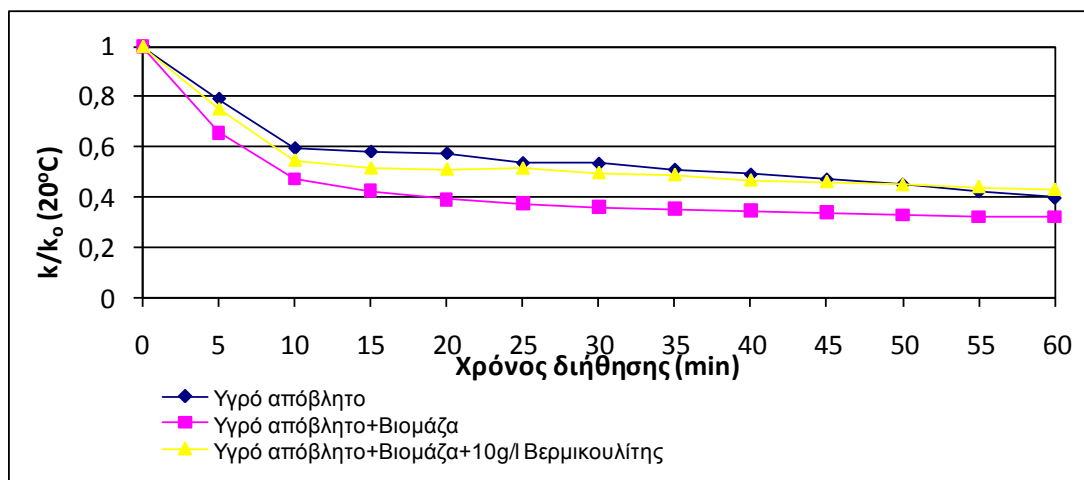
Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (Σύστημα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος της τάξης του 46.95%. Η προσθήκη ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο βήμα συντελεί σε αύξηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών με ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών 60.85%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ενεργός ιλύς περιέχει δεσμευμένα (EPS) και διαλυτά (SMP) εξωκυτταρικά πολυμερή και κολλοειδή σωματίδια που είναι κυρίως υπεύθυνα για την έμφραξη των μεμβρανών σε ένα τέτοιο σύστημα (απόφραξη/ στένωση πόρων/ δημιουργία στρώματος στερεών στην επιφάνεια των μεμβρανών). Επιπλέον, παρατηρείται ότι η προσθήκη βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα στο τρίτο σύστημα (παρουσία ενεργού ιλύος) συμβάλλει σε μείωση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών συγκριτικά με αυτό που παρατηρείται στο δεύτερο βήμα. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της διήθησης του μίγματος υγρών αποβλήτων – ιλύος – βερμικουλίτη ανέρχεται στο 49.44%. Η μείωση του ποσοστού έμφραξης των μεμβρανών λόγω της προσθήκης του βερμικουλίτη εξηγείται ως εξής: τα εξωκυτταρικά πολυμερή και τα κολλοειδή σωματίδια της ιλύος που προστίθεται στο σύστημα είναι αυτά που ευθύνονται κυρίως για την έμφραξη των μεμβρανών σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Στην περίπτωση προσθήκης βερμικουλίτη (υλικού με προσροφητικές ικανότητες και μεγάλη ειδική επιφάνεια) στο μίγμα υγρών αποβλήτων – ιλύος, μέρος των κολλοειδών σωματιδίων προσροφώνται στην επιφάνεια αυτού με αποτέλεσμα να μην φράζουν τους πόρους της μεμβράνης. Επομένως, όσον αφορά στην έμφραξη των μεμβρανών υπερδιήθησης με την προσθήκη του ορυκτού (Σύστημα 3) επιτυγχάνεται προσέγγιση της κατάστασης του συστήματος 1.

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η διήθηση πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης δεν οδηγεί σε σημαντική μείωση

της διαπερατότητας αυτών και συνεπώς δεν συντελεί σε σημαντική αύξηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Αυτό συμβαίνει διότι τα πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα σε αντίθεση με την ενεργό ιλύ (που όπως φαίνεται η διήθηση της διαμέσου των μεμβρανών συντελεί σε σημαντική μείωση της διαπερατότητας) δεν περιέχουν δεσμευμένα (EPS) και διαλυτά (SMP) εξωκυταρικά πολυμερή.

Στο Σχήμα 7.4 δίνεται η καμπύλη μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k_0) και διορθωμένη στους 20°C . Κάθε σημείο στις καμπύλες του σχήματος αντιστοιχεί, επομένως, σε μία τιμή της διαπερατότητας της μεμβράνης για μία δεδομένη χρονική στιγμή ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης. Οι τιμές της διαπερατότητας k προκύπτουν από το πείραμα της διήθησης των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων για 1h διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος χωρίς την προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (Σύστημα 1), με προσθήκη ενεργού ιλύος (Σύστημα 2) και με προσθήκη ενεργού ιλύος μαζί και 10g/l βερμικουλίτη (βήμα 3). Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης προκύπτει από το πείραμα διήθησης του καθαρού νερού (15 min) και δίνει την κατάσταση της καθαρής μεμβράνης (πριν την έναρξη του πειράματος διήθησης των υγρών αποβλήτων).

Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.4 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.1.



Σχήμα 7.4: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.1

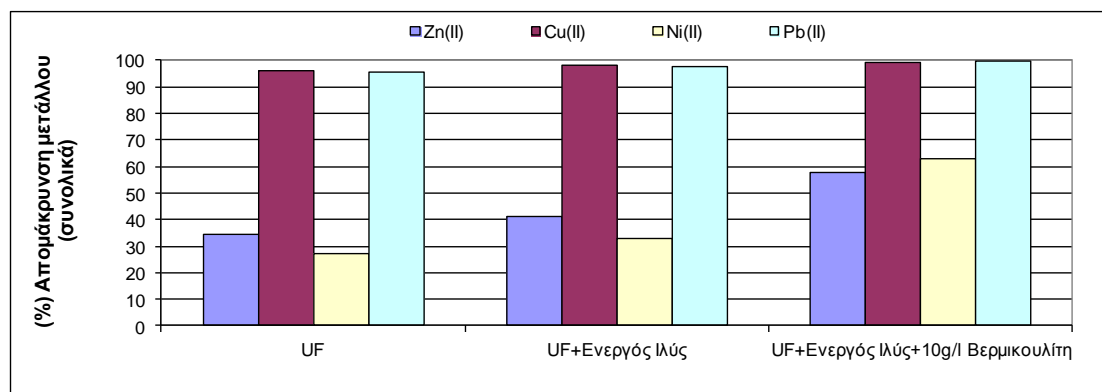
7.3 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Β.Φ.2

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (**Pb, Cu, Ni, Zn, C=200ppm**), λόγω προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (**10 g/l**) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας Β.Φ.2 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

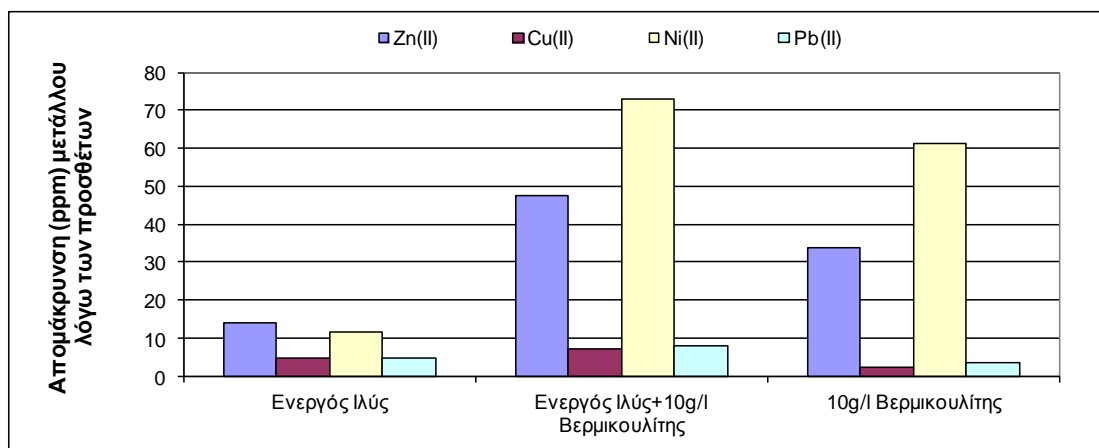
7.3.1 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.5 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του Β.Φ.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία ενεργού ιλύος (Σύστημα 2) και iii) παρουσία ενεργού ιλύος και 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 3). Σημειώνεται ότι οι τιμές αφορούν τους Μέσους Όρους των ποσοστιαίων απομακρύνσεων του κάθε βήματος. Παρατηρείται ότι με το σύστημα UF μόνο, επιτυγχάνεται πολύ υψηλή απομάκρυνση του μολύβδου και του χαλκού (>90%), καθώς αυτά τα μέταλλα βρίσκονται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή. Αντίθετα, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο είναι κυρίως σε διαλυτή μορφή καθώς διαπερνούν τις μεμβράνες UF.

Στο Σχήμα 7.6 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (μόλυβδος, χαλκός, ψευδάργυρος και χρώμιο), αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης βιομάζας, ii) βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10g/l βερμικουλίτη.



Σχήμα 7.5: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II) από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.2.



Σχήμα 7.6: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Β.Φ.2 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη

Στο Σχήμα 7.5 παρατηρείται ότι η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων. Συγκεκριμένα οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν, επιτεύχθηκαν μετά από διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης παρουσία ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη.

Πίνακας 7.4: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (Απουσία προσθέτων) (%)	UF + Ενεργός ιλύς (%)	UF + Ενεργός ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης (%)
Cu	95.90	98.24	99.40
Zn	34.30	41.21	57.99
Ni	27.14	32.82	62.88
Pb	95.53	97.87	99.49

Ακόμα από το Σχήμα 7.6 παρατηρείται ότι ο βερμικουλίτης είναι αυτός που συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του Zn(II) σε σχέση με την ενεργό ιλύ. Ακόμα παρατηρείται ότι ο βερμικουλίτης είναι αυτός που συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του Ni(II) σε σχέση με την ιλύ, ενώ το αντίθετο ισχύει για το χαλκό και το μόλυβδο. Αυτό δείχνει την υψηλή εκλεκτικότητα του βερμικουλίτη για το νικέλιο και της ενεργού ιλύος για τον ψευδάργυρο.

Στον Πίνακα 7.5 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (ψευδαργύρου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.2, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος - βερμικουλίτη.

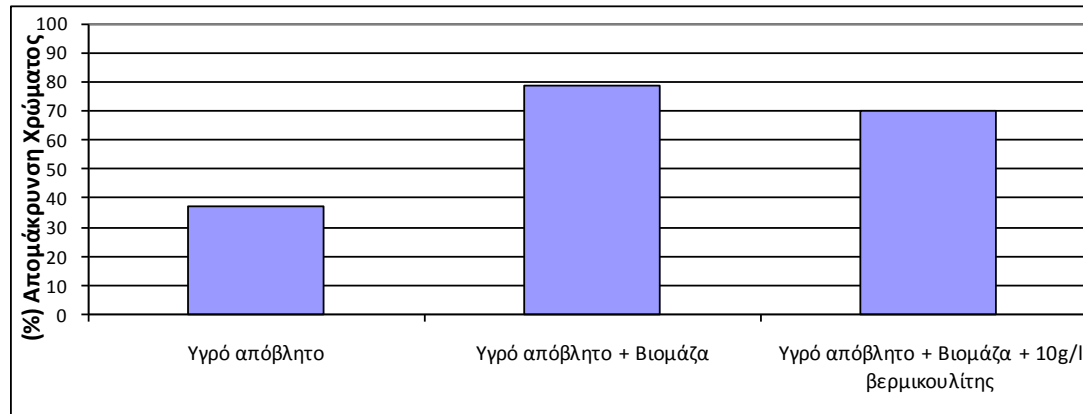
Πίνακας 7.5: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (ψευδαργύρου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.2

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	200.00	84.53
Cu	200.00	1.22
Ni	200.00	75.80
Pb	200.00	1.02

7.3.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του ΒΦ2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.2, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.7 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργό ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



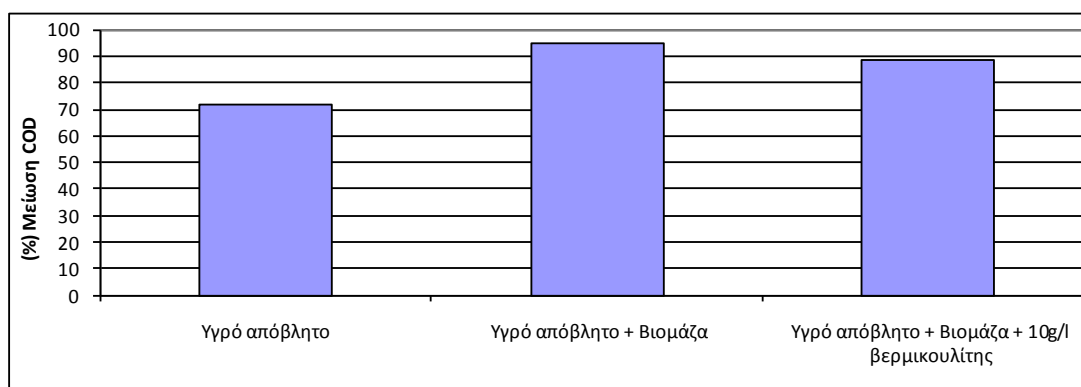
Σχήμα 7.7: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος από το υγρό απόβλητο του Β.Φ.2 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες

Με βάση το Σχήμα 7.7 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην απομάκρυνση χρώματος από το υγρό απόβλητο του Β.Φ.2 κατά 37.50%. Ακόμα, η προσθήκη (α) ενεργού ιλύος και (β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα του Β.Φ.2 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών συνέβαλλαν σε ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος ίση με 78.57% και 70.27% αντίστοιχα.

7.3.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.2, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.8 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ιλύς και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.8: Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD στο υγρό αποβλήτου του Β.Φ.2

Στο Σχήμα 7.8 παρατηρείται ότι η διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συμβάλλει στη μείωση του COD κατά 71.80%. Η προσθήκη α) ενεργού ιλύος και β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα του Β.Φ.2 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 95.23% και 88.94% αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι όταν πραγματοποιείται προσθήκη ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωση του οργανικού τους φορτίου. Ωστόσο, η διήθηση του μίγματος αυτού διαμέσου των μεμβρανών συντελεί σε σημαντική μείωση του COD, όπως άλλωστε παρατηρείται από το Σχήμα 7.8.

7.3.4 Επίδραση της προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

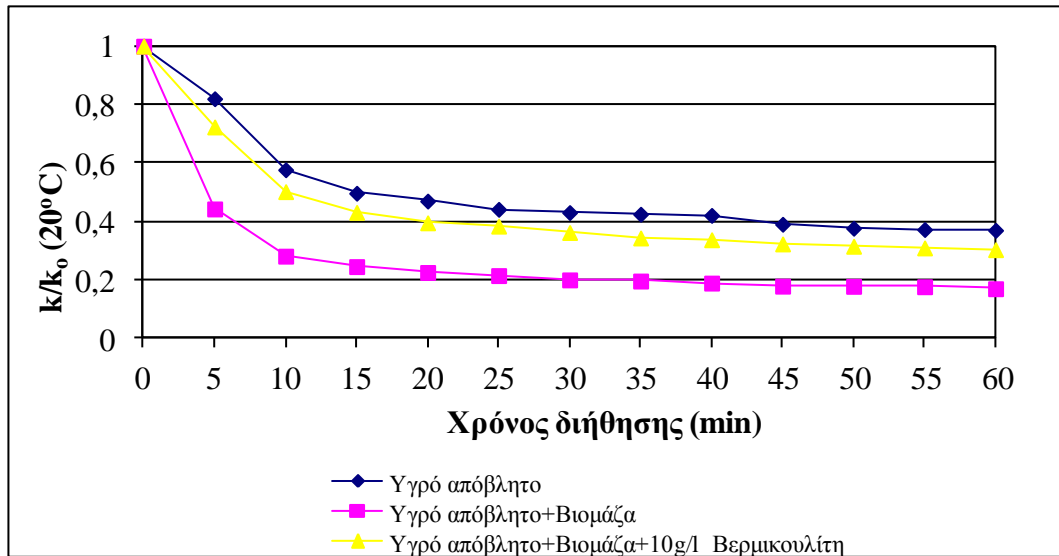
Στον Πίνακα 7.6 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη ενεργού ιλύος και με την προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Β.Φ.2.

Πίνακας 7.6: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.2 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση Διαπερατότητας
Βαφείο-φινιριστήριο 2	1ο Σύστημα	UF	53.40
	2ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς	77.51
	3ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς + Βερμικουλίτης (10g/l)	60.57

Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (βήμα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος της τάξης του 53.40%. Η προσθήκη της ιλύος στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο βήμα συντελεί σε αύξηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών με ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών 77.51%. Η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της διήθησης του μίγματος υγρών αποβλήτων – βιομάζας – βερμικουλίτη ανέρχεται στο 35.39%, δείχνοντας την ευεργετική δράση του βερμικουλίτη ως προς τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών.

Στο Σχήμα 7.9 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (ko) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του σχήματος 7.9 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.2.



Σχήμα 7.9: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.2.

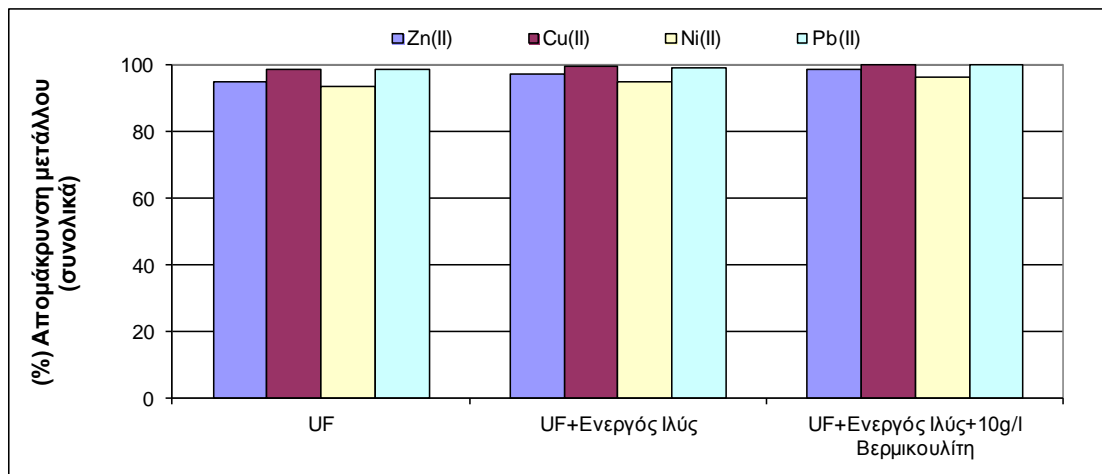
7.4 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Β.Φ.3

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (**Pb, Cu, Ni, Zn, C=200ppm**), λόγω προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη (**10 g/l**) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας Β.Φ.3 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

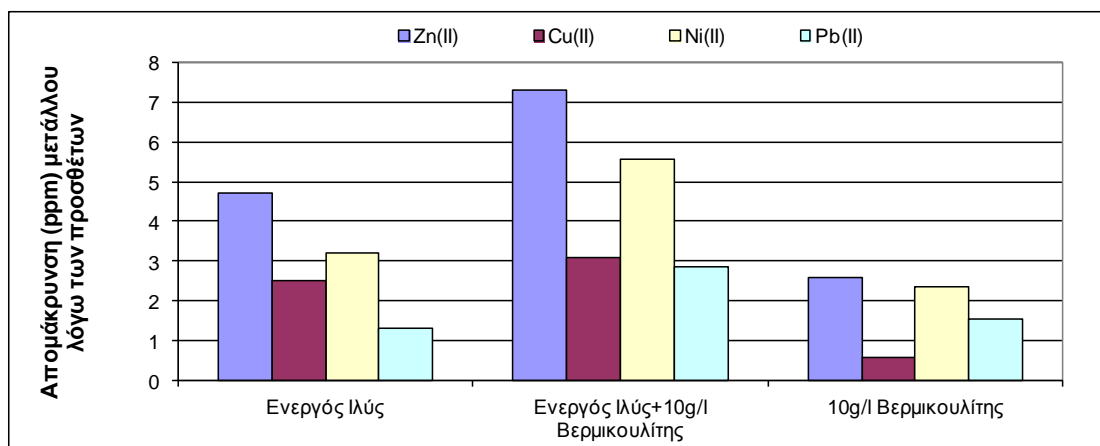
7.4.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.10 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του Β.Φ.5 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία ενεργού ιλύος (Σύστημα 2) και iii) παρουσία ενεργού ιλύος και 10 g/l βερμικουλίτη (βήμα 3). Σημειώνεται ότι οι τιμές αφορούν τους Μέσους Όρους των ποσοστιαίων απομακρύνσεων του κάθε βήματος.

Στο Σχήμα 7.11 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (μόλυβδος, χαλκός, ψευδάργυρος και χρώμιο), αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης βιομάζας, ii) βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10g/l βερμικουλίτη.



Σχήμα 7.10: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II) από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.3.



Σχήμα 7.11: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Β.Φ.3 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης βιομάζας, ii) βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη

Στο Σχήμα 7.10 παρατηρείται ότι η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων. Παρατηρείται ότι για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το υγρό βιομηχανικό απόβλητο του Β.Φ.3 απουσία προσθέτων, η μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση επιτυγχάνεται για το μόλυβδο (98.39%), ακολουθεί ο χαλκός με ποσοστό απομάκρυνσης 98.17% και ο ψευδάργυρος με ποσοστό απομάκρυνσης 94.75%, ενώ την μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνση παρουσιάζει το νικέλιο με ποσοστό 93.24%. Αυτό δείχνει ότι η πολύ μεγάλη πλειοψηφία και των τεσσάρων μετάλλων βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή και επομένως μια απλή διήθηση διαμέσου μεμβρανών υπερδιήθησης μπορεί να απομακρύνει σε πολύ υψηλό βαθμό τα μέταλλα.

Ωστόσο, οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν, επιτεύχθηκαν μετά από διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης παρουσία βιομάζας και 10g/l βερμικουλίτη.

Πίνακας 7.7: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (Απουσία προσθέτων) (%)	UF + Ενεργός ιλύς (%)	UF + Ενεργός ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης (%)
Cu	98.17	99.43	99.71
Zn	94.75	97.10	98.40
Ni	93.24	94.84	96.01
Pb	98.39	99.04	99.80

Ακόμα από το Σχήμα 7.11 παρατηρείται ότι η ενεργός ιλύς είναι αυτή που συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων Zn(II), Ni(II) και Cu(II) σε σχέση με το βερμικουλίτη. Για τον μόλυβδο παρατηρείται ότι η προσθήκη του βερμικουλίτη είναι λίγο πιο σημαντική από αυτήν της ενεργού ιλύος.

Στον Πίνακα 7.8 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Β.Φ.3, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης - βιομάζας - βερμικουλίτη.

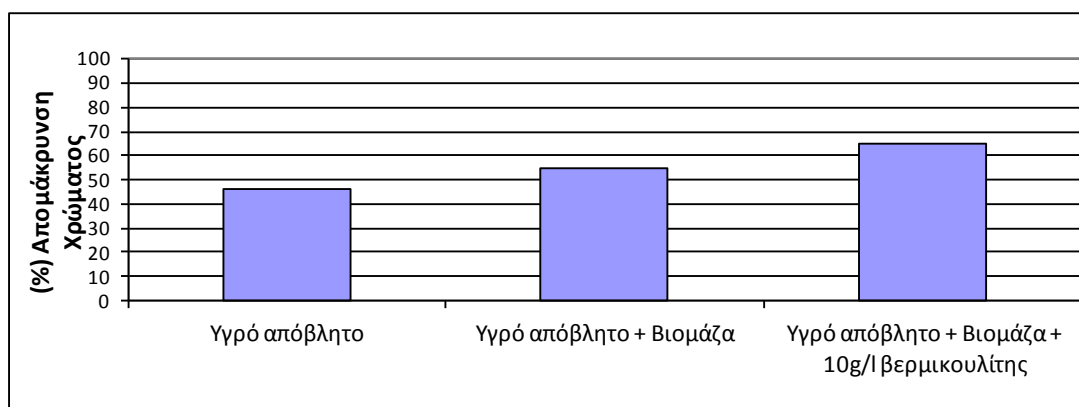
Πίνακας 7.8: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.3

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	200.00	3.20
Cu	200.00	0.59
Ni	200.00	7.98
Pb	200.00	0.40

7.4.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.3 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.12 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.3, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Τα δείγματα πριν την διήθηση και τα διηθήματα συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των τριών βημάτων της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.12 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύος και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.12: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος από το υγρό απόβλητο του Β.Φ.3 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες

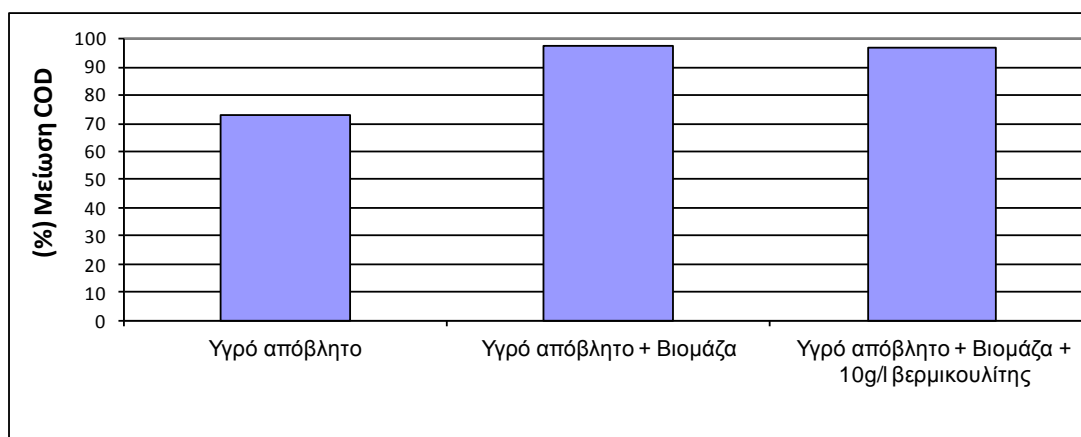
Με βάση το Σχήμα 7.12 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην απομάκρυνση χρώματος απ' το υγρό απόβλητο του Β.Φ.3 κατά 46.10%. Επομένως, η συγκράτηση των κolloειδών από το σύστημα UF έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρώματος των μεμβρανών. Ακόμα, η προσθήκη (α) ενεργού ιλύος και (β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα του Β.Φ.3 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών συνέβαλλαν σε ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος ίση με 54.55% και 64.71% αντίστοιχα. Επομένως τα

πρόσθετα αυξάνουν σημαντικά την απομάκρυνση του χρώματος λόγω της προσρόφησης σε αυτά οργανικών και ανόργανων ουσιών που συμβάλλουν στο χρώμα.

