



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ν. ΝΑΟΥΜ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ – ΙΩΑΝΝΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

ΑΘΗΝΑ 2016

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αικατερίνη – Ιωάννα Χαραλάμπους	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
Μαρία Λοιζίδου	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Μαργαρίτα Μπεάζη – Κατσιώτη	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αικατερίνη – Ιωάννα Χαραλάμπους	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
Μαρία Λοιζίδου	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Μαργαρίτα Μπεάζη – Κατσιώτη	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Κωνσταντίνα Κόλλια	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Απόστολος Βλυσίδης	Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Αντωνία Μοροπούλου	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Αγγελική Μουτσάτσου	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

“Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα”, Νόμος 5343 / 1932, Άρθρο 202.

**Τη διδακτορική μου διατριβή την αφιερώνω
στους γονείς μου Νίκο και Χρυσή,
στη γυναίκα μου Κατερίνα και
στις κόρες μου Χρυσή και Άσπα**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής συνέβαλαν πολλοί άνθρωποι, τους οποίους στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., κα Αικατερίνη – Ιωάννα Χαραλάμπους, για την ανάθεση της διατριβής και για την πολύτιμη καθοδήγηση σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της.

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., κα Μαρία Λοϊζίδου, η οποία βρισκόταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και με την πολύπλευρη βοήθεια της συνέβαλε στην ολοκλήρωση της διδακτορικής διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., κα Αγγελική Μουτσάτσου για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής αυτής καθώς και την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Μαργαρίτα Μπεάζη – Κατσιώτη για την πρόθυμη συμμετοχή της στη Συμβουλευτική Επιτροπή.

Ευχαριστώ θερμά, τις Καθηγήτριες Ε.Μ.Π., κες Κωνσταντίνα Κόλλια, Αντωνία Μοροπούλου, και τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κο Απόστολο Βλυσίδη, για τη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της διατριβής αυτής.

Ευχαριστώ θερμά τους καλούς φίλους και συναδέλφους, Δρ. Χημικό Μηχανικό, κα Δέσπω Φάττα, Δρ. Χημικό Μηχανικό – Οικονομολόγο, κο Αχιλλέα Παπαδόπουλο και την Υποψήφια Διδάκτωρ ΕΜΠ, κα Κατερίνα Βαλτά για τη συμπαράστασή τους και την πολύτιμη βοήθειά τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και συναδέλφους μου σπουδαστές του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας, του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για τη συνεργασία, τη βοήθεια και τη συμπαράστασή τους.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου για την ηθική στήριξη, τη συμπαράστασή τους, την κατανόησή τους σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	21
SUMMARY	28
1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ & ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΙΛΥΟΣ	30
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	30
1.2 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΛΥΟΣ	34
1.3 ΥΔΡΑΥΛΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΛΥΟΣ	39
1.4 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	40
1.4.1 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ	40
1.4.2 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ Η.Π.Α.....	45
2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΙΛΥΟΣ	48
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	48
2.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΛΥΟΣ.....	49
2.2.1 ΠΡΟΣΩΡΙΝΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ	49
2.2.2 ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ	50
2.2.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ.....	51
2.2.3.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ	52
2.2.3.2 ΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ	53
2.2.4 ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΙΛΥΟΣ	54
2.2.5 ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΞΗΡΑΝΣΗ ΙΛΥΟΣ.....	55
2.3 ΤΕΛΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ ΙΛΥΟΣ.....	55
2.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	55
2.3.2 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	57
2.3.2.1 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΕΚΤΑΣΕΙΣ	57
2.3.2.2 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΑΛΛΕΣ ΕΚΤΑΣΕΙΣ	60
2.3.3 ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ	60
2.3.4 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ.....	62
2.3.5 ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	62
2.3.6 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ – ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ.....	65
2.3.6.1 ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	70

2.3.7	ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΛΥΟΣ.....	72
2.3.7.1	ΚΑΥΣΗ.....	73
2.3.7.2	ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ.....	75
2.3.7.3	ΠΥΡΟΛΥΣΗ.....	75
2.3.7.4	ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ.....	77
2.3.7.5	ΘΕΡΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ.....	78
2.4	Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ.....	78
2.4.1	Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ.....	78
2.4.2	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ.....	82
2.4.3	Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ.....	85
2.4.3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	85
2.4.3.2	ΕΝΕΡΓΕΙΑ.....	90
2.4.3.3	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ.....	92
2.4.3.4	ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	92
2.4.3.5	ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	94
2.4.3.6	ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΑ.....	94
2.4.4	ΘΕΡΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΟΞΙΝΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	95
3	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	99
3.1	ΧΩΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	99
3.2	ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΨΥΤΤΑΛΕΙΑΣ.....	99
3.3	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	104
3.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ.....	107
3.4.1	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ.....	107
3.4.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH.....	107
3.4.3	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (T.O.C.).....	107
3.4.4	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ (P-PO ₄).....	108
3.4.5	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΩΔΩΝ (N-NO ₂).....	110
3.4.6	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ (N-NO ₃).....	111
3.4.7	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ (N-NH ₄).....	112
3.4.8	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (C.O.D.)...	113

3.4.9	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	115
3.4.10	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	116
3.4.11	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΟΞΕΑ.....	118
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	119
4.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΛΥΟΣ	119
4.2	ΜΟΡΦΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΙΛΥ	123
4.3	Α' ΦΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΟΞΕΑ....	128
4.3.1	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ ΙΛΥΟΣ / ΟΞΕΟΣ	176
4.3.2	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΟΓΚΟΥΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	179
4.3.3	ΜΟΡΦΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΣΤΕΡΕΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΤΗΣ Α' ΦΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	180
4.4	Β' ΦΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΘΕΡΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΙΛΥΟΣ	184
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	202
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	209

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1-1: Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων και ικανότητα καθαρισμού των διαφόρων σταδίων κατεργασίας αυτών	32
Πίνακας 1-2: Τυπική Χημική Σύνθεση Νωπής και Χωνευμένης Ιλύος	35
Πίνακας 1-3: Ενδεικτικές Ποσότητες Παραγόμενης Ιλύος και Στερεών από Αστικά Λύματα	36
Πίνακας 1-4: Παράμετροι που εξετάζονται κατά την διάθεση ιλύος στο έδαφος σύμφωνα με την Οδηγία 86/278	41
Πίνακας 1-5: Οριακές τιμές για τις ποσότητες βαρέων μετάλλων	42
Πίνακας 1-6: Οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα που γίνονται αποδεκτά σε ΧΥΤΑ μη επικίνδυνων αποβλήτων (εφόσον δεν εξαιρούνται από τις Δοκιμές εκπλυσιμότητας και διήθησης)	44
Πίνακας 2-1: Συνθήκες Χώνευσης της Ιλύος	53
Πίνακας 2-2: Στοιχεία παραγωγής και διάθεσης ιλύος (χιλ. τόνοι/έτος) στις χώρες της Ε.Ε. για το έτος 2012	56
Πίνακας 2-3: Οριακές Τιμές Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων (mg/kg ξηρής ουσίας)	59
Πίνακας 2-4: Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Ιλύος που διατίθεται ως λίπασμα	59
Πίνακας 3-1: Στοιχεία λειτουργίας της συσκευής ατομικής απορρόφησης για κάθε μέταλλο	116
Πίνακας 4-1: Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων Ιλύος που λήφθηκαν από το Σταθμό Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων της Ψυτάλειας	120
Πίνακας 4-2: Συγκεντρώσεις (mg/kg d.s.) βαρέων μετάλλων σε δείγματα της Ψυτάλειας	121
Πίνακας 4-3: Χαρακτηριστικά της Ιλύος του Δείγματος Δ6 από το Σταθμό Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων της Ψυτάλειας	122
Πίνακας 4-4: Μορφές των Βαρέων Μετάλλων στην Ιλύ (mg/kg ξηρής ιλύος)	124
Πίνακας 4-5: Μορφές των Βαρέων Μετάλλων στην Ιλύ (% ποσοστό)	124
Πίνακας 4-6: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	129
Πίνακας 4-7: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	129
Πίνακας 4-8: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	129

Πίνακας 4-9: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	129
Πίνακας 4-10: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	131
Πίνακας 4-11: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	131
Πίνακας 4-12: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	132
Πίνακας 4-13: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	132
Πίνακας 4-14: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	132
Πίνακας 4-15: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	132
Πίνακας 4-16: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	134
Πίνακας 4-17: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	134
Πίνακας 4-18: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	135
Πίνακας 4-19: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	135
Πίνακας 4-20: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	135
Πίνακας 4-21: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	135
Πίνακας 4-22: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	137
Πίνακας 4-23: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	137
Πίνακας 4-24: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	138
Πίνακας 4-25: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	138
Πίνακας 4-26: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	138

Πίνακας 4-27: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	138
Πίνακας 4-28: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	140
Πίνακας 4-29: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	140
Πίνακας 4-30: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	141
Πίνακας 4-31: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	141
Πίνακας 4-32: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	141
Πίνακας 4-33: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	141
Πίνακας 4-34: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C.....	143
Πίνακας 4-35: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C	143
Πίνακας 4-36: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	144
Πίνακας 4-37: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	144
Πίνακας 4-38: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	144
Πίνακας 4-39: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	144
Πίνακας 4-40: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	146
Πίνακας 4-41: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	146
Πίνακας 4-42: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	147
Πίνακας 4-43: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	147
Πίνακας 4-44: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	147

Πίνακας 4-45: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	147
Πίνακας 4-46: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	149
Πίνακας 4-47: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	149
Πίνακας 4-48: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	150
Πίνακας 4-49: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	150
Πίνακας 4-50: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	150
Πίνακας 4-51: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	150
Πίνακας 4-52: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	152
Πίνακας 4-53: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	152
Πίνακας 4-54: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	153
Πίνακας 4-55: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	153
Πίνακας 4-56: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	153
Πίνακας 4-57: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	153
Πίνακας 4-58: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	155
Πίνακας 4-59: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	155
Πίνακας 4-60: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	156
Πίνακας 4-61: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	156
Πίνακας 4-62: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	156

Πίνακας 4-63: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	156
Πίνακας 4-64: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C.....	158
Πίνακας 4-65: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C	158
Πίνακας 4-66: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	159
Πίνακας 4-67: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	159
Πίνακας 4-68: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	159
Πίνακας 4-69: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	159
Πίνακας 4-70: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	161
Πίνακας 4-71: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C	161
Πίνακας 4-72: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	162
Πίνακας 4-73: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	162
Πίνακας 4-74: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	162
Πίνακας 4-75: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	162
Πίνακας 4-76: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	164
Πίνακας 4-77: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C	164
Πίνακας 4-78: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	165
Πίνακας 4-79: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	165
Πίνακας 4-80: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	165

Πίνακας 4-81: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	165
Πίνακας 4-82: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	167
Πίνακας 4-83: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C	167
Πίνακας 4-84: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	168
Πίνακας 4-85: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	168
Πίνακας 4-86: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	168
Πίνακας 4-87: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	168
Πίνακας 4-88: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	170
Πίνακας 4-89: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C	170
Πίνακας 4-90: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	171
Πίνακας 4-91: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H ₃ PO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	171
Πίνακας 4-92: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	171
Πίνακας 4-93: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HNO ₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	171
Πίνακας 4-94: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C.....	173
Πίνακας 4-95: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση CH ₃ COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C	173
Πίνακας 4-96: Συγκεντρώσεις (M.O.) μετάλλων (mg/kg ξηρής ιλύος) στο στερεό υπόλειμμα μετά την εκχύλιση με ανόργανα οξέα (βέλτιστες συνθήκες: συγκέντρωση 20%v/v και t=60min.).....	174
Πίνακας 4-97: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και λόγους ιλύος:οξέος: 1:3 – 1:4 – 1:5.....	177
Πίνακας 4-98: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και λόγο ιλύος:θειικού οξέος 1:5 για διαφορετικούς όγκους	

δεξαμενής	179
Πίνακας 4-99: Μορφές των μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα (% ποσοστό) της Α' φάσης επεξεργασίας	180
Πίνακας 4-100: Χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων της θερμικής υδρόλυσης στις δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές	185
Πίνακας 4-101: Χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων της θερμικής υδρόλυσης στις δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές	185
Πίνακας 4-102: Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση.....	186
Πίνακας 4-103: Συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση	187
Πίνακας 4-104: Συγκέντρωση νιτρικών (NO ₃) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση.....	188
Πίνακας 4-105: Συγκέντρωση αμμωνιακών (NH ₄) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση	189
Πίνακας 4-106: Συγκέντρωση φωσφορικών (PO ₄) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση	190
Πίνακας 4-107: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση.....	191
Πίνακας 4-108: Χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος της επεξεργασίας της θερμικής υδρόλυσης.....	195
Πίνακας 4-109: Μορφές των μετάλλων στο τελικό προϊόν της θερμικής υδρόλυσης (% ποσοστό)	196
Πίνακας 4-110: Συγκεντρώσεις μετάλλων, ολικού οργανικού άνθρακα και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στο υγρό απόβλητο της επεξεργασίας	201

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1-1: Στάδια Επεξεργασίας, Μέθοδοι και Τεχνικές Καθαρισμού Αστικών Λυμάτων και Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	31
Σχήμα 2-1: Μέθοδοι διάθεσης ιλύος (%) στην Ε.Ε.....	57
Σχήμα 2-2: Μέθοδοι διάθεσης ιλύος (%) στην Ελλάδα.....	57
Σχήμα 2-3: Τυπικό διάγραμμα ροής ενός συστήματος θερμικής υδρόλυσης	96
Σχήμα 3-1: Διάγραμμα Ροής Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλειας.....	103
Σχήμα 3-2: Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας.....	106
Σχήμα 3-3: Καμπύλη Βαθμονόμησης των Φωσφορικών (P-PO ₄).....	109
Σχήμα 3-4: Καμπύλη Βαθμονόμησης Νιτρωδών	111
Σχήμα 4-1: Μορφές βαρέων μετάλλων συγκεντρωτικά στην ιλύ (% ποσοστό).....	128
Σχήμα 4-2: Τιμές pH των εκχυλιστικών μέσων (ανόργανα οξέα).....	128
Σχήμα 4-3: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15min., T=20°C -25°C	130
Σχήμα 4-4: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30min., T=20°C -25°C	130
Σχήμα 4-5: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60min., T=20°C -25°C	130
Σχήμα 4-6: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C.....	131
Σχήμα 4-7: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=20°C-25°C	133
Σχήμα 4-8: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=20°C-25°C	133
Σχήμα 4-9: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=20°C-25°C	133
Σχήμα 4-10: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C.....	134
Σχήμα 4-11: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=20°C-25°C	136
Σχήμα 4-12: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=20°C-25°C	136
Σχήμα 4-13: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=20°C-25°C	136

Σχήμα 4-14: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C.....	137
Σχήμα 4-15: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=20°C-25°C	139
Σχήμα 4-16: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=20°C-25°C	139
Σχήμα 4-17: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=20°C-25°C	139
Σχήμα 4-18: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C.....	140
Σχήμα 4-19: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=20°C-25°C	142
Σχήμα 4-20: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=20°C-25°C	142
Σχήμα 4-21: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=20°C-25°C	142
Σχήμα 4-22: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C.....	143
Σχήμα 4-23: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=50°C-55°C	145
Σχήμα 4-24: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=50°C-55°C	145
Σχήμα 4-25: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=50°C-55°C	145
Σχήμα 4-26: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C.....	146
Σχήμα 4-27: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=50°C-55°C	148
Σχήμα 4-28: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=50°C-55°C	148
Σχήμα 4-29: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=50°C-55°C	148
Σχήμα 4-30: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C.....	149
Σχήμα 4-31: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=50°C-55°C	151

Σχήμα 4-32: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=50°C-55°C	151
Σχήμα 4-33: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=50°C-55°C	151
Σχήμα 4-34: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C.....	152
Σχήμα 4-35: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=50°C-55°C	154
Σχήμα 4-36: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=50°C-55°C	154
Σχήμα 4-37: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=50°C-55°C	154
Σχήμα 4-38: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C.....	155
Σχήμα 4-39: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=50°C-55°C	157
Σχήμα 4-40: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=50°C-55°C	157
Σχήμα 4-41: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=50°C-55°C	157
Σχήμα 4-42: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C.....	158
Σχήμα 4-43: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=80°C-85°C	160
Σχήμα 4-44: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=80°C-85°C	160
Σχήμα 4-45: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=80°C-85°C	160
Σχήμα 4-46: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C.....	161
Σχήμα 4-47: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=80°C-85°C	163
Σχήμα 4-48: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=80°C-85°C	163
Σχήμα 4-49: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=80°C-85°C	163

Σχήμα 4-50: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C.....	164
Σχήμα 4-51: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=80°C-85°C	166
Σχήμα 4-52: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=80°C-85°C	166
Σχήμα 4-53: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=80°C-85°C	166
Σχήμα 4-54: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C.....	167
Σχήμα 4-55: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=80°C-85°C	169
Σχήμα 4-56: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=80°C-85°C	169
Σχήμα 4-57: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=80°C-85°C	169
Σχήμα 4-58: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C.....	170
Σχήμα 4-59: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=80°C-85°C	172
Σχήμα 4-60: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=80°C-85°C	172
Σχήμα 4-61: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=80°C-85°C	172
Σχήμα 4-62: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C.....	173
Σχήμα 4-63: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με HCl οξύ 20%v/v και t=60min. για όλες τις θερμοκρασίες.....	175
Σχήμα 4-64: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με H ₃ PO ₄ οξύ 20%v/v και t=60min. για όλες τις θερμοκρασίες	175
Σχήμα 4-65: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με H ₂ SO ₄ οξύ 20%v/v και t=60min. για όλες τις θερμοκρασίες	176
Σχήμα 4-66: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με HNO ₃ οξύ 20%v/v και t=60min. για όλες τις θερμοκρασίες	176
Σχήμα 4-67: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : HCl οξέος.....	177

Σχήμα 4-68: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : H ₃ PO ₄ οξέος	178
Σχήμα 4-69: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : H ₂ SO ₄ οξέος	178
Σχήμα 4-70: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : HNO ₃ οξέος	178
Σχήμα 4-71: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και λόγο ιλύος:θειικού οξέος 1:5 για διαφορετικούς όγκους δεξαμενής	180
Σχήμα 4-72: Μεταβολή μορφών Cr λόγω όξινης εκχύλισης	182
Σχήμα 4-73: Μεταβολή μορφών Cu λόγω όξινης εκχύλισης	182
Σχήμα 4-74: Μεταβολή μορφών Ni λόγω όξινης εκχύλισης	182
Σχήμα 4-75: Μεταβολή μορφών Pb λόγω όξινης εκχύλισης	183
Σχήμα 4-76: Μεταβολή μορφών Zn λόγω όξινης εκχύλισης.....	183
Σχήμα 4-77: Συνολική μεταβολή μορφών μετάλλων λόγω όξινης εκχύλισης.....	184
Σχήμα 4-78: Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση	186
Σχήμα 4-79: Συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση	187
Σχήμα 4-80: Συγκέντρωση νιτρικών (NO ₃) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση.....	188
Σχήμα 4-81: Συγκέντρωση αμμωνιακών (NH ₄) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση	189
Σχήμα 4-82: Συγκέντρωση φωσφορικών (PO ₄) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση	190
Σχήμα 4-83: Συγκεντρώσεις Cr (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση	191
Σχήμα 4-84: Συγκεντρώσεις Cu (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση	192
Σχήμα 4-85: Συγκεντρώσεις Ni (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση	192
Σχήμα 4-86: Συγκεντρώσεις Pb (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση	193
Σχήμα 4-87: Συγκεντρώσεις Zn (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση	193
Σχήμα 4-88: Μεταβολή μορφών Cr λόγω επεξεργασίας (A' και B' φάση)	196

Σχήμα 4-89: Μεταβολή μορφών Cu λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση).....	197
Σχήμα 4-90: Μεταβολή μορφών Ni λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση).....	197
Σχήμα 4-91: Μεταβολή μορφών Pb λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση).....	198
Σχήμα 4-92: Μεταβολή μορφών Zn λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση).....	198
Σχήμα 4-93: Συνολική μεταβολή μορφών μετάλλων λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση).....	199
Σχήμα 4-94: Συνολική μεταβολή μορφών μετάλλων λόγω επεξεργασίας (αρχική ιλύς – όξινη εκχύλιση – θερμική υδρόλυση).....	199

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την επεξεργασία και τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων, μαζί με την τελική απορροή που πρέπει να διατεθεί κατάλληλα, παράγονται ταυτόχρονα και ορισμένα παραπροϊόντα, όπως τα εσχαρίσματα, η άμμος, τα ξαφρίσματα και η ιλύς από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης. Από τα παραπροϊόντα αυτά το σημαντικότερο σε όγκο και δυσκολότερο σε χειρισμό και διάθεση είναι η ιλύς (sludge).

Ιδιαίτερα για τις μεγάλες μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων η ιλύς, λόγω του συνεχώς αυξανόμενου παραγόμενου όγκου της αλλά και της παρουσίας σε αυτή βαρέων μετάλλων και οργανικών ρυπαντικών ουσιών, δημιουργεί προβλήματα τελικής διάθεσης. Το αποτέλεσμα είναι η ανάγκη εύρεσης και εφαρμογής δαπανηρών μεθόδων επεξεργασίας για την ελάττωση του όγκου και την εξουδετέρωση των επικίνδυνων συστατικών της.

Παράλληλα, η εφαρμογή νέων μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ειδικά η δευτεροβάθμια επεξεργασία, έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή βιολογικής ιλύος, της οποίας η αφυδάτωση και χώνευση καθίσταται δυσχερέστερη. Συγχρόνως, η χρήση της ιλύος αυτής στη γεωργία γίνεται ολοένα και πιο δύσκολη εξαιτίας των κανονισμών που αφορούν στην παρουσία βαρέων μετάλλων στην ιλύ και άλλων χημικών και βιολογικών επικίνδυνων ουσιών.

Προκειμένου η ιλύς των αστικών λυμάτων να διατεθεί σωστά, αλλά και να αξιοποιηθεί ουσιαστικά, χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος να προκληθούν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον, είναι απαραίτητη η εξυγίανσή της και η βελτίωση της ποιότητάς της, με την απομάκρυνση ή/και σταθεροποίηση των περιεχομένων τοξικών ουσιών. Καθοριστικής σημασίας στόχος γενικά στη διαχείριση της ιλύος είναι η επαναχρησιμοποίηση της, καθώς η ιλύς αποτελείται από ένα σύνολο συστατικών, τα οποία εάν ανακτηθούν μπορούν να αποτελέσουν μια πολύτιμη πρώτη ύλη για περαιτέρω διεργασίες. Το κύριο θέμα με την ιλύ ωστόσο, είναι ότι περιέχει σε διάφορες περιεκτικότητες αρκετά διαφορετικά συστατικά, τα οποία θα πρέπει να απομονωθούν πριν λάβει χώρα η διαδικασία επεξεργασίας της ιλύος με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση της.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έλαβε χώρα για πρώτη φορά προσπάθεια εφαρμογής και προσαρμογής των διεθνών πρακτικών και μεθόδων διαχείρισης της ιλύος στην ελληνική πραγματικότητα, καθώς ο, σχεδόν, αποκλειστικός τρόπος διαχείρισης της ιλύος στη χώρα μας είναι η διάθεσή της σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

Η θερμική υδρόλυση αποτελεί μια σχετικά νέα μέθοδο θερμικής επεξεργασίας της ιλύος, που έχει ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση της ιλύος. Γενικά, η μέθοδος της υδρόλυσης είναι μία μέθοδος, η οποία προσαρμόζεται ανάλογα με το φορτίο του αποβλήτου, το λειτουργικό κόστος και τον επιθυμητό βαθμό κατεργασίας.

Με βάση τα ανωτέρω οι κύριες συνιστώσες της παρούσας έρευνας αφορούσαν στα

κάτωθι:

- ✓ Πλήρη χαρακτηρισμό της πρωτοβάθμιας ιλύος που παράγεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυττάλεια.
- ✓ Εφαρμογή της διαδικασίας της θερμικής υδρόλυσης σε διάφορες συνθήκες – επιλογή των βέλτιστων.
- ✓ Πλήρης χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος της θερμικής υδρόλυσης.

Από τα παραπάνω στοιχεία είναι δυνατόν να:

- ✓ Εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την υφιστάμενη κατάσταση της ιλύος και της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που αυτή είναι δυνατό να προκαλέσει.
- ✓ Εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επεξεργασία που η ιλύς είναι δυνατό να υποστεί και να δοθούν οι κατάλληλες κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τις διαδικασίες που πρέπει να εφαρμοσθούν.
- ✓ Εκτιμηθούν τα περιβαλλοντικά οφέλη από την επεξεργασία της ιλύος.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούσαν στο χαρακτηρισμό της ιλύος έδειξαν ότι οι τιμές που λαμβάνει η υγρασία είναι αρκετά υψηλές, της τάξης του 70%, γεγονός που αυξάνει σε μεγάλο ποσοστό τον όγκο της προς επεξεργασία ιλύος και συνεπακόλουθα το κόστος της επεξεργασίας και της μεταφοράς. Για το λόγο αυτό συνίσταται η αφυδάτωση της ιλύος πριν την περαιτέρω διαχείρισή της.

Όσον αφορά στο pH, λαμβάνει τιμές που βρίσκονται στην ουδέτερη προς την αλκαλική περιοχή, κυμαινόμενο μεταξύ 7,0 και 8,5, γεγονός αναμενόμενο για ιλύ που προέρχεται μόνο από την πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Επίσης από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι η ιλύς είναι σταθεροποιημένη καθώς οι βιοχημικές δράσεις τείνουν να ολοκληρωθούν με τα οργανικά συστατικά της να παραμένουν ως έχουν. Οι τιμές που λαμβάνει το pH, οι οποίες βρίσκονται στην ίδια περιοχή με αυτές παλαιότερων μελετών, καθιστούν επιτρεπτή οποιαδήποτε περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση της ιλύος.

Οι τιμές συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται με την τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα αλλά και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, είναι υψηλές. Συγκεκριμένα οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα κυμαίνονται μεταξύ 21,0% και 23,5%, ενώ οι συγκεντρώσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι της τάξης των 22.000 mg/kg ξηρής ιλύος. Οι τιμές αυτές οφείλονται στο γεγονός ότι στην Ψυττάλεια γίνεται μόνο πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων και είναι στην ίδια περιοχή με αυτές που μετρήθηκαν σε παλαιότερες μελέτες. Παρά το γεγονός ότι οι υψηλές αυτές τιμές δεν δημιουργούν καταρχήν πρόβλημα στην ασφαλή διάθεση της ιλύος, συνίσταται η περαιτέρω αξιοποίηση της λόγω του περιεχόμενου οργανικού φορτίου, καθώς αυτό δύναται να αποτελέσει θρεπτικό υπόστρωμα.

Η συγκέντρωση του φωσφόρου, υπό μορφή φωσφορικών, καθώς και των ενώσεων του

αζώτου στην ιλύ είναι αρκετά υψηλές γεγονός που οφείλεται στο ότι το κύριο μέρος των υγρών αποβλήτων που επεξεργάζονται στην Ψυτάλεια είναι αστικά λύματα καθώς και στην αυξημένη παρουσία σε αυτά οργανικού φορτίου που περιέχει φωσφόρο και αζωτούχων ενώσεων, οι οποίες κατά την αποδόμηση αυξάνουν τη συγκέντρωση των αμμωνιακών στην παραγόμενη ιλύ.

Συγκεκριμένα οι τιμές της συγκέντρωσης των φωσφορικών είναι της τάξης των 21.500 mg/kg ξηρής ιλύος, των αμμωνιακών περίπου 3.000 mg/kg ξηρής ιλύος, των νιτρικών περίπου 400 mg/kg ξηρής ιλύος, ενώ τα νιτρώδη δεν ανιχνεύθηκαν, καθώς είναι αρκετά ασταθή και οξειδώνονται άμεσα προς νιτρικά. Οι τιμές αυτές δεν είναι απαγορευτικές για την ασφαλή περαιτέρω διαχείριση ή/και τελική διάθεση της ιλύος, ωστόσο είναι προτιμότερο να αποφεύγεται η διάθεση της σε υδατικά οικοσυστήματα όπου μπορεί να προκληθούν φαινόμενα ευτροφισμού λόγω αθροιστικής συσσώρευσης αζώτου ή/και φωσφόρου.

Όσον αφορά στα κατιόντα (Na, K, Mg, Ca, Si) που μετρήθηκαν δεν θεωρούνται προβληματικά για την περαιτέρω ασφαλή διαχείριση της ιλύος, δεδομένου ότι αυτά αποτελούν θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη καλλιεργειών.

Επίσης από μετρήσεις των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων στην ιλύ (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι αρκετά υψηλές. Αναλυτικότερα, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται μεταξύ 964,5 mg/kg ξηρής ιλύος και 1.240 mg/kg ξηρής ιλύος, του χαλκού μεταξύ 306,9 mg/kg ξηρής ιλύος και 342,8 mg/kg ξηρής ιλύος, του νικελίου μεταξύ 103,4 mg/kg ξηρής ιλύος και 140,1 mg/kg ξηρής ιλύος, του μολύβδου μεταξύ 324,1 mg/kg ξηρής ιλύος και 376,9 mg/kg ξηρής ιλύος, και του ψευδαργύρου μεταξύ 1.724,8 mg/kg ξηρής ιλύος και 3.390,6 mg/kg ξηρής ιλύος.

Μια σημαντική παρατήρηση είναι επίσης ότι το κάδμιο (Cd) βρίσκεται σε ίχνη για αυτό και η συγκέντρωσή του δεν ανιχνεύεται από τη συσκευή ατομικής απορρόφησης. Η πολύ χαμηλή συγκέντρωση του καδμίου είναι γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό αν ληφθεί υπόψη η μεγάλη τοξικότητα του μετάλλου αυτού και τα προβλήματα που δημιουργεί η ύπαρξη του στους ζώντες οργανισμούς.

Η εμπειρία έχει δείξει ότι η παρουσία βαρέων μετάλλων στην ιλύ επηρεάζει δυσμενώς την οποιαδήποτε επεξεργασία της και επιπλέον οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων (π.χ. εδαφοβελτιωτικού) χαμηλής ποιότητας και ως εκ τούτου κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης τους.

Ακολουθως, έλαβε χώρα η εφαρμογή της μεθόδου της όξινης θερμικής υδρόλυσης στην ανωτέρω ιλύ, υπό διαφορετικές συνθήκες. Η διαδικασία της θερμικής υδρόλυσης αποτελείται από δύο στάδια:

- ✓ Αρχικά λαμβάνει χώρα οξίνιση της ιλύος και θέρμανση της σε θερμοκρασίες, της περιοχής των 80°C – 85°C.

- ✓ Ακολούθως, το προϊόν της όξινης υδρόλυσης του πρώτου σταδίου υφίσταται περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι και 200°C, και αντίστοιχη της πίεσης του, μέχρι και 45 bar.

Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες της επεξεργασίας κατόπιν ελέγχου των ακόλουθων παραμέτρων:

- Είδος οξέος
- Συγκέντρωση οξέος
- Χρόνος αντίδρασης
- Θερμοκρασία αντίδρασης
- Αναλογία μάζας ιλύος / όγκου οξέος

Στο τελικό προϊόν της επεξεργασίας στις βέλτιστες συνθήκες έλαβε χώρα πλήρης χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος αλλά και των παραπροϊόντων της όλης διαδικασίας.

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της εφαρμογής της όξινης θερμικής υδρόλυσης στην ιλύ παρουσιάζονται ακολούθως.

Οι βέλτιστες συνθήκες της επεξεργασίας, οι οποίες επιλέχθηκαν με βάση τον επιτυγχανόμενο βαθμό εξυγίανσης της ιλύος ήταν η οξίνιση της ιλύος με χρήση θειικού οξέος (H₂SO₄, 20% v/v) σε τιμές pH < 1 και η θέρμανση του μίγματος για χρόνο 60 min. σε θερμοκρασία περίπου 80°C – 85°C. Ακολούθως, στο δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας, το υγρό μίγμα υπόκειται σε περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του, στην περιοχή των 180°C – 200°C, με αντίστοιχη αύξηση της πίεσης του στην περιοχή των 40 – 45 bar.

Οι τιμές που λαμβάνει η υγρασία του τελικού προϊόντος, της τάξης του 22,5%, είναι αισθητά μειωμένες σε σχέση με αυτές της αρχικής ιλύος γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό καθώς προκύπτει ένα προϊόν με μειωμένο όγκο, συγκριτικά με αυτόν της αρχικής ιλύος, με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους της περαιτέρω επεξεργασίας ή/και μεταφοράς του.

Επιπλέον, με τη διεργασία αυτή επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του όγκου της ακατέργαστης ιλύος. Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, η μείωση αυτή έφτασε περίπου το 45%, ωστόσο από βιβλιογραφικές πηγές βρέθηκε ότι με τη θερμική υδρόλυση μπορεί να επιτευχθεί ελάττωση του όγκου της ιλύος έως και 70%. Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι η εφαρμοζόμενη μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματική όσον αφορά στην ξήρανση αλλά και τη μείωση του όγκου της ιλύος.

Όσον αφορά στο pH, λαμβάνει τιμές που βρίσκονται στην όξινη περιοχή, χαμηλότερες του 2, γεγονός αναμενόμενο λόγω της επεξεργασίας της ιλύος με θειικό οξύ. Το

αποτέλεσμα είναι να καθίσταται απαγορευτική η περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση της ιλύος και να απαιτείται η προσθήκη βάσης, π.χ. ανθρακικού ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) μέχρι το pH να φθάσει στη βασική περιοχή.

Οι τιμές συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται με την τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα αλλά και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, είναι πολύ μειωμένες σε σχέση με τις αρχικές. Συγκεκριμένα το εύρος των τιμών του ολικού οργανικού άνθρακα είναι μεταξύ 4,2% και 5,5%, ενώ του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μεταξύ 11.995 mg/kg ξηρού προϊόντος και 13.005 mg/kg ξηρού προϊόντος.

Η μείωση των τιμών των συγκεντρώσεων του ολικού οργανικού άνθρακα και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μετά την υδρόλυση οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων και την αποικοδόμηση των πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες μορφές. Οι μορφές αυτές είναι πιο σταθεροποιημένες και δυσκολότερα αποικοδομήσιμες από τις αρχικές. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός εξυγιασμένου και σταθεροποιημένου προϊόντος, του στερεού προϊόντος της επεξεργασίας, το οποίο μπορεί να διαχειριστεί ασφαλώς. Από την άλλη, το παραγόμενο υγρό προϊόν της επεξεργασίας περιέχει υψηλό οργανικό φορτίο, εύκολα βιοαποδομήσιμο με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η χρήση του σε διάφορες διεργασίες, όπως στη διεργασία της απονιτροποίησης ως εξωτερική πηγή άνθρακα.

Επίσης, μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι, σύμφωνα με έρευνες που έχουν λάβει χώρα, με τη θερμική υδρόλυση η παραγωγή βιοαερίου είναι αρκετά υψηλή (50% περισσότερη από ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας της ιλύος, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία) και έτσι το βιοαέριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας στο σύστημα επεξεργασίας, με αποτέλεσμα να μειωθούν σημαντικά οι ενεργειακές απαιτήσεις της εγκατάστασης.

Επιπλέον, το τελικό προϊόν μετά το πέρας της θερμικής υδρόλυσης είναι εξυγιασμένο από βαρέα μέταλλα και παθογόνους οργανισμούς και επομένως είναι δυνατή η περαιτέρω αξιοποίηση του ως εγγειοβελτιωτικό ή για τη μετατροπή χώρων υγειονομικής ταφής σε καλλιεργήσιμα εδάφη.

Η συγκέντρωση του φωσφόρου, υπό μορφή φωσφορικών, καθώς και των ενώσεων του αζώτου στο τελικό στερεό προϊόν είναι αισθητά μειωμένες συγκριτικά με αυτές στην αρχική ιλύ. Οι τιμές των φωσφορικών κυμαίνονται από 4.150 mg/kg ξηρού προϊόντος μέχρι 4.250,5 mg/kg ξηρού προϊόντος, των νιτρικών από 9,2 mg/kg ξηρού προϊόντος μέχρι 10,9 mg/kg ξηρού προϊόντος, και των αμμωνιακών από 95,2 mg/kg ξηρού προϊόντος μέχρι 102 mg/kg ξηρού προϊόντος.

Επομένως, το στερεό προϊόν της θερμικής υδρόλυσης δεν παρουσιάζει κανένα πρόβλημα στην τελική του διάθεση όσον αφορά στη συγκέντρωση του φωσφόρου, ενώ παράλληλα οι χαμηλές συγκεντρώσεις των μορφών του αζώτου στην υδρολυμένη ιλύ ευνοούν τη διεργασία της απονιτροποίησης που πιθανό να ακολουθεί σε επόμενο

στάδιο του συστήματος επεξεργασίας.

Επίσης παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο τελικό προϊόν είναι σημαντικά μειωμένες. Αναλυτικά, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται μεταξύ 19,5 mg/kg ξηρού προϊόντος και 23,0 mg/kg ξηρού προϊόντος, του χαλκού μεταξύ 40,8 mg/kg ξηρού προϊόντος και 43,5 mg/kg ξηρού προϊόντος, του νικελίου μεταξύ 8,8 mg/kg ξηρού προϊόντος και 10,2 mg/kg ξηρού προϊόντος, του μολύβδου μεταξύ 96,9 mg/kg ξηρού προϊόντος και 99,5 mg/kg ξηρού προϊόντος, και του ψευδαργύρου μεταξύ 10,1 mg/kg ξηρού προϊόντος και 12,9 mg/kg ξηρού προϊόντος.

Παρατηρούνται δηλαδή αρκετά υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων φτάνοντας μέχρι και το 99,8% για τον ψευδάργυρο. Από αυτή την πειραματική διαδικασία και με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν εξάγεται το συμπέρασμα ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος όγκου οξέος: μάζας ιλύος και η συγκέντρωση του οξίνου διαλύματος, τόσο αυξάνεται η εκχυλιστική ικανότητα του χρησιμοποιούμενου οξέος. Με άλλα λόγια, επιτυγχάνεται ευκολότερα και σε μεγαλύτερο βαθμό η διάσπαση των δεσμών που συγκρατούν τα μέταλλα στην ιλύ.

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ιλύ είναι πολύ σημαντική, διότι σε διαφορετική περίπτωση είναι πιθανή η πρόκληση προβλημάτων στους χώρους τελικής διάθεσης του αποβλήτου. Η εφαρμογή, λοιπόν, μίας μεθόδου απομάκρυνσής τους όταν βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις μέσα στην ιλύ είναι απαραίτητη. Η θερμική υδρόλυση αποτελεί μία τέτοια μέθοδο, όμως, εκτός από τα θετικά αποτελέσματα που παρέχει, παρουσιάζει και ορισμένα προβλήματα που θα πρέπει να εξετάζονται κατά την εφαρμογή της. Η χρήση του διαλύματος οξέος, ειδικά σε υψηλές συγκεντρώσεις και ποσότητες ανεβάζει κατά πολύ το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Επίσης, ο όγκος του αποβλήτου διαλύματος οξέος που περιέχει και τα τοξικά μέταλλα μετά το τέλος της υδρόλυσης είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που θα πρέπει να αντιμετωπιστεί. Η προσπάθεια απομάκρυνσης των μετάλλων από το διάλυμα αυτό και η ανακύκλωση του απαλλαγμένου από τα μέταλλα διαλύματος στο σύστημα επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα δαπανηρή διαδικασία και μη συμφέρουσα. Ανάλογα, όμως, με την δυναμικότητα που επιθυμείται να έχει η εγκατάσταση της θερμικής επεξεργασίας, δηλαδή ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό απομάκρυνσης των μετάλλων, μπορεί να επιλεγεί η χρήση διαλύματος οξέος μικρότερης συγκέντρωσης και σε μικρότερη αναλογία με την ποσότητα της ιλύος, οπότε το κόστος και ο όγκος του αποβλήτου οξέος να μετριαστούν.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου της θερμικής υδρόλυσης ήταν:

- ✓ Η μείωση του όγκου της προς διάθεση ιλύος.
- ✓ Η μείωση του ρυπαντικού φορτίου της προς διάθεση ιλύος, και ιδιαίτερα των βαρέων μετάλλων.

- ✓ Η διάσπαση των μεγάλων και πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε μικρότερες με αποτέλεσμα μείωση του οργανικού φορτίου της ιλύος και την παραγωγή προϊόντος που μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω ως πρώτη ύλη σε διάφορες διαδικασίες, όπως στην διεργασία της απονιτροποίησης, της κομποστοποίησης ή/και ως πηγές ενέργειας.

Επομένως, το πιο σημαντικό αποτέλεσμα που προκύπτει από την παρούσα ερευνητική εργασία, είναι ότι η ιλύς που παράγεται από την επεξεργασία των υγρών αστικών λυμάτων, αν και είναι ιδιαίτερα ρυπασμένη, είναι δυνατό να αντιμετωπιστεί ως ένα προϊόν από το οποίο μπορούν να παραχθούν χρήσιμες πρώτες ύλες και όχι απλά ως ένα απόβλητο όπως αντιμετωπίζεται αποκλειστικά σήμερα στη χώρα μας. Το παραπάνω συμπέρασμα αποκτά ακόμα μεγαλύτερη σημασία αν αναλογιστεί κανείς την κατασκευή νέων βιολογικών σταθμών επεξεργασίας αλλά και την επέκταση των υφιστάμενων, που θα οδηγήσουν σε ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες ιλύος προς διαχείριση.

SUMMARY

Sludge is the main byproduct that derives from primary and secondary sedimentation during wastewater treatment. Treatment and final disposal of the produced sludge constitutes a huge problem since it is produced in large quantities and is also characterized by high concentrations of heavy metals and organic content. Considering the above, effective and safe disposal of the excess sludge should be an integral part of the wastewater treatment process.

However, the cost of the currently employed methods for the treatment and disposal of the biological sludge (stabilization, aerobic or anaerobic digestion, landspreading, landfilling) exceed the operating costs of the wastewater treatment plant; and thus reducing the economic feasibility of the plant.

Application of new technologies concerning wastewater treatment, result in higher production of sludge. Additionally, the stringent rules currently applied concerning land application of sludge require careful consideration of the technical method implied for the sustainable wastewater treatment.

Considering the above, it is necessary to improve sludge's quality by removing and/or stabilising toxic substances, so as to treat sludge properly and minimise the risk of negative environmental impacts.

Today, biological sludge is no longer considered as a byproduct but as raw material for reuse (energy production, compost, etc). The main factor that influences decisively the reuse of sludge is its qualitative and quantitative characteristics, which are determined by the operational parameters of the wastewater treatment plant.

In Greece, up until now the main method of sludge management is landfilling. Thus, the present study focuses on applying and adjustment of new management methods in Greek conditions and needs, and particularly on examining thermal hydrolysis of sludge. In particular, the method that was studied in the framework of this thesis was the thermal hydrolysis. Thermal hydrolysis is a new promising method of sludge treatment, resulting in sludge decomposition by applying thermal and acid treatment.

To this end, samples of primary sludge were taken in different time periods of the year, and where then studied both quantitative and qualitative, so as to investigate the impact of the application of thermal hydrolysis. The sludge samples were fed to a batch reactor and submitted to thermal hydrolysis under different experimental conditions, namely:

- ✓ time,
- ✓ acid type, concentration and volume,
- ✓ temperature,

- ✓ pressure,
- ✓ pH.

Thermal hydrolysis was implemented in two phases i.e.: the first phase during which the sludge samples were heated up to 80 – 85°C; and the second phase, during which the applied temperature was increased to 200°C. The optimum conditions of thermal hydrolysis of sludge, in terms of heavy metals removal in sludge, were:

- First phase: sludge was submitted to acidification by applying H₂SO₄, 40% v/v, at temperature 80-85°C for 60 minutes.
- Second phase: the product of first phase was further treated by applying temperatures 180-200°C and pressures 40 – 45 bar.

The products, both intermediate and final, were also studied both quantitative and qualitative. From the results it was concluded that the characteristics of the final product were strongly improved, mainly in terms of organic load and heavy metal content

More particularly the humidity and the sludge volume were decreased by 68% and 45%, correspondingly.

As far as pH value is concerned, this was below 2, due to treatment with sulfuric acid; thus further treatment, e.g. with Ca(OH)₂, for increase of pH value, prior to final disposal, is needed.

The organic content, in terms of COD and TOC, was decreased, due to hydrolysis and decomposition of complex organic compounds to simpler ones, resulting in stabilization of the final product that can be disposed off. It has to be mentioned that decomposition of organic compounds during thermal hydrolysis leads to production of biogas that can be used for energy production.

The most important result of thermal hydrolysis is that the final product is, almost, free of heavy metals, as metal removal reached 99,8% for zinc, which is the main pollutant of sludge and the main barrier to its further management.

Conclusively, the results of the present study regarding applying thermal hydrolysis in sludge were more than promising, mainly as far as removal of pollutants and sanitizing of sludge. Nevertheless, further investigation of this method, including treatment of biological sludge as well as feasibility study, is needed prior to its widely application.

1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ & ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΙΛΥΟΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

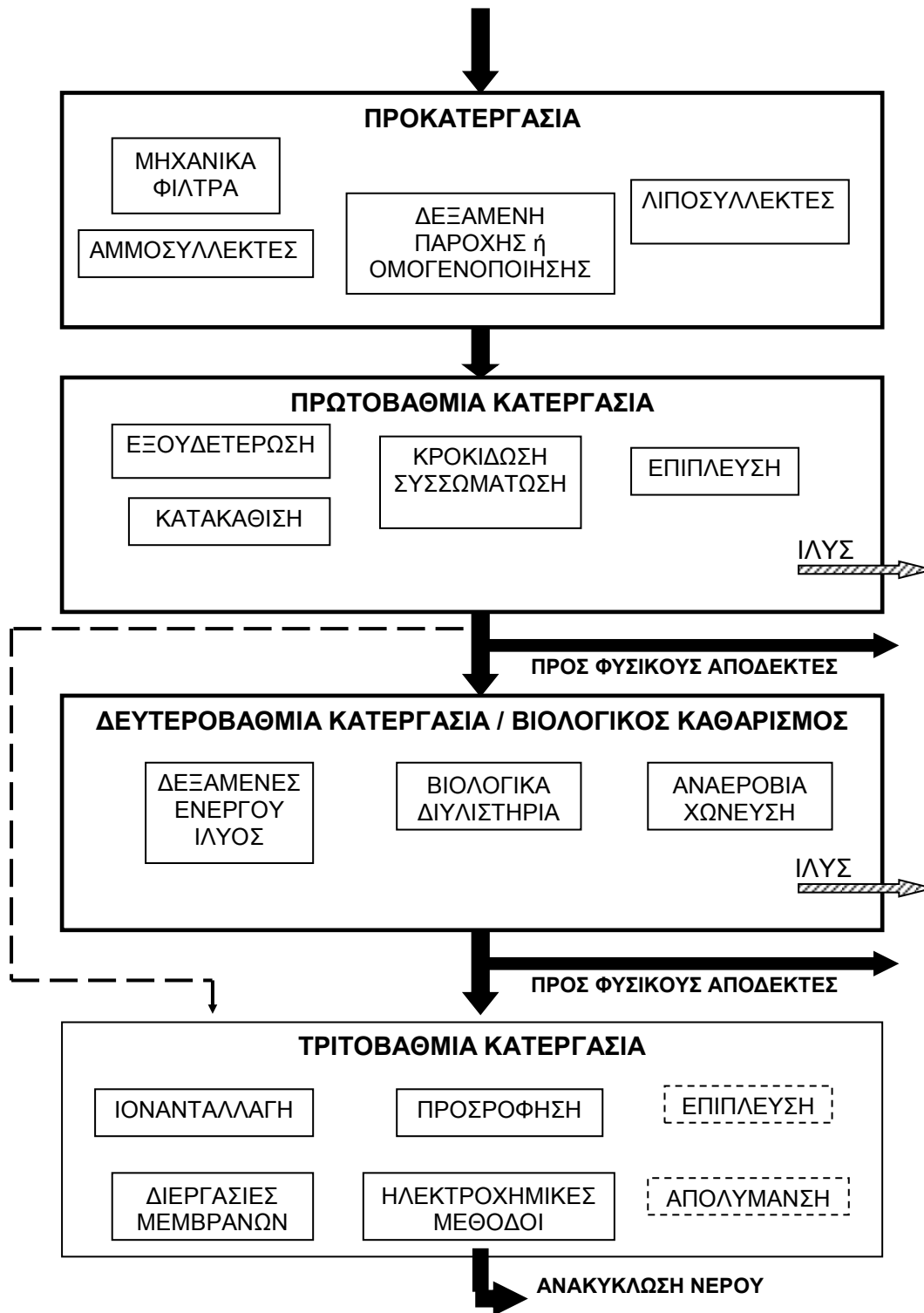
Η άνοδος του βιοτικού επιπέδου σε συνδυασμό με τις αυξημένες καταναλωτικές ανάγκες που παρατηρούνται στις σημερινές κοινωνίες, οδηγούν ανάμεσα σε άλλα, στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αστικών λυμάτων και οικιακών απορριμμάτων. Το γεγονός αυτό θέτει άμεσο πρόβλημα διάθεσής τους και κάνει επιτακτική την ανάγκη εξεύρεσης ορθολογικής λύσης στο πρόβλημα αυτό. Ειδικά για τη διαχείριση των αστικών λυμάτων, η διεθνής και ελληνική εμπειρία δείχνει ότι η αντιμετώπιση του προβλήματος με την εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας τους είναι η πιο αποτελεσματική πρακτική, αλλά οδηγεί στη δημιουργία δευτερογενών προβλημάτων τα οποία πρέπει να αντιμετωπισθούν.

Η διάθεση μεγάλων ποσοτήτων λυμάτων και αποβλήτων, βεβαρημένων με οργανικές ή τοξικές ουσίες, στους φυσικούς αποδέκτες, δημιουργεί έντονα προβλήματα ρύπανσης, όπως ελάττωση της ικανότητας αυτοκαθαρισμού των νερών, ευτροφισμό και επηρεασμό των βιοσυστημάτων τους, για την αντιμετώπιση των οποίων αναπτύχθηκαν διάφορες μέθοδοι καθαρισμού των αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων. Παράλληλα θεσπίστηκαν νόμοι σχετικοί με την πρόληψη και των περιορισμό της ρύπανσης των νερών και των εδαφών και καθορίστηκαν όρια απόρριψης αποβλήτων καθώς και πρότυπα ποιότητας αποδεκτών. Αποτέλεσμα των παραπάνω ήταν η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για καλύτερο καθαρισμό τόσο των αστικών λυμάτων όσο και των βιομηχανικών αποβλήτων (Κουιμτζής, 1994).

Ο στόχος των διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας είναι η παραγωγή προϊόντων που δεν έχουν δυσάρεστες συνέπειες στο περιβάλλον ή/και που είναι δυνατό να έχουν θετικές συνέπειες στο περιβάλλον οικοσύστημα, μέρος του οποίου αποτελεί και ο υπάρχον ανθρώπινος πληθυσμός. Ο παραπάνω στόχος με την εφαρμογή των περισσότερων από τις σύγχρονες μεθόδους επεξεργασίας είναι εφικτός, ωστόσο παράγεται και ένα ανεπιθύμητο παραπροϊόν, η ιλύς.

Η κάθε μέθοδος ή το κάθε σύστημα καθαρισμού λυμάτων ή αποβλήτων περιλαμβάνει διάφορα στάδια (βαθμίδες) επεξεργασίας. Έτσι έχουμε τα στάδια της προκατεργασίας, της πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Το κάθε στάδιο επεξεργασίας περιλαμβάνει μεθόδους και τεχνικές οι οποίες καθορίζονται από τη φύση των υγρών αποβλήτων και από τον επιδιωκόμενο βαθμό καθαρισμού. Τελικά, για το κάθε υγρό απόβλητο επιλέγουμε τον πιο κατάλληλο συνδυασμό μεθόδων και τεχνικών, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο επιθυμητός βαθμός καθαρισμού του με το χαμηλότερο δυνατό κόστος (Κουιμτζής, 1994).

Στο ακόλουθο σχήμα απεικονίζονται διαγραμματικά τα διάφορα στάδια κατεργασίας και οι διάφορες μέθοδοι και τεχνικές που περιλαμβάνονται σε καθένα από αυτά.



Σχήμα 1-1: Στάδια Επεξεργασίας, Μέθοδοι και Τεχνικές Καθαρισμού Αστικών Λυμάτων και Βιομηχανικών Αποβλήτων

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με την ικανότητα καθαρισμού των διαφόρων σταδίων κατεργασίας για συνήθη, αστικά λύματα. Επιπλέον, παρατίθενται και τα χαρακτηριστικά των λυμάτων μετά από κάθε στάδιο κατεργασίας.

Πίνακας 1-1: Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων και ικανότητα καθαρισμού των διαφόρων σταδίων κατεργασίας αυτών

Παράμετρος Ρύπανσης	Ακατέργαστα Λύματα ppm	Πρωτοβάθμια Κατεργασία		Δευτεροβάθμια Κατεργασία		Τριτοβάθμια Κατεργασία	
		ppm	I.K.*	ppm	I.K.*	ppm	I.K.*
BOD ₅	300	195	35%	30	90%	2-5	
COD	400	280	30%	80	80%	2-10	
Αιωρούμενα στερεά	300	120	60%	30	90%	<0,50	
Ολικό άζωτο	60	48	20%	30	50%	<6,00	
Ολικός Φώσφορος	15	13	12%	10	30%	<0,15	
Κολοβακτηρίδια	150.000	-	-	1000	-	<0,02	

* Ικανότητα Καθαρισμού

Κατά την επεξεργασία και τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων, μαζί με την τελική απορροή που πρέπει να διατεθεί κατάλληλα, παράγονται ταυτόχρονα και ορισμένα παραπροϊόντα, όπως τα εσχαρίσματα, η άμμος, τα ξαφρίσματα και η ιλύς από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης, (Κεφαλόπουλος και Καλουσόπουλος, 1995). Από τα παραπροϊόντα αυτά το σημαντικότερο σε όγκο και δυσκολότερο σε χειρισμό και διάθεση είναι η ιλύς (sludge).

Η παραγόμενη ιλύς, σε αντίθεση με τη συνηθισμένη έννοια του όρου, δεν είναι πυκνή ή με στερεή μορφή αιώρημα, αλλά ένα υδαρές ρευστό, το οποίο παρότι περιέχει, (ως νωπή) 40 περίπου φορές περισσότερες στερεές ουσίες από τα αστικά λύματα (5% έναντι 1,25⁰/₁₀₀), εξακολουθεί να έχει μορφή υγρού. Μόνο μετά την επεξεργασία συμπύκνωσης, χώνευσης, αφυδάτωσης κ.λπ. η ιλύς παίρνει στερεή μορφή, αν και διατηρεί ακόμα αρκετή υγρασία (περίπου 60%), που μπορεί να ελαττωθεί πολύ (<10%) με θερμική ξήρανση, προκειμένου να αποτεφρωθεί ή να διατεθεί για άλλες χρήσεις (Canales, 1994; Meijer, 1992).

Ιδιαίτερα για τις μεγάλες μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων η ιλύς, λόγω του συνεχώς αυξανόμενου παραγόμενου όγκου της αλλά και της παρουσίας σε αυτή τοξικών ουσιών, κυρίως βαρέων μετάλλων και οργανικών ρυπαντικών ουσιών, όπως βαρέα μέταλλα και άλλα ανεπιθύμητα συστατικά από βιομηχανίες κ.λπ., (Straub et al., 1993; Straub et al., 1994), δημιουργεί προβλήματα τελικής διάθεσης, (Bruce, 1992; Spinosa et al., 1994; Vesilind et al., 1985), με αποτέλεσμα να εφαρμόζονται δαπανηρές διαδικασίες επεξεργασίας για την ελάττωση του όγκου και την εξουδετέρωση των επικίνδυνων συστατικών της (Bonnin et al., 1990).

Προκειμένου η ιλύς των αστικών λυμάτων να διατεθεί σωστά, αλλά και να αξιοποιηθεί πραγματικά, (Steinle, 1993; Imhoff, 1992; Matthews, 1992; Lowe, 1993; Miyakoshi, 1991; Murakami, 1992; Tebbutt, 1992; Yasuda, 1991), χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος να προκληθούν δυσάρεστες επιπτώσεις στο περιβάλλον, (Skrypski – Mantele and Bridle, 1995), είναι απαραίτητη η εξυγίανση της και η βελτίωση της ποιότητας της, με την απομάκρυνση ή/και σταθεροποίηση των περιεχομένων τοξικών ουσιών. Καθοριστικής σημασίας στόχος γενικά στη διαχείριση της ιλύος είναι

η επαναχρησιμοποίησή της ως πρώτη ύλη ή/και ως ενεργειακή πηγή. Ο στόχος αυτός μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή κάποιου από τους ακόλουθους τρόπους (Spinosa and Vesilind, 2001; Abu – Orf and Jamrah, 1995; Davis, 1994; Sieger, 1993):

1. Χρησιμοποίηση της ιλύος σε αγροτικές και άλλες εκτάσεις: Σε πολλές χώρες η ιλύς χρησιμοποιείται ως εδαφωβελτιωτικό ή λίπασμα σε αγροτικές και άλλες εκτάσεις όπως σε κήπους, σε δάση και σε αναδασωτές περιοχές. Προκειμένου η ιλύς να χρησιμοποιηθεί στη γη είναι απαραίτητο να υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία, σύμφωνα πάντα με την ισχύουσα νομοθεσία. Η επεξεργασία την οποία θα υποστεί η ιλύς αποβλέπει καταρχήν στον έλεγχο των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων, των μικροβιακών πληθυσμών και των θρεπτικών συστατικών, σε επίπεδα σύμφωνα με τα θεσπισμένα όρια από τη νομοθεσία και κατά δεύτερο λόγο στην οικονομική και κοινωνική αποδοχή του νέου προϊόντος. Παραλλαγή της μεθόδου της χρησιμοποίησης της ιλύος στη γη μπορεί να θεωρηθεί και η απλή απόρριψή της σε διαμορφωμένες κοιλάτητες της γης, σε φυσικές λίμνες ή σε χώρους διαμορφωμένους για να δεχθούν την ιλύ. Ωστόσο σε αυτή την περίπτωση περισσότερο ενδιαφέρει η διάθεση της ιλύος παρά η βελτίωση και αναβάθμιση της συγκεκριμένης έκτασης, πάντα βέβαια σε εναρμόνιση με την ισχύουσα νομοθεσία.
2. Θερμική επεξεργασία της ιλύος και ανάκτηση ενέργειας: Η συνεχόμενη μείωση των εκτάσεων που είναι ικανές να δεχθούν την ιλύ, σε συνδυασμό με την ολοένα αυστηρότερη νομοθεσία σχετικά με τη χρήση της ιλύος στη γη, έχουν οδηγήσει πολλές χώρες στην υιοθέτηση της θερμικής επεξεργασίας της ιλύος (Zheng et al., 1998; Tyagi et al., 2013). Ο σημαντικότερος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου είναι τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα και οι οργανικοί μικρορυπαντές, συστατικά που είναι επικίνδυνα εάν διαφύγουν στην ατμόσφαιρα. Μια εξίσου σημαντική παράμετρος της μεθόδου αυτής, είναι και η περιεχόμενη ενέργεια στην ιλύ (Murakami et al., 1991), η οποία είναι δυνατό να ανακτηθεί και να υπάρχουν έτσι θετικές επιπτώσεις όχι μόνο στην περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση της ιλύος αλλά και στις οικονομικές απαιτήσεις της όλης διαδικασίας (Cheremisinoff and Morresi). Η μέθοδος της θερμικής επεξεργασίας παρουσιάζει διάφορες παραλλαγές ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, pH, αλλά και ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τεχνολογία διαχείρισης, όπως η καύση, η θερμική υδρόλυση, η αεριοποίηση και η υγρή οξείδωση (Murakami et al., 1991).
3. Βιομηχανική επεξεργασία της ιλύος: Σε αρκετές χώρες, όπως στην Ιαπωνία, εφαρμόζεται η μέθοδος της βιομηχανικής επεξεργασίας της ιλύος, στην οποία η ιλύς αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων, (Tay et al., 1991; Khanbilvardi and Afshari, 1995). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η συνεχής μείωση της προς διάθεση ιλύος και η αποφυγή της διαφυγής στο περιβάλλον των βλαβερών συστατικών της ιλύος, όπως τα βαρέα μέταλλα. Προϊόντα τα οποία είναι δυνατό να παραχθούν με πρώτη ύλη την ιλύ είναι

τούβλα, δομικά υλικά, τσιμέντο κ.ά. (Trauner, 1993; Goransson and Karlsson, 1994; Tay and Show, 1992; Sajwan and Ornes, 1995).

1.2 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΛΥΟΣ

Στους σταθμούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων λαμβάνει χώρα μια σειρά από διεργασίες κατά τις οποίες παράγονται διαφορετικοί τύποι «ιλύος».

Αρχικά παράγεται ιλύς από την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων. Η ιλύς αυτή αποτελείται από τα σχαρίσματα, την άμμο και τα λοιπά στερεά συστατικά των υγρών αποβλήτων, τα οποία απομακρύνονται κατά το στάδιο της προκατεργασίας.

Κατόπιν, ακολουθεί η πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και κατά την οποία απομακρύνονται τα περιεχόμενα στερεά, κυρίως οργανικής φύσης, με αποτέλεσμα την παραγωγή ιλύος. Η ιλύς από τη πρωτοβάθμια καθίζηση είναι συνήθως φαιόχρωμη, λιπαρή και κατά κανόνα με έντονα δυσάρεστη οσμή. Η κύρια αιτία της δυσσομίας είναι ενώσεις που απελευθερώνονται όπως διμέθυλο-δισουλφίδιο (dimethyl disulphide ($\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) και διμέθυλο-τρισουλφίδιο (dimethyl trisulphide ($\text{CH}_3)_2\text{S}_3$) (Hasit and Christensen, 1987).

Η ιλύς αυτή αντιπροσωπεύει τα 40% - 70% των αιωρούμενων στερεών, που μπαίνουν στη δεξαμενή και στην περίπτωση των αστικών λυμάτων περιέχει 6% - 8% στερεά, από τα οποία 60% - 80% είναι πτητικά. Η ιλύς αυτή είναι μαύρη και αν δεν έχει υποστεί χώνευση για μακρό διάστημα είναι δύσοσμη εξαιτίας κυρίως της παραγωγής υδρόθειου.

Μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ακολουθεί η δευτεροβάθμια, κατά την οποία διασπώνται και απομακρύνονται οι περιεχόμενες πολύπλοκες οργανικές ουσίες. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αποβλήτων, ωστόσο η συνηθέστερη μέθοδος που εφαρμόζεται είναι αυτή της «ενεργού ιλύος», κατά την οποία τα απόβλητα αναμιγνύονται με μικροβιακό πληθυσμό που χρησιμοποιεί ως θρεπτικό υπόστρωμα τις περιεχόμενες οργανικές ενώσεις και έτσι τις διασπά. Ως παραπροϊόν της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας προκύπτει η δραστική ιλύς. Η δραστική (ενεργός) ιλύς έχει σκούρο καφέ χρώμα με μορφή κροκιδών, χωρίς δυσσομία στην αρχή αλλά γρήγορα γίνεται σπηπική και δύσοσμη. Συμπυκνώνεται καλά με επίπλευση ή φυγοκέντρηση (Βαλκανάς, 1992).

Τόσο η ιλύς από την πρωτοβάθμια επεξεργασία όσο και αυτή από την δευτεροβάθμια, υπόκεινται κατόπιν σε μια σειρά από επεξεργασίες με σκοπό την σταθεροποίηση τους. Οι επεξεργασίες συνήθως περιλαμβάνουν χώνευση, πάχυνση και αφυδάτωση. Οι παραπάνω επεξεργασίες είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα σε αερόβιες είτε σε αναερόβιες συνθήκες, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαφορετικών τύπων ιλύος.

Η χωνευμένη αναερόβια ιλύς είναι πυκνότερη, σκουρόχρωμη και περιέχει πολλά

αέρια, κυρίως CO₂ και CH₄. Μετά τη χώνευση της, δεν αναδίδει ενοχλητική οσμή. Αφυδατώνεται εύκολα σε αμμοκλίνη και σχηματίζει επιφάνεια γεμάτη με ρήγματα. Το ξηρό υπόλειμμα περιέχει πτητικά στερεά σε ποσοστό 30%-60% (Van Voorneburg and Veen, 1993).

Η χωνευμένη αερόβια ιλύς έχει χρώμα σκούρο καφέ, μορφή κροκίδων και είναι σχετικά αδρανής. Το αιώρημα είναι συσσωματωμένο και δύσκολα συμπυκνώνεται, για αυτό παρουσιάζει προβλήματα στο χειρισμό. Επειδή είναι σταθεροποιημένη, διασπείρεται συχνά στους αγρούς ως λίπασμα. Για τους πιο πάνω λόγους, η αερόβια χώνευση εφαρμόζεται συνήθως σε ιλύες από εγκαταστάσεις χωρίς πρωτοβάθμια καθίζηση.

Η ποσότητα και ο τύπος της ιλύος που τελικά παράγεται εξαρτάται από τα περιεχόμενα στερεά στα απόβλητα, των οποίων η σύσταση δεν είναι πάντα γνωστή με ακρίβεια, από τα στάδια επεξεργασίας στα οποία υπόκεινται τα απόβλητα καθώς και από την απόδοση του κάθε σταδίου επεξεργασίας καθαρισμού στην οποία υποβάλλονται.

Στον ακόλουθο πίνακα δίνεται η χημική σύνθεση της νωπής πρωτοβάθμιας ιλύος, της δραστικής ιλύος και της χωνευμένης ιλύος.

Πίνακας 1-2: Τυπική Χημική Σύνθεση Νωπής και Χωνευμένης Ιλύος

Συστατικά	Νωπή Πρωτοβάθμια Ιλύς	Χωνευμένη Ιλύς
Ολικά στερεά-TS-%	2,0-7,0	6,0-12,0
Πτητικά στερεά -VS-%TS	60,0-80,0	30,0-60,0
Λίπη-%TS-διαλυτά σε αιθέρα	6,0-30,0	5,0-20,0
Πρωτεΐνες-%TS	20,0-30,0	15,0-20,0
Άζωτο-N-%TS	1,5-4,0	1,6-6,0
Φωσφόρος-P ₂ O ₅ -%TS	0,8-2,8	1,5-4,0
Κάλιο-K ₂ O-%TS	0,0-1,0	0,0-3,0
Κυτταρίνη-%TS	8,0-15,0	8,0-15,0
Σίδηρος-%TS	2,0-4,0	3,0-8,0
Πυριτία-SiO ₂ -%TS	15,0-20,0	10,0-20,0
PH	5,0-8,0	6,5-7,5
Αλκαλικότητα-mg/l CaCO ₃	500,0-1.500,0	2.500,0-3.500,0
Οργανικά Οξέα-mg/l HAc	200,0-2.000,0	100,0-600,0
Θερμογόνος Ισχύς-kcal/kg	3.780,0-5.560,0	1.500,0-3.780,0

Πίνακας 1-3: Ενδεικτικές Ποσότητες Παραγόμενης Ιλύος και Στερεών από Αστικά Λύματα

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	ΙΛΥΣ			ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΥΓΡΗΣ ΙΛΥΟΣ kg/l	ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ g/ατ. ημ.
	ΠΟΣΟΤΗΤΑ 1/ατ. ημ.	ΥΓΡΑΣΙΑ %	ΣΤΕΡΕΑ %		
Πρωτοβάθμια Καθίζηση					
Νωπή Ιλύς	1,10	95	5	1,02	56,7
Χωνευμένη σε χωριστές δεξαμενές	0,34	90	10	1,03	34
Χωνευμένη & αφυδατωμένη σε αμμικλίνη	0,16	60	40	---	34
Χωνευμένη & αφυδατωμένη σε φίλτρο κενού	0,12	72,5	27,5	1,00	34
Χημική Κατακρίμνηση					
Νωπή Ιλύς	1,94	92,5	7,5	1,03	150
Αφυδατωμένη σε φίλτρο κενού	0,55	72,5	27,5	---	150
Πρωτοβάθμια Καθίζηση & Χαλικοδιύλιστήριο					
Νωπή	1,48	95	5	---	74
Χωνευμένη	0,60	92	8	---	48
Χαλικοδιύστιριο μόνο					
	0,28	92,5	7,5	1,025	21,8
Πρωτοβάθμια Καθίζηση & Δραστική Ιλύς					
Νωπή	2,60	96	4	1,02	106
Νωπή αφυδατωμένη σε φίλτρο κενού	0,57	80	20	0,95	106
Χωνευμένη σε χωριστές δεξαμενές	1,02	94	6	1,03	63,5
Χωνευμένη & αφυδατωμένη σε αμμοκλίνη	0,51	60	40	---	63,5
Χωνευμένη & αφυδατωμένη σε φίλτρο κενού	0,33	80	20	0,95	63,5
Δραστική Ιλύς μόνο					
Υγρή Ιλύς	7,30	98,5	1,5	1,005	102
Αφυδατωμένη σε φίλτρο κενού	0,54	80	20	0,95	102
Θερμική ξήρανση	0,85	4	96	1,25	102
Δεξαμενή IMHOFF χωνευμένη	0,19	85	15	1,04	31,3
Σηπτική Δεξαμενή χωνευμένη	0,34	90	10	1,04	36,7

Στον ανωτέρω πίνακα παρουσιάστηκαν οι ενδεικτικές ποσότητες παραγόμενης ιλύος και στερεών από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενδεικτικές αυτές τιμές πρέπει κατά το δυνατό να προσαρμόζονται, ώστε να αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές συνθήκες πυκνότητας των αποβλήτων και αποδόσεως των εγκαταστάσεων σε κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, ιδιαίτερα αν πρόκειται για μεγάλα έργα με κατασκευές υψηλού κόστους.

Ιδιαίτερη αναφορά είναι απαραίτητο να γίνει στην παρουσία των βαρέων μετάλλων, καθώς αυτή δυσχεραίνει, μέχρι πλήρους αναστολής, τις διεργασίες επεξεργασίας της ιλύος, ενώ η τοξική δράση τους επιφέρει πολύ βλαβερές συνέπειες στο περιβάλλον (Calvo et al., 1991; Dilek and Yetis, 1992). Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς εκδηλώνεται με πολλούς μηχανισμούς. Ο κυριότερος από αυτούς είναι η δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χηλικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων (Jones and Muehlchen, 1994). Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των διαφόρων ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε γίνεται φανερό ότι το εύρος της τοξικής δράσης των μετάλλων είναι μεγάλο. Τα συνηθέστερα απαντώμενα βαρέα μέταλλα στην ιλύ καθώς και η δράση τους παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

Το κάδμιο, που είναι ένα από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα. Είναι ένα από τα λίγα στοιχεία που δεν είναι απαραίτητα στα βιοχημικά συστήματα. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος με κάδμιο είναι τα αερολύματα των μεταλλουργιών και της καύσης των απορριμάτων, τα απόβλητα των εργοστασίων επιμετάλλωσης και των βιομηχανιών παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων. Το κάδμιο συσσωρεύεται σε πολλούς ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς. Οι συντελεστές βιοσυσώρευσης του καδμίου είναι κατά κανόνα μεγάλοι. Το κάδμιο συσσωρεύεται στο συκώτι, στα νεφρά, στη σπλήνα και στο θυροειδή αδέν, όπου και προκαλεί βαριές παθήσεις. Ακόμα πολλές φορές αντικαθιστά το ασβέστιο των οστών. Η ημιπερίοδος ζωής του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό ανέρχεται σε 10-30 χρόνια. Ένα μέρος του καδμίου αποβάλλεται με την ουρίνη.

Το χρώμιο, ένα αργυρόχρουν μέταλλο το οποίο κυρίως χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις και για την ανθεκτικότητά του στη σκουριά. Το χρώμιο έχει δύο ενδιαφέροντες εμπορικά τύπους, το τρισθενές και το εξασθενές. Οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου έχουν μικρή τοξικότητα, ενώ του εξασθενούς είναι ερεθιστικές και διαβρωτικές. Εισπνοή μεγάλων ποσοτήτων εξασθενούς χρωμίου προκαλεί βήχα, δύσπνοια, πόνο, πυρετό και απώλεια βάρους, ενώ ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων είναι δυνατό να προκληθεί και πνευμονίτιδα. Η επαφή του δέρματος με εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει σημαντικό τοπικό ερεθισμό και διάβρωση. Όταν η καταστροφή του δέρματος είναι μεγάλης έκτασης τότε μπορεί να απορροφηθεί το εξασθενές χρώμιο και να προκαλέσει βλάβη των νεφρών και μερικές φορές το θάνατο (Viraraghavan and Karoor, 1995). Η πιο ενδιαφέρουσα επίδραση του χρωμίου μετά από μακρά έκθεση είναι ότι προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα (Langenbach, 1994).

Ο χαλκός, ο οποίος βρίσκεται στη φύση ελεύθερος ή σε ορυκτά ως οξειδίο, ενωμένος με άνθρακα και θείο. Χρησιμοποιείται ευρύτατα τόσο στη βιομηχανία όσο και στην καθημερινή ζωή. Είναι απαραίτητο συστατικό του μεταβολισμού φυτών, ζώων και του ανθρώπου. Γενικά είναι από τα μέταλλα εκείνα τα οποία μόνο σε υπερβολικές συγκεντρώσεις μπορούν να χαρακτηρισθούν επικίνδυνα για τους ζώντες οργανισμούς.

Το νικέλιο, που χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή κραμάτων και ειδικά με χάλυβα. Τα άλατα του νικελίου χρησιμοποιούνται πολύ κατά τις επιμεταλλώσεις. Απορροφάται πολύ λίγο από το έντερο, συγκεντρώνεται όμως στους πνεύμονες και στον εγκέφαλο. Το ίδιο αλλά και τα άλατα του προκαλούν δερματίτιδα όταν έρθουν σε επαφή με το δέρμα. Προκαλούν όμως και καρκίνο στους πνεύμονες, στους παραρρινίους κόλπους και στον λάρυγγα.

Ο μόλυβδος, ένα στοιχείο που έχει δημιουργήσει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα επειδή από τη μια μεριά είναι πολύ τοξικός και από την άλλη έχει πάρα πολλές εφαρμογές τόσο στην παλιά όσο και στην σύγχρονη τεχνολογία. Ο μόλυβδος μεταφέρεται στον άνθρωπο με την αναπνοή, το νερό και την τροφή. Ο μόλυβδος που εισέρχεται στον οργανισμό με την αναπνοή απορροφάται περίπου κατά 50%, ενώ αυτός που προσλαμβάνεται με τις τροφές μόνο κατά 5%-10%. Η κατακράτηση στα παιδιά είναι σχετικά μεγαλύτερη. Η μικρή διαλυτότητα των ενώσεων του μολύβδου συντελεί ώστε να βρίσκεται ο μόλυβδος κατά κανόνα στα αιωρούμενα σωματίδια, στη σκόνη και στα ιζήματα. Η τοξικότητα του μολύβδου οφείλεται στην ικανότητά του να αντιδρά με τις ομάδες -SH και να αδρανοποιεί διάφορα ένζυμα. Οι πρώτες τοξικές επιδράσεις εκδηλώνονται στο αιμοποιητικό σύστημα, όπου ο μόλυβδος εμποδίζει τη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης. Ορισμένοι μεταβολίτες, όπως το δ-αμινολεβουλικό οξύ και η πρωτοπορφίνη στα ερυθρά αιμοσφαίρια αυξάνονται σταδιακά, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μολύβδου στο αίμα. Οι μετρήσεις αυτών στο αίμα ή στα ούρα αποτελούν δείκτη της τοξικότητας στον οργανισμό. Τα τοξικά φαινόμενα του μολύβδου εμφανίζονται, όταν η συγκέντρωσή του στο αίμα ξεπερνά τα 40μg/100 ml, ενώ τα επίπεδα πάνω από 80 μg / 100 ml, θεωρούνται οξεία μολυβδίαση. Τα κυριότερα συμπτώματα της χρόνιας δηλητηρίασης είναι πονοκέφαλοι, απώλεια όρεξης, ναυτία, αναιμία κ.ά. Η οξεία δηλητηρίαση προκαλεί αναισθησία, κώμα και ενδεχομένως το θάνατο. Σοβαρές είναι και οι επιπτώσεις του μολύβδου στο νευρικό σύστημα κυρίως στα παιδιά με έκδηλη εγκεφαλοπάθεια, και στα νεφρά με αλλοιώσεις στα νεφρικά σωληνάκια (Elliot et al., 1989).

Ο ψευδάργυρος, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρύτατα ως επενδυτικό του σιδήρου και του χάλυβα για προστασία από τη σκουριά. Οι περισσότερες ενώσεις του ψευδαργύρου δεν είναι τοξικές εκτός από τον χλωριούχο ψευδάργυρο, ο οποίος χρησιμοποιείται στις συγκολλήσεις, ως συντηρητικό του ξύλου, στη βιομηχανία χαρτιού, χρωμάτων, διαφόρων χημικών παρασκευασμάτων, στο τσιμέντο της οδοντιατρικής, στην κλωστοϋφαντουργία και την παρασκευή αποσμητικών. Επίσης η εισπνοή μεγάλων ποσοτήτων καπνού οξειδίου του ψευδαργύρου προκαλεί το σύνδρομο που ονομάζεται «τρόμος ψευδαργύρου». Τα συμπτώματα εμφανίζονται 2 – 12 ώρες μετά την έκθεση και είναι γλυκιά ή μεταλλική γεύση στο στόμα, ερεθισμός του φάρυγγα, βήχας, δύσπνοια, αδυναμία και πόννοι στους μύες και τις αρθρώσεις. Αργότερα εμφανίζεται πυρετός 38 - 40°C με ιδρώτες και ρίγη. Το σύνδρομο διαρκεί 24 - 48 ώρες και δεν υπάρχουν επιπλοκές. Ο χλωριούχος ψευδάργυρος είναι πολύ διαβρωτικός για το δέρμα, τα μάτια, τους βλεννογόνους και το αναπνευστικό σύστημα. Όταν έρθει σε επαφή το δέρμα με το διάλυμα ή τη σκόνη προκαλείται

δερματίτιδα και χημικά εγκαύματα. Η εισπνοή των ατμών προκαλεί έντονο ερεθισμό του αναπνευστικού, με πνευμονικό οίδημα, αιμορραγική κυψελιδίτιδα και, σε βαριές περιπτώσεις, βρογχοπνευμονία.

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στην ιλύ και οι τρόποι αντιμετώπισης τους έχει αποτελέσει αντικείμενο μεγάλου αριθμού ερευνών. Η συνηθέστερη μέθοδος που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των μετάλλων είναι η εκχύλιση (Couillard and Mercier, 1992). Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εκχύλισης (Blais et al., 1993; Blais et al., 1992), κατά τις οποίες η ρυπασμένη ιλύς αναμιγνύεται έντονα με τον διαλύτη, διαχωρίζεται, εκπλένεται και είναι πλέον καθαρή, καθώς τα μέταλλα έχουν μεταφερθεί στην υγρή φάση του διαλύτη (Couillard and Mercier, 1993). Στη συνέχεια το εκχύλισμα επεξεργάζεται για να ανακτηθούν τα μέταλλα και ο διαλύτης (Sreerkrishman et al., 1993; Clevenger and Novak, 1983). Από έρευνες που έχουν γίνει έχει βρεθεί ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας στις τεχνικές εκχύλισης είναι το pH του συστήματος ιλύος-διαλύτη, αφού με την οξίνιση του συστήματος (Boughriet et al., 1992; Du et al., 2015; Suanon et al., 2016; Stylianou et al., 2007a Wang et al. 2015), αυξάνεται η συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα, καθώς η μείωση του pH κινητοποιεί τα ιόντα των μετάλλων (Modak et al., 1992) ενώ παράλληλα αναδιαλύει τα στερεά συστατικά και καταστρέφει τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα (Sager, 1989; Lindau and Hossner, 1982; Jenkins et al., 1981).

1.3 ΥΔΡΑΥΛΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΛΥΟΣ

Τα υδραυλικά χαρακτηριστικά της ιλύος αποτελούν σημαντικό παράγοντα στη διαχείριση της καθώς με τη γνώση τους καθίσταται δυνατή η εκτίμηση της συμπεριφοράς της ιλύος κατά τη μεταφορά της, την επεξεργασία της και την τελική της διάθεση.

Οι ιλύες, δεν παρουσιάζουν ομοιογένεια και όσο μεγαλύτερη είναι η ποικιλία των περιεχομένων στερεών (ανάλογα με το αν πρόκειται για ιλύ από πρωτοβάθμια καθίζηση, χημική κροκίδωση, χώνευση, ή ενεργό ιλύ), τόσο μεγαλύτερη είναι η ανομοιογένεια. Η φύση των περιεχομένων στερεών είναι τέτοια, που προσδίδουν στην ιλύ χαρακτήρα περισσότερο πλαστικό ή ψευδοπλαστικό (ζελατινώδη) παρά ιξώδη, όσον αφορά στη ροή της. Τα υδραυλικά χαρακτηριστικά της ιλύος γίνονται περισσότερο πολύπλοκα και από το γεγονός ότι πολλές ιλύες είναι τριχοτροπικές, δηλαδή οι πλαστικές τους ιδιότητες αλλάζουν με ήρεμη ανάμιξη. Οι υδραυλικές απώλειες είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας της ιλύος, καθώς επίσης του είδους και της ποσότητας των περιεχομένων στερεών. Ειδικότερα δε αυξάνουν με την αύξηση των στερεών και ελαττώνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Γενικά, στις ιλύες επικρατεί στρωτή ή μεταβατική ροή για πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες από ότι στο νερό. Για πυκνές π.χ. ιλύες το είδος αυτής της ροής έχει παρατηρηθεί για ταχύτητες μέχρι 0,45m/sec-1,40m/sec, σε σωλήνες D=125mm-300mm. Σε στροβιλώδεις ταχύτητες όλες οι ιλύες παρουσιάζουν συμπεριφορά παρόμοια με το νερό.

1.4 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η διαχείριση ιλύος περιλαμβάνει τη συλλογή, μεταφορά, επεξεργασία και διάθεση της με στόχο την ελάττωση του όγκου, την αποδόμηση των οργανικών ουσιών και την προστασία του περιβάλλοντος.

Στην παρούσα παράγραφο θα αναπτυχθεί το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει την επεξεργασία και διάθεση της ιλύος, και το οποίο ισχύει στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής αλλά και στην Ευρώπη (Spinosa and Vesilind, 2001).

1.4.1 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

Η ιλύς, που προέρχεται από την επεξεργασία αστικών λυμάτων (παραπροϊόντα επεξεργασίας), θεωρείται σύμφωνα με την κείμενη Νομοθεσία μη επικίνδυνο Στερεό Απόβλητο και επομένως εμπίπτει σε όλες, τις σχετικές με την διαχείριση στερεών αποβλήτων, διατάξεις. Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/532/ΕΚ, εντάσσεται στη ελληνική νομοθεσία ο Ευρωπαϊκός Κώδικας Αποβλήτων (ΕΚΑ), στον οποίο τα «απόβλητα από τον καθαρισμό λυμάτων» και «λάσπη σηπτικής δεξαμενής» εντάσσονται στο Κεφάλαιο 20: Δημοτικά απόβλητα και γίνονται δεκτά σε ΧΥΤΑ.

Η ανάλυση της κείμενης νομοθεσίας σχετικά με την διαχείριση της ιλύος προερχόμενη από την επεξεργασία λυμάτων, δείχνει ότι ο στόχος είναι η επίτευξη υψηλού ποσοστού αξιοποίησης της ιλύος με αντίστοιχη μείωση του ποσοστού τελικής διάθεσης. Η Οδηγία 91/271/ΕΕ (βελτιώθηκε από 98/15/ΕΕ) σχετικά με την επεξεργασία αστικών λυμάτων, στο άρθρο 14 αναφέρει ότι «ιλύς που παράγεται κατά την επεξεργασία αστικών λυμάτων, πρέπει να επαναχρησιμοποιείται όπου κρίνεται αναγκαίο. Η διάθεση της ιλύος πρέπει να είναι τέτοια που να ελαχιστοποιούνται οι επιπτώσεις στο περιβάλλον». Έως σήμερα πάντως η ιλύς στην Ελλάδα διατίθεται, κατά βάσει, σε χώρους διάθεσης αστικών στερεών αποβλήτων (ΧΥΤΑ/Υ) ή στον χώρο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και εναλλακτικά (ένα πολύ μικρό ποσοστό) στην γεωργία.

Η κύρια Οδηγία που καθορίζει το πλαίσιο διάθεσης της ιλύος είναι η 86/278/ΕΟΚ, για τη διάθεση της ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων στη γεωργία.

Για την ώρα, άλλες χρήσεις ή τρόποι διάθεσης της ιλύος, εμπίπτουν σε πιο γενικές διατάξεις που σχετίζονται με την διαχείριση στερεών αποβλήτων:

- Οδηγία 99/31 περί υγειονομικής ταφής
- Οδηγία 2000/76 για την αποτέφρωση αποβλήτων
- Οδηγία 2008/98 για τα στερεά απόβλητα

Η πιο σημαντική Οδηγία, η οποία αφορά αποκλειστικά στη διάθεση της ιλύος είναι η Οδηγία 86/278. Όλα τα κράτη μέλη αντιμετωπίζουν αυτήν την Οδηγία ως το πρώτο βήμα για την εναρμόνιση τους με τις απαιτήσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Πρέπει να

τονισθεί ότι στην Οδηγία αυτή περιέχονται αρκετά ελαστικά όρια και πάντα παρέχεται στα κράτη μέλη η δυνατότητα για θέσπιση ακόμα αυστηρότερων ορίων. Οι κανόνες οι οποίοι διέπουν τη συγκεκριμένη Οδηγία αφορούν στους παρακάτω τομείς.

- Στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην ιλύ αλλά και στην ετήσια ποσότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, τα οποία θα πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένα όρια.
- Στη χρήση της ιλύος στις καλλιέργειες, για την οποία προαπαιτείται βιολογική, χημική ή θερμική επεξεργασία της, ώστε να μειωθούν σημαντικά τα παθογόνα συστατικά της.
- Στην παρουσία στην ιλύ και θρεπτικών συστατικών, εκτός από βλαβερά, τα οποία θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη σε οποιαδήποτε χρήση της ιλύος.
- Στην ποιότητα των εδαφών, των επιφανειακών και των υπογείων υδάτων, η οποία σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να επηρεαστεί από την διάθεση της ιλύος.

Οι κανόνες που διέπουν την διάθεση της ιλύος είναι ακόμα αυστηρότεροι στην περίπτωση που η ιλύς διατεθεί σε καλλιέργειες, σε κηπευτικές εκτάσεις, σε εκτάσεις με οπωροκηπευτικά προϊόντα.

Η Οδηγία 86/278, εκτός από τα πολύ αυστηρά όρια που θεσπίζει για την διάθεση της ιλύος, ορίζει και τις μεθόδους με βάση τις οποίες λαμβάνει χώρα ο χαρακτηρισμός της ιλύος.

Πίνακας 1-4: Παράμετροι που εξετάζονται κατά την διάθεση ιλύος στο έδαφος σύμφωνα με την Οδηγία 86/278

Παράμετρος	Ιλύς	Έδαφος
pH	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Ξηρά ουσία	ΝΑΙ	-
Οργανική ύλη	ΝΑΙ	-
Άζωτο (N)	ΝΑΙ	-
Φώσφορος (P)	ΝΑΙ	-
Υδράργυρος (Hg)	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Κάδμιο (Cd)	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Χαλκός (Cu)	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Νικέλιο (Ni)	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Μόλυβδος (Pb)	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Ψευδάργυρος (Zn)	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Χρώμιο (Cr)	ΝΑΙ	ΝΑΙ

Πίνακας 1-5: Οριακές τιμές για τις ποσότητες βαρέων μετάλλων

Παράμετρος	Μέγιστη επιτρεπόμενη εισαγωγή (με βάση μέσο όρο 10 ετών) kg/εκτάριο/έτος	Οριακές τιμές συγκέντρωσης στο έδαφος (mg/kg ξηράς ουσίας)	Οριακές τιμές συγκέντρωσης στην ιλύ που χρησιμοποιείται στη γεωργία (mg/kg ξηράς ουσίας)
Υδράργυρος (Hg)	0,1	1-1,5	16-25
Κάδμιο (Cd)	0,15	1-3	20-40
Χαλκός (Cu)	12	50-140	1.000-1.750
Νικέλιο (Ni)	3	30-75	300-400
Μόλυβδος (Pb)	15	50-300	750-1.200
Ψευδάργυρος (Zn)	30	150-300	2.500-4.000
Τρισθενές Χρώμιο (CrIII)	5 ⁽²⁾	100-150 ⁽³⁾	500 ⁽²⁾
Εξασθενές Χρώμιο (CrVI)			10 ⁽²⁾

(1) για εδάφη με pH = 6-7

(2) Η τιμές αυτές ορίζονται στην ΥΑ οικ114218/1997

(3) υπό καθορισμό

Η Οδηγία 86/278 ανανεώνεται συνεχώς με στόχο να ικανοποιεί τις νέες ανάγκες που διαμορφώνονται συνεχώς. Οι νέες τροποποιήσεις της αφορούν κυρίως στον προσδιορισμό των συμβατικών αλλά και των καινούριων μεθόδων επεξεργασίας οι οποίες αποσκοπούν στην εξυγίανση της ιλύος πριν την τελική της διάθεση. Επίσης, θεσπίζονται και αυστηρότερα όρια, κυρίως όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Επιπλέον θεσπίζονται όρια και για παραμέτρους οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονταν σε παλαιότερες εκδόσεις της οδηγίας. Τέτοιες παράμετροι είναι οι AOX, LAS, DEHP, NPE, PAH, PCBs, διοξίνες κ.α.

Το αποτέλεσμα των νέων αυστηρότερων κανόνων που τίθενται από αυτή την Οδηγία, είναι ότι γίνεται ολοένα και δυσκολότερο να διατεθεί η ιλύς σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις, σε πολλές περιπτώσεις ακόμα και μετά από επεξεργασία.

Καθώς οι άλλες μέθοδοι διάθεσης και επεξεργασίας της ιλύος, εκτός από την εφαρμογή της στη γεωργία, καθορίζονται από γενικότερη νομοθεσία σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων, η Οδηγία 1999/31/ΕΕ για την Υγειονομική Ταφή, επηρεάζει σημαντικά, προς το δυσμενέστερο, τη δυνατότητα διάθεσης της ιλύος σε ΧΥΤΑ/Υ.

Με την Οδηγία αυτή τίθεται ως απαραίτητη προϋπόθεση η επεξεργασία των αποβλήτων, και της ιλύος, πριν την διάθεση τους. Ως επεξεργασία εννοείται οποιαδήποτε βιολογική, θερμική, φυσική ή χημική διεργασία που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των χαρακτηριστικών του αποβλήτου, τη μείωση του όγκου του, της εξάλειψη του επικίνδυνου χαρακτήρα του.

Επίσης, με την Οδηγία αυτή τίθενται και στόχοι για τη μείωση των βιοαποδομήσιμων αστικών αποβλήτων τα οποία διατίθενται σε χώρους απόρριψης ως εξής:

- ✓ Το 2010 να είναι το 75% της ποσότητας του 1995
- ✓ Το 2013 να είναι το 50% της ποσότητας του 1995
- ✓ Το 2020 να είναι το 35% της ποσότητας του 1995

Σχετικά με τη διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ/Υ, θα πρέπει να ακολουθείται η Διαδικασία Αποδοχής Αποβλήτων και να πληρούνται συγκεκριμένα Κριτήρια Αποδοχής, που θεσπίζονται στην Απόφαση 33/2003.

Η διαδικασία αποδοχής περιλαμβάνει μεταξύ άλλων και τεστ εκπλυσιμότητας διαφόρων παραμέτρων, με βάσει συγκεκριμένα πρωτόκολλα δειγματοληψίας και αναλύσεων, κοινά για όλα τα Κράτη Μέλη. Τα Κράτη-Μέλη μπορούν επίσης να θεσπίζουν πρόσθετα κριτήρια αποδοχής (π.χ. βαθμός βιοαποδόμησης με βάση δείκτες διαπνοής, κριτήριο που έχουν ήδη θεσπίσει η Γερμανία, η Ιταλία, η Αυστρία και η Ιταλία).

Πιο συγκεκριμένα, για την περίπτωση της ιλύος βιολογικών καθαρισμών ισχύουν τα ακόλουθα:

- Μπορεί να γίνει αποδεκτή χωρίς δοκιμές (και επομένως και χωρίς ελέγχους συμμόρφωσης) σε ΧΥΤΑ μη επικίνδυνων αποβλήτων, δεδομένου ότι αποτελεί αστικό απόβλητο που έχει ταξινομηθεί ως μη επικίνδυνο στο κεφάλαιο 20 του ΕΚΑ με Κωδικό 20 03 06.
- Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει δεκτό ένα απόβλητο χωρίς δοκιμές είναι να έχει προηγουμένως υποβληθεί σε επεξεργασία. Η ιλύς Βιολογικών Καθαρισμών θεωρείται ότι έχει υποστεί επεξεργασία (πάχυνση, σταθεροποίηση, αφυδάτωση, ξήρανση).
- Στην περίπτωση που η ιλύς θεωρηθεί ότι δεν γίνεται αποδεκτή χωρίς δοκιμές, τότε θα πρέπει να πληροί τις οριακές τιμές που αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 1-6: Οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα που γίνονται αποδεκτά σε ΧΥΤΑ μη επικίνδυνων αποβλήτων (εφόσον δεν εξαιρούνται από τις Δοκιμές εκπλυσιμότητας και διήθησης)

Συστατικό	L/S = 2 l/kg mg/kg ξηρά ουσία	L/S = 10 l/kg mg/kg ξηρά ουσία	C ₀ (δοκιμή διήθησης) mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr σύνολο	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Ιόντα χλωρίου	10.000	15.000	8.500
Ιόντα φθορίου	60	150	40
Θειικά ανιόντα	10.000	20.000	7.000
DOC (*)	380	800	250
TDS (**)	40.000	60.000	---

(*): Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις τιμές για την παράμετρο DOC στη δική τους τιμή pH, είναι δυνατόν να αποτελούν αντικείμενο δοκιμών σε L/S = 10 l/kg για pH 7,5-8,0. Τα απόβλητα μπορεί να θεωρείται ότι ανταποκρίνονται στα κριτήρια αποδοχής για την παράμετρο DOC, εάν τα αποτελέσματα του ως άνω ποσοτικού προσδιορισμού δεν υπερβαίνουν τα 800 mg/kg. [Διατίθεται σχέδιο ανάλογης μεθόδου βάσει του σχεδίου ευρωπαϊκού προτύπου 14429 (prEN 14429)].

(**): Οι τιμές για την παράμετρο TDS μπορούν να χρησιμοποιούνται εναλλακτικά προς τις τιμές για τα θειικά ανιόντα και τα ιόντα χλωρίου.

Όσον αφορά στη μέθοδο της αποτέφρωσης ή συν-αποτέφρωσης ιλύος, το μεγαλύτερο πρόβλημα έγκειται στο ότι δεν έχουν διασαφηνιστεί ακόμα πλήρως όρια των συγκεντρώσεων των αέριων αποβλήτων της. Το αποτέλεσμα είναι ο μεγάλος κίνδυνος μόλυνσης της ατμόσφαιρας από την εφαρμογή της καύσης και αυτός είναι και ο λόγος που δεν εφαρμόζεται. Οι νέες Οδηγίες, όπως η 89/369, η 94/67 και η 2000/76, προσπαθούν να αντιμετωπίσουν το παραπάνω πρόβλημα, κάνοντας μια αρχή στη θέσπιση ορίων των αερίων προϊόντων των μονάδων καύσης της ιλύος και γενικότερα όλων των αποβλήτων. Οι πρώτες δύο Οδηγίες θέτουν όρια για τις συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου (NO_x). Η Οδηγία 89/369 ωστόσο δεν περιέχει όρια για τις διοξίνες και τα φουράνια. Η τελευταία οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με την καύση απαιτεί:

- καύση σε τέτοιο βαθμό ώστε η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα στο στερεό υπόλειμμα της επεξεργασίας να είναι μικρότερο από 3%
- η θερμοκρασία του αερίου προϊόντος της επεξεργασίας μετά την τελευταία

ανάφλεξη θα πρέπει να είναι 850°C-1.100°C, με συγκέντρωση των αλογονομένων οργανικών ενώσεων μικρότερη από 1%

Ωστόσο, το σημαντικότερο θέμα που τίθεται με αυτή την Οδηγία σχετικά με τα παραγόμενα προϊόντα της καύσης, είναι ότι το παραγόμενο οργανικό φορτίο δεν είναι άμεσα διαθέσιμο και το ότι το βιοαέριο που είναι παγιδευμένο περιέχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις μεθάνιο, συντελώντας στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

1.4.2 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ Η.Π.Α.

Η χρήση και διάθεση της ιλύος στις Η.Π.Α., υπόκειται στον Κώδικα 40 της Ομοσπονδιακής Νομοθεσίας (C.F.R.), παράγραφος 403, ο οποίος δημοσιεύθηκε το 1993. Στη συγκεκριμένη νομοθεσία περιλαμβάνονται αυστηροί περιορισμοί σχετικά με τις περιεχόμενες βλαβερές ουσίες στην ιλύ, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι παθογενείς μικροοργανισμοί.

Σύμφωνα με το παράρτημα D, της παραγράφου 403 του Κώδικα 40 της Ομοσπονδιακής Νομοθεσίας των Η.Π.Α., υπάρχουν τρεις κατηγορίες ιλύων, η A, η B και η C. Τα κριτήρια με βάση τα οποία οι ιλύες καταχωρούνται σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες, αφορούν στο είδος και στη συγκέντρωση των περιεχόμενων συστατικών σε αυτές. Ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκει μια ιλύς, επομένως ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των περιεχόμενων συστατικών της, επιτρέπεται ή όχι κάποιος τρόπος διάθεσης της, όπως π.χ. η διάθεση της στο έδαφος.

Πιο συγκεκριμένα, οι δύο πρώτες κατηγορίες, A και B, περιλαμβάνουν κριτήρια σχετικά με τα περιεχόμενα βακτήρια στην ιλύ, ενώ η τρίτη κατηγορία, C, περιλαμβάνει κριτήρια για τα περιεχόμενα βακτήρια αλλά και για τα βαρέα μέταλλα. Όλες οι πληροφορίες σχετικά με τα παραπάνω είναι διαθέσιμες στην U.S. E.P.A., 1993 και 1994.

Σχετικά με τις τρεις κατηγορίες στις οποίες κατατάσσονται οι διάφορες ιλύες, σύμφωνα με την αμερικάνικη νομοθεσία ισχύουν τα κάτωθι.

Οι ιλύες οι οποίες πρόκειται να διατεθούν στο έδαφος πρέπει να ικανοποιούν τις απαιτήσεις των ιλύων A κατηγορίας. Ο σκοπός των κριτηρίων της A κατηγορίας των ιλύων είναι η μείωση των πυκνοτήτων των παθογενών συστατικών της ιλύος σύμφωνα με τα κάτωθι όρια:

- Fecal coliform < 1000 MPN / 4 g – dry weight
- Salmonella sp < 3 MPN / 4 g – dry weight
- Enteric viruses < 1 / 4 g – dry weight
- Viable helminth ova < 1 / 4 g – dry weight

Η μείωση της συγκέντρωσης των παθογόνων συστατικών της ιλύς ώστε αυτή να πληρεί τα κριτήρια της κατηγορίας A, είναι δυνατή με επεξεργασία της ιλύος. Η

επεξεργασία αυτή μπορεί να είναι θερμική, επεξεργασία σε συνθήκες υψηλού pH και υψηλής θερμοκρασίας ή και κάποια άλλη μέθοδος.

Επιπλέον, είναι απαραίτητη και η μείωση των ελκτικών ιδιοτήτων της ιλύος σε παράγοντες οι οποίοι είναι δυνατό να μετατραπούν σε φορείς παθογενών οργανισμών. Τέτοιοι παράγοντες μπορούν να αποτελούν τα έντομα, τα πτηνά και άλλοι οργανισμοί. Η εξάλειψη της έλξης της ιλύος σε αυτούς τους οργανισμούς μπορεί να λάβει χώρα με τη σταθεροποίηση της ιλύς σε τέτοιο βαθμό που αυτή πλέον να μην ασκεί έλξη στους ανωτέρω δυνητικούς φορείς μολυσματικών και παθογενών ουσιών ή ακόμα και με την απομόνωση της ιλύος από το γύρω περιβάλλον, ώστε οι οργανισμοί να μην μπορούν να έρθουν σε επαφή μαζί της.

Οι δύο παραπάνω απαιτήσεις, δηλαδή η μείωση της συγκέντρωσης των παθογενών συστατικών στην ιλύ αλλά και η μείωση της πιθανότητας μετάδοσης τους από διάφορους οργανισμούς είναι απαραίτητο να ικανοποιηθούν προκειμένου οι ιλύες να θεωρηθούν ως «Κατηγορίας Α» και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς, όπως π.χ. σε καλλιέργειες.

Οι ιλύες οι οποίες περιέχουν fecal coliforms, σε συγκέντρωση ίση ή μικρότερη από 2×10^6 ανά γραμμάριο ξηρής ιλύος, κατηγοριοποιούνται στην δεύτερη, Β, κατηγορία. Οι περιορισμοί σχετικά με τον αριθμό των παθογενών βακτηρίων τα οποία απαντώνται στις ιλύες της δεύτερης κατηγορίας είναι δυνατό να επιτευχθούν με έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

- Έλεγχος της αρχικής συγκέντρωσης των fecal coliforms
- Χρήση επεξεργασίας με σκοπό τη μείωση του αριθμού των παθογενών οργανισμών

Με τη χρήση κάποιας από τις παραπάνω μεθόδους, η συγκέντρωση των παθογενών βακτηρίων στην ιλύ αναμένεται να μειωθεί. Ωστόσο στην περίπτωση που ακόμα και μετά απο επεξεργασία οι συγκεντρώσεις των παθογενών βακτηρίων παραμένουν υψηλές, εφαρμόζονται πολύ αυστηροί κανονισμοί για τη διάθεση της ιλύος, ειδικά εάν αυτή πρόκειται να διατεθεί σε καλλιέργειες.

Εκτός από τις δύο προαναφερθείσες κατηγορίες Α και Β, στις οποίες κατηγοριοποιούνται οι ιλύες ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των παθογόνων συστατικών τους, υπάρχει και μια Τρίτη κατηγορία στην Αμερικάνικη Νομοθεσία, η κατηγορία των «Ειδικής Ποιότητας Ιλύων». Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ιλύες οι οποίες ικανοποιούν τα όρια που έχουν θεσπιστεί με την Παράγραφο 503 της Νομοθεσίας για τις συγκεντρώσεις των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων καθώς επίσης και τα όρια της «Κατηγορίας Α» για τους παθογόνους οργανισμούς. Οι ιλύες οι οποίες ικανοποιούν τα κριτήρια αυτής της κατηγορίας είναι δυνατό να διατεθούν στο έδαφος, σε καλλιέργειες ή και να πωληθούν ως εδαφοβελτιωτικό χωρίς κανένα περιορισμό.

Όσον αφορά στις απαιτήσεις σχετικά με τις συγκεντρώσεις και τη διάδοση των παθογόνων οργανισμών στην ιλύ, αυτές αναφέρθηκαν στην περιγραφή της

«Κατηγορίας Α». Σχετικά με τις απαιτήσεις στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, αυτές είναι δυνατό να επιτευχθούν μόνο εφόσον στους Σταθμούς Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων εφαρμόζονται κατάλληλες και αποτελεσματικές μέθοδοι επεξεργασίας ώστε η τελικά παραγόμενη ιλύς να περιέχει χαμηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα.

2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΙΛΥΟΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βασικά στάδια της διαχείρισης της ιλύος είναι:

- Επεξεργασία ιλύος (κυρίως στους χώρους παραγωγής της):
 - προσωρινή αποθήκευση
 - συμπύκνωση
 - βιολογική χώνευση
 - αφυδάτωση
 - ξήρανση
- Τελική διάθεση / διαχείριση ιλύος:
 - χρήση στη γεωργία
 - υγειονομική ταφή (ή συνδιάθεση)
 - κομποστοποίηση με ή χωρίς Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ)
 - σταθεροποίηση – στερεοποίηση
 - θερμική επεξεργασία

Ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την επεξεργασία ή/και τελική διάθεση της ιλύος είναι η σύστασή της. Η ιλύς περιέχει θρεπτικά συστατικά, όπως νιτρικά και φωσφορικά (Brown, 1975), ιχνοστοιχεία (Angelidis and Gibbs, 1989), και υψηλό οργανικό φορτίο. Τα παραπάνω συστατικά καθιστούν την ιλύ ένα ωφέλιμο προϊόν το οποίο είναι δυνατό μετά από επεξεργασία να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς (Ettala et al., 1992).

Ωστόσο, στην ιλύ περιέχονται και ορισμένα βλαβερά συστατικά, όπως βαρέα μέταλλα (Rodger et al., 1993; Davis III and Jacknow, 1975), τοξικές οργανικές ενώσεις και παθογενείς ουσίες (Gibbs et al., 1995), οι οποίες πρέπει να αντιμετωπιστούν αποτελεσματικά πριν από την τελική της διάθεση, (Kouzeli – Katsiri and Priftis, 1988; Stefanoff, 1994).

Λόγω των φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, παρατηρείται συσσώρευση βαρέων μετάλλων και στην παραγόμενη ιλύ. Βαρέα μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg) και το χρώμιο (Cr) είναι τα κύρια στοιχεία που περιορίζουν τη χρήση της ιλύος στη γεωργία (Hsiau, 1998). Υπάρχουν τρεις κύριες πηγές βαρέων μετάλλων στην ιλύ των λυμάτων: τα αστικά λύματα, οι απορροές των δρόμων και τα βιομηχανικά απόβλητα. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στην ιλύ ποικίλει και εξαρτάται

σε μεγάλο βαθμό από τη βιομηχανική συνιστώσα των ανεπεξεργαστων λυμάτων. Η εδαφική χρήση επηρεάζει τις ιδιότητες του εδάφους, τους μικροοργανισμούς, την ανάπτυξη των φυτών, την ζωική παραγωγή και ανεβαίνοντας την τροφική αλυσίδα, τον άνθρωπο. Επίσης, παρατηρείται συσσώρευση βαρέων μετάλλων στους υδάτινους αποδέκτες καθώς τα βαρέα μέταλλα παρασύρονται με τον φυσικό κύκλο του νερού. Ακόμα, κατά την καύση της ιλύος εκπέμπονται σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα. Έτσι, ο ανθρώπινος οργανισμός βάλλεται και από τις τρεις δίοδους μόλυνσης. Η δυνητική συσσώρευση τους στους ιστούς του ανθρώπου μέσω της τροφικής αλυσίδας δημιουργήσει ανησυχίες (Krogmann, 1999).

Η χημική μορφή των μετάλλων καθορίζει τόσο την κινητικότητά τους όσο και την οικοτοξικότητά τους (Zufiaurre et al., 1998; Su & Wong, 2003; Fuentes et al., 2004; Fuentes et al., 2004). Επομένως, κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση τις εξέλιξης των χημικών μορφών των βαρέων μετάλλων κατά τη διαχείριση και διάθεση της ιλύος, ώστε να προκύψουν δεδομένα βιο-διαθεσιμότητας και τοξικότητας για την επιλογή της βέλτιστης διαχείρισης (Forstner, 1993; Alvarez & Mochon 2002). Σε αρκετές μελέτες έχουν υπολογιστεί τόσο ποιοτικά όσο ποσοτικά η βιο-διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων και η δυνητική κινητικότητά τους στο έδαφος (Tessier et al., 1979; Forstner & Salomons, 1980; Vieira et al., 1993; Hsiau & Lo, 1998; Alvarez et al., 2002; Fuentes et al., 2004). Παρόλα αυτά, η επιστημονική κοινότητα δεν είναι πεπεισμένη για την ικανότητα καθολικής χρήσης των ευρημάτων των μελετών (Tessier et al., 1979; Forstner & Salomons, 1980). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων είναι αρκετά δύσκολη, καθώς οι μετρήσεις επηρεάζονται από το αρχικό φορτίο και τις διάφορες επεξεργασίες της ιλύος πριν την τελική διάθεση (Lake et al., 1984; Carlson & Morrison, 1992; Vieira et al., 1993; Tack et al., 1996).

2.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΛΥΟΣ

2.2.1 ΠΡΟΣΩΡΙΝΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

Η ιλύς, που συλλέγεται στον πυθμένα της δεξαμενής καθίζησης, αποθηκεύεται προσωρινά, μέχρις ότου υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία ή/και διάθεση (Yi et al., 1994). Συνήθως η ιλύς αποθηκεύεται σε ειδικό υποδοχέα στην αρχή της πρωτοβάθμιας δεξαμενής, από τον οποίο απομακρύνεται συνεχώς ή περιοδικά. Επίσης μπορεί να αναμιχθεί και να αποθηκευθεί η πρωτοβάθμια με τη δευτεροβάθμια ιλύ σε ξεχωριστή δεξαμενή.

2.2.2 ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ

Ο στόχος της επεξεργασίας είναι η συμπύκνωση και πάχυνση της δραστηκής κυρίως ιλύος, που είναι πολύ υδαρής (περίπου 99% υγρασία έναντι 95% της πρωτοβάθμιας). Η συμπύκνωση μπορεί να επιτευχθεί με σχετική παράταση της παραμονής της ιλύος στη δεξαμενή καθίζησης, γεγονός που επηρεάζει όμως την απόδοση της καθίζησης.

Η συμπύκνωση είναι πιο αποτελεσματική όταν λαμβάνει χώρα σε ξεχωριστή εγκατάσταση με χρησιμοποίηση, είτε πυκνωτή με μηχανική καθίζηση, είτε πυκνωτή με επίπλευση, είτε με εφαρμογή φυγοκέντρισης, προκειμένου να διευκολυνθεί η τελική διάθεση. Με τη συμπύκνωση αυξάνει το ποσοστό των περιεχομένων στερεών κατά 2-3 φορές (π.χ. για πρωτοβάθμια λάσπη τα στερεά από 2,5%-5,0% μπορεί να αυξηθούν σε 8%-10%), γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα σχετική ελάττωση του όγκου της ιλύος (Ιωαννίδης και Μαντάς, 1995).

⇒ Μηχανικοί Πυκνωτές Βαρύτητας. Οι πυκνωτές βαρύτητας έχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τις δεξαμενές καθιζήσεως, εκτός από το λόγο βάθος/διάμετρο, που είναι μεγαλύτερος. Η ιλύς τροφοδοτείται συνεχώς και καθώς αναμιγνύεται ελαφρά γίνεται διάσπαση της μάζας της από το δικτυωτό του σαρώθρου ή από ειδικές κατακόρυφες ράβδους και διανοίγονται έτσι κενά, που διευκολύνουν την άνοδο των υγρών, ενώ η συμπυκνωμένη ιλύς καθιζάνει με τη βαρύτητα. Παράλληλα σχηματίζεται ένα στρώμα ιλύος κοντά στον πυθμένα (sludge blanket), όπου γίνεται συμπίεση και συμπύκνωση της ιλύος, ενώ στο επάνω μέρος συγκεντρώνεται σχετικά καθαρό υγρό και ενδιάμεσα στην περιοχή τροφοδοτήσεως επικρατούν συνθήκες εμποδιζόμενης καθιζήσεως.

⇒ Πυκνωτές Επίπλευσης. Η πυκνωση με επίπλευση παρουσιάζει δύο βασικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων. Απαιτεί μικρότερη επιφάνεια και όγκο σε σχέση με τη μηχανική πυκνωση και είναι αποδοτικότερη για ιλύες με κολλοειδή χαρακτήρα, όπως είναι η δραστηκή. Ωστόσο παρουσιάζει το μειονέκτημα του αυξημένου οικονομικού κόστους. Η πυκνωση με επίπλευση εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο στη δραστηκή (ενεργό) ιλύ και επιτυγχάνεται απομάκρυνση 85% των στερεών χωρίς χρήση βοηθητικών χημικών δίνοντας πυκνή ιλύ, με μόνο 4% περίπου σε στερεά. Σε περίπτωση μίγματος πρωτοβάθμιας και δραστηκής ιλύος η πυκνότητα των στερεών ελαττώνεται ως 6%-8%. Η χρησιμοποίηση χημικών ουσιών (πολυηλεκτρολυτών), ως βοηθητικών της επίπλευσεως, δεν αυξάνει πάντα την πυκνότητα των στερεών, αλλά κυρίως αυξάνει το ποσοστό που απομακρύνεται με την επιπλέουσα ιλύ (98%-99%). Ο διαχωρισμός των αιωρούμενων στερεών με επίπλευση ακολουθεί τους ίδιους ακριβώς νόμους με την καθίζηση αλλά σε αντίστροφο πεδίο δυνάμεων. Η απόδοση του συστήματος επίπλευσεως είναι πιο ομοιόμορφη και μεγαλύτερη, όσο οι φυσαλίδες είναι μικρότερες, γιατί λόγω της μικρής ανοδικής ταχύτητας διασκορπίζονται με την οριζόντια κίνηση σε ολόκληρη την έκταση της δεξαμενής. Εξάλλου οι φυσαλίδες είναι αποτελεσματικές, μόνο στην περίπτωση που προσκολλώνται στα

αιωρούμενα σωματίδια, γεγονός που συμβαίνει μόνο με τις μικρές, ενώ αντίθετα οι μεγάλες λόγω της σημαντικής ταχύτητας ανόδου προκαλούν στροβιλισμούς και παρεμποδίζουν το διαχωρισμό των μορίων.

⇒ Φυγοκεντρικοί Πυκνωτές. Η φυγοκέντριση χρησιμοποιείται τόσο για τη πύκνωση της ιλύος, όσο και για την αφυδάτωση μετά από άλλες επεξεργασίες. Για πύκνωση χρησιμοποιείται κυρίως στις περιπτώσεις, που η ιλύς δεν αποβάλλει εύκολα την υγρασία με μηχανική καθίζηση, όπως είναι η δραστική ιλύς ή η ιλύς από χημική κατακρήμνιση. Με τη φυγοκέντριση αυξάνει πολλαπλάσια (100-600-1000 φορές) η δύναμη της βαρύτητας και εξασφαλίζεται ικανοποιητική συμπύκνωση των στερεών (20%-25%), με απομάκρυνση 50%-80% των εισερχομένων στερεών, που μπορεί να αυξηθούν σε 80%-95% με χρησιμοποίηση και κροκιδωτικών υλικών, όπως χλωριούχος σίδηρος, ασβέστης ή οργανικοί πολυηλεκτρολύτες. Η διαδικασία της φυγοκέντρισης είναι απλή, καθαρή και σχετικά οικονομική. Απαιτεί μικρότερη έκταση από φίλτρο κενού της ίδιας δυναμικότητας και έχει ευχέρεια προσαρμογής της λειτουργίας με τη ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής και του όγκου του κυλίνδρου. Μειονέκτημα της μεθόδου της φυγοκέντρισης αποτελεί το γεγονός ότι το διαχωριζόμενο υγρό περιέχει πολλά λεπτά μη καθιζάνοντα στερεά, που με την επαναφορά τους στην εισαγωγή επιβαρύνουν την τελική απορροή. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος είτε επιμηκύνεται ο χρόνος φυγοκέντρισης, είτε χρησιμοποιούνται κροκιδωτικά υλικά. Γενικά η φυγοκέντριση χρησιμοποιείται κυρίως ως μέθοδος αφυδάτωσης, παρά για απλή πύκνωση (Βαλκανάς, 1992).

2.2.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η βιολογική χώνευση αποσκοπεί στην αποδόμηση των περιεχόμενων οργανικών συστατικών της ιλύος. Οι οργανικές ενώσεις υπάρχουν στα απόβλητα με διάφορες μορφές και μπορούν να εισέλθουν σε αυτά είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες είτε από φυσικές πηγές. Οι σημαντικότερες οργανικές ενώσεις είναι οι χλωριωμένοι αλειφατικοί διαλύτες, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι χλωριωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, κ.λπ.

Από τις υπάρχουσες οργανικές ενώσεις, άλλες είναι βιοαποδομήσιμες και άλλες όχι. Βιοαποδομήσιμες είναι αυτές που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως τροφή από φυσικά ευρισκόμενους μικροοργανισμούς. Τέτοιες ενώσεις είναι το άμυλο, λίπη, πρωτεΐνες, αλκοόλες, οξέα, αλδεύδες και εστέρες. Ενώσεις που δεν βιοαποδομούνται ή που βιοαποδομούνται πολύ αργά είναι οι φαινόλες, τα οργανικά παρασιτοκτόνα, ορισμένα βιομηχανικά χημικά και ενώσεις χλωριωμένων υδρογονανθράκων.

Γενικά, οι οργανικές ενώσεις είναι τοξικές και αποτελούν μεγάλο κίνδυνο για τη δημόσια υγεία και είναι επιτακτική η αποδόμησή τους σε άλλες απλούστερες πριν την τελική διαχείριση της ιλύος. Για το λόγο αυτό η χώνευση αποτελεί καθοριστικό στάδιο επεξεργασίας Μπορεί να γίνει είτε αναερόβια υπό ελεγχόμενες συνθήκες σε ειδικές

κλειστές δεξαμενές, είτε αερόβια με αερισμό. Συμβάλλει στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, στην εξουδετέρωση της δυσσομίας και παράλληλα στην ελάττωση του όγκου η οποία διευκολύνει την περαιτέρω αφυδάτωση, καθώς η χωνευμένη ιλύς έχει περίπου 90%-94% υγρασία, που ελαττώνεται σε 60%-70% με την αφυδάτωση (Ιωαννίδης και Μαντάς, 1995). Η βιολογική σταθεροποίηση της ιλύος εφαρμόζεται σε μεγάλη έκταση σε συνδυασμό με προηγούμενη πύκνωση και ακόλουθη μηχανική αφυδάτωση.

Η σταθεροποίηση γίνεται συνήθως με αναερόβια χώνευση σε συμβατικές μονάδες με πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση, ενώ σε εγκαταστάσεις που δεν παράγεται πρωτοβάθμια ιλύς γίνεται με αερόβιες διαδικασίες. Οι βασικές διαφορές των δύο μεθόδων αφορούν στο ρυθμό της βιοαποδομήσεως και τα τελικά προϊόντα.

2.2.3.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η αναερόβια χώνευση είναι βραδύτερη από την αερόβια και αποτελείται από δύο ξεχωριστά στάδια, που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στη δεξαμενή χώνευσης, με τελικά προϊόντα κυρίως μεθάνιο, αχρησιμοποίητα οργανικά και κυτταρικό πρωτόπλασμα μαζί με ορισμένα δύσοσμα αέρια (Soares et al., 1994; Zeeman et al., 1997; Knezevic et al., 1995).

Στο πρώτο στάδιο, οξυγενής φάση, λαμβάνει χώρα υδρόλυση των μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων και μετατροπή τους σε οργανικά οξέα από ειδικά βακτήρια (acid-forming bacteria).

Στο δεύτερο στάδιο, μεθανογένεση, λαμβάνει χώρα διάσπαση των οργανικών οξέων από μεθανογενή βακτήρια (methane-forming bacteria) και παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα μεθανοβακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια και ιδιαίτερα ευαίσθητα στις συνθήκες περιβάλλοντος με πολύ περιορισμένα περιθώρια μεταβολής θερμοκρασίας και pH για άριστη ανάπτυξη. Επηηρεάζονται δυσμενώς από την αύξηση των οξειδωμένων ουσιών, από πτητικά οξέα, διαλυμένα άλατα και κατιόντα μετάλλων και έχουν εξειδικευμένη προτίμηση σε ορισμένο θρεπτικό υπόστρωμα. Κάθε είδος βακτηρίων χρησιμοποιεί λίγες μόνο ενώσεις, κυρίως αλκοόλες και οργανικά οξέα, ενώ βασικές πηγές ενέργειας, όπως είναι οι υδατάνθρακες και τα αμινοξέα, δεν προσβάλλονται. Η ευαισθησία των μεθανογενών βακτηρίων που ολοκληρώνουν το δεύτερο στάδιο της χώνευσης, μπορεί να κλονίσει εύκολα την ισορροπία του βιολογικού συστήματος και τον κανονικό ρυθμό αποδομήσεως της ιλύος. Οποιαδήποτε μεταβολή των συνθηκών που επικρατούν στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια της χώνευσης (θερμοκρασία, pH, τοξικά μέταλλα κλπ.) προκαλεί ελάττωση του πληθυσμού των μεθανογενών βακτηρίων με αποτέλεσμα τη συσσώρευση των παραγόμενων οργανικών οξέων από τα ανθεκτικά οξυγενή βακτήρια και την περαιτέρω ελάττωση των μεθανογενών βακτηρίων με αποτέλεσμα την αστοχία του συστήματος. Η πιθανή αστοχία της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης γίνεται αντιληπτή από την ελάττωση των παραγομένων αερίων, τη μείωση του ποσοστού του μεθανίου, την αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών οξέων

και τελικά την πτώση του pH, (Lettinga et al., 1993; Bogte et al., 1993).

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα όρια συνθηκών χώνευσης της ιλύος από μεσόφιλους οργανισμούς.

Πίνακας 2-1: Συνθήκες Χώνευσης της Ιλύος.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ		ΤΙΜΗ
Θερμοκρασία	Γενικά Όρια	30 ⁰ C-37 ⁰ C
	Άριστη	35 ⁰ C
pH	Γενικά Όρια	6,7-7,4
	Άριστο	7,0-7,1
Παραγωγή Αερίων	Ανά kg αποδομούμενων πτητικών αερίων	0,375m ³ -0,500m ³
	Ανά kg προστιθέμενων πτητικών αερίων	1,000m ³ -1,123m ³
Σύνθεση Αερίου	Διοξείδιο του Άνθρακα	65%-69%
	Υδροθείο	31%-35%
	Μεθάνιο	Ίχνη
Συγκέντρωση Πτητικών Οξέων σαν Hac	Μέγιστη	~2.000mg/l
	Κανονική Λειτουργία	200mg/l-800mg/l
Συγκέντρωση αλκαλικότητας σαν CaCO ₃	Κανονική Λειτουργία	2.000mg/l-3.000mg/l

2.2.3.2 ΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η αερόβια διαδικασία της χώνευσης είναι ταχύτερη από την αερόβια και τα κύρια τελικά προϊόντα είναι CO₂, H₂O και NO₃ μαζί με ορισμένα μη διασπάσιμα οργανικά και υπολειμματικό κυτταρικό υλικό (Mason et al., 1992).

Η αερόβια χώνευση αποτελεί βιολογική διαδικασία παραπλήσια με τον παρατεταμένο αερισμό της μεθόδου της ενεργούς ιλύος. Με τη μέθοδο αυτή επιδιώκεται με παρατεταμένο αερισμό της ιλύος να αρχίσει, στην περίπτωση της πρωτοβάθμιας ιλύος, ή να συνεχισθεί στην περίπτωση της ενεργούς, η βιολογική δράση των αερόβιων μικροοργανισμών περαιτέρω από τη φάση της σύνθεσης νέου κυτταρικού υλικού μέχρι το στάδιο της αυτοοξειδωσης. Καθώς δηλαδή ελαττώνεται το διαθέσιμο θρεπτικό υπόστρωμα, οι μικροοργανισμοί αρχίζουν να καταναλίσκουν το δικό τους πρωτόπλασμα για την απαραίτητη ενέργεια επιβίωσης και φθάνουν στην καθαρά ενδογενή φάση.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι ορισμένο μόνο ποσοστό από το κυτταρικό υλικό μπορεί τελικά να οξειδωθεί (75%-80%). Το υπόλοιπο (20%-25%) αποτελείται από οργανικές ουσίες, που δεν είναι βιοαποδομήσιμες και από αδρανή υλικά.

Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή της αερόβιας χώνευσης είναι στην περίπτωση της ενδογενούς οξειδωσης της ενεργούς ιλύος σε μονάδες χωρίς πρωτοβάθμια καθίζηση. Όπου όμως εφαρμόζεται σε μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, γίνονται παράλληλα δύο βιολογικές διεργασίες:

1. Άμεση οξειδωση των οργανικών ουσιών της πρωτοβάθμιας ιλύος

2. Ενδογενής οξειδωση του κυτταρικού υλικού της δευτεροβάθμιας ιλύος

Κατά την οξειδωση ελευθερώνεται πολύ περισσότερη θερμική ενέργεια από ότι στις αναγωγικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα τα αερόβια βακτήρια να δρουν ταχύτερα από τα μεθανοβακτήρια. Το ποσοστό του μη διασπάσιμου κυτταρικού υλικού είναι μεγαλύτερο κατά την αερόβια χώνευση.

Τέλος, η αερόβια χώνευση αποτελεί μια πιο ελαστική διαδικασία με μεγαλύτερη ευελιξία στις μεταβολές φορτίου pH και σε ορισμένο θερμοκρασιακό εύρος, με αποτέλεσμα να αποτελεί καταλληλότερη μέθοδο για την επεξεργασία ιλύος από βιομηχανικά απόβλητα.