7.4.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.3 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.13 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα του Β.Φ.3, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.13 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.13: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Β.Φ.3

Στο Σχήμα 7.13 παρατηρείται ότι η διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συμβάλλει στη μείωση του COD κατά 72.88%. Η προσθήκη α) ενεργού ιλύος και β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα του Β.Φ.3 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 97.48% και 96.82% αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι όταν πραγματοποιείται προσθήκη βιομάζας στα υγρά απόβλητα αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωση του οργανικού τους φορτίου. Ωστόσο, η διήθηση του μίγματος αυτού διαμέσου των μεμβρανών συντελεί σε σημαντική μείωση του COD, όπως άλλωστε παρατηρείται από το σχήμα.

7.4.4 Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

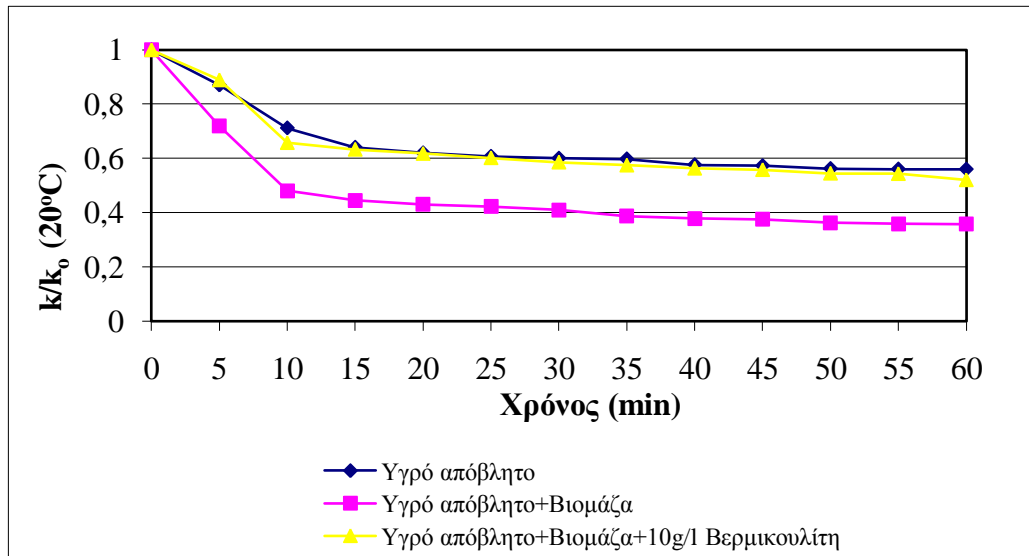
Στον Πίνακα 7.9 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με τν προσθήκη βιομάζας και με την προσθήκη βιομάζας και βερμικουλίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Β.Φ.3.

Πίνακας 7.9: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Β.Φ.3 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση διαπερατότητας
Βαφείο-φινιριστήριο 3	1ο Σύστημα	UF	37.71
	2ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς	57.28
	3ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς +Βερμικουλίτης (10g/l	39.28

Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (βήμα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος της τάξης του 37.71%. Η προσθήκη της ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα στο 2^ο σύστημα συντελεί σε αύξηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών με ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών 57.28%. Η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της διήθησης του μίγματος υγρών αποβλήτων – ενεργού ιλύος – βερμικουλίτη ανέρχεται στο 39.28%.

Στο Σχήμα 7.14 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (ko) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.14 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.3.



Σχήμα 7.14: Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Β.Φ.3.

7.4.5 Βαφεία – Φινιριστήρια: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα μέταλλα των οποίων εξετάστηκε η απομάκρυνση ήταν Pb, Cu, Zn και Ni. Οι απομακρύνσεις, που επιτεύχθηκαν, παρουσιάζονται συνολικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.10: Ποσοστά απομακρύνσεων των Pb, Cu, Zn και Ni, για τα συστήματα: UF/ UF +Ενεργός Ιλύς/ UF + Ενεργός Ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης

B-Φ	pH	Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων (%)			
		Pb	Cu	Zn	Ni
B-Φ 1	6.81	93.9/97.0/97.5	91.1/96.2/96.7	37.0/46.5/72.6	26.3/32.5/69.0
B-Φ 2	7.54	95.5/97.9/99.5	95.9/98.2/99.4	34.3/41.2/58.0	27.1/32.8/63.0
B-Φ 3	8.12	98.4/99.0/99.8	98.2/99.4/99.7	94.8/97.1/98.4	93.2/94.8/96.0

Από τον παραπάνω πίνακα, όσον αφορά αποκλειστικά την υπερδιήθηση, φαίνεται η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων. Σε pH πάνω από 8, η καταβύθιση των μετάλλων ευνοείται και αποτελεί τον κυρίως μηχανισμό απομάκρυνσής τους, αφού δεν επιτρέπει στα μέταλλα να είναι σε διαλυτή μορφή. Σε αυτό το εύρος pH, οι απομακρύνσεις είναι πάνω 93% για όλα τα μέταλλα. Αντίθετα σε pH έως 7.5, οι απομακρύνσεις είναι αισθητά μικρότερες.

Γίνεται αντιληπτό ότι η διαλυτότητα των Ni και Zn είναι μεγαλύτερη από των άλλων μετάλλων. Για τα Ni και Zn, η συνεισφορά της προσρόφησης είναι μεγαλύτερη στη συνολική απομάκρυνση του Ni και του Zn σε χαμηλά pH, ενώ η ιζηματοποίηση γίνεται η κυρίαρχη διεργασία στα μεγαλύτερα pH.

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις για τις τρεις βιομηχανίες προκύπτουν από την εφαρμογή του συστήματος UF+ενεργός ιλύς+10 g/l βερμικουλίτη.

Πίνακας 7.11: Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής των Pb, Cu, Zn και Ni, για το σύστημα: UF + Ενεργός Ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης

B-Φ	Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής (mg/l)			
	Pb	Cu	Zn	Ni
B-Φ 1	5.21	6.89	60.30	66.80
B-Φ 2	1.02	1.22	84.53	75.80
B-Φ 3	0.40	0.59	3.20	7.98

Όρια της US EPA (2005) για την απόρριψη των επεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (μέγιστο ημερήσιο): Ni: 2.38 mg/l, Zn: 1.48 mg/l, Cu: 2.07 mg/l, Pb: 0.43 mg/l.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος για τα ΒΦ1-ΒΦ3 είναι πάνω από 30%, με την εφαρμογή του συστήματος της υπερδιήθησης. Με την χρήση ενεργού ιλύος η απομάκρυνση ανέρχεται από 54 – 79%, ενώ και με την προσθήκη βερμικουλίτη, από 70 – 68%. Οι διαφορές μπορούν να εντοπιστούν στα είδη βαφής, καθώς μερικά είδη, πιθανόν είναι, να απομακρύνονται πιο εύκολα από κάποια άλλα.

Με την εφαρμογή των μεμβρανών υπερδιήθησης, η απομάκρυνση του COD κυμαίνεται από 46 – 72%. Η προσθήκη ενεργού ιλύος στο σύστημα επιφέρει απομακρύνσεις από 55 – 90% ενώ και η προσθήκη βερμικουλίτη στο σύστημα με την ενεργό ιλύ, 65 – 88%.

7.5 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας M.1

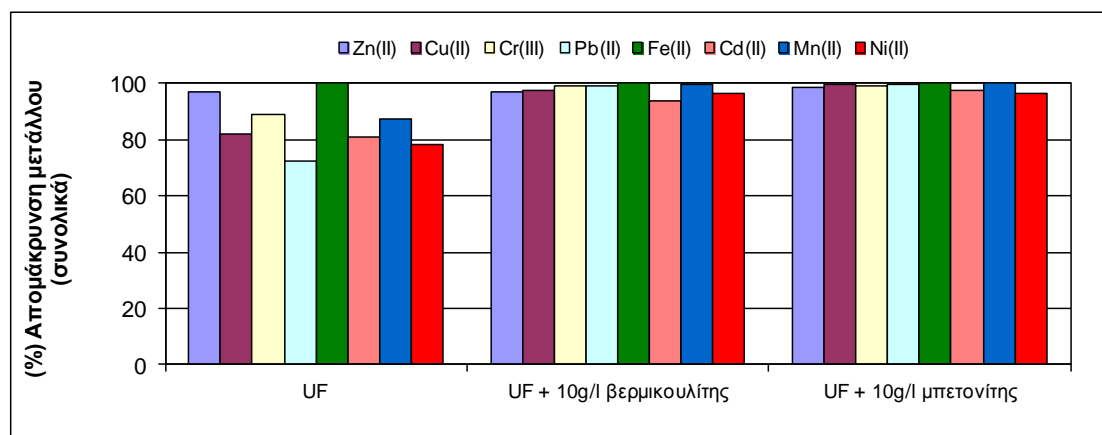
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, C=50ppm), λόγω προσθήκης βερμικουλίτη (10 g/l) και μπετονίτη (10 g/l) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας M.1 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης με βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του σιδήρου (Fe), του καδμίου (Cd) και του μαγγανίου (Mn), αφού το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτά τα μέταλλα σε συγκεντρώσεις των οποίων οι απομακρύνσεις θα μπορούσαν να ανιχνευθούν.

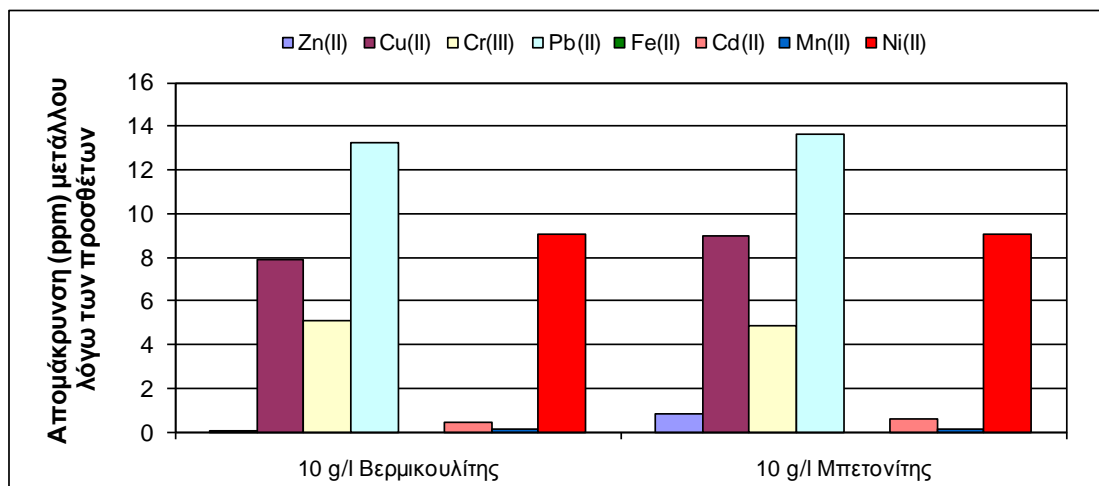
7.5.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.15 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Fe(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II)) του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του M.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 2) και iii) 10 g/l μπετονίτη (Σύστημα 3). Σημειώνεται ότι οι τιμές αφορούν τους Μέσους Όρους των ποσοστιαίων απομακρύνσεων του κάθε συστήματος.

Στο Σχήμα 7.16 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10g/l μπετονίτη. Οι τιμές της απομάκρυνσης αποκλειστικά λόγω της προσθήκης του βερμικουλίτη προέκυψαν ουσιαστικά με αφαίρεση των συγκεντρώσεων του κάθε μετάλλου που απομακρύνονται λόγω της διήθησης του ανεπεξέργαστου υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης (τυφλό πείραμα) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου που απομακρύνονται λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης. Αντίστοιχα προκύπτει και η απομάκρυνση μετάλλων λόγω της προσθήκης μπετονίτη.



Σχήμα 7.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου M.1



Σχήμα 7.16: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.1 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.

Στο Σχήμα 7.15 παρατηρείται ότι η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων. Συγκεκριμένα οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν, επιτεύχθηκαν μετά από διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης παρουσία 10g/l μπετονίτη. Το σύστημα UF έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη απομάκρυνση του σιδήρου και την πολύ υψηλή απομάκρυνση του ψευδαργύρου (>95%). Σε υψηλές απομακρύνσεις κυμάνθηκαν και ο χαλκός (82%), το χρώμιο (89%), το μαγγάνιο (87%). Το σύστημα UF απομάκρυνε όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα σε σημαντικές συγκεντρώσεις (>70%).

Πίνακας 7.12: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (Απουσία προσθέτων) (%)	UF+ 10 g/l βερμικουλίτης (%)	UF+ 10 g/l μπετονίτης (%)
Cu	81.96	97.80	99.97
Zn	96.81	96.83	98.53
Ni	78.51	96.64	96.64
Pb	72.67	99.13	99.92
Cr	89.18	99.32	98.98
Fe	>99.9	>99.9	>99.9
Mn	87.22	99.58	>99.9
Cd	81.04	93.74	97.81

Από το Σχήμα 7.16 παρατηρείται ότι η συνεισφορά του μπετονίτη είναι μεγαλύτερη από αυτήν του βερμικουλίτη, όσον αφορά την απομάκρυνση των μετάλλων: Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) και Mn(II), με το τελευταίο να επηρεάζεται ελάχιστα από την προσθήκη ορυκτών. Για το Cr(III), ο βερμικουλίτης υπερτερεί ελάχιστα έναντι του μπετονίτη και όσον αφορά το Ni(II) η συνεισφορά είναι η ίδια, ενώ για τον σίδηρο η προσθήκη ορυκτών δεν φαίνεται να διαδραματίζει κανέναν ουσιαστικό ρόλο. Το τελευταίο είναι λογικό καθώς ο σίδηρος είναι εξολοκλήρου σε σωματιδιακή μορφή και απομακρύνεται με απλή διήθηση και όχι λόγω προσρόφησης από την υγρή στη στερεή φάση.

Στον πίνακα 7.13 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου M.1, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – μετονίτη ή βερμικουλίτη, ανάλογα με το που εμφανίστηκαν οι μικρότερες.

Πίνακας 7.13: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Fe(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II)) στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του M.1.

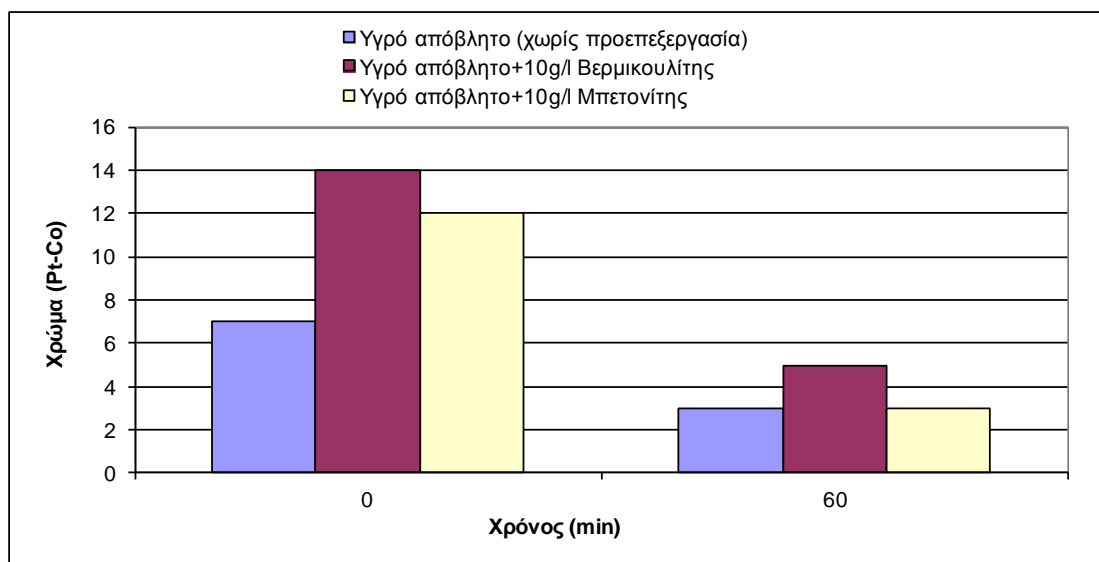
Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	0.73 (μπετον.)
Cu	50.00	0.01 (μπετον.)
Ni	50.00	1.68 (μπετον. , βερμικ.)
Pb	50.00	0.04 (μπετον.)
Cr	50.00	0.34 (βερμικ.)
Fe	4.42	Μη ανιχνεύσιμο
Cd	3.39	0.07 (μπετον.)
Mn	0.86	Μη ανιχνεύσιμο (μπετον.)

7.5.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του M.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.17 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του M.1, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Τα δείγματα πριν την διήθηση και τα διηθήματα συλλέχθηκαν κατά την εφαρμογή των τριών συστημάτων της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.17 δίνεται η απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη και μετονίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μετονίτης (10g/l).

Σημειώνεται ότι η δεύτερη και η τρίτη στήλη του χρόνου των 0 min, αναφέρεται σε τιμές χρώματος οι οποίες προέκυψαν στο διάλυμα μετά και τη δίωρη ανάδευση παρουσία του ανάλογου ορυκτού. Τα 60 λεπτά αναφέρονται στο χρόνο από την έναρξη της διήθησης.



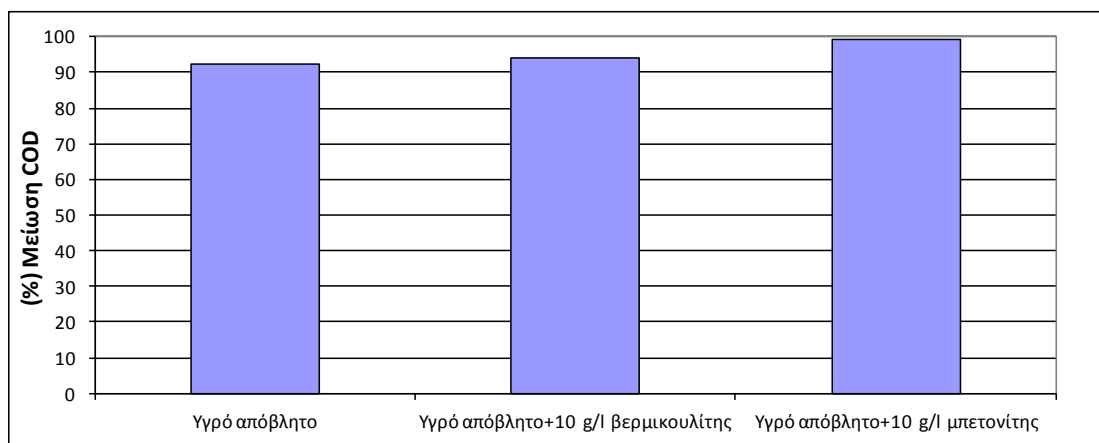
Σχήμα 7.17: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.1 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.

Με βάση το Σχήμα 7.17 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος απ' το υγρό απόβλητο Μ.1 κατά 57.14%. Ακόμα, η προσθήκη (α) βερμικουλίτη και (β) μπετονίτη, στα υγρά απόβλητα του Μ.1 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών συνέβαλλαν στη μείωση του χρώματος του διηθήματος, 64.29% και 75.00% αντίστοιχα. Η αύξηση του χρώματος που παρατηρείται, μπορεί να αποδοθεί στην προσθήκη του ορυκτού, αφού το απόβλητο έχει πολύ μικρή τιμή χρώματος, εξ αρχής.

7.5.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενοότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.18 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, από τα υγρά απόβλητα του Μ.1 λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



Σχήμα 7.18: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του M.1

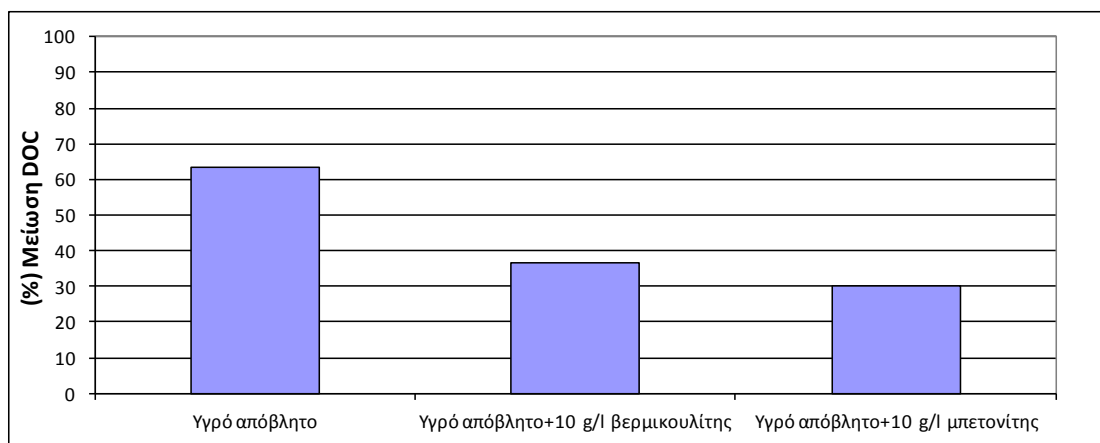
Με την προσθήκη των ορυκτών και την ανάδευση, παρατηρείται αύξηση του COD, στοιχειωδώς όσον αφορά το βερμικουλίτη και σε μεγαλύτερο βαθμό όσον αφορά τον μπετονίτη. Η αύξηση του COD στην περίπτωση προσθήκης του μπετονίτη είναι πιθανά πλασματική και μπορεί πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη κάποιων ανόργανων ουσιών στον μπετονίτη που οξειδώνονται χημικά με αποτέλεσμα τη λήψη κάποιων πλασματικών μετρήσεων.

Στο Σχήμα 7.18 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται δραστικά. Οι διαφορές της επίδρασης στο COD δεν μπορούν να παρατηρηθούν ευκρινώς στο διάγραμμα, λόγω της κλίμακας, του άξονα, του COD. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 92.31%. Η προσθήκη α) βερμικουλίτη και β) μπετονίτη, στα υγρά απόβλητα του M.1 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης δεν φαίνεται να αυξάνει περαιτέρω την απομάκρυνση COD με την ποσοστιαία μείωση του COD να είναι ίση με 94.25% και >99% αντίστοιχα.

7.5.4 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC

Στόχος αυτής της υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους DOC από τα υγρά απόβλητα του M.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.19 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC από τα υγρά απόβλητα του M.1, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.19 δίνεται η απομάκρυνση του DOC, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



Σχήμα 7.19: Ποσοστιαία μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του M.1.

Τελικά, η χρήση αποκλειστικά και μόνο των μεμβρανών επιφέρει απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που φτάνει το 63.30%. Η προσθήκη του βερμικουλίτη και του μπετονίτη, έχει ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις 36.70% και 30.33% αντίστοιχα. Μεγαλύτερη απομάκρυνση επιφέρει ο βερμικουλίτης.

7.5.5 Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

Στον Πίνακα 7.14 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη βερμικουλίτη (10 g/l) και με την προσθήκη μπετονίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του M.1.

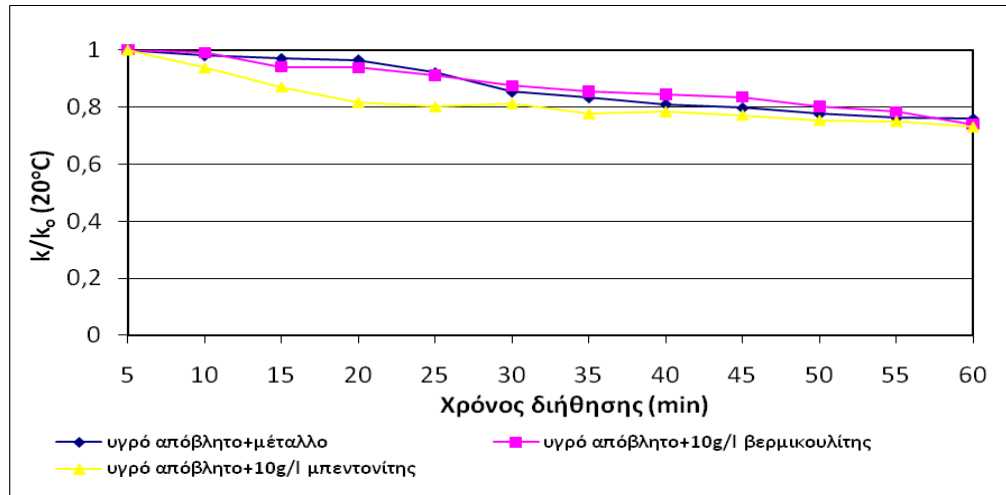
Πίνακας 7.14: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του M.1 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση διαπερατότητας
Μεταλλουργική 1	1ο Σύστημα	UF	11.54
	2ο Σύστημα	UF + Βερμικουλίτης (10 g/l)	10.49
	3ο Σύστημα	UF +Μπετονίτης (10g/l)	16.28

Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (Σύστημα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος σε ποσοστό του 11.54%. Η προσθήκη του βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο βήμα συντελεί σε μικρή μείωση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών με την ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών 10.49%. Η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της διήθησης του μίγματος υγρών αποβλήτων – μπετονίτη ανέρχεται στο 16.28%, περισσότερο από αυτήν, της επεξεργασίας με βερμικουλίτη.

Στο Σχήμα 7.20 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική

διαπερατότητα των μεμβρανών (k_0) και διορθωμένη στους 20°C . Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.20 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Μ.1.



Σχήμα 7.20: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων του Μ.1.

7.6 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας M.2

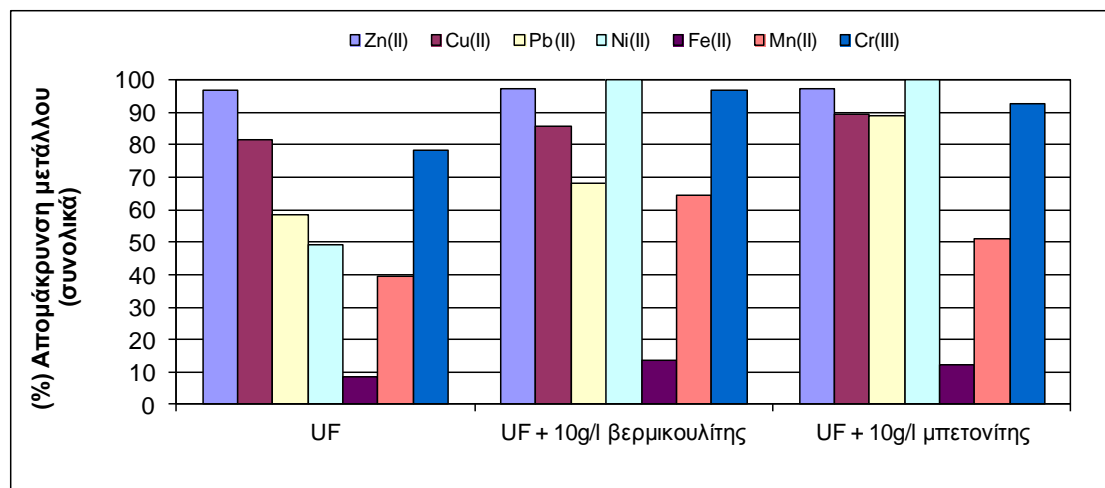
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, C=50ppm), λόγω προσθήκης βερμικουλίτη (10 g/l) και μπετονίτη (10 g/l) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας M.2 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης με βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του σιδήρου (Fe) και του μαγγανίου (Mn), αφού το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτά τα μέταλλα σε συγκεντρώσεις των οποίων οι απομακρύνσεις θα μπορούσαν να ανιχνευθούν.

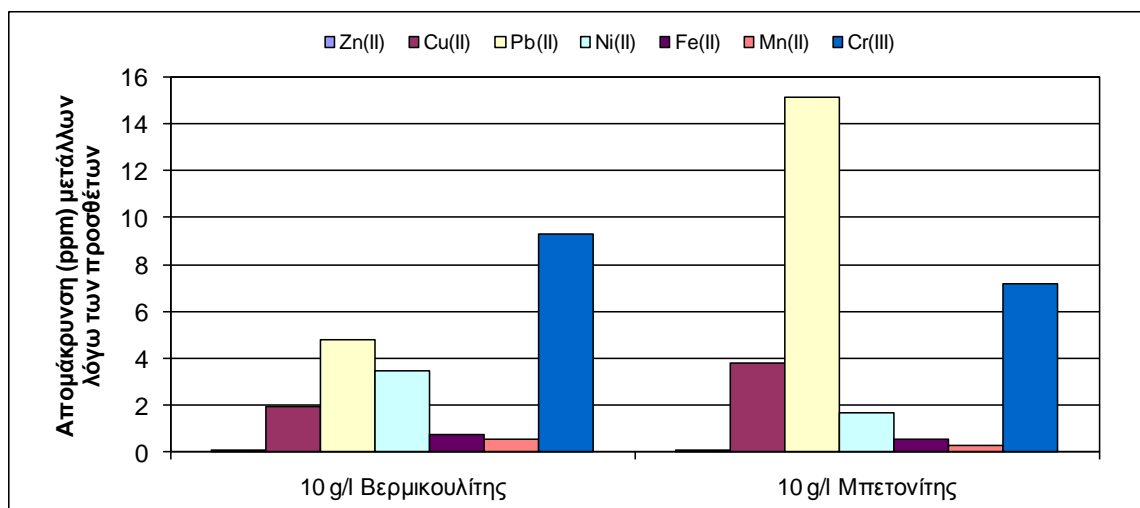
7.6.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.21 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του M.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (βήμα 1), ii) παρουσία 10 g/l βερμικουλίτη (βήμα 2) και iii) 10 g/l μπετονίτη (βήμα 3).

Στο Σχήμα 7.22 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10g/l μπετονίτη.



Σχήμα 7.21: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου M.2.



Σχήμα 7.22: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.2 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.

Στο Σχήμα 7.21 παρατηρείται ότι η απλή υπερδιήθηση απομακρύνει τον ψευδάργυρο σε πολύ υψηλό ποσοστό (>96%), ενώ υψηλές είναι οι απομακρύνσεις του χαλκού (82%) και του χρωμίου (78%).

Η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων. Συγκεκριμένα οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν, επιτεύχθηκαν μετά από διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης παρουσία 10g/l μπετονίτη, αν και είναι συγκρίσιμες με αυτές του βερμικουλίτη.

Πίνακας 7.15: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (απουσία προσθέτων) (%)	UF + 10 g/l βερμικουλίτης (%)	UF + 10 g/l μπετονίτης (%)
Cu	81.71	85.54	89.27
Zn	96.98	97.07	97.20
Ni	49.03	99.89	>99.9
Pb	58.58	68.17	88.80
Cr	78.22	96.85	92.61
Fe	8.42	13.61	12.17
Mn	39.40	64.40	51.09

Από το Σχήμα 7.22, παρατηρείται η συμβολή του μπετονίτη στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι μηδαμινή, στο χαλκό χαμηλή, ενώ είναι πολύ σημαντική στην απομάκρυνση του νικελίου, του χρωμίου και του μαγγανίου. Η προσθήκη μπετονίτη έχει πιο ευεργετικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του μολύβδου, ενώ επιτυγχάνει χαμηλότερες απομακρύνσεις μαγγανίου σε σχέση με το βερμικουλίτη. Τέλος σε όλες τις περιπτώσεις τα ορυκτά δεν έχουν εκλεκτικότητα σε σχέση με το σίδηρο.

Στον πίνακα 7.16 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Μ.2, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου

συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – μπετονίτη ή βερμικουλίτη, ανάλογα με το που εμφανίστηκαν οι μικρότερες.

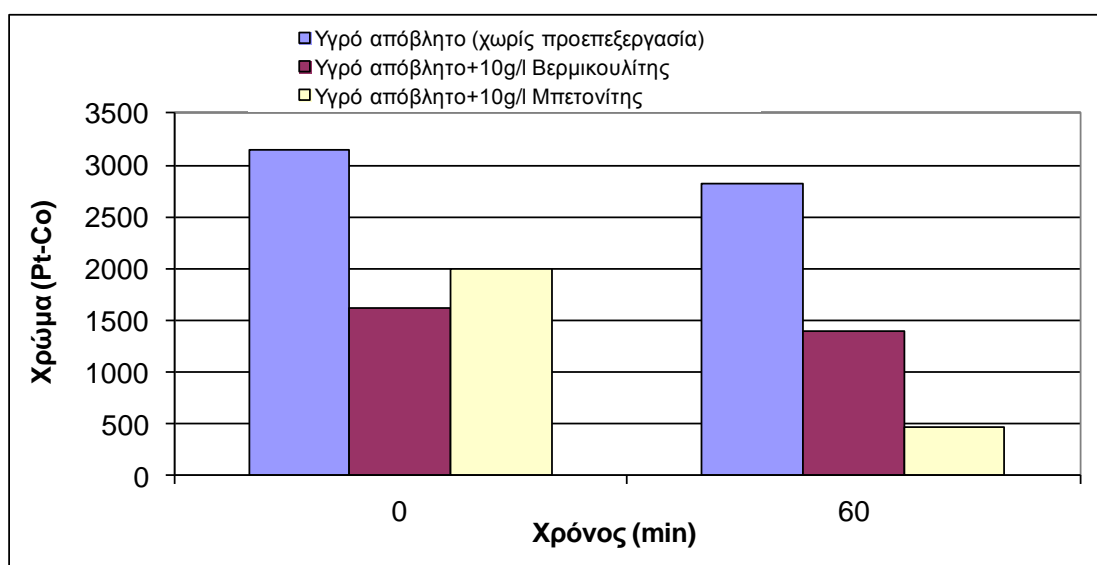
Πίνακας 7.16: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.2.

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	1.40 (μπετον.)
Cu	50.00	5.36 (μπετον.)
Ni	50.00	8.28 (βερμικ.)
Pb	50.00	5.60 (μπετον.)
Cr	50.00	1.58 (βερμικ.)
Fe	13.98	12.08 (βερμικ.)
Mn	2.31	0.82 (βερμικ.)

7.6.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.23 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.2, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Συγκεκριμένα δίνεται η απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη και μπετονίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



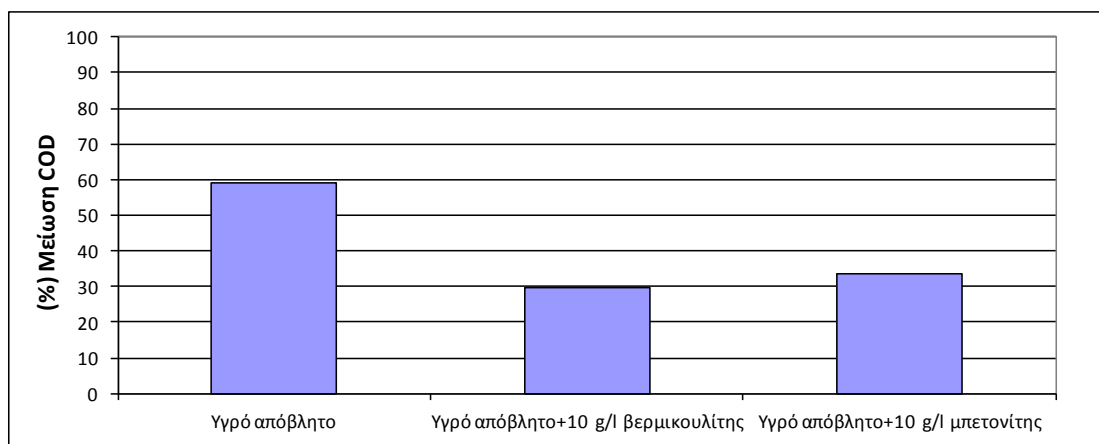
Σχήμα 7.23: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.2 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.

Με βάση το Σχήμα 7.23 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στη μείωση του χρώματος, στο υγρό απόβλητο Μ.2 κατά 10.53%. Η προσθήκη βερμικουλίτη μειώνει το χρώμα κατά 55.58%, και στην περίπτωση του μπετονίτη, μετά τη διήθηση το χρώμα μειώνεται κατά 85.28%.

7.6.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.24 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.2, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο σχήμα 7.24 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



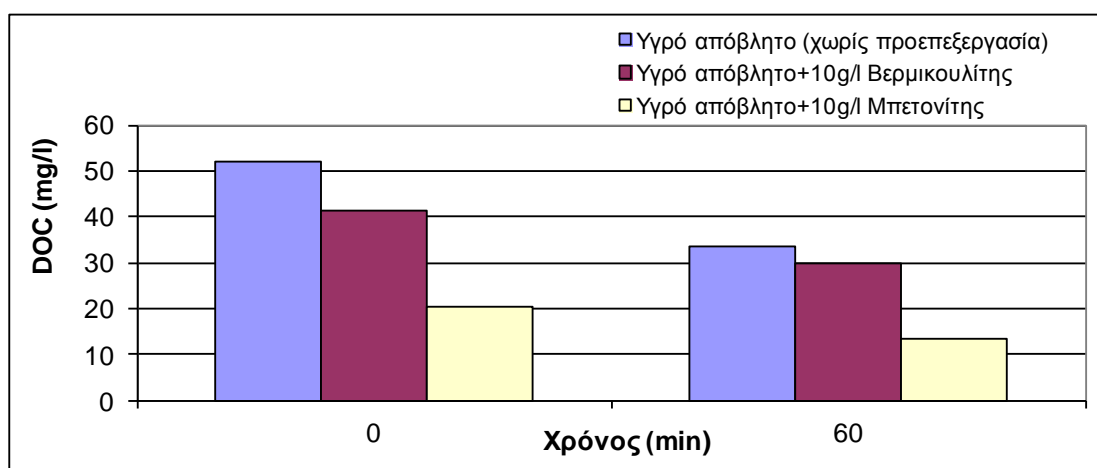
Σχήμα 7.24: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.2

Στο Σχήμα 7.24 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται σημαντικά, καθώς μεγάλο μέρος του οργανικού φορτίου βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 59.11%. Η προσθήκη α) βερμικουλίτη και β) μπετονίτη, στα υγρά απόβλητα του Μ.2 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 29.75% και 33.61% αντίστοιχα. Με τον μπετονίτη παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του COD, από αυτήν του βερμικουλίτη.

7.6.4 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC

Στόχος αυτής της υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους DOC από τα υγρά απόβλητα του Μ.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.25 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του DOC από τα υγρά απόβλητα του Μ.2, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



Σχήμα 7.25: Μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Μ.2.

Τελικά, η χρήση αποκλειστικά και μόνο των μεμβρανών επιφέρει απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που φτάνει το 35.30%. Η προσθήκη του βερμικουλίτη και του μπετονίτη, έχει ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις 27.92% και 33.99% αντίστοιχα. Μεγαλύτερη απομάκρυνση επιφέρει ο μπετονίτης.

7.6.5 Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

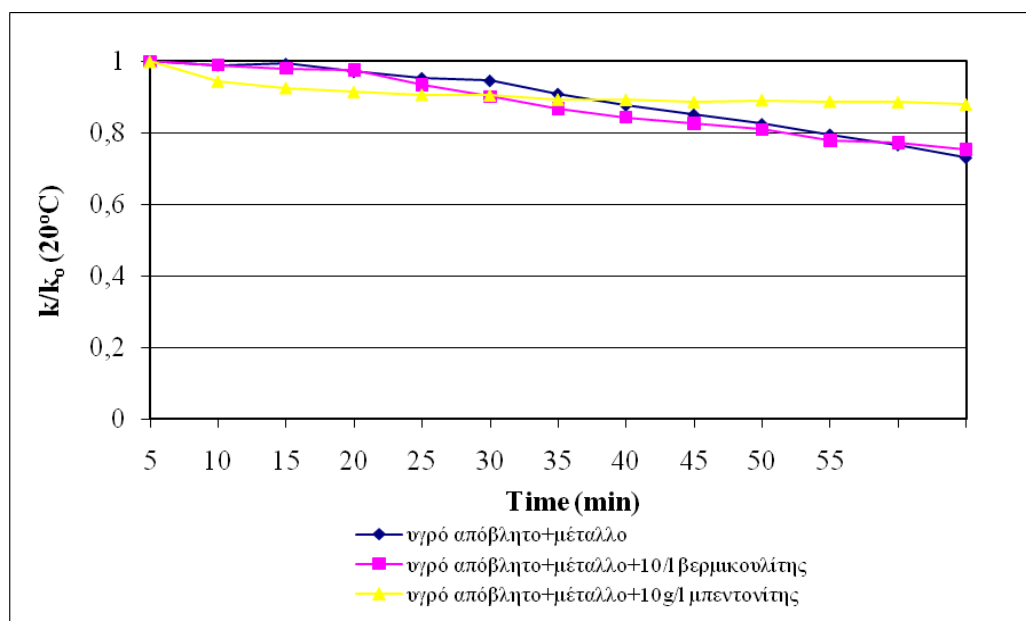
Στον Πίνακα 7.17 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη βερμικουλίτη (10 g/l) και με την προσθήκη μπετονίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Μ.2.

Πίνακας 7.17: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του M.2 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση διαπερατότητας
Μεταλλουργική 2	1ο Σύστημα	UF	10.90
	2ο Σύστημα	UF + Βερμικουλίτης (10 g/l)	10.75
	3ο Σύστημα	UF +Μπετονίτης (10g/l)	9.89

Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (βήμα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος σε ποσοστό του 10.90%. Η προσθήκη του βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο βήμα δεν φαίνεται να επηρεάζει την έμφραξη, με την ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών να είναι 10.75%, ενώ με την προσθήκη μπετονίτη η έμφραξη μειώνεται ελαφρά, με την μείωση της διαπερατότητας να φτάνει το 9.89% (μικρότερη βεβαίως από αυτήν του πρώτου Συστήματος). Η προσθήκη μπετονίτη στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο σύστημα συμβάλλει σε μείωση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών σε σχέση με το πρώτο σύστημα (όπου δεν πραγματοποιείται προσθήκη ορυκτού).

Στο Σχήμα 7.26 δίνεται η καμπύλη μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k_0) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.26 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του M.2.



Σχήμα 7.26: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της M 2.

7.7 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας Μ.3

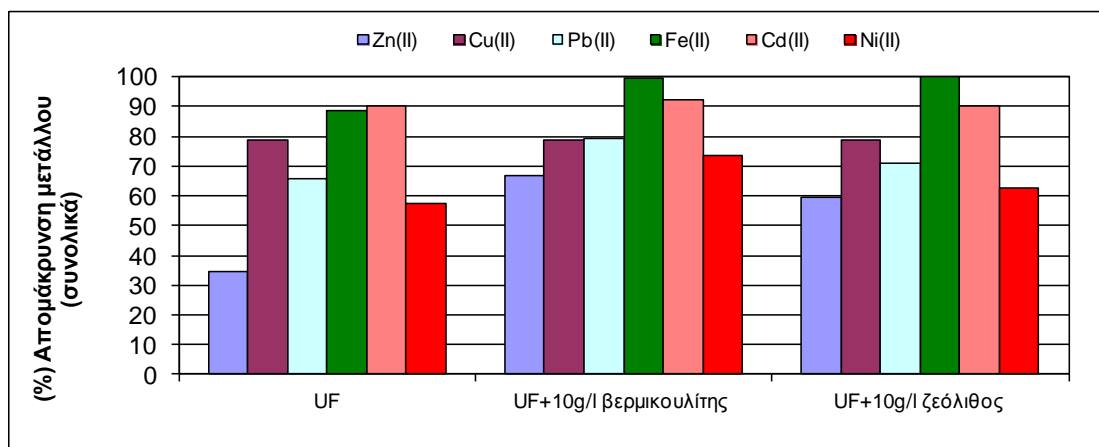
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, C=50ppm), λόγω προσθήκης βερμικουλίτη (10 g/l) και ζεόλιθου (10 g/l) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας Μ.3 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης με βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθο.

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του σιδήρου (Fe), αφού το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτό το μέταλλο, σε συγκέντρωση που η απομάκρυνση θα μπορούσε να ανιχνευθεί.

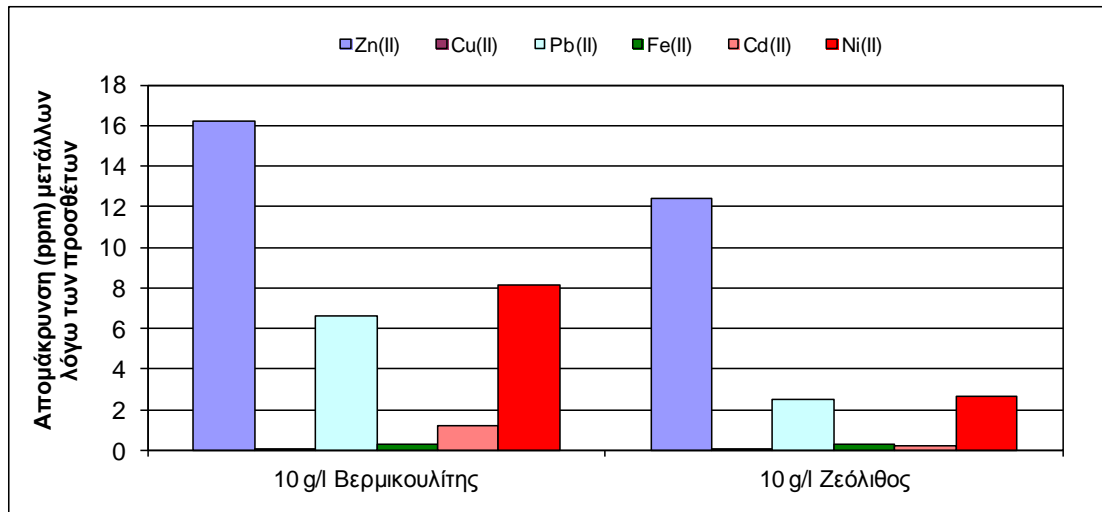
7.7.1 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.27 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(II), Ni(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του Μ.3 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (βήμα 1), ii) παρουσία 10 g/l βερμικουλίτη (βήμα 2) και iii) 10 g/l ζεόλιθου (βήμα 3).

Στο Σχήμα 7.28 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10g/l ζεόλιθο.



Σχήμα 7.27: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου Μ.3.



Σχήμα 7.28: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.3 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l ζεόλιθο.

Από το Σχήμα 7.27 παρατηρείται ότι με τη χρήση μεμβρανών UF, απομακρύνονται όλα τα μέταλλα πάνω από 30%. Ιδιαίτερα υψηλές απομακρύνσεις είναι των Fe και Cd (90%), αλλά και του Cu (80%). Με τη χρήση προσθέτων οι απομακρύνσεις σχεδόν όλων των μετάλλων αυξάνονται, με τον Fe να απομακρύνεται τελείως. Με την προσθήκη βερμικουλίτη η απομάκρυνση του ψευδαργύρου σχεδόν διπλασιάζεται. Τελικά, η απομάκρυνση των μετάλλων αυξάνεται με την προσθήκη βερμικουλίτη, περισσότερο από αυτή του ζεόλιθου, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.28.

Πίνακας 7.18: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (%)	UF + 10 g/l βερμικουλίτης (%)	UF + 10 g/l ζεόλιθος (%)
Cu	78.60	78.72	78.64
Zn	34.53	66.92	59.41
Ni	57.33	73.66	62.71
Pb	65.87	79.18	70.87
Cd	90.02	92.50	90.41
Fe	88.62	99.31	> 99.9

Στον Πίνακα 7.19 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Μ.3, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – βερμικουλίτη ή ζεόλιθου, ανάλογα με το που εμφανίστηκαν οι μικρότερες.

Πίνακας 7.19: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.3.

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	16.54 (βερμικ.)
Cu	50.00	10.64 (βερμικ.)
Ni	50.00	13.17 (βερμικ.)
Pb	50.00	10.41 (βερμικ.)
Cd	50.00	3.75 (βερμικ.)
Fe	2.99	μη ανιχνεύσιμη (ζεολ.)

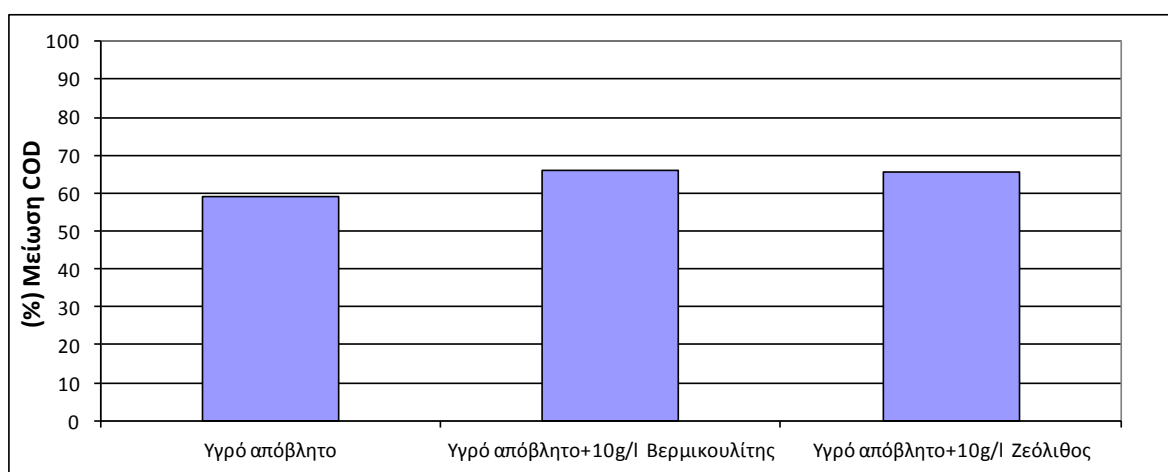
7.7.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Το δείγμα ήταν άχρωμο και ακόμα μετά την προσθήκη των ορυκτών, το χρώμα ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

7.7.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.3 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.29 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.3, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η διήθηση α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή ζεόλιθου (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ζεόλιθος (10g/l).