2.2.4 ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΙΛΥΟΣ

Η ιλύς, ακόμα και μετά τη διαδικασία της συμπύκνωσης, εξακολουθεί να περιέχει μεγάλο ποσοστό υγρασίας, που ανέρχεται σε 97%-98%, αν τα στερεά είναι οργανικά και ειδικότερα πρωτεΐνες, και σε 70%-80%, αν είναι ανόργανα, βαριά και κοκκώδη. Το νερό, που περιέχεται στην ιλύ, είναι δυνατό να βρίσκεται σε μια από τις παρακάτω μορφές, ανάλογα με το είδος του δεσμού ανάμεσα στα μόρια του νερού και της ιλύος (Θεμελής, 1998):

- ⇒ Ελεύθερο νερό, το οποίο δεν είναι συνδεδεμένο με τα μόρια της ιλύος
- ⇒ Δεσμευμένο νερό με ελκτικές δυνάμεις μέσα στα συσσωματώματα στην ιλύ
- ⇒ Επιφανειακό νερό, το οποίο είναι συνδεδεμένο με ελκτικές δυνάμεις
- ⇒ Εγκλωβισμένο νερό μέσα στα κελιά που σχηματίζονται στη μάζα της ιλύος

Αν ένα δείγμα συμπυκνωμένης ιλύος υποβληθεί σε εξάτμιση, ο ρυθμός αφυδάτωσης σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζει δύο στάδια:

1. Ταχύς στην αρχή, όταν απομακρύνεται το ελεύθερο νερό
2. Προοδευτικά βραδύτερος, όταν εξατμίζεται συνδεδεμένο νερό

Σε πολλές περιπτώσεις είναι απαραίτητη η απομάκρυνση και σημαντικού ποσοστού από το «συνδεδεμένο» νερό, εκτός από το «ελεύθερο», προκειμένου να είναι δυνατή η περαιτέρω διαχείριση της ιλύος. Έτσι, στην πράξη παρουσιάζεται η ανάγκη να χρησιμοποιηθεί ενέργεια συσσωματώσεως, προκειμένου να τροποποιηθούν οι εσωτερικές δυνάμεις συνοχής της ιλύος, να διασπασθεί η κολλοειδής σταθερότητα και να «ελευθερωθεί» ποσοστό από το «συνδεδεμένο» νερό, ώστε να απομακρυνθεί εύκολα με μηχανικά μέσα (Odegaard, 1992).

Αυτός ακριβώς είναι και ο στόχος της βελτίωσης της ιλύος (sludge conditioning), που αποβλέπει στην καλύτερευση των χαρακτηριστικών της πριν την αφυδάτωση. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι, που χρησιμοποιούνται, είναι η προσθήκη χημικών ουσιών και η θερμική επεξεργασία (Odegaard and Karlsson, 1994). Συμπληρωματικά πριν από τη χημική επεξεργασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η φυσική έκπλυση της ιλύος

(elutriation), η οποία γίνεται με προσθήκη νερού, ανάμιξη, καθίζηση και που αποβλέπει κυρίως στην ελάττωση των απαιτούμενων χημικών ουσιών, καθώς και στη βελτίωση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων με την απομάκρυνση των λεπτών και κολλοειδών ουσιών και την ελάττωση της αλκαλικότητας.

2.2.5 ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΞΗΡΑΝΣΗ ΙΛΥΟΣ

Η αφυδάτωση και η ξήρανση είναι φυσικές διεργασίες για την ελάττωση της υγρασίας, ώστε να είναι δυνατή και πιο εύκολη η περαιτέρω διαχείριση της ιλύος (Van de Roest et al., 1993; Tay and Jeyaseelan, 1993; Denkert and Retter, 1993). Σε μικρές μονάδες η αφυδάτωση γίνεται σε κλίνες ξηράνσεως ακάλυπτες ή καλυμμένες, στην περίπτωση βροχερών τόπων, ή και σε αβαθείς δεξαμενές εξατμίσεως. Επίσης χρησιμοποιούνται σε μεγάλη έκταση τα φίλτρα με κενό ή με πίεση, η φυγοκέντριση και η θερμική ξήρανση και δοκιμαστικά η αφυδάτωση με δόνηση (Van Voornenburg and Veen, 1993).

Γενικά η αφυδάτωση δίνει συμπαγές προϊόν (πίττα, cake) με υγρασία 55%-70% εκτός από τη θερμική ξήρανση, που ελαττώνει την υγρασία κάτω του 10% (Gruter et al., 1990).

2.3 ΤΕΛΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ ΙΛΥΟΣ

2.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος τελικής διάθεσης της ιλύος (Garcia – Delgado et al., 1994; Regan Sr. et al., 1991; Haberl et al., 1995), καθορίζει ως ένα βαθμό και την απαιτούμενη επεξεργασία της ιλύος, τόσο για την ελάττωση του προς διάθεση όγκου όσο και για την ποιοτική σύσταση του τελικού προϊόντος.

Η παραδοσιακή διάκριση των μεθόδων διάθεσης της ιλύος στις χώρες της Ε.Ε. είναι:

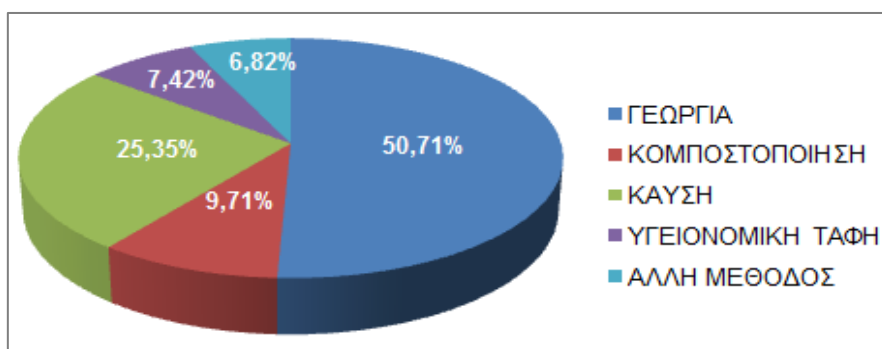
1. Γεωργική χρήση (λίπασμα, εδαφοβελτιωτικό)
2. Κομποστοποίηση (και με άλλα οργανικά απόβλητα)
3. Καύση (συν –καύση, χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία)
4. Υγειονομική ταφή
5. άλλες μέθοδοι

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα δεδομένα παραγωγής και διάθεσης ιλύος για κάθε κράτος για το έτος 2012 (EUROSTAT).

Πίνακας 2-2: Στοιχεία παραγωγής και διάθεσης ιλύος (χιλ. τόνοι/έτος) στις χώρες της Ε.Ε. για το έτος 2012

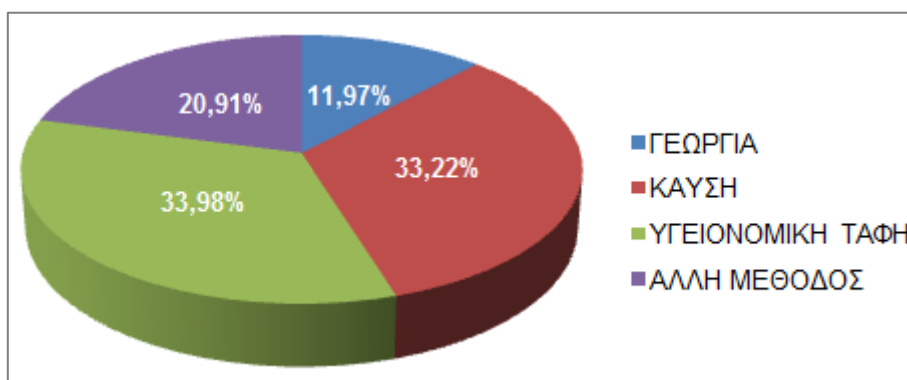
ΧΩΡΑ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ	ΤΕΛΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΕΛΙΚΗΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ				
			ΓΕΩΡΓΙΑ	ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ	ΚΑΥΣΗ	ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ	ΑΛΛΗ ΜΕΘΟΔΟΣ
Austria	266,3	266,3	39,9	74,2	138,6	13,6	
Belgium	157,2	107,3	18,5		88,8		
Bulgaria	59,3	41,8	21,2	5,5	0	6,6	8,4
Croatia	42,1						
Cyprus	6,5	6,5	2,8	0	0	0	3,8
Czech Republic	263,3	263,3	72,4	153,7	7,7	13,4	16,2
Denmark	141	114,9	74		33,8	1,4	5,6
Estonia	21,7	21,7	0,5	14,8		6,5	
Finland	141,2	141,2	7,1	92,8	31,7	9,7	0
France	987,2	932,3	683,9		207,1	40,2	1,1
Germany	1.848,9	1.844,4	542	293,5	1.008,8	0	0
Greece	118,6	118,6	14,2	0	39,4	40,3	24,8
Hungary	161,7	157,7	15,1	90,2	24,1	26,3	2
Ireland	72,4	72,4	68,3	4,1	0	0	0
Italy							
Latvia	20,1	18,1	7,5	2,1	0	0,2	8,3
Lithuania	45,1	18,2	6,3	11,9	0	0	0
Luxembourg	7,7	4,7	3,6		0,7	0	0,5
Malta	10,4	10,4	0	0	0	10,4	0
Netherlands	346,4	324,6	0	0	321,1	0	3,5
Poland	533,3	533,3	115	33,3	56,6	46,8	281,6
Portugal	338,8	113,1	101,6		0,1	11,4	
Romania	85,4	48,4	2,2	1,3	0,4	43	1,4
Slovakia	58,71	58,71	1,25	36,83	3,2	7,81	9,62
Slovenia	26,1	25,7	0	1,9	13	1,1	9,7
Spain	2.756,6	2.577,2	1.921,7		100,5	383,9	171,2
Sweden	207,5	195,9	48,3	66,7	1,5	7,1	72,3
United Kingdom	1.136,7	1.078,4	844,4		228,9	4,7	0,4
ΣΥΝΟΛΟ	9.860,2	9.095,1	4.611,8	882,8	2.306,0	674,4	620,4

Από τα στοιχεία της EUROSTAT συμπεραίνεται ότι η κύρια μέθοδος διάθεσης της ιλύος είναι η ανακύκλωση στη γεωργία (περίπου 50% της συνολικά διατιθέμενης ποσότητας ιλύος).



Σχήμα 2-1: Μέθοδοι διάθεσης ιλύος (%) στην Ε.Ε.

Όσον αφορά στην Ελλάδα, περίπου το 1/3 της συνολικά διατιθέμενης ποσότητας ιλύος παράγεται στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυτάλειας και διατίθεται προς καύση. Από την υπόλοιπη ποσότητα ιλύος προς διάθεση, περίπου το 50% οδηγείται προς υγειονομική ταφή.



Σχήμα 2-2: Μέθοδοι διάθεσης ιλύος (%) στην Ελλάδα

Σε πολλά Κράτη Μέλη, αναζητούνται νέες μέθοδοι διαχείρισης της ιλύος, με βάση την θερμική εκμετάλλευση της ιλύος (Lundin et al, 2004), προς αντικατάσταση της γεωργικής χρήσης ή/και της υγειονομικής ταφής.

Από τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη εξεύρεσης μιας νέας μεθόδου, που θα λύσει το πρόβλημα της διάθεσης της ιλύος οριστικά. Η κύρια εναλλακτική λύση εμφανίζεται να είναι η θερμική επεξεργασία (Fyttili et al., 2008; European Commission DG Environment, 2010).

2.3.2 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

2.3.2.1 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΕΚΤΑΣΕΙΣ

Η υγρή χωνευμένη ιλύς μπορεί να διατεθεί σε ειδικά επιλεγμένους αγρούς και μετά

από αποξήρανση να ενσωματωθεί στο έδαφος με όργανο, (Κουλουμπής και Κυριακουλέας, 1995; Παπαγρηγορίου, Κουζέλη – Κατσίρη, Κωστοβασίλης και Χ. Τσαντήλας, 1995). Επίσης η καλά χωνευμένη ιλύς μπορεί να αποξηρανθεί με θέρμανση, να αλεστεί και αφού ενισχυθεί με άζωτο, να χρησιμοποιηθεί ως είδος λιπάσματος (Little et al., 1993).

Στην περίπτωση που η ιλύς διατεθεί σε εδαφικές εκτάσεις πρέπει ιδιαίτερα να ληφθεί υπόψη και ο παράγοντας προστασίας της δημόσιας υγείας (Loehr et al., 1993). Για το λόγο αυτό απαιτείται ο έλεγχος και αντιμετώπιση των πολλών και πολύπλοκων περιεχόμενων χημικών ενώσεων, αλλά και των περιεχόμενων παθογόνων μικροβιακών πληθυσμών, καθώς τα παραπάνω είναι δυνατό να απορροφηθούν στις καλλιέργειες και κατόπιν στα ζώα και στον άνθρωπο, με πιθανή πρόκληση δυσάρεστων και βλαβερών συνεπειών όπως είναι η φυτοτοξικότητα και η ζωοτοξικότητα.

Έχουν θεσπιστεί οριακές συγκεντρώσεις της κάθε χημικής ένωσης, που είναι πιθανό να προκαλέσει βλαβερές συνέπειες στο φυσικό και ζωικό περιβάλλον, μέχρι τις οποίες επιτρέπεται η παρουσία των ενώσεων αυτών στις καλλιέργειες. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων στην ιλύ που διατίθεται στο έδαφος είναι απαραίτητο να ελέγχονται και να διατηρούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και αυτό είναι δυνατό να επιτευχθεί με συνεχή έλεγχο τόσο της ποιότητας των αποβλήτων που οδηγούνται στο σταθμό επεξεργασίας, όπου παράγεται η ιλύς, όσο και της αποτελεσματικότητας του κάθε σταδίου επεξεργασίας.

Επιπλέον, υπάρχουν αυστηροί κανονισμοί και έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος που εμποδίζουν την ανάπτυξη μολυσματικών ασθενειών κατά την διάθεση της σε εδάφη με καλλιέργειες, λόγω των περιεχόμενων παθογόνων μικροβιακών πληθυσμών. Πολλές φορές η επεξεργασία της ιλύος είναι απαραίτητη καθώς πολλοί ανθεκτικοί παθογόνοι παράγοντες, όπως αυγά εντερικών παρασίτων, κύστεως ιστολυτικής αμοιβάδας κ.λπ., μπορεί να επιζούν και να δημιουργήσουν προβλήματα, είτε άμεσα, είτε κυρίως έμμεσα με τις καλλιέργειες και τα εκτρεφόμενα ζώα.

Από γεωργικής πλευράς, η ιλύς έχει μεγάλη λιπασματική αξία λόγω των περιεχομένων ενώσεων, όπως είναι τα νιτρικά, τα φωσφορικά, το κάλιο και το νάτριο, οι χουμικές ενώσεις. Πολλές ωφέλιμες ενώσεις απαντώνται στην ιλύ και εξαιτίας κάποιας επεξεργασίας που έχει υποστεί. Τέτοια περίπτωση αποτελεί το ασβέστιο, το οποίο προστίθεται στην ιλύ για τον έλεγχο της οξύτητας της. Βέβαια και στην περίπτωση των ωφέλιμων περιεχόμενων ενώσεων έχουν θεσπιστεί οριακές ανώτατες συγκεντρώσεις, καθώς η παρουσία τους σε αφθονία είναι δυνατό να προκαλέσει τελικά αρνητικά φαινόμενα, όπως είναι ο ευτροφισμός.

Παρά τη λιπασματικής της αξία, η ιλύς δεν είναι πάντα ευπρόσδεκτη από τους καλλιεργητές. Η δυσπιστία προκύπτει και από την αισθητική της ποιότητα, η οποία αρχικά είναι αρνητική λόγω της εμφάνισης της αλλά και των οσμών που αναδίδει. Τα φαινόμενα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα την αρνητική εντύπωση για την ιλύ και την

διόγκωση του φόβου της καταστροφής της χλωρίδας και νεκρώσεως του εδάφους.

Για την προστασία του εδάφους και των καλλιεργειών από τις αρνητικές συνέπειες της διάθεσης σε αυτά της ιλύος, έχουν προταθεί με οδηγία της Ε.Ε. οριακές τιμές συγκεντρώσεως των βαρέων μετάλλων στην προς διάθεση ιλύ και στο έδαφος, καθώς και ανώτατες ετήσιες ποσότητες των βαρέων μετάλλων που μπορούν να εισάγονται στα προς καλλιέργεια εδάφη.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στην ιλύ για διάθεση σε καλλιεργήσιμα εδάφη.

Πίνακας 2-3: Οριακές Τιμές Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων (mg/kg ξηρής ουσίας).

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣ ΔΙΑΘΕΣΗ ΙΛΥ ΣΕ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΣΙΜΑ ΕΔΑΦΗ
Κάδμιο	1,0-3,0	20-40
Χαλκός	40,0-50,0	1.000-1.750
Νικέλιο	30,0- 75,0	300-400
Μόλυβδος	50,0-300,0	750-1.200
Ψευδάργυρος	150,0-300,0	2.500-4.000
Υδράργυρος	1,0-1,5	16-25

Πρέπει να τονισθεί ότι ως διάθεση στο έδαφος μπορεί να θεωρηθεί και η χρησιμοποίηση αβαθών δεξαμενών με αναχώματα, μακριά από κατοικημένες περιοχές και δρόμους, όπου η ιλύς αποξηραίνεται με φυσικό τρόπο. Όταν τελικά η δεξαμενή πληρωθεί με ξηραμένη ιλύ, αφήνεται και χρησιμοποιείται άλλη.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ιλύς έχει μεγάλη λιπασματική αξία. Το αποτέλεσμα είναι σε πολλές περιπτώσεις, εκτός από την απευθείας διάθεση της στο έδαφος να προμηθεύεται στην αγορά ως λίπασμα. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να εκπληρεί η ιλύς η οποία θα διατεθεί ως λίπασμα είναι περίπου τα ακόλουθα:

Πίνακας 2-4: Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Ιλύος που διατίθεται ως λίπασμα

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ
Άζωτο	1,33 %
P ₂ O ₅	0,83%
K ₂ O	0,36 %
Humus	53,70 %
Ασβέστιο	5,61 %
Σίδηρος	2,10 %
Ψευδάργυρος	285 ppm
Μόλυβδος	575 ppm
Χαλκός	65 ppm
Κάδμιο	5 ppm
pH	7,2

2.3.2.2 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΆΛΛΕΣ ΕΚΤΑΣΕΙΣ

Σε πολλές περιπτώσεις, η ιλύς που παράγεται στους σταθμούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, διατίθεται και σε άλλες εκτάσεις εκτός από καλλιεργούμενες. Η διάθεση της ιλύος γίνεται στις εκτάσεις αυτές με σκοπό την βελτίωση της ποιότητας των εδαφών, τη συντήρησή τους, και την αναγέννησή τους. Τα εδάφη αυτά κατόπιν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για διάφορους σκοπούς, ακόμα και να καλλιεργηθούν. Τέτοια εδάφη, στα οποία διατίθεται η ιλύς είναι:

- ▲ Στην τελική επικάλυψη των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων
- ▲ Σε παλιά λατομεία
- ▲ Σε δάση
- ▲ Σε κήπους

Οι αρχές που διέπουν τη διάθεση αυτή σε ότι αφορά στον έλεγχο των συγκεντρώσεων των περιεχόμενων βλαβερών ουσιών, χημικών και μικροβιακών, είναι περίπου αυτές που ισχύουν και στην περίπτωση της διάθεσης σε αγροτικές εκτάσεις. Ωστόσο, οι απαιτήσεις στην τιμή των συγκεντρώσεων είναι λιγότερο αυστηρές από ότι αυτές στις καλλιέργειες. Ο μικρότερος βαθμός αυστηρότητας που διέπει την διαδικασία σε σχέση με την απευθείας διάθεση σε ήδη καλλιεργούμενες εκτάσεις, έγκειται στο γεγονός της μη ύπαρξης καλλιέργειας τη στιγμή της διάθεσης της ιλύος.

2.3.3 ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ

Σήμερα, η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος διάθεσης της ιλύος είναι αυτή της απόρριψης της σε χώρους υγειονομικής ταφής. Έτσι, στην περίπτωση ύπαρξης του κατάλληλου χώρου, σε εύλογη απόσταση, μπορεί να γίνει διάθεση της ιλύος των εσχαρισμάτων, της άμμου και των ξαφρισμάτων, ύστερα από σταθεροποίηση ή όχι, με τη μέθοδο της υγειονομικής ταφής σε συνδυασμό ή και ανεξάρτητα από τα στερεά απορρίμματα της περιοχής.

Υπάρχουν πολλοί και ποικίλοι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή του χώρου και του τρόπου ταφής. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι:

- Το μέγεθος και ο υπολογιζόμενος χρόνος ζωής του χώρου
- Η απόσταση του από το χώρο παραγωγής της ιλύος και η πρόσβαση σε αυτόν
- Το τοπογραφικό του ανάγλυφο
- Η γεωλογία και η υδρογεωλογία του
- Η ύπαρξη επιφανειακών και υπογείων υδάτων
- Η μετεωρολογία της ευρύτερης περιοχής
- Οι χρήσεις γης της ευρύτερης περιοχής

Η ευκολία χειρισμού της ιλύος καθορίζεται από τα φυσικά χαρακτηριστικά της, ενώ τα χημικά χαρακτηριστικά της αναφέρονται στην ύπαρξη θρεπτικών και βλαβερών συστατικών και τα βιολογικά στην ασφάλή ή όχι χρήση της. Έτσι, παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη συμπεριφορά της ιλύος κατά τον χειρισμό της, είναι η θερμοκρασία, η πυκνότητα, η υγρασία, τα ολικά περιεχόμενα στερεά, το pH, τα ρεολογικά της χαρακτηριστικά κ.ά. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο απαιτούμενος βαθμός αφυδάτωσης και σταθεροποίησης θα εξαρτηθεί από τις δυνατότητες μεταφοράς και κυρίως από τη χωρητικότητα και τις συνθήκες περιβάλλοντος του χώρου ταφής. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται επίσης και στα χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά της ιλύος, καθώς από αυτά επηρεάζονται σημαντικά φαινόμενα που παρουσιάζονται κατά τη μέθοδο της υγειονομικής ταφής, όπως είναι η παραγωγή βιοαερίου, οσμών και στραγγισμάτων.

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι υγειονομικής ταφής της ιλύος είναι:

- ⇒ Η μέθοδος της ταφής σε λαγούμια
- ⇒ Η μέθοδος της ταφής σε επίπεδη έκταση
- ⇒ Η μέθοδος της ταφής με χρήση περιοριστικών τάφρων
- ⇒ Η μέθοδος της συνδυασμένης ταφής με στερεά απόβλητα

Η καταλληλότερη μέθοδος θεωρείται αυτή της συνδυασμένης ταφής της ιλύος με τα στερεά απόβλητα σε κοινό χώρο ταφής. Σύμφωνα με αυτή, σε βάθος μέχρι 2,50m συμπιέζονται τα στερεά απόβλητα και η ιλύς με κατάλληλο μηχάνημα, π.χ. προωθητήρα χωμάτων, και τελικά καλύπτονται με στρώμα χώματος πάχους 0,60m, εκτός από το μέτωπο εργασίας, που σκεπάζεται κατά το χρόνο διακοπής της λειτουργίας με στρώμα 0,15m. Στην περίπτωση αποκλειστικής διάθεσης ιλύος, θα πρέπει αυτή να είναι κατά το δυνατό σταθεροποιημένη και αφυδατωμένη, να συμπιέζεται σε στρώματα 0,60m με κάλυψη χώματος 0,15m-0,30m και με τελική επικάλυψη χώματος 0,60m.

Από πλευράς περιβάλλοντος θα πρέπει ο χώρος ταφής να είναι κατά το δυνατό απομονωμένος και μακριά από κατοικημένες περιοχές, τουλάχιστον 500m-1.000m και να ληφθεί πρόνοια για τις τυχόν αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορεί να προκύψουν, και οι οποίες αφορούν:

- ✓ Στη μόλυνση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων λόγω διήθησης των παραγόμενων στραγγισμάτων
- ✓ Στην ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα από το παραγόμενο βιοαέριο

Για τον έλεγχο της ρύπανσης των υπογείων νερών μπορεί να γίνει στεγανοποίηση του χώρου ταφής, π.χ. με άργιλο, και παράλληλα να παρακολουθείται η ποιότητα των υπόγειων νερών μέσω γεωτρήσεων δειγματοληψίας. Τα στραγγίσματα πρέπει να συγκεντρώνονται και να υφίστανται την απαραίτητη επεξεργασία με δυνατότητα ανακύκλωσης στο χώρο ταφής. Η περιοχή ταφής μετά την εξάντληση της χωρητικότητας επιβάλλεται να φυτεύεται με κατάλληλο πράσινο και να

χρησιμοποιείται για χρήσεις, π.χ. άλσος για αναψυχή, που δεν επηρεάζονται από τη μικρή καθίζηση (20%-40% του αρχικού πάχους σε 5 χρόνια για απορρίμματα) που συνεχίζεται για μερικά χρόνια και μετά από την παύση λειτουργίας του χώρου ως χώρου υγειονομικής ταφής.

2.3.4 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

Η διάθεση της χωνευμένης ιλύος στην ανοικτή θάλασσα γίνεται με υποβρύχιο αγωγό, με ειδικές φορηγίδες, ή μαζί με την τελική απορροή. Οι τρόποι αυτοί εφαρμόζονται σε αρκετές παραθαλάσσιες περιοχές. Όπου τελικά κρίνεται σκόπιμο να γίνει διάθεση της ιλύος στη θάλασσα πρέπει να προσδιορισθούν προηγούμενα και να μελετηθούν τα απαραίτητα ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής, όπως μεταξύ άλλων:

- ✓ Ρεύματα με στοιχεία διεύθυνσης ταχύτητας κλπ. σε διάφορα βάθη, πιθανότητα αναβλύσεως νερού (upwelling) κ.λπ
- ✓ Στρωμάτωση των νερών με στοιχεία βάθους εκδηλώσεως, διάρκειας, εντάσεως κ.λπ.
- ✓ Ιζήματα με χαρακτηριστικά για τη φύση, δομή, παρουσία οξυγόνου και θρεπτικών αλάτων
- ✓ Βενθικές βιοκοινωνίες (σύνθεση, εξάπλωση)
- ✓ Κατακόρυφη και οριζόντια κατανομή των συντηρητικών (θερμοκρασία, αλατότητα) και μη συντηρητικών (O₂, θρεπτικά άλατα) υδρογραφικών χαρακτηριστικών της περιοχής
- ✓ Βάθη θάλασσας και τοπογραφική διαμόρφωση του πυθμένα
- ✓ Παράλληλα πρέπει να ερευνηθεί το γειτονικό και ευρύτερο περιβάλλον (περιοχές αναψυχής, οστρακοκαλλιέργειες κλπ.), ώστε τελικά να προσαρμοστεί κατάλληλα το σύστημα διάθεσης διασκορπισμού της ιλύος

Ωστόσο, επειδή επισημαίνονται από οικολογικούς κύκλους δυνητικοί κίνδυνοι για το θαλάσσιο περιβάλλον, ενώ παράλληλα ευαισθητοποιείται και αντιδρά η κοινή γνώμη, δεν φαίνεται, ότι θα ευνοηθεί μελλοντικά η διάθεση της ιλύος στη θάλασσα.

Πάντως θα πρέπει να διευκρινισθεί, ότι στις ειδικές περιπτώσεις των ολιγοτροφικών θαλασσών, όπως είναι π.χ. η Μεσόγειος, η ελεγχόμενη διάθεση ιλύος με θρεπτικά συστατικά σε ανεκτές ποσότητες και χωρίς επικίνδυνες συγκεντρώσεις από βαρέα μέταλλα ή άλλες τοξικές ουσίες, όχι μόνο δεν θα είναι βλαβερή, αλλά μπορεί να συμβάλει θετικά στην αύξηση της περιορισμένης παραγωγικότητας τους (Brennan, 1991).

2.3.5 ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η κομποστοποίηση αποτελεί μια διαδικασία η οποία στοχεύει στην επαναφορά και

ανακύκλωση των θρεπτικών ουσιών των φυτών που υπάρχουν σε όλα τα υπολείμματα της καλλιέργειας και τα οργανικά απορρίμματα. Η διαδικασία της αποδόμησης γίνεται συνήθως σε σωρούς και επιφανειακά από τα εκατομμύρια οργανισμών που ζουν μέσα στο κόμποστ.

Η κομποστοποίηση είναι μια ελεγχόμενη βιοοξειδωση των οργανικών υλικών και βασίζεται στην παρουσία μιας μεγάλης ποικιλίας αερόβιων μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες κ.λπ.) οι οποίοι αποδομούν την οργανική ουσία λαμβάνοντας από αυτή την ενέργεια και τα ζωτικά στοιχεία (άνθρακα, άζωτο κ.λπ.) που είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό και τον πολλαπλασιασμό τους (Edelmann and Engeli, 1993; Carry et al., 1990).

Η μέθοδος της κομποστοποίησης οδηγεί σε μείωση ή και εξάλειψη του δυναμικού ρύπανσης της προς επεξεργασία ιλύος από βιολογικούς σταθμούς, οδηγώντας στην παραγωγή προϊόντος κατάλληλου για διάφορες χρήσεις, όπως ως πρόσθετο για ρύθμιση εδαφών (soil conditioner), ως εδαφοβελτιωτικό (land reclamation), ως φυσικό λίπασμα για γεωργικές χρήσεις (agricultural fertilizer) κ.λπ

Ο όρος κομποστοποίηση (composting), αναφέρεται στη βιολογική διαδικασία αποδόμησης και σταθεροποίησης οργανικών υλικών υπό ελεγχόμενες συνθήκες (θερμοκρασίας, υγρασίας, αερισμού). Το τελικό προϊόν είναι σταθεροποιημένο και μπορεί να διατεθεί, χωρίς να έχει οποιεσδήποτε ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ο ορισμός αυτός προσδιορίζει μια ελεγχόμενη βιοοξειδωτική διαδικασία η οποία:

- ✓ αφορά οργανικά υλικά σε στερεά κατάσταση
- ✓ περνάει από μία αρχική φάση αποδόμησης κατά την οποία αναπτύσσονται θερμοκρασίες στη θερμόφιλη περιοχή και παράγονται πρόσκαιρα φυτοτοξικές ουσίες
- ✓ οδηγεί σε μία κατάσταση σταθεροποίησης του τελικού προϊόντος

Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η βιομετατροπή της οργανικής ύλης και η διάρκεια της, εξαρτώνται από τη φύση και τη διαθεσιμότητα των συστατικών εκείνων τα οποία προσφέρονται ως υπόστρωμα ανάπτυξης και δράσης μιας πολύπλοκης αλληλουχίας εξειδικευμένων μικροβιακών πληθυσμών. Κατά συνέπεια, η ζώσα μικροβιακή μάζα πρέπει να θεωρηθεί ότι αποτελεί αναπόσπαστο συστατικό κάθε σταδίου της πορείας κομποστοποίησης.

Κατά την έναρξη της βιοοξειδωτικής διαδικασίας, παρατηρείται ταχεία άνοδος της θερμοκρασίας. Η ένταση και διάρκεια της φάσης αυτής εξαρτάται από τη σύνθεση της οργανικής ύλης και ιδιαίτερα από τα συστατικά εκείνα τα οποία αποτελούν πρόσφορο θρεπτικό υπόστρωμα, όπως είναι για παράδειγμα τα απλά σάκχαρα. Η αποδόμηση κατά τη φάση αυτή πραγματοποιείται από θερμοφιλα είδη βακτηρίων, η δράση των οποίων δεν επηρεάζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες (>60°C) και τις αυξημένες τιμές του pH. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του υλικού αυξάνεται ταχύτατα και μέσα σε λίγες μέρες φθάνει μέχρι και τους 70°C. Υπό ορισμένες μάλιστα

συνθήκες σε υλικά όπως νωπές μάζες μαλλιού, βάμβακος ή σανού σημειώνονται και εξώθερμες χημικές αντιδράσεις οι οποίες μπορούν να ανεβάσουν την θερμοκρασία πάνω από 200°C και να προκαλέσουν αυτανάφλεξη.

Οι ενώσεις του αζώτου κατά την θερμόφιλη φάση αποδομούνται σχεδόν πλήρως και ταχύτατα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην παραγωγή σημαντικών ποσών αμμωνίας που ανεβάζουν τις τιμές του pH σε αρκετά υψηλά επίπεδα.

Προοδευτικά, καθώς η διαθεσιμότητα των εύκολα αποδομήσιμων πηγών άνθρακα μειώνεται, εμφανίζονται θερμόφιλοι μύκητες-ακτινομύκητες, οι οποίοι αποδομούν ημικυτταρίνες και κυτταρίνη. Αντίθετα η λιγνίνη δεν αποδομείται σε θερμοκρασίες άνω των 65°C. Η αποδόμησή της συντελείται αργότερα σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες (<50°C), όταν επικρατούν πλέον οι λιγνολυτικοί μύκητες.

Καθώς πέφτει η θερμοκρασία ακολουθεί ένας δεύτερος κύκλος μικροβιακής δραστηριότητας, όπου επικρατούν οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί, κυρίως μύκητες που βρίσκονται στα επιφανειακά στρώματα, οι οποίοι χρησιμοποιούν την κυτταρίνη που έχει απομείνει από το στάδιο της θερμόφιλης φάσης καθώς και την λιγνίνη. Τα συστατικά αυτά χρησιμοποιούνται με βραδύ ρυθμό και οι παραγόμενες ποσότητες θερμότητας δεν μπορούν να αναπληρώσουν τις απώλειες με συνέπεια η θερμοκρασία της διεργασίας εξακολουθεί να μειώνεται.

Με το πέρας της θερμόφιλης φάσης και κατά την εξέλιξη της μεσόφιλης το υλικό έχει χάσει την αρχική του μορφή, δομή και σύσταση. Έχει τα χαρακτηριστικά της κομπόστας, όμως επειδή περιέχει ένα σύνολο φυτοτοξικών ουσιών είναι ακόμα ακατάλληλο για χρήση. Χαρακτηρίζεται δε, ως άωρη (ωμή) κομπόστα. Η ωρίμανση της άωρης κομπόστας είναι επίσης μία βιοοξειδωτική πλην όμως βραδεία διαδικασία, η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να διαρκέσει αρκετούς μήνες. Η φάση της ωρίμανσης δεν έχει την ένταση των προηγούμενων δύο φάσεων και πραγματοποιείται από μία μικτή μεσόφιλη μικροβιακή χλωρίδα.

Οι παράγοντες που ενδέχεται να επηρεάσουν τη διαδικασία της βιοαποδόμησης που περιγράφεται πιο πάνω είναι τόσο βιολογικοί όσο και χημικοί. Οι σπουδαιότεροι από αυτούς είναι οι εξής:

- ✓ η διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων
- ✓ η σχέση άνθρακα/αζώτου (C/N)
- ✓ το pH
- ✓ το ποσοστό υγρασίας
- ✓ η θερμοκρασία
- ✓ ο αερισμός

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη είναι η παρουσία τοξικών ουσιών (τοξικά μέταλλα) οι οποίες επηρεάζουν αρνητικά τόσο τις διαδικασίες κομποστοποίησης όσο και την ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος.

Συμπερασματικά καταλήγουμε στα εξής:

- ✓ Η διαδικασία παραγωγής του compost είναι σχετικά απλή και αποτελεσματική στην εφαρμογή της.
- ✓ Είναι μια φυσική διεργασία που απαιτεί ελάχιστη φροντίδα για να μην δημιουργεί προβλήματα.
- ✓ Λύνεται ορθά από περιβαλλοντικής άποψης το πρόβλημα της διάθεσης της ιλύος.
- ✓ Αξιοποιούνται πλήρως οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ιλύος, με αποτέλεσμα τη φυσική βελτίωση των εδαφών που θα εμπλουτισθούν με το τελικό προϊόν (compost).
- ✓ Τα περιεχόμενα θρεπτικά συστατικά συμβάλουν σημαντικά στη θρέψη των φυτών.
- ✓ Το τελικό προϊόν είναι πλήρως σταθεροποιημένο και απαλλαγμένο από παθογόνους οργανισμούς και οργανικές φυτοτοξίνες.

Στη σημερινή εποχή, λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων τα εδάφη γίνονται ολοένα και φτωχότερα σε οργανική ουσία με αποτέλεσμα τη μείωση της γονιμότητάς τους. Για τη βελτίωση της γονιμότητας αλλά και την αύξηση της φυτικής παραγωγής απαιτείται προσθήκη οργανικής ουσίας η οποία περιέχεται σε μεγάλες ποσότητες στις χουμποποιημένες λάσπες. Έτσι, η παραγωγή χουμικών προϊόντων αποτελεί ένα από τα βασικά ζητούμενα σήμερα, με αποτέλεσμα την συνεχώς αυξανόμενη χρήση της μεθόδου της κομποστοποίησης.

2.3.6 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ – ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

Η Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση (Σ/Σ), αν και έχει χρησιμοποιηθεί στην κατεργασία αποβλήτων, τώρα τελευταία άρχισε να «ωριμάζει» ως μια αποδεκτή περιβαλλοντική τεχνολογία. Στις μέρες μας χρησιμοποιείται στη διαχείριση υγρών και στερεών επικίνδυνων αποβλήτων εφόσον πληρεί τα όρια που τίθενται από τις νομοθεσίες διαχείρισης αποβλήτων με σκοπό την επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων με τρόπο ώστε η διάθεση των Σταθεροποιημένων/Στερεοποιημένων μορφών τους να αποτελεί κατάλληλη μέθοδο διαχείρισής τους (Claudio, 1991).

Πολλές φορές οι όροι «στερεοποίηση» και «σταθεροποίηση» χρησιμοποιούνται εναλλακτικά, χωρίς διάκριση, παρόλο που στην πραγματικότητα οι όροι αυτοί αναφέρονται σε διαφορετικές διεργασίες. Η ορολογία που χρησιμοποιείται στο πεδίο της Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης περιλαμβάνει όρους που δανείζεται από άλλες τεχνικές περιοχές όπως επίσης και από την καθημερινή γλώσσα γενικότερα.

Αρχικά, υπήρχε η τάση να αποδίδεται το ίδιο νόημα στους όρους σταθεροποίηση και στερεοποίηση. Γενικά, ο όρος σταθεροποίηση έχει χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των απαιτούμενων διεργασιών προεπεξεργασίας που πρέπει να λαμβάνουν χώρα πριν τη στερεοποίηση ή ακόμη και των διεργασιών εκείνων που εφαρμόζονταν για

την επεξεργασία αποβλήτων όπως για παράδειγμα αναστολή των βιολογικών διεργασιών και μείωση της οσμής των αποβλήτων (Gil Rodriguez and Dormido Bencomo, 1994).

Στα πλαίσια της προσπάθειας καθιέρωσης επίσημης ορολογίας, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency - EPA) των Η.Π.Α., αποδίδει και υιοθετεί τους ακόλουθους ορισμούς:

Ο όρος *Σταθεροποίηση* (Stabilization) αναφέρεται στις τεχνικές εκείνες οι οποίες μειώνουν το επικίνδυνο δυναμικό ενός αποβλήτου μετατρέποντας τους περιεχόμενους ρύπους στη λιγότερο διαλυτή, κινητική ή τοξική τους μορφή (Shively et al., 1986). Τα φυσικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου δεν μεταβάλλονται απαραίτητως κατά τη διεργασία σταθεροποίησης (Bishop, 1988; Kepp et al., 2000).

Ο όρος *Στερεοποίηση* (Solidification) αναφέρεται σε τεχνικές οι οποίες εγκλωβίζουν το απόβλητο σε ένα μονολιθικό στερεό με υψηλή δομική πληρότητα (structure integrity). Ο εγκλωβισμός (encapsulation) μικρών σωματιδίων αποβλήτου αναφέρεται ως μικροεγκλωβισμός (microencapsulation) ενώ ο εγκλωβισμός μεγάλων τεμαχίων αποβλήτου ως μακροεγκλωβισμός (macroencapsulation). Η στερεοποίηση δεν εμπεριέχει, απαραίτητα, χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αποβλήτων και των μέσων στερεοποίησης αλλά μπορεί να συγκρατεί μηχανικά το απόβλητο στη μονολιθική μάζα. Η διασπορά των ρύπων, από το τελικό παράγωγο στερεοποίησης, περιορίζεται με τη μεγάλη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας που εκτίθεται σε εκχύλιση ή/και με την απομόνωση των αποβλήτων μέσα σε μια αδιαπέραστη κάψουλα.

Παρόλο που η σταθεροποίηση συνήθως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τη στερεοποίηση, εντούτοις αποτελεί εντελώς ξεχωριστή διεργασία. Η σταθεροποίηση εφαρμόζεται στις περιπτώσεις που δεν απαιτείται αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων ενός αποβλήτου.

Οι διεργασίες σταθεροποίησης έχουν την ικανότητα να περιορίζουν τη διαλυτότητα ή την κινητικότητα των ρύπων χωρίς απαραίτητα να αλλάζουν τα φυσικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Η σταθεροποίηση συνήθως αφορά την προσθήκη υλικών τα οποία βοηθούν έτσι ώστε τα επικίνδυνα συστατικά να παραμένουν στη λιγότερο κινητική ή τοξική τους μορφή.

Οι μηχανισμοί της σταθεροποίησης διαφοροποιούνται ανάλογα με την κατηγορία των ρύπων (μέταλλα, άλλοι ανόργανοι ρύποι και οργανικοί ρύποι) όπως και των υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα. Η σταθεροποίηση ορίζεται, γενικά, ως η μείωση της δυνατότητας εκχύλισης ενός επεξεργασμένου αποβλήτου, επομένως είναι σημαντικό να γίνει κατανοητή η διεργασία της εκχύλισης.

Ένας αριθμός παραγόντων, χαρακτηριστικών, μηχανισμών ή συστημάτων επιδρούν στη μείωση της κινητικότητας ή στη σταθεροποίηση των συστατικών του αποβλήτου. Οι περισσότεροι από αυτούς συνήθως εμφανίζονται ταυτόχρονα. Οι κυριότεροι από αυτούς αναφέρονται παρακάτω:

- ✓ Έλεγχος του pH (pH control)
- ✓ Έλεγχος του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Redox potential control)
- ✓ Χημική αντίδραση (Chemical reaction)
- ✓ Προσρόφηση (Adsorption)
- ✓ Χημική ρόφηση (Chemisorption)
- ✓ Παθητικοποίηση (Passivation)
- ✓ Ιοντοεναλλαγή (Ion Exchange)
- ✓ Διαδοχή (Diadochy)
- ✓ Επανακαταβύθιση (Reprecipitation)
- ✓ Εγκλωβισμός (Encapsulation)
- ✓ Μεταβολή των ιδιοτήτων του αποβλήτου

Η στερεοποίηση είναι η διεργασία κατά την οποία το ελεύθερο νερό που υπάρχει στο απόβλητο δεσμεύεται με σκοπό τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του αποβλήτου έτσι ώστε να καταστεί κατάλληλο για ασφαλή απόρριψη. Η στερεοποίηση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή, από το απόβλητο, ενός στερεού υλικού με υψηλή δομική αντοχή το οποίο συνήθως καλείται μονολιθικό (*monolith*). Στην περίπτωση που η στερεοποίηση εφαρμόζεται σε ολόκληρη την περιοχή απόρριψης το παράγωγο καλείται *monofill*.

Η στερεοποίηση αποβλήτων με τη χρήση τσιμέντου μπορεί να δώσει πολλές χρήσιμες πληροφορίες που αφορούν την ικανότητα του στερεοποιημένου αποβλήτου να αντιστέκεται σε υπερφόρτωση, τον ιδανικό λόγο νερού/προσθέτων, το χρόνο σκλήρυνσης που απαιτείται για διαφορετικές αντιδράσεις σκλήρυνσης και τη βελτίωση των χαρακτηριστικών αντοχής των στερεοποιημένων σε σχέση με τα μη στερεοποιημένα απόβλητα.

Τα μη στερεοποιημένα απόβλητα, γενικά, δεν επιδεικνύουν καλή αντοχή, όμως, εάν το απόβλητο στερεοποιηθεί με τη χρήση τσιμέντου, τα χαρακτηριστικά αντοχής του αναμένεται να αυξηθούν σημαντικά.

Γενικά, οι δύο όροι σταθεροποίηση και στερεοποίηση αναφέρονται σε διεργασίες επεξεργασίας οι οποίες σχεδιάστηκαν για να εκπληρούν έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω στόχους:

- ✓ Βελτίωση της διαχείρισης και των φυσικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου.
- ✓ Μείωση της επιφάνειας του αποβλήτου διαμέσου της οποίας μεταφέρεται ο ρύπος.
- ✓ Περιορισμός της διαλυτότητας οποιουδήποτε επικίνδυνου ρύπου του αποβλήτου όπως για παράδειγμα με προσαρμογή του pH.

Η τεχνική Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης αφορά κυρίως υγρά απόβλητα αλλά,

πολλές φορές, εφαρμόζεται και σε στερεά υλικά τα οποία απαιτούν σταθεροποίηση πριν την τελική απόθεσή τους σε χώρους ταφής. Οι περισσότερες εφαρμοζόμενες διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης βασίζονται στη χημεία του τσιμέντου. Επίσης, μεγάλη χρησιμότητα έχουν ορισμένες τεχνικές Σ/Σ με χρήση οργανικών υλικών οι οποίες επί του παρόντος δεν παρουσιάζουν ευρεία εφαρμογή λόγω του υψηλού κόστους, της υψηλής απαιτούμενης ενέργειας και της εξειδικευμένης τους δράσης.

Οι λόγοι για τους οποίους οι διεργασίες Σ/Σ που έχουν ως βάση το τσιμέντο είναι πολύ σημαντικές στην τεχνική Σ/Σ και είναι χρήσιμες για τη μελέτη των αντιδράσεων των ανόργανων συστημάτων Σ/Σ είναι:

Η σύνθεση των διεργασιών Σ/Σ που έχουν ως βάση το τσιμέντο είναι σχετικά σταθερή με αποτέλεσμα οι μεταβλητές που επηρεάζουν τη μελέτη των διεργασιών αυτών να είναι περιορισμένες.

Οι αντιδράσεις που αφορούν στην πήξη και στη σκλήρυνση του τσιμέντου Πόρτλαντ και ακόμη πιο πρόσφατα στη σταθεροποίηση των μετάλλων σε αυτό, αποτελούν ερευνητικό και τεχνολογικό πεδίο που έχει μελετηθεί αρκετά.

Υπάρχουν αρκετά διαθέσιμα δεδομένα από ερευνητικές μελέτες (Batchelor, 1992), που αφορούν στις πιθανές περιβαλλοντικές επιδράσεις των τσιμεντοποιημένων μορφών αποβλήτων.

Οι διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, διεργασίες Σ/Σ με χρήση ανόργανων υλικών και διεργασίες Σ/Σ με χρήση οργανικών υλικών, με βάση τη φύση του χημικού αντιδραστηρίου στερεοποίησης που χρησιμοποιείται και όχι με βάση τη σύνθεση του αποβλήτου που επεξεργάζεται, (Rhew and Barlaz, 1995).

Τα συστήματα όπου χρησιμοποιούνται ανόργανα υλικά έχουν ευρεία εφαρμογή στη χημική σταθεροποίηση και στερεοποίηση σύνθετων αποβλήτων ή/και μιγμάτων σύνθετων αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή ενός μη επικίνδυνου, περιβαλλοντικά αποδεκτού υλικού που μπορεί να διατεθεί, με ασφάλεια, σε χώρους διάθεσης αποβλήτων. Στις διεργασίες αυτές χρησιμοποιούνται ανόργανες χημικές ουσίες οι οποίες αντιδρούν με συστατικά των αποβλήτων. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να αντιδράσουν και μεταξύ τους για το σχηματισμό ενός χημικά και μηχανικά σταθερού στερεού. Τα συστήματα αυτά βασίζονται σε αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των συνδετικών υλικών, των καταλυτών και των μέσων πήξης και οδηγούν στην παραγωγή στερεής μάζας. Τα παράγωγα των συστημάτων αυτών είναι συνήθως ένα «ψευδοορυκτό» το οποίο έχει υψηλή σταθερότητα, υψηλό σημείο τήξης και άκαμπτη και ψαθυρή δομή.

Οι διεργασίες Σ/Σ με χρήση ανόργανων υλικών μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: αυτές που χρησιμοποιούν μέσα αύξησης της μάζας, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα, και σε αυτές που δε χρησιμοποιούν μέσα αύξησης της μάζας. Τα μέσα αύξησης της μάζας είναι υλικά που αυξάνουν τα συνολικά στερεά και το ιξώδες

των αποβλήτων και τα οποία εμποδίζουν την απομάκρυνση των συστατικών του αποβλήτου πριν τη στερεοποίηση. Επίσης, μπορούν να βελτιώσουν τις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Παραδείγματα των δύο αυτών κατηγοριών είναι:

1. Συστήματα με χρήση μέσων αύξησης της μάζας (τσιμέντο/ιπτάμενη τέφρα, ασβέστης/ιπτάμενη τέφρα, τσιμέντο/άργιλος ή ασβέστης/άργιλος).
2. Συστήματα χωρίς χρήση μέσων αύξησης της μάζας (συστήματα με βάση το τσιμέντο ή με βάση τσιμέντο/διαλυτά πυριτικά άλατα).

Σε γενικές γραμμές, τα συστήματα Σ/Σ που χρησιμοποιούν ανόργανα υλικά χαρακτηρίζονται από τα πιο κάτω:

1. Σχετικά χαμηλό κόστος.
2. Καλή χημική και φυσική σταθερότητα μακράς διάρκειας.
3. Επιτυχής εφαρμογή σε μεγάλο εύρος βιομηχανικών αποβλήτων κατά την τελευταία εικοσαετία.
4. Μεγάλη διαθεσιμότητα των χρησιμοποιούμενων προσθέτων.
5. Χρήση προσθέτων που δεν είναι τοξικά.
6. Ευκολία εφαρμογής τους (οι διεργασίες συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος και χωρίς ιδιαίτερα πολύπλοκο και ειδικό εξοπλισμό).
7. Μεγάλη αύξηση του όγκου.
8. Δεν επηρεάζονται από την υπεριώδη ακτινοβολία.
9. Τα παράγωγα δε βιοαποικοδομούνται εύκολα.
10. Χαμηλή διαλυτότητα νερού.
11. Σχετικά χαμηλή διαπερατότητα νερού.
12. Καλά μηχανικά και δομικά χαρακτηριστικά.

Τα συστήματα όπου χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις τυγχάνουν περιορισμένης εφαρμογής σε βιομηχανικά απόβλητα, με εξαίρεση τη στερεοποίηση ραδιενεργών αποβλήτων, όπου εφαρμόζονται ευρέως συστήματα ουρίας-φορμαλδεΐδης, ασφάλτου και συστήματα πολυμερισμού. Η περιορισμένη χρήση των συστημάτων αυτών, στις περισσότερες περιπτώσεις, οφείλεται στο γεγονός ότι τα συστήματα αυτά είναι υδρόφοβα με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται δυσκολίες στην διαχείριση υδατικών αποβλήτων. Επιπρόσθετα, τα συστήματα αυτά υστερούν σε σταθερότητα υπό την επίδραση ορισμένων περιβαλλοντικών συνθηκών όπως είναι η θερμοκρασία, η ύπαρξη μικροοργανισμών και η εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας.

Οι διεργασίες Σ/Σ με χρήση οργανικών υλικών αποτελούνται, βασικά, από δύο τύπους: (1) τα θερμοπλαστικά συστήματα τήξης σε υψηλές θερμοκρασίες όπως η άσφαλτος και το πολυαιθυλένιο και (2) τα συστήματα πολυμερισμού όπως οι πολυεστέρες και η ουρία-φορμαλδεΐδη. Στα συστήματα πολυμερισμού το απόβλητο αναμιγνύεται με ένα μονομερές και με ένα ή περισσότερα μέσα τα οποία προκαλούν

τον πολυμερισμό με αποτέλεσμα το απόβλητο να εγκλωβίζεται σε μια μάζα.

Τα γενικά χαρακτηριστικά των διεργασιών Σ/Σ με χρήση οργανικών ουσιών είναι:

1. Υψηλό κόστος.
2. Πολύ χαμηλή διαπερατότητα.
3. Δυνατότητα χρησιμοποίησης ενός συστήματος Σ/Σ για μεγάλο εύρος αποβλήτων.
4. Μεγάλη αύξηση του όγκου.
5. Σχετική αστάθεια στην υπεριώδη ακτινοβολία.
6. Αμφίβολη σταθερότητα παρουσία μικροοργανισμών.
7. Κίνδυνος διάσπασης μακράς διάρκειας της πολυμερικής μάζας από ορισμένα συστατικά του αποβλήτου.
8. Μη αποδεδειγμένη σταθερότητα μακράς διάρκειας.
9. Περιορισμένη χρήση εκτός από την περίπτωση των ραδιενεργών αποβλήτων.
10. Δυσκολία στην εφαρμογή τους και απαίτηση για μεγαλύτερη τεχνική εμπειρία σε σύγκριση με τα συστήματα ανόργανης Σ/Σ.
11. Ορισμένα από τα συστατικά του συστήματος, όπως καταλύτες και επιταχυντές, είναι επικίνδυνα.

2.3.6.1 ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

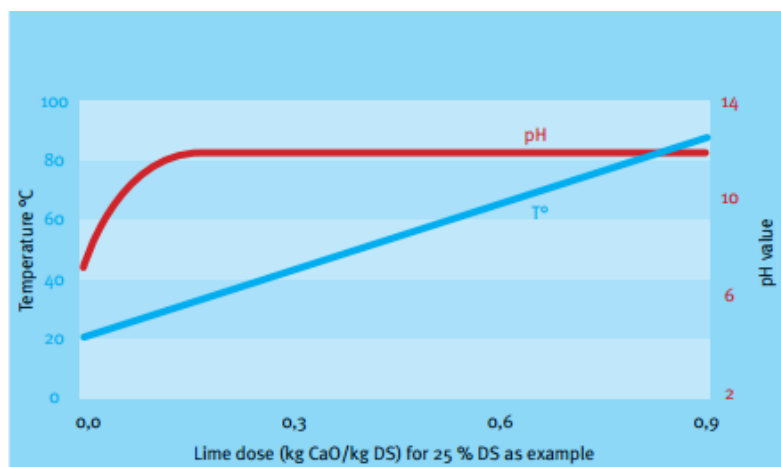
Η ασβεστοποίηση είναι μια διαδεδομένη μέθοδος υγιεινοποίησης και σταθεροποίησης της ιλύος, με χρήση είτε οξειδίου του ασβεστίου CaO , ή ασβέστη σε ένυδρη μορφή Ca(OH)_2 ώστε να διατηρηθεί του pH του μίγματος σε τιμή 12 ή παραπάνω για επαρκές χρονικό διάστημα:

- στην περίπτωση χρήσης οξειδίου του ασβεστίου CaO , ο απαιτούμενος χρόνος διατήρησης του υψηλού pH ανέρχεται σε 2 ώρες, με ταυτόχρονη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 55°C τουλάχιστον, ενώ
- στην περίπτωση χρήσης ασβέστη σε ένυδρη μορφή Ca(OH)_2 ο απαιτούμενος χρόνος διατήρησης του υψηλού pH ανέρχεται σε διάστημα ολίγων εβδομάδων μέχρι 3 μηνών.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί CaO ταυτόχρονα με την αύξηση του pH, επέρχεται και σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της εξώθερμης αντίδρασης του CaO με το νερό της ιλύος, η οποία συμβάλλει στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Στην περίπτωση του Ca(OH)_2 το πλεονέκτημα της αυξημένης θερμοκρασίας δεν υπάρχει.

Η επεξεργασία της ιλύος με άσβεστο περιλαμβάνει μια σειρά από χημικές αντιδράσεις που τροποποιούν τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά της ιλύος. Όταν προστίθεται CaO , εκλύεται θερμότητα με δυνατότητα ανόδου της θερμοκρασίας του

μίγματος στους 70°C και τη δυνατότητα παστερίωσης.



Σχήμα 4-1: Σχέση pH – δοσολογίας ασβέστη

Όπως φαίνεται στο σχήμα, με την προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας άνυδρου ασβέστη, η τιμή του pH της ιλύος ανέρχεται στο 12 και μπορεί να σταθεροποιηθεί σε αυτή την τιμή για τουλάχιστον 72 ώρες.

Το παραγόμενο Ca(OH)_2 είναι ένα αλκαλικό προϊόν το οποίο μπορεί να δημιουργήσει επίπεδα pH υψηλά, μεγαλύτερα από 12. Σε επίπεδα pH μεγαλύτερα από 12 η μεμβράνη παθογόνων καταστρέφεται. Επίσης το υψηλό pH προσφέρει προστασία έναντι της προσέλευσης εντόμων όπως κουνούπια, μύγες κ.α. (vector attraction). Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του ασβέστη στο νερό, μόρια ασβέστη παραμένουν στην ιλύ και έτσι διατηρείται το pH πάνω από 12 ώστε να εμποδίζεται η επανεμφάνιση παθογόνων. Σε υψηλές τιμές pH, υποβοηθείται και η κατακρήμνιση μετάλλων που βρίσκονται στην ιλύ και περιορίζεται η διαλυτότητα και η κινητικότητα τους. Η διαλυτότητα του Ca(OH)_2 προσφέρει ιόντα Ca^{+2} , τα οποία αντιδρούν και δημιουργούν ενώσεις με θειικά/θειούχα στοιχεία με αποτέλεσμα όχι απλώς την κάλυψη δυσσομιών αλλά την εξουδετέρωσή τους.

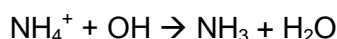
Η αύξηση στερεών λόγω της προσθήκης ασβέστη είναι σχεδόν γραμμική. Θεωρητικά, η νέα περιεκτικότητα στερεών (TS_2) μπορεί να υπολογισθεί από την χημική εξίσωση $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ που δόθηκε παραπάνω συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης στερεών (TS_1). Θα είναι:

$$\% \text{TS}_2 = \frac{\% \text{TS}_1 + \frac{74}{56} \times \% \text{CaO}}{100\% + \% \text{CaO}}$$

Μία περαιτέρω αύξηση των στερεών μπορεί να υπάρξει λόγω της δημιουργίας CaCO_3 λόγω της αντίδρασης με CO_2 . Η αύξηση του περιεχομένου στερεών δημιουργεί ένα πιο συνεκτικό τελικό προϊόν το οποίο δίδει τη δυνατότητα καλύτερης αποθήκευσης και διαχείρισης.

Ένα από τα χαρακτηριστικά της ασβεστοποίησης και του τελικού προϊόντος είναι η

έκλυση αμμωνίας η οποία παράγεται κατά τη διεργασία αυτή. Η αμμωνία είναι ένα φυσικό παραπροϊόν της αντίδρασης της ιλύος, που περιέχει οργανικό άζωτο, με τον ασβέστη. Η αμμωνία είναι ένα άχρωμο αέριο ή υγρό με έντονα διαπεραστική και ενοχλητική οσμή. Επίσης η αμμωνία είναι ελαφρότερη από τον αέρα και τούτο, σε συνδυασμό με την εκλυόμενη θερμότητα από την εξώθερμη αντίδραση, έχει ως αποτέλεσμα η αέρια αμμωνία που εκλύεται από τους αναμίκτες ιλύος και ασβέστη να συσσωρεύεται στην οροφή των κτιρίων που στεγάζουν την ασβεστοποίηση. Η ποσότητα αμμωνίας που ελευθερώνεται αποτελεί συνάρτηση της δόσης ασβέστη και της χημείας της ιλύος, ιδίως το περιεχόμενο σε αμμωνιακό άζωτο. Η κρίσιμη παράμετρος είναι η συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων τα οποία μετατρέπονται σε αμμωνία ως εξής:



Από την ανωτέρω εξίσωση προκύπτει το συμπέρασμα ότι αυξανόμενης τιμής του pH αυξάνεται σημαντικά το ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου που βρίσκεται με την μορφή αμμωνίας και κατά συνέπεια και η ποσότητα της αμμωνίας που εκλύεται ως αέριο. Για παράδειγμα στους 25°C και pH ίσο με 7, το ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου που βρίσκεται με την μορφή αμμωνίας ανέρχεται στο 1% του συνόλου, ενώ στην περίπτωση που το pH αυξηθεί λόγω προσθήκης ασβέστου σε τιμές πάνω από 11,4 το αντίστοιχο ποσοστό ανέρχεται σε 99% του συνολικού αμμωνιακού αζώτου.

2.3.7 ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΛΥΟΣ

Εξαιτίας της ολοένα αυξανόμενης πίεσης για εξεύρεση και άλλων τρόπων διαχείρισης της ιλύος, πέρα από τις συμβατικές, καθώς και για μείωση της κατανάλωσης της ενέργειας ή/και εξεύρεση νέων πηγών ενέργειας, το ενδιαφέρον για τη θερμική επεξεργασία της ιλύος αυξάνεται συνεχώς (Rienks, 1998). Οι τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας των αποβλήτων μπορούν να οριστούν σαν διαδικασίες μετατροπής τους σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα, με ταυτόχρονη ή συνεπακόλουθη αποδέσμευση θερμικής ενέργειας. Οι θερμικές επεξεργασίες της ιλύος μπορούν να διαχωριστούν, ανάλογα με την περιοχή θερμοκρασιών που εφαρμόζονται και με βάση τις απαιτήσεις τους σε αέρα (Reiman, 1990):

1. Καύση
2. Υγρή Οξειδωση
3. Πυρόλυση
4. Αεριοποίηση
5. Θερμική Υδρόλυση

Κατά την καύση και την υγρή οξειδωση πραγματοποιείται απευθείας ανάκτηση θερμότητας, ενώ στις διεργασίες της πυρόλυσης και της αεριοποίησης το οργανικό κλάσμα της ιλύος μετατρέπεται σε αέρια ή/και υγρά προϊόντα, με στόχο την ενεργειακή αξιοποίησή τους.

Οι θερμικές μέθοδοι διάθεσης ιλύος στοχεύουν στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου, τη μέγιστη δυνατή ελάττωση του όγκου της, τη μετατροπή της σε υλικά μη επιβλαβή για το περιβάλλον, αλλά και εύκολα διαθέσιμα, με ταυτόχρονη αξιοποίηση του θερμιδικού περιεχομένου της. Οι επεξεργασίες αυτές περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω.