Σχήμα 7.29: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό απόβλητο του Μ.3

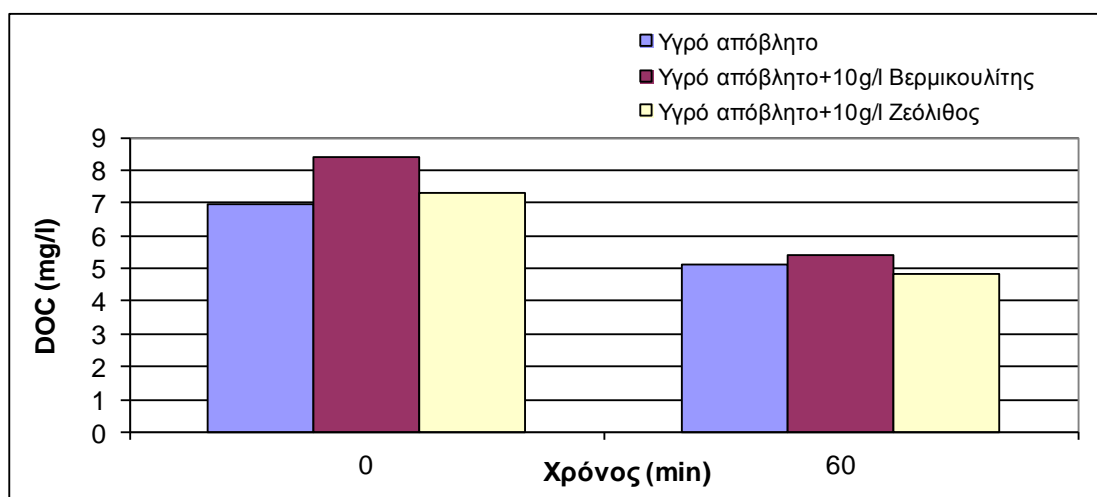
Στο Σχήμα 7.29 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται σημαντικά. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 58.97%. Η προσθήκη α) βερμικουλίτη και β) ζεόλιθου, στα υγρά απόβλητα του Μ.3 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε

ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 65.88% και 65.40% αντίστοιχα. Επομένως, η απομάκρυνση COD που παρατηρείται για τα δύο ορυκτά κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα.

7.7.4 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC

Στόχος αυτής της υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους DOC από τα υγρά απόβλητα του Μ.3 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.30 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του DOC από τα υγρά απόβλητα του Μ.3 λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η διήθηση: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή ζεόλιθου (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ζεόλιθος (10g/l).



Σχήμα 7.30: Μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Μ.3.

Τελικά, η χρήση αποκλειστικά και μόνο των μεμβρανών επιφέρει απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που φτάνει το 26.59%. Η προσθήκη του βερμικουλίτη και του ζεόλιθου, έχει ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις να είναι 35.90% και 33.79% αντίστοιχα. Μεγαλύτερη απομάκρυνση επιφέρει ο βερμικουλίτης.

7.7.5 Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

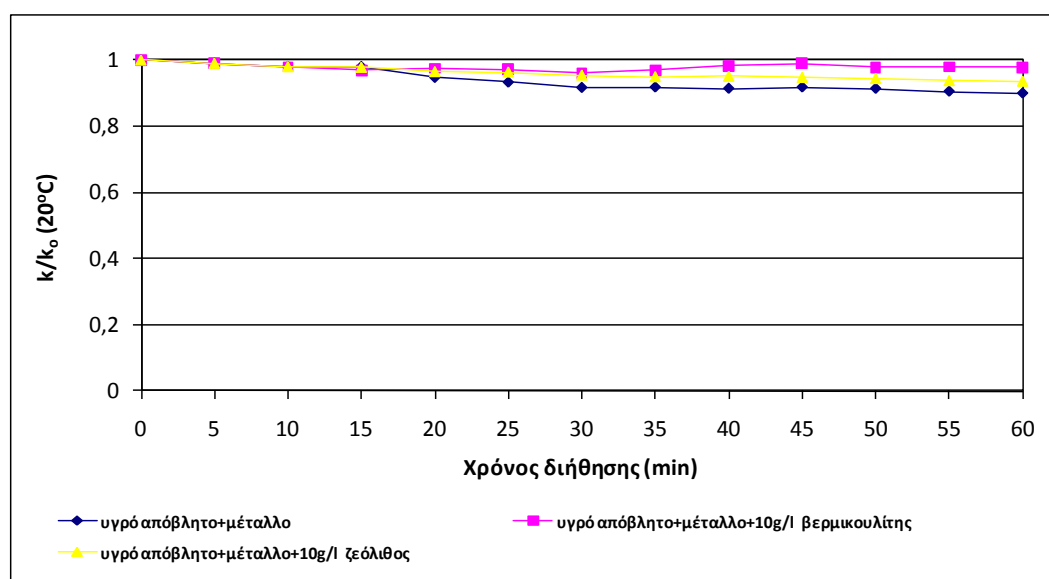
Στον Πίνακα 7.20 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη βερμικουλίτη (10 g/l) και με την προσθήκη ζεόλιθου (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Μ.3.

Πίνακας 7.20: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.3 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση διαπερατότητας
Μεταλλουργική 3	1ο Σύστημα	UF	4.81
	2ο Σύστημα	UF + Βερμικουλίτης (10 g/l)	4.10
	3ο Σύστημα	UF + Ζεόλιθος (10g/l)	3.54

Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (Σύστημα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος σε ποσοστό του 4.81%, ποσοστό πάρα πολύ μικρό. Η προσθήκη του βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο βήμα συντελεί σε μικρή μείωση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών, με ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών 4.10%, ενώ με την προσθήκη ζεολίθου η έμφραξη μειώνεται, με την μείωση της διαπερατότητας να φτάνει το 3.54%. Η προσθήκη ζεολίθου στα υγρά απόβλητα στο τρίτο σύστημα συμβάλλει σε μείωση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών σε σχέση με το πρώτο σύστημα (όπου δεν πραγματοποιείται προσθήκη ορυκτού).

Στο Σχήμα 7.31 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k_0) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.31 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Μ.3.



Σχήμα 7.31: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Μ.3

7.8 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας M.4

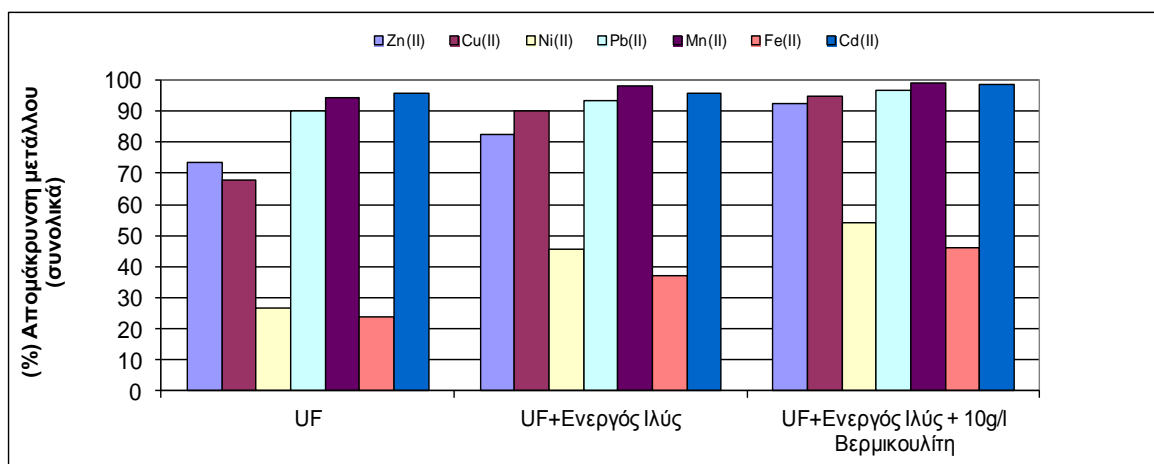
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (**Pb, Cu, Ni, Zn, C=50ppm**), λόγω προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (**10g/l**) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας M.4 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Ni, Pb) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του σιδήρου (Fe) του καδμίου (Cd) και του μαγγανίου (Mn), αφού το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτά τα μέταλλα σε συγκεντρώσεις των οποίων οι απομακρύνσεις θα μπορούσαν να ανιχνευθούν.

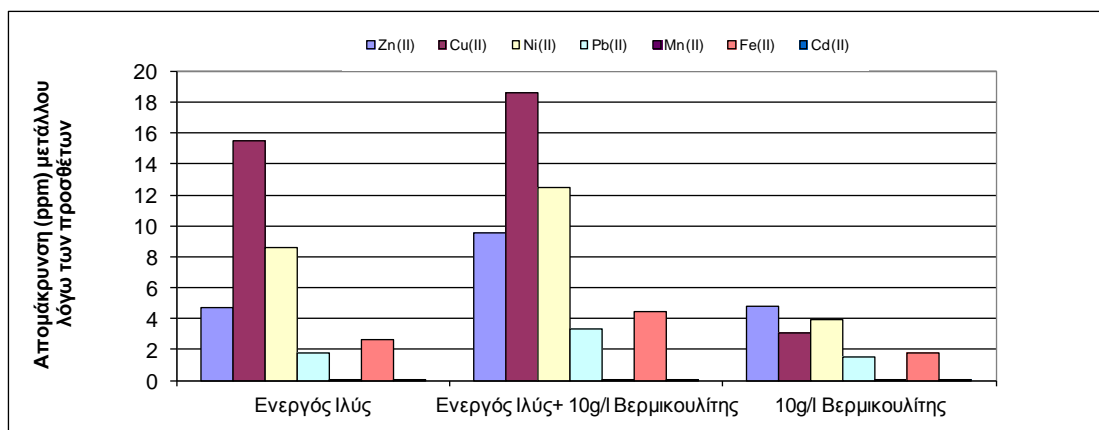
7.8.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.32 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Fe(II), Mn(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του M.4 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία ενεργού ιλύος (Σύστημα 2) και iii) παρουσία ενεργού ιλύος και 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 3). Σημειώνεται ότι οι τιμές αφορούν τους Μέσους Όρους των ποσοστιαίων απομακρύνσεων του κάθε συστήματος.

Στο Σχήμα 7.33 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10g/l βερμικουλίτη.



Σχήμα 7.32: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου M.4



Σχήμα 7.33: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.4 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη

Στο Σχήμα 7.32 παρατηρείται ότι για τα μέταλλα Zn, Pb, Mn και Cd οι απομακρύνσεις σε όλα τα συστήματα είναι πάνω από 70%, με υψηλότερες αυτές του Mn και του Cd (>90%). Στα μέταλλα Cu, Ni και Fe, οι απομακρύνσεις κυμάνθηκαν σε χαμηλά ποσοστά, με τον Fe να προσεγγίζει το 50%, με την προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη. Με την εφαρμογή του τρίτου συστήματος (ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης) παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες απομακρύνσεις, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.33.

Πίνακας 7.21: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (απουσία προσθέτων) (%)	UF + Ενεργός Ιλύς (%)	UF + Ενεργός Ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης (%)
Cu	67.99	90.24	94.69
Zn	73.25	82.68	92.24
Pb	89.98	93.49	96.55
Ni	26.49	45.51	54.22
Fe	23.63	37.00	45.94
Cd	95.59	95.87	98.32
Mn	94.44	98.01	99.15

Από το Σχήμα 7.33, παρατηρείται ότι η ενεργός ιλύς συμβάλλει περισσότερο στην απομάκρυνση των μετάλλων, του δείγματος, από ότι ο βερμικουλίτης.

Στον πίνακα 7.22 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Μ.4, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος - βερμικουλίτη.

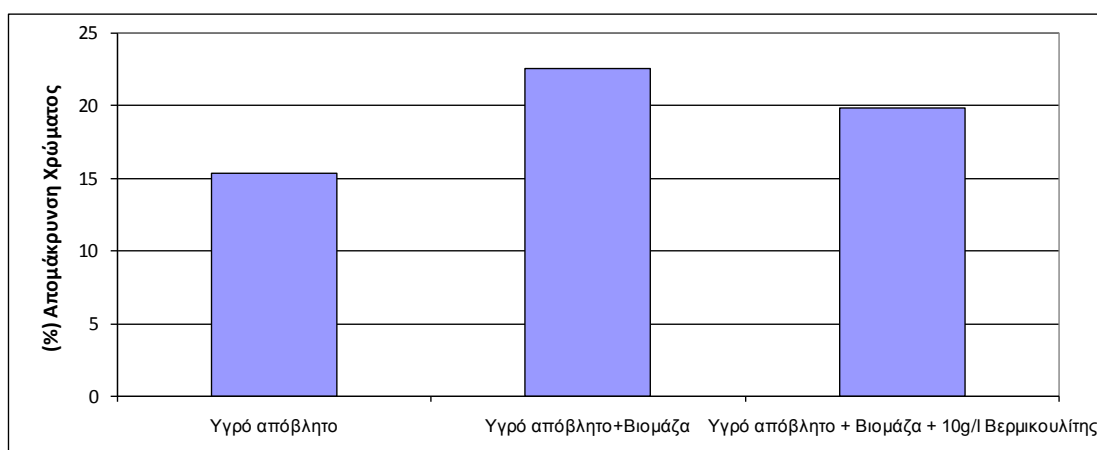
Πίνακας 7.22: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.4.

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	3.88
Cu	50.00	3.70
Ni	50.00	20.66
Cd	1.21	0.02
Pb	50.00	1.73
Fe	19.80	10.70
Mn	0.23	μη ανιχνεύσιμη

7.8.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.4 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.34 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.4, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Τα δείγματα πριν την διήθηση και τα διηθήματα συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των τριών βημάτων της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.34 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βιομάζας και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.34: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.4 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες

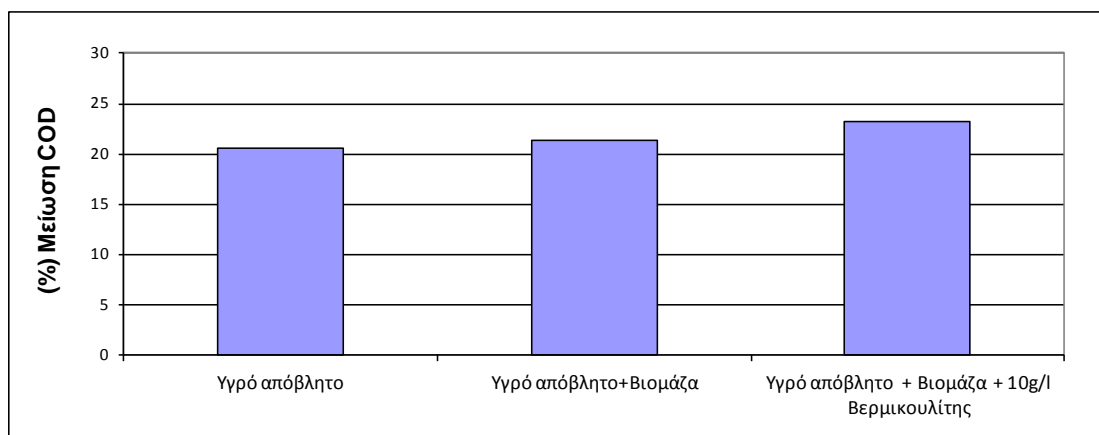
Με βάση το Σχήμα 7.34 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην απομάκρυνση του χρώματος, στο υγρό απόβλητο Μ.4 κατά 15.31%. Η προσθήκη (α) ενεργού ιλύος και (β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη,

στα υγρά απόβλητα του Μ.4 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών συνέβαλλαν στη μείωση του χρώματος, του διηθήματος κατά 22.49% και 19.79% αντίστοιχα.

7.8.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.4 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.35 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.4, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.35 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βιομάζας και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.35: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.4

Στο Σχήμα 7.35 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται σε μικρό βαθμό. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 20.5%. Επομένως το COD σε αυτά τα δείγματα είναι κυρίως διαλυτό καθώς διαπερνάει τις μεμβράνες UF. Η προσθήκη α) ενεργού ιλύος και β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (10g/l), στα υγρά απόβλητα του Μ.4 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης είχαν πολύ μικρή συνεισφορά στην απομάκρυνση του COD, καθώς η ποσοστιαία μείωση του COD ήταν 21.3% και 23.13% αντίστοιχα.

7.8.4 Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

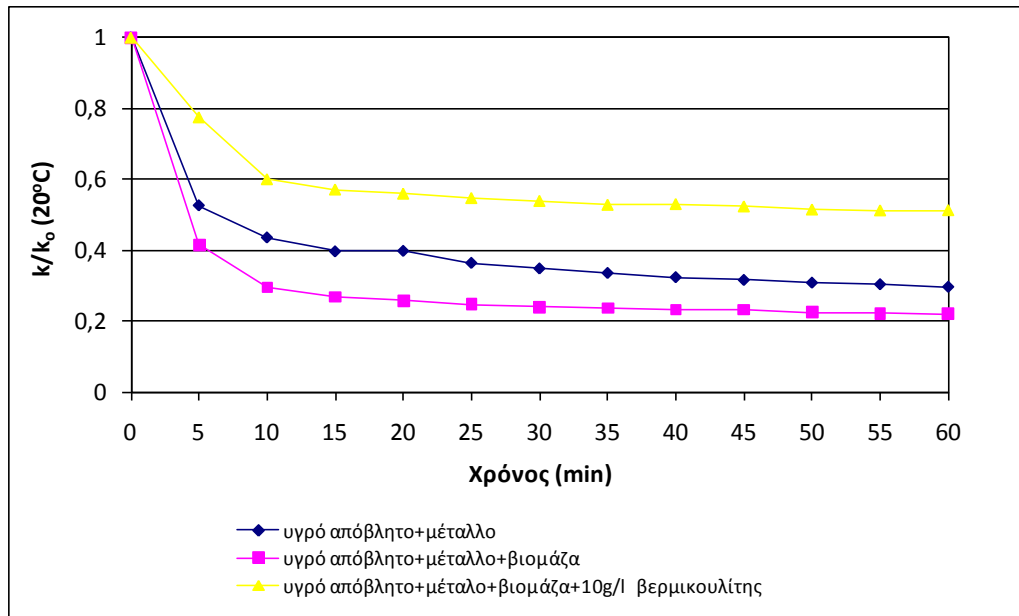
Στον Πίνακα 7.23 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη βιομάζας και με την προσθήκη βιομάζας και βερμικουλίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Μ.4.

Πίνακας 7.23: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του Μ.4 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση διαπερατότητας
Μεταλλουργική 4	1ο Σύστημα	UF	63.73
	2ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς	74.25
	3ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς + Βερμικουλίτης (10g/l)	44.05

Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (βήμα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος της τάξης του 63.73%. Η προσθήκη ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο βήμα συντελεί σε αύξηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών με την ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών να ανέρχεται σε 74.25%. Τέλος, ο συνδυασμός ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη, επιφέρει μείωση της έμφραξης, με την μείωση της διαπερατότητας να φτάνει στο 44.05%. Επομένως, η δράση του συγκεκριμένου ορυκτού είναι πολύ ευεργετική ως προς τη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών.

Στο Σχήμα 7.36 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k₀) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.36 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Μ.4.



Σχήμα 7.36: Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της Μ.4

7.9 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας M.5

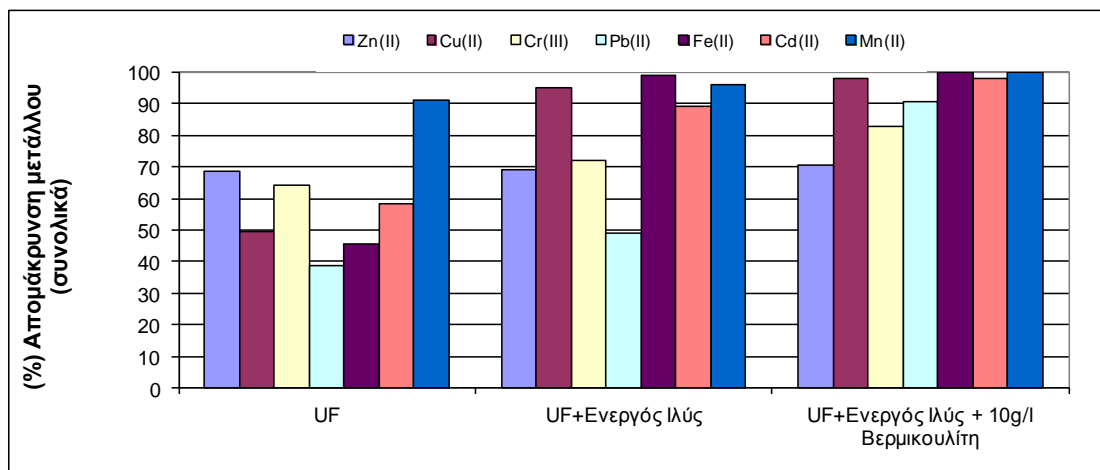
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (**Pb, Cu, Cr, Zn, C=50ppm**), λόγω προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (**10g/l**) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας M.5 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Pb, Cr) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του σιδήρου (Fe) του καδμίου (Cd) και του μαγγανίου (Mn), αφού το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτά τα μέταλλα σε συγκεντρώσεις των οποίων οι απομακρύνσεις θα μπορούσαν να ανιχνευθούν.

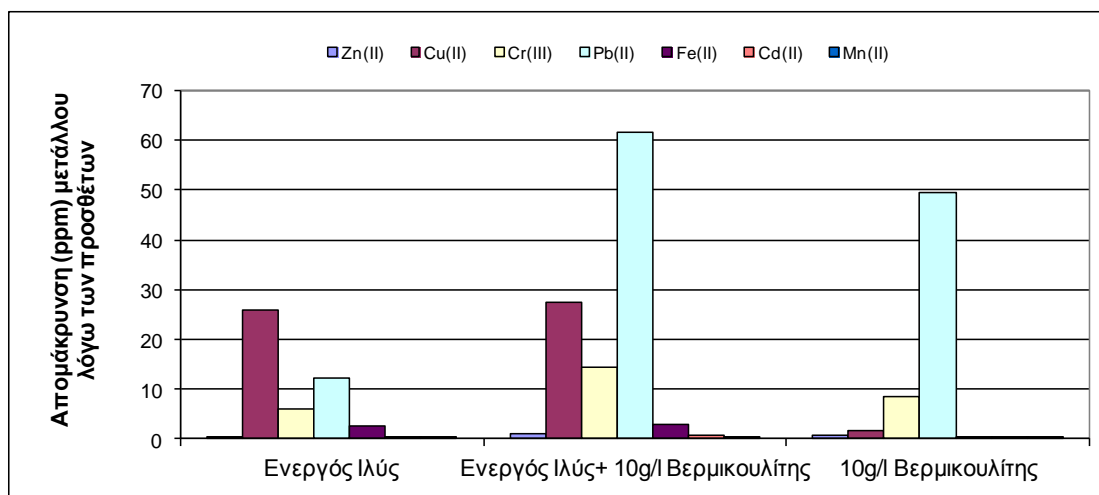
7.9.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.37 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cd(II), Cr(III) Pb(II), Fe(II), Mn(II)) του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του M.5 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία ενεργού ιλύος (Σύστημα 2) και iii) παρουσία ενεργού ιλύος και 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 3). Σημειώνεται ότι οι τιμές αφορούν τους Μέσους Όρους των ποσοστιαίων απομακρύνσεων του κάθε συστήματος.

Στο Σχήμα 7.38 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10g/l βερμικουλίτη.



Σχήμα 7.37: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου M.5.



Σχήμα 7.38: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.5 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη

Στο Σχήμα 7.37 παρατηρείται ότι η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων. Συγκεκριμένα οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν, επιτεύχθηκαν μετά από διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης παρουσία ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη. Το σύστημα UF έχει ως αποτέλεσμα την πολύ υψηλή απομάκρυνση του μαγανίου (>90%). Σε υψηλές απομακρύνσεις κυμάνθηκε και ο ψευδάργυρος (69%).

Πίνακας 7.24: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (απουσία προσθέτων) (%)	UF + Ενεργός Ιλύς (%)	UF + Ενεργός Ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης (%)
Cu	49.39	94.90	97.89
Zn	68.57	68.89	70.54
Pb	38.80	49.14	90.66
Fe	45.34	98.81	>99.9
Cd	58.24	89.33	97.94
Mn	91.09	96.26	>99.9
Cr	64.42	72.00	83.05

Από το Σχήμα 7.38, παρατηρείται, ότι ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης συμβάλλουν εξίσου στην απομάκρυνση των μετάλλων, για διαφορετικό μέταλλο κάθε πρόσθετο.

Στον Πίνακα 7.25 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Μ.5, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης - ενεργού ιλύος - βερμικουλίτη.

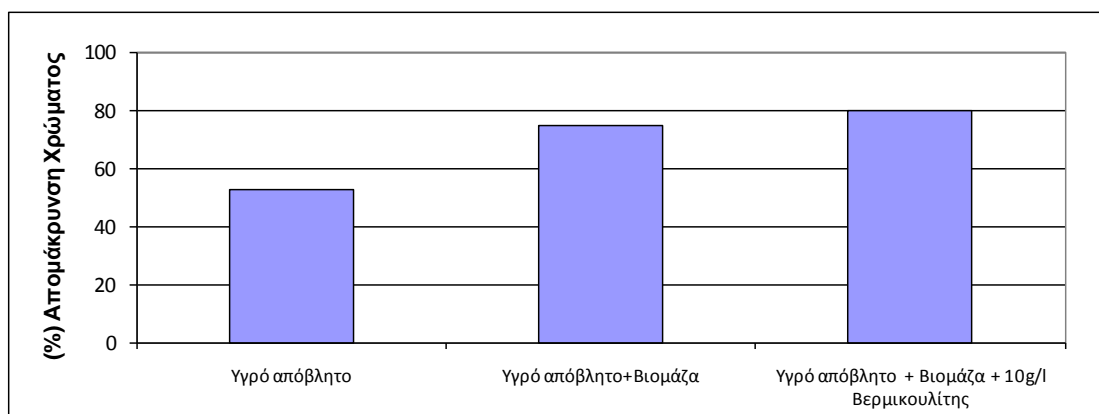
Πίνακας 7.25: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.5.

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	14.21
Cu	50.00	1.20
Cr	50.00	13.20
Cd	1.78	0.04
Pb	50	11.13
Fe	5.15	μη ανιχνεύσιμη
Mn	0.12	μη ανιχνεύσιμη

7.9.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.5 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.39 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.5, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Τα δείγματα πριν την διήθηση και τα διηθήματα συλλέχθηκαν κατά την εφαρμογή των τριών συστημάτων της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.39 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.39: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.5 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες

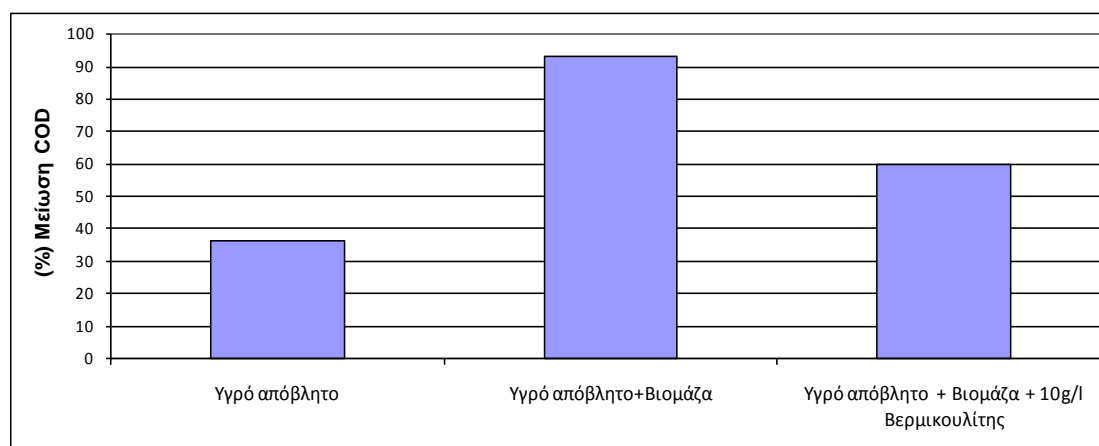
Με βάση το Σχήμα 7.39 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην απομάκρυνση του χρώματος, στο υγρό απόβλητο Μ.5 κατά 53%. Η προσθήκη (α) ενεργού ιλύος και (β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη, στα υγρά απόβλητα του Μ.5 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών

συνέβαλλαν στη μείωση του χρώματος, του διηθήματος κατά 75% και 80% αντίστοιχα.

7.9.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.5 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.40 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, από τα υγρά απόβλητα του Μ.5, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.40 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βιομάζας και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βιομάζα και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.40: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό απόβλητο του Μ.5

Στο Σχήμα 7.40 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται δραστικά. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 36.36%. Η προσθήκη α) ενεργού ιλύος και β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (10g/l), στα υγρά απόβλητα του Μ.5 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 93.19% και 59.62% αντίστοιχα.

7.9.4 Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

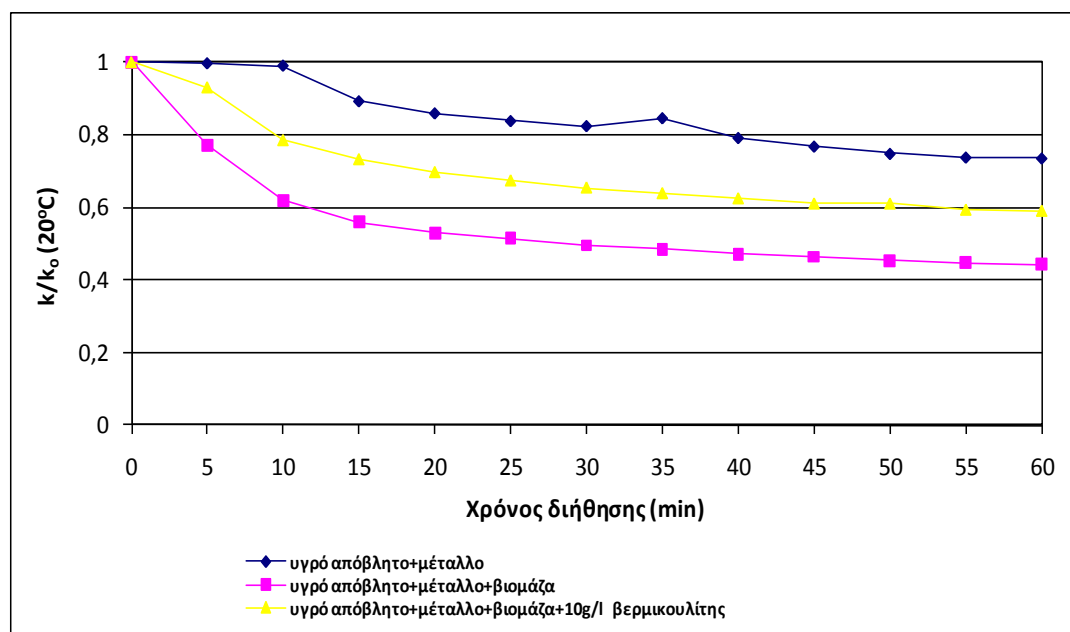
Στον Πίνακα 7.26 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη ενεργού ιλύος και με την προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Μ.5.

Πίνακας 7.26: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του M.5 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση Διαπερατότητας
Μεταλλουργική 5	1ο Σύστημα	UF	15.64
	2ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς	47.86
	3ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς + Βερμικουλίτης (10g/l)	32.17

Η διήθηση των ανεπεξεργαστων υγρών αποβλήτων (Σύστημα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος της τάξης του 15.64%. Η προσθήκη της ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα στο δεύτερο βήμα συντελεί σε αύξηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών με την ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών 47.86%. Τέλος, ο συνδυασμός ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη, επιφέρει μείωση της έμφραξης, με την μείωση της διαπερατότητας να φτάνει στο 32.17%.

Στο Σχήμα 7.41 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k_0) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.41 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του M.5.



Σχήμα 7.41: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της M.5

7.10 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας M.6

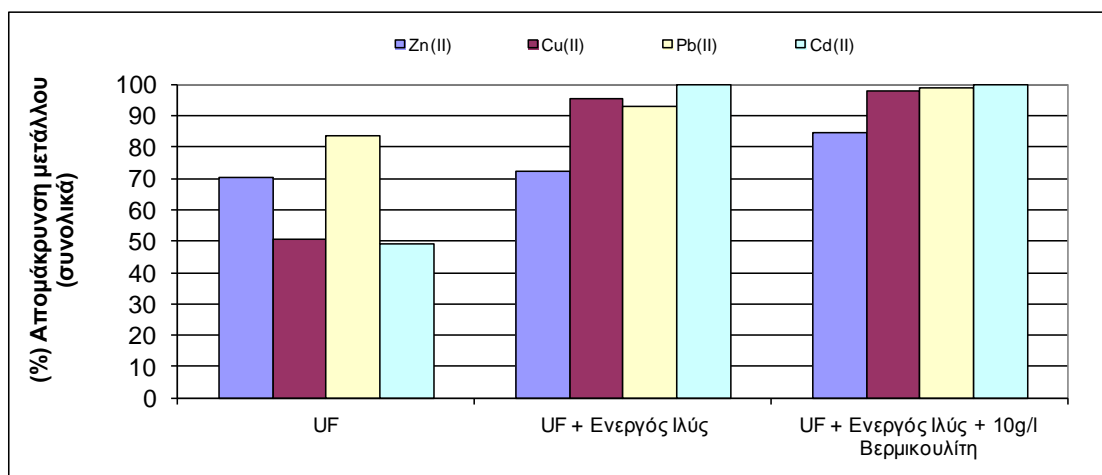
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (**Pb, Cu, Zn, C=50ppm**), λόγω προσθήκης ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (**10g/l**) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας M.6 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ενεργού ιλύος (ως μέσο προσρόφησης) και βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Pb) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του καδμίου (Cd), καθώς το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτό το μέταλλο σε συγκέντρωση των οποίων η απομάκρυνση θα μπορούσε να ανιχνευθεί.

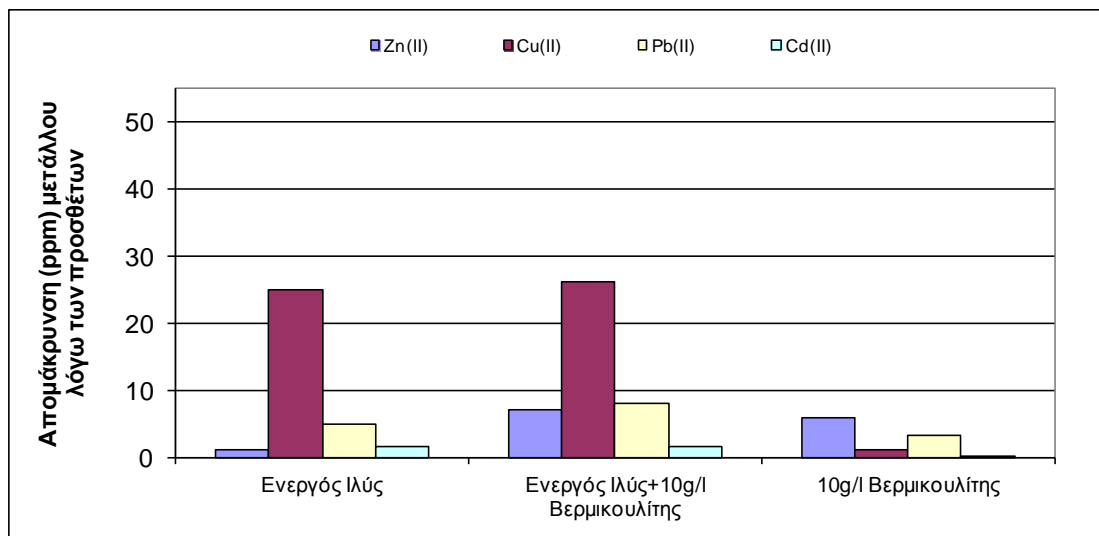
7.10.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.42 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του M.5 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία ενεργού ιλύος (Σύστημα 2) και iii) παρουσία ενεργού ιλύος και 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 3). Σημειώνεται ότι οι τιμές αφορούν τους Μέσους Όρους των ποσοστιαίων απομακρύνσεων του κάθε συστήματος.

Στο Σχήμα 7.43 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10g/l βερμικουλίτη.



Σχήμα 7.42: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου M.6.



Σχήμα 7.43: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Μ.6 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης ενεργού ιλύος, ii) ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη και iii) 10 g/l βερμικουλίτη

Στο Σχήμα 7.42 παρατηρείται ότι η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων. Συγκεκριμένα οι μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν, επιτεύχθηκαν μετά από διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης παρουσία ενεργού ιλύος και 10g/l βερμικουλίτη, όπου τα ποσοστά ξεπερνούν το 80%. Το σύστημα των μεμβρανών υπερδιήθησης απομακρύνει σε ποσοστά που κυμαίνονται από 50% έως 82%. Τα πρόσθετα βελτιώνουν τις απομακρύνσεις, που κυμαίνονται από 70% έως σχεδόν πλήρη απομάκρυνση. Τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις σημειώνουν ο μόλυβδος και το κάδμιο.

Από το Σχήμα 7.43 φαίνεται, ότι η προσθήκη μόνο βερμικουλίτη επηρεάζει αρνητικά την απομάκρυνση του μολύβδου, ενώ η χρήση προσθέτων δεν επηρεάζει θεαματικά τις απομακρύνσεις των υπόλοιπων στερεών, με εξαίρεση τον μόλυβδο που στο δεύτερο σύστημα αυξάνεται κατά 10 ποσοστιαίες μονάδες η απομάκρυνσή του.

Πίνακας 7.27: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (απουσία προσθέτων) (%)	UF + Ενεργός Ιλύς (%)	UF + Ενεργός Ιλύς + 10 g/l βερμικουλίτης (%)
Cu	50.53	95.65	97.89
Zn	70.27	72.39	84.40
Pb	83.87	93.18	99.17
Cd	49.03	99.89	>99.9

Από το Σχήμα 7.43, παρατηρούμε ότι για τα περισσότερα μέταλλα, η ενεργός ιλύς είναι αυτή που συμβάλλει περισσότερο στην απομάκρυνσή τους, σε σχέση με το βερμικουλίτη.

Στον Πίνακα 7.28 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Μ.6, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης - ενεργού ιλύος - βερμικουλίτη.

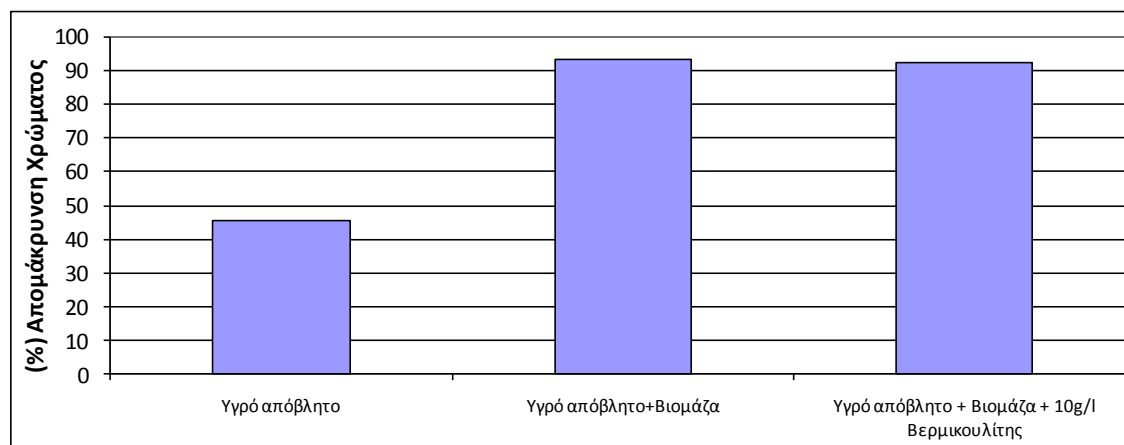
Πίνακας 7.28: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του Μ.6.

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	7.76
Cu	50.00	1.17
Cd	2.91	μη ανιχνεύσιμη
Pb	50.00	0.44

7.10.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.6 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.44 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του Μ.6, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Τα δείγματα πριν την διήθηση και τα διηθήματα συλλέχθηκαν κατά την εφαρμογή των τριών βημάτων της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.44 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.44: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο Μ.6 λόγω της εφαρμογής i) UF μεμβρανών – ενεργού ιλύος ως πρόσθετο, ii) UF μεμβρανών-ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη ως πρόσθετες ουσίες

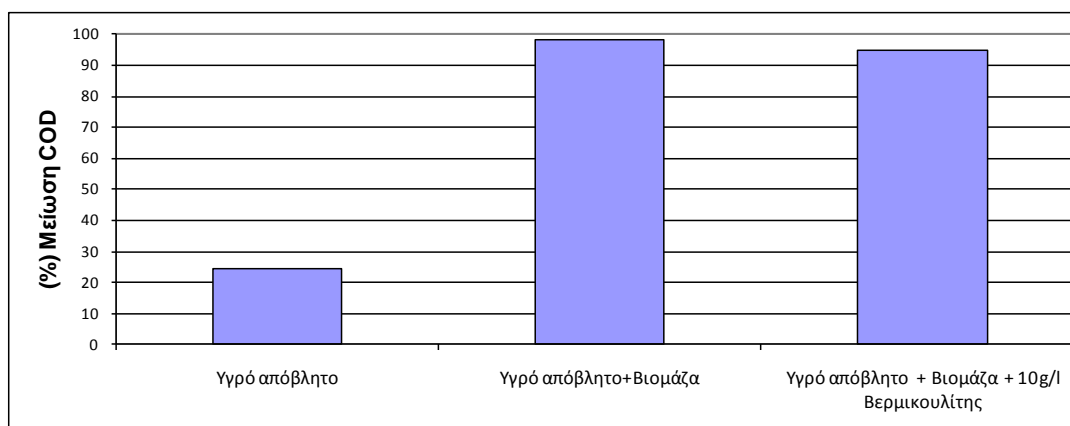
Με βάση το Σχήμα 7.44 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην απομάκρυνση του χρώματος, στο υγρό απόβλητο Μ.6 κατά 45.45%. Η προσθήκη (α) ενεργού ιλύος και (β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη, στα υγρά απόβλητα του Μ.6 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών

συνέβαλλαν στη μείωση του χρώματος, του διηθήματος κατά 93.28% και 92.37% αντίστοιχα.

7.10.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του Μ.6 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.45 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, από τα υγρά απόβλητα του Μ.6, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.45 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



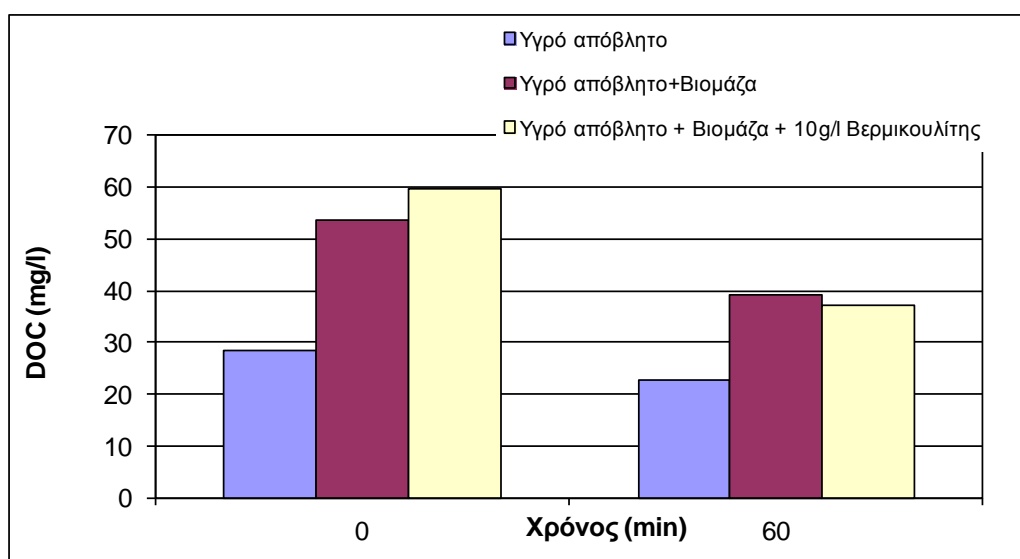
Σχήμα 7.45: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του Μ.6

Στο Σχήμα 7.45 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται δραστικά. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 24.39%. Η προσθήκη α) ενεργού ιλύος και β) ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (10g/l), στα υγρά απόβλητα του Μ.6 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 98.14% και 95.10% αντίστοιχα.

7.10.4 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC

Στόχος αυτής της υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους DOC από τα υγρά απόβλητα του Μ.6 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.46 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC από τα υγρά απόβλητα του Μ.6 λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.46 δίνεται η απομάκρυνση του DOC, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς πρόσθετα β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης (10g/l).



Σχήμα 7.46: Μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του Μ.6.

Τελικά, η χρήση αποκλειστικά και μόνο των μεμβρανών επιφέρει απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που φτάνει το 20.61%. Η προσθήκη της ενεργού ιλύος επιφέρει απομάκρυνση 26.89%, ενώ ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη, απομάκρυνση 37.87%. Μεγαλύτερη απομάκρυνση επιφέρει ο συνδυασμός ενεργού ιλύος - βερμικουλίτη.

7.10.5 Επίδραση της προσθήκης βιομάζας και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

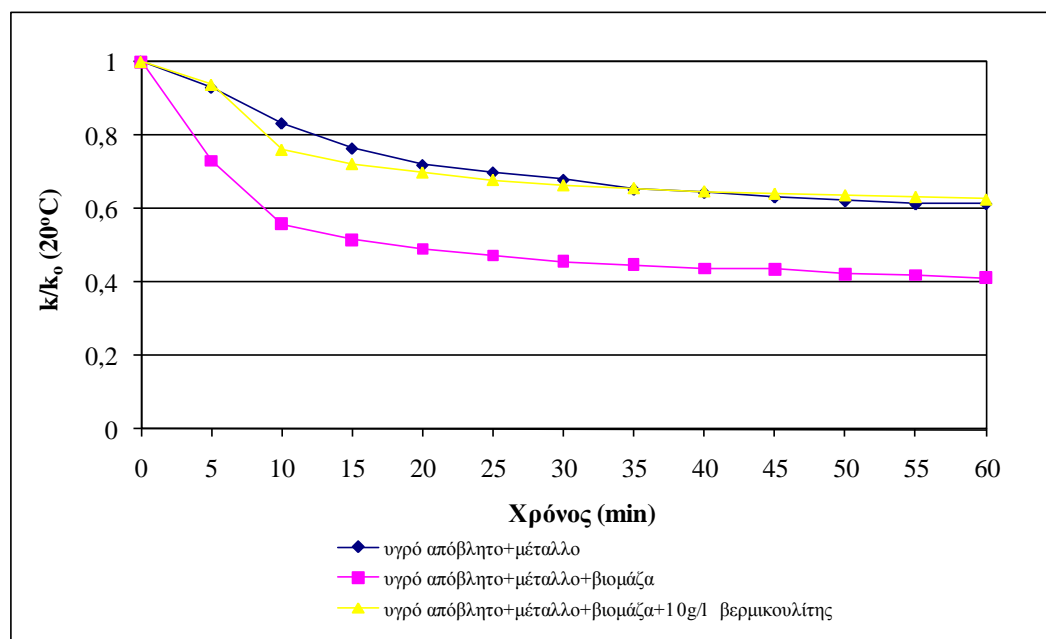
Στον Πίνακα 7.29 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη ενεργού ιλύος και με την προσθήκη ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Μ.6.

Πίνακας 7.29: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του M.6 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση διαπερατότητας
Μεταλλουργική 6	1ο Σύστημα	UF	8.39
	2ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς	51.63
	3ο Σύστημα	UF + Ενεργός Ιλύς +Βερμικουλίτης (10g/l)	30.71

Η διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων (Σύστημα 1) οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος της τάξης του 8.39%. Η προσθήκη της ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα, στο δεύτερο βήμα, συντελεί σε αύξηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών με την ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών 51,63%. Τέλος, ο συνδυασμός ενεργού ιλύος και βερμικουλίτη, επιφέρει μείωση της έμφραξης, με την μείωση της διαπερατότητας να φτάνει στο 30.71%.

Στο Σχήμα 7.47 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k_0) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.47 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του M.6.



Σχήμα 7.47: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της M 6.

7.10.6 Μεταλλουργικές βιομηχανίες: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι απομακρύνσεις των μετάλλων που επιτεύχθηκαν παρουσιάζονται συνολικά στον παρακάτω πίνακα. Το σύστημα που εφαρμόστηκε για κάθε ομάδα αποβλήτων φαίνεται στην επικεφαλίδα στον πίνακα.

Πίνακας 7.30: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες για τα εφαρμοζόμενα συστήματα.

M	pH	Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων (%) UF, UF+V, UF+B					
		Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd
M1	7.51	73/99/>99	82/98/>99	97/97/99	79/97/97	89/99/99	
M2	3.09	59/68/89	82/86/89	97/97/97	49/>99/>99	78/97/93	
		Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων (%) UF, UF+S, UF+S+V					
M4	6.04	90/94/97	68/90/95	73/83/92	27/46/54		96/96/98
M5	2.54	39/49/91	49/95/98	69/69/71		64/72/83	
M6	2.53	84/93/99	51/96/98	70/72/84			
		Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων (%) UF, UF+V, UF+Z					
M3	4.52	66/79/71	79/79/79	35/67/60	58/74/63		90/93/91

V: βερμικουλίτης, B: μπετονίτης, Z: ζεόλιθος, S: ενεργός ιλύς

Η συνεισφορά των ορυκτών είναι πολύ σημαντική στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα των επιμεταλλωτηρίων, καθώς συμβάλλουν σε σημαντική αύξηση της απόδοσης του συστήματος.

Ο ανταγωνισμός μεταξύ των μεταλλικών ιόντων φαίνεται να υπερισχύει της διαθέσιμης συγκέντρωσης με αποτέλεσμα να παρεμποδίζει τη δράση των ορυκτών.