2.3.7.1 ΚΑΥΣΗ

Η καύση της ιλύος είναι η έντονη οξειδωση της, δηλαδή η ένωση των χημικών στοιχείων της με το οξυγόνο. Σκοπός της καύσης είναι η ελάττωση του όγκου της ιλύος με ταυτόχρονη μετατροπή μεγάλου μέρους της σε αδρανή υλικά και η κατά το δυνατόν εκμετάλλευση της ευρισκόμενης στην ιλύ ενέργειας για διάφορους σκοπούς π.χ. θέρμανση, παραγωγή ατμού, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα πλεονεκτήματα της καύσης της ιλύος συνοψίζονται στη μεγάλη μείωση του αρχικού προς διάθεση όγκου της, τη θερμική καταστροφή των τοξικών οργανικών ενώσεων, τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας και την ελαχιστοποίηση της παραγωγής οσμών. Είναι μία δοκιμασμένη μέθοδος διάθεσης της ιλύος και εφαρμόζεται κυρίως σε χώρες ή περιοχές που αντιμετωπίζουν πρόβλημα χώρου γης, (Campanella et al., 1993).

Η ιλύς που πρόκειται να οδηγηθεί σε μονάδες καύσης δεν είναι αναγκαίο να είναι σταθεροποιημένη και αρκεί η αφυδάτωσή της. Η ιλύς με συγκέντρωση στερεών μέχρι 30% δεν καίγεται παρά μόνο με τη βοήθεια πρόσθετων καυσίμων. Αντίθετα, με συγκέντρωση στερεών μεγαλύτερη από 35% και ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ιλύος και την περίσσεια αέρα, η καύση μπορεί να είναι αυτογενής. Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες καύσης είναι η ρευστοστερεά κλίνη, οι καυστήρες πολλών εστιών και οι ηλεκτρικοί φούρνοι

Κατά την καύση λαμβάνουν χώρα οι εξής φυσικές και χημικές διεργασίες:

- Ξήρανση
- Θερμική διάσπαση των οργανικών ενώσεων.
- Απαερίωση
- Κυρίως καύση

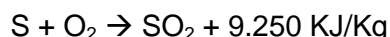
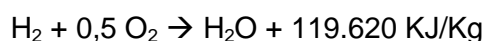
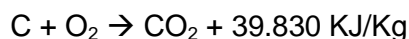
Η ξήρανση της ιλύος επιτυγχάνεται με την έκθεσή της σε θερμοκρασία 100°C περίπου. Η απαιτούμενη για την ξήρανση θερμότητα εξαρτάται από τη σύνθεση της ιλύος και φυσικά από την περιεκτικότητά της σε υγρασία.

Η θερμική διάσπαση των οργανικών ενώσεων επιτυγχάνεται στους 250°C-900°C. Κατά τη θερμική διάσπαση απομακρύνονται τα πτητικά υλικά.

Η απαερίωση περιλαμβάνει τη μετατροπή των ανθρακούχων υλικών, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες, σε αέριο καύσιμο υλικό. Η θερμοκρασία σε αυτή τη ζώνη είναι 800°C-1150°C και σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 1150°C. Όταν

γίνεται υπέρβαση της θερμοκρασίας αυτής δημιουργείται πρόβλημα από την τήξη της τέφρας και το κόλλημα των εσχάρων.

Η κύρια καύση περιλαμβάνει την πλήρη οξειδωση της ιλύος σε νερό (H₂O), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), οξείδια του θείου και του αζώτου (SO_x, NO_x). Κατά την πλήρη καύση λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



Κατά την ατελή καύση, οι κύριες αντιδράσεις είναι:



Για να επιτευχθεί πλήρης καύση της ιλύος είναι απαραίτητες οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

- ✓ αρκετό καύσιμο υλικό και οξειδωτικό μέσο (O₂) στην εστία καύσης.
- ✓ εφικτή (από τα συγκεκριμένα κάθε φορά μέσα) θερμοκρασία ανάφλεξης
- ✓ σωστή αναλογία μίγματος (καύσιμης ύλης-οξυγόνου)
- ✓ συνεχής απομάκρυνση των αερίων, τα οποία παράγονται κατά την καύση
- ✓ συνεχής απομάκρυνση των υπολειμμάτων της καύσης (άκαυστα υλικά)
- ✓ διατήρηση κατάλληλης θερμοκρασία στον κλίβανο
- ✓ τυρβώδης ροή των αερίων
- ✓ επαρκής χρόνος παραμονής της ιλύος στην περιοχή καύσης
- ✓ δημιουργία τύρβης και ανακίνηση της ιλύος

Η ταχύτητα της διαδικασίας της οξειδωσης επηρεάζεται από την ειδική επιφάνεια και τη θερμική αγωγιμότητα της ιλύος. Τα προϊόντα της διαδικασίας καύσης είναι τα ακόλουθα:

- ⚠ Τα απαέρια (με υδρατμούς) που μετά τον καθαρισμό τους είναι κατάλληλα για διάθεση στην ατμόσφαιρα.
- ⚠ Μία ανόργανη τέφρα, από την οποία, με περαιτέρω επεξεργασία, μπορεί να γίνει ανάκτηση υλικών. Η τέφρα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως αδρανές υλικό για δομικές χρήσεις (π.χ. οδοποιία, τσιμεντοβιομηχανία), είτε οδεύει προς υγειονομική ταφή.
- ⚠ Ένα υγρό απόβλητο, αποτέλεσμα των διαδικασιών σβέσης της τέφρας και ψύξης των αερίων.
- ⚠ Θερμότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρικής ενέργειας.

Με βάση τα παραπάνω, τα ισοζύγια μάζας σε μία μονάδα καύσης μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- i. Ισοζύγιο στερεών: Ιλύς - Υπολείμματα καύσης - Σκόνη
- ii. Ισοζύγιο αερίων: Αέρας - απαέρια
- iii. Ισοζύγιο υγρών: Νερό - Ατμός - Υγρά απόβλητα.

Η τεχνολογία της καύσης της ιλύος έχει βελτιωθεί αισθητά τα τελευταία χρόνια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι σύγχρονοι αποτεφρωτήρες ρευστοστερεάς κλίνης που χαρακτηρίζονται από μειωμένο κόστος εγκατάστασης και κόστος λειτουργίας σε σύγκριση με το συμβατικό τύπο των πολλαπλών εστιών (Minimi et al., 1997; Werther & Ogada, 1999).

2.3.7.2 ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Η τεχνολογία της υγρής οξειδωσης βασίζεται στην οξειδωση των περιεχόμενων οργανικών ουσιών στην ιλύ, με χρήση αέρα ή οξυγόνου ως οξειδωτικού μέσου (Cora and Gitcheh, 1998). Η υγρή οξειδωση λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή άνω των 260°C και σε πιέσεις μέχρι 150Μpa. Μια συνήθης διάταξη είναι αυτή ενός αντιδραστήρα σε βάθος μέχρι 1.500m, στην βάση του οποίου εισάγεται η υγρή ιλύς – μέχρι 5% ολικά στερεά. Ακολουθεί η ανάμιξη με το οξειδωτικό μέσο και η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης κατά μήκος του αντιδραστήρα, και καθώς το μίγμα διέρχεται μέσω του αντιδραστήρα προς την κορυφή, λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των υγρών, αερίων και στερεών προϊόντων της διαδικασίας, (Khan et al., 1999). Τα παραγόμενα προϊόντα είναι:

- Αέρια: κυρίως CO και CO₂
- Υγρά: περιέχουν κυρίως νερό, σε ποσοστό περίπου 30% τις αρχικές οργανικές ουσίες καθώς και σημαντική ποσότητα νιτρικών
- Στερεά: αποτελούνται από υδρογονάνθρακες, πυριτικά υλικά, φωσφορικές ενώσεις καθώς και βαρέα μέταλλα.

2.3.7.3 ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Η πυρόλυση είναι η διαδικασία θερμικής διάσπασης της ιλύος κάτω από συνθήκες απουσίας οξυγόνου, η οποία χρησιμοποιεί μια εξωτερική πηγή θερμότητας για να ενεργοποιήσει τις ενδόθερμες αντιδράσεις θερμικής διάσπασης των στερεών αποβλήτων (Shah et al., 1998).

Οι οργανικές ουσίες που απαντώνται στην ιλύ είναι θερμικά ασταθείς. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη διάσπασή τους, στο βαθμό που θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η διάσπαση αυτή είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων θερμικής διάσπασης και συμπύκνωσης, οι οποίες καταλήγουν σε αέρια, υγρά και

στερεά προϊόντα. Η διαδικασία αυτή συνοψίζεται στον όρο πυρόλυση. Η διαδικασία της πυρόλυσης χαρακτηρίζεται από έντονα ενδόθερμες αντιδράσεις και κατά συνέπεια απαιτεί τη διαρκή θέρμανση από εξωτερική πηγή θερμότητας.

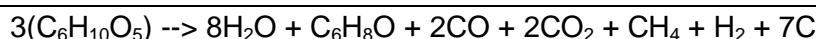
Πριν τη διαδικασία της πυρόλυσης είναι απαραίτητη μια προεπεξεργασία της ιλύος, έτσι ώστε στο θάλαμο της πυρόλυσης να οδηγηθεί μόνο το οργανικό κλάσμα της (απομάκρυνση μετάλλων, γυαλιού).

Τα τελικά προϊόντα της πυρόλυσης είναι τριών ειδών:

- **Αέρια:** Τα παραγόμενα αέρια αποτελούνται από υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και διάφορα άλλα αέρια που εξαρτώνται από τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά της ιλύος. Τα αέρια που παράγονται υπολογίζονται σε 700m³/ton απορριμμάτων, στην παραλλαγή της θερμόλυσης (θερμοκρασία θαλάμου 500°C).
- **Υγρά:** Το υγρό κλάσμα των αποβλήτων αποτελείται από ένα μίγμα ελαιώδους μορφής, υψηλής πυκνότητας και ιξώδους, το οποίο αποτελείται από οξικό οξύ, ακετόνη, μεθανόλη και σύνθετους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες. Με περαιτέρω επεξεργασία, το υγρό κλάσμα των αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συνθετικό καύσιμο.
- **Στερεά:** Το στερεό υπόλειμμα αποτελείται από σχεδόν καθαρό άνθρακα που συσσωματώνεται με τα διάφορα αδρανή που υπάρχουν στην ιλύ.

Ο χρόνος παραμονής της ιλύος και η ταχύτητα μετάδοσης της θερμότητας στον εκάστοτε αντιδραστήρα είναι μείζονος σημασίας για την κατανομή των κλασμάτων των προϊόντων. Η ταχεία πυρόλυση (flash pyrolysis) μεγιστοποιεί την παραγωγή του υγρού κλάσματος ενώ η συμβατική εμφανίζει ενδιάμεση κατανομή στην παραγωγή των κλασμάτων.

Όσον αφορά στις αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την πυρόλυση, στη διεθνή βιβλιογραφία συναντάται το κλασσικό παράδειγμα της κυτταρίνης:



Το υγρό απόβλητο συμβολίζεται με τον όρο C₆H₈O. Σύμφωνα με εκτεταμένες έρευνες που έχουν γίνει, η κατανομή των προϊόντων μεταξύ αερίων, υγρών και στερεών αποβλήτων αλλάζει δραστικά με τη μεταβολή της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Με την άνοδο της θερμοκρασίας υπάρχει μεγάλη μείωση των στερεών υπολειμμάτων, μείωση των υγρών αποβλήτων και άνοδος των αερίων αποβλήτων, αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε υδρογόνο και αιθυλένιο ενώ μειώνεται η περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα κατά την πυρόλυση της ιλύος είναι η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, κατά την πυρόλυση ιλύος σε ρευστοστερεά κλίση στους 500 – 600°C (τέθηκε άνω θερμοκρασιακό όριο στους 600°C λόγω της πτητικότητας του Cd), τα βαρέα μέταλλα, όπως τα Cu, Cr, Pb και Zn παρέμειναν στο στερεό υπόλειμμα (Stammbach et al., 1989).

Από μελέτες που έλαβαν χώρα (He et al., 2010), προέκυψε ότι η κινητικότητα των μετάλλων εμφανίζεται αρκετά περιορισμένη στο στερεό οργανικό κλάσμα έως μία τιμή θερμοκρασίας. Ειδικότερα, το Cd μεταφέρεται στην αέρια φάση μετά τους 700°C. Επίσης, τα Cu, Pd, Cd βρίσκονται δεσμευμένα στην οργανική μάζα και σε μορφή σουλφιδίων, ενώ ο Zn δεσμεύεται σε οξειδία των Fe και Mn. Έτσι, παρατηρείται μεν μειωμένη κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στην αέρια φάση, παράγεται όμως ένα οργανικό στερεό υπόλειμμα με αυξημένη συγκέντρωση στα μέταλλα αυτά.

Η πυρόλυση μελετάται με ιδιαίτερη προσοχή διεθνώς και επιδιώκεται η μετατροπή της σε τεχνολογία μεγάλης κλίμακας, καθώς από την εφαρμογή της προκύπτουν σημαντικά ωφέλη, όπως:

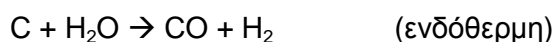
- ▲ Ολοκληρωτική καταστροφή των ιόν και των παθογενών οργανισμών
- ▲ Έλεγχος των βαρέων μετάλλων
- ▲ Καταστροφή των οργανικών τοξικών ουσιών
- ▲ Έλεγχος των οσμών
- ▲ Χαμηλό λειτουργικό κόστος
- ▲ Απαιτήση περιοχής μικρής εκτάσεως

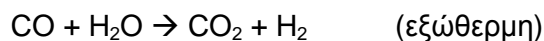
2.3.7.4 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

Η αεριοποίηση είναι μία μέθοδος μετατροπής του οργανικού μέρους της πρώτης ύλης σε αέριο προϊόν που πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία οξειδωτικού μέσου (υπο-στοιχειομετρικού οξυγόνου ή υδρατμού ή μίγματος αυτών). Η θερμοκρασία αντίδρασης κυμαίνεται από 750 – 1600°C. Η κύρια διαφοροποίηση της αεριοποίησης από την πυρόλυση είναι η απαίτηση της παρουσίας περίσσειας υδρατμού, που οδηγεί στην πλήρη μετατροπή του περιεχομένου στην πρώτη ύλη άνθρακα σε καύσιμο αέριο, πλούσιο σε H₂ (Fytili & Zabaniotou, 2008). Η παρουσία αέρα/οξυγόνου οδηγεί στην παραγωγή αερίου προϊόντος με χαμηλή (4-6 MJ/nm³) θερμογόνο δύναμη (αυτόθερμη αεριοποίηση) ενώ η παρουσία περίσσειας υδρατμού οδηγεί στην παραγωγή αερίου προϊόντος με μέση (10-15 MJ/nm³) ή υψηλή (15-20 MJ/nm³) θερμογόνο δύναμη (Stassen, 1995; Bridgewater & Evans, 1993).

Η αεριοποίηση είναι μια διαδικασία ατελούς καύσης στην οποία η ιλύς καίγεται με λιγότερο από το απαιτούμενο στοιχειομετρικά οξυγόνο. Σαν φυσικοχημική διαδικασία είναι γνωστή από τα τέλη του προηγούμενου αιώνα, αλλά η εφαρμογή της είναι σχετικά πρόσφατη.

Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:





Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις, η θερμότητα η οποία συντηρεί τη διαδικασία αεριοποίησης παράγεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο, δηλαδή τα κύρια συστατικά του παραγόμενου καύσιμου αερίου, παράγονται από ενδόθερμες αντιδράσεις. Τα τελικά προϊόντα της αεριοποίησης είναι:

- i. Αέριο πλούσιο σε μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και κορεσμένους υδρογονάνθρακες (κυρίως μεθάνιο) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Το αέριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης, σε λέβητες θέρμανσης κλπ.
- ii. Στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από άνθρακα και αδρανή.
- iii. Συμπυκνωμένο υγρό υπόλειμμα που είναι παρόμοιο με αυτό της πυρόλυσης.

Οι εγκαταστάσεις αεριοποίησης μπορούν να λειτουργήσουν είτε με τροφοδοσία αέρα, είτε με τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου. Λόγω της παρουσίας του αζώτου, η θερμογόνος δύναμη του αερίου προϊόντος είναι χαμηλή και κυμαίνεται γύρω στα 150Btu/ft³. Η λειτουργία εγκαταστάσεων αεριοποίησης με τροφοδοσία αέρα, παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα σε μεγάλο εύρος παροχών.

2.3.7.5 ΘΕΡΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Η θερμική υδρόλυση γίνεται στην θερμοκρασιακή περιοχή 150°C-200°C, σε υψηλή πίεση, >5bar, και σε χαμηλό pH <2.0. Τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης ιλύος είναι πολύ βελτιωμένα σε σχέση με την αρχική, λόγω του γεγονότος ότι επιτυγχάνεται αποδόμηση του οργανικού φορτίου και επιπλέον απομάκρυνση των μετάλλων λόγω των χαμηλών τιμών pH που εφαρμόζονται. Η μέθοδος της θερμικής υδρόλυσης αναπτύσσεται εκτενέστερα ακολούθως (Smith and Goransson, 1992).

2.4 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ

2.4.1 Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ

Το νερό αποτελεί τον συνηθέστερο χρησιμοποιούμενο διαλύτη, λόγω της μεγάλης διαλυτικής του ικανότητας για μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων. Η πολύ μεγάλη διαλυτική ικανότητα του νερού οφείλεται στη δομή του μορίου του και συγκεκριμένα στο δεσμό υδρογόνου-οξυγόνου, ο οποίος αν και ομοιοπολικός εμφανίζει πολικότητα λόγω της μεγάλης διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας του οξυγόνου και του υδρογόνου. Χαρακτηριστική ιδιότητα του νερού αποτελεί ο σχηματισμός μορίων σύζευξης ή σύναψης της μορφής (H₂O)_n, τα οποία σχηματίζονται με δεσμό υδρογόνου, δηλαδή δεσμό ηλεκτροστατικού χαρακτήρα μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου του ενός μορίου

νερού και ενός ατόμου οξυγόνου ενός άλλου ατόμου νερού.

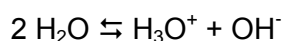
Κατά την προσθήκη στο νερό ουσιών που περιέχουν ιόντα ή κέντρα ηλεκτρικού φορτίου, οι δεσμοί υδρογόνου διασπώνται και τα απελευθερούμενα δίπολα έλκονται από τα υπάρχοντα ιόντα. Στην περίπτωση που οι παραπάνω έλξεις είναι αρκετά μεγάλες ώστε να υπερνικούνται οι έλξεις μεταξύ των μορίων των ουσιών, τότε αυτά απομακρύνονται από τις αρχικές τους θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα και οι ουσίες διασπώνται σε άλλες απλούστερης μορφής. Πρέπει να επισημανθεί ότι η συμπεριφορά των διαφόρων ουσιών που προστίθενται στο νερό εξαρτάται από τη φύση των ιόντων και των υπάρχοντων δεσμών, όπως το μέγεθος και το φορτίο των ιόντων, η δομή της εξωτερικής στοιβάδας, ο ομοιοπολικός χαρακτήρας τους, ο πιθανός σχηματισμός συμπλόκων. Εξίσου σημαντικός παράγοντας με τους προαναφερθέντες αποτελούν και οι επικρατούσες συνθήκες. Έτσι, ενώσεις που δεν αντιδρούν με το νερό κάτω από συνθήκες που συνήθως απαντώνται στο περιβάλλον, υπό όξινες ή αλκαλικές συνθήκες είναι δυνατό να διασπασθούν σε απλούστερες.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το νερό έχει την ιδιότητα να αντιδρά με πλήθος ενώσεων. Στις αντιδράσεις αυτές το νερό δρα άλλοτε ως οξύ και άλλοτε ως βάση ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Οι κυριότερες αντιδράσεις του είναι με μοριακά οξέα, με κατιονικά οξέα, με μεταλλικά ιόντα, με μοριακές βάσεις και με ανιονικές βάσεις. Οι αντιδράσεις του νερού με κατιονικά οξέα, με μεταλλικά ιόντα και με ανιονικές βάσεις αποτελούν τις αντιδράσεις υδρόλυσης. Κατά τις αντιδράσεις υδρόλυσης δεν δημιουργούνται ιόντα ή μόρια νέας μορφής, αλλά εφυδατώνονται και αποσπώνται από το κρυσταλλικό τους πλέγμα τα ήδη υπάρχοντα.

Γενικά, υδρόλυση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το νερό διασπάται από μια ουσία που διαλύεται σε αυτό και η χημική ένωση διασπάται ή αποσυντίθεται μετατρεπούμενη έτσι σε άλλη απλούστερη. Επειδή κατά τη διάσπαση του νερού προκύπτουν ισοδύναμες ποσότητες ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου, η δέσμευση κάποιας ποσότητας τους συνεπάγεται τη μεταβολή του pH του διαλύματος.

Στα υδατικά διαλύματα των ηλεκτρολυτών υδρόλυση ονομάζεται η αντίδραση των κατιόντων με το νερό προς παραγωγή ασθενούς βάσης ή η αντίδραση των ανιόντων προς παραγωγή ενός ασθενούς οξέος. Σε αυτή την περίπτωση το άλας του ασθενούς οξέος ή της ασθενούς βάσης χαρακτηρίζεται ως υδρολυμένο. Όταν τα άλατα, που προέρχονται από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις ή ασθενή οξέα και ισχυρές βάσεις ή ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις, διαλύονται στο νερό, τότε το διάλυμα που προκύπτει είναι ουδέτερο, όξινο ή αλκαλικό, αναλόγως με τη φύση του άλατος.

Η υδρόλυση προκαλείται από τη διατάραξη της ισορροπίας διάστασης του νερού, η οποία παριστάνεται από την ακόλουθη αντίδραση:



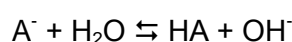
Η ισορροπία της παραπάνω αντίδρασης διαταράσσεται εξαιτίας της δέσμευσης των

ιόντων H_3O^+ ή OH^- από το άλας που προστίθεται, με σχηματισμό του αντίστοιχου ασθενούς οξέος ή της ασθενούς βάσης. Όσο ασθενέστερο είναι το σχηματιζόμενο οξύ ή όσο ασθενέστερη είναι η σχηματιζόμενη βάση, τόσο εντονότερη είναι η διατάραξη της ισορροπίας του νερού, και κατά συνέπεια η υδρόλυση του άλατος γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση. Τελικώς στο σύστημα αποκαθίσταται ισορροπία σε τέτοιο σημείο, ώστε να ικανοποιούνται οι σταθερές ισορροπίας των παραγόμενων ασθενών ηλεκτρολυτών και το γινόμενο των ιόντων του νερού.

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης είναι αντιδράσεις οξέων-βάσεων, σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted – Lowry. Πράγματι στα άλατα που προέρχονται από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις το υδρολυόμενο ανιόν του άλατος είναι βάση και το νερό οξύ. Στα άλατα που προέρχονται από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις το υδρολυόμενο κατιόν του άλατος είναι οξύ και το νερό είναι βάση. Στα άλατα που προέρχονται από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις οι προηγούμενες δύο αντιδράσεις υδρόλυσης γίνονται ταυτόχρονα. Το προϊόν υδρόλυσης στις παραπάνω περιπτώσεις είναι ένα ασθενές οξύ, μία ασθενής βάση και ένα ασθενές οξύ μαζί με μία ασθενή βάση αντιστοίχως.

Ως βαθμός υδρόλυσης (h) ορίζεται το κλάσμα ποσότητας του ιόντος του άλατος που υδρολύεται, δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης του ιόντος που αντιδρά με το νερό προς τη συνολική, αρχική, συγκέντρωση του ιόντος και αποτελεί ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας της υδρόλυσης. Παίρνει τιμές μεταξύ μηδέν και ένα, κατά τρόπο ανάλογο προς το βαθμό διάστασης μίας αντίδρασης. Ο βαθμός υδρόλυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, από τη συγκέντρωση ποσότητας ουσίας του διαλύματος και από την παρουσία κοινού ιόντος. Αν υδρολύονταν και τα δύο ιόντα του άλατος, τότε για κάθε μία υδρόλυση αναφέρεται ξεχωριστός βαθμός υδρόλυσης.

Έστω η αντίδραση υδρόλυσης του ανιόντος A^- , του άλατος MA , η οποία παριστάνεται από την εξίσωση:



Ενώ η σταθερά υδρόλυσης K_h δίνεται από τη σχέση:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-][H^+][HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

όπου:

- $[HA]$: η συγκέντρωση του ασθενούς οξέος που υδρολύεται.
- $[OH^-]$: η συγκέντρωση των ανιόντων υδροξυλίου.
- $[A^-]$: η συγκέντρωση των ανιόντων του αμέταλλου του οξέος.
- K_w : η σταθερά αλκαλικότητας
- K_a : η σταθερά οξύτητας

Αν h είναι ο βαθμός υδρόλυσης και C_s η αρχική συγκέντρωση του άλατος, τότε η σταθερά υδρόλυσης δίνεται από τη σχέση:

$$K_h = \frac{C_s \times h}{C_s \times (1 - h)}$$

Ενώ ο βαθμός υδρόλυσης δίνεται από τον τύπο:

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_s}}$$

όπου:

- K_h : η σταθερά υδρόλυσης.
- c_s : η αρχική συγκέντρωση ποσότητας του άλατος MA.

Ο βαθμός υδρόλυσης μίας ουσίας μπορεί να επηρεαστεί από τους παρακάτω παράγοντες όπως άλλωστε προκύπτει και από τις παραπάνω σχέσεις:

- Το υδρολυόμενο τμήμα της ένωσης που αντιδρά με το νερό αυξάνεται, όταν η σταθερά διάστασης του αντίστοιχου ασθενούς οξέος ή της ασθενούς βάσης που παράγεται κατά την υδρόλυση μειώνεται. Για παράδειγμα, το κυανιούχο νάτριο παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό υδρόλυσης από το οξικό νάτριο, διότι το υδροκυάνιο είναι πιο ασθενές οξύ από το οξικό οξύ με αποτέλεσμα το λαμβανόμενο διάλυμα να είναι πιο αλκαλικό
- Το υδρολυόμενο κλάσμα αυξάνει με την αύξηση της σταθερά διάστασης του διαλύτη. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό η σταθερά διάστασής του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του.
- Ο βαθμός υδρόλυσης αυξάνει, με τη μείωση της συγκέντρωσης του άλατος. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο βαθμός αυτός πλησιάζει τη μονάδα (100% υδρόλυση), όταν η συγκέντρωση του άλατος τείνει να μηδενιστεί.
- Τέλος, το υδρολυόμενο κλάσμα παρουσιάζεται αυξημένο, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι άλας προερχόμενο από μία ασθενή βάση και ένα ασθενές οξύ. Σε αυτή την περίπτωση αν οι σταθερές διάστασης των ιόντων τόσο της βάσης όσο και του οξέος είναι περίπου ίσες στη θερμοκρασία του διαλύματος, τότε αυτό εμφανίζεται σχεδόν ουδέτερο.

Επίσης, ως υδρόλυση χαρακτηρίζεται και η αντίδραση του νερού με οξειδία μετάλλων ή αμετάλλων, ενώ στην οργανική χημεία ο όρος υδρόλυση χρησιμοποιείται για να εκφράσει ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων όπως είναι η διάσπαση των πρωτεϊνών ή εστέρων παρουσία οξέων ή βάσεων. Εδώ πρέπει να παρατηρηθεί ότι η προσθήκη οξέων και βάσεων έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση των παραπάνω αντιδράσεων και όχι την πρόκλησή τους, δηλαδή τα οξέα και οι βάσεις δρουν ως καταλύτες.

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- i. Υδρόλυση με καθαρό νερό
- ii. Όξινη υδρόλυση, με υδατικό διάλυμα οξέος, αραιό ή πυκνό

- iii. Αλκαλική υδρόλυση με βασικό υδατικό διάλυμα, αραιό ή πυκνό
- iv. Αλκαλική υδρόλυση με χρήση αλκαλικής ένωσης, περιέχουσα λίγο ή καθόλου νερό σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι περισσότερες αντιδράσεις υδρόλυσης λαμβάνουν χώρα σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα οξέα είναι το θειικό και το υδροχλωρικό οξύ. Αντίστοιχα, οι βάσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι το καυστικό νάτριο ή τα αλκαλικά άλατα των ασθενών οξέων. Η χρήση του θειικού και του υδροχλωρικού οξέος κατά την υδρόλυση προκαλεί κάποια ειδικά προβλήματα. Στην περίπτωση που συμμετέχει το θειικό οξύ στην αντίδραση, ένα σχετικά ικανοποιητικό υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα είναι κάποιο μέταλλο υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο. Ωστόσο όταν στην υδρόλυση χρησιμοποιείται αραιό θειικό οξύ θα ήταν χρήσιμο για την αντίδραση ένα δοχείο από μόλυβδο ή τιτάνιο. Το υδροχλωρικό οξύ από την άλλη είναι ιδιαίτερα δύσκολο στη χρήση του κατά τη διεργασία της υδρόλυσης, διότι είναι από τις πλέον διαβρωτικές ουσίες και έτσι δεν μπορεί να επιλεγεί εύκολα υλικό κατασκευής για το δοχείο αντίδρασης.

2.4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ

Πλήθος ενώσεων αντιδρούν με το νερό. Ορισμένες αντιδράσεις παρουσιάζουν ενδιαφέρον επειδή συνδέονται με την παραγωγή θερμότητας ή μεγάλων ποσοτήτων αερίων, με τη δημιουργία ακραίων συνθηκών pH ή και με το συνδυασμό όλων των παραπάνω. Επειδή πολλές ενώσεις, οι οποίες προκαλούν τέτοιου τύπου αντιδράσεις, χαρακτηρίζονται ως απόβλητα δεν είναι δυνατό να διατεθούν απευθείας στο περιβάλλον. Η διαδικασία της υδρόλυσης εφαρμόζεται ευρέως, υπό ελεγχόμενες συνθήκες, με σκοπό τη μείωση της δραστηριότητας των ανόργανων και οργανικών ενώσεων, αφού η απευθείας διάθεση στο περιβάλλον αποβλήτων ιδιαίτερα δραστικών με το νερό δεν συνιστάται, διότι μπορεί να προκαλέσει δυσάρεστα φαινόμενα όπως ανάφλεξη, έκρηξη, παραγωγή τοξικών αερίων, δημιουργία έντονα όξινων ή βασικών συνθηκών. Και αυτό επειδή πλήθος ενώσεων που παρουσιάζουν ιδιότητες ώστε να μπορούν να χαρακτηριστούν ως απόβλητα, έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με το νερό. Τα ίδια προβλήματα είναι δυνατό να παρουσιαστούν και κατά την υγειονομική ταφή των αποβλήτων. Υπάρχουν βέβαια και άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μείωση της δραστηριότητας των αποβλήτων, εκτός από την υδρόλυση, όπως είναι η ελεγχόμενη αποτέφρωση, η καύση και η εκτόνωση.

Από τις παραπάνω μεθόδους, η πιο αποτελεσματική για την εξάλειψη των επικίνδυνων ιδιοτήτων των αποβλήτων είναι η χημική αντίδραση της υδρόλυσης. Από αυτήν λοιπόν τη σκοπιά, ως υδρόλυση στο περιβάλλον, μπορεί να χαρακτηριστεί η χρησιμοποίηση του νερού για την αποσύνθεση, καταστροφή ή μεταβολή της χημικής μορφής των αποβλήτων, (A. Wilds, 1998). Οι συνηθέστερες χημικές ενώσεις, των οποίων η δραστηριότητα είναι δυνατό να αντιμετωπιστεί με την εφαρμογή της χημικής υδρόλυσης υδρόλυση είναι οι παρακάτω:

- Αλκοξειδία των μετάλλων (μεθοξειδίο του νατρίου)
- Αμίδια των μετάλλων
- Καρβίδια
- Άλατα ή εστέρες του κυανικού οξέος
- Ενώσεις αλογόνων με στοιχεία ή ρίζες
- Υδρίδια
- Τοξικά μέταλλα
- Υδρίδια του πυριτίου
- Σουλφίδια

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, η μέθοδος της υδρόλυσης βασίζεται στην ικανότητα του νερού να αντιδρά με κάποιες δραστικές χημικές ενώσεις και να τις μετατρέψει σε άλλες λιγότερο επικίνδυνες. Πολλά επικίνδυνα χημικά, όπως το κάλιο και το αμίδιο του λιθίου, κατά την υδρόλυσή τους παράγουν πολύ λιγότερο επικίνδυνες ουσίες. Ωστόσο, κατά τη διεργασία της υδρόλυσης είναι πιθανή η παραγωγή παραπροϊόντων που απαιτούν ειδική επεξεργασία, έτσι ώστε να είναι δυνατή η περαιτέρω διαχείρισή τους. Τέτοια παραπροϊόντα αποτελούν οι τοξικές ή εύφλεκτες ενώσεις, τα παραγόμενα αέρια, τα διαλύματα πολύ υψηλού ή χαμηλού pH.

Πρέπει να επισημανθεί ότι πολλά χημικά είδη αντιδρούν βίαια με το νερό, ακόμα και όταν βρίσκονται σε σχετικά μικρές ποσότητες κάτω από τις συνθήκες που συνήθως απαντώνται στο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό είναι συχνά απαραίτητο να τροποποιούνται κατάλληλα οι παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της υδρόλυσης, όπως είναι το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης και η πίεση. Επιπλέον, είναι αναγκαίο να ελέγχεται κάθε φορά ο ρυθμός προσθήκης της δραστικής ουσίας.

Προκειμένου η διαδικασία της υδρόλυσης να παρέχει ασφάλεια στους εργαζόμενους, στο κοινωνικό σύνολο, στο μηχανολογικό εξοπλισμό αλλά και να πληροί τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις είναι απαραίτητη η γνώση της χημείας κάθε πραγματοποιούμενης αντίδρασης υδρόλυσης ώστε να εφαρμόζονται τα κατάλληλα μέτρα ασφάλειας.

Επίσης, είναι αναγκαία η υλοποίηση επαρκών διαδικασιών ελέγχου, ώστε να μην υπάρχει πιθανότητα διαφυγής των δραστικών υλικών έξω από τις εγκαταστάσεις του συστήματος κατεργασίας, τόσο των προϊόντων αντίδρασης όσο και της υδατικής φάσης, η οποία μπορεί να περιέχει τοξικά συστατικά ή και να βρίσκεται σε ακραίες τιμές pH.

Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στον έλεγχο των αντιδράσεων, οι οποίες:

- σχηματίζουν μεγάλους όγκους πιθανών εκρηκτικών αερίων
- είναι ιδιαίτερα εξώθερμες

- καταλήγουν σε ακραίες όξινες ή βασικές τιμές pH του αντιδρώντος ή προϊόντος μίγματος
- παρουσιάζουν υψηλά οξειδοαναγωγικά δυναμικά.

Τέλος, κατά την επεξεργασία πολύπλοκων μιγμάτων πρέπει πάντοτε να λαμβάνεται υπόψη η χημική συμβατότητα των συστατικών τους.

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, η διαδικασία της υδρόλυσης προτιμάται έναντι των άλλων μεθόδων προκειμένου να επιτευχθεί μείωση της δραστηριότητας των χημικών ουσιών πριν αυτές διαχειριστούν περαιτέρω, καθώς παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων, όπως:

- ✓ το γεγονός ότι δεν σχηματίζονται ενώσεις ιδιαίτερα επικίνδυνες για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον, η διαφυγή των οποίων μπορεί να δημιουργήσει μεγάλα προβλήματα.
- ✓ η δυνατότητα να επεξεργαστεί ένα μεγάλο εύρος ανόργανων και οργανικών ενώσεων σε σχέση με τις άλλες μεθόδους όπου υπάρχουν περιορισμοί (π.χ. με τη μέθοδο της καύσης δεν μπορούν να επεξεργαστούν ενώσεις που προκαλούν έκρηξη).
- ✓ η μεγαλύτερη ασφάλεια που παρέχεται τόσο στο προσωπικό της εγκατάστασης και προστασία στο περιβάλλον σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους (π.χ. σε περίπτωση εφαρμογής λανθασμένων τεχνικών εκτόνωσης, είναι δυνατό να διασκορπιστούν στην ευρύτερη περιοχή πολλές από τις ανεπαρκώς αδρανοποιημένες τοξικές ουσίες.)
- ✓ το νερό, το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται κυρίως στην υδρόλυση, αποτελεί μία σχετικά άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη. Επιπλέον, είναι δυνατή η ανακύκλωση των υδατικών ρευμάτων αποβλήτων που παράγονται στα διάφορα στάδια της όλης διαδικασίας. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατός ο σχεδιασμός ενός συστήματος αυτόνομου, όσον αφορά στα στερεά και υγρά συστατικά που απαιτούνται με αποτέλεσμα η πιθανότητα μόλυνσης των υπογείων υδάτων, των λιμνών, των ποταμών αλλά και του εδάφους από πιθανά παραπροϊόντα, όπως διάφορα δραστικά συστατικά του νερού που μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία τοξικών ενώσεων κατά την επεξεργασία τους, να μειώνεται αισθητά.

Η πρωταρχική παράμετρος σχεδιασμού για το σύστημα υδρόλυσης είναι ο χρόνος ημίσειας ζωής, η οποία αναφέρεται στο χρόνο που απαιτείται για να αντιδράσει το 50% του αρχικού μίγματος. Η ημίσεια ζωή μιας αντίδρασης, γενικά, εξαρτάται από το pH της αντίδρασης, τη θερμοκρασία και το αντιδρών μίγμα. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης μπορούν να επιταχυνθούν άλλοτε σε χαμηλό και άλλοτε σε υψηλό pH, ανάλογα με τα αντιδρώντα. Όσον αφορά στη θερμοκρασία, η αύξησή της συνεπάγεται την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης υδρόλυσης.

Όσον αφορά στην όξινη υδρόλυση, που εφαρμόζεται ως μέθοδος επεξεργασίας των αποβλήτων, δεν υπάρχει καθορισμένος τύπος οξέος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί.

Η μόνη απαίτηση όσον αφορά στο χρησιμοποιούμενο οξύ είναι η ικανότητά του να επιτυγχάνει την επιθυμητή τιμή pH. Γενικά, καθένα από τα ισχυρά οξέα, όπως είναι το θειικό, το υδροχλωρικό και το νιτρικό οξύ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Μετά την υδρόλυση πραγματοποιείται εξουδετέρωση του υδρολυομένου αποβλήτου, ώστε να φτάσει σε ουδέτερη κατάσταση. Ωστόσο, κατά την επιλογή του οξέος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η ικανότητα κάποιων οξέων να προκαλούν την αναγέννηση των τοξικών και επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων. Για το λόγο αυτό το οξύ που θα χρησιμοποιηθεί στην όξινη υδρόλυση πρέπει να ελαχιστοποιεί την επικινδυνότητα των λυμάτων όσον αφορά στη δημόσια υγεία καθώς και την περιεκτικότητά τους σε τοξικά και επικίνδυνα συστατικά.

2.4.3 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ

2.4.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα θέματα περιβαλλοντικής προστασίας συγκεντρώνουν την προσοχή των επιστημόνων και θεσπίζονται ολοένα και αυστηρότεροι νόμοι για την προστασία του περιβάλλοντος από τη διάθεση των αποβλήτων. Αυτή η ολοένα αυστηρότερη νομοθεσία οδήγησε στη συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για εφαρμογή νέων μεθόδων επεξεργασίας.

Πρόσφατες τροποποιήσεις στη νομοθεσία επιβάλλουν αυστηρότερους ελέγχους κατά την τελική απόθεση των στερεών με ορισμό ανώτατων ορίων για τη διάθεση των παθογενών συστατικών των αποβλήτων και των βαρέων μετάλλων.

Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ήδη να έχει αρχίσει να θεωρείται συμφέρουσα η βελτίωση των ήδη υπαρχόντων μεθόδων επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων με στόχο τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος επεξεργασίας και επιτρεπτή η περαιτέρω διαχείρισή του.

Η εφαρμογή ωστόσο νέων μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ειδικά η δευτεροβάθμια επεξεργασία, έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή βιολογικής ιλύος, της οποίας η αφυδάτωση και χώνευση καθίσταται δυσχερέστερη. Συγχρόνως, η χρήση της ιλύος αυτής στη γεωργία γίνεται ολοένα και πιο δύσκολη εξαιτίας των κανονισμών που αφορούν στην παρουσία βαρέων μετάλλων στην ιλύ και άλλων χημικών και βιολογικών επικίνδυνων ουσιών.

Ωστόσο η ιλύς που παράγεται από τους σταθμούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αποτελείται από ένα σύνολο συστατικών, τα οποία εάν ανακτηθούν μπορούν να αποτελέσουν μια πολύτιμη πρώτη ύλη για περαιτέρω διεργασίες. Το κύριο θέμα με την ιλύ ωστόσο, είναι ότι περιέχει σε διάφορες περιεκτικότητες αρκετά διαφορετικά συστατικά, τα οποία θα πρέπει να απομονωθούν πριν λάβει χώρα η διαδικασία επεξεργασίας της ιλύος με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή της.

Ιδιαίτερα όσον αφορά στις ιλύες που προέρχονται από την επεξεργασία

βιομηχανικών αποβλήτων είναι δυνατό να περιέχουν και άλλα διάφορα συστατικά τα οποία να καθιστούν δύσκολη την περαιτέρω επεξεργασία της ιλύος. Παράδειγμα αποτελούν οι ιλύες που προέρχονται από την επεξεργασία αποβλήτων από βυρσοδεψία οι οποίες περιέχουν το τοξικό χρώμιο με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η περαιτέρω επεξεργασία τους.

Αντίθετα οι ιλύες που προέρχονται από την επεξεργασία αστικών λυμάτων περιέχουν πολλά συστατικά, τα οποία μπορούν να ανακτηθούν και να διαχωριστούν. Επίσης, είναι δυνατό να ανακτηθεί και ενεργειακό φορτίο από την ιλύ αυτή. Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί αρκετές νέες μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος, οι περισσότερες από τις οποίες χρησιμοποιούν θερμική κατεργασία. Όταν τα περιεχόμενα συστατικά ανακτηθούν, τα τυχόν τοξικά στοιχεία θα πρέπει να απομονωθούν και να καταστραφούν ή να διατεθούν κατάλληλα.

Γενικά η ιλύς όχι μόνο δεν θεωρείται πλέον απόβλητο, αλλά αντίθετα αντιμετωπίζεται ως πολύτιμη πρώτη ύλη. Τα συστατικά, τα οποία περιέχονται στην ιλύ και που είναι σκόπιμο να ανακτηθούν κατά την επεξεργασία τους είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Ενέργεια
- ✓ Οργανική Ουσία
- ✓ Θρεπτικά Συστατικά
- ✓ Άνθρακας
- ✓ Κροκιδωτικά

Η θερμική υδρόλυση αποτελεί μια σχετικά νέα μέθοδο θερμικής επεξεργασίας της ιλύος, που έχει ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση της ιλύος. Γενικά, η μέθοδος της υδρόλυσης είναι μία μέθοδος, η οποία προσαρμόζεται ανάλογα με το φορτίο του αποβλήτου, το λειτουργικό κόστος και τον επιθυμητό βαθμό κατεργασίας, με προβλέψιμα αποτελέσματα.

Εάν η ιλύς υποστεί θερμική υδρόλυση, μέρη του οργανικού κλάσματος διαλυτοποιούνται ενώ παράλληλα βελτιώνεται και η διαλυτοποίηση των αλάτων και το περιεχόμενο ποσοστό των περιεχόμενων στερεών (Shanableh, 2000). Με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας και τη μείωση της επιβαλλόμενης τιμής pH βελτιώνεται ακόμα περισσότερο το περιεχόμενο ποσοστό των στερεών. Τα διαλυμένα άλατα αντιμετωπίζονται ξεχωριστά από τα υπόλοιπα προϊόντα της οξίνισης μετά τον διαχωρισμό τους.

Η θερμική υδρόλυση της ιλύος εφαρμόστηκε αρχικά για την επεξεργασία της με σκοπό την αύξηση της ικανότητας ζήραυσής της. Έτσι, τις περασμένες δεκαετίες αναπτύχθηκαν διάφορες μορφές θερμικής υδρόλυσης της ιλύος κατά τις οποίες παράγονται τελικά προϊόντα με χαρακτηριστικά και ιδιότητες που ευνοούν την περαιτέρω διαχείρισή τους (Schieder et al., 2000).

Με τη διεργασία της υδρόλυσης επιτυγχάνεται η μετατροπή των πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, όπως είναι οι πρωτεΐνες, τα λίπη και οι κυτταρινικές ίνες που

υπάρχουν στην αρχική ιλύ, σε απλούστερες χημικές ενώσεις, οι οποίες μπορούν άμεσα να διατεθούν για χώνευση. Έτσι, η ιλύς γίνεται κατάλληλη για τη διεργασία της χώνευσης, κατά την οποία μπορεί να επιτευχθεί υψηλός βαθμός παραγωγής βιοαερίου, κυρίως μεθανίου (Karlsson and Goransson, 1993). Όσον αφορά στην παραγωγή βιοαερίου, κατά την προκατεργασία της ιλύος στο θερμοκρασιακό εύρος που αναφέρθηκε, είναι απαραίτητη η διενέργεια αναλύσεων έτσι ώστε να προσδιοριστούν ορισμένες φυσικές και χημικές της παράμετροι.

Η απόδοση της μεθόδου εκφράζεται σε συνάρτηση με την οργανική ύλη που αποσυντίθεται κατά την διεργασία και αναφέρεται ως διαλυμένο COD (COD: Chemical Oxygen Demand) δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Απόδοση Υδρόλυσης (\%)} = \frac{COD_{d,\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}} - COD_{d,\pi\rho\iota\nu}}{COD_{d,\pi\rho\iota\nu}}$$

όπου: COD (d) = το περιεχόμενο διαλυμένο COD

Η διαδικασία της θερμικής υδρόλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορες τιμές θερμοκρασιών, πιέσεων και pH και να δώσει διαφορετικές τιμές αποδόσεων διαλυμένων οργανικών ενώσεων (Barlindhaug and Odegaard, 1996). Διαπιστώνεται, δηλαδή, ότι οι τρεις λειτουργικές παράμετροι της υδρόλυσης - θερμοκρασία, πίεση και χρονική διάρκεια - μπορούν να μεταβάλλονται οπότε και τα τελικά προϊόντα της διεργασίας ποικίλουν.

Γενικά, στη μέθοδο αυτή, η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται, συνήθως, μεταξύ 170°C και 250°C ενώ ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 15 μέχρι 60 λεπτά και σε ορισμένες περιπτώσεις, απαιτείται η χρήση πρόσθετων ουσιών, όπως οξυγόνου, προκειμένου να οξειδωθεί μερικώς η ιλύς και να αυξηθεί η θερμοκρασία της (Tian et al., 1994). Επίσης, πριν ή κατά τη διάρκεια της θερμικής υδρόλυσης είναι δυνατό να προστεθούν στο μίγμα της ιλύος οξέα ή βάσεις, τα οποία ενισχύουν τη διαλυτότητα των συστατικών της ιλύος (Barlindhaug and Odegaard, 1996).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της θερμικής υδρόλυσης, όπως προαναφέρθηκε, είναι και το pH του αντιδρώντος μίγματος. Έχει βρεθεί ότι κατά μέσο όρο διαλύεται περίπου το 25% του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου που περιέχεται στην ιλύ, με αποτέλεσμα η διαδικασία επεξεργασίας της ιλύος με την υδρόλυση να παρουσιάζει απόδοση μετατροπής των οργανικών συστατικών της ιλύος σε βιοαέριο της τάξης του 60% (Bandyopadhyay et al., 1995; Steger, 1992). Αυτό είναι περίπου 50% περισσότερο από ένα συνηθισμένο σύστημα που περιλαμβάνει μόνο τη χώνευση. Η υψηλή παραγωγή βιοαερίου και η ξήρανση της ιλύος έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας της ακατέργαστης ιλύος μέχρι και 70%.

Όμως με τη θερμική υδρόλυση σε χαμηλές τιμές pH δεν διαλύεται μόνο το οργανικό φορτίο της ιλύος αλλά διαλύεται και η περιεχόμενη στην ιλύ ανόργανη ύλη, όπως είναι ο σίδηρος, το αλουμίνιο, τα βαρέα μέταλλα και ο φώσφορος. Τα βαρέα μέταλλα ειδικότερα, μπορούν να διαλυθούν σε μεγάλο βαθμό, όταν το pH παίρνει τιμές κοντά

στο 1, και περνούν στην υγρή φάση σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Σε pH μεγαλύτερο της μονάδας ο βαθμός διάλυσής τους μειώνεται σημαντικά.

Επίσης, σε χαμηλό pH διαλύονται και τα κολλοειδή μέχρι και 100%. Είναι πολύ σημαντικό να γίνει ο διαχωρισμός της υγρής φάσης από τα στερεά σωματίδια και να καταλήξουμε σε μία οργανική ιλύ μικρής περιεκτικότητας βαρέων μετάλλων. Επιπλέον, μετά τη θερμική επεξεργασία η ικανότητα ξήρανσης της ιλύος βελτιώνεται σημαντικά και έτσι διευκολύνεται ο διαχωρισμός των φάσεων.

Η πιο ευρέως εφαρμοζόμενη θερμοκρασία στην διαδικασία της θερμικής υδρόλυσης είναι περίπου 150°C, με παράλληλη συνήθως εφαρμογή και πολύ χαμηλών τιμών pH, κάτω από την τιμή 2. Ωστόσο, έχουν εφαρμοσθεί και μέθοδοι της θερμικής υδρόλυσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με σκοπό την παραγωγή και απομάκρυνση των πτητικών λιπαρών οξέων και άλλων υδρολυμένων προϊόντων.

Όταν η θερμική υδρόλυση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 370°C, δηλαδή σε υποκρίσιμες συνθήκες, έχει ως αποτέλεσμα την ιδιαίτερα αποτελεσματική υδρόλυση (>95%) των στερεών συστατικών της ιλύος, ανεπαρκή απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και υγρό υπόλειμμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε COD. Κατά τη διεργασία αυτή το ρεύμα εξόδου περιείχε 30% περίπου υδρολυμένο COD, το οποίο προερχόταν από τα στερεά της ιλύος. Το 10% αυτού του COD αποτελούσε το οξικό οξύ. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι με την υπερκρίσιμη μορφή επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση των οργανικών συστατικών της ιλύος.

Επίσης έχει βρεθεί ότι με την εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε θερμοκρασιακές περιοχές μεταξύ των 370°C και 450°C, δηλαδή σε υπερκρίσιμες συνθήκες, είναι δυνατό να επιτευχθεί απομάκρυνση του COD κατά 99% σε χρόνο 10-30 λεπτά. Επομένως, η θερμική υδρόλυση με την υποκρίσιμη και την υπερκρίσιμη μορφή μπορεί να παρουσιάσει προσαρμοστικότητα στα διάφορα στάδια κατεργασίας της ιλύος και να οδηγήσει στην παραγωγή χρήσιμων οργανικών προϊόντων.

Από μελέτες που έχουν γίνει με θέμα την διαδικασία της υδρόλυσης έχει προκύψει ότι η απόδοση της κυμαίνεται μεταξύ 15%-40% όταν αυτή λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή των 150°C, ενώ η απόδοση φθάνει μέχρι και 60% όταν εφαρμόζονται θερμοκρασίες στην περιοχή των 200°C.

Συμπερασματικά, με την διαδικασία της θερμικής υδρόλυσης της ιλύος επιτυγχάνονται:

- ✓ Η ολική ή μερική μετατροπή των οργανικών στερεών σε οξειδωμένα τελικά προϊόντα, όπως απλούστερες οργανικές ενώσεις, διοξείδιο του άνθρακα και νερό.
- ✓ Η μερική οξειδωση και αεριοποίηση των οργανικών στερεών σε τελικά προϊόντα υψηλού ενεργειακού φορτίου.

Συνήθως η θερμική υδρόλυση αποτελεί αυτόνομο στάδιο επεξεργασίας της ιλύος,

ωστόσο πολλές φορές χρησιμοποιείται και στο στάδιο της προεπεξεργασίας της ιλύος, πριν το στάδιο της χώνευσης. Στην ουσία, η θερμική υδρόλυση αντικαθιστά το στάδιο της προπαστερίωσης σε ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας της ιλύος (Sanin et al., 1994; Franta et al., 1994).

Εντούτοις, πολλές φορές πριν την εφαρμογή της θερμικής υδρόλυσης είναι απαραίτητη η εφαρμογή και διαφόρων μεθόδων προεπεξεργασίας, με σκοπό την όσο το δυνατό μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της θερμικής υδρόλυσης. Οι συνηθέστερες μέθοδοι προεπεξεργασίας είναι:

1. Ξήρανση

Η ξήρανση της ιλύος πριν την εφαρμογή της διαδικασίας της θερμικής υδρόλυσης αποτελεί σημαντική παράμετρο, καθώς με αυτόν τον τρόπο μειώνονται σημαντικά οι ενεργειακές απαιτήσεις της όλης διαδικασίας. Η θερμική ενέργεια που παράγεται από μία μηχανή, που χρησιμοποιεί ως καύσιμο το παραγόμενο από την ιλύ βιοαέριο, είναι αρκετή για να δώσει τον απαιτούμενο για την διαδικασία ατμό. Επιπλέον, η δυναμικότητα του χωνευτήρα αυξάνεται λόγω της μείωσης του ιξώδους της ιλύος.

2. Χημική προεπεξεργασία – καταβύθιση

Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας του υγρού αποβλήτου σε οργανική ύλη και φώσφορο, σε βαθμό βέβαια που να είναι δυνατή η πιθανή περαιτέρω βιολογική διαδικασία. Η απομάκρυνση της οργανικής ύλης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αποτελεσματική για να μειώσει επαρκώς το οργανικό φορτίο στο στάδιο της νιτροποίησης και να επιτρέψει την παραγωγή ιλύος κατάλληλης για υδρόλυση.

3. Βιολογική νιτροποίηση και απονιτροποίηση για την απομάκρυνση αζώτου

Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται με σκοπό την απομάκρυνση των μορφών του αζώτου από την ιλύ (Karlsson and Smith, 1990).

Η ιλύς η οποία έχει υποστεί θερμική υδρόλυση, παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτήν η οποία δεν έχει υδρολυθεί:

- ✓ Υψηλότερη ασφάλεια κατά τη χρήση της, διότι η ιλύς έχει υποστεί αποστείρωση με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων.
- ✓ Είναι σταθεροποιημένη.
- ✓ Δεν αναδίδει οσμές, ακόμα και μετά το πέρας αρκετά μεγάλου χρονικού διαστήματος.
- ✓ Είναι ευκολότερος ο χειρισμός και η διασπορά της.

Η μέθοδος της θερμικής υδρόλυσης της ιλύος θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική επεξεργασία καθώς με την εφαρμογή της επιτυγχάνονται τα κάτωθι:

- ✓ Η μέγιστη δυνατή μείωση του όγκου της ιλύος με αποτέλεσμα τον περιορισμό των απαιτήσεων για την τελική της διάθεση.

- ✓ Η καταστροφή των παθογόνων και τοξικών ενώσεων της ιλύος με αποτέλεσμα την απολύμανση και τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος.
- ✓ Η αύξηση της παραγωγής βιοαερίου και η δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας.
- ✓ Η ενίσχυση της αποικοδόμησης της οργανικής ύλης.
- ✓ Η παραγωγή διαλυμένου COD, το οποίο αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους.
- ✓ Η αισθητή μείωση των συνολικών στερεών και πτητικών στερεών που περιέχονται στην ιλύ. Ειδικά, στην περίπτωση της ενεργούς ιλύος, οι μειώσεις φθάνουν στα ποσοστά του 60% και 90% αντίστοιχα.
- ✓ Η υδρολυμένη οργανική ιλύς μπορεί να μετατραπεί σε μια άμεσα αποικοδομήσιμη μορφή, ικανής να χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα.
- ✓ Βελτίωση της δυνατότητας αφυδάτωσης της ιλύος.

Από την άλλη όμως, υπάρχουν και ορισμένα θέματα, τα οποία έχουν ανακύψει σε μελέτες που έχουν γίνει και θα πρέπει να αντιμετωπιστούν κατά την εφαρμογή της διαδικασίας της θερμικής υδρόλυσης, όπως τα παρακάτω:

- ✓ Υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος.
- ✓ Προσωπικό υψηλής εξειδίκευσης για τη λειτουργία και συντήρηση.
- ✓ Η περίπτωση τα υπολειμματικά προϊόντα από την θερμική υδρόλυση να έχουν τελικά αρνητικά αποτελέσματα στο περιβάλλον.
- ✓ Η περίπτωση τα τελικά προϊόντα να κριθούν επικίνδυνα, με αποτέλεσμα η διάθεσή τους να καταστεί προβληματική και με μεγάλο κόστος.
- ✓ Δημιουργία δυσάρεστης οσμής από τη θερμική υδρόλυση του υγρού μίγματος.
- ✓ Παραγωγή υψηλού βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου στο υδατικό διάλυμα, το οποίο οδηγείται σε επόμενο στάδιο βιολογικής επεξεργασίας του συστήματος κατεργασίας.

Γενικά η θερμική υδρόλυση βρίσκει ευρεία εφαρμογή κυρίως σε μεσαίου και μεγάλου μεγέθους συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, σε μεγάλες βιομηχανίες παραγωγής χαρτιού και σε εγκαταστάσεις παραγωγής βιολογικής ιλύος.

Στις ακόλουθες παραγράφους λαμβάνει χώρα εκτενής αναφορά στα πιο συνηθισμένα προϊόντα της εφαρμογής της διαδικασίας της θερμικής υδρόλυσης στην ιλύ.

2.4.3.2 ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Από την εφαρμογή της θερμικής υδρόλυσης σε ιδιαίτερα έντονες συνθήκες στην ιλύ είναι δυνατό να ανακτηθεί ενέργεια. Θα πρέπει ωστόσο να τονισθεί ότι μόνο ορισμένα είδη ιλύος είναι δυνατό κατά την υδρόλυση τους να οδηγήσουν στην

παραγωγή ενέργειας.

Γενικά οι ιλύες περιέχουν τρία κλάσματα:

- Νερό
- Οργανικό κλάσμα
- Ανόργανο κλάσμα

Το οργανικό κλάσμα αποτελεί την πηγή της ενέργειας. Εάν το ανόργανο κλάσμα διαχωριστεί πριν την κατεργασία της ιλύος, η περιεκτικότητα της σε οργανικό κλάσμα, και επομένως σε ενεργειακό φορτίο αυξάνεται ενώ παράλληλα μειώνεται ο όγκος της καθώς και το παραμένον μετά την κατεργασία υπολειμματικό κλάσμα.

Οι ανόργανες ιλύες αποτελούνται κυρίως από άλατα. Η επεξεργασία τους με οξύ έχει ως αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση των περιεχομένων αλάτων αφήνοντας παράλληλα ανέπαφο το περιεχόμενο οργανικό κλάσμα. Ακολουθώντας το οργανικό κλάσμα είναι δυνατό να διαχωριστεί, αφυδατωθεί και επεξεργαστεί θερμικά. Η επεξεργασία με το οξύ έχει ως αποτέλεσμα επίσης και την βελτίωση της δυνατότητας αφυδάτωσης της ιλύος. Κατά την θερμική υδρόλυση της ιλύος διαλυτοποιείται και ένα μικρό ποσοστό του οργανικού κλάσματος. Τα περιεχόμενα ολικά στερεά στην αφυδατωμένη ιλύ θα αυξηθούν ακόμα περισσότερο με την θερμική υδρόλυση λόγω της εφαρμογής υψηλών θερμοκρασιών και χαμηλών τιμών pH. Τα διαλελυμένα ανόργανα άλατα που απομένουν μετά την εφαρμογή της θερμικής υδρόλυσης και τον διαχωρισμό του οργανικού κλάσματος, διαχειρίζονται ανεξάρτητα.

Η θερμική υδρόλυση μπορεί επίσης να εφαρμοστεί έμμεσα, με στόχο την παραγωγή ενέργειας από την ιλύ. Η υδρόλυση της ιλύος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσού του διαθέσιμου βιοδιασπάσιμου COD προς παραγωγή βιοαερίου. Η διαδικασία της θερμικής υδρόλυσης μπορεί να εφαρμοστεί και στην ανεπεξεργαστη και στη χωνευμένη ιλύ. Η ιλύς επίσης μπορεί και να οξινοσθεί, καθώς η μείωση της τιμής του pH έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας υδρόλυσης. Σε παλιότερες μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι κατά την υδρόλυση σε ουδέτερες τιμές pH η θερμοκρασία είναι απαραίτητο να είναι αυξημένη περίπου κατά 40⁰C σε σχέση με αυτήν όταν το pH είναι περίπου 1,5, προκειμένου να επιτευχθεί ίδια απόδοση υδρόλυσης.

Η υδρόλυση της ανεπεξεργαστης ιλύος στην περιοχή των 180⁰C, πριν υποστεί δηλαδή την αναερόβια χώνευση, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου κατά 40%. Αυτή η αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου υπερκαλύπτει τις ενεργειακές ανάγκες για την θέρμανση της ιλύος. Επίσης, είναι δυνατή και η υδρόλυση της χωνευμένης ιλύος με αποτέλεσμα την αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου σε ποσοστό περίπου ίσο με 40%.

Κατά την υδρόλυση της ιλύος, το δεσμευμένο νερό απελευθερώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της δυνατότητας αφυδάτωσης της ιλύος ειδικά στην περίπτωση που η υδρόλυση της ιλύος λαμβάνει χώρα μετά την χώνευση της. Η

θερμική υδρόλυση της ιλύος σε τιμές pH περίπου 1,6 και σε θερμοκρασία περίπου 140°C έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οργανικού κλάσματος με συγκέντρωση ολικών στερεών περίπου 50%. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών στερεών έχει ως αποτέλεσμα και τη μείωση της παραγόμενης ποσότητας ιλύος στους σταθμούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Η εφαρμογή της θερμικής υδρόλυσης σε θερμοκρασιακές περιοχές μεγαλύτερες των 200°C δεν προτείνεται στην περίπτωση που το παραγόμενο διαλυμένο COD πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου. Αυτό συμβαίνει γιατί σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες ένα μέρος των παραγόμενων διαλυμένων οργανικών συστατικών αδρανοποιούνται και δεν μπορούν να διασπαστούν από τη δράση των βακτηρίων με αποτέλεσμα την επακόλουθη μείωση του διαλυμένου COD και την αύξηση του COD στο ρεύμα των αποβλήτων.