Η απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων χωρίς χρήση ορυκτών οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του ενός μετάλλου από το άλλο, γεγονός το οποίο παρατηρείται ιδιαίτερα στα χαμηλότερα pH υγρών αποβλήτων και υποδηλώνει ποια μέταλλα βρίσκονται σε διαλυτή μορφή. Σε υψηλό pH ευνοείται η χημική κατακρήμνιση των μετάλλων.

Η διεργασία UF σε υψηλότερο pH ευνοεί την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, καθώς σε αλκαλικό περιβάλλον η απόδοση της κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης μεταξύ των μετάλλων και των οργανικών ουσιών είναι μεγαλύτερη. Επίσης, η αυξημένη δημιουργία μεταλλικών ιζημάτων/συμπλοκών σε αλκαλικό περιβάλλον συμπαρασύρει ορισμένες οργανικές ουσίες με αποτέλεσμα να κατακρατούνται από τις μεμβράνες.

Η χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης, αποκλειστικά, είχε ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις που κυμάνθηκαν από 11 – 86%. Με την προσθήκη βερμικουλίτη 29 – 56%, ενώ με μπετονίτη 25 – 85%. Το σύστημα μεμβρανών και ενεργού ιλύος, απομάκρυνε το χρώμα σε ποσοστά 23 – 93%. Για τις μεμβράνες υπερδιήθησης, ενεργό ιλύ και βερμικουλίτη η απομάκρυνση ήταν από 20 – 92%.

Πίνακας 7.31: Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής των Pb, Cu, Zn και Ni, για τις μεταλλουργικές βιομηχανίες.

M	Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής (mg/l)					
	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd
M 1	0.04 (B)	0.01 (B)	0.73 (B)	1.68 (B,V)	0.34 (V)	
M 2	5.60 (B)	5.36 (B)	1.40 (B)	8.28 (V)	1.58 (V)	
M 3	10.41 (V)	10.64 (V)	16.54 (V)	13.17 (V)		3.75(V)
M 4	1.73 (S+V)	3.70 (S+V)	3.88 (S+V)	20.66 (S+V)		0.02 (S+V)
M 5	11.13 (S+V)	1.20 (S+V)	14.21 (S+V)		13.20 (S+V)	
M 6	0.44 (S+V)	1.17 (S+V)	7.76 (S+V)			

B: η τιμή της συγκέντρωσης αναφέρεται στην επεξεργασία με UF και μπετονίτη

V: η τιμή της συγκέντρωσης αναφέρεται στην επεξεργασία με UF και βερμικουλίτη

S+V: η τιμή της συγκέντρωσης αναφέρεται στην επεξεργασία με UF, ενεργό ιλύ και βερμικουλίτη.

Όρια της US EPA (2005) για την απόρριψη των επεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (μέγιστο ημερήσιο): Ni: 2.38 mg/l, Zn: 1.48 mg/l, Cu: 2.07 mg/l, Pb: 0.43 mg/l.

Η απόδοση των συστημάτων για την απομάκρυνση του χρώματος εξαρτάται από τη φύση των ουσιών (πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία) στις οποίες οφείλεται η παρουσία του χρώματος στα υγρά απόβλητα. Συγκεκριμένα, σημαντικό παράγοντα αποτελεί εάν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε διαλυτή ή σωματιδιακή μορφή στα υγρά απόβλητα και ο βαθμός προσρόφησής τους στα ορυκτά. Όταν το χρώμα οφείλεται σε μεγαλομοριακές οργανικές ουσίες, τότε η απομάκρυνση του είναι μεγαλύτερη καθώς οι ουσίες αυτές κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης του χρώματος, καθώς ο αριθμός των αρνητικά φορτισμένων θέσεων προσρόφησης των ορυκτών αυξάνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (Low et al. 2011).

Για την απομάκρυνση του COD, ισχύουν τα παρακάτω:

- Υπερδιήθηση: 21 – 92%
- Υπερδιήθηση και βερμικουλίτης: 30 – 94%
- Υπερδιήθηση και μπετονίτης: 34 – 99%
- Υπερδιήθηση και ζεόλιθος: 65%
- Υπερδιήθηση και ενεργός ιλύς: 21 – 98%
- Υπερδιήθηση, ενεργός ιλύς και βερμικουλίτης: 23 – 95%

7.11 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας X.1

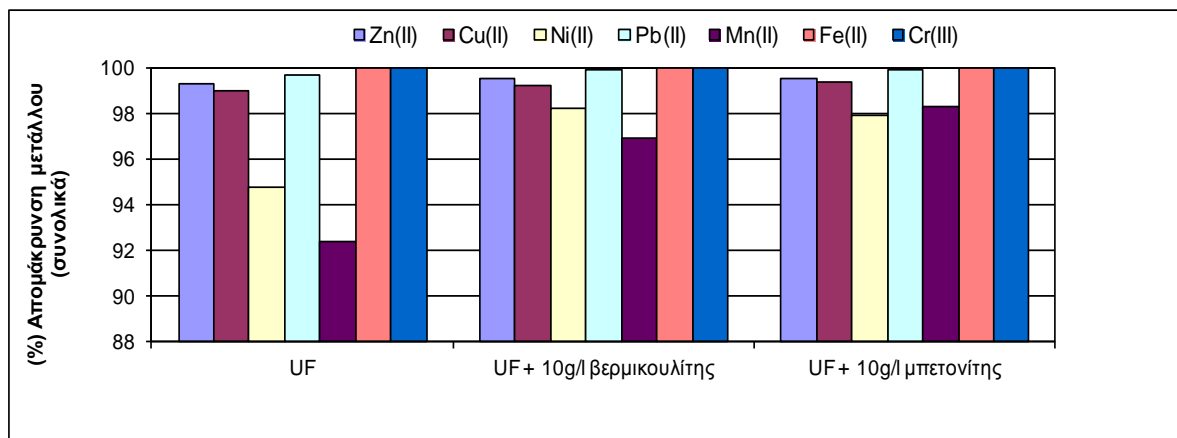
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, C=50ppm), λόγω προσθήκης βερμικουλίτη (10g/l) και μπετονίτη (10g/l) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας X.1 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης με βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του σιδήρου (Fe) και του μαγγανίου (Mn), αφού το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτά τα μέταλλα σε συγκεντρώσεις των οποίων οι απομακρύνσεις θα μπορούσαν να ανιχνευθούν.

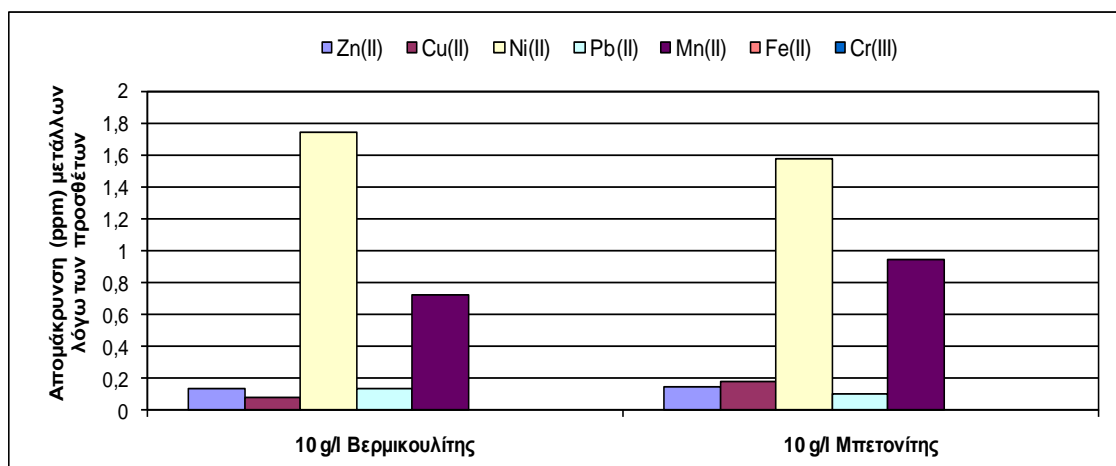
7.11.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.48 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II)) από το διήθημα του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του X.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 2) και iii) 10 g/l μπετονίτη (Σύστημα 3).

Στο Σχήμα 7.49 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10g/l μπετονίτη.



Σχήμα 7.48: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου X.1.



Σχήμα 7.49: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του X.1 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.

Στο Σχήμα 7.48 παρατηρείται ότι παρόλο που το σύστημα UF επιτυγχάνει υψηλές απομακρύνσεις, η προσθήκη προσθέτων ουσιών στο υγρό απόβλητο συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων. Σε όλα τα εφαρμοζόμενα συστήματα οι απομακρύνσεις είναι πάνω από 92%, για όλα τα μέταλλα. Υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα Cr και Fe, καθώς και ο Pb. Σε χαμηλότερα, συγκριτικά, επίπεδα κυμαίνονται οι απομακρύνσεις του Mn.

Από το Σχήμα 7.49 εξάγεται ότι η προσθήκη του βερμικουλίτη ευνοεί περισσότερο το νικέλιο και ελαφρώς το μόλυβδο, ενώ η προσθήκη μπετονίτη, το μαγγάνιο και το χαλκό.

Πίνακας 7.32: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (απουσία προσθέτων) (%)	UF + 10 g/l βερμικουλίτης (%)	UF + 10 g/l μπετονίτης (%)
Cu	99.03	99.21	99.40
Zn	99.28	99.56	99.57
Ni	94.77	98.26	97.92
Pb	99.69	>99.9	99.91
Cr	>99.9	>99.9	>99.9
Fe	>99.9	>99.9	>99.9
Mn	92.38	96.94	98.34

Στον Πίνακα 7.33 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου X.1, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – μπετονίτη ή βερμικουλίτη, ανάλογα με το που εμφανίστηκαν οι μικρότερες.

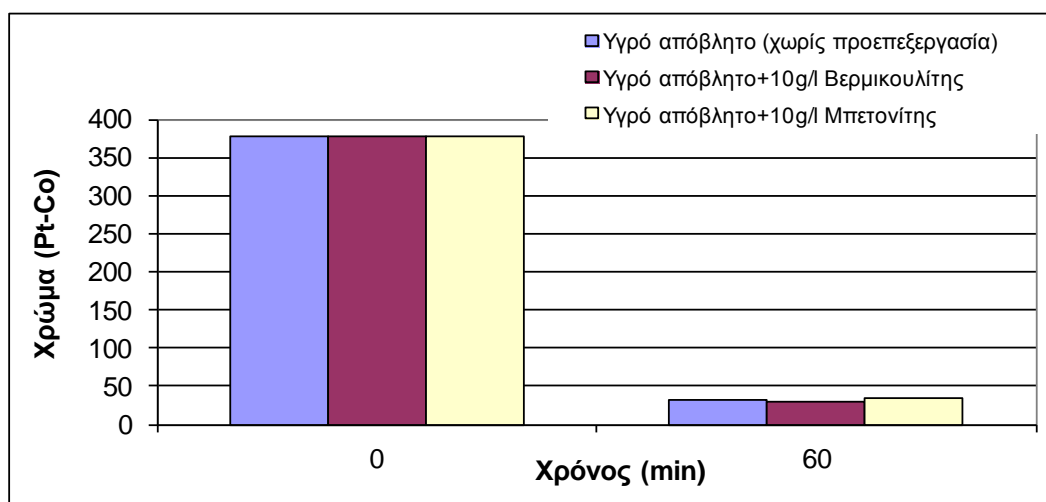
Πίνακας 7.33: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του X.1.

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	0.22 (μπετον.)
Cu	50.00	0.30 (μπετον.)
Ni	50.00	0.87 (βερμικ.)
Pb	50.00	0.02 (βερμικ.)
Cr	50.00	n.d.
Fe	17.7	n.d.
Mn	15.8	0.26 (μπετον.)

7.11.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του X.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.50 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του X.1, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Τα δείγματα πριν την διήθηση και τα διηθήματα συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των τριών βημάτων της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.50 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη και μπετονίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτη (10g/l) και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτη (10g/l).



Σχήμα 7.50: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο X.1 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.

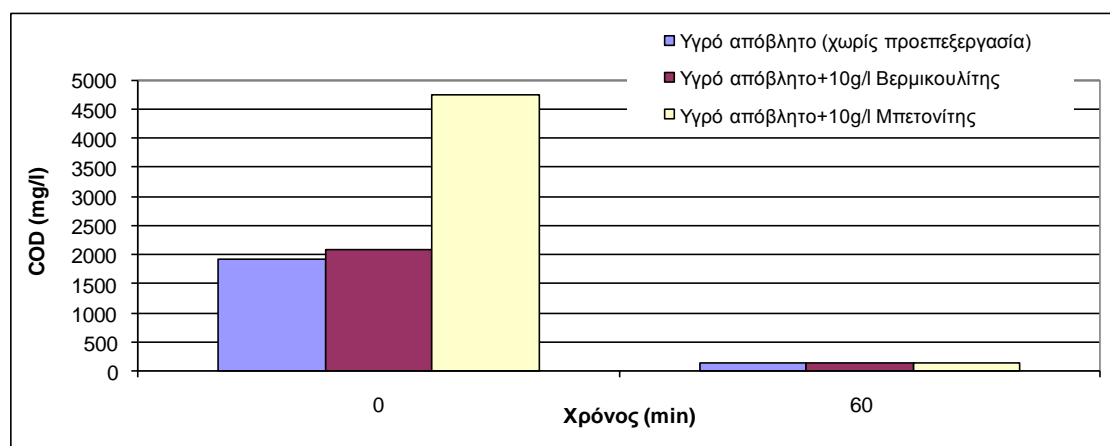
Με βάση το Σχήμα 7.50 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην μείωση του χρώματος, στο υγρό απόβλητο X.1 στο 92%. Ωστόσο, η προσθήκη (α) βερμικουλίτη και (β) μπετονίτη, στα υγρά απόβλητα

του X.1 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών συνέβαλλαν στη μείωση του χρώματος, του διηθήματος κατά 92% και 90% αντίστοιχα

7.11.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του X.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.51 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, από τα υγρά απόβλητα του X.1, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.51 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



Σχήμα 7.51: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του X.1

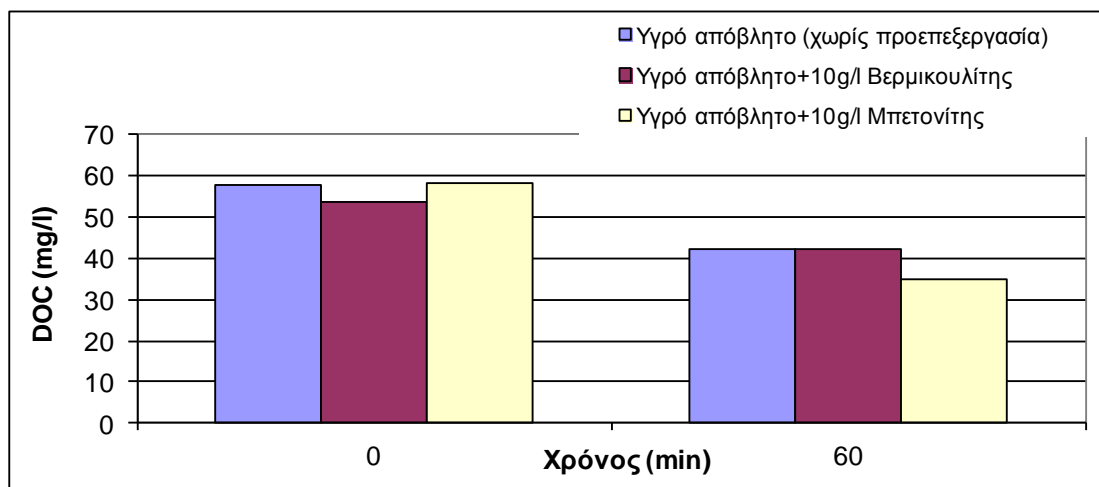
Στο Σχήμα 7.51 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται δραστικά. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 92.9%. Η προσθήκη α) βερμικουλίτη και β) μπετονίτη, στα υγρά απόβλητα του X.1 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 93.5% και 93.3% αντίστοιχα. Με τον μπετονίτη παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του COD, από αυτήν του βερμικουλίτη.

7.11.4 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC

Στόχος αυτής της υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους DOC από τα υγρά απόβλητα του X.1 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.52 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC από τα υγρά απόβλητα του X.1 λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.52 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό

πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



Σχήμα 7.52: Ποσοστιαία μείωση του DOC στο υγρό αποβλήτου του X.1.

Τελικά, η χρήση αποκλειστικά και μόνο των μεμβρανών επιφέρει απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που φτάνει το 26.9%. Η προσθήκη του βερμικουλίτη και του μπετονίτη, έχει ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις 21.5% και 40.3% αντίστοιχα. Μεγαλύτερη απομάκρυνση επιφέρει ο μπετονίτης.

7.11.5 Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

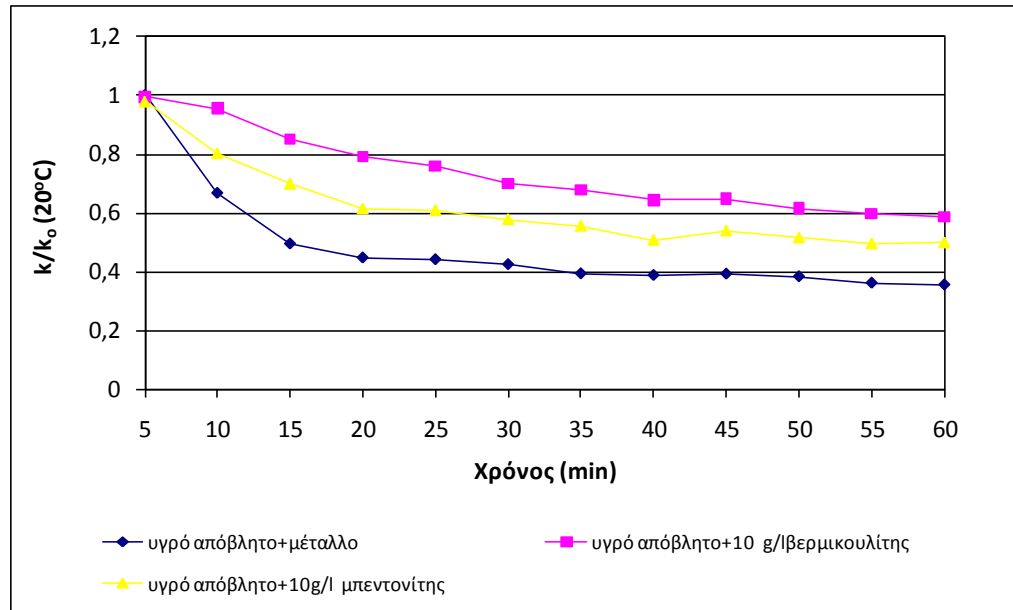
Στον Πίνακα 7.34 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη βερμικουλίτη (10 g/l) και με την προσθήκη μπετονίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του X.1.

Πίνακας 7.34: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του X.1 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση Διαπερατότητας
Χημική 1	1ο Σύστημα	UF	54.54
	2ο Σύστημα	UF + Βερμικουλίτης (10 g/l)	26.48
	3ο Σύστημα	UF +Μπετονίτης (10g/l)	38.44

Στο Σχήμα 7.53 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k₀) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των

μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.53 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του X.1.



Σχήμα 7.53: Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της X 1.

7.12 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων της βιομηχανίας X.2

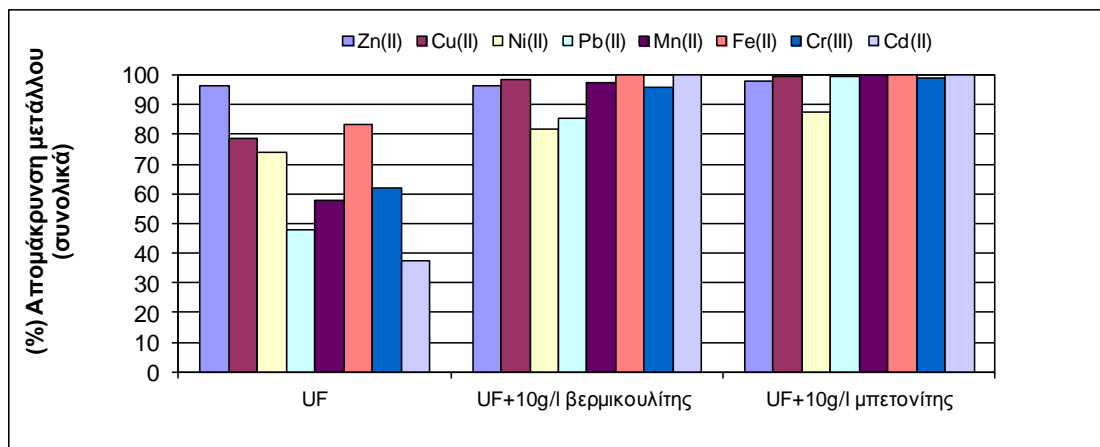
Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, C=50ppm), λόγω προσθήκης βερμικουλίτη (10g/l) και μπετονίτη (10g/l) στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας X.2 για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης αποκλειστικά, ii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης με βερμικουλίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής) και iii) εφαρμογή εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη (ως μέσο προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής).

Εκτός των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στο πολυστοιχειακό διάλυμα (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr) και των οποίων η απομάκρυνση εξετάζεται, θα αναλυθεί και η απομάκρυνση του σιδήρου (Fe) του μαγγανίου (Mn) και του καδμίου (Cd), αφού το συγκεκριμένο δείγμα περιείχε και αυτά τα μέταλλα σε συγκεντρώσεις των οποίων οι απομακρύνσεις θα μπορούσαν να ανιχνευθούν.

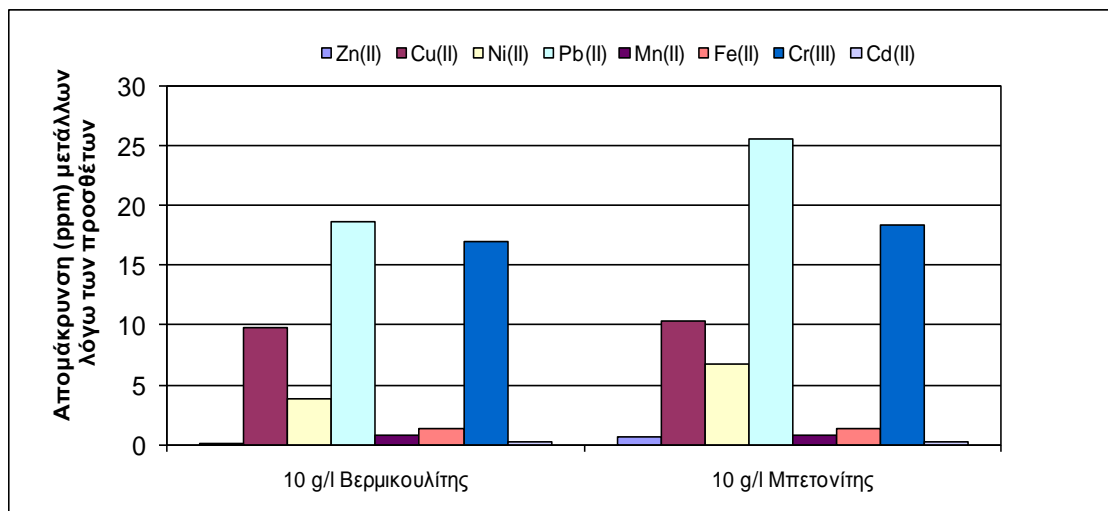
7.12.1 Απομάκρυνση ιόντων των βαρέων μετάλλων

Στο Σχήμα 7.54 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων (Zn(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II)) του υγρού βιομηχανικού αποβλήτου του X.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης i) απουσία προσθέτου (Σύστημα 1), ii) παρουσία 10 g/l βερμικουλίτη (Σύστημα 2) και iii) 10 g/l μπετονίτη (Σύστημα 3).

Στο Σχήμα 7.55 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των παραπάνω βαρέων μετάλλων, αποκλειστικά λόγω i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10g/l μπετονίτη.



Σχήμα 7.54: Ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που φαίνονται στο διάγραμμα, από το διήθημα του υγρού αποβλήτου X.2.



Σχήμα 7.55: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/l) που απομακρύνεται από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα του Χ.2 λόγω αποκλειστικά: i) της προσθήκης 10g/l βερμικουλίτη και ii) 10 g/l μπετονίτη.

Στο Σχήμα 7.54 παρατηρείται, ότι το σύστημα UF απομακρύνει τα μέταλλα σε ποσοστά, περίπου, μεγαλύτερα του 40%, με μεγαλύτερες απομακρύνσεις, αυτές του Zn (>95%) και Fe(>80%), και μικρότερη του Cd. Στα συστήματα των προσθέτων, οι απομακρύνσεις εκτινάσσονται πάνω από 80%, για όλα τα μέταλλα, με σχεδόν τέλεια απομάκρυνση (>99%), για Fe και Cd, στο σύστημα του βερμικουλίτη. Στο σύστημα που έχει προστεθεί μπετονίτης, όλα τα μέταλλα έχουν απομάκρυνση πάνω από 98% με εξαίρεση το νικέλιο (88%). Οι υψηλότερες απομακρύνσεις παρατηρούνται στο σύστημα του μπετονίτη.

Στο Σχήμα 7.55 διαφαίνεται, ότι η αποτελεσματικότητα του μπετονίτη στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη από αυτή του βερμικουλίτη. Το Mn, ο Fe και το Cd δεν φαίνεται να επηρεάζονται πολύ από την παρουσία των ορυκτών.