Ένας άλλος εναλλακτικός τρόπος για την παραγωγή ενέργειας από την ιλύ, εκτός από τη μέθοδο της θερμικής υδρόλυσης, αποτελεί και η μέθοδος της πυρόλυσης. Κατά την εφαρμογή της πυρόλυσης η ιλύς αρχικά αφυδατώνεται και κατόπιν θερμαίνεται σε θερμοκρασίες 400 – 700°C σε περιβάλλον με χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου. Στις παραπάνω συνθήκες μέρη από το οργανικό κλάσμα αεριοποιούνται και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας. Ακολούθως, κατά την ψύξη του αερίου μίγματος παράγεται ένα συμπυκνωμένο στερεό, από το οποίο επίσης μπορεί να παραχθεί ενέργεια.

2.4.3.3 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ

Το περιεχόμενο οργανικό κλάσμα στην ιλύ, εκτός από την παραγωγή ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό. Εδάφη τα οποία είναι φτωχά σε χουμικά συστατικά είναι δυνατό να εμπλουτισθούν με την διασπορά σε αυτά του οργανικού κλάσματος των ιλύων που έχουν υποστεί θερμική υδρόλυση.

Ο εμπλουτισμός των εδαφών σε χουμικά συστατικά είναι δυνατό να γίνει και με τη διασπορά ιλύων οι οποίες δεν έχουν υποστεί θερμική υδρόλυση. Ωστόσο, ιλύες οι οποίες έχουν υποστεί θερμική υδρόλυση περιέχουν λιγότερα θρεπτικά συστατικά αλλά και λιγότερα τοξικά βαρέα μέταλλα. Επίσης οι υδρολυμένες ιλύες περιέχουν σε μικρά ποσοστά και οργανικούς μικρορυπαντές.

2.4.3.4 ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Στην ιλύ περιέχονται αρκετά θρεπτικά συστατικά από τα οποία το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν το άζωτο και ο φώσφορος. Το άζωτο βρίσκεται κυρίως με τη μορφή αμμώνιου αλλά και ως οργανικό άζωτο. Το αμμώνιο μπορεί να διαχωριστεί από την ιλύ με πολλούς τρόπους. Ωστόσο, ο πιο διαδεδομένος είναι με το νερό που απομακρύνεται κατά την αφυδάτωση της ιλύος.

Ο φώσφορος αποτελεί το πολυτιμότερο συστατικό της ιλύος καθώς, σε αντίθεση με

το άζωτο, δεν απαντάται σε απεριόριστες ποσότητες στη φύση. Στα επόμενα 150 χρόνια υπολογίζεται ότι δεν θα έχουν απομείνει φυσικές πηγές φωσφόρου. Για τον παραπάνω λόγο κρίνεται απαραίτητη η ανάκτηση του περιεχομένου φωσφόρου στην ιλύ.

Στην περίπτωση που η ιλύς διατεθεί σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις ο φώσφορος αποτελεί ωφέλιμο συστατικό. Ωστόσο η ολοένα και αυστηρότερη νομοθεσία για την διάθεση της ιλύος θα έχει ως αποτέλεσμα σε σύντομο χρονικό διάστημα την απαγόρευση αυτής της μεθόδου διάθεσης. Το αποτέλεσμα είναι να καθιστάται ακόμα πιο αναγκαία η ανάκτηση του φωσφόρου από την ιλύ. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για την ανάκτηση του φωσφόρου από την ιλύ. Μία μέθοδος ανάκτησης του φωσφόρου είναι η βιολογική επεξεργασία της ιλύος ακολουθούμενη από χώνευση. Κατά τη μέθοδο αυτή, η δράση των βιολογικών βακτηρίων έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση του φωσφόρου μαζί με το νερό που απορρίπτεται κατά την αφυδάτωση της ιλύος.

Μια άλλη μέθοδος ανάκτησης του φωσφόρου αποτελεί και η θερμική υδρόλυση. Κατά την εφαρμογή της θερμικής υδρόλυσης σε τιμές pH μικρότερες του 3, τα περισσότερα φωσφορικά άλατα διαλύονται. Με παράλληλα αύξηση της θερμοκρασίας απελευθερώνεται και μέρος του βιολογικά δεσμευμένου φωσφόρου. Ανάλογα με τις συνθήκες της υδρόλυσης και την ποιότητα της ιλύος είναι δυνατό να επιτευχθούν ποσοστά ανάκτησης φωσφόρου μέχρι και 90%. Στην περίπτωση που η ιλύς είναι μερικά οξινισμένη το ποσοστό αυτό είναι περίπου 70%.

Ωστόσο, κατά την υδρόλυση της ιλύος στις παραπάνω συνθήκες, εκτός από το φώσφορο διαλυτοποιούνται και διάφορα άλλα περιεχόμενα χημικά, όπως μέταλλα, ενώ οι οργανικοί μικρορυπαντές παραμένουν στο οργανικό κλάσμα. Επομένως το πρώτο βήμα μετά την υδρόλυση είναι ο διαχωρισμός και απομάκρυνση του οργανικού κλάσματος και των μετάλλων. Το παραπάνω εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, η παρουσία ή μη σουλφιδίων καθώς και από το εάν το οργανικό κλάσμα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ή απλά να απορριφθεί.

Το υγρό κλάσμα που προκύπτει μετά τον διαχωρισμό του οργανικού κλάσματος διαχωρίζεται εκ νέου σε ένα μη ρυπασμένο κλάσμα φωσφόρου και σε ένα κλάσμα αποβλήτων προς απόρριψη. Με την αύξηση της τιμής του pH του υγρού κλάσματος, ο φώσφορος εναποτίθεται ως φωσφορικό άλας μαγνησίου αζώτου. Ωστόσο, εκτός από τον φώσφορο εναποτίθενται και τα βαρέα μέταλλα καθώς και διάφορα άλλα χημικά και έτσι δεν παράγεται τελικά μια καθαρή πηγή φωσφόρου. Τα βαρέα μέταλλα θα πρέπει να διαχωριστούν πριν την χρησιμοποίηση του φωσφόρου. Αυτό μπορεί να γίνει με την οξίνιση του κλάσματος και την προσθήκη σιδηρούχου άλατος, οπότε τα βαρέα μέταλλα διαλυτοποιούνται ενώ ο φώσφορος εναποτίθεται ως σιδηρούχος φώσφορος.

2.4.3.5 ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το περιεχόμενο οργανικό κλάσμα στην ιλύ είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και ως πηγή άνθρακα σε διάφορες επεξεργασίες, όπως στην απονιτροποίηση. Η παραγωγή πηγής άνθρακα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση που η υδρόλυση εφαρμόζεται σε ανεπεξέργαστη ιλύ από ότι σε χωνευμένη ιλύ.

Και στην περίπτωση παραγωγής άνθρακα, όπως και στην περίπτωση παραγωγής ενέργειας, δεν συνιστάται η εφαρμογή θερμοκρασιών πάνω από 200°C, καθώς μειώνεται το διαλυμένο COD που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του άνθρακα.

Επομένως, η απαίτηση για μια άμεσα βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη κατά τη διεργασία της απονιτροποίησης είναι δυνατό να ικανοποιηθεί με τη χρήση του διαλύματος με το περιεχόμενο οργανικό φορτίο το οποίο θα έχει διαχωρισθεί από την υδρολυμένη ιλύ ως πηγή άνθρακα. Ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι κατά την υδρόλυση της ιλύος δεν παράγονται μόνο προϊόντα χρήσιμα στην απονιτροποίηση αλλά και διάφορα πτητικά λιπαρά οξέα, όπως οξικό οξύ, με αποτέλεσμα την δημιουργία ισχυρών υδατικών διαλυμάτων. Για τη μεγιστοποίηση της ικανότητας της υδρολυμένης ιλύος να χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα εφαρμόζονται αναερόβιες συνθήκες και τιμές pH 1 – 2.5 σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200°C.

Εκτός από τη μέθοδο της θερμικής υδρόλυσης, πηγή άνθρακα από το περιεχόμενο οργανικό κλάσμα στην ιλύ, είναι δυνατό να παραχθεί με την εφαρμογή και άλλων μεθόδων όπως βιολογικών, χημικών, ενζυματικών.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης της υδρολυμένης ιλύος ως πηγή άνθρακα στην διαδικασία της απονιτροποίησης, είναι η ουσιώδης μείωση της παραγόμενης ιλύος σε σχέση με άλλες μεθόδους απονιτροποίησης και η σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους.

2.4.3.6 ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΑ

Τα κροκιδωτικά χρησιμοποιούνται σε πολλούς σταθμούς επεξεργασίας αποβλήτων με σκοπό την αύξηση της δυναμικότητας του σταθμού. Στους σταθμούς αυτούς ένα ποσοστό 5 - 15% των συστατικών της ιλύος αποτελούν κροκιδωτικά.

Κατά την οξίνιση της ιλύος, τα περιεχόμενα κροκιδωτικά διαλυτοποιούνται και μπορούν να διοχετευθούν πάλι στο αντίστοιχο στάδιο επεξεργασίας. Παράλληλα, διαλυτοποιούνται και τα βαρέα μέταλλα και ο φώσφορος τα οποία επίσης απορρίπτονται με τα κροκιδωτικά. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση των κροκιδωτικών είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των υπόλοιπων συστατικών, τότε αυτό αποτελεί ένα σημαντικό οικονομικό όφελος.

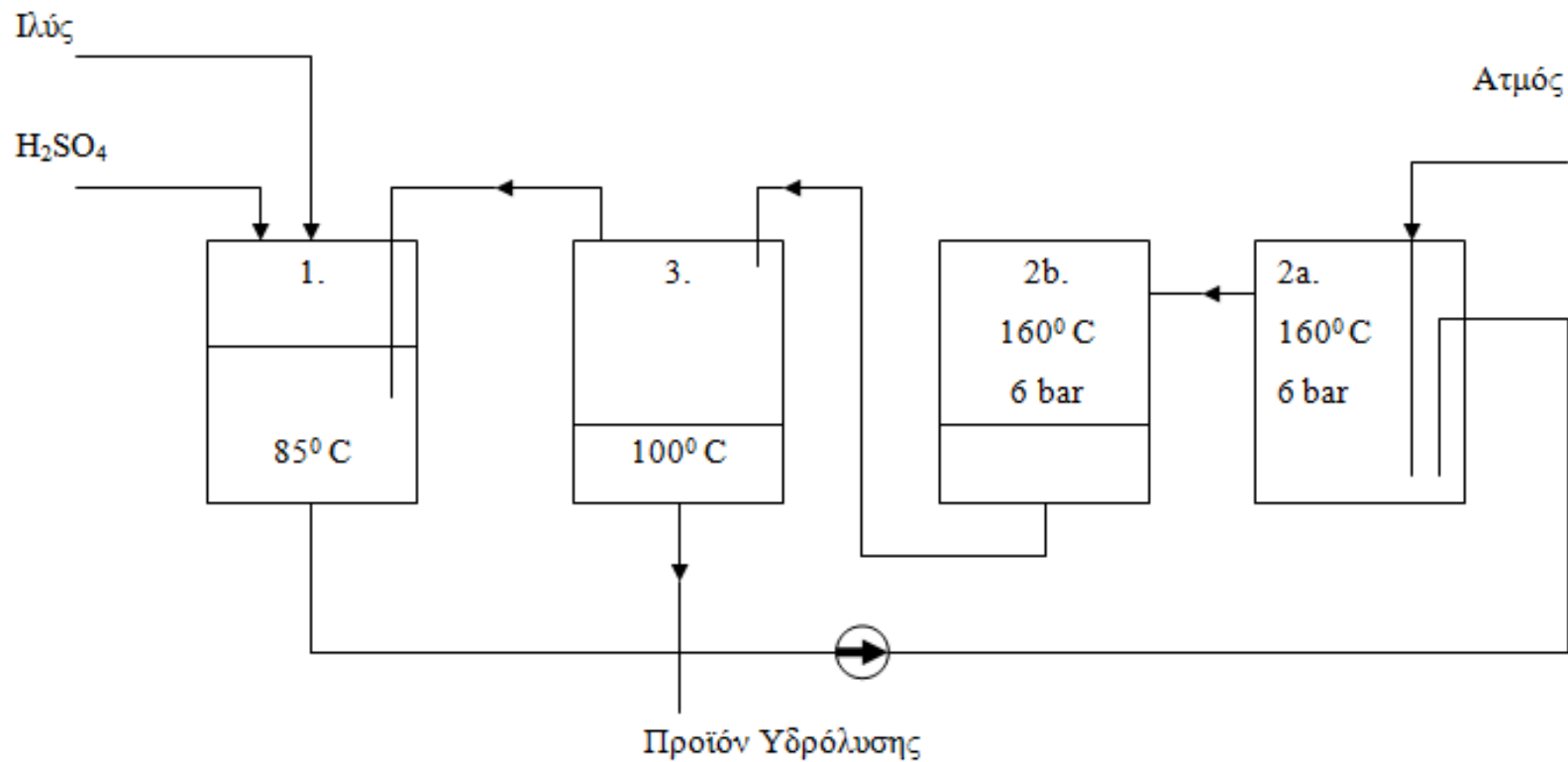
2.4.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΟΞΙΝΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Στην διαδικασία της θερμικής υδρόλυσης της ιλύος για καλύτερα αποτελέσματα, συνήθως, χρησιμοποιούνται πρόσθετα, κυρίως οξέα και βάσεις, οπότε η όλη επεξεργασία πραγματοποιείται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον αντίστοιχα. Στη συγκεκριμένη μελέτη εξετάζεται η μέθοδος της θερμικής υδρόλυσης σε όξινες συνθήκες.

Με τη μέθοδο της όξινης θερμικής υδρόλυσης πραγματοποιείται αρχικά ο διαχωρισμός της ιλύος σε δύο κλάσματα (Pieter et al., 1993). Το ένα κλάσμα περιέχει σωματίδια οργανικής ύλης και το άλλο περιέχει ένα διάλυμα οργανικών και ανόργανων ουσιών. Από αυτό, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να διαχωριστούν και το υπολειμματικό διάλυμα να ανακτηθεί και ανακυκλωθεί. Επίσης, κατά την εφαρμογή της διαδικασίας επιτυγχάνεται και διάλυση των περιεχόμενων ενώσεων φωσφόρου και αζώτου και διαχωρισμός τους από το παραγόμενο υγρό κλάσμα.

Ο σχεδιασμός του συστήματος για την εφαρμογή της μεθόδου της όξινης θερμικής υδρόλυσης αποτελείται από δύο αντιδραστήρες σε σειρά, έναν flush tank και έναν αναμίξιμο δοχείου, όπου αναμειγνύονται η ιλύς, το οξύ και ο ατμός του πρώτου αντιδραστήρα. Οι αντιδραστήρες είναι κατασκευασμένοι από επισματωμένα δοχεία σταθερής πίεσης. Η ιλύς τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα ανάμειξης, όπου ομογενοποιείται και προθερμαίνεται με ατμό σε θερμοκρασία γύρω στους 85°C - 100°C. Με την εφαρμογή της διαδικασίας αυτής επιτυγχάνεται σημαντική μείωση της απαιτούμενης ενέργειας. Κατόπιν η ιλύς τεμαχίζεται σε πολύ μικρά κομμάτια (3mm) με τη βοήθεια μιας αντλίας διαχωρισμού. Στη συνέχεια, εισέρχεται στον άλλο αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η θερμική υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία για 30 λεπτά. Μετά τον αντιδραστήρα, η επεξεργασμένη ιλύς οδηγείται στη δεξαμενή εκτόνωσης όπου μειώνεται η πίεση και η θερμοκρασία της. Τα μέταλλα μπορούν να διαχωριστούν με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου και φυγοκέντριση. Για ακόμα μεγαλύτερη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας χρησιμοποιείται ένας εναλλάκτης θερμότητας, ο οποίος μεταφέρει θερμότητα από τη δεξαμενή εκτόνωσης στην αρχική δεξαμενή για την προθέρμανση της ακατέργαστης ιλύος.

Σχηματικά, η διάταξη ενός συστήματος υδρόλυσης παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 2-3: Τυπικό διάγραμμα ροής ενός συστήματος θερμικής υδρόλυσης

Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας ενός συστήματος θερμικής υδρόλυσης σε όξινες συνθήκες κυμαίνονται μεταξύ 150°C-200°C και 6bar-25bar αντίστοιχα. Όσον αφορά στο pH, αυτό διατηρείται σε τιμές χαμηλότερες του 4 με την προσθήκη κάποιου διαλύματος οξέος. Με βάση, πάντα, την υπάρχουσα βιβλιογραφία οι συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόζονται στα ήδη υπάρχοντα συστήματα θερμικής υδρόλυσης είναι περίπου 160°C και 6bar αντίστοιχα.

Παλαιότερες έρευνες έχουν δείξει ότι κατά τη θερμική υδρόλυση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 180°C μπορούν να σχηματιστούν ενδιάμεσες οργανικές ουσίες, οι οποίες δεν επιδέχονται την αναερόβια χώνευση. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή της θερμικής υδρόλυσης σε θερμοκρασίες μεταξύ 150°C με 200°C συμβάλλει σημαντικά στην αφυδάτωση της ιλύος. Οι θερμοκρασίες μεταξύ 200°C και 280°C εφαρμόζονται σε περιπτώσεις που επιχειρείται είτε η αναγέννηση ενεργού άνθρακα, είτε η μετατροπή των πολύπλοκων συστατικών της ιλύος σε άμεσα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις. Ειδικότερα, σε θερμοκρασία μέχρι τους 260°C πραγματοποιείται διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος της ιλύος και η απελευθέρωση των μορίων των ουσιών που αποτελούν την ιλύ. Τέλος, σε θερμοκρασίες άνω των 280°C επιτυγχάνεται πλήρης οξειδωση της ιλύος.

Όσον αφορά στις όξινες συνθήκες αυτές ρυθμίζονται με την προσθήκη διαλύματος οξέος. Η θερμική υδρόλυση με προσθήκη υδροχλωρικού ή θειικού οξέος δίνει υψηλές αποδόσεις της τάξης του 30%-50% και επιπλέον ένα στερεό αιώρημα, το οποίο, αν διαχωριστεί, από το υγρό μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως πηγή άνθρακα στη διεργασία της απονιτροποίησης.

Στην περίπτωση προσθήκης του υδροχλωρικού οξέος λαμβάνονται υψηλότερες αποδόσεις υδρόλυσης όσον αφορά στο διαλυμένο COD, αλλά μικρότεροι ρυθμοί απονιτροποίησης σε σύγκριση με την περίπτωση χρήσης θειικού οξέος. Επίσης, εξαιτίας της μεγάλης διάβρωσης που προκαλεί το υδροχλωρικό οξύ στα υλικά προτιμάται συνήθως η χρήση του θειικού οξέος.

Αναφορικά τα αποτελέσματα της θερμικής υδρόλυσης προεπεξεργασμένης ιλύος σε όξινες συνθήκες και σε θερμοκρασία μεταξύ 150°C-160°C είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Υψηλή απόδοση της τάξης του 35%-50% σε διαλυμένο COD.
- ✓ Μια απευθείας αποικοδομήσιμη πηγή άνθρακα συγκρίσιμη με εκείνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο.
- ✓ Παραγωγή ιλύος με πολύ καλές αφυδατικές ιδιότητες.
- ✓ Αξιοσημείωτα χαμηλή απομάκρυνση φωσφόρου.
- ✓ Υψηλή απελευθέρωση αζώτου, η οποία μπορεί να γίνει αποδεκτή αν συγκριθεί με το φυσιολογικό φορτίο των εγκαταστάσεων των αποβλήτων.
- ✓ Η υδρολυμένη ιλύς είναι ελεύθερη από βαρέα μέταλλα

Συγκρίνοντας την απόδοση της θερμικής υδρόλυσης σε διαλυμένο COD, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω κυμαίνεται μεταξύ 15%-35%, με αυτή της βιολογικής

υδρόλυσης παρατηρείται ότι η δεύτερη είναι πολύ χαμηλή γύρω στο 11%.

Πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι κατά τη χρησιμοποίηση των προϊόντων της βιολογικής υδρόλυσης ως πηγή άνθρακα, τα μόνα συστατικά που χρησιμοποιούνται στην απονιτροποίηση είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα. Αν λοιπόν, ληφθεί υπόψη ότι το κλάσμα των πτητικών λιπαρών οξέων στα παράγωγα της θερμικής υδρόλυσης είναι σημαντικά μικρότερο, αλλά με μεγαλύτερη απόδοση, τότε πρέπει να εξεταστεί αν και κάποιο άλλο οργανικό συστατικό συμμετέχει στην απονιτροποίηση.

Είναι, ακόμη, απαραίτητο να τονιστεί ότι η θερμική υδρόλυση δεν μπορεί να εφαρμοστεί μόνη της ως μέθοδος παραγωγής μιας πηγής άνθρακα. Πάντως, δίνει άριστες αφυδατικές ιδιότητες στην ιλύ, την εξυγιαίνει και μειώνει τον όγκο παραγωγής της. Επίσης, η υδρολυμένη ιλύς μπορεί να θεωρηθεί σταθεροποιημένη, αφού το περισσότερο άμεσα αποικοδομήσιμο οργανικό φορτίο απομακρύνεται με την υγρή φάση των προϊόντων της υδρόλυσης κατά την ξήρανσή τους.

Παράδειγμα ενός πλήρως οργανωμένου συστήματος της επεξεργασίας της όξινης θερμικής υδρόλυσης της ιλύος υπάρχει στη Νορβηγία, όπου 13.000 τόνοι ιλύος/έτος μετατρέπονται συνεχώς σε απλούστερες ενώσεις σύμφωνα με το δημοτικό σχέδιο επεξεργασίας των αποβλήτων. Κατά τη διαδικασία, που ακολουθείται, επιτυγχάνεται μείωση του όγκου της ιλύος κατά 93% και παραγωγή 15.000 kWh / ημέρα καθαρής ενέργειας υπό μορφή ατμού σε πίεση 10bar.

Το σχέδιο αυτό επεξεργασίας εφαρμόζει τη μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης για παραγωγή βιοαερίου. Η θερμική υδρόλυση αυξάνει την παραγωγή βιοαερίου κατά 50% σε σύγκριση με τις συνηθισμένες διεργασίες χώνευσης. Η υδρόλυση διαλύει και αποσυνθέτει τα στερεά συστατικά που περιέχονται στην ιλύ και έτσι τη μετατρέπει σε άμεσα διαθέσιμη για τη διεργασία της χώνευσης. Επιπλέον, η υδρόλυση επιτρέπει την επίτευξη μεγαλύτερου βαθμού διαχωρισμού της υγρής και της στερεάς φάσης.

Το σύστημα επεξεργασίας ανακτά τη μισή ποσότητα από τα καθιζάνοντα χημικά, με τη μέθοδο της φυγοκέντρισης, η οποία αφήνει ένα υπόλειμμα με 40% στερεά συστατικά. Με τον τρόπο αυτό, ανακτάται η ενέργεια που απαιτείται για τις διεργασίες της αποτέφρωσης και της ξήρανσης. Η πλήρως επεξεργασμένη ιλύς έχει όγκο περίπου 7% του αρχικού και μπορεί να διατεθεί ως λίπασμα στις καλλιεργήσιμες εκτάσεις της περιοχής.

3 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

3.1 ΧΩΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας, έλαβε χώρα σειρά δειγματοληψιών πρωτοβάθμιας χωνεμένης και αφυδατωμένης ιλύος, από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας, στον κόλπο της Ελευσίνας, πριν αυτή οδηγηθεί για την τελική της διάθεση.



Εικόνα 3-1: Αεροφωτογραφία Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας

3.2 ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΨΥΤΤΑΛΕΙΑΣ

Το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) αποτελεί σήμερα τον τελικό αποδέκτη των αστικών λυμάτων και των προεπεξεργασμένων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του λεκανοπεδίου της περιοχής μείζονος πρωτευούσης, των εκροών από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Μεταμόρφωσης καθώς και των απορροών ομβρίων από το ιστορικό κέντρο των Αθηνών, ενώ με τους υποθαλάσσιους αγωγούς που κατασκευάστηκαν πρόσφατα, συνδέθηκε με τη Ψυττάλεια και η νήσος Σαλαμίνα. Τα λύματα, περίπου $750.000 \text{ m}^3 / \text{day}$, φθάνουν μέσω του Κεντρικού Αποχετευτικού Αγωγού (Κ.Α.Α.) στον Ακροκέραμο και αφού υποστούν την αναγκαία προεπεξεργασία, οδηγούνται μέσω ενός ανεστραμμένου σίφωνα στην Ψυττάλεια, όπου και υφίστανται την κύρια επεξεργασία. Κατόπιν μέσω αγωγού διάθεσης οδηγούνται σε ικανοποιητικό βάθος και διαχέονται στο Σαρωνικό.

Το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) αναπτύσσεται στην περιοχή

του Ακροκέραμου στο Κερασίφι και στη νήσο Ψυτάλεια του Σαρωνικού κόλπου, η οποία βρίσκεται 2 χλμ. δυτικά από το λιμάνι Πειραιά. Στον Ακροκέραμο, σε έκταση περίπου 63 στρεμμάτων, βρίσκονται οι εγκαταστάσεις προεπεξεργασίας των λυμάτων και στη νήσο Ψυτάλεια, εκτάσεως 563 στρεμμάτων, οι εγκαταστάσεις της κύριας επεξεργασίας των λυμάτων.

Από το καλοκαίρι του 2004, με την ολοκλήρωση και λειτουργία του έργου της δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων (έργο Β΄ Φάσης), επιτυγχάνεται πλέον απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου σε ποσοστό 93% και απομάκρυνση του αζώτου (τριτοβάθμια επεξεργασία) σε ποσοστό έως και 80%, ενώ από το 1994 που ολοκληρώθηκε και λειτούργησε η πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (έργο Α΄ Φάσης), η μείωση του ρυπαντικού φορτίου ανερχόταν σε ποσοστό 35% - 40%.

Τα επεξεργασμένα λύματα διατίθενται μέσω δύο υποθαλάσσιων αγωγών εκβολής, μήκους 1870 μέτρων έκαστος, στο Σαρωνικό κόλπο, σε βάθος 63 μέτρων, ενώ ένας υποθαλάσσιος αγωγός εκβολής ασφαλείας, μήκους 370 μέτρων, εκβάλλει σε βάθος 44 μέτρων, σε περιπτώσεις ιδιαιτέρως υψηλής παροχής.

Το έργο της Ψυτάλειας διακρίθηκε σε δύο φάσεις. Κατά την Α΄ Φάση ξεκίνησε το 1983, όταν αποφασίστηκε η μεταφορά και η επεξεργασία των λυμάτων της Αττικής στη νήσο Ψυτάλεια. Η κατασκευή της Α΄ φάσης ολοκληρώθηκε το 1993 και έκτοτε τα λύματα της Αθήνας (περίπου 720.000 κ.μ. ημερησίως) αφού υποστούν την αναγκαία προεπεξεργασία (εσχάρωση - εξάμμωση) στον Ακροκέραμο, οδηγούνται μέσω του συστήματος ανεστραμμένων σιφώνων στη νήσο Ψυτάλεια. Προς αποφυγή περιβαλλοντικών οχλήσεων, οι εγκαταστάσεις προεπεξεργασίας είναι καλυμμένες, και ο περιεχόμενος αέρας υφίσταται συνεχή καθαρισμό, μέσω συστήματος μονάδων απόσμησης.

Στη πρώτη φάση ολοκληρώθηκαν τα έργα της πρωτοβάθμιας καθίζησης των λυμάτων καθώς επίσης και την επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος με πάχυνση, αναερόβια σταθεροποίηση (χώνευση) και αφυδάτωση σε ταινιοφιλτρόπρεσες. Στα πλαίσια του έργου κατασκευάστηκαν επίσης ένας Συμπληρωματικός Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός για τα μεταφορά των προεπεξεργασμένων λυμάτων από τον Ακροκέραμο στη Ψυτάλεια και την τελική διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων.

Οι εργασίες για την κατασκευή της Β΄ φάσης των έργων στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλειας άρχισαν τον Φεβρουάριο του 1999 όπου και κατασκευάστηκαν μεταξύ άλλων οι δεξαμενές αερισμού και τελικής καθίζησης, καθώς και οι νέες δεξαμενές χώνευσης. Μετά την ολοκλήρωση των έργων της Β΄ φάσης (κατασκευή εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού των λυμάτων και επεξεργασίας της προκύπτουσας ιλύος), η μείωση του ρυπαντικού φορτίου των λυμάτων υπερβαίνει το 90%. Ο βιολογικός καθαρισμός των λυμάτων πλέον πραγματοποιείται σε δεξαμενές αερισμού, οι οποίες ακολουθούνται από δεξαμενές τελικής καθίζησης. Κατά τη λειτουργία επιτυγχάνεται σε σημαντικό βαθμό και η απομάκρυνση του οργανικού αζώτου, μέσω διεργασιών νιτροποίησης - απονιτροποίησης, προς αποτροπή του

ευτροφισμού του αποδέκτη. Η δευτεροβάθμια ιλύς υφίσταται μηχανική πάχυνση, χώνευση (μαζί με την πρωτοβάθμια ιλύ) και αφυδάτωση, με αντίστοιχες αυξήσεις στις παραγόμενες ποσότητες βιοαερίου και αφυδατωμένης ιλύος.

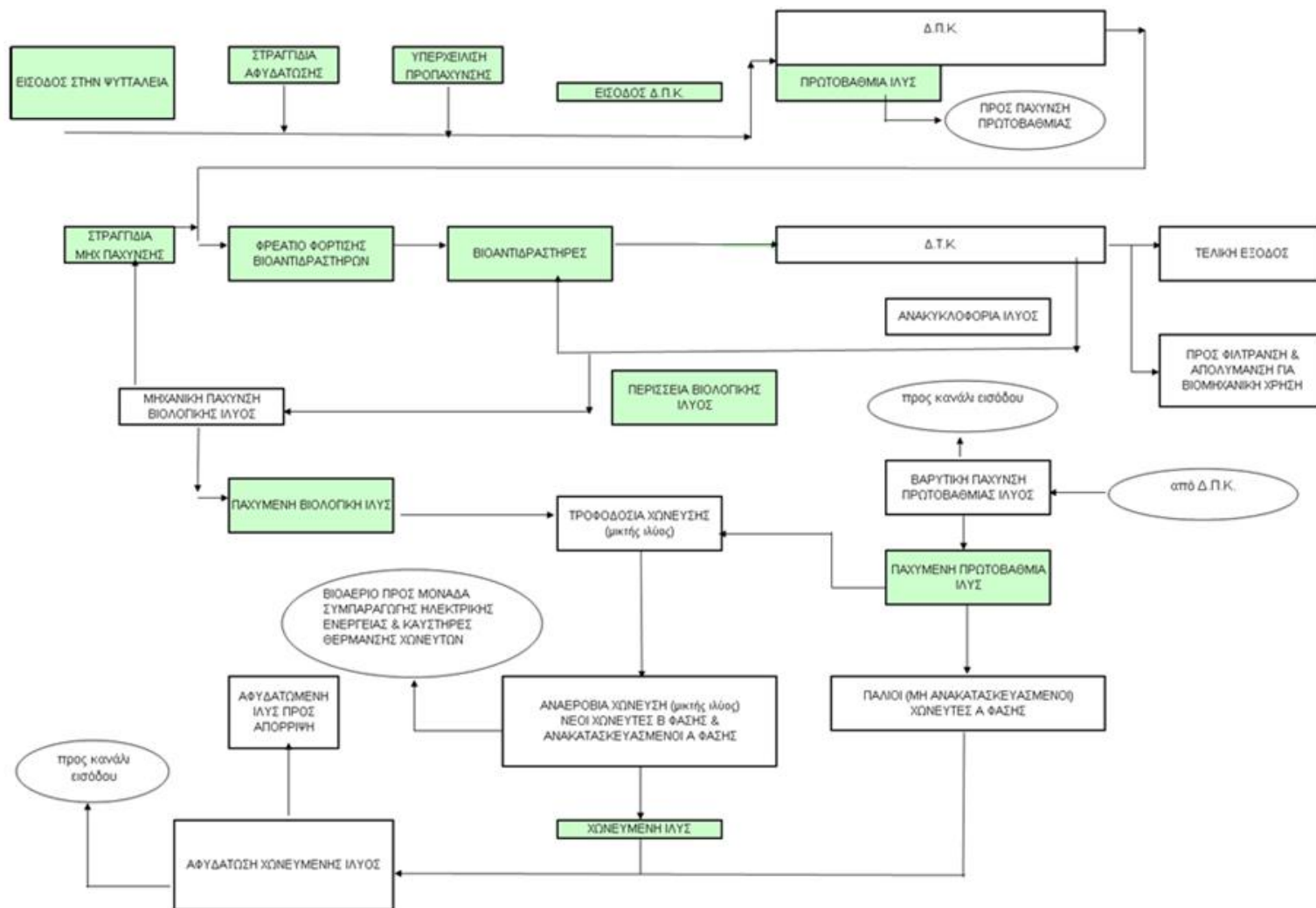
Η ιλύς, η οποία προκύπτει από τον καθαρισμό των λυμάτων, υφίσταται μια σειρά διεργασιών προς αδρανοποίηση και ελάττωση του όγκου της (προπάχυνση, αναερόβια χώνευση, αφυδάτωση, θερμική ξήρανση) και τελικά διατίθεται προς καύση στη ΔΕΗ. Από τις αρχές του 2001 λειτουργεί στην Ψυττάλεια μια σύγχρονη μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας από την καύση του βιοαερίου που παράγεται στο ΚΕΛΨ. Η μονάδα έχει δυναμικότητα 7,4 MW και παράγει ικανές ποσότητες ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας για να καλυφθούν οι ανάγκες του ΚΕΛΨ στην παρούσα φάση της λειτουργίας του, ενώ η πλεονάζουσα ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας θα πωλείται στη ΔΕΗ. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται ενεργειακή αυτονομία και μείωση του κόστους λειτουργίας του ΚΕΛΨ, ενώ αξιοποιείται πλήρως η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου. Ακόμη, η θερμική ενέργεια από την ψύξη των μηχανών βιοαερίου χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των χωνευτών ιλύος και για την ξήρανση της αφυδατωμένης ιλύος.

Στο κέντρο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του Ακροκεράμου και της Ψυττάλειας υπάρχουν οι εγκαταστάσεις που αναπτύσσονται ακολούθως.

- Έργα προεπεξεργασίας λυμάτων στον Ακροκέραμο:
 - Φρεάτια κατακράτησης ογκωδών στερεών.
 - Αντλιοστάσιο εισόδου (9 κοχλιωτές αντλίες Αρχιμήδη).
 - Μονάδα εσχάρωσης (χονδροεσχάρωση με 6 εσχάρες με διάκενο 30mm, και λεπτή εσχάρωση με 6 εσχάρες με διάκενο 10mm).
 - Μονάδα εξάμμωσης (6 ορθογωνικές αεριζόμενες δεξαμενές).
 - Μονάδα απόσμησης.
- Μετρητής παροχής εισόδου.
- Έξι ορθογωνικές δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, διαστάσεων (σε μέτρα) 100 x 20 x 3, συνολικού όγκου 36.000 κ.μ.
- Αντλιοστάσιο ανύψωσης πρωτοβάθμιων λυμάτων (6 υποβρύχιες αντλίες).
- Δώδεκα βιοαντιδραστήρες, συνολικού όγκου 298.000 κ.μ.
- Συγκρότημα παροχής αέρα – αεροσυμπιεστές.
- Φρεάτιο διανομής παροχής προς δεξαμενές τελικής καθίζησης.
- Εξήντα τέσσερις δεξαμενές τελικής καθίζησης, συνολικής επιφάνειας 52.000 τ.μ.
- Σύστημα απομάκρυνσης αφρών & επιπλεόντων.
- Αντλιοστάσια ανακυκλοφορίας ιλύος, εσωτερικής ανακυκλοφορίας και περίσσειας ιλύος.

- Τρία αμμόφιλτρα για παραγωγή βιομηχανικού νερού, συνολικής δυναμικότητας 1.500 κ.μ. ανά ώρα.
- Δύο συστήματα απολύμανσης UV, συνολικής δυναμικότητας 600 κ.μ. ανά ώρα.
- Τρεις καλυμμένες κυλινδρικές δεξαμενές προπάχυνσης ιλύος, διαμέτρου 25μ., βάθους 5 μ. περίπου, συνολικού ωφέλιμου όγκου 7.380 κ.μ.
- Δέκα τέσσερις τράπεζες μηχανικής πάχυνσης, δυναμικότητας 150 κ.μ. ανά ώρα, έκαστη.
- Οκτώ κλειστές κυλινδρικές δεξαμενές χώνευσης ιλύος, διαμέτρου 30 μ., συνολικού όγκου 80.000 κ.μ.
- Τέσσερις κυλινδρικές δεξαμενές αποθήκευσης ιλύος, ωφέλιμου όγκου 2.900 κ.μ. έκαστη και δύο ορθογωνικές δεξαμενές αποθήκευσης ιλύος, ωφέλιμου όγκου 2.590 κ.μ. έκαστη.
- Μονάδα αφυδάτωσης με 6 φυγοκεντρικούς αφυδατωτές, δυναμικότητας 70 κ.μ. ανά ώρα έκαστος.
- Τέσσερις γραμμές ξήρανσης, δυναμικότητας εξάτμισης 8,6 τόνων ανά ώρα έκαστη.
- Δύο αεριοφυλάκια, χωρητικότητας 5.600 κ.μ. έκαστο.
- Μονάδα ΣΗΘΕ, ισχύος 7,14 MWe και 10,35 MWth με βιοαέριο με τρεις αεριομηχανές.
- Μονάδα ΣΗΘΕ, ισχύος 4,2 MWe και 6,80 MWth με βιοαέριο με δύο αεριομηχανές.
- Μονάδα ΣΗΘΕ τύπου αεριοστροβίλου - γεννήτριας με καύση φυσικού αερίου, ισχύος 12,9 MWe και 17,3 MWth.
- Κανάλια διάθεσης διαυγών.
- Αγωγός εκβολής (δίδυμος υποθαλάσσιος αγωγός διαμέτρου 2,4 έως 1,3m, μήκους 1900m, με 33 ζεύγη διαχυτήρων στα τελευταία 800 μέτρα διαμέτρου 10 έως 12cm, σε βάθος 65m) και αγωγός ασφαλείας μήκους 370 m, σε βάθος 44m.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλειας.



Σχήμα 3-1: Διάγραμμα Ροής Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας

3.3 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Τα δείγματα ιλύος που λήφθηκαν από την Ψυττάλεια, τοποθετήθηκαν σε αεροστεγώς κλεισμένα δοχεία και διατηρήθηκαν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C ώστε να μείνουν αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά της ιλύος. Κατόπιν λήφθηκε ποσότητα της ιλύος και έγινε πλήρης χαρακτηρισμός της. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν οι τιμές των εξής παραμέτρων:

- ✓ υγρασία
- ✓ pH
- ✓ P-PO₄
- ✓ T.O.C. (Total Organic Carbon)
- ✓ C.O.D. (Chemical Oxygen Demand)
- ✓ N-NO₂, N-NO₃, N-NH₄
- ✓ των κατιόντων Na, K, Ca, Mg, Si
- ✓ των βαρέων μετάλλων Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn

Κατόπιν, ποσότητα του δείγματος χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των χημικών μορφών στις οποίες είναι καταναμεμημένο το περιεχόμενο μεταλλικό φορτίο.

Στη συνέχεια έλαβαν χώρα εκχυλίσσεις με διάφορα οξέα, οργανικά και ανόργανα, αλλά και με χημικά πρόσθετα με στόχο την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν ο τύπος του οξέος, η συγκέντρωση του, ο χρόνος εκχύλισης, συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας.

Κατόπιν, βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης και ακολούθησε θερμική υδρόλυση της ιλύος σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις, με στόχο την αποδόμηση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου.

Συγκεκριμένα, μετά τον προσδιορισμό του βέλτιστου συνδυασμού:

τύπου οξέος – συγκέντρωσης οξέος – χρόνου εκχύλισης-θερμοκρασίας
--

όσον αφορά στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ιλύ, ακολούθησε θερμική υδρόλυση της ιλύος.

Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η δυνατότητα διάσπασης των μεγαλομοριακών οργανικών ρύπων που περιέχονται στην ιλύ υπό πίεση και θερμοκρασία σε όξινες συνθήκες. Η θερμική υδρόλυση πραγματοποιήθηκε, μετά το στάδιο της εκχύλισης των βαρέων μετάλλων στον βέλτιστο συνδυασμό, με την επιβολή δύο διαφορετικών θερμοκρασιών, 150°C – 170°C και 160°C – 180°C, και των αντίστοιχων αναπτυσσόμενων πιέσεων.

Μετά από κάθε θερμική υδρόλυση έλαβε χώρα φυγοκέντριση και διήθηση σε ηθμό 0.45μm.

Στα λαμβανόμενα εκχυλίσματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της συγκέντρωσης

των μετάλλων. Στα παραμένοντα ιζήματα έγινε προσδιορισμός της υγρασίας, του παραμένοντος μεταλλικού φορτίου, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, του ολικού οργανικού άνθρακα καθώς και των περιεχόμενων νιτρικών, νιτρωδών, αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων.

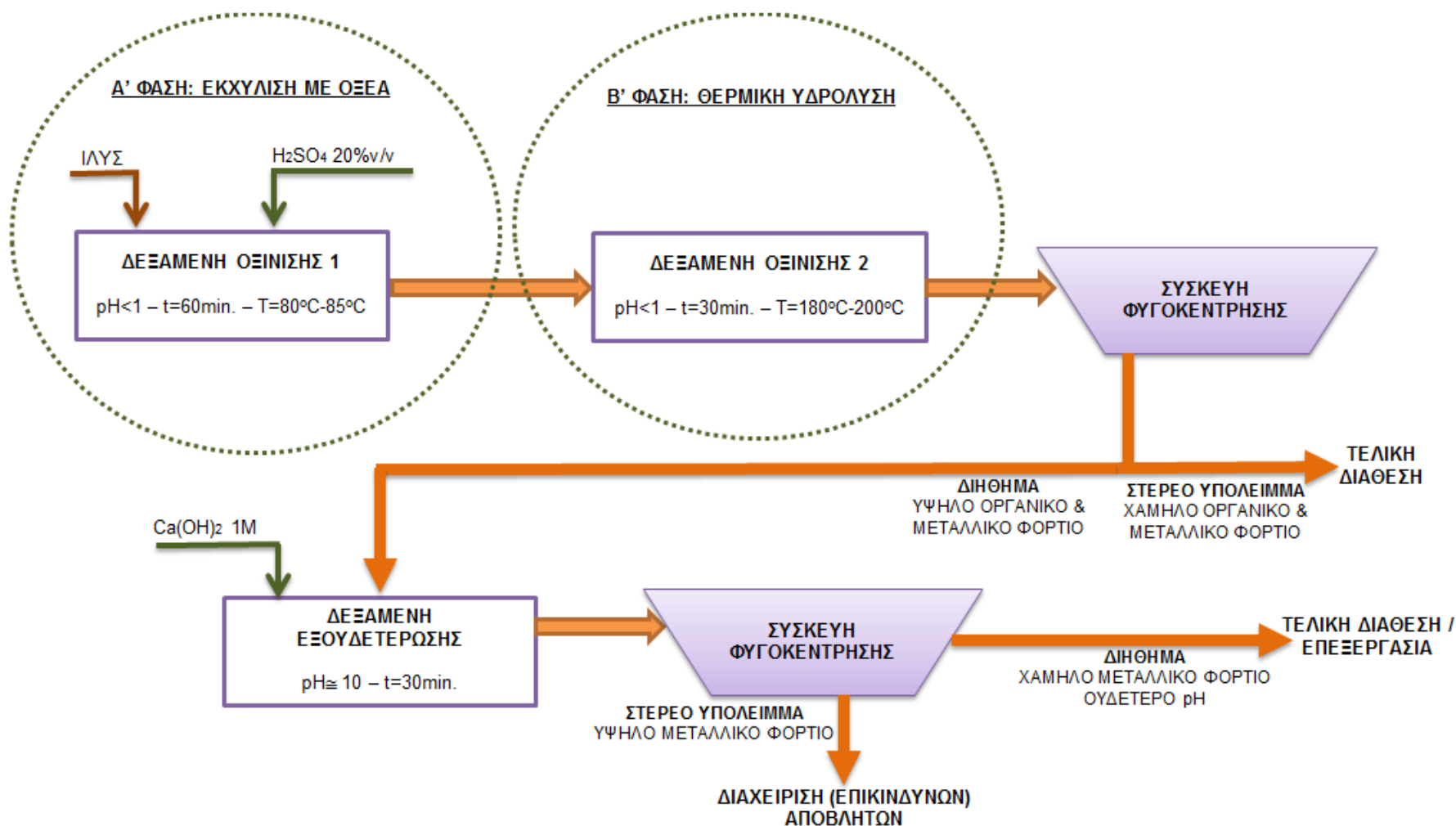
Πρέπει να σημειωθεί ότι μέτρο της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας, δηλαδή της διάσπασης των πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες, αποτελεί η τιμή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου.

Επίσης, μετά την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών της διαδικασίας της όξινης θερμικής υδρόλυσης, το παραγόμενο υγρό όξινο κλάσμα με τα περιεχόμενα διαλυμένα τοξικά μέταλλα αλλά και το οργανικό φορτίο, υπέστη επεξεργασία με υδροξείδιο του ασβεστίου, προκειμένου να απομακρυνθούν τα μέταλλα, και κατόπιν χαρακτηρισμό.

Τέλος, ακολούθησε πλήρης χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν οι τιμές των εξής παραμέτρων:

- ✓ υγρασία
- ✓ pH
- ✓ P-PO₄
- ✓ T.O.C. (Total Organic Carbon)
- ✓ C.O.D. (Chemical Oxygen Demand)
- ✓ N-NO₂, N-NO₃, N-NH₄
- ✓ των βαρέων μετάλλων Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn

Το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που αναφέρεται παραπάνω, παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 3-2: Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας

3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ

3.4.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

Για τη μέτρηση της υγρασίας, λαμβάνεται ποσότητα του δείγματος της ιλύος, τοποθετείται σε προξηραμένη κάψα και ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό.

Η κάψα τοποθετείται στο φούρνο σε θερμοκρασία 104°C για 24 ώρες και κατόπιν ξαναζυγίζεται στον αναλυτικό ζυγό.

Από τη διαφορά μάζας πριν και μετά την ξήρανση υπολογίζεται η υγρασία.

3.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH

Το pH μετρά την αλκαλικότητα ή οξύτητα μιας ένωσης. Οι τιμές που παρουσιάζει εξαρτώνται άμεσα από το είδος των περιεχόμενων χημικών συστατικών. Το καθαρό νερό έχει pH=7 ενώ τα οικιακά λύματα μεταξύ 7,2 – 7,4. Βιομηχανικά απόβλητα που το pH τους είναι μικρότερο από 5 και μεγαλύτερο από 10 είναι δυνατό να επηρεάσουν τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας. Γενικά, η μέτρηση της τιμής του pH της ιλύος είναι απαραίτητη για τον έλεγχο πιθανής ρύπανσης.

Για τη μέτρηση του pH, καθορισμένη ποσότητα δείγματος (10g) αναδεύεται με αποσταγμένο νερό (50ml) για δύο ώρες και διηθείται. Το pH του διηθήματος προσδιορίζεται με τη χρήση pH-μέτρου.

3.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (T.O.C.)

Με τη μέτρηση της τιμής του ολικού οργανικού άνθρακα προσδιορίζεται η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακούχων ουσιών που περιέχονται στο δείγμα με την παρουσία καταλύτη στους 900°C. Η παράμετρος αυτή είναι χρήσιμη όταν πρόκειται για απόβλητα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες ανθρακούχων ενώσεων.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 0,25N: 12,259g $K_2Cr_2O_7$ που έχουν ξηρανθεί στους 104°C για 2 ώρες, διαλύονται σε ένα λίτρο απεσταγμένο νερό.
- ✓ Διάλυμα FAS 0,125N: 48,75g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ διαλύονται σε απεσταγμένο νερό, προσθέτονται 20ml πυκνό H_2SO_4 ψύχονται και αραιώνονται με απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου 1lt.
- ✓ Δείκτης διφαινυλαμίνης: Σε 10ml απεσταγμένο νερό προσθέτουμε προσεχτικά και με ανάδευση 50ml πυκνό H_2SO_4 . Στο διάλυμα προσθέτουμε 250mg διφαινυλαμίνης.

Ακολουθως περιγράφεται η πειραματική διαδικασία.

1. Ποσότητα 200mg λειοτριβημένου δείγματος ιλύος τοποθετείται σε φιάλη 500ml.
2. Προστίθεται ποσότητα 20ml διαλύματος 0,25N $K_2Cr_2O_7$ και το μείγμα ανακινείται.
3. Προστίθεται ποσότητα 20ml π. H_2SO_4 και το μείγμα ανακινείται επί 1min.
4. Αφήνεται το παραπάνω μίγμα σε ηρεμία για 30min.
5. Μετά από τα 30min. λαμβάνει χώρα αραίωση στα 150ml με απεσταγμένο νερό και προστίθενται 10ml H_3PO_4 , 0,2g NAF και 15 σταγόνες δείκτη διφαινουλαμίνης.
6. Παράλληλα δημιουργείται ένα τυφλό διάλυμα (όλα τα αντιδραστήρια εκτός του δείγματος ιλύος).
7. Κατόπιν λαμβάνει χώρα τιτλοδότηση με διάλυμα 0,125N FAS.

Η επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα στο δείγμα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\%Corg = \frac{1,5}{W} \times (1 - \frac{T}{S})$$

όπου:

- T = ml FAS για το δείγμα
- S = ml FAS για το τυφλό
- W = βάρος δείγματος σε gr

3.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ (P-PO₄)

Ο φώσφορος βρίσκεται στην ιλύ, κυρίως με τη μορφή ορθοφωσφορικών αλάτων. Τα παραπάνω άλατα βρίσκονται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες επιτρέπουν την βιολογική επεξεργασία της ιλύος. Τα οργανικά φωσφορικά που συναντώνται στις ιλύες, σχηματίζονται πρωτογενώς από βιολογικές δράσεις. Ο φώσφορος αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την ανάπτυξη των οργανισμών, ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να αποτελέσει έμμεση απειλή για το περιβάλλον. Και αυτό γιατί η απόρριψη αποβλήτων με πολύ μεγάλες ποσότητες φωσφορικών αλάτων μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα ευτροφισμού με την ανάπτυξη των φωτοσυνθετικών υδατικών μικροοργανισμών.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου είναι τα ακόλουθα:

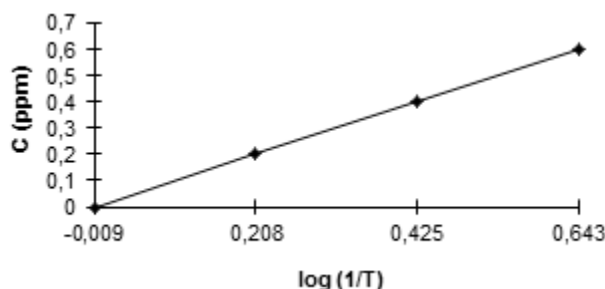
- ✓ Ammonium molybdate: Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται διαλύοντας 12,5g $(NH_4)Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ σε 85ml απεσταγμένου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται προσεκτικά 140ml π. H_2SO_4 σε 200ml απεσταγμένο νερό. Το δεύτερο διάλυμα ψύχεται και αναμιγνύεται με το πρώτο. Το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται στα 500ml με την προσθήκη απεσταγμένου νερού.

- ✓ Stannous Chloride: Διαλύονται 1,25g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 50ml glycerol. Θερμαίνονται σε ατμόλουτρο και αναδεύονται για να διευκολυνθεί και να επιταχυνθεί η διάλυση.
- ✓ Stock Solution: Διαλύονται 219,5mg KH_2PO_4 σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται στα 1000ml. Αυτό το διάλυμα έχει συγκέντρωση 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ P- PO_4 .
- ✓ Standard Solution: Αραιώνονται 10ml Stock Solution στα 100ml με απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα αυτό έχει συγκέντρωση 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ P- PO_4 .

Ακολούθως περιγράφεται η πειραματική πορεία.

1. Μεταφέρονται 10ml διαλύματος, που περιέχει τα μέταλλα από την πέψη των ιζημάτων, σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και αραιώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου.
2. Σε 5ml του αραιωμένου διαλύματος προστίθενται 4ml ammonium molybdate και 10 σταγόνες stannous chloride και αραιώνουμε στα 100ml. Επίσης σε 5ml απεσταγμένου νερού γίνονται οι ίδιες προσθέσεις και αραιώσεις για το σχηματισμό του τυφλού δείγματος.
3. Μετά την πάροδο 10min. από την αραιώση, ρυθμίζεται το φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος $\lambda=690\text{nm}$ και με τη βοήθεια του τυφλού δείγματος γίνεται βαθμονόμηση θέτοντας την τιμή 0 για την απορρόφηση A (Absorbance) και την τιμή 100 για την εκπομπή T (Transmittance). Το φασματοφωτόμετρο είναι το μοντέλο DREL-5 της γερμανικής εταιρείας HACH.
4. Ακολούθως τοποθετείται στο κελί των 25ml το άγνωστο διάλυμα και μετράται στο φασματοφωτόμετρο η τιμή της συγκέντρωσης του. Η τιμή αυτή υπολογίζεται με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.

Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται εύκολα με τη χρησιμοποίηση διαλυμάτων που παρασκευάζονται από το πρότυπο διάλυμα (standard solution). Π.χ. παίρνοντας 4ml πρότυπου διαλύματος, αυτό περιέχει 20 μg P- PO_4 (αφού 1ml=5 μg P- PO_4). Κατόπιν, αραιώνοντας στα 100ml προκύπτει το καινούργιο διάλυμα συγκέντρωσης 20 $\mu\text{g}/100\text{ml}$. Με την ίδια διαδικασία φτιάχνονται και άλλα διαλύματα επιθυμητής συγκέντρωσης φωσφορικών. Τα πρότυπα αυτά διαλύματα τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο και λαμβάνονται οι αντίστοιχες τιμές απορρόφησης A (Absorbance) και εκπομπής T (Transmittance). Με τις τιμές των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων και των αντίστοιχων τιμών απορρόφησης – εκπομπής σχηματίζεται η καμπύλη, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 3-3: Καμπύλη Βαθμονόμησης των Φωσφορικών (P- PO_4).

Η καμπύλη είναι εξίσωση της μορφής:

$$C(\text{ppm}) = 0,919 \times \log \frac{1}{T} + 0,009$$

3.4.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΩΔΩΝ (N-NO₂)

Τα νιτρώδη αποτελούν την ενδιάμεση κατάσταση στην οξειδωση της αμμωνίας προς νιτρικά. Η παραπάνω αντίδραση οξειδωσης είναι συνηθισμένο φαινόμενο στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των νιτρωδών είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Μικτό Αντιδραστήριο: σε 35ml νερού προστίθενται 5ml πυκνό φωσφορικό οξύ. Υπό ανάδευση προστίθενται 2g Sulfanilamide (C₆H₈O₂N₂S). Μετά τη διάλυσή του, προστίθενται 100mg N (1-naphthylenediamine) dihydro-chloride και το διάλυμα αραιώνεται στα 50ml. Το διάλυμα είναι σταθερό για ένα μήνα εάν διατηρηθεί σε σκούρα φιάλη στο ψυγείο.

- ✓ Standard nitrite solution: Stock: 308mg NaNO₂ διαλύονται σε 250ml νερό. Στο διάλυμα προστίθενται 2 σταγόνες χλωροφόρμιο (CHCl₃) και φυλάσσεται σε σκούρα φιάλη. Είναι σταθερό για μια εβδομάδα. Η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 250ppm N-NO₂.

St. 1: 2,0ml stock/100ml, c: 5ppm N-NO₂

St. 2: 10,0ml st. 1/100ml, c: 0,5ppm N-NO₂

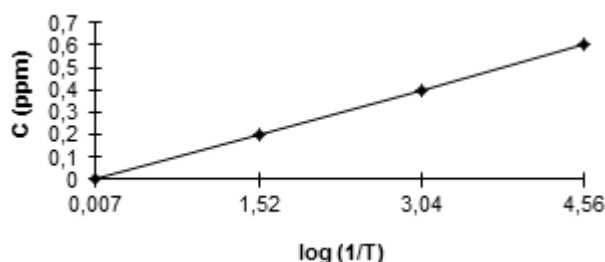
Standard: λαμβάνοντας 1, 2, 3,..., 10ml από το St. 2 και αραιώνοντας στα 50ml κατασκευάζονται διαλύματα συγκεντρώσεων 0,01, 0,02, 0,03,..., 0,1ppm N-NO₂ αντίστοιχα.

Ακολούθως περιγράφεται η πειραματική πορεία.

Σε 50ml H₂O, και δείγματος που έχει pH=7 (επιτυγχάνεται ρίχνοντας μία σταγόνα H₂SO₄), προστίθεται 1ml μικτό αντιδραστήριο στο καθένα χωριστά. Έτσι το πρώτο είναι το τυφλό (blank) και το δεύτερο το άγνωστο διάλυμα του δείγματος. Μετά από 10min, και αφού τοποθετείται το σωστό μήκος κύματος λ=543nm, χρησιμοποιώντας το blank διάλυμα βαθμονομείται το φωτόμετρο θέτοντας την τιμή 0 για την απορρόφηση A (Absorbance) και την τιμή 100 για την εκπομπή T (Transmittance). Μετά τοποθετείται στο κελί των 25ml το άγνωστο διάλυμα και μετράται στο φωτόμετρο η τιμή της διαπερατότητας του αγνώστου διαλύματος. Στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση του σε mg/l (ppm), μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης.

Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται εύκολα με τη χρησιμοποίηση διαλυμάτων που παρασκευάζονται από το standard solution. Τα standards αυτά τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο και λαμβάνονται οι αντίστοιχες τιμές των A, όπου A=log (1/T). Με τις τιμές των συγκεντρώσεων των standards και των A σχηματίζεται η

καμπύλη μας, η οποία φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 3-4: Καμπύλη Βαθμονόμησης Νιτρωδών

Η καμπύλη είναι εξίσωση της μορφής:

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 0,132 \times \log \frac{1}{T} - 0,001$$

3.4.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ (N-NO₃)

Στα αστικά λύματα τα νιτρικά απαντώνται σε μικρές ποσότητες, αλλά στα απόβλητα από μονάδες μονάδων νιτροποίησης και απονιτροποίησης βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 50mg/l. Αποτελούν σημαντικό θρεπτικό υπόστρωμα πολλών φωτοσυνθετικών αυτότροφων οργανισμών.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των νιτρικών είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Stock Διάλυμα Νιτρικών: Διαλύονται 721,8mg άνυδρο KNO₃ και αραιώνονται στα 1000ml απιονισμένου νερού (1ml=0.1mg N =100μg N=443μg NO₃).
- ✓ Διάλυμα HCl 1N
- ✓ Αιώρημα Al(OH)₃: Διαλύονται 125gr AlK(SO₄)₂·12H₂O ή AlNH₄·12H₂O σε 1lt απιονισμένο νερό. Θερμαίνονται στους 60°C και προστίθενται 55ml π.NH₄OH αργά και υπό ανάδευση. Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για 1 ώρα, μεταφέρεται σε ένα μεγάλο δοχείο, ενώ το ίζημα εκπλένεται με απιονισμένο νερό μέχρι να ελευθερωθούν η αμμωνία, το χλώριο, τα νιτρικά και τα νιτρώδη. Τελικά, αφού κατακαθίσει, απομακρύνεται όσο το δυνατό περισσότερο καθαρό υγρό και αφήνεται μόνο το συμπυκνωμένο αιώρημα.

Ακολούθως περιγράφεται η πειραματική πορεία.

1. Αν το δείγμα έχει υψηλό χρωματισμό ή είναι γνωστό ότι περιέχει οργανικό υλικό που ενδέχεται να δημιουργήσει παρεμβολές στη μέτρηση, προστίθενται 4ml αιωρήματος Al(OH)₃/100ml δείγματος σε μια φιάλη. Η τελευταία αναδεύεται και το μίγμα αφήνεται να κατακαθίσει για 5min. Ακολουθεί διήθηση σε φίλτρο μεμβράνης 0.45μm, το οποίο έχει πρόσφατα εκπλυθεί με περίπου 200ml απιονισμένο νερό (η διαδικασία αυτή απλουστεύτηκε και αντικαταστάθηκε από την απλή διήθηση σε κενό με χωνί Buchner).

2. Σε 50ml καθαρού δείγματος, μετά την διήθηση αν είναι απαραίτητο, ή σε 50ml διηθημένου δείγματος μετά την απομάκρυνση του χρώματος, προστίθεται 1ml HCl 1N και ακολουθεί καλή ανάδευση. Η διήθηση του δείγματος αποσκοπεί στην απομάκρυνση των πιθανών παρεμβολών από τα αιωρούμενα σωματίδια. Η προσθήκη HCl 1N έχει σκοπό να εμποδίσει τις παρεμβολές από τις συγκεντρώσεις υδροξυλίων ή ανθρακικών μέχρι 1000ppm σαν CaCO₃. Το χλώριο δεν έχει καμιά επίδραση στον προσδιορισμό.
3. Κατόπιν μετράται η απορρόφηση του δείγματος στα 220nm για να ληφθεί η ένδειξη για τα νιτρικά και αν είναι απαραίτητο, μετράται και η απορρόφηση στα 275nm για να βρεθεί η παρεμβολή που οφείλεται στο διαλυμένο οργανικό υλικό.
4. Κατόπιν, αφαιρείται 2 φορές η απορρόφηση στα 275nm από την απορρόφηση στα 220nm για να βρεθεί η απορρόφηση που οφείλεται στα νιτρικά. Η τιμή αυτή μετατρέπεται σε ισοδύναμα νιτρικά μέσω της καμπύλης αναφοράς στα 220nm, η οποία υπολογίστηκε ότι είναι η:

$$C(ppm) = 4,4169 \times \log \frac{1}{T} - 0,1749$$

3.4.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ (N-NH₄)

Τα αμμωνιακά συναντώνται τόσο στα απόβλητα όσο και στα προϊόντα επεξεργασίας τους. Παράγονται κυρίως από τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων του αζώτου και κατά την αναγωγή των νιτρικών υπό αναερόβιες συνθήκες. Τα αμμωνιακά συχνά αποτελούν συστατικό για λίπανση, ωστόσο σε υδάτινους αποδέκτες, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι τοξικά στην υδρόβια ζωή.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Διάλυμα NaOH 10%: 10g στερεό NaOH διαλύονται σε 100ml απεσταγμένο νερό.
- ✓ Διάλυμα H₂SO₄ 0,05N: 50ml standard διάλυμα H₂SO₄ 1N αραιώνονται με απεσταγμένο νερό μέχρι 1lt .
- ✓ Διάλυμα-δείκτης H₃BO₃: διαλύονται 20g στερεό H₃BO₃ σε 700ml ζεστό νερό. Όταν κρυώσει το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη του 1lt που περιέχει 200ml αιθανόλης και 20ml διαλύματος mixed indicator το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας 0,3g bromocresol reen και 0,165g methyl red σε 500ml αιθανόλης. Μετά την ανάμιξη του περιεχομένου της ογκομετρικής φιάλης προστίθενται προσεκτικά σταγόνες NaOH 0,05N μέχρι κατά προσέγγιση να παρατηρείται αλλαγή χρώματος από ροζ σε ανοικτό πράσινο κατά την τιτλοδότηση 1ml του διαλύματος που παρασκευάστηκε με 1ml απεσταγμένο νερό. Ακολούθως το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρι 1lt με απεσταγμένο νερό και αναμιγνύεται με προσοχή. 5ml του παρασκευασθέντος διαλύματος-δείκτη H₃BO₃ απορροφούν 5mg N-NH₄.

Ακολούθως περιγράφεται η πειραματική πορεία.

1. 5ml του προς απόσταξη δείγματος τοποθετούνται σε φιάλη απόσταξης και αραιώνονται με 50ml απεσταγμένο νερό. Κατόπιν σε μια κωνική φιάλη τοποθετούνται 25ml διαλύματος H_3BO_3 και ρυθμίζεται έτσι ώστε σε όλη τη διάρκεια της απόσταξης το τέλος του συστήματος ψύξης να βρίσκεται σχεδόν πάνω από την επιφάνεια του οξέος (το πολύ 4 εκατοστά). Κατά την απόσταξη όλες οι συνδέσεις (φελλός και λαστιχένια πώματα) μεταξύ των οργάνων πρέπει να είναι ερμητικά κλειστές για αποφυγή τυχόν απώλειας ατμού.
2. Ακολουθεί προσθήκη 50ml διαλύματος NaOH 10% στη φιάλη απόσταξης. Η φιάλη θερμαίνεται ώστε το περιεχόμενο διάλυμα να βράζει ομαλά. Η απόσταξη διαρκεί περίπου 40 min (μέχρις ότου να αποστάξει όλο το ποσό της αμμωνίας που περιέχεται στο διάλυμα). Με τη δέσμευση της αμμωνίας το διάλυμα H_3BO_3 μετατρέπεται από ροζ σε πράσινο. Μετά το τέλος της απόσταξης, τιτλοδοτείται με διάλυμα H_2SO_4 0,05N μέχρις ότου το χρώμα να αλλάξει πάλι από πράσινο σε ροζ. Η κάθε μέτρηση επαναλαμβάνεται δύο φορές. Μεταξύ των δύο μετρήσεων αποστάζεται στη συσκευή απεσταγμένο νερό για να αποσυρθούν τυχόν υπολείμματα αμμωνίας.

Με τη μέθοδο αυτή η ελεύθερη αμμωνία που αποστάζει, απορροφάται από το διάλυμα του βορικού οξέος:



Τα ιόντα $H_2BO_3^-$ που σχηματίζονται προσδιορίζονται με τιτλοδότηση με το διάλυμα H_2SO_4 0,05N, και δεδομένου ότι οι ποσότητες του H_2SO_4 και της NH_3 είναι χημικά ισοδύναμες υπολογίζεται η συγκέντρωση των NH_4^+ .

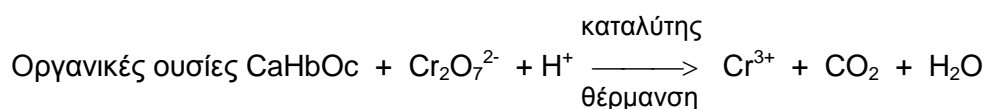
3.4.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (C.O.D.)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξειδωση των οργανικών φορτίων στο απόβλητο με χημικά μέσα. Κατά τον προσδιορισμό του COD, υπολογίζεται το συνολικό οργανικό φορτίο που υπάρχει στο απόβλητο, δηλαδή:

- ✓ οι οργανικές ενώσεις που δεν βιοαποδομούνται.
- ✓ η οργανική ύλη που βιοαποδομείται από τα βακτήρια κατά την διάρκεια των πέντε ημερών της μέτρησης του BOD_5 .
- ✓ η βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη που δεν αποσυντέθηκε στις πέντε μέρες

Ο υπολογισμός του COD μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας μια ισχυρή οξειδωτική ένωση, όπως το διχρωμικό κάλλιο παρουσία θειικού οξέος.

Η διεργασία της οξειδωσης είναι :



Αν και η οξειδωση είναι πληρέστερη από ότι με KMnO_4 , παρόλα αυτά οι αλειφατικές ενώσεις με ευθύγραμμη αλυσίδα, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και η πυριδίνη δεν οξειδώνονται σημαντικά. Η χρήση όμως του Ag_2SO_4 σαν καταλύτη, βοηθά στην οξειδωση των ενώσεων με ευθύγραμμη αλυσίδα, αλλά με τα αλογόνα (π.χ. Cl^-) σχηματίζει ιζήματα που οξειδώνονται μερικώς. Το πρόβλημα αυτό ξεπερνάτε με την προσθήκη HgSO_4 ο οποίος εξουδετερώνει τα Cl^- με συμπλοκοποίηση τους προς $(\text{HgCl}_2)^{2-}$ που είναι διαλυτός. Έτσι τα αλογόνα δεν αντιδρούν περαιτέρω με το προστιθέμενο Ag_2SO_4 προς δημιουργία ιζήματος AgCl .

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25N: 12,259g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (το οποίο έχει θερμανθεί προηγουμένως στους 103°C για δύο ώρες) διαλύονται σε 1lt απεσταγμένου νερού.
- ✓ Διάλυμα H_2SO_4 με Ag_2SO_4 : 10g Ag_2SO_4 διαλύονται σε 1lt πυκνού θειικού οξέος. Ανακινείται καλά το διάλυμα και μένει μια-δύο μέρες για πλήρη διάλυση.
- ✓ Διάλυμα Ferrous Ammonium Sulfate 0,0125N: 4.875g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε νερό, προστίθενται 2ml π. H_2SO_4 και το διάλυμα αραιώνεται στα 100ml. Το διάλυμα αυτό έχει κανονικότητα 0,25N και με αραιώση στο 1lt, προκύπτει το διάλυμα FAS 0,0125N.
- ✓ Διάλυμα δείκτη Ferroin: 1,485g phenanthroline monohydrate και 695mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται στα 100ml. Χρησιμοποιείται ο δείκτης αραιωμένος σε αναλογία 1:5 .
- ✓ Mercuric Sulfate (HgSO_4): κρύσταλλοι αναλυτικού μεγέθους.

Ακολούθως περιγράφεται η πειραματική πορεία.

1. 2ml δείγματος τοποθετούνται σε ειδικά φιαλίδια πέψης (HACH Co) που περιέχουν 1ml διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25N, 3ml διαλύματος H_2SO_4 με Ag_2SO_4 και 0,4g HgSO_4 . Τα φιαλίδια τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης (HACH DIGESTER) και αφήνονται στους 150°C για δύο ώρες. Αφού κρυώσουν τα διαλύματα αραιώνονται με 5ml απεσταγμένου νερού και τιτλοδοτούνται με διάλυμα FAS 0,0125N. Για την τιτλοδότηση χρησιμοποιούνται 2 σταγόνες δείκτη Ferroin. Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται και για το τυφλό δείγμα (απεσταγμένο νερό) που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς.

Για τον υπολογισμό του COD χρησιμοποιείται η σχέση:

$$COD = \frac{(A - B) \times 8.000 \times N}{V}$$

όπου:

- A: ml $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ που καταναλώθηκαν για το τυφλό δείγμα .
- B: ml $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ που καταναλώθηκαν για το δείγμα .
- N: κανονικότητα του $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- V: όγκος δείγματος , σε ml .

3.4.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επεξεργασία των αποβλήτων, είναι η τυχόν παρουσία βαρέων μετάλλων. Κι αυτό επειδή θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, αφού τόσο τα βαρέα μέταλλα όσο και οι ενώσεις τους δεν αποδομούνται, αλλά συσσωρεύονται και παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εισέρχονται απλώς σε κάποιο μικρό ή μεγάλο βιογαιοχημικό κύκλο.

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα, όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος, δρουν βλαβερά και επικίνδυνα στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά. Άλλα πάλι, όπως ο χαλκός και ο σίδηρος, είναι σε ελάχιστες ποσότητες απαραίτητα συστατικά της ζωής, όμως και αυτά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλούν διάφορες διαταραχές στις βιολογικές δράσεις με αποτέλεσμα την εμφάνιση παθήσεων ή ακόμα και τον θάνατο των ζώντων οργανισμών.

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η πιο κάτω μέθοδος:

1. Λαμβάνεται ίζημα βάρους 1,00g, λειοτριβημένου σε microkjeldal.
2. Προστίθενται 10ml π. HNO_3 και 2ml π. H_2SO_4 και το μίγμα θερμαίνεται ήπια μέχρι ξηρού.
3. Διακόπτεται η θέρμανση και, όταν το δείγμα ψυχθεί, προσθέτονται άλλα 5ml π. HNO_3 . Θερμαίνονται μέχρι την πλήρη πέψη (ανοικτόχρωμο υπόλειμμα).
4. Διακόπτεται η θέρμανση και, όταν το δείγμα ψυχθεί, αραιώνεται στα 50ml περίπου με απεσταγμένο νερό. Αν το διάλυμα δεν είναι διαυγές προστίθενται 5ml π. HNO_3 και συνεχίζεται η πέψη μέχρι διαυγούς.
5. Μετά την πέψη το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται στα 80ml περίπου με απεσταγμένο νερό, διηθείται σε ηθμό 0.45μ και αραιώνεται στα 100ml (SOL-1).
6. Μεταφέρονται 10ml από το διάλυμα SOL-1 σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, αραιώνονται στα 100ml (SOL-2) με απεσταγμένο νερό και προσδιορίζονται τα μέταλλα στα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης τύπου Perkin Elmer 2380.

Τα μέταλλα που μελετήθηκαν φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα μαζί με τα βέλτιστα (optimum) μήκη κύματος, καθώς και τη σχισμή (slit) της λυχνίας που προβλέπεται για κάθε μέταλλο. Ακόμη αναφέρονται οι συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων που

χρησιμοποιήθηκαν. Για κάθε μέταλλο χρησιμοποιήθηκε η κατάλληλη λυχνία κοίλης καθόδου της Hamamatsu Photonics ή/και της Perkin Elmer.

Πίνακας 3-1: Στοιχεία λειτουργίας της συσκευής ατομικής απορρόφησης για κάθε μέταλλο

ΜΕΤΑΛΛΟ	ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ (nm)	ΣΧΙΣΜΗ (slit) (nm)	STANDARD (ppm)
Cd	228,8	0,7	1,0
Cr	357,9	0,7	3,0
Cu	324,8	0,7	2,0
Fe	248,3	0,2	5,0
Ni	232,0	0,2	2,0
Pb	217,0	0,7	20,0
Zn	213,9	0,7	0,2

3.4.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Για την εκτίμηση των επιπτώσεων των μετάλλων στο περιβάλλον απαιτείται η γνώση τόσο του ολικού περιεχομένου μεταλλικού φορτίου στα απόβλητα όσο και μορφών στις οποίες βρίσκεται αυτό, προκειμένου να εξαχθούν πληροφορίες και για την κινητικότητα και διαθεσιμότητά τους. Επομένως, η χώνευση με οξέα ή άλλη ανάλογη μέθοδο για τον υπολογισμό του ολικού φορτίου κάθε μετάλλου στο σύστημα είναι μικρής σημασίας για τον υπολογισμό της τοξικότητάς τους και της εισόδου τους στην αλυσίδα του οικοσυστήματος. Αντίθετα μεγάλη σημασία αποκτούν οι διαφορετικές μορφές δεσμών των μετάλλων και η επίδραση συγκεκριμένων αντιδράσεων στους δεσμούς αυτούς που γίνονται σε φυσικό περιβάλλον (Rudd et al., 1988; Tessier et al., 1979). Ωστόσο οι τιμές του συνολικού μεταλλικού φορτίου έχουν ενδεικτική αξία και για το λόγο αυτό έχουν ορισθεί όρια τοξικότητας για τα μέταλλα.

Ο προσδιορισμός των χημικών μορφών των μετάλλων στις λάσπες αποβλέπει στη λήψη πληροφοριών για τα μέταλλα σχετικά με:

1. Τη φυσική τους κινητικότητα-αναδιάλυση /καθίζηση
2. Το γενικό τους φορτίο και πιθανές ανθρωπογενείς πηγές
3. Τη χημική τους κινητικότητα-μερική διάλυση μετά από όξυνση ή αλκαλική κατεργασία, αναγωγή ή οξειδωση
4. Τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων και θρεπτικών αλάτων ζώντες οργανισμούς

Για να μελετηθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στην ιλύ, έλαβε χώρα μία σειρά από διαδοχικές εκχυλίσεις, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Tessier ελαφρώς τροποποιημένη, έτσι ώστε να διαχωριστούν σε διάφορα κλάσματα:

- α) Μέταλλα σε ιοντοεναλλάξιμη μορφή (Exchangeable)
- β) Μέταλλα συνδεδεμένα με ανθρακικά (Carbonates)

- γ) Μέταλλα συνδεδεμένα με οξείδια Mn/Fe (Reducible)
- δ) Μέταλλα συνδεδεμένα με οργανική ουσία (Organics)
- ε) Υπολειμματικά μέταλλα (Residuals)

Οι εκλεκτικές εκχυλίσεις πραγματοποιούνται σε φυγοκεντρικούς σωλήνες (50ml) για να μειωθούν οι απώλειες σε στερεό υλικό. Μεταξύ κάθε διαδοχικής εκχύλισης πραγματοποιείται διαχωρισμός με φυγοκέντριση (6000rpm και $t=30$ min). Το υπερκείμενο της φυγοκέντρισης λαμβάνεται με προχοΐδα και αναλύεται για ίχνη μετάλλων. Το υπόλειμμα πλένεται με 8ml απεσταγμένο νερό, έπειτα φυγοκεντρίζεται και το υπερκείμενο της νέας φυγοκέντρισης απορρίπτεται.

α) Μέταλλα σε ιοντοεναλλάξιμη μορφή.

1g δείγματος εκχυλίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για μία ώρα με 8ml διαλύματος 1M NaOAc, pH=8,2 υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί φυγοκέντριση και το υπερκείμενο διάλυμα που λαμβάνεται αραιώνεται μέχρι όγκο 20ml με διάλυμα 1M NaOAc, pH=8,2.

β) Μέταλλα συνδεδεμένα με ανθρακικά.

Το υπόλειμμα από το (α) πλένεται σε θερμοκρασία δωματίου με 8ml διαλύματος 1M NaOAc του οποίου το pH προσαρμόζεται με τη βοήθεια HOAc σε pH=5. Η διαδικασία γίνεται υπό συνεχή ανάδευση για 5 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντριση και το υπερκείμενο διάλυμα που λαμβάνεται αραιώνεται μέχρι όγκο 20ml με διάλυμα 1M NaOAc, pH=5.

γ) Μέταλλα συνδεδεμένα με οξείδια Μαγγανίου - Σιδήρου

Το υπόλειμμα από το (β) εκχυλίζεται με 20ml διαλύματος 0,04M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ σε 25% v/v HOAc. Γίνεται περιοδική ανάδευση του διαλύματος για έξι ώρες σε θερμοκρασία $96\pm 3^\circ\text{C}$. Ακολουθεί φυγοκέντριση και συλλογή του υπερκείμενου διαλύματος.

δ) Μέταλλα συνδεδεμένα με οργανική ουσία

Στο υπόλειμμα από το (γ) προστίθενται 3ml 0,02 M HNO_3 και 5ml 30% w/v H_2O_2 του οποίου το pH προσαρμόζεται με HNO_3 σε pH=2. Το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία $85\pm 2^\circ\text{C}$ για 2 ώρες με περιοδική ανάδευση.

Προστίθενται 3ml 30% w/v H_2O_2 του οποίου το pH προσαρμόζεται με HNO_3 σε pH=2.

Το διάλυμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία $85\pm 2^\circ\text{C}$ για τρεις ώρες με περιοδική ανάδευση. Έπειτα ψύχεται και προστίθενται σε αυτό 5ml από το διάλυμα 3,2M NH_4OAc σε 20% w/v HNO_3 .

Αραιώνεται σε 20ml με απεσταγμένο νερό. Έπειτα ακολουθεί συνεχής ανάδευση για 30 λεπτά και φυγοκέντριση. Το υπερκείμενο διάλυμα συλλέγεται.

(ε) Μέταλλα σε υπολειμματική μορφή

Στο υπόλειμμα από το (δ) προστίθενται 5ml 40% w/v HF και 3ml π. HNO_3 . Ακολουθεί

φυγοκέντριση και το υπερκείμενο διάλυμα που λαμβάνεται αραιώνεται μέχρι όγκο 20ml με 0,2M NH_4NO_3 (ρυθμιστικό διάλυμα, $\text{pH}=3$).

3.4.11 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΟΞΕΑ

Μετά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων στα δείγματα της ιλύος, όπως και των μορφές στις οποίες βρίσκονται, μελετήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης τους με τη χρήση διάφορων οξέων.

Σε ποσότητα 4,00g δείγματος προστέθηκαν 20 ml εκχυλιστικού μέσου. Τα εκχυλιστικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

- ✓ HCl συγκέντρωσης 5%, 10%, 15% και 20% v / v
- ✓ H_2SO_4 συγκέντρωσης 5%, 10%, 15% και 20% v / v
- ✓ H_3PO_4 συγκέντρωσης 5%, 10%, 15% και 20% v / v
- ✓ HNO_3 συγκέντρωσης 5%, 10%, 15% και 20% v / v
- ✓ EDTA συγκέντρωσης 0,1M
- ✓ CH_3COOH συγκέντρωσης 0,1M

Οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν για χρόνους 15, 30 και 60min., αφού όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία στους παραπάνω συνδυασμούς παρατηρείται η μέγιστη απομάκρυνση για τα μέταλλα. Επίσης, οι εκχυλίσεις έλαβαν χώρα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 20°C, 50°C και 80°C.

Μετά από κάθε εκχύλιση λαμβάνει χώρα φυγοκέντριση και διήθηση σε ηθμό 0,45μm.

Στα λαμβανόμενα εκχυλίσματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των μετάλλων στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin-Elmer 2380. Στα παραμένοντα ιζήματα έγινε προσδιορισμός του παραμένου μεταλλικού φορτίου με την προαναφερόμενη μέθοδο.

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΛΥΟΣ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν στο χαρακτηρισμό της ιλύος. Οι τιμές των διαφόρων παραμέτρων που παρουσιάζονται, αποτελούν τις μετρήσεις από μια σειρά δειγματοληψιών που έλαβε χώρα, με σκοπό την εξαγωγή κατά το δυνατό αντιπροσωπευτικής εικόνας όσον αφορά στην ποιότητα της ιλύος.

Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι τιμές της υγρασίας, του pH, του ολικού οργανικού άνθρακα, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, του ολικού φωσφόρου, των νιτρικών, των νιτρικών, των αμμωνιακών, των μετάλλων Na, K, Mg, Ca, Si καθώς και των βαρέων μετάλλων Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

Πίνακας 4-1: Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων Ιλύος που λήφθηκαν από το Σταθμό Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων της Ψυττάλειας

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΕΣ (mg/kg ξηρής ιλύος)										ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
	Δ1	Δ2	Δ3	Δ4	Δ5	Δ6	Δ7	Δ8	Δ9	Δ10		
Υγρασία (%)	68,4	69,5	71,6	71,3	73,4	70,1	69,9	69,2	68,8	69,1	70,1	1,5
pH	7,1	7,5	8,2	8,5	8,1	8,1	7,9	7,8	8,5	8,2	8,0	0,4
T.O.C. (%)	21,5	23,5	23,5	21,7	21,2	22,5	22,8	22,7	22,9	21,9	22,4	0,8
C.O.D.	21.640	22.580	22.080	22.895	21.720	22.321	22.252	22.495	21.940	23.250	22.317	508,0
P-PO ₄	20.750	21.590	22.860	22.180	20.810	21.806	21.500	22.054	22.150	22.365	21.806	665,9
N-NO ₂	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	---	---
N-NO ₃	395,8	418,7	460,6	482,8	425,6	431,5	435,2	425,6	419,5	405,8	430,1	25,4
N-NH ₄	2.890	3.391	3.100	3.281	2.915	3.114	2.891	3.345	2.790	3.049	3.076,6	208,9
Na	985,8	993,0	1.050,2	890,6	975,8	1.003,3	992,1	1.000,8	1.152,1	986,9	1.003,1	65,5
K	1.589,9	1.610,8	1.605,4	1.598,1	1.564,2	1.605,3	1.615,2	1.599,8	1.664,3	1.596,2	1.604,9	25,2
Mg	11.850,5	11.884,4	12.020,3	11.884,6	11.996,7	11.939,8	11.950,4	11.914,1	11.925,6	12.035,6	11.940,2	61,4
Ca	103.893,0	104.821,0	103.942,0	103.860,0	104.335,0	104.180,0	103.860,0	104.100,0	104.150,0	104.600,0	104.174,1	327,0
Si	869,8	845,2	850,6	825,4	811,2	836,1	810,1	841,5	852,7	822,1	836,5	19,3
Cd	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	---	---
Cr	993,0	1.230,8	1.240,0	980,5	1.050,5	1.086,9	964,5	992,7	1.137,2	1.190,1	1.086,6	106,8
Cu	306,9	325,8	331,4	315,5	342,8	324,4	336,7	318,8	329,6	322,5	325,4	10,4
Ni	103,4	125,8	140,1	135,6	129,6	130,4	128,7	131,5	135,9	138,4	129,9	10,4
Pb	324,1	352,2	368,8	371,5	376,9	367,9	369,6	366,8	371,1	375,8	364,5	15,7
Zn	2.600,5	1.724,8	2.995,6	3.150,8	3.331,6	3.244,1	3.250,8	3.390,6	3.260,1	3.180,8	3.013,0	504,7

n.d.*: μη ανιχνεύσιμο

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές της συγκέντρωσης του φωσφόρου, των ενώσεων του αζώτου και των μετρηθέντων κατιόντων, από προηγούμενες μελέτες της ιλύος της Ψυττάλειας και παρατηρείται ότι είναι παραπλήσιες.

Πίνακας 4-2: Συγκεντρώσεις (mg/kg d.s.) βαρέων μετάλλων σε δείγματα της Ψυττάλειας

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (mg / kg ξηρής ιλύος)			
	Δ1 (1996)	Δ2 (1997)	Δ3 (1998)	Δ4 (1999)
Υγρασία (%)	71,0	72,3	69,5	68,0
pH	7,1	7,5	7,9	7,6
TOC (%)	20,0	21,0	23,5	22,5
COD	22.500	21.900	21.500	23.100
P – PO ₄	20.500	20.980	22.500	21.200
N – NO ₂	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
N – NO ₃	402	465	390	480
N – NH ₄	2.900	3.000	3.200	3.150
Na	950	1.020	1.110	980
K	1.570	1.590	1.620	1.650
Mg	11.500	12.000	11.780	12.100
Ca	103.900	104.200	104.320	104.450
Si	820	850	815	860
Cd	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Cr	990	1.150	1.250	1.020
Cu	310	335	352	318
Ni	110	135	141	128
Pb	320	360	370	353
Zn	2.920	3.000	2.850	3.400

Κατόπιν, επιλέχθηκε το πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα της σειράς προκειμένου να λάβει χώρα η περαιτέρω επεξεργασία με την διαδικασία της όξινης θερμικής υδρόλυσης. Από τη διακύμανση των τιμών των διαφόρων παραμέτρων που μετρήθηκαν για όλα τα δείγματα, προκύπτει ότι το αντιπροσωπευτικότερο δείγμα της σειράς είναι το δείγμα Δ6 καθώς οι τιμές των παραμέτρων του, που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα είναι κοντά στο μέσο όρο των μετρήσεων όλων των δειγμάτων.

Πίνακας 4-3: Χαρακτηριστικά της Ιλύος του Δείγματος Δ6 από το Σταθμό Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων της Ψυττάλειας

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Υγρασία	70,1%
pH	8,1
T.O.C.	22,5% (επί ξηρής ιλύος)
C.O.D.	22.321,0 mg/kg ξηρής ιλύος
P-PO ₄	21.806,0 mg/kg ξηρής ιλύος
N-NO ₂	n.d.*
N-NO ₃	431,5 mg/kg ξηρής ιλύος
N-NH ₄	3.114,0 mg/kg ξηρής ιλύος
Na	1.003,3 mg/kg ξηρής ιλύος
K	1.605,3 mg/kg ξηρής ιλύος
Mg	11.939,8 mg/kg ξηρής ιλύος
Ca	104.180,0 mg/kg ξηρής ιλύος
Si	836,1 mg/kg ξηρής ιλύος
Cd	n.d.*
Cr	1.086,9 mg/kg ξηρής ιλύος
Cu	324,4 mg/kg ξηρής ιλύος
Ni	130,4 mg/kg ξηρής ιλύος
Pb	367,9 mg/kg ξηρής ιλύος
Zn	3.244,1 mg/kg ξηρής ιλύος

n.d.*: μη ανιχνεύσιμο

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η τιμή της υγρασίας είναι αρκετά υψηλή (70,1%) και για αυτό συνιστάται η ξήρανση της ιλύος πριν την περαιτέρω διαχείριση-διάθεση της με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου της ιλύος, καθώς στην αντίθετη περίπτωση αυξάνεται πολύ το κόστος μεταφοράς ή/και επεξεργασίας της. Όσον αφορά στο pH, βρίσκεται στην ουδέτερη προς την αλκαλική περιοχή, παίρνοντας τιμές αναμενόμενες για ιλύ που παράγεται από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Η σχετικά υψηλή τιμή της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα οφείλεται στο γεγονός ότι στην Ψυττάλεια γίνεται μόνο πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Παρά τις υψηλές αυτές τιμές δεν δημιουργείται πρόβλημα στην ασφαλή διάθεση της ιλύος.

Η συγκέντρωση του φωσφόρου, υπό μορφή φωσφορικών, καθώς και των ενώσεων του αζώτου στην ιλύ είναι αρκετά υψηλές γεγονός που οφείλεται στο ότι το κύριο μέρος των υγρών αποβλήτων που επεξεργάζονται στην Ψυττάλεια είναι αστικά λύματα. Οι τιμές αυτές δεν είναι απαγορευτικές για την ασφαλή διάθεση της ιλύος, ωστόσο είναι προτιμότερο να αποφεύγεται η διάθεση της σε υδατικά οικοσυστήματα όπου μπορεί η συγκέντρωση φωσφορικών ενώσεων να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις, όπως φαινόμενα ευτροφισμού.

Όσον αφορά στα κατιόντα που μετρήθηκαν δεν θεωρούνται προβληματικά για την περαιτέρω ασφαλή διαχείριση της ιλύος, δεδομένου ότι αυτά όχι μόνο δεν αποτελούν ρυπαντικό φορτίο αλλά είναι δυνατό να αποτελέσουν και θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη χλωρίδας στην περίπτωση που η ιλύς διατεθεί σε εδαφικές εκτάσεις.

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι αρκετά υψηλές και απαιτείται μείωση τους για τους εξής λόγους:

- ✓ Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι κάτω από τα όρια για την ασφαλή περαιτέρω χρήση της ιλύος, ωστόσο απαιτείται η απομάκρυνση τους και η εξυγίανση της ιλύος, καθώς με τη συνεχή χρήση της ιλύος θα παρατηρηθεί συσσώρευση του μεταλλικού φορτίου. Η συσσώρευση αυτή, στην περίπτωση διάθεσης της ιλύος σε εδαφικούς αποδέκτες είναι δυνατό να γίνει ακόμα πιο έντονη και από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά του χώρου εναπόθεσης της ιλύος.
- ✓ Με βάση το γεγονός ότι διερευνώνται παράλληλα και άλλες τεχνικές διαχείρισης της ιλύος, με σκοπό αφενός μεν την αξιοποίηση των χρήσιμων συστατικών της και αφετέρου τη μείωση της ποσότητας που τελικά απορρίπτεται, (π.χ. κομποστοποίηση ιλύος) κρίνεται αναγκαία η μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε αυτήν. Η εμπειρία έχει δείξει ότι η παρουσία των μετάλλων στην ιλύ επηρεάζει δυσμενώς την οποιαδήποτε επεξεργασία της και επιπλέον οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων χαμηλής ποιότητας.

Μια σημαντική παρατήρηση είναι επίσης ότι το κάδμιο (**Cd**) βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η πολύ χαμηλή συγκέντρωση του καδμίου είναι γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό αν ληφθεί υπόψη η μεγάλη τοξικότητα του μετάλλου αυτού και τα προβλήματα που δημιουργεί η ύπαρξη του στους ζώντες οργανισμούς.

4.2 ΜΟΡΦΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΙΛΥ

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές που παρουσιάζονται είναι η μέγιστη και η ελάχιστη μιας σειράς μετρήσεων που έλαβαν χώρα με σκοπό την εξαγωγή όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων. Από το μέσο όρο των τιμών καθώς και από τις συνολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην ιλύ, προέκυψαν τα ποσοστά των μετάλλων στη κάθε χημική μορφή.

Πίνακας 4-4: Μορφές των Βαρέων Μετάλλων στην Ιλύ (mg/kg ξηρής ιλύος)

ΜΟΡΦΗ \ ΜΕΤΑΛΛΟ	Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Ιοντοεναλλάξιμη	6,5	6,9	3,0	3,6	13,2	13,6	56,5	57,1	6,4	7,0
Ανθρακική	13,3	13,5	3,1	3,5	26,2	27,2	43,1	43,9	220,3	221,1
Οξειδίων Fe-Mn	581,5	582,3	19,6	20,6	69,8	70,6	186,8	187,8	2.113	2.114,4
Οργανική	303,9	304,7	256,9	258,1	6,5	6,9	39,8	40,4	835,5	836,7
Υπολειμματική	173,5	174,3	29,8	30,4	9,7	10,3	33,0	33,8	33,0	33,8

Πίνακας 4-5: Μορφές των Βαρέων Μετάλλων στην Ιλύ (% ποσοστό)

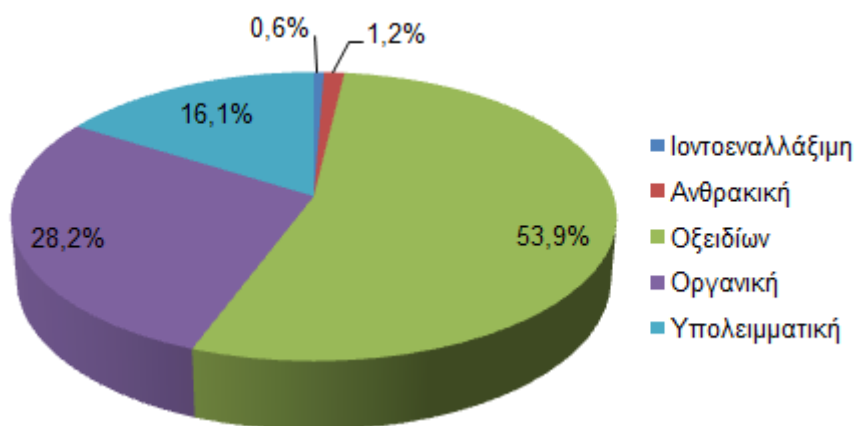
ΜΟΡΦΗ \ ΜΕΤΑΛΛΟ	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ιοντοεναλλάξιμη	0,6%	1,0%	10,6%	15,7%	0,2%
Ανθρακική	1,2%	1,0%	21,0%	12,0%	6,9%
Οξειδίων Fe – Mn	53,9%	6,4%	55,3%	51,9%	65,8%
Οργανική	28,2%	81,9%	5,3%	11,1%	26,0%
Υπολειμματική	16,1%	9,6%	7,9%	9,2%	1,0%

Με την εφαρμογή των διαδοχικών εκχυλίσεων έγινε κλασματικός διαχωρισμός των μορφών στις οποίες μπορεί να βρίσκονται τα μέταλλα. Από το ποσοστό των μετάλλων σε κάθε μορφή καθορίζεται η κινητικότητα των μετάλλων και η δυνατότητα απελευθέρωσής τους από την ιλύ στις κατάλληλες συνθήκες. Οι δύο πρώτες μορφές επηρεάζονται από περιβαλλοντολογικές συνθήκες. Συγκεκριμένα τα οξειδία Fe-Mn κάτω από ανοξικές συνθήκες είναι θερμοδυναμικά ασταθή, ενώ η οργανική μορφή μπορεί να διασπαστεί τόσο σε οξικές όσο και σε ανοξικές συνθήκες. Αντίθετα η υπολειμματική μορφή είναι πολύ σταθερή και τα μέταλλα δύσκολα επαναδιαλύονται από αυτή. Τέλος χαμηλά είναι τα ποσοστά των μετάλλων που μετρήθηκαν στην ιοντοεναλλάξιμη και στην ανθρακική μορφή. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν τα εξής:

Το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου (Cr) βρίσκεται στη μορφή των οξειδίων και στην οργανική μορφή ενώ τα ποσοστά στην ιοντοεναλλάξιμη και στην ανθρακική μορφή είναι πολύ μικρά. Συγκεκριμένα οι διάφορες μορφές του χρωμίου ακολουθούν την φθίνουσα σειρά:

Μορφές χρωμίου (Cr) στην Ιλύ (% ποσοστό)

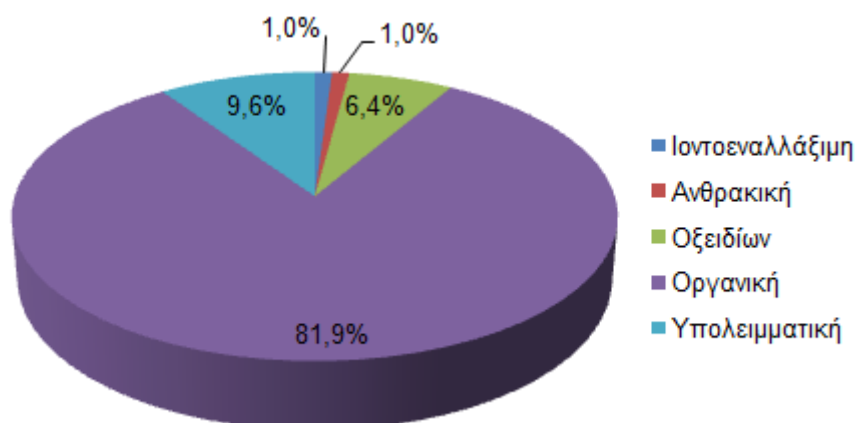
Οξειδίων	53,9%
Οργανική	28,2%
Υπολειμματική	16,1%
Ανθρακική	1,2%
Ιοντοεναλλάξιμη	0,6%



Το μεγαλύτερο ποσοστό του χαλκού (Cu) βρίσκεται στην οργανική μορφή, ενώ τα ποσοστά στην ιοντοεναλλάξιμη και στην ανθρακική μορφή είναι πολύ μικρά. Η σειρά που ακολουθείται είναι η:

Μορφές χαλκού (Cu) στην Ιλύ (% ποσοστό)

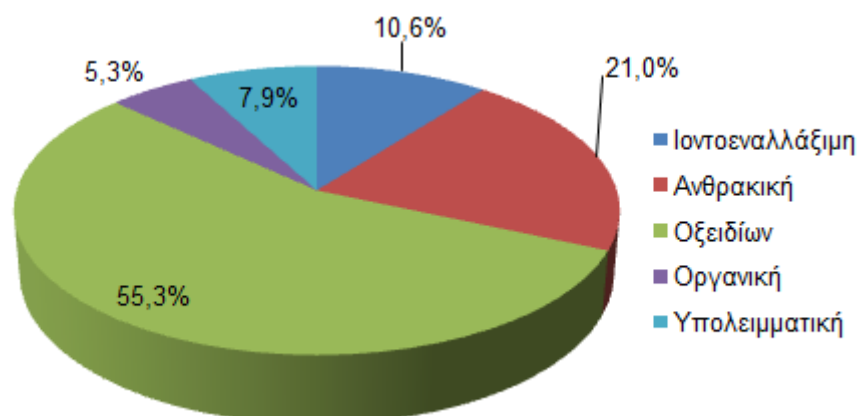
Οργανική	81,9%
Υπολειμματική	9,6%
Οξειδίων	6,4%
Ανθρακική	1,0%
Ιοντοεναλλάξιμη	1,0%



Το νικέλιο (Ni) βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στη μορφή των οξειδίων, ενώ σημαντικά είναι τα ποσοστά και στις υπόλοιπες μορφές. Η σειρά που ακολουθείται είναι η:

Μορφές νικελίου (Ni) στην Ιλύ (% ποσοστό)

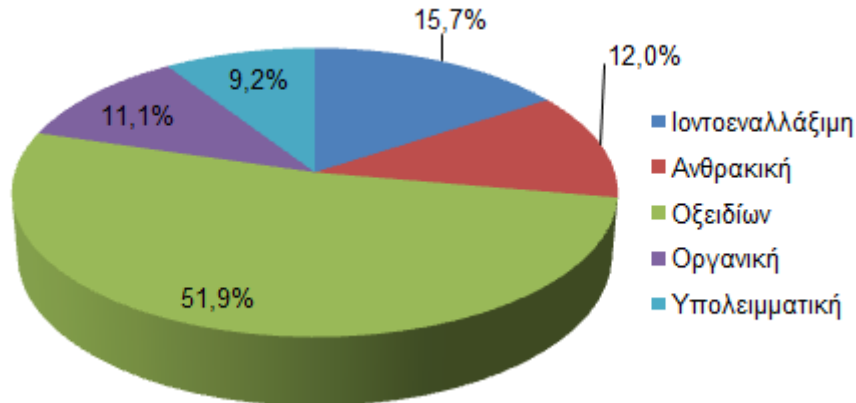
Οξειδίων	55,3%
Ανθρακική	21,0%
Ιοντοεναλλάξιμη	10,6%
Υπολειμματική	7,9%
Οργανική	5,3%



Ο μόλυβδος (Pb) συναντάται κυρίως στη μορφή των οξειδίων. ενώ σημαντικά είναι τα ποσοστά και στις υπόλοιπες μορφές. Η σειρά που ακολουθείται είναι η:

Μορφές μολύβδου (Pb) στην Ιλύ (% ποσοστό)

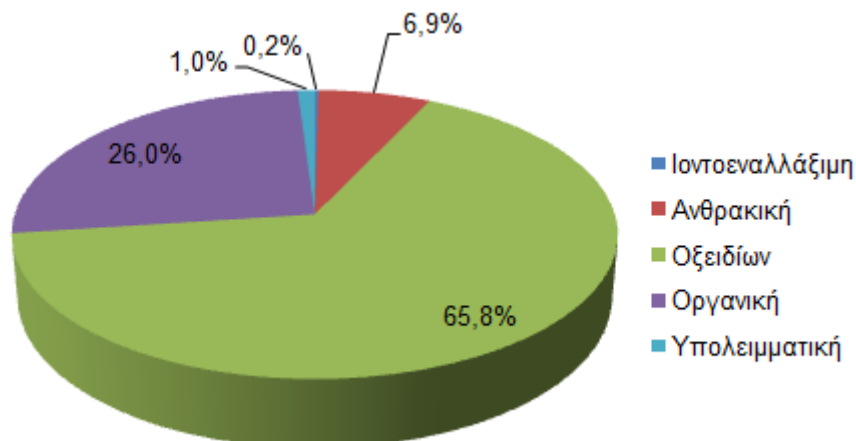
Οξειδίων	51,9%
Ιοντοεναλλάξιμη	15,7%
Ανθρακική	12,0%
Οργανική	11,1%
Υπολειμματική	9,2%



Το μεγαλύτερο ποσοστό του ψευδαργύρου (Zn) συναντάται σε μορφή οξειδίων. Η σειρά που ακολουθείται είναι η:

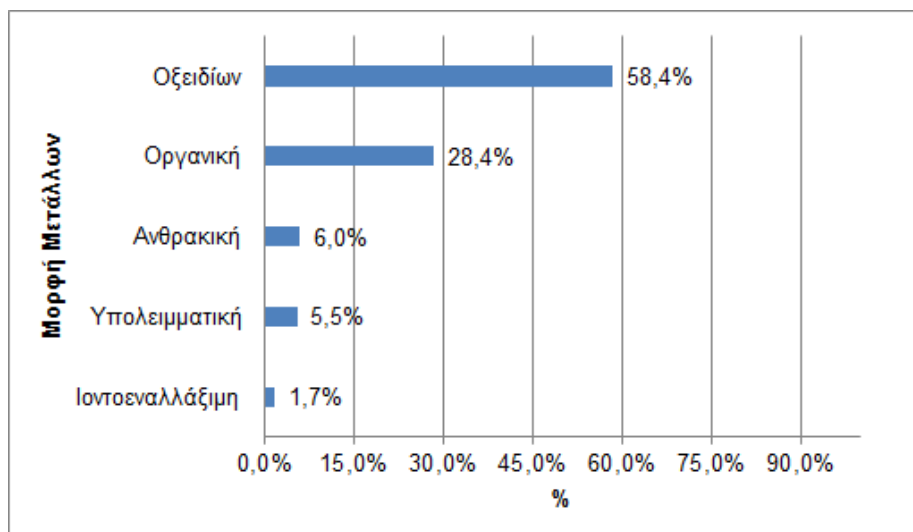
Μορφές ψευδαργύρου (Zn) στην Ιλύ (% ποσοστό)

Οξειδίων	65,8%
Οργανική	26,0%
Ανθρακική	6,9%
Υπολειμματική	1,0%
Ιοντοεναλλάξιμη	0,2%



Συγκεντρωτικά, παρατηρείται ότι οι κύριες μορφές των μετάλλων στην ιλύ είναι σε φθίνουσα σειρά:

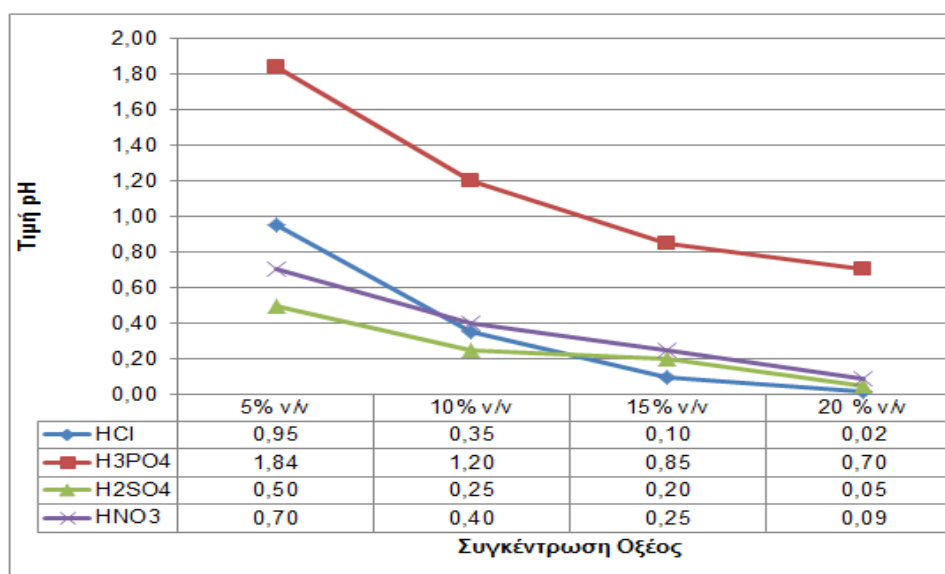
οξειδίων Fe-Mn > οργανική > ανθρακική > υπολειμματική μορφή > ιοντοεναλλάξιμη



Σχήμα 4-1: Μορφές βαρέων μετάλλων συγκεντρωτικά στην ιλύ (% ποσοστό)

4.3 Α' ΦΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΟΞΕΑ

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι δυνατό να μειωθούν σε μεγάλο ποσοστό με την εκχύλιση της ιλύος με οξέα. Με τη χρήση ανόργανων και οργανικών οξέων διαφορετικών περιεκτικοτήτων, για διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης και για θερμοκρασίες 20°C – 25°C, 50°C – 55°C και 80°C – 85°C παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης μεταλλικού φορτίου. Οι εκχυλίσεις έλαβαν χώρα για αναλογία ιλύος:οξέος 1:5. Τα μέγιστα και ελάχιστα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων που μετρήθηκαν, καθώς και οι αντίστοιχοι μέσοι όροι παρουσιάζονται στους πίνακες που παρατίθενται στη συνέχεια. Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η τιμή του pH που αντιστοιχεί στις διάφορες συγκεντρώσεις των ανόργανων οξέων που χρησιμοποιήθηκαν.



Σχήμα 4-2: Τιμές pH των εκχυλιστικών μέσων (ανόργανα οξέα)

A. Θερμοκρασιακή περιοχή 20°C-25°C

A1. Χρώμιο (Cr)

Πίνακας 4-6: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	55,9%	56,5%	56,2%	57,4%	58,0%	57,7%	58,8%	59,8%	59,3%
10%	64,5%	65,5%	65,0%	64,2%	65,2%	64,7%	74,5%	75,5%	75,0%
15%	64,9%	65,7%	65,3%	71,0%	72,2%	71,6%	79,6%	80,8%	80,2%
20%	70,5%	70,9%	70,7%	85,9%	86,7%	86,3%	92,0%	93,0%	92,5%

Πίνακας 4-7: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

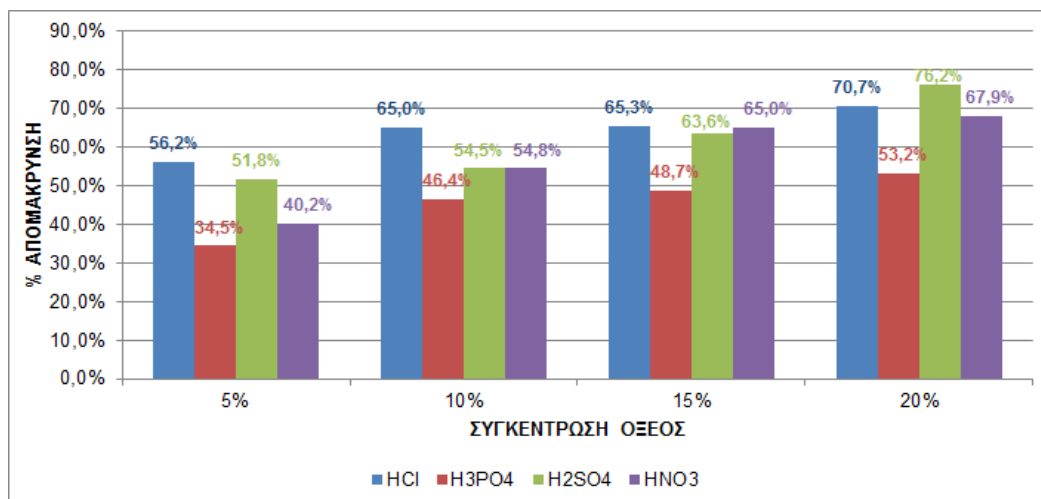
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	34,0%	35,0%	34,5%	48,5%	49,7%	49,1%	58,0%	59,0%	58,5%
10%	46,1%	46,7%	46,4%	51,1%	52,3%	51,7%	60,5%	61,7%	61,1%
15%	48,2%	49,2%	48,7%	52,5%	53,3%	52,9%	62,5%	64,1%	63,3%
20%	52,8%	53,6%	53,2%	59,9%	60,9%	60,4%	67,6%	69,2%	68,4%

Πίνακας 4-8: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

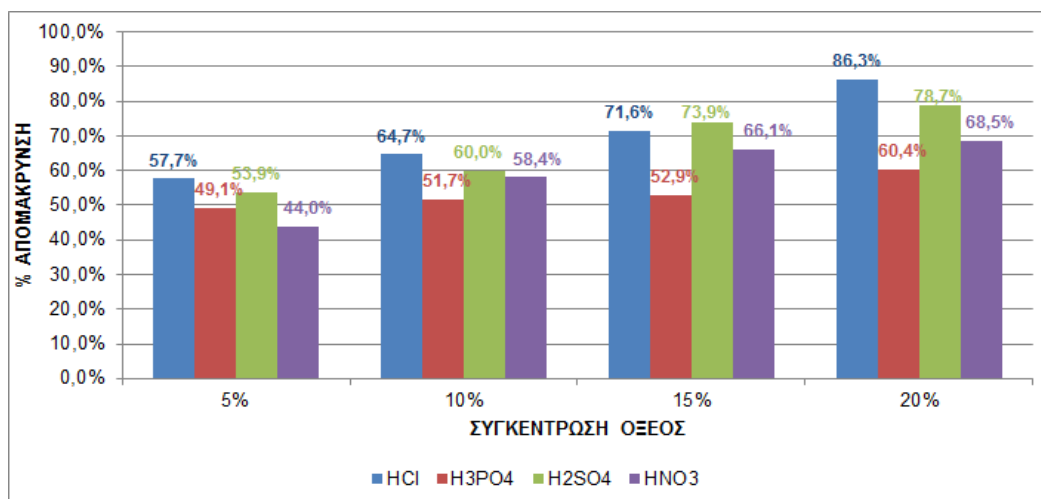
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	51,0%	52,6%	51,8%	52,5%	55,3%	53,9%	55,9%	57,1%	56,5%
10%	54,0%	55,0%	54,5%	59,0%	61,0%	60,0%	65,5%	66,7%	66,1%
15%	62,9%	64,3%	63,6%	73,1%	74,7%	73,9%	75,2%	77,0%	76,1%
20%	75,5%	76,9%	76,2%	78,1%	79,3%	78,7%	82,8%	83,4%	83,1%

Πίνακας 4-9: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

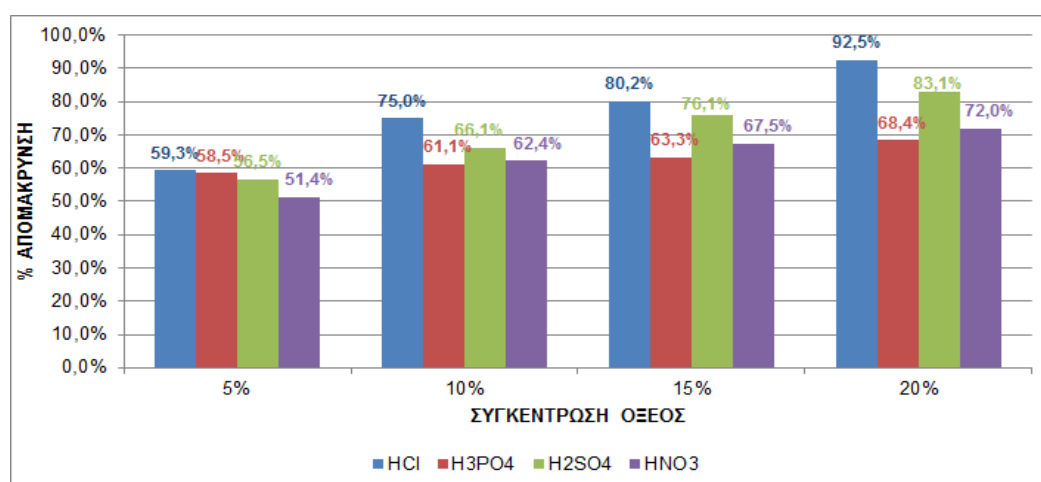
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	39,0%	41,4%	40,2%	43,0%	45,0%	44,0%	50,4%	52,4%	51,4%
10%	53,8%	55,8%	54,8%	57,1%	59,7%	58,4%	61,5%	63,3%	62,4%
15%	63,9%	66,1%	65,0%	65,5%	66,7%	66,1%	66,7%	68,3%	67,5%
20%	67,0%	68,8%	67,9%	67,6%	69,4%	68,5%	71,1%	72,9%	72,0%



Σχήμα 4-3: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15min., T=20°C -25°C



Σχήμα 4-4: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30min., T=20°C -25°C



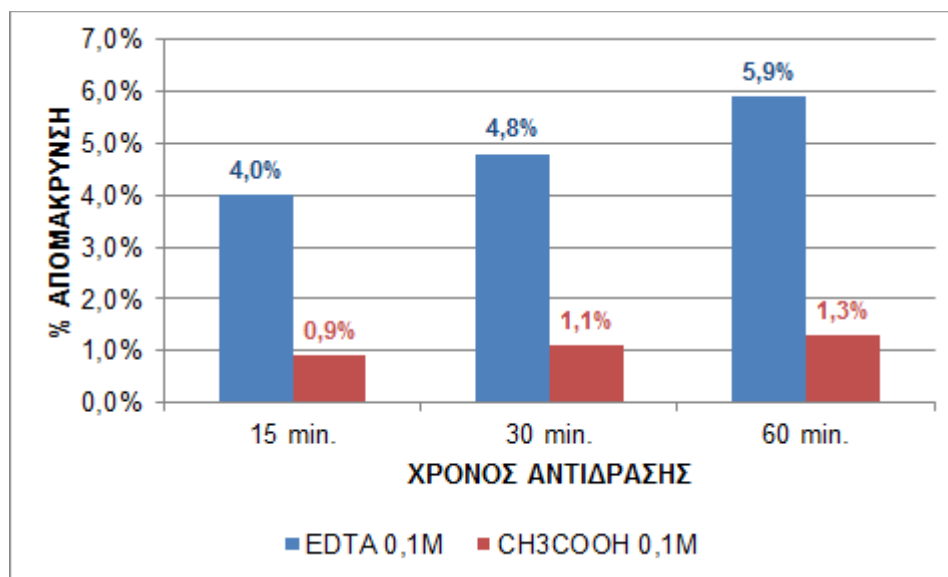
Σχήμα 4-5: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60min., T=20°C -25°C

Πίνακας 4-10: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	3,2%	4,8%	4,0%	4,0%	5,6%	4,8%	5,0%	6,8%	5,9%

Πίνακας 4-11: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	0,5%	1,3%	0,9%	0,8%	1,4%	1,1%	1,1%	1,5%	1,3%



Σχήμα 4-6: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος, σε θερμοκρασία 20°C-25°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 92,5%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60 min. (Μ.Ο. 68,4%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 83,1%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 72,0%).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) εμφανίζονται να είναι πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 5,9% και 1,3%, αντίστοιχα).

A2. Χαλκός (Cu)

Πίνακας 4-12: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	2,9%	3,9%	3,4%	3,5%	4,5%	4,0%	4,2%	5,2%	4,7%
10%	5,5%	6,5%	6,0%	6,8%	7,6%	7,2%	8,0%	9,0%	8,5%
15%	14,8%	16,0%	15,4%	16,5%	18,1%	17,3%	26,2%	27,8%	27,0%
20%	28,5%	29,9%	29,2%	30,1%	32,1%	31,1%	44,0%	45,8%	44,9%

Πίνακας 4-13: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

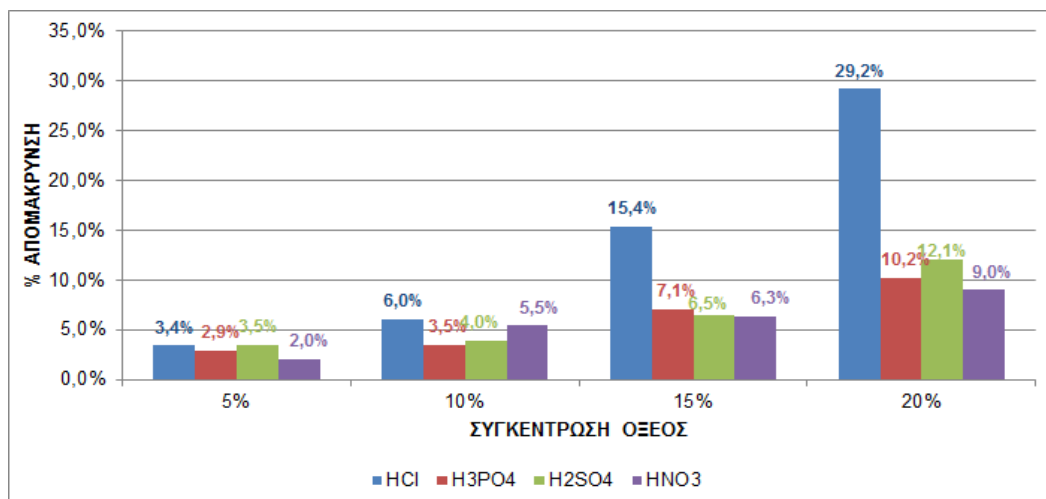
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	2,5%	3,3%	2,9%	2,8%	3,6%	3,2%	5,0%	5,8%	5,4%
10%	3,1%	3,9%	3,5%	3,7%	4,3%	4,0%	7,3%	8,1%	7,7%
15%	6,5%	7,7%	7,1%	8,0%	9,0%	8,5%	10,6%	11,8%	11,2%
20%	9,5%	10,9%	10,2%	11,9%	13,1%	12,5%	21,0%	22,0%	21,5%

Πίνακας 4-14: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

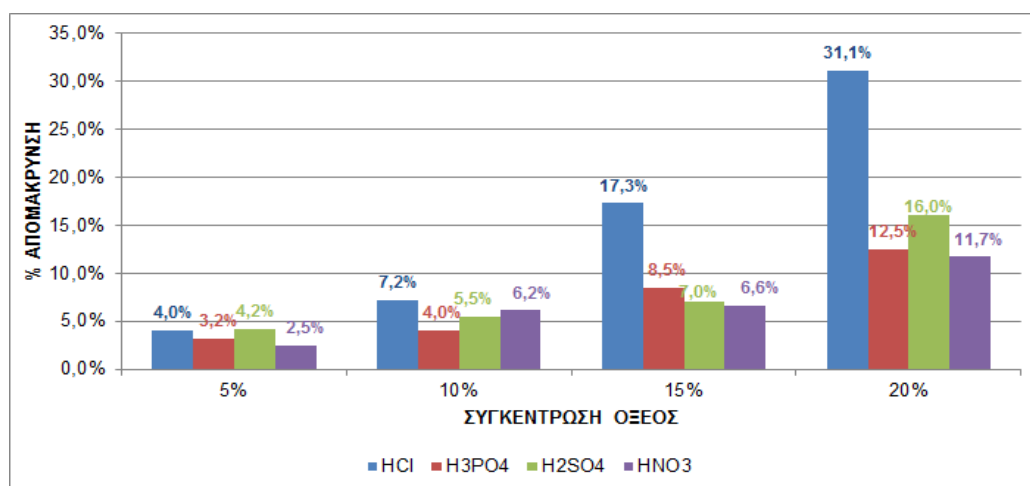
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	3,0%	4,0%	3,5%	3,8%	4,6%	4,2%	5,1%	5,9%	5,5%
10%	3,5%	4,4%	4,0%	5,0%	6,0%	5,5%	6,2%	7,4%	6,8%
15%	6,2%	6,8%	6,5%	6,6%	7,4%	7,0%	9,6%	11,0%	10,3%
20%	11,6%	12,6%	12,1%	15,1%	16,9%	16,0%	23,5%	24,9%	24,2%

Πίνακας 4-15: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

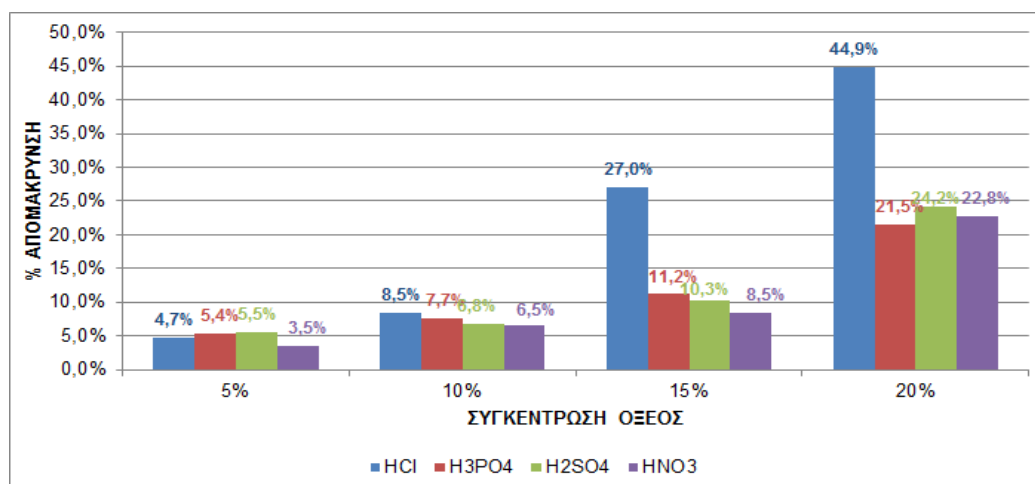
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	1,6%	2,4%	2,0%	2,1%	2,9%	2,5%	3,1%	3,9%	3,5%
10%	5,2%	5,8%	5,5%	5,8%	6,6%	6,2%	6,2%	6,8%	6,5%
15%	5,9%	6,7%	6,3%	6,3%	6,9%	6,6%	8,0%	9,0%	8,5%
20%	8,5%	9,5%	9,0%	11,2%	12,2%	11,7%	22,0%	23,6%	22,8%



Σχήμα 4-7: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-8: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



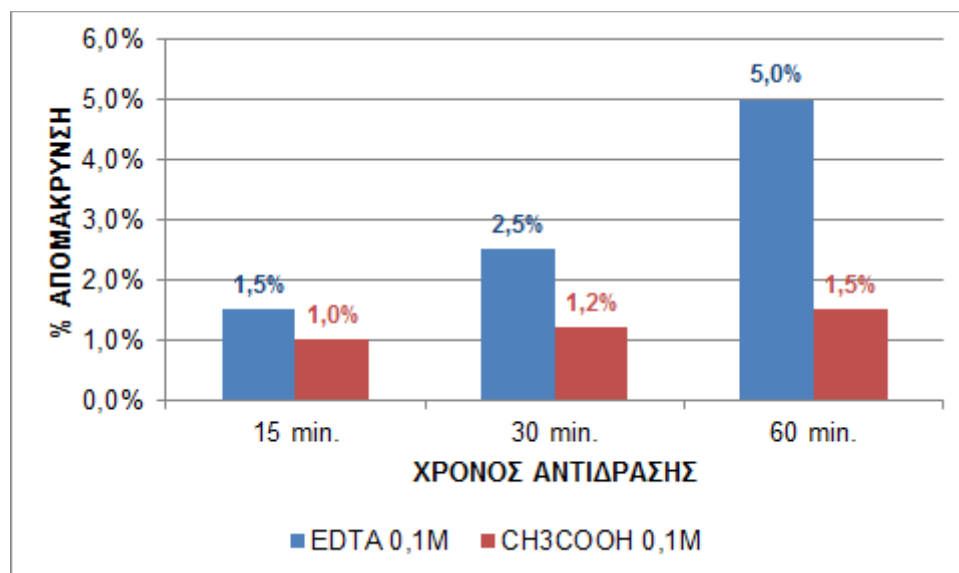
Σχήμα 4-9: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-16: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	1,1%	1,9%	1,5%	2,0%	3,0%	2,5%	4,2%	5,8%	5,0%

Πίνακας 4-17: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	0,7%	1,3%	1,0%	0,9%	1,5%	1,2%	1,3%	1,7%	1,5%



Σχήμα 4-10: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση χαλκού λόγω της επεξεργασίας της ιλύος, σε θερμοκρασία 20°C-25°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 44,9%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 21,5%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 24,2%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 22,8%).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) εμφανίζονται να είναι πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 5,0% και 1,5%, αντίστοιχα).