Πίνακας 7.35: Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα τρία εφαρμοζόμενα συστήματα

	UF (απουσία προσθέτων) (%)	UF + 10 g/l βερμικουλίτης (%)	UF + 10 g/l μπετονίτης (%)
Cu	78.67	98.28	99.25
Zn	96.45	96.51	97.69
Ni	73.77	81.53	87.29
Pb	48.03	85.31	99.30
Cr	61.93	95.91	98.72
Fe	83.45	99.97	>99.9
Mn	57.65	97.28	99.96
Cd	37.25	100.00	100.00

Από το Σχήμα 7.55 παρατηρείται ότι η προσθήκη μπετονίτη είναι αυτή που συνεισφέρει περισσότερο στην απομάκρυνση όλων των μετάλλων εκτός από το κάδμιο που η συνεισφορά των ορυκτών είναι η ίδια.

Στον Πίνακα 7.36 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου Χ.2, που επιτεύχθηκαν με εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – μπετονίτη ή βερμικουλίτη, ανάλογα με το που εμφανίστηκαν οι μικρότερες.

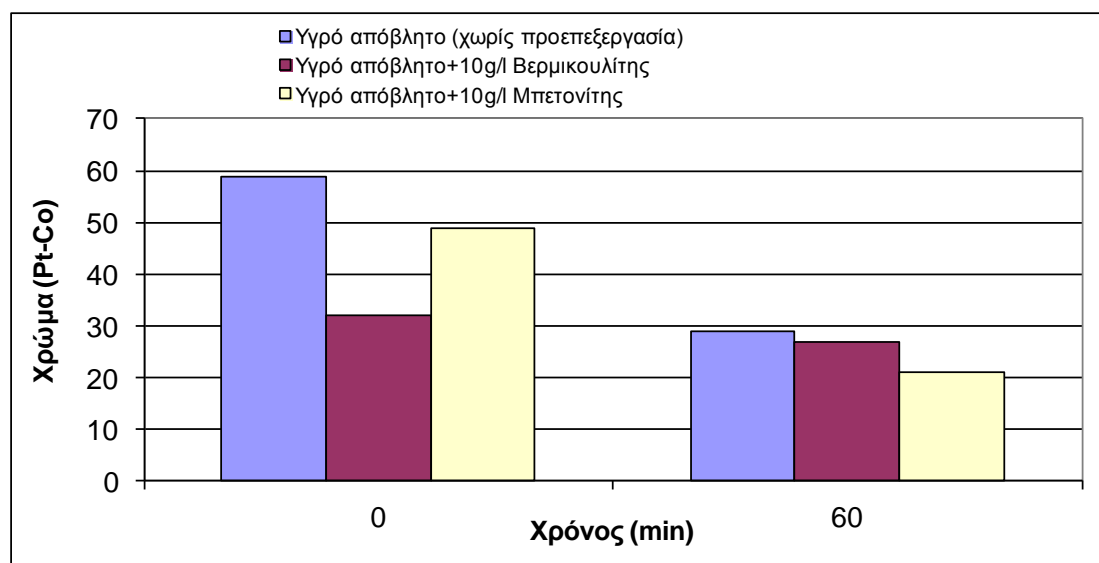
Πίνακας 7.36: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα του υγρού αποβλήτου του X.2.

Μέταλλο	Αρχική Συγκέντρωση μετάλλου στο υγρό απόβλητο (ppm)	Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα (ppm)
Zn	50.00	1.15 (μπετον.)
Cu	50.00	0.37 (μπετον.)
Ni	50.00	6.36 (μπετον.)
Pb	50.00	0.35 (μπετον.)
Cr	50.00	0.64 (μπετον.)
Fe	8.1	n.d. (μπετον.)
Mn	1.9	n.d. (μπετον.)
Cd	0.3	n.d. (μπετον.)

7.12.2 Απομάκρυνση Χρώματος

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του X.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.56 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του X.2, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Τα δείγματα πριν την διήθηση και τα διηθήματα συλλέχθηκαν κατά την εφαρμογή των τριών βημάτων της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7.56 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: i) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη και μπετονίτη (τυφλό πείραμα), ii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και iii) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



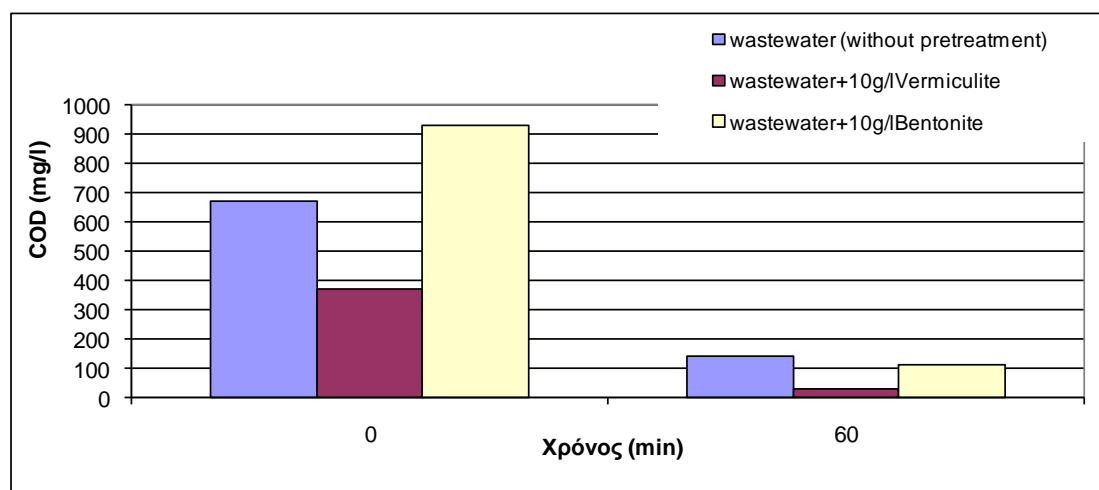
Σχήμα 7.56: Τιμές χρώματος στο υγρό απόβλητο X.2 λόγω της εφαρμογής i) αποκλειστικά μεμβρανών υπερδιήθησης, ii) μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη iii) μεμβρανών υπερδιήθησης και μπετονίτη.

Με βάση το Σχήμα 7.56 παρατηρείται ότι η εφαρμογή αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης συντέλεσε στην μείωση του χρώματος, στο υγρό απόβλητο X.2 στο 51%. Ωστόσο, η προσθήκη (α) βερμικουλίτη και (β) μπετονίτη, στα υγρά απόβλητα του X.2 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών συνέβαλλαν στη μείωση του χρώματος, του διηθήματος κατά 16% και 57% αντίστοιχα. Η αύξηση του χρώματος με την προσθήκη του ορυκτού, οφείλεται στη πολύ μικρή τιμή χρώματος που ανιχνεύεται κατά την είσοδο του συστήματος.

7.12.3 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους COD

Στόχος της παρούσας υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD από τα υγρά απόβλητα του X.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.57 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, από τα υγρά απόβλητα του X.2, λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.57 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



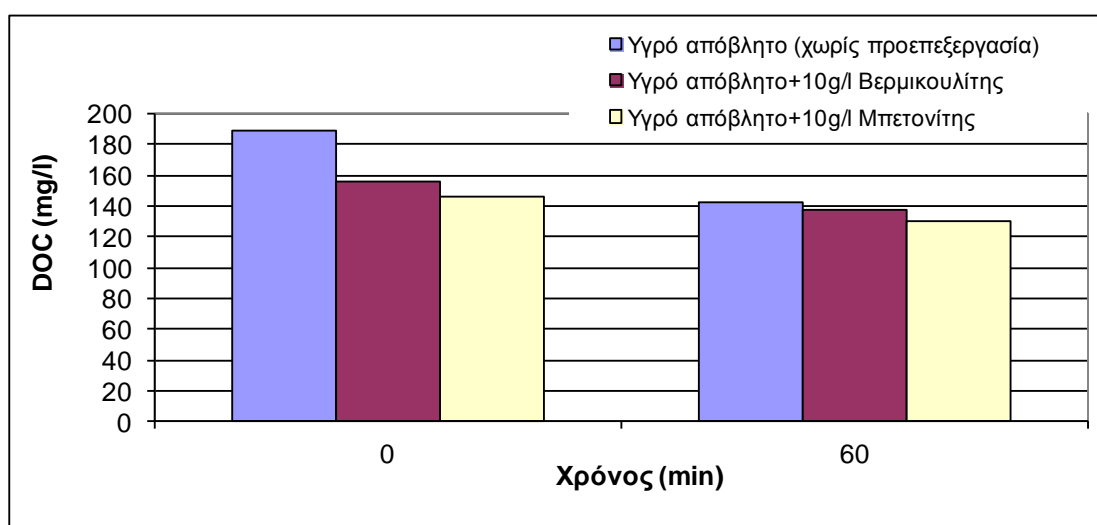
Σχήμα 7.57: Ποσοστιαία μείωση του COD στο υγρό αποβλήτου του X.2

Στο Σχήμα 7.57 παρατηρείται ότι τόσο με τη διήθηση του υγρού αποβλήτου διαμέσου αποκλειστικά των μεμβρανών υπερδιήθησης, όσο και με τη χρήση προσθέτων, το COD μειώνεται δραστικά. Από τα πειραματικά δεδομένα, η απομάκρυνση που προκύπτει μόνο λόγω των μεμβρανών (χωρίς πρόσθετο) είναι 79.4%. Η προσθήκη α) βερμικουλίτη και β) μπετονίτη, στα υγρά απόβλητα του X.2 και η διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης συνέβαλλαν σε ποσοστιαία μείωση του COD ίση με 91.6% και 87.7% αντίστοιχα. Με τον μπετονίτη παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του COD, από αυτήν του βερμικουλίτη.

7.12.4 Μείωση οργανικού φορτίου σε όρους DOC

Στόχος αυτής της υποενότητας είναι η διερεύνηση της μείωσης του οργανικού φορτίου σε όρους DOC από τα υγρά απόβλητα του Χ.2 με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχήμα 7.58 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC από τα υγρά απόβλητα του Χ.2 λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και προσθέτων ουσιών. Στο Σχήμα 7.58 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του DOC, λόγω της διήθησης διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος: α) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου χωρίς προσθήκη βερμικουλίτη ή μπετονίτη (τυφλό πείραμα), β) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί βερμικουλίτης (10g/l) και γ) υγρού βιομηχανικού αποβλήτου στο οποίο έχει προστεθεί μπετονίτης (10g/l).



Σχήμα 7.58: Ποσοστιαία μείωση του DOC στο υγρό απόβλητο του Χ.2.

Τελικά, η χρήση αποκλειστικά και μόνο των μεμβρανών επιφέρει απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που φτάνει το 24.6%. Η προσθήκη του βερμικουλίτη και του μπετονίτη, έχει ως αποτέλεσμα απομακρύνσεις 11.4% και 10.9% αντίστοιχα. Μεγαλύτερη απομάκρυνση επιφέρει ο βερμικουλίτης.

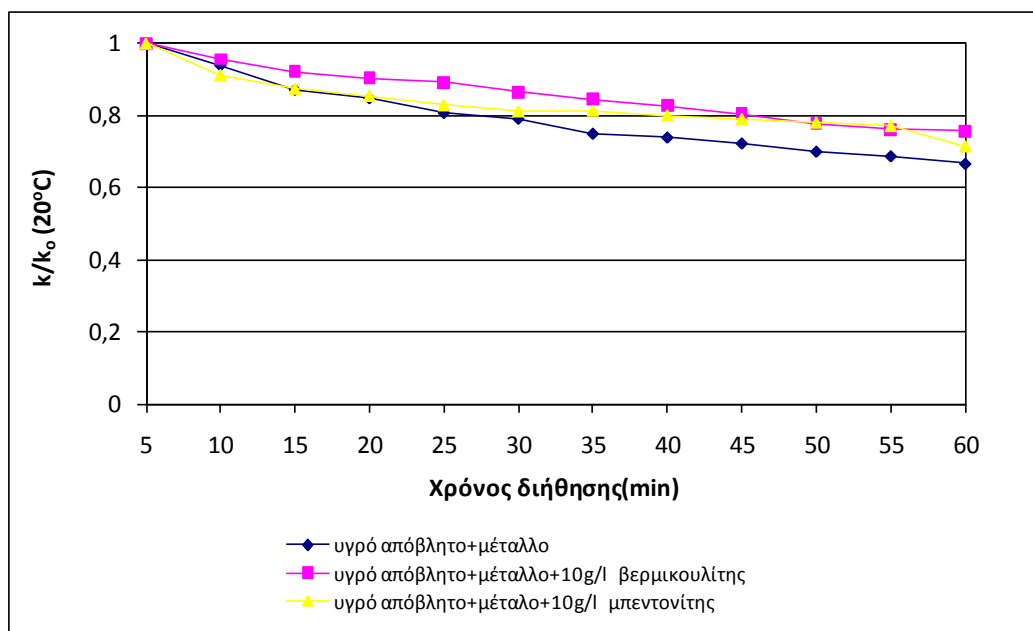
7.12.5 Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη και μπετονίτη στην έμφραξη των μεμβρανών

Στον Πίνακα 7.37 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του βιομηχανικού αποβλήτου (για 1hr), απουσία προσθέτου, με την προσθήκη βερμικουλίτη (10 g/l) και με την προσθήκη μπετονίτη (10 g/l) όπως προέκυψαν από τα πειράματα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του X.2.

Πίνακας 7.37: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης του υγρού αποβλήτου του X.2 για 1hr.

Σύστημα Επεξεργασίας			% Μείωση διαπερατότητας
Χημική 2	1ο Σύστημα	UF	19.74
	2ο Σύστημα	UF + Βερμικουλίτης (10 g/l)	13.78
	3ο Σύστημα	UF +Μπετονίτης (10g/l)	17.07

Στο Σχήμα 7.59 δίνεται η καμπύλη πτώσης της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (k_0) και διορθωμένη στους 20° C. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.59 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του X.2.



Σχήμα 7.59: Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k_0), για το πείραμα διήθησης των υγρών αποβλήτων της X.2.

7.12.6 Χημικές βιομηχανίες: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι απομακρύνσεις των μετάλλων που επιτεύχθηκαν παρουσιάζονται συνολικά στον παρακάτω πίνακα. Το σύστημα που εφαρμόστηκε για κάθε ομάδα αποβλήτων φαίνεται στην επικεφαλίδα στον πίνακα.

Πίνακας 7.38: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες για τα εφαρμοζόμενα συστήματα.

X	pH	Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων (%) UF, UF+V, UF+B				
		Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
X1	6.75	>99	>99	>99	95/98/98	>99
X2	5.18	48/86/99	79/98/99	96/97/98	74/82/87	62/96/99

Πίνακας 7.39: Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής των Pb, Cu, Zn και Ni, για τις μεταλλουργικές βιομηχανίες.

X	Ελάχιστες συγκεντρώσεις εκροής (mg/l)				
	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
X 1	0.02 (V)	0.30 (B)	0.22 (B)	0.87 (V)	n.d.
X 2	0.35 (B)	0.37 (B)	1.15 (B)	6.36 (V)	0.64 (B)

B: η τιμή της συγκέντρωσης αναφέρεται στην επεξεργασία με UF και μπετονίτη

V: η τιμή της συγκέντρωσης αναφέρεται στην επεξεργασία με UF και βερμικουλίτη

S+V: η τιμή της συγκέντρωσης αναφέρεται στην επεξεργασία με UF, ενεργό ιλύ και βερμικουλίτη.

Όρια της US EPA (2005) για την απόρριψη των επεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (μέγιστο ημερήσιο): Ni: 2.38 mg/l, Zn: 1.48 mg/l, Cu: 2.07 mg/l, Pb: 0.43 mg/l.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο : Συμπεράσματα

8.1 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Η χρήση, αποκλειστικά, των μεμβρανών υπερδιήθησης εξετάστηκε ως μία άμεση τεχνική διήθησης για την προ-επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων ήταν διαφορετική ακόμα και για απόβλητα του ίδιου βιομηχανικού τομέα, καθώς εξαρτάται από τα αρχικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου που επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μεμβράνες υπερδιήθησης κυμαινόταν από 35% - 97% για μεταλλουργικά απόβλητα, από 34% - 95% για υφαντουργικά απόβλητα και από 96% - 99% για απόβλητα χημικής βιομηχανίας. Η απομάκρυνση του μολύβδου που επιτεύχθηκε, με τη χρήση των μεμβρανών, κυμάνθηκε από 59% - 90%, 95% - 99% και 48% - 99.7% για απόβλητα μεταλλουργικών, υφαντουργικών και χημικών βιομηχανιών αντίστοιχα.

Η αποκλειστική χρήση των μεμβρανών για την Μ.1 είχε ως αποτέλεσμα σημαντικές απομακρύνσεις μετάλλων (73% - 97%), λόγω της αυξημένης χημικής καθίζησης (αλκαλικό περιβάλλον). Στην Μ.2 παρά το χαμηλό pH, η απομάκρυνση των μετάλλων ήταν συγκρίσιμη με αυτή της Μ.1. Αυτό αποδίδεται στις υψηλές συγκεντρώσεις των TSS και COD, του οργανικού αζώτου, των Cl⁻ και PO₄-P. Τα χλωριόντα και τα φωσφορικά ανιόντα σχημάτισαν αδιάλυτα άλατα με κάποια μέταλλα. Λόγω της παρουσίας πολλών βαρέων μετάλλων είναι στο απόβλητο, δεν είναι δυνατόν να καθοριστεί ποια μεταλλικά ιόντα είναι πρωτίστως υπεύθυνα για τη δημιουργία των συμπλόκων. Επομένως το pH δεν είναι πάντα η ρυθμιστική παράμετρος, όπου χαμηλές τιμές pH (<3), πάντα καταλήγουν σε χαμηλές απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων. Η Μ.3 έχοντας χαμηλή τιμή pH, και σε συνδυασμό με χαμηλό οργανικό φορτίο και συγκεντρώσεις ανιόντων, καταλήγει σε περιορισμένες απομακρύνσεις μετάλλων όταν εφαρμόζεται το σύστημα των μεμβρανών υπερδιήθησης. Οι υψηλές απομακρύνσεις των Pb, Cd και Zn, που επιτεύχθηκαν για το δείγμα Μ.4, με την εφαρμογή των μεμβρανών, αποδίδονται, πιθανών, στις υψηλές συγκεντρώσεις των SO₄²⁻, Cl⁻, COD και οργανικού αζώτου. Επίσης, η παρουσία οργανικών ουσιών στο απόβλητο ευνοεί τη συμπλοκοποίηση με μεταλλικά ιόντα (Malandrino et al. 2006; Abollino et al. 2003). Στις Μ.5 και Μ.6, οι σχετικά χαμηλές απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων αιτιολογούνται από τον υπερβολικά όξινο χαρακτήρα των αποβλήτων τους. Η σημαντικά υψηλότερη απομάκρυνση του Pb για τη Μ.6, συγκρινόμενη με την Μ.5 μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή συγκέντρωση θεικών αλάτων. Τα θειικά άλατα σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα που παρακρατήθηκαν από τις μεμβράνες υπερδιήθησης.

Η απευθείας υπερδιήθηση των αποβλήτων της Χ.1 έχει ως αποτέλεσμα πολύ υψηλές απομακρύνσεις για όλα τα μέταλλα (>94%), χάρη στην εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε TSS, που ευνόησε την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στα στερεά και λόγω του σχεδόν ουδέτερου της pH. Η υπερδιήθηση των αποβλήτων της Χ.2 προκάλεσε χαμηλότερη απομάκρυνση μετάλλων από την Χ.1, λόγω των χαμηλότερων pH και TSS, της πρώτης. Η Β.Φ.1 χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις σε αμμωνία, θειικά και ανόργανο άνθρακα, χλωριόντα και DOC (Πίνακας 1) και έτσι περιορίστηκε η απομάκρυνση των Ni και Zn, ενώ τα Cu και Pb απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά λόγω της κατακρίμνησης και του σχηματισμού συμπλόκων. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα υγρά απόβλητα της

B.Φ.2, λόγω των σχετικά υψηλών θεικών και του pH. Ο αλκαλικός χαρακτήρας του B.Φ.3, έφερε ως αποτέλεσμα πολύ υψηλές απομακρύνσεις για όλα τα μέταλλα (>95%), ενώ η συγκέντρωση των θεικών ευνόησε την καταβύθιση του μολύβδου. Η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων, εφαρμόζοντας το σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης, ποικίλλει, ακόμα και για δείγματα αποβλήτων από τον ίδιο βιομηχανικό τομέα, ανάλογα με τα αρχικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Για παράδειγμα, όσον αφορά την απομάκρυνση των μετάλλων από την M.2, η σειρά είναι $Zn > Cu > Cr > Pb > Ni$, ενώ για την M.3 η ακολουθία έγινε $Cu > Pb > Ni > Zn$. Αυτά τα δείγματα των αποβλήτων χαρακτηρίζονται από όξινο pH, αλλά διαφορετικά COD, DOC, TSS και διαφορετικές συγκεντρώσεις οργανικού αζώτου. Οι χαμηλές απομακρύνσεις των μετάλλων, οφείλονται, ακόμα, στον ανταγωνισμό των ιόντων, μεταξύ των διαφόρων μετάλλων που περιέχονται στα απόβλητα, για το σχηματισμό αδιάλυτων συμπλόκων και αλάτων, αλλά και στην προσρόφηση στα κολλοειδή σωματίδια και τα αιωρούμενα στερεά των αποβλήτων. Χαρακτηριστικά που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση των μετάλλων είναι το pH, το οργανικό φορτίο, η παρουσία ανιόντων, τα θειικά, τα χλωριόντα, τα TSS και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η χαμηλή απομάκρυνση συγκεκριμένων μετάλλων συνοδεύεται από υψηλές απομακρύνσεις άλλων μετάλλων. Η διαλυτότητα των μετάλλων καθορίζει τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων που θα διαπεράσουν τις μεμβράνες. Είναι σημαντικό να αναφερθεί και η σημασία της παρουσίας ορισμένων ανιόντων, στα υγρά απόβλητα, που συντελούν στο σχηματισμό αδιάλυτων ουσιών στα μέταλλα. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης κατακρατούν τα μέταλλα που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή.

Το pH επηρεάζει ισχυρά την απομάκρυνση των μετάλλων, αφού λόγω του αλκαλικού περιβάλλοντος λαμβάνει χώρα καθίζηση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα, την αυξημένη κατακράτηση των μετάλλων από τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Σε πολύ όξινο περιβάλλον, η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων είναι χαμηλή λόγω της υψηλής διαλυτότητας των μετάλλων και λόγω της παρουσίας πρωτονίων που ανταγωνίζονται με τα μεταλλικά ιόντα για τις διαθέσιμες προσροφητικές (όσον αφορά τα ορυκτά) ή βιοροφητικές (όσον αφορά την ενεργό ιλύ) περιοχές. Το μέγεθος της διαλυτότητας των μετάλλων υπαγόρευσε κατά πόσο τα μεταλλικά ιόντα θα διεισδύσουν τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων, αλλά και το μοριακό τους βάρος, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο βαθμό συμπλοκοποίησης.

Εκτός από την απ' ευθείας υπερδιήθηση, τα δείγματα των αποβλήτων M.1 - M.3 και X.1, X.2 επεξεργάστηκαν, επίσης, χρησιμοποιώντας το συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης και ορυκτού. Η προσθήκη 10 g/l ορυκτού ενίσχυσε την απομάκρυνση των μετάλλων, λόγω της προσρόφησης του μετάλλου στα ορυκτά. Για παράδειγμα, η προσθήκη 10 g/l μπετονίτη στο M.2 αύξησε την απομάκρυνση του Pb από 59% σε 89% και του Cr από 78% σε 93%. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η πλειονότητα των μεταλλικών ιόντων απομακρύνεται με την υπερδιήθηση, δεικνύοντας ότι τα αρχικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αδιάλυτων μεταλλικών ενώσεων. Ωστόσο, αυτό εξαρτάται και από το είδος του μετάλλου.

Ενώ η εφαρμογή του συστήματος UF απομακρύνει σημαντική συγκέντρωση μετάλλων, η εφαρμογή των ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσής τους, στην εκροή. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, για παράδειγμα, της M1 και X1 με το σύστημα UF-μπετονίτη και UF-βερμικουλίτη οδηγεί σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, κάτω από τα όρια της EPA (2005). Σε άλλες περιπτώσεις απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία, όπως η ρύθμιση του pH.

Σημαντική κρίνεται και η απομάκρυνση μετάλλων που επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενεργού υλός στο σύστημα, για τα απόβλητα των βιομηχανιών ΒΦ1 – ΒΦ3 και Μ4 – Μ6. Όπως φαίνεται από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, η προσθήκη ενεργού υλός βελτίωσε την απομάκρυνση των μετάλλων, μέσω προσρόφησης των μετάλλων στις βιοκροκίδες της ενεργού υλός.

Η συνδυασμένη εφαρμογή ορυκτών, ενεργού υλός και UF κρίνεται το σύστημα με την μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλων, λόγω συνεργείας των διεργασιών. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η επεξεργασία των αποβλήτων της βιομηχανίας ΒΦ3, όπου η εφαρμογή του συστήματος UF – ενεργός υλός – βερμικουλίτης, οδηγεί σε παραγωγή εκροής με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (<7.9), παρά την υψηλή αρχική συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτά (200 ppm για κάθε μέταλλο). Στο συνδυασμένο σύστημα UF – ενεργού υλός – ορυκτού πρώτα πραγματοποιείται η προσθήκη υλός και η ολοκλήρωση της προσρόφησης των μετάλλων και κατόπιν γίνεται η προσθήκη ορυκτών.