A3. Νικέλιο (Ni)

Πίνακας 4-18: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	59,7%	61,7%	60,7%	66,8%	68,8%	67,8%	70,5%	72,3%	71,4%
10%	64,6%	66,4%	65,5%	71,0%	73,4%	72,2%	81,5%	82,7%	82,1%
15%	74,1%	75,9%	75,0%	82,0%	84,6%	83,3%	88,1%	90,5%	89,3%
20%	79,8%	81,0%	80,4%	90,2%	93,0%	91,6%	94,0%	96,4%	95,2%

Πίνακας 4-19: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

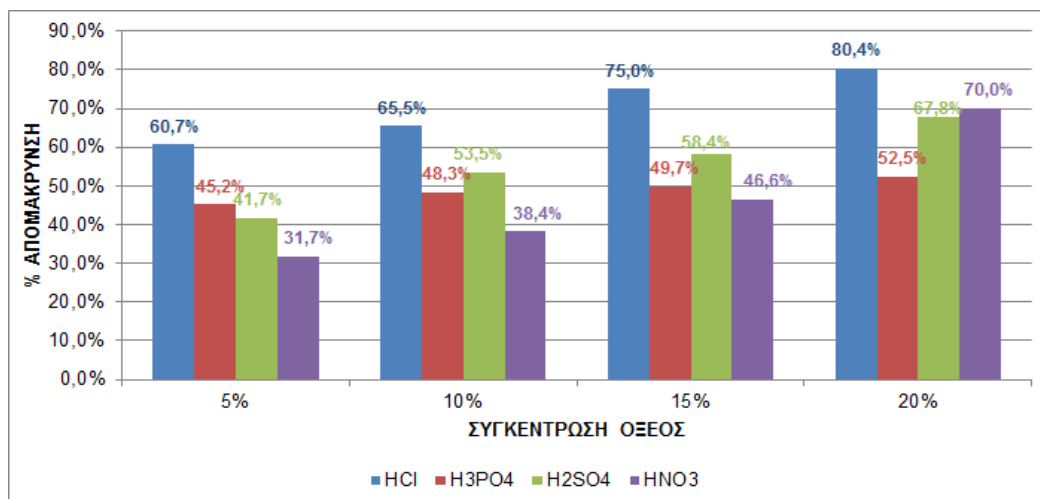
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	44,6%	45,8%	45,2%	44,9%	46,7%	45,8%	48,9%	50,3%	49,6%
10%	47,5%	49,1%	48,3%	48,8%	50,8%	49,8%	49,8%	51,2%	50,5%
15%	49,0%	50,4%	49,7%	49,1%	50,9%	50,0%	67,0%	69,0%	68,0%
20%	51,5%	53,5%	52,5%	73,0%	75,4%	74,2%	74,9%	76,7%	75,8%

Πίνακας 4-20: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

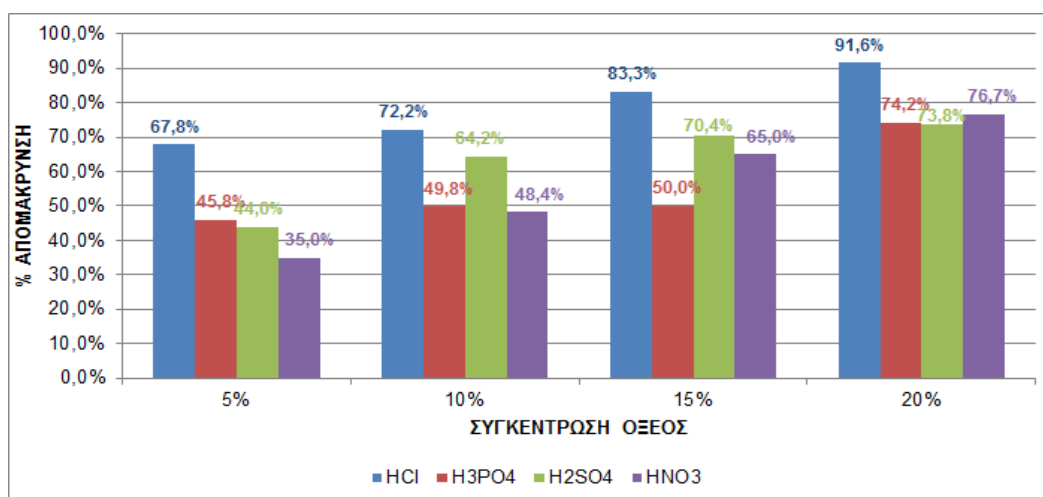
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	41,0%	42,4%	41,7%	43,0%	45,0%	44,0%	45,5%	47,3%	46,4%
10%	52,1%	54,9%	53,5%	63,1%	65,3%	64,2%	65,5%	67,9%	66,7%
15%	57,4%	59,4%	58,4%	69,4%	71,4%	70,4%	69,9%	73,1%	71,5%
20%	66,5%	69,1%	67,8%	72,9%	74,7%	73,8%	75,1%	77,3%	76,2%

Πίνακας 4-21: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

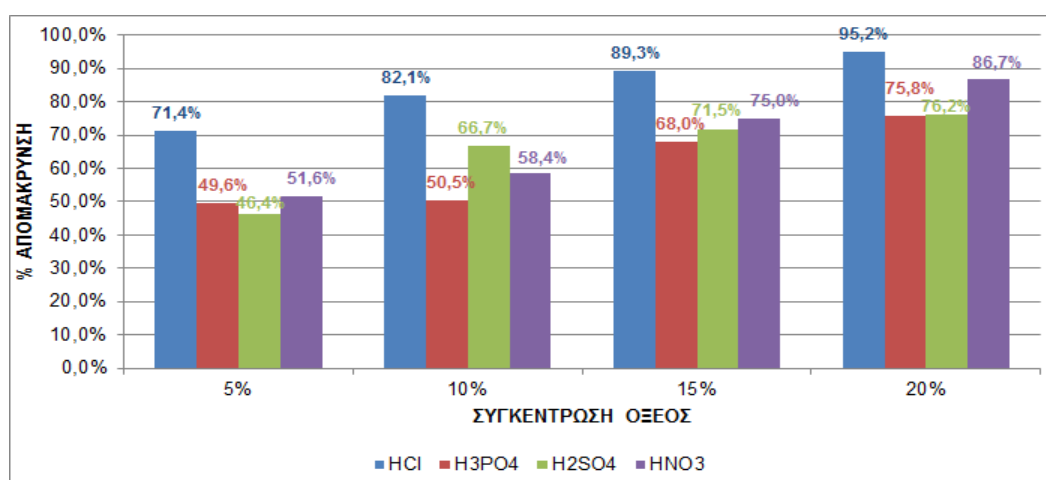
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	30,5%	32,9%	31,7%	34,1%	35,9%	35,0%	50,5%	52,7%	51,6%
10%	36,9%	39,9%	38,4%	47,2%	49,6%	48,4%	57,4%	59,4%	58,4%
15%	45,6%	47,6%	46,6%	64,0%	66,0%	65,0%	73,8%	76,2%	75,0%
20%	69,0%	71,0%	70,0%	75,5%	77,9%	76,7%	85,1%	88,3%	86,7%



Σχήμα 4-11: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-12: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



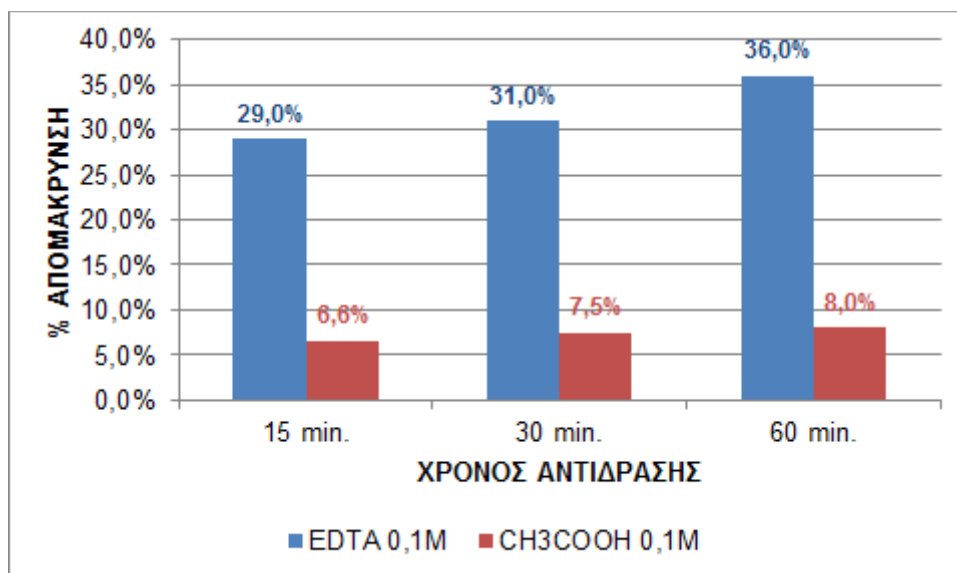
Σχήμα 4-13: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-22: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	28,0%	30,0%	29,0%	30,1%	31,9%	31,0%	35,0%	37,0%	36,0%

Πίνακας 4-23: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	6,1%	7,1%	6,6%	7,2%	7,8%	7,5%	7,0%	9,0%	8,0%



Σχήμα 4-14: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση νικελίου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος, σε θερμοκρασία 20°C-25°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 95,2%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 75,8%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 76,2%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 86,7%).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) εμφανίζονται να είναι χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 36,0% και 8,0%, αντίστοιχα).

A4. Μόλυβδος (Pb)

Πίνακας 4-24: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	16,2%	18,2%	17,2%	21,5%	23,3%	22,4%	20,0%	22,0%	21,0%
10%	42,0%	45,8%	43,9%	44,0%	46,6%	45,3%	43,6%	46,0%	44,8%
15%	43,1%	45,7%	44,4%	51,2%	54,4%	52,8%	53,5%	55,5%	54,5%
20%	44,9%	47,5%	46,2%	53,6%	55,6%	54,6%	58,5%	61,1%	59,8%

Πίνακας 4-25: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

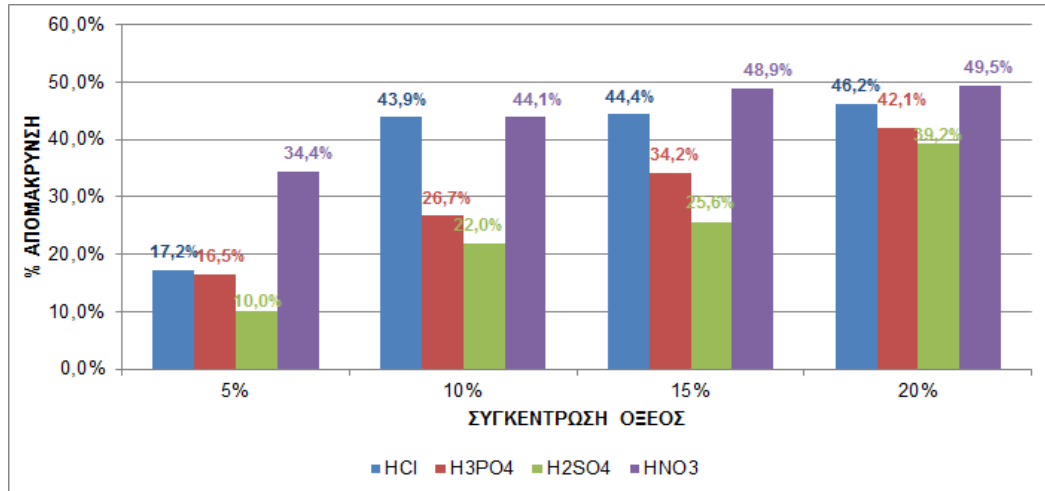
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	15,7%	17,3%	16,5%	16,5%	17,7%	17,1%	17,0%	19,0%	18,0%
10%	25,7%	27,7%	26,7%	26,2%	28,0%	27,1%	31,5%	33,7%	32,6%
15%	33,5%	34,9%	34,2%	34,6%	36,6%	35,6%	35,5%	37,5%	36,5%
20%	41,0%	43,2%	42,1%	44,2%	46,4%	45,3%	44,0%	46,0%	45,0%

Πίνακας 4-26: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

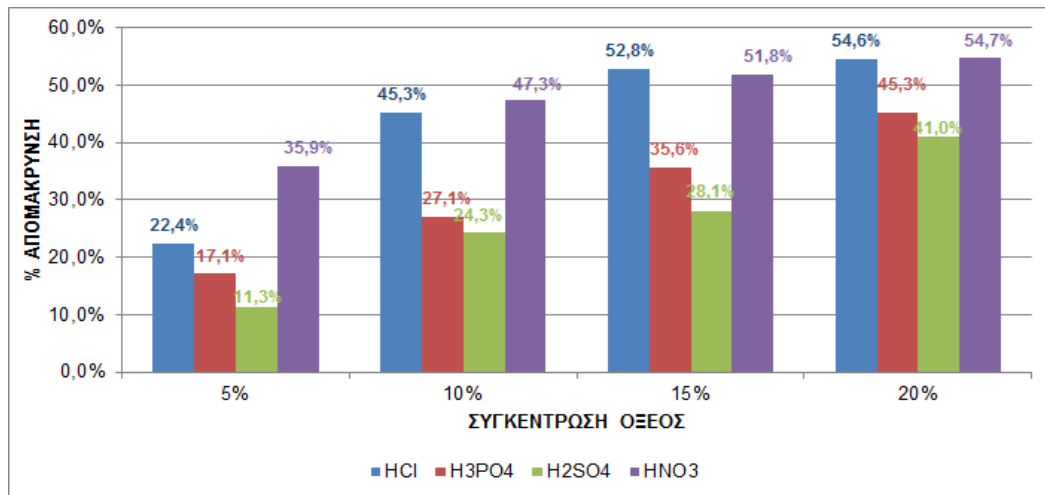
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	9,5%	10,5%	10,0%	10,6%	12,0%	11,3%	11,9%	13,1%	12,5%
10%	21,0%	23,0%	22,0%	23,5%	25,0%	24,3%	22,8%	24,8%	23,8%
15%	24,5%	26,7%	25,6%	27,1%	29,1%	28,1%	28,9%	31,1%	30,0%
20%	38,0%	40,4%	39,2%	40,0%	42,0%	41,0%	47,0%	49,0%	48,0%

Πίνακας 4-27: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

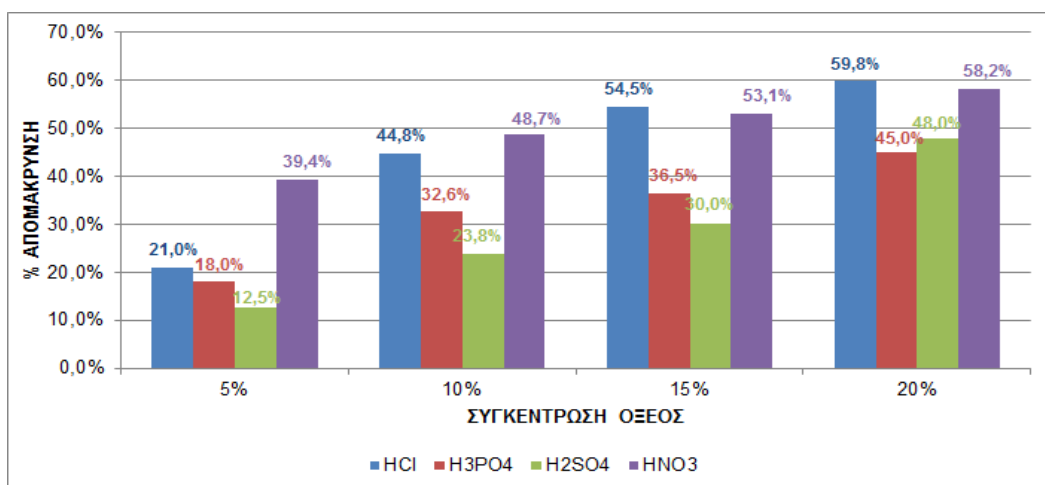
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	33,4%	35,4%	34,4%	35,0%	36,8%	35,9%	38,5%	40,3%	39,4%
10%	43,0%	45,2%	44,1%	46,5%	48,1%	47,3%	47,5%	49,9%	48,7%
15%	47,9%	49,9%	48,9%	50,8%	52,8%	51,8%	51,5%	54,7%	53,1%
20%	48,4%	50,6%	49,5%	53,5%	55,9%	54,7%	57,0%	59,4%	58,2%



Σχήμα 4-15: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-16: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



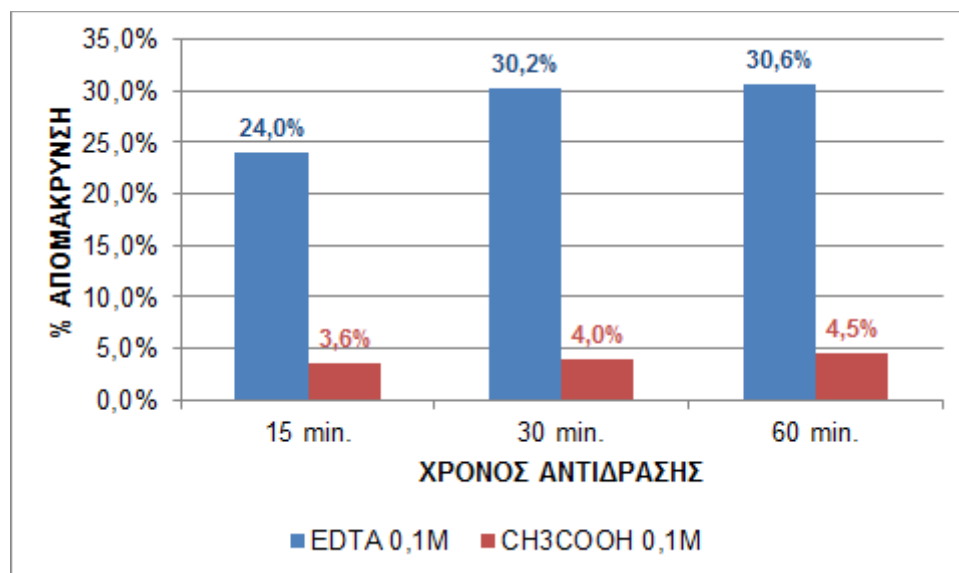
Σχήμα 4-17: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-28: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	23,0%	25,0%	24,0%	29,0%	31,4%	30,2%	29,6%	31,6%	30,6%

Πίνακας 4-29: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	3,0%	4,2%	3,6%	3,5%	4,5%	4,0%	4,1%	4,9%	4,5%



Σχήμα 4-18: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση μολύβδου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος, σε θερμοκρασία 20°C-25°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 59,8%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 45,0%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 48,0%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 58,2%).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 30,6% και 4,5%, αντίστοιχα).

A5. Ψευδάργυρος (Zn)

Πίνακας 4-30: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	55,5%	57,7%	56,6%	56,4%	58,4%	57,4%	57,5%	58,9%	58,2%
10%	59,7%	61,7%	60,7%	61,0%	63,2%	62,1%	62,8%	64,4%	63,6%
15%	60,1%	61,9%	61,0%	62,1%	64,1%	63,1%	63,0%	65,0%	64,0%
20%	60,4%	62,6%	61,5%	62,8%	63,8%	63,3%	64,0%	66,2%	65,1%

Πίνακας 4-31: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

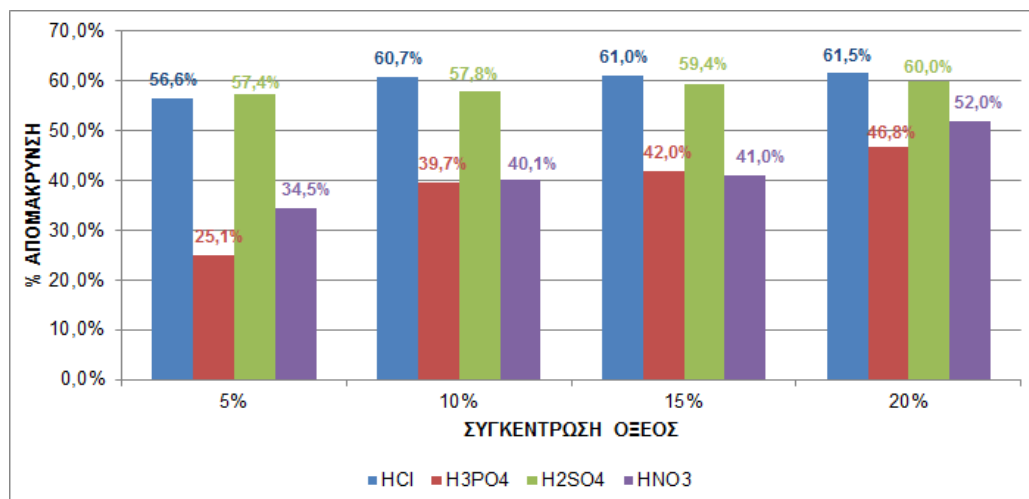
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	24,1%	26,1%	25,1%	29,9%	31,7%	30,8%	31,0%	33,0%	32,0%
10%	38,7%	40,7%	39,7%	41,8%	43,6%	42,7%	43,4%	45,2%	44,3%
15%	41,0%	43,0%	42,0%	43,0%	45,2%	44,1%	45,1%	47,3%	46,2%
20%	45,6%	48,0%	46,8%	49,0%	51,0%	50,0%	54,0%	56,0%	55,0%

Πίνακας 4-32: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

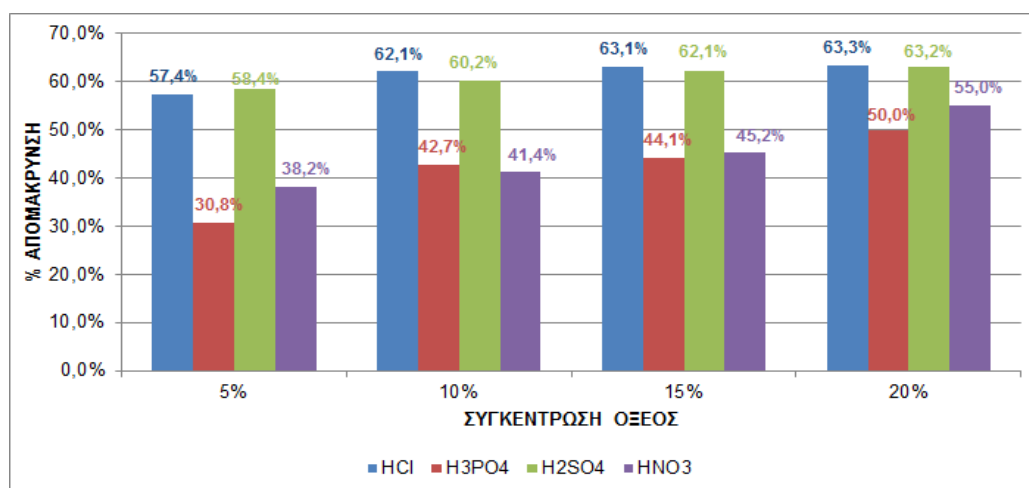
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	56,5%	58,3%	57,4%	57,4%	59,4%	58,4%	57,8%	60,0%	58,9%
10%	56,8%	58,8%	57,8%	59,1%	61,3%	60,2%	60,0%	62,2%	61,1%
15%	58,5%	60,3%	59,4%	61,1%	63,1%	62,1%	61,5%	63,5%	62,5%
20%	59,0%	61,0%	60,0%	62,2%	64,2%	63,2%	66,9%	68,9%	67,9%

Πίνακας 4-33: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

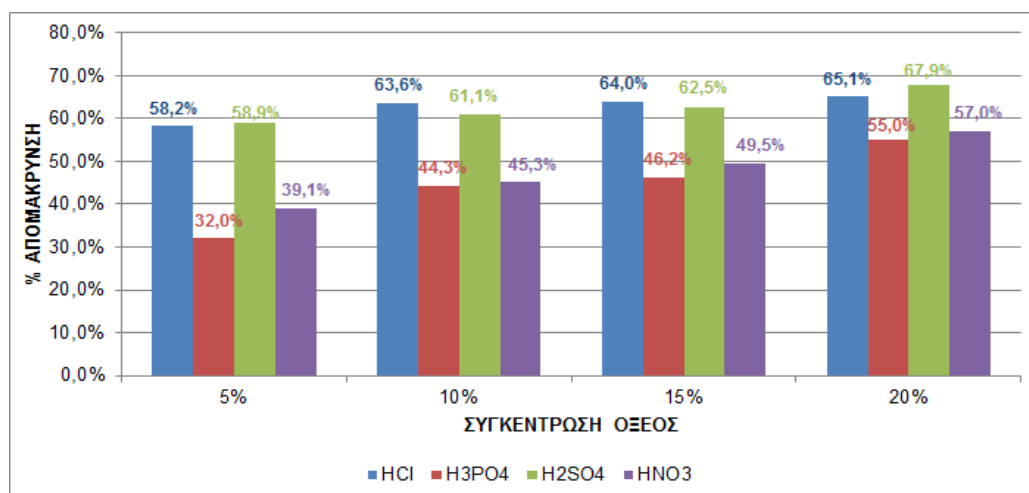
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	33,5%	35,5%	34,5%	37,5%	38,9%	38,2%	38,0%	40,2%	39,1%
10%	39,0%	41,2%	40,1%	40,5%	42,3%	41,4%	44,3%	46,3%	45,3%
15%	40,0%	42,0%	41,0%	44,4%	46,0%	45,2%	48,1%	50,9%	49,5%
20%	51,1%	52,9%	52,0%	54,0%	56,0%	55,0%	56,0%	58,0%	57,0%



Σχήμα 4-19: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-20: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$



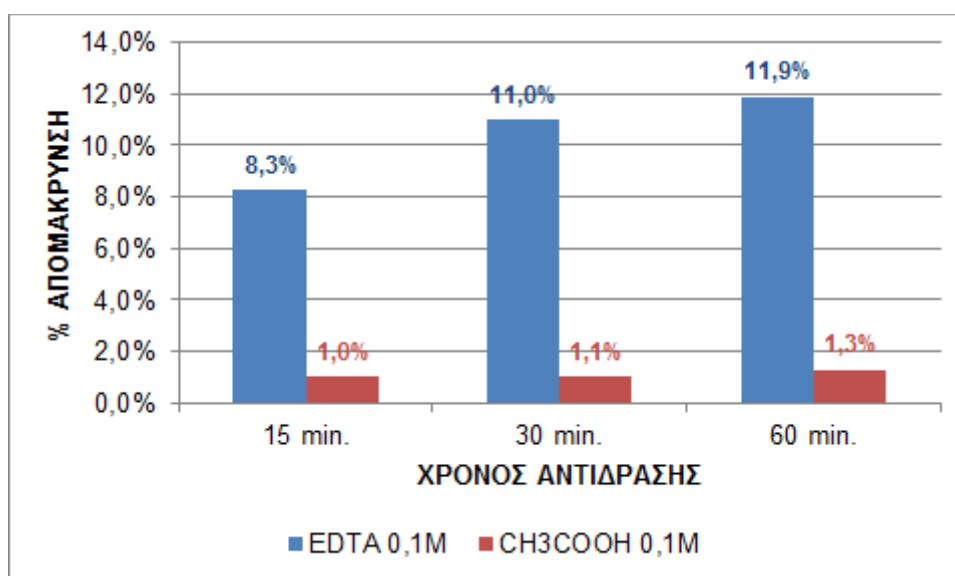
Σχήμα 4-21: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-34: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	7,8%	8,8%	8,3%	10,6%	11,4%	11,0%	11,2%	12,6%	11,9%

Πίνακας 4-35: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 20°C-25°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	0,8%	1,2%	1,0%	0,8%	1,3%	1,1%	1,1%	1,5%	1,3%



Σχήμα 4-22: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=20°C -25°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος, σε θερμοκρασία 20°C-25°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 65,1%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 55,0%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 67,9%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 57,0%).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 11,9% και 1,3%, αντίστοιχα).

B. Θερμοκρασιακή περιοχή 50°C-55°C

B1. Χρώμιο (Cr)

Πίνακας 4-36: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	55,8%	58,0%	56,9%	57,2%	59,2%	58,2%	64,2%	66,2%	65,2%
10%	75,1%	77,1%	76,1%	79,3%	81,5%	80,4%	83,7%	85,7%	84,7%
15%	85,6%	88,2%	86,9%	88,0%	90,4%	89,2%	90,1%	92,5%	91,3%
20%	92,4%	94,4%	93,4%	91,1%	93,1%	92,1%	95,0%	98,0%	96,5%

Πίνακας 4-37: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

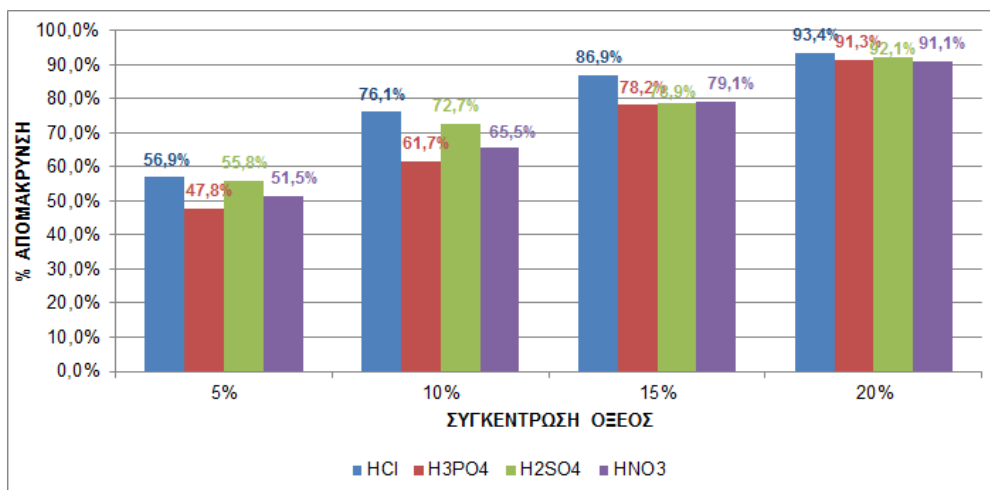
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	46,8%	48,8%	47,8%	51,1%	53,3%	52,2%	59,2%	61,2%	60,2%
10%	60,5%	62,9%	61,7%	62,9%	64,9%	63,9%	71,6%	73,6%	72,6%
15%	77,0%	79,4%	78,2%	83,5%	85,9%	84,7%	86,0%	87,8%	86,9%
20%	90,0%	92,6%	91,3%	89,1%	91,3%	90,2%	93,9%	95,7%	94,8%

Πίνακας 4-38: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

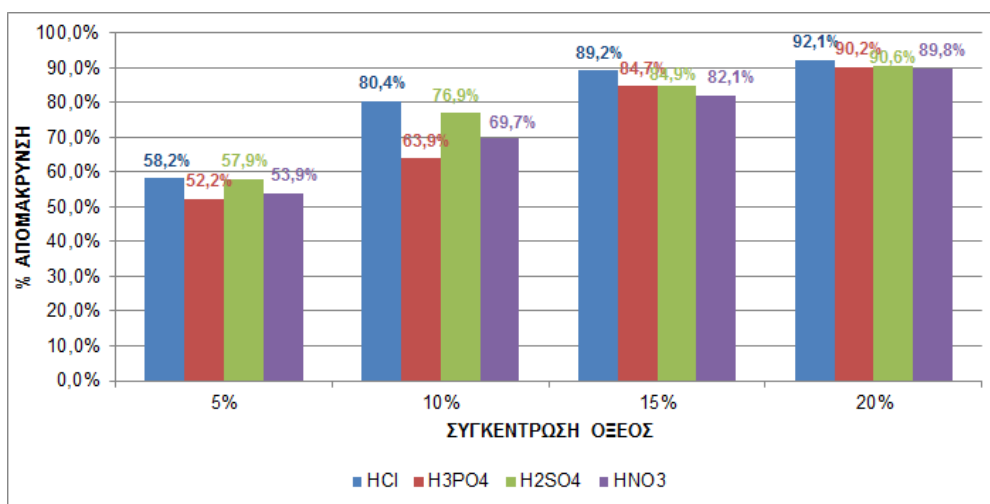
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	54,8%	56,8%	55,8%	56,8%	59,0%	57,9%	63,8%	65,8%	64,8%
10%	71,5%	73,9%	72,7%	76,0%	77,8%	76,9%	82,9%	84,5%	83,7%
15%	77,9%	79,9%	78,9%	84,0%	85,8%	84,9%	89,5%	91,1%	90,3%
20%	91,1%	93,1%	92,1%	89,6%	91,6%	90,6%	95,2%	97,2%	96,2%

Πίνακας 4-39: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

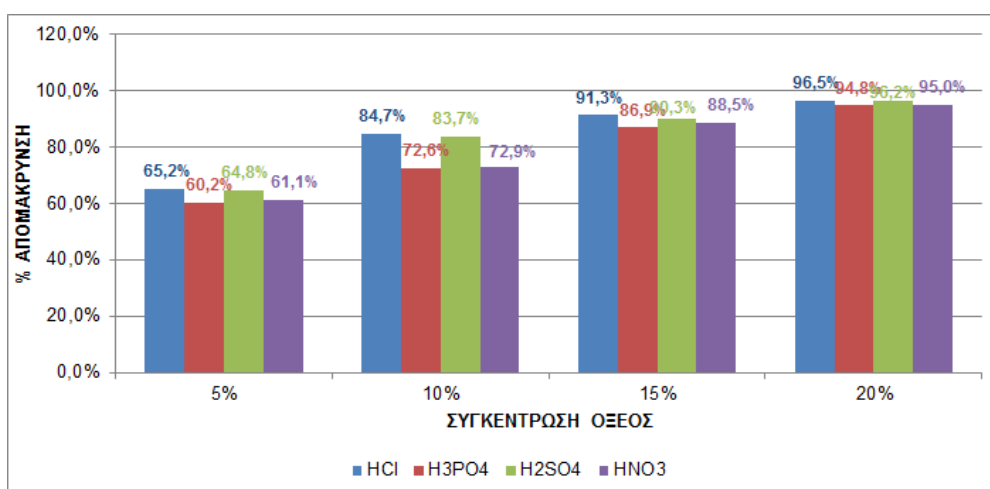
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	50,5%	52,5%	51,5%	52,9%	54,9%	53,9%	60,2%	62,0%	61,1%
10%	64,8%	66,2%	65,5%	68,6%	70,8%	69,7%	71,9%	73,9%	72,9%
15%	78,0%	80,2%	79,1%	81,0%	83,2%	82,1%	87,2%	89,8%	88,5%
20%	90,1%	92,1%	91,1%	89,0%	90,6%	89,8%	94,0%	96,0%	95,0%



Σχήμα 4-23: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-24: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



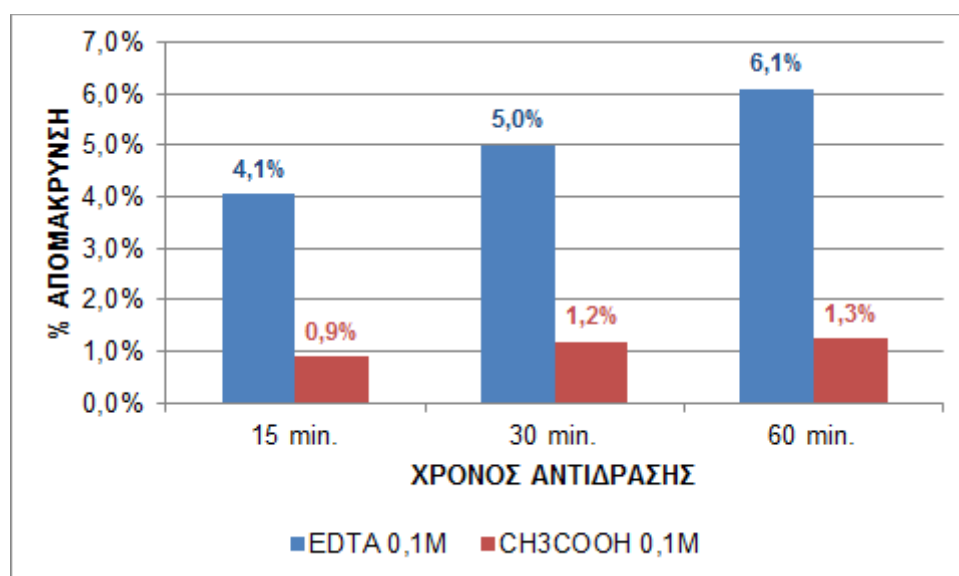
Σχήμα 4-25: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-40: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	3,8%	4,3%	4,1%	4,5%	5,5%	5,0%	5,7%	6,5%	6,1%

Πίνακας 4-41: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	0,7%	1,1%	0,9%	0,9%	1,5%	1,2%	1,0%	1,5%	1,3%



Σχήμα 4-26: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του χρωμίου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 50°C-55°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 96,5%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 94,8%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 96,2%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 95,0%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 6,1% και 1,3%, αντίστοιχα).

B2. Χαλκός (Cu)

Πίνακας 4-42: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	2,5%	3,5%	3,0%	3,6%	4,4%	4,0%	4,2%	5,0%	4,6%
10%	5,1%	5,9%	5,5%	6,0%	7,0%	6,5%	8,2%	9,6%	8,9%
15%	14,8%	15,8%	15,3%	24,9%	26,1%	25,5%	27,5%	29,5%	28,5%
20%	47,2%	49,0%	48,1%	52,4%	53,8%	53,1%	55,4%	57,2%	56,3%

Πίνακας 4-43: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

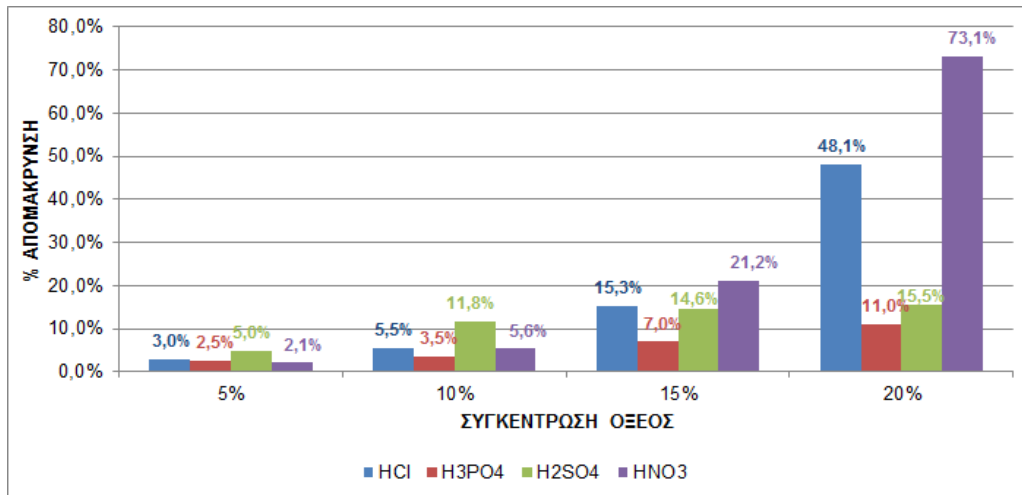
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	2,1%	2,9%	2,5%	3,0%	3,6%	3,3%	5,1%	5,9%	5,5%
10%	3,0%	4,0%	3,5%	3,2%	4,0%	3,6%	6,0%	7,0%	6,5%
15%	6,2%	7,8%	7,0%	7,6%	8,8%	8,2%	11,1%	11,9%	11,5%
20%	10,3%	11,7%	11,0%	12,1%	13,3%	12,7%	21,0%	23,0%	22,0%

Πίνακας 4-44: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

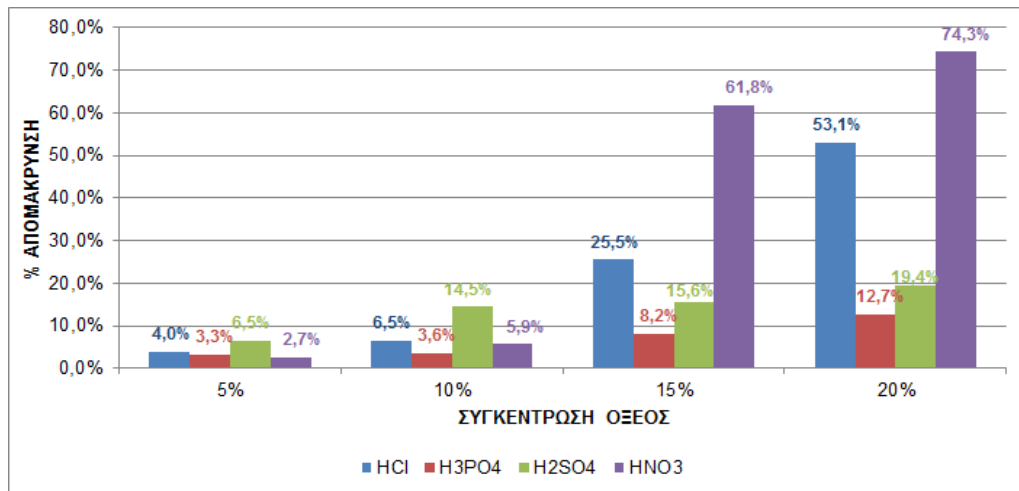
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	4,7%	5,3%	5,0%	6,0%	7,0%	6,5%	6,7%	7,5%	7,1%
10%	11,2%	12,4%	11,8%	14,0%	15,0%	14,5%	15,8%	16,4%	16,1%
15%	14,0%	15,2%	14,6%	15,1%	16,1%	15,6%	18,0%	19,4%	18,7%
20%	15,0%	16,0%	15,5%	18,9%	19,9%	19,4%	24,6%	26,6%	25,6%

Πίνακας 4-45: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

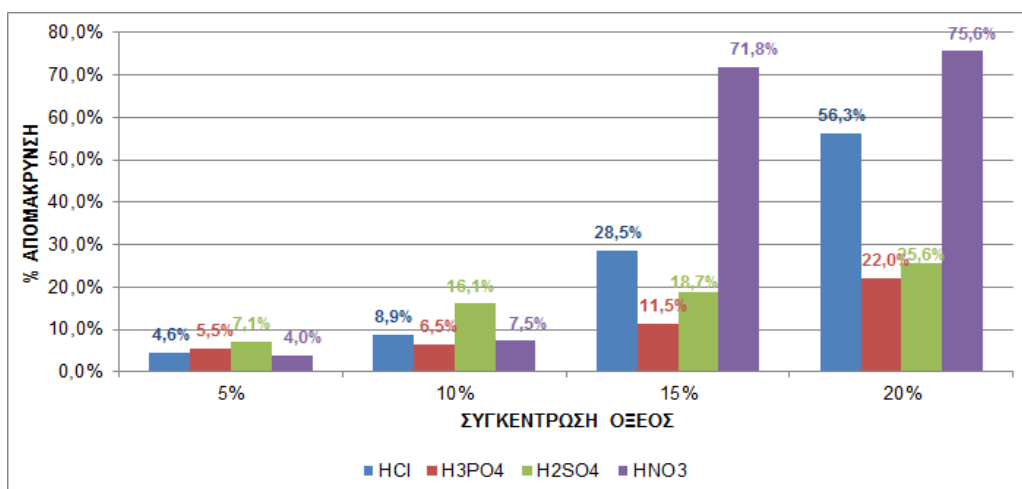
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	1,8%	2,4%	2,1%	2,5%	2,9%	2,7%	3,6%	4,4%	4,0%
10%	5,1%	6,0%	5,6%	5,5%	6,3%	5,9%	7,1%	7,9%	7,5%
15%	20,5%	21,9%	21,2%	60,7%	62,9%	61,8%	70,5%	73,0%	71,8%
20%	72,1%	74,1%	73,1%	73,3%	75,3%	74,3%	74,5%	76,7%	75,6%



Σχήμα 4-27: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-28: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



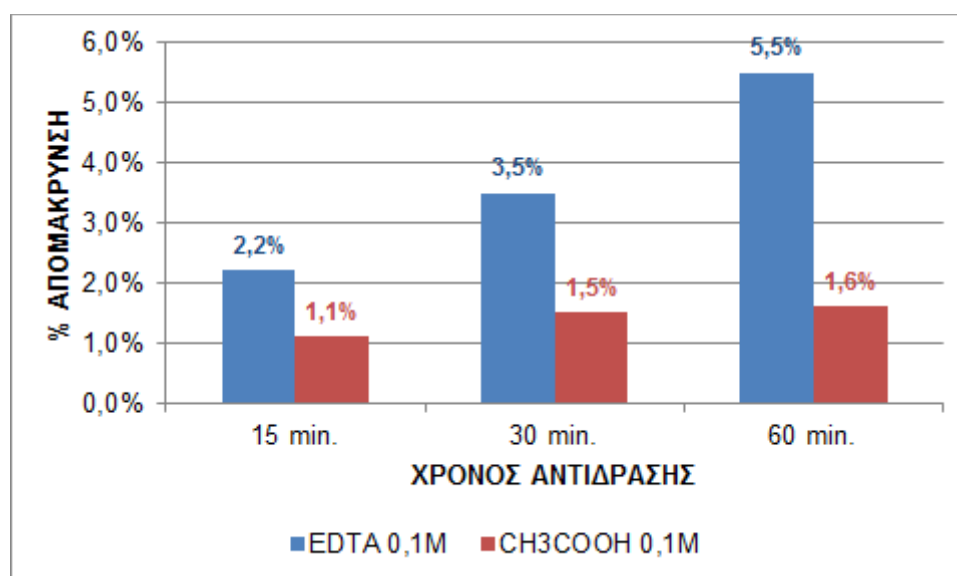
Σχήμα 4-29: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-46: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	2,0%	2,4%	2,2%	3,1%	3,9%	3,5%	5,0%	6,0%	5,5%

Πίνακας 4-47: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	0,9%	1,3%	1,1%	1,2%	1,8%	1,5%	1,3%	1,9%	1,6%



Σχήμα 4-30: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του χαλκού λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 50°C-55°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 56,3%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 22,0%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 25,6%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 75,6%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 5,5% και 1,6%, αντίστοιχα).

B3. Νικέλιο (Ni)

Πίνακας 4-48: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	61,1%	63,1%	62,1%	67,5%	68,9%	68,2%	70,4%	72,6%	71,5%
10%	65,6%	67,8%	66,7%	74,0%	76,0%	75,0%	81,2%	83,2%	82,2%
15%	75,2%	77,0%	76,1%	82,5%	84,3%	83,4%	88,2%	90,8%	89,5%
20%	80,5%	82,5%	81,5%	89,0%	90,8%	89,9%	94,9%	97,3%	96,1%

Πίνακας 4-49: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

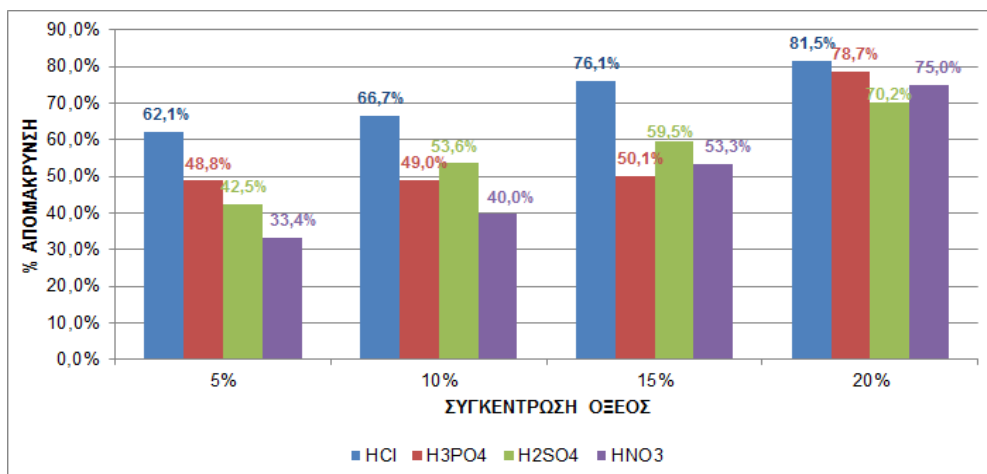
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	47,7%	49,9%	48,8%	56,5%	58,5%	57,5%	56,6%	58,6%	57,6%
10%	48,0%	50,0%	49,0%	56,8%	58,8%	57,8%	57,3%	58,9%	58,1%
15%	49,1%	51,1%	50,1%	61,7%	63,3%	62,5%	68,0%	69,8%	68,9%
20%	77,5%	79,9%	78,7%	79,2%	81,0%	80,1%	80,1%	82,1%	81,1%

Πίνακας 4-50: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

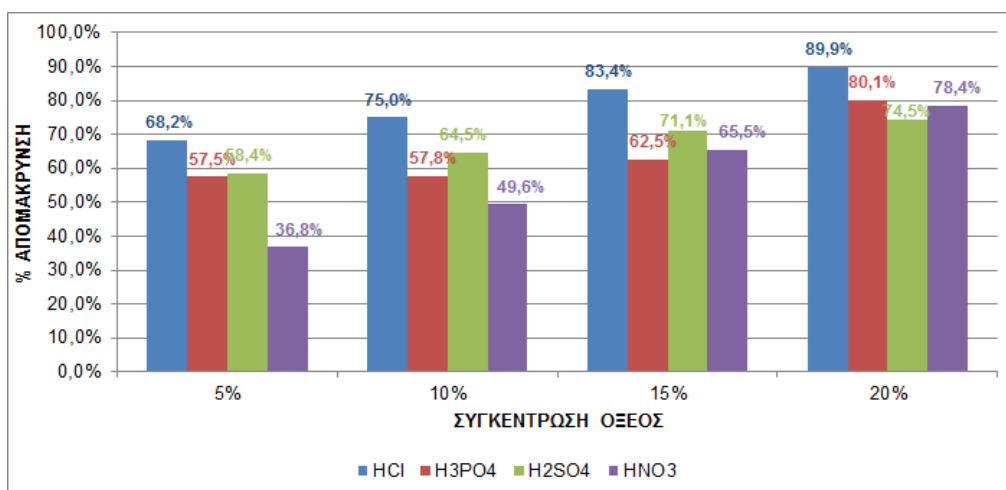
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	41,5%	43,5%	42,5%	57,4%	59,4%	58,4%	58,3%	60,3%	59,3%
10%	52,5%	54,7%	53,6%	63,8%	65,2%	64,5%	64,5%	66,7%	65,6%
15%	58,6%	60,4%	59,5%	70,0%	72,2%	71,1%	74,0%	76,2%	75,1%
20%	69,2%	71,2%	70,2%	73,3%	75,7%	74,5%	77,0%	79,2%	78,1%

Πίνακας 4-51: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

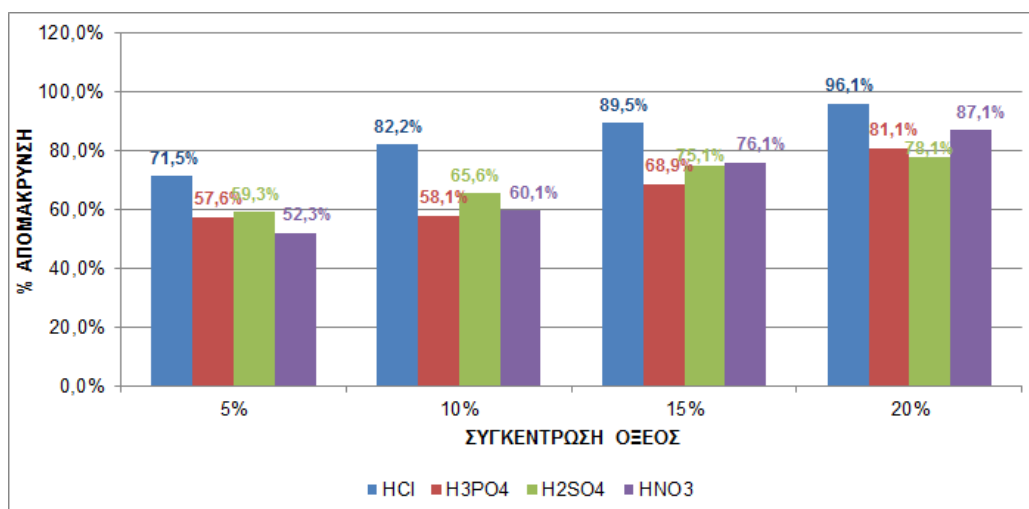
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	32,5%	34,3%	33,4%	35,8%	37,8%	36,8%	51,3%	53,3%	52,3%
10%	39,0%	41,0%	40,0%	48,8%	50,4%	49,6%	59,5%	60,7%	60,1%
15%	52,1%	54,5%	53,3%	64,5%	66,5%	65,5%	75,3%	76,9%	76,1%
20%	73,7%	76,3%	75,0%	77,0%	79,8%	78,4%	86,1%	88,1%	87,1%



Σχήμα 4-31: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-32: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



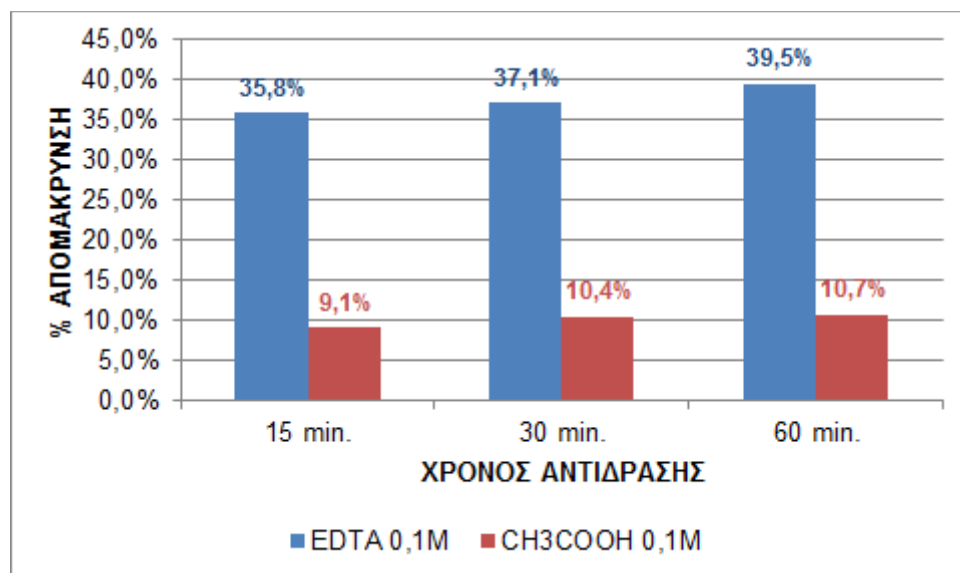
Σχήμα 4-33: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-52: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	34,8%	36,8%	35,8%	36,6%	37,6%	37,1%	38,4%	40,6%	39,5%

Πίνακας 4-53: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	8,7%	9,5%	9,1%	10,0%	10,8%	10,4%	10,3%	11,1%	10,7%



Σχήμα 4-34: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του νικελίου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 50°C-55°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 96,1%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 81,1%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 78,1%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 87,1%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 39,5% και 10,7%, αντίστοιχα).

B4. Μόλυβδος (Pb)

Πίνακας 4-54: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	30,0%	32,0%	31,0%	31,1%	33,1%	32,1%	35,9%	37,9%	36,9%
10%	44,7%	46,5%	45,6%	48,5%	50,1%	49,3%	47,2%	49,8%	48,5%
15%	46,1%	48,1%	47,1%	53,6%	55,4%	54,5%	57,0%	59,2%	58,1%
20%	48,0%	50,2%	49,1%	54,0%	56,2%	55,1%	60,0%	62,4%	61,2%

Πίνακας 4-55: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

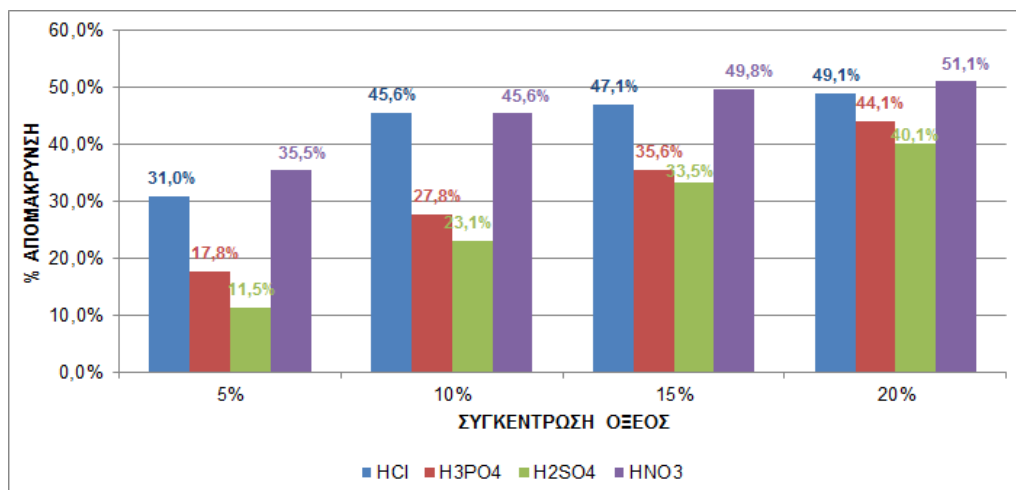
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	17,0%	18,6%	17,8%	17,5%	18,9%	18,2%	18,0%	20,0%	19,0%
10%	27,1%	28,5%	27,8%	27,3%	29,3%	28,3%	34,6%	36,4%	35,5%
15%	35,0%	36,2%	35,6%	37,4%	39,6%	38,5%	38,8%	40,8%	39,8%
20%	43,0%	45,2%	44,1%	44,9%	46,9%	45,9%	45,1%	47,7%	46,4%

Πίνακας 4-56: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

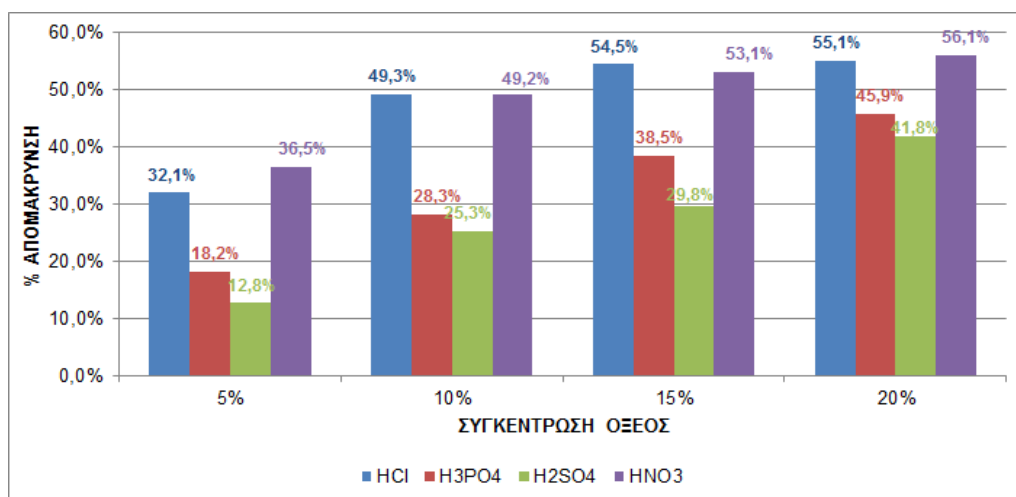
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	10,8%	12,2%	11,5%	12,0%	13,6%	12,8%	13,8%	15,2%	14,5%
10%	22,5%	23,7%	23,1%	24,0%	26,6%	25,3%	24,7%	26,7%	25,7%
15%	37,5%	29,5%	33,5%	28,2%	31,4%	29,8%	29,2%	31,8%	30,5%
20%	39,0%	41,2%	40,1%	40,5%	43,1%	41,8%	47,0%	49,2%	48,1%

Πίνακας 4-57: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

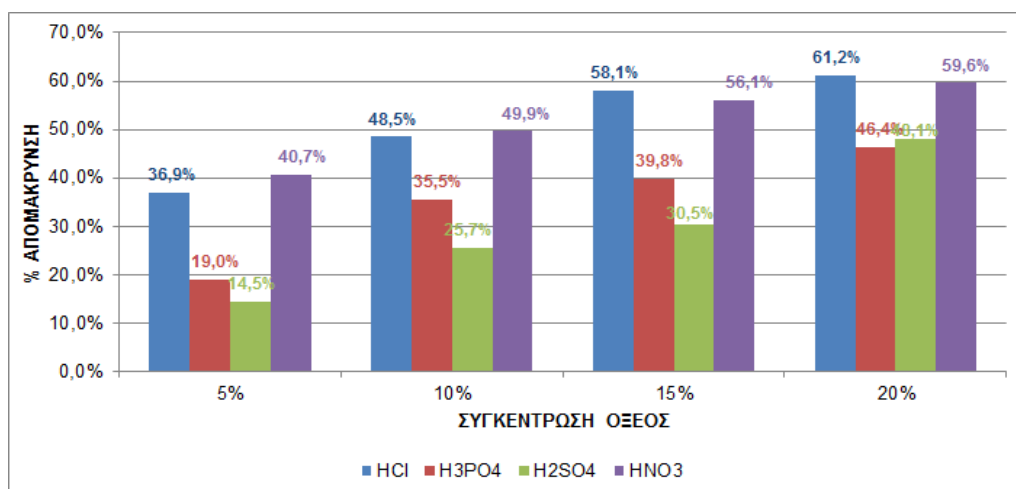
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	34,5%	36,5%	35,5%	35,2%	37,8%	36,5%	39,7%	41,7%	40,7%
10%	44,5%	46,7%	45,6%	48,0%	50,4%	49,2%	49,0%	50,8%	49,9%
15%	48,8%	50,8%	49,8%	52,1%	54,1%	53,1%	55,0%	57,2%	56,1%
20%	50,0%	52,2%	51,1%	54,9%	57,3%	56,1%	58,1%	61,1%	59,6%



Σχήμα 4-35: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=50°C-55°C



Σχήμα 4-36: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=50°C-55°C



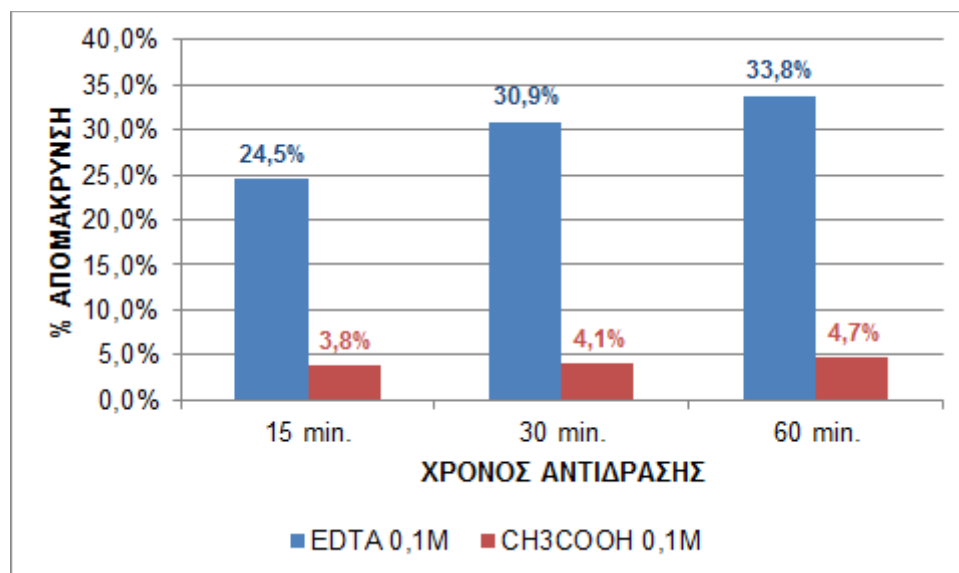
Σχήμα 4-37: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=50°C-55°C

Πίνακας 4-58: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	23,5%	25,5%	24,5%	29,8%	32,0%	30,9%	32,8%	34,8%	33,8%

Πίνακας 4-59: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	3,2%	4,4%	3,8%	3,7%	4,5%	4,1%	4,3%	5,0%	4,7%



Σχήμα 4-38: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του μολύβδου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 50°C-55°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 61,2%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 46,4%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 48,1%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 59,6%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 33,8% και 4,7%, αντίστοιχα).