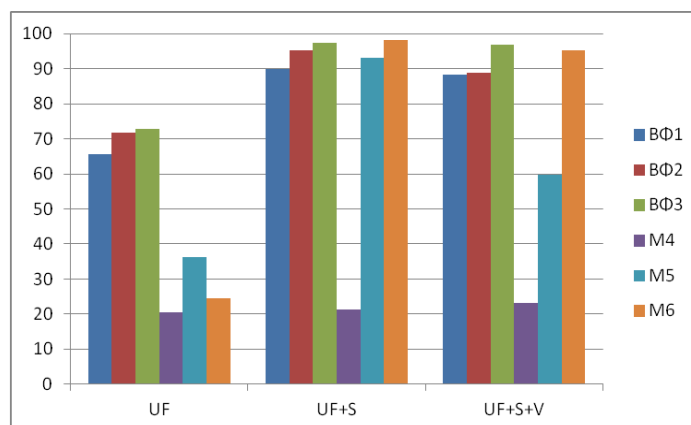
Τα ορυκτά και η βιομάζα που απομένουν μετά τη διαδικασία επεξεργασίας περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Αυτό είναι ένα μειονέκτημα που μπορεί να περιορίσει την πλήρους κλίμακας εφαρμογή αυτού του υποβοηθούμενου από ορυκτά, συστήματος υπερδιήθησης, για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα βιομηχανικά απόβλητα. Η ανακύκλωση των ροφητικών ουσιών είναι αναγκαία για να γίνει η διεργασία της ρόφησης οικονομικά πιο βιώσιμη. Η αναγέννηση των ροφητικών ουσιών θα επιτρέψει την ανάκτηση των μετάλλων και την επαναχρησιμοποίηση των ροφητικών ουσιών για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα.

8.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης και χρώματος

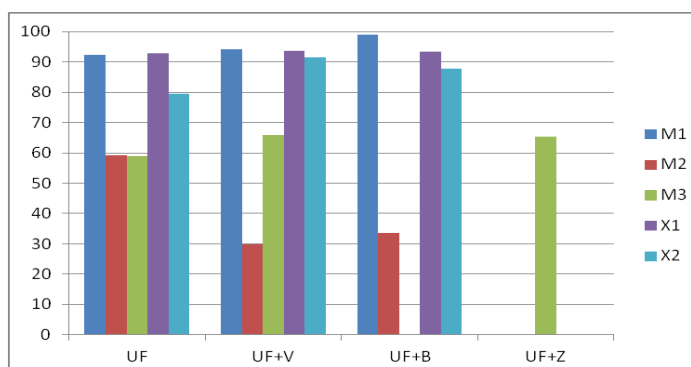
Η υπερδιήθηση είχε ως αποτέλεσμα, η απομάκρυνση του COD να κυμαίνεται από 21% - 93%, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Μεγάλη ελάττωση του COD παρατηρήθηκε σε δείγματα αποβλήτων, όπου η περισσότερη οργανική ύλη ήταν σε σωματιδιακή μορφή (π.χ. X.1), ενώ χαμηλότερες μειώσεις COD παρατηρήθηκαν σε δείγματα που χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση διαλυτού οργανικού φορτίου (π.χ. Μ.4), καθώς η τελευταία μπορεί να διεισδύει από τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Η επεξεργασία με υπερδιήθηση συντέλεσε σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του COD για απόβλητα από χημικές και υφαντουργικές βιομηχανίες, παρά για μεταλλουργικά απόβλητα. Στην παρούσα έρευνα, βρέθηκε ότι τα ορυκτά συνέβαλαν στην απομάκρυνση των οργανικών, καθώς η μείωση του COD κυμάνθηκε από 59% - 96% για τον βερμικουλίτη, από 87% - 93% για τον μπετονίτη και 65.4% για το ζεόλιθο. Σε πολλές περιπτώσεις, οι εξεταζόμενες διεργασίες επεξεργασίας δεν ήταν επαρκείς για την αποτελεσματική απομάκρυνση της οργανικής ύλης, και έτσι μπορούν να εφαρμοστούν μόνο, ως ένα στάδιο προ-επεξεργασίας.

Τα εξεταζόμενα συστήματα ερευνήθηκαν επίσης, και αναφορικά με την απομάκρυνση του χρώματος. Η υπερδιήθηση είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του χρώματος να κυμαίνεται από 11% - 57% για τις μεταλλουργικές, από 51% - 92% για τις χημικές βιομηχανίες και από 37% - 46% για τα βαφεία – φινιριστήρια. Αυτό δείχνει ότι σημαντικό μέρος του χρώματος προέρχεται από τις κolloειδείς ουσίες μεγέθους 0.45 – 0.04 μm. Η προσθήκη ορυκτών απέβη σε υψηλότερες απομακρύνσεις χρώματος φτάνοντας έως 85% (M2) για τις μεταλλουργικές και έως

90% (X1) για τις χημικές βιομηχανίες. Η διακύμανση στην απομάκρυνση του χρώματος στα υφαντουργικά απόβλητα, αποδόθηκε κυρίως στο διαφορετικό τύπο βαφών που περιέχονταν στα δείγματα των υφαντουργικών αποβλήτων. Ορισμένοι τύποι βαφών, όπως οργανικές βαφές μεγάλου μοριακού βάρους και χρώματα προστύψεως είναι πιο εύκολο να απομακρυνθούν, από βαφές διασποράς και χρώματα αναγωγής.



Σχήμα 8.1: Μείωση COD για τα συστήματα UF, UF – ενεργός ιλύς (S) και UF – ενεργός ιλύς – βερμικουλίτης (S+V)

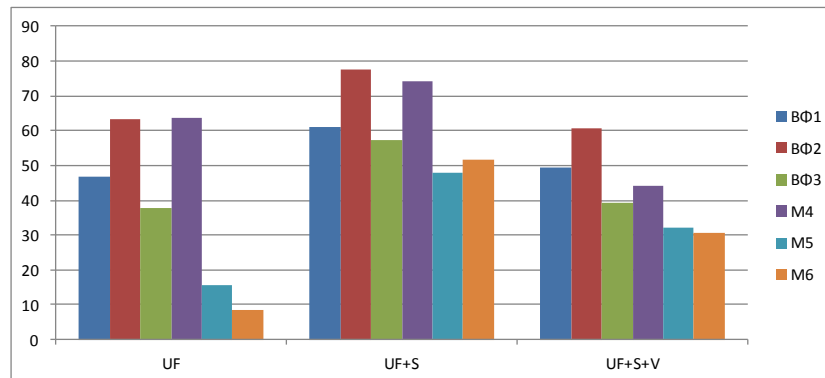


Σχήμα 8.2: Μείωση COD για τα συστήματα UF, UF - βερμικουλίτης (V), UF – μετεονίτης (B), και UF – ζεόλιθος (Z).

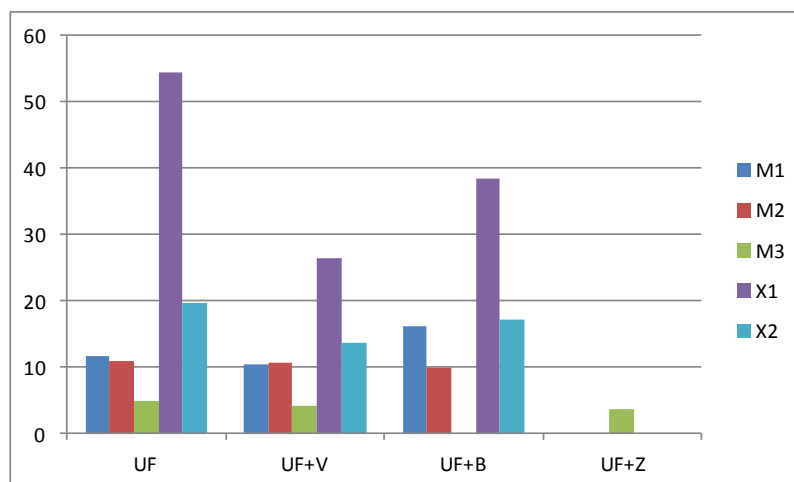
8.3 Έμφραξη μεμβρανών

Η έμφραξη των μεμβρανών υπερδιήθησης εκτιμάται μέσω του υπολογισμού της μείωσης, της διαπερατότητας με το χρόνο, στο 60-λεπτο πείραμα διήθησης. Αυτό το χρονικό διάστημα θεωρείται αρκετό για να υπολογιστεί η έμφραξη των μεμβρανών και για να συγκριθεί ευθέως η συμπεριφορά των μεμβρανών, για τη διήθηση διαφορετικών τύπων βιομηχανικών αποβλήτων. Μεγαλύτερα, χρονικά, πειράματα διήθησης (π.χ. 2- 3 ώρες) δεν θα άλλαζαν σημαντικά τα παραλαμβανόμενα αποτελέσματα, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις που παρατηρήθηκαν, μετά τα 20 - 30 λεπτά, ο ρυθμός της μείωσης, της διαπερατότητας, των μεμβρανών είναι σχετικά σταθερός. Το ποσοστό της έμφραξης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Η απευθείας υπερδιήθηση του αποβλήτου από μεταλλουργικές

βιομηχανίες είχε ως αποτέλεσμα, η μείωση της διαπερατότητας να κυμαίνεται από 5% - 16%, με εξαίρεση την Μ.4, όπου η μείωση ήταν 64%, λόγω της πολύ μεγάλης περιεκτικότητας σε οργανικό φορτίο ($COD > 50000 \text{ mg/l}$), που και επιτάχυνε την έμφραξη. Η πλειονότητα της οργανικής ύλης, της Μ.4, ήταν σε διαλυτή μορφή και διείσδυσε μέσω των μεμβρανών, ενώ η συγκέντρωση των TSS ήταν χαμηλή. Επομένως, η έμφραξη λόγω των οργανικών υλών που παρατηρήθηκε είναι πιο πιθανό να συμβαίνει στο εσωτερικό των μεμβρανών (δηλαδή απόφραξη πόρων) αλλά και από κολλοειδή σωματίδια στην επιφάνειά τους. Στις χημικές βιομηχανίες, το K_{drop} είναι 20% και 55%. Στην Χ.1, το K_{drop} ήταν 55%, λόγω των εξαιρετικά υψηλών TSS που παρακάλυαν τη διήθηση ($TSS > 40 \text{ g/l}$). Στα δείγματα των υφαντουργικών αποβλήτων, υπήρξε σημαντική έμφραξη (38% - 53%), λόγω των πολύ υψηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, που αύξησαν την ανόργανη έμφραξη. Η προσθήκη ορυκτών – αποκλειστικά ή σε συνδυασμό με ενεργό ιλύ – περιορίζει την έμφραξη των μεμβρανών. Όσον αφορά το σύστημα ενεργού ιλύος – ορυκτού, στις περισσότερες των περιπτώσεων, η έμφραξη μειώνεται και φτάνει στα επίπεδα αυτής, της υπερδιήθησης, αποκλειστικά. Με τη χρήση ορυκτών, η έμφραξη μειώνεται ακόμα περισσότερο, από την τιμή που είχε με την εφαρμογή του συστήματος UF. Για παράδειγμα, στη Χ1, με την εφαρμογή των μεμβρανών, αποκλειστικά, η έμφραξη ήταν 55%, ενώ με την προσθήκη του μπετονίτη, αυτή έγινε 38%. Στα ορυκτά προσροφούνται σημαντικά ποσά οργανικών ουσιών, που διαφορετικά θα παρέμεναν στο μίγμα και θα επικάθονταν στο εσωτερικό και στην επιφάνεια της μεμβράνης ή θα διαπερνούσαν στην τελική εκροή.



Σχήμα 8.3: Μείωση διαπερατότητας για τα συστήματα UF, UF – ενεργός ιλύς (S) και UF – ενεργός ιλύς – βερμικουλίτης (S+V)



Σχήμα 8.4: Μείωση διαπερατότητας για τα συστήματα UF, UF - βερμικουλίτης (V), UF - μπετονίτης (B), και UF - ζεόλιθος (Z).

8.4 Εφαρμογή του συστήματος

Η υιοθέτηση του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης υποβοηθούμενης από προσροφητικές ουσίες, πέρα από τα συστήματα ενεργούς ιλύος, για την προεπεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων δεν έχει ακόμα, ούτε πλήρους, ούτε πιλοτικής κλίμακας εφαρμογή. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης μπορούν να παρακρατήσουν αποδοτικά, αδιάλυτα μέταλλα, που είτε καθιζάνουν, είτε είναι σε αιώρηση στο διάλυμα, καθώς επίσης και μεταλλικά ιόντα που διαμορφώνουν αδιάλυτα ιζήματα/σύμπλοκα με συγκεκριμένα οργανικά και ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στα απόβλητα. Η προσθήκη ενεργού ιλύος και/ή ορυκτών είχε ως αποτέλεσμα την ενισχυμένη απομάκρυνση των ρυπαντών, μέσω της βιορρόφησης και/ή της προσρόφησης. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν ότι ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα, για επακόλουθη βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου ή για ασφαλή απόθεση του ρεύματος εξόδου στις δημοτικές αποχετεύσεις. Βιομηχανίες που αντιμετωπίζουν περιορισμούς χώρου, είναι δυνατόν να υιοθετήσουν ένα τέτοιο σύστημα προ-επεξεργασίας.

8.5 Αξιολόγηση της Μεθόδου

Το σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης, συνδυασμένο με ορυκτά και/ή ενεργό ιλύ, είναι μία βιώσιμη επιλογή προ-επεξεργασίας για την μείωση των βαρέων μετάλλων, του χρώματος και της οργανικής ύλης από τα βιομηχανικά απόβλητα. Η αποτελεσματικότητα αυτής της τεχνολογίας, όσον αφορά την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων παρουσιάζει διακυμάνσεις, καθώς εξαρτάται από τον τύπο της ροφητικής ουσίας που χρησιμοποιείται και από τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου που επηρεάζουν την απομάκρυνση των μετάλλων ήταν το pH, το οργανικό περιεχόμενο, η παρουσία ορισμένων ιόντων, η συγκέντρωση των SS και η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων. Η προσθήκη ενεργού ιλύος και/ή ορυκτών βελτίωσε την αποτελεσματικότητα του συστήματος, όσον αφορά την απομάκρυνση των μετάλλων. Η μείωση του οργανικού περιεχομένου επιτεύχθηκε, κυρίως, με τη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης με την απομάκρυνση του COD να κυμαίνεται πάνω από το 50%, ενώ η προσθήκη ορυκτών αύξησε περαιτέρω την απόμακρυνση. Το ίδιο συνέβη και για το χρώμα.

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη ορυκτών άμβλυσε την έμφραξη των μεμβρανών, σε αντίθεση με την επίδραση της βιομάζας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο : Βιβλιογραφία

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Res.* 37, 1619–1627.
- Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR), Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), Chromium Toxicity
- Anirudhan, T.S., & Suchithra P.S. (2010). Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modelling, *Chem. Eng. J.* 156, 146–156
- Argun, M.E. (2008). Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 150, 587-595
- ATSDR, Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), Lead Toxicity
- ATSDR, Toxicological Profile of Cadmium, 2008
- ATSDR, Toxicological Profile for Copper, 2004
- ATSDR, Toxicological Profile for Lead, 2007
- ATSDR, Toxicological Profile for Nickel, 2005
- Babel S., T.A. Kurniawan T.A., (2003), Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.97(1-3), pp. 219–243
- Baker, R.W. (2000) *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York
- Bhattacharyya D., Hestekin J.A., Brushaber P., Cullen L., Bachas L.G., Sikdar S.K., (1998), Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity, *Journal of Membrane Science*, Vol.141(1), pp.121-135
- Bilge Alyüz, Sevil Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 167, pp. 482-488.
- C. Blöcher, J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N. K. Lazaridis, K. A. Matis, Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, 2003, *Water Research*, Volume 37, pp. 4018-4026.
- British Geological Survey (BGS), (2009), *World Mineral Production 2003-2007*, pp. 12-14
- Chang, I.S., Le-Clech, P., Jefferson, B. & Judd, S.J. (2002) *Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, *Environmental Engineering Science*, Vol. 128, No. 11, pp. 1018-1029
- Chang, I.S. & Judd, S.J. (2002) Air Sparging of a Submerged MBR for Municipal Wastewater Treatment, *Process Biochemistry*, Vol. 37, pp. 915-920

- Cho, B.D. & Fane, A.G. (2002) Fouling Transients in Nominally Sub-Critical Flux Operation of a Membrane Bioreactor, *Journal of Membrane Science*, Vol. 5381, pp. 1-13
- Cicek, N., Franco, J.P., Suidan, M.T., Urbain, V. & Manem, J. (1999a) Characterisation and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated-Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High-Molecular Weight Compounds, *Water Environment Research*, Vol. 71, No. 1, pp. 64-70
- Cote, P. & Thomson, M. (1999) Wastewater Treatment Using Membranes: the North American Experience, *Selected Proceedings of the 2nd International Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, 41(10-11), IWA Publishing, Tokyo, Japan, 1- 4 November 1999
- Dimirkou A., Doula M.K, (2007), Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn²⁺ and Mn²⁺ removal from drinking water. *Desalination* 224:280–292.
- Engineering – Science, 1987, Monterey Wastewater Reclamation Study for Agriculture: Final Report
- EPA, Cadmium Compounds, Hazard Summary – Created in April 1992; Revised in January 2000
- EPA US (2012). Guidelines for Water Reuse. EPA/600/R-12/618, U.S Agency for Inter. Development, Washington, DC, USA.
- EPA, National Primary Drinking Water Regulations, EPA 816-F-09-004, May 2009
- EPA US (2005), Streamlining the General Pretreatment Regulations for Existing and New Sources of Pollution 30 CFR Parts 9. vol. 122 and 403
- EPA, Technical Factsheet on: Nickel, 1995
- EPA, Toxicological Review, Cadmium and Compounds, 1991
- FAO (1994). "Water Quality for Agriculture, R.S. Ayers & D.W. Westcot". FAO Irrigation and Drainage Paper. Rome.
- H. B. Bradl, *Heavy Metals in the Environment*, Volume 6, Elsevier Academic Press, 2005
- Humphrey, J.M. & Keller II, G.E. (1997) *Separation Process Technology: Performance, Selection, Scaleup*, McGraw-Hill, New York
- International Cadmium Association
- International Copper Study Group (ICSG), *The World Copper factbook*, 2007
- IPCS, *Environmental Health Criteria 3, Lead*, 1977
- IPCS, *Environmental Health Crireria 61, Chromium*
- IPCS, *Environmental Health Criteria (EHC) 108, Nickel*, 1991
- IPCS, *Environmental Health Criteria (EHC) 200, Copper*, Geneva, 1998
- IPCS, *Health and Safety Guide No. 62*, 1991

- Jandová J., Maixner J., Grygar T. ,(2002), Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation, *Ceramics-Silikáty*, Vol. 46 , pp. 52-55
- Jose Casas, Jose Sordo, *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*, Elsevier, 2006
- Judd, S (2004) A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment, *Water Science and Technology*, Vol. 49, No 2, pp. 229-235
- Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K. J., Loizidou, M. (2010a). Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater, *J. Memb. Sci.* 360, 234–249.
- Konishi S., Kyoichi S., Furusaki S., Sugo T., (1996), Binary metal-ion sorption during permeation through cheleting porous membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 111(1), pp.1-6
- Lazaridis NK, Blöcher C, Dorda J, Matis KA (2004) A hybrid MF process based on flotation. *J Membr Sci* 228:83–88.
- Liu, R., Chen, L., Wen, X. & Qian, Y. (2004) Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Wastewater, *Process Biochemistry*, In Press
- Malamis, S., Katsou, E., Chazilias, D., Loizidou, M. (2009). Investigation of Cr(III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives, *J. Memb. Sci.* 333, 12–19.
- Mavrov et al. 2003/ Mavrov, V., Erwe, T., Blöcher, C., Chmiel, H., 2003, Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, *Desalination* 157 (2003)
- M. Malandrino, O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto and E. Mentasti, 2006, Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 299, pp. 537-546
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill Companies, Inc., New York
- National Pollutant Inventory (NPI), Australian Government: Nickel and Compounds fact sheet
- National Toxicology Program (NTP), Substance Profiles: Cadmium, 2011
- Nickel Institute: Nickel and its Uses
- Noble, R.D. & Stern, S.A. (1995) *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Membrane Science and Technology Series, 2, Elsevier Science B.V., Amsterdam, the Netherlands
- Nriagu, J.O., and Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals.
- Otero, M., Rozada, F., Morán, A., Calvo, L.F., García, A.I. (2009). Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects, *Desalination* 238, 46-57
- Schnoor J. L., (2003) Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ

- Seader, J.D & Henley, E.J. (1998) Separation Process Principles, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Sengupta S., SenGupta A.K., (1997), Heavy metal separation from sludge using chelating ion exchangers with nontraditional morphology, Reactive and Functional Polymers, Vol.35(1-2), pp.111-134
- Shawabkeh R.A., Rockstraw D.A., Bhada R.K., (2002), Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells, Carbon, Vol. 40(5), pp.781-786
- Shimizu, Y., Okuno, Y.I., Uryu, K., Ohtsubo, S. & Watanabe, A. (1996) Filtration Characteristics of Hollow Fibre Microfiltration Membranes Used in Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment, Water Research, Vol. 30, No. 10, pp. 2385-2392
- Sondhi, R & Bhave R. (2001) Role of Backpulsing in Fouling Minimisation in Cross-flow Filtration with Ceramic Membranes, Vol. 186, pp. 41-52
- Sousa FW, Sousa MJ, Oliveira IRN, Oliveira AG, Cavalcante RM, Fechine PBA, Neto VOS, de Keukeleire D, Nascimento RF (2009) Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. J Environ Manag 90:3340–3344
- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B. & Brindle, K. (2000) Membrane Bioreactors for Wastewater treatment, IWA Publishing, London, UK
- S. Stoveland, J. N. Lester (1980), A study of the factors which influence metal removal in the activated sludge process, The Science of the Total Environment, 16, pp. 37 – 54.
- Tazi-Pain, A., Schrotter, J.C., Bord, G., Payreaudeau, M & Buisson, H. (2002) Recent Improvement of the BIOSEP Process for Industrial and Municipal Wastewater Treatment, Desalination 146, pp. 439-443
- Till, S. & Mallia, H. (2001) Membrane Bioreactors: Wastewater treatment applications to achieve high quality effluent, Water Industry group – Fisher Stewart, 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Bendigo
- Tsalakanidou I., (2006), Potential of Reactive Filter Materials for Small-Scale Wastewater Treatment in Greece
- Turan ,M., Mart, U., Yuksel, B., Celik, M.S. (2005). Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, Chemosphere. 60, 1487–1492.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009, Vermiculite
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009, Cadmium
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Profiles, Cadmium
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009, Nickel
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Chromium [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Copper [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Lead [Advance Release]

- U.S. Geological Survey, 2006 Minerals Yearbook, Nickel [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Zeolites [Advance Release]
- Van der Roest, H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem A.G.N. (2002) Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment, IWA Publishing, London, UK
- Visvanathan, C., Ben Aim, R. & Parameshwaran, K. (2000) Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment, Critical Review in Environmental Science and Technology, Vol. 30(1), pp. 1-48
- WHO, (2001), Environmental Health Criteria 221, Zinc. Geneva
- WHO, (2006), Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, Geneva, 2008
- WHO/SDE/WSH/03.04/80, Cadmium in Drinking-Water, 2004
- WHO/SDE/WSH/03.04/88, Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004
- WHO/SDE/WSH/03.04/09, Lead in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality
- WHO/SDE/WSH/07.08/55, Nickel in Drinking-water, 2007
- WHO, (2003), Zinc in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. & Engelhardt, N (2003) Modelling of a Membrane Bioreactor System for Municipal Wastewater Treatment, Journal of Membrane Science, Vol. 216, pp. 55-65
- Xing, C.-H., Wen, X.-H., Qian, Y., Sun, D., Kiose, P.S. & Zhang, X.Q. (2002) Fouling and Cleaning of Microfiltration Membrane in Municipal Wastewater Reclamation, Water Science and Technology, Vol. 147, No. 1, pp. 263-270
- Yesim Sag, Berya Tatar, Tulin Kutsal (2003) Biosorption of Pb(II) and Cu(II) by activated sludge in batch and continuous-flow stirred reactors, Biosource Technology 87, pp 27-33
- Zeman, L.J. & Zydney, A.L. (1996) Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York
- Ανδρεαδάκης, Α. (1986) Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων, Σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα
- Γκέκας Β., Φρατζεσκάκη Ν., Κατσιβέλα Ε., (2002) Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών Επικίνδυνων Αποβλήτων, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ
- Γλόκα, Ε. (2003) Η Εφαρμογή των μεμβρανών στην επεξεργασία νερού και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα
- Λαμπροπούλου Δ., Λασπάκη Σ., (2008) Αργιλικά ορυκτά και πετρώματα. Ιδιότητες - Χρήσεις - Οικονομικά Στοιχεία
- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Μπεντονίτης. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ

- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ζεόλιθος. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Τσιραμπίδης Α., (2004) Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Υπηρεσία δημοσιευμάτων Α.Π.Θ.
- www.chem.uoa.gr: Ιστοσελίδα του Χημικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Αθηνών
- <http://en.wikipedia.org>: Ηλεκτρονική, διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια
- www.webelements.com, Lead: the essentials
- www.ellinikietairia.gr/media/pdf/Gkikas.pdf: Ελληνική Εταιρεία για την προστασία του περιβάλλοντος και της πολιτιστικής κληρονομιάς