B5. Ψευδάργυρος (Zn)

Πίνακας 4-60: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	60,5%	62,7%	61,6%	64,6%	66,6%	65,6%	67,5%	69,1%	68,3%
10%	66,0%	67,4%	66,7%	68,8%	71,2%	70,0%	73,2%	75,2%	74,2%
15%	71,0%	74,0%	72,5%	72,5%	74,5%	73,5%	77,5%	79,3%	78,4%
20%	72,9%	75,5%	74,2%	74,1%	75,9%	75,0%	78,0%	80,8%	79,4%

Πίνακας 4-61: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

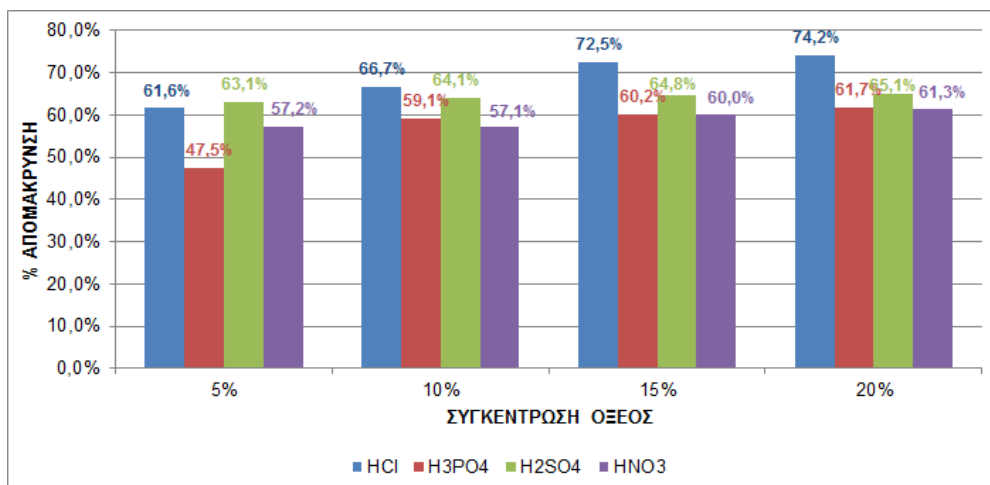
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	46,5%	48,5%	47,5%	47,3%	49,3%	48,3%	50,8%	52,4%	51,6%
10%	58,0%	60,2%	59,1%	59,2%	61,0%	60,1%	60,7%	62,7%	61,7%
15%	59,5%	60,9%	60,2%	61,1%	63,9%	62,5%	62,4%	64,2%	63,3%
20%	60,7%	62,7%	61,7%	62,2%	64,6%	63,4%	64,5%	67,3%	65,9%

Πίνακας 4-62: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

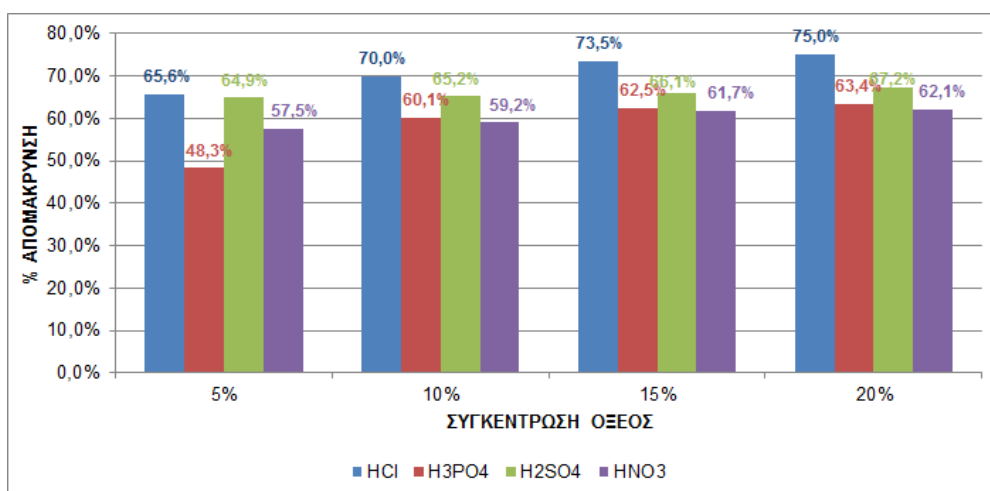
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	62,1%	64,1%	63,1%	63,9%	65,9%	64,9%	65,0%	67,0%	66,0%
10%	63,5%	64,7%	64,1%	64,1%	66,3%	65,2%	65,2%	67,8%	66,5%
15%	64,0%	65,6%	64,8%	65,0%	67,2%	66,1%	66,0%	68,2%	67,1%
20%	64,0%	66,2%	65,1%	65,9%	68,4%	67,2%	67,5%	70,3%	68,9%

Πίνακας 4-63: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

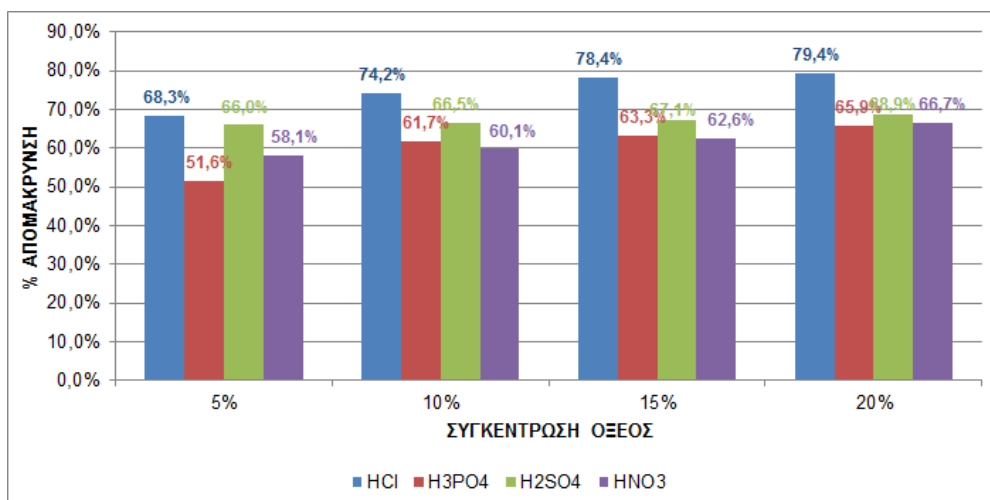
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	55,7%	58,7%	57,2%	56,5%	58,5%	57,5%	57,4%	58,7%	58,1%
10%	55,5%	58,7%	57,1%	58,1%	60,3%	59,2%	59,0%	61,2%	60,1%
15%	58,9%	61,1%	60,0%	60,5%	62,9%	61,7%	61,6%	63,6%	62,6%
20%	60,0%	62,6%	61,3%	61,0%	63,2%	62,1%	65,2%	68,2%	66,7%



Σχήμα 4-39: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-40: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$



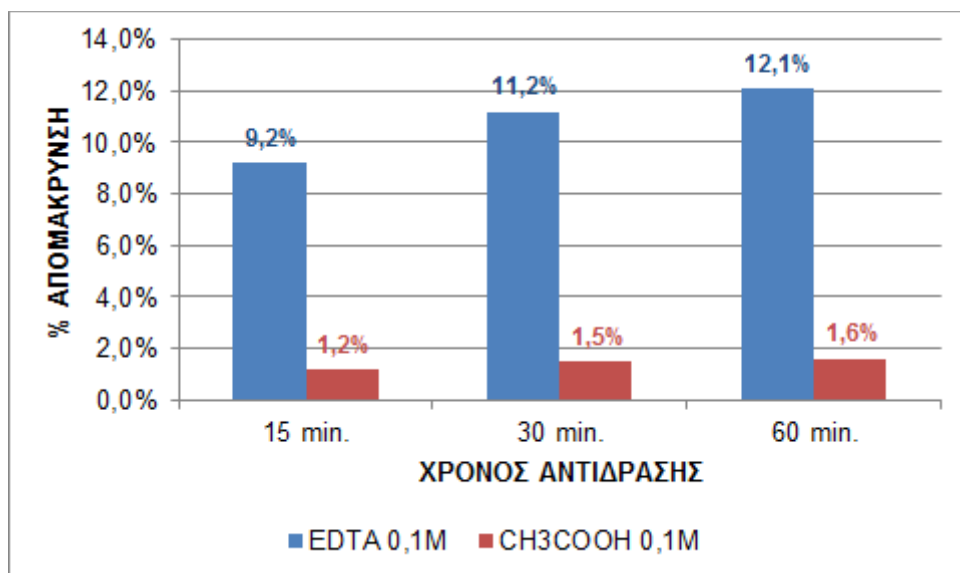
Σχήμα 4-41: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-64: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	8,9%	9,5%	9,2%	10,8%	11,6%	11,2%	11,5%	12,7%	12,1%

Πίνακας 4-65: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 50°C-55°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	0,9%	1,5%	1,2%	1,1%	1,9%	1,5%	1,2%	2,0%	1,6%



Σχήμα 4-42: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=50°C-55°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του ψευδαργύρου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 50°C-55°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 78,9%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 65,9%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 68,9%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 66,7%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 12,1% και 1,6%, αντίστοιχα).

Γ. Θερμοκρασιακή περιοχή 80°C-85°C

Γ1. Χρώμιο (Cr)

Πίνακας 4-66: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	56,5%	58,5%	57,5%	57,5%	59,5%	58,5%	64,4%	66,4%	65,4%
10%	76,1%	79,1%	77,6%	80,0%	82,2%	81,1%	83,9%	86,1%	85,0%
15%	86,2%	88,0%	87,1%	88,1%	91,1%	89,6%	90,0%	93,0%	91,5%
20%	92,9%	95,1%	94,0%	93,5%	95,5%	94,5%	96,0%	98,0%	97,0%

Πίνακας 4-67: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

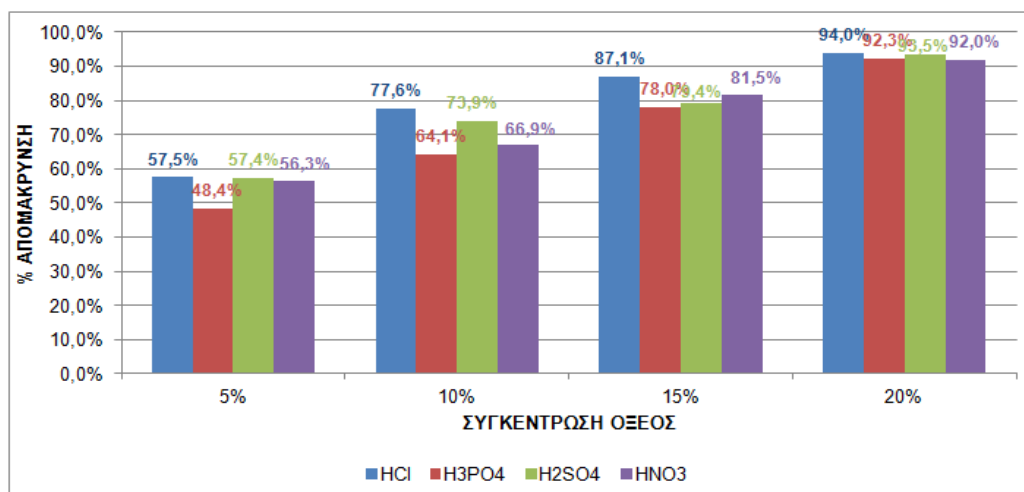
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	47,4%	49,4%	48,4%	47,4%	49,4%	48,4%	60,5%	62,7%	61,6%
10%	63,1%	65,1%	64,1%	63,1%	65,1%	64,1%	74,0%	76,4%	75,2%
15%	76,8%	79,2%	78,0%	76,8%	79,2%	78,0%	89,2%	91,2%	90,2%
20%	91,3%	93,3%	92,3%	91,3%	93,3%	92,3%	94,0%	96,4%	95,2%

Πίνακας 4-68: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

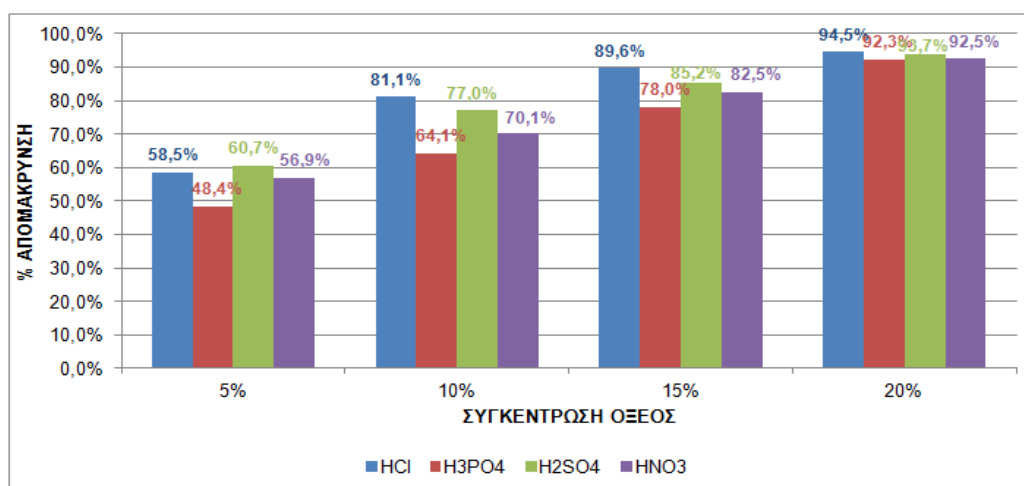
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	55,9%	58,9%	57,4%	59,7%	61,7%	60,7%	64,6%	66,6%	65,6%
10%	73,0%	74,8%	73,9%	76,1%	77,9%	77,0%	84,6%	86,6%	85,6%
15%	78,2%	80,6%	79,4%	84,2%	86,2%	85,2%	90,5%	92,1%	91,3%
20%	92,0%	95,0%	93,5%	92,6%	94,8%	93,7%	96,4%	98,6%	97,5%

Πίνακας 4-69: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

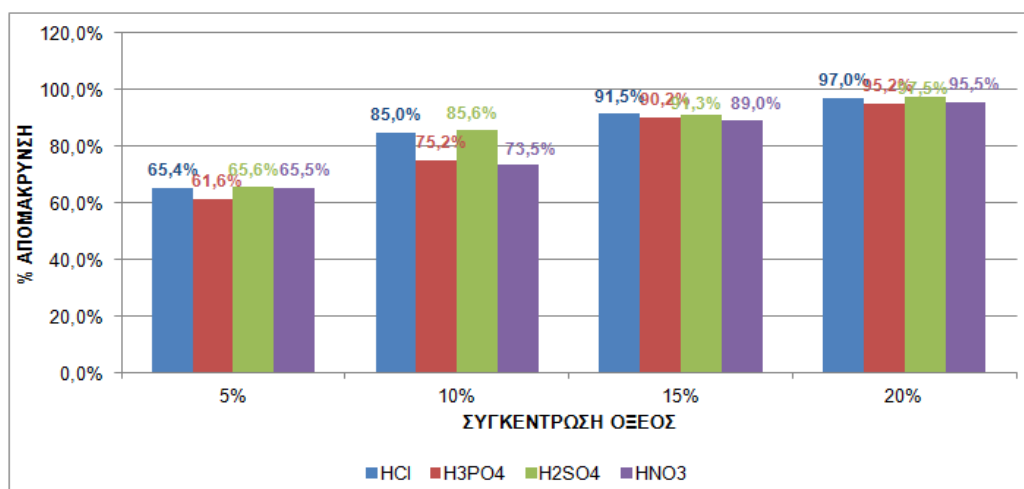
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	55,3%	57,3%	56,3%	55,9%	57,9%	56,9%	64,5%	66,5%	65,5%
10%	66,0%	67,8%	66,9%	69,3%	70,9%	70,1%	72,5%	74,5%	73,5%
15%	80,2%	82,8%	81,5%	81,5%	83,5%	82,5%	88,1%	89,9%	89,0%
20%	91,0%	93,0%	92,0%	91,3%	93,7%	92,5%	94,1%	96,9%	95,5%



Σχήμα 4-43: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-44: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



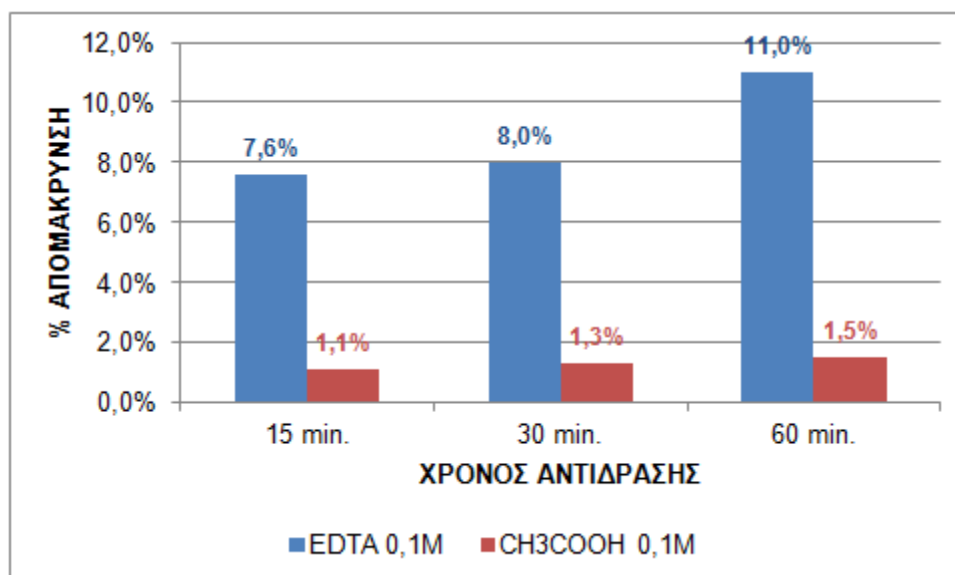
Σχήμα 4-45: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-70: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	7,1%	8,1%	7,6%	7,6%	8,4%	8,0%	10,5%	11,5%	11,0%

Πίνακας 4-71: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	0,9%	1,3%	1,1%	1,2%	1,4%	1,3%	1,2%	1,8%	1,5%



Σχήμα 4-46: % Απομάκρυνση του Cr λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του χρωμίου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 80°C-85°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 97,0%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 95,2%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 97,5%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 95,5%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 11,0% και 1,5%, αντίστοιχα).

Γ2. Χαλκός (Cu)

Πίνακας 4-72: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	5,1%	5,9%	5,5%	5,8%	6,6%	6,2%	14,5%	15,5%	15,0%
10%	5,5%	6,5%	6,0%	9,5%	10,5%	10,0%	58,9%	61,1%	60,0%
15%	48,4%	50,4%	49,4%	51,2%	53,8%	52,5%	61,0%	62,8%	61,9%
20%	61,1%	63,9%	62,5%	61,4%	63,4%	62,4%	68,2%	70,6%	69,4%

Πίνακας 4-73: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

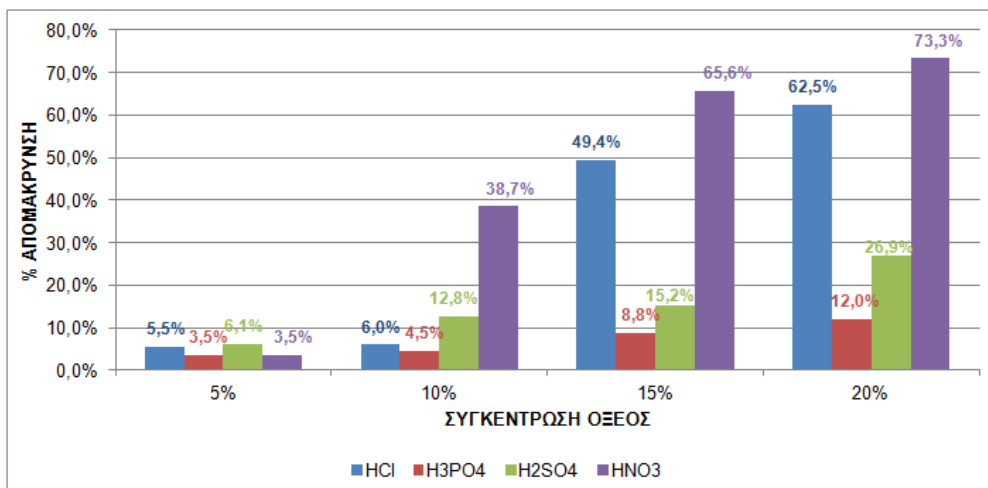
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	3,1%	3,9%	3,5%	5,1%	6,5%	5,8%	7,2%	8,2%	7,7%
10%	4,0%	5,0%	4,5%	5,9%	6,7%	6,3%	7,8%	8,6%	8,2%
15%	8,0%	9,6%	8,8%	9,0%	10,4%	9,7%	11,9%	13,1%	12,5%
20%	11,0%	13,0%	12,0%	14,5%	16,5%	15,5%	25,6%	27,6%	26,6%

Πίνακας 4-74: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

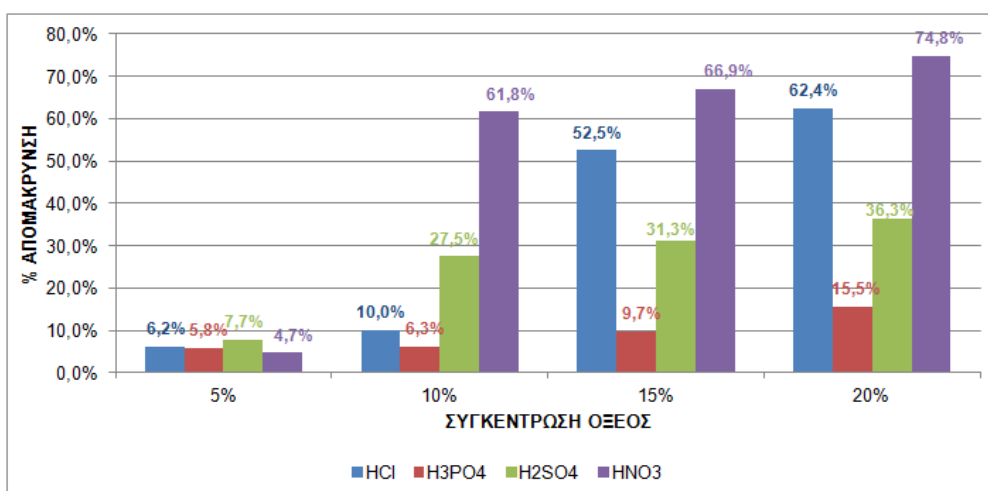
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	5,6%	6,6%	6,1%	7,2%	8,2%	7,7%	37,7%	39,7%	38,7%
10%	12,1%	13,5%	12,8%	26,6%	28,4%	27,5%	40,9%	42,7%	41,8%
15%	14,7%	15,7%	15,2%	30,3%	32,3%	31,3%	44,5%	46,7%	45,6%
20%	25,8%	28,0%	26,9%	35,4%	37,2%	36,3%	47,0%	49,2%	48,1%

Πίνακας 4-75: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

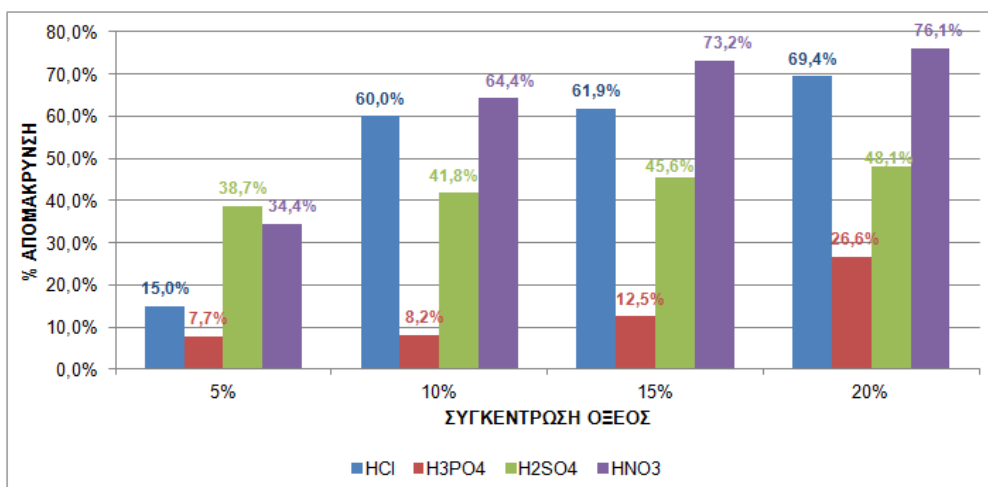
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	3,1%	3,9%	3,5%	4,2%	5,2%	4,7%	33,6%	35,2%	34,4%
10%	38,0%	39,4%	38,7%	60,9%	62,7%	61,8%	63,3%	65,5%	64,4%
15%	64,6%	66,6%	65,6%	66,0%	67,8%	66,9%	72,2%	74,2%	73,2%
20%	72,1%	74,5%	73,3%	73,8%	75,8%	74,8%	75,0%	77,2%	76,1%



Σχήμα 4-47: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-48: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



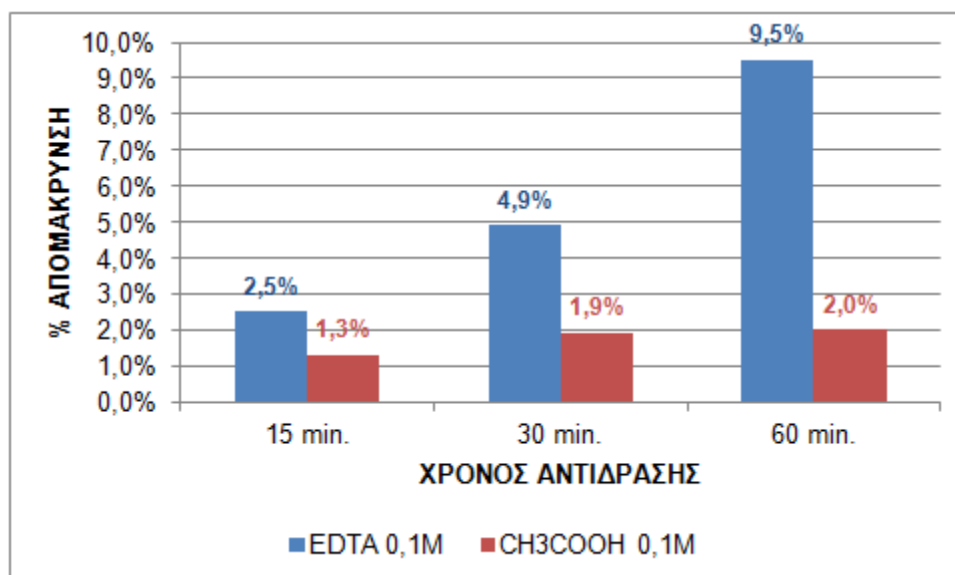
Σχήμα 4-49: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-76: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	2,1%	2,9%	2,5%	4,5%	5,3%	4,9%	9,0%	10,0%	9,5%

Πίνακας 4-77: Ποσοστό απομάκρυνσης του Cu από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	1,1%	1,5%	1,3%	1,6%	2,2%	1,9%	1,8%	2,2%	2,0%



Σχήμα 4-50: % Απομάκρυνση του Cu λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του χαλκού λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 80°C-85°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 69,4%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 26,6%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 48,1%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 76,1%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 9,5% και 2,0%, αντίστοιχα).

Γ3. Νικέλιο (Ni)

Πίνακας 4-78: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	66,7%	68,7%	67,7%	68,5%	70,5%	69,5%	71,5%	73,5%	72,5%
10%	68,5%	70,7%	69,6%	76,2%	78,6%	77,4%	83,0%	85,2%	84,1%
15%	76,4%	78,6%	77,5%	84,1%	86,7%	85,4%	89,9%	92,1%	91,0%
20%	81,2%	83,8%	82,5%	90,2%	92,2%	91,2%	95,2%	97,8%	96,5%

Πίνακας 4-79: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

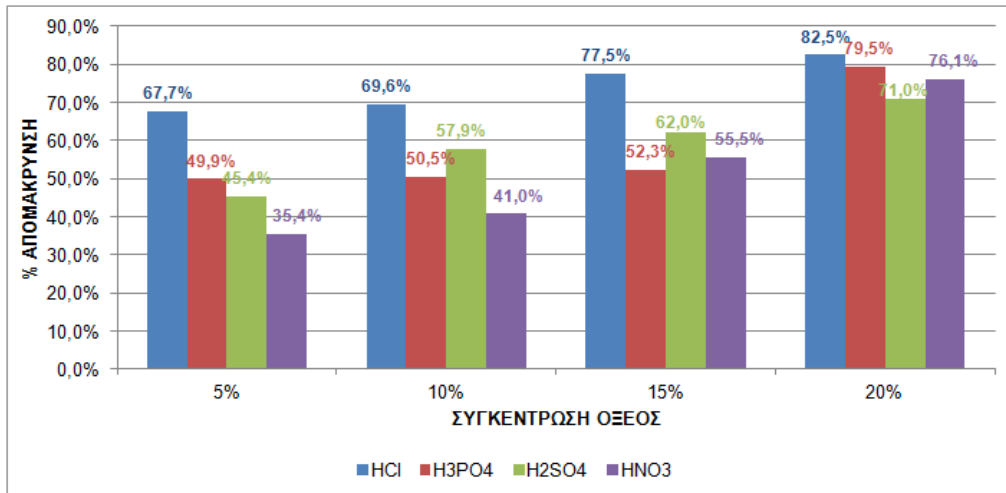
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	48,8%	51,0%	49,9%	57,7%	59,7%	58,7%	58,0%	60,0%	59,0%
10%	49,5%	51,5%	50,5%	58,0%	60,2%	59,1%	58,8%	61,0%	59,9%
15%	51,1%	53,5%	52,3%	61,7%	63,7%	62,7%	69,0%	71,2%	70,1%
20%	78,1%	80,9%	79,5%	80,9%	83,1%	82,0%	82,3%	84,7%	83,5%

Πίνακας 4-80: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

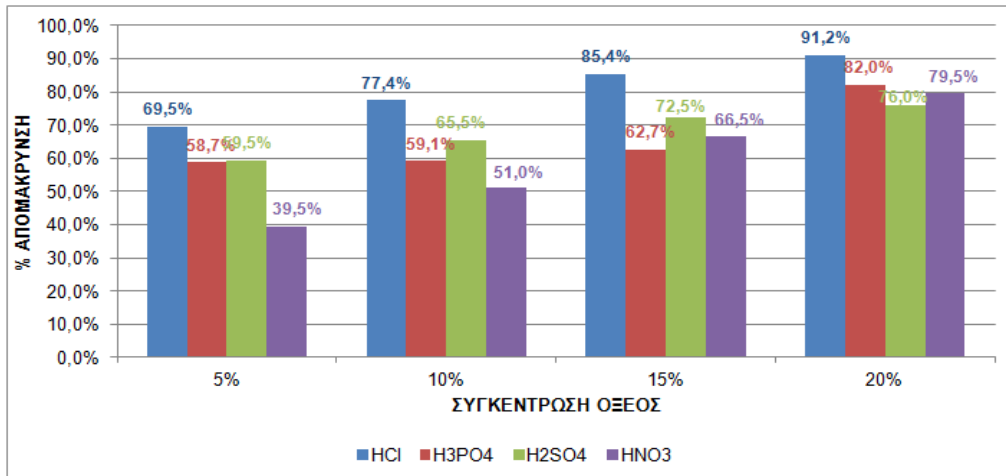
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	44,5%	46,3%	45,4%	58,5%	60,5%	59,5%	60,5%	62,5%	61,5%
10%	56,9%	58,9%	57,9%	64,3%	66,7%	65,5%	65,9%	68,1%	67,0%
15%	60,8%	63,2%	62,0%	71,2%	73,8%	72,5%	74,4%	76,6%	75,5%
20%	70,0%	72,0%	71,0%	75,0%	77,0%	76,0%	78,8%	81,2%	80,0%

Πίνακας 4-81: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

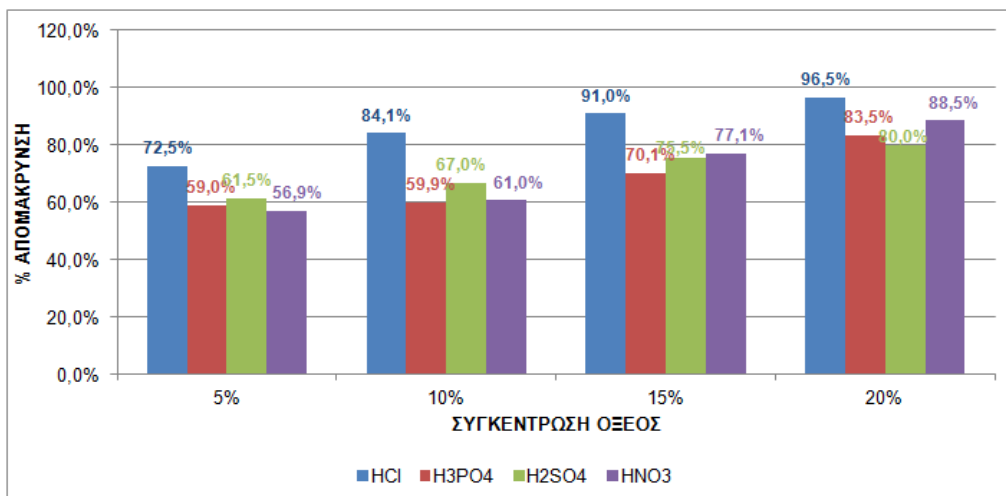
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	34,4%	36,4%	35,4%	38,3%	40,7%	39,5%	55,9%	57,9%	56,9%
10%	39,9%	42,1%	41,0%	49,5%	52,5%	51,0%	60,0%	62,0%	61,0%
15%	54,5%	56,5%	55,5%	65,2%	67,8%	66,5%	76,0%	78,2%	77,1%
20%	75,0%	77,2%	76,1%	78,5%	80,5%	79,5%	87,1%	89,9%	88,5%



Σχήμα 4-51: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=15 min., T=80°C-85°C



Σχήμα 4-52: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=30 min., T=80°C-85°C



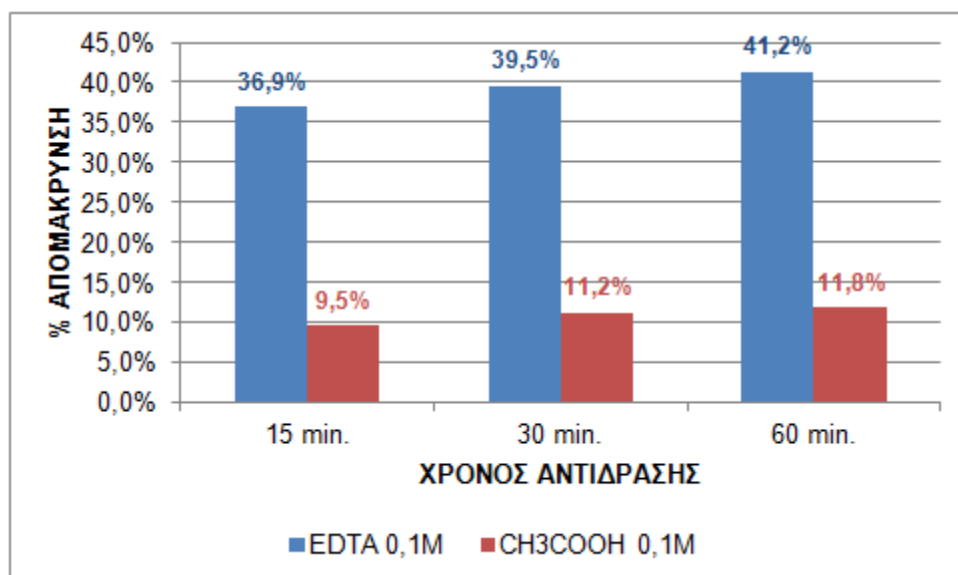
Σχήμα 4-53: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για t=60 min., T=80°C-85°C

Πίνακας 4-82: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	35,9%	37,9%	36,9%	38,6%	40,4%	39,5%	40,0%	42,4%	41,2%

Πίνακας 4-83: Ποσοστό απομάκρυνσης του Ni από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	9,0%	10,0%	9,5%	10,8%	11,6%	11,2%	11,2%	12,4%	11,8%



Σχήμα 4-54: % Απομάκρυνση του Ni λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του νικελίου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 80°C-85°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 96,5%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 83,5%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 80,0%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 88,5%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 41,2% και 11,8%, αντίστοιχα).

Γ4. Μόλυβδος (Pb)

Πίνακας 4-84: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	53,7%	55,7%	54,7%	56,7%	58,7%	57,7%	57,7%	59,7%	58,7%
10%	60,0%	62,6%	61,3%	61,2%	63,8%	62,5%	61,9%	63,7%	62,8%
15%	62,2%	64,6%	63,4%	64,0%	66,0%	65,0%	64,5%	66,9%	65,7%
20%	62,5%	65,3%	63,9%	65,0%	67,4%	66,2%	66,8%	69,1%	68,0%

Πίνακας 4-85: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

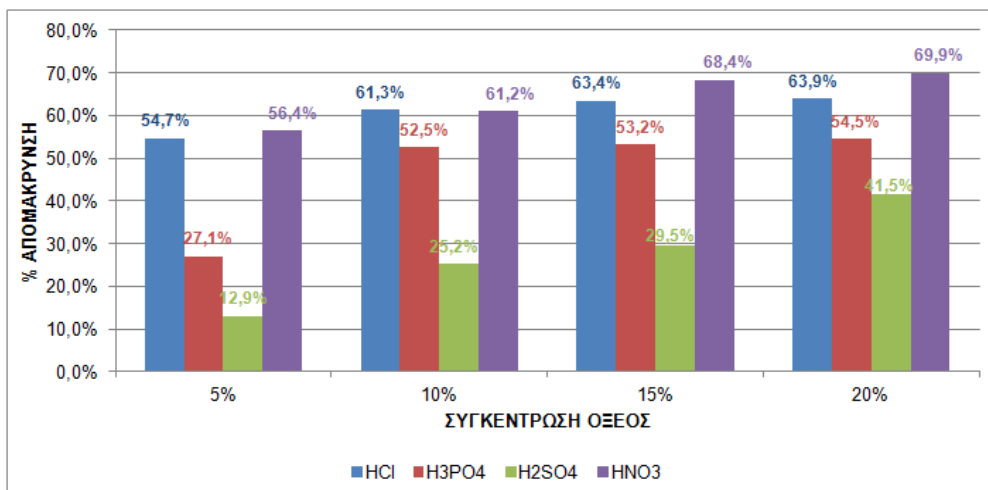
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	26,1%	28,1%	27,1%	27,3%	29,3%	28,3%	30,0%	31,8%	30,9%
10%	51,3%	53,7%	52,5%	53,0%	55,2%	54,1%	55,4%	57,4%	56,4%
15%	52,0%	54,4%	53,2%	53,0%	55,6%	54,3%	56,9%	58,7%	57,8%
20%	53,3%	55,7%	54,5%	54,0%	56,2%	55,1%	57,1%	59,9%	58,5%

Πίνακας 4-86: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

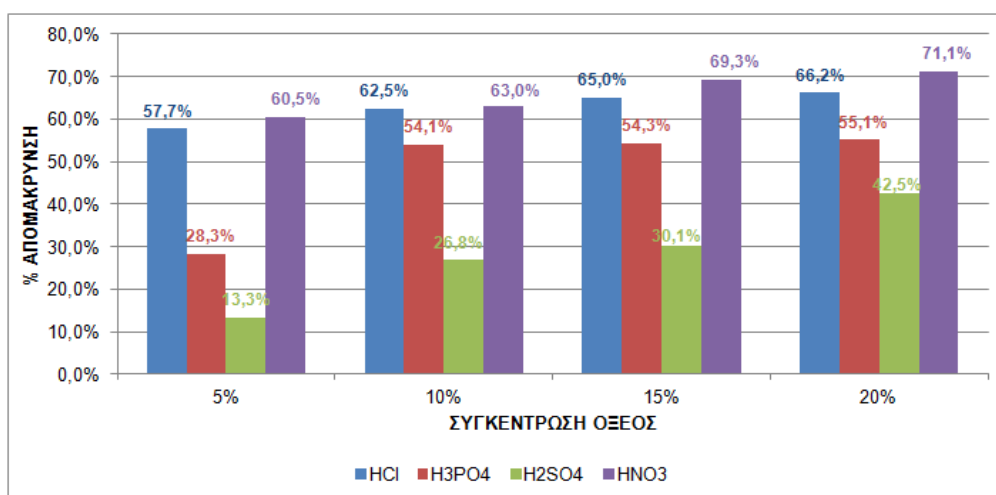
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	12,0%	13,8%	12,9%	12,5%	14,1%	13,3%	15,5%	16,9%	16,2%
10%	24,2%	26,2%	25,2%	25,8%	27,8%	26,8%	26,2%	28,2%	27,2%
15%	28,7%	30,3%	29,5%	29,0%	31,2%	30,1%	30,5%	32,5%	31,5%
20%	40,5%	42,5%	41,5%	41,2%	43,8%	42,5%	48,5%	50,9%	49,7%

Πίνακας 4-87: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

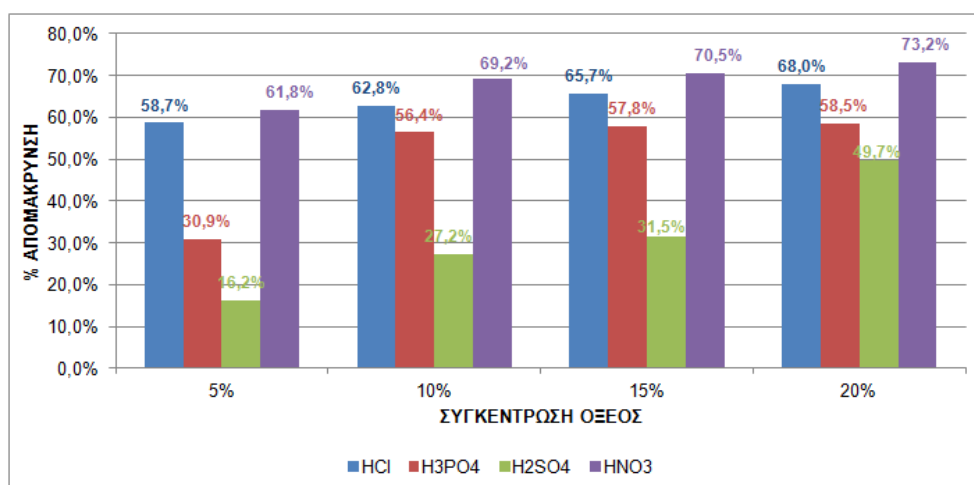
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	55,4%	57,4%	56,4%	59,5%	61,5%	60,5%	60,5%	63,1%	61,8%
10%	60,0%	62,4%	61,2%	61,9%	64,1%	63,0%	68,0%	70,4%	69,2%
15%	67,5%	69,3%	68,4%	68,1%	70,5%	69,3%	69,5%	71,5%	70,5%
20%	68,9%	70,9%	69,9%	70,0%	72,2%	71,1%	72,0%	74,4%	73,2%



Σχήμα 4-55: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-56: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



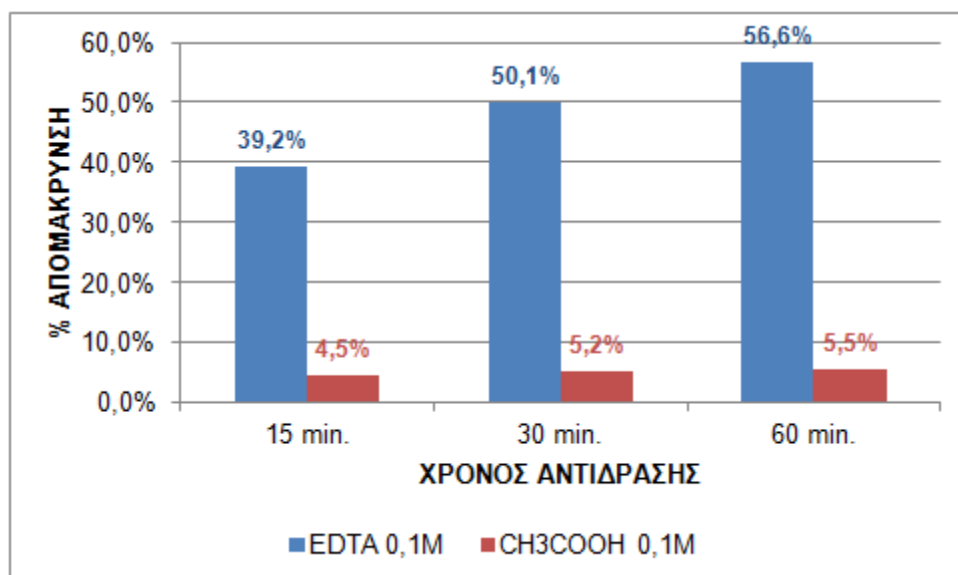
Σχήμα 4-57: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-88: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	38,2%	40,2%	39,2%	49,0%	51,2%	50,1%	55,6%	57,6%	56,6%

Πίνακας 4-89: Ποσοστό απομάκρυνσης του Pb από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	4,0%	5,0%	4,5%	4,8%	5,6%	5,2%	5,0%	6,0%	5,5%



Σχήμα 4-58: % Απομάκρυνση του Pb λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του μολύβδου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 80°C-85°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 68,0%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 58,5%), μεθειλικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 49,7%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 73,2%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 56,6% και 5,5%, αντίστοιχα).

Γ5. Ψευδάργυρος (Zn)

Πίνακας 4-90: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HCl οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	61,9%	63,9%	62,9%	65,5%	67,7%	66,6%	68,8%	70,8%	69,8%
10%	66,5%	68,3%	67,4%	70,0%	72,8%	71,4%	74,4%	76,6%	75,5%
15%	74,5%	76,9%	75,7%	76,0%	78,4%	77,2%	78,5%	81,1%	79,8%
20%	75,0%	77,4%	76,2%	77,0%	79,0%	78,0%	80,0%	82,2%	81,1%

Πίνακας 4-91: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H₃PO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

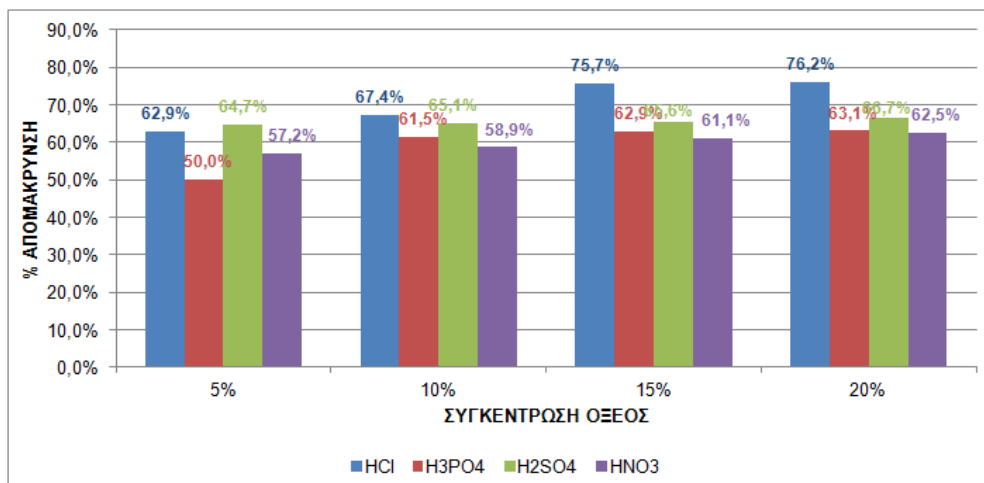
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	49,0%	51,0%	50,0%	51,9%	53,9%	52,9%	53,6%	55,6%	54,6%
10%	60,2%	62,8%	61,5%	62,6%	64,4%	63,5%	63,0%	64,6%	63,8%
15%	61,8%	64,0%	62,9%	63,0%	65,4%	64,2%	65,0%	67,4%	66,2%
20%	62,0%	64,2%	63,1%	66,0%	67,4%	66,7%	69,5%	71,5%	70,5%

Πίνακας 4-92: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση H₂SO₄ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

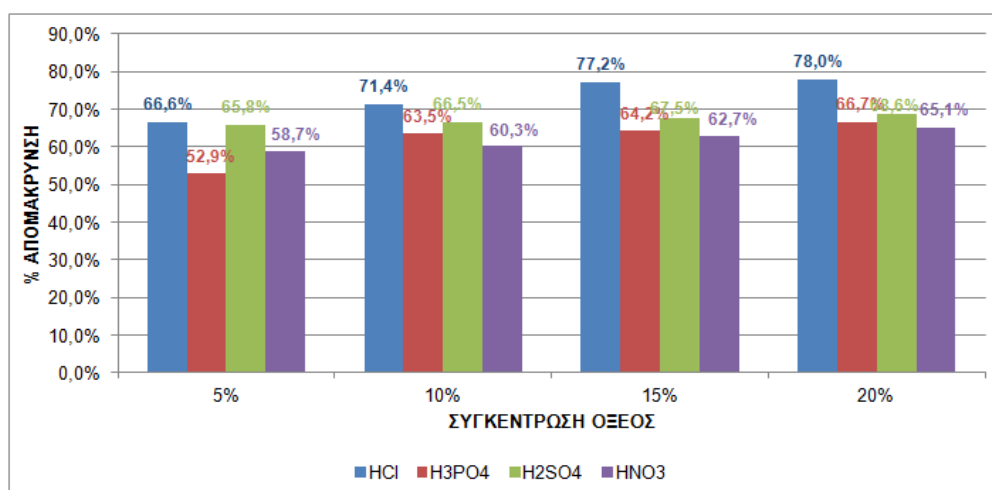
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	63,7%	65,7%	64,7%	64,8%	66,8%	65,8%	65,7%	67,2%	66,5%
10%	64,0%	66,2%	65,1%	65,6%	67,4%	66,5%	66,5%	69,1%	67,8%
15%	64,5%	66,7%	65,6%	66,5%	68,5%	67,5%	67,5%	69,5%	68,5%
20%	65,7%	67,7%	66,7%	67,5%	69,7%	68,6%	69,8%	72,0%	70,9%

Πίνακας 4-93: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση HNO₃ οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

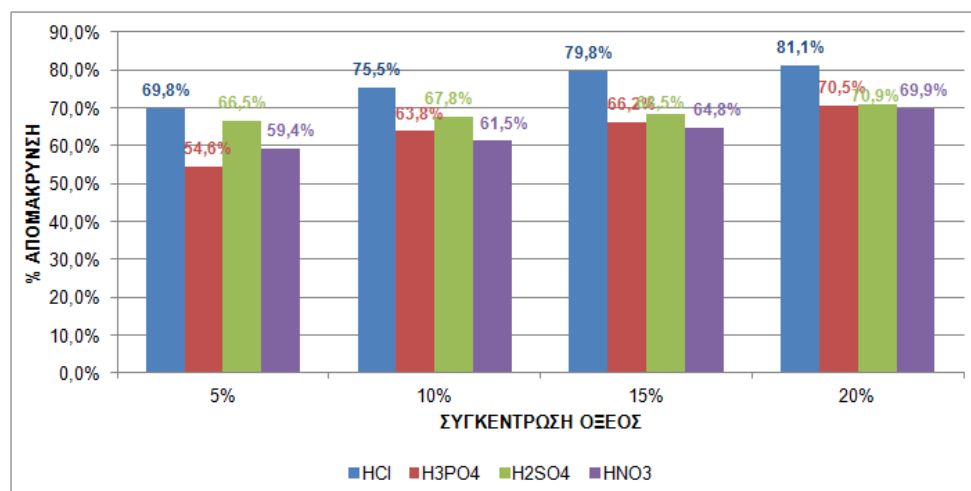
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
5%	56,2%	58,2%	57,2%	57,7%	59,7%	58,7%	58,5%	60,3%	59,4%
10%	58,0%	59,8%	58,9%	59,0%	61,6%	60,3%	60,5%	62,5%	61,5%
15%	60,0%	62,2%	61,1%	61,7%	63,7%	62,7%	63,5%	66,1%	64,8%
20%	61,5%	63,5%	62,5%	64,0%	66,2%	65,1%	69,0%	70,8%	69,9%



Σχήμα 4-59: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=15 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 4-60: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=30 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$



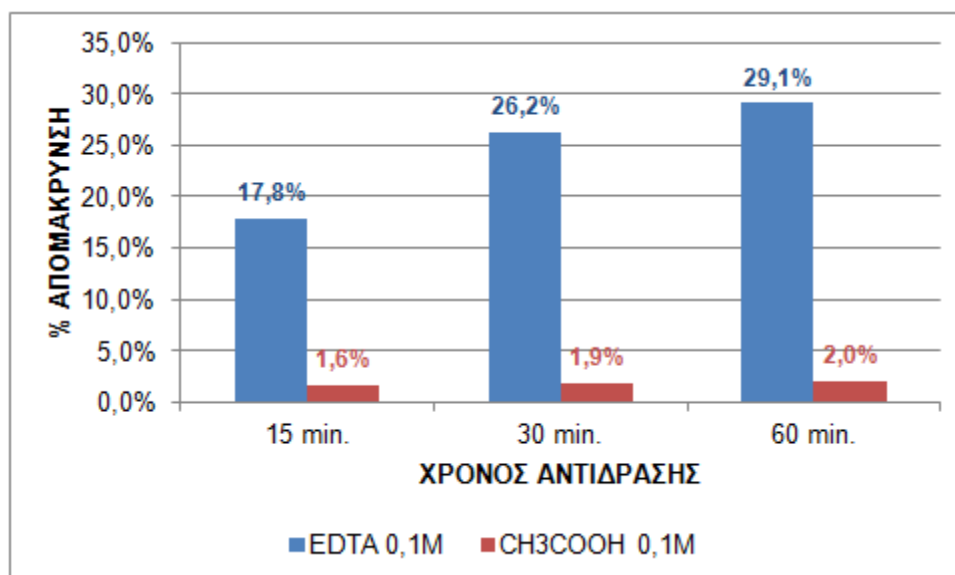
Σχήμα 4-61: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με ανόργανα οξέα για $t=60 \text{ min.}$, $T=80^{\circ}\text{C}-85^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4-94: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση EDTA σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	16,8%	18,8%	17,8%	25,0%	27,4%	26,2%	28,0%	30,2%	29,1%

Πίνακας 4-95: Ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από την ιλύ με χρήση CH₃COOH οξέος σε θερμοκρασία 80°C-85°C

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΕΟΣ (v/v)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
	15 min.			30 min.			60 min.		
	min	max	ave	min	max	ave	min	max	ave
0,1 M	1,2%	2,0%	1,6%	1,6%	2,2%	1,9%	1,7%	2,3%	2,0%



Σχήμα 4-62: % Απομάκρυνση του Zn λόγω επεξεργασίας με οργανικά οξέα σε T=80°C-85°C

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του ψευδαργύρου λόγω της επεξεργασίας της ιλύος σε θερμοκρασία 80°C-85°C, με υδροχλωρικό οξύ παρατηρήθηκε για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 81,1%), με φωσφορικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 70,5%), με θειικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 70,9%) και με νιτρικό οξύ για συγκέντρωση 20%v/v και χρόνο εκχύλισης 60min. (Μ.Ο. 69,9%). Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της επεξεργασίας με τα οργανικά οξέα (EDTA 0,1M και CH₃COOH 0,1M) παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά των ανόργανων (Μ.Ο. 29,1% και 2,0%, αντίστοιχα).

Από τους παραπάνω Πίνακες προκύπτει, όπως προαναφέρθηκε, ότι τα ανόργανα οξέα, και ιδιαίτερα το υδροχλωρικό, το θειικό και το νιτρικό οξύ, είναι πολύ καλύτερα

εκχυλιστικά μέσα από τα οργανικά για όλες τις εξετασθείσες θερμοκρασίες.

Επίσης παρατηρείται ότι για τα διάφορα εκχυλιστικά μέσα, με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας παρουσιάζεται αύξηση και στο ποσοστό απομάκρυνσης μεταλλικού φορτίου από την ιλύ. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας προσφέρεται επιπλέον ενέργεια για τη διάσπαση των δεσμών συγκράτησης των μετάλλων στην ιλύ.

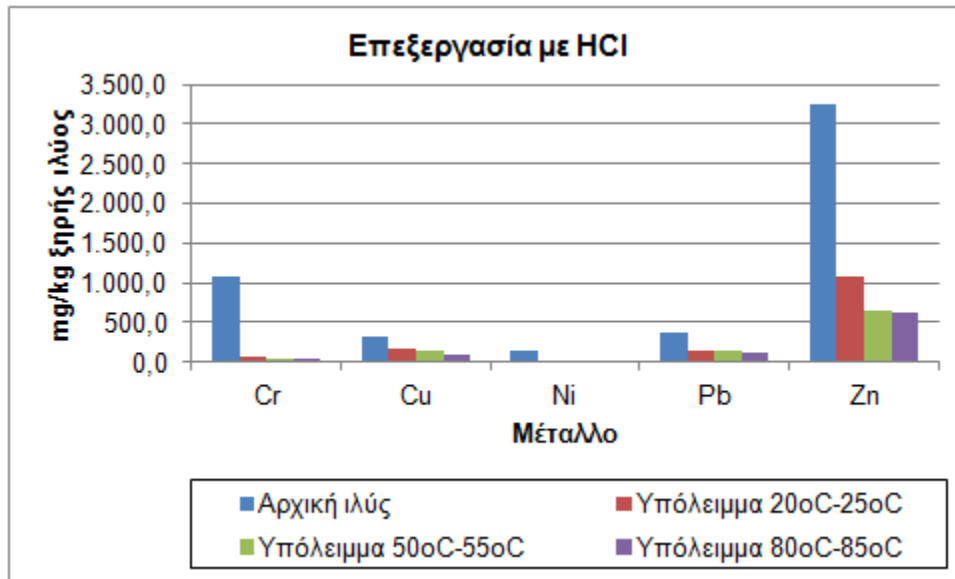
Με βάση τα συνολικά πειραματικά αποτελέσματα επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες χρήσης του κάθε ανόργανου οξέος για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

Για τις συνθήκες αυτές προσδιορίστηκε το συνολικό παραμένον φορτίο για κάθε μέταλλο με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την ποιότητα του επεξεργασμένου προϊόντος.

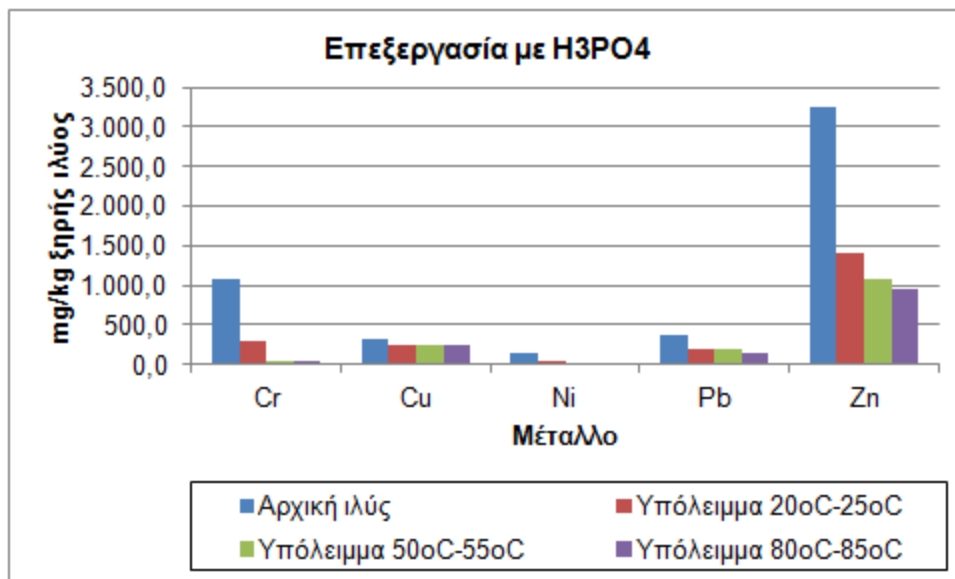
Τα αποτελέσματα, οι μέσοι όροι των μετρήσεων, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα και σχηματικά στα σχήματα που ακολουθούν, από τα οποία προκύπτει ότι το συνολικό παραμένον μεταλλικό φορτίο στο επεξεργασμένο προϊόν είναι σημαντικά μειωμένο σε σχέση με αυτό στην αρχική ιλύ.

Πίνακας 4-96: Συγκεντρώσεις (Μ.Ο.) μετάλλων (mg/kg ξηρής ιλύος) στο στερεό υπόλειμμα μετά την εκχύλιση με ανόργανα οξέα (βέλτιστες συνθήκες: συγκέντρωση 20%v/v και t=60min.)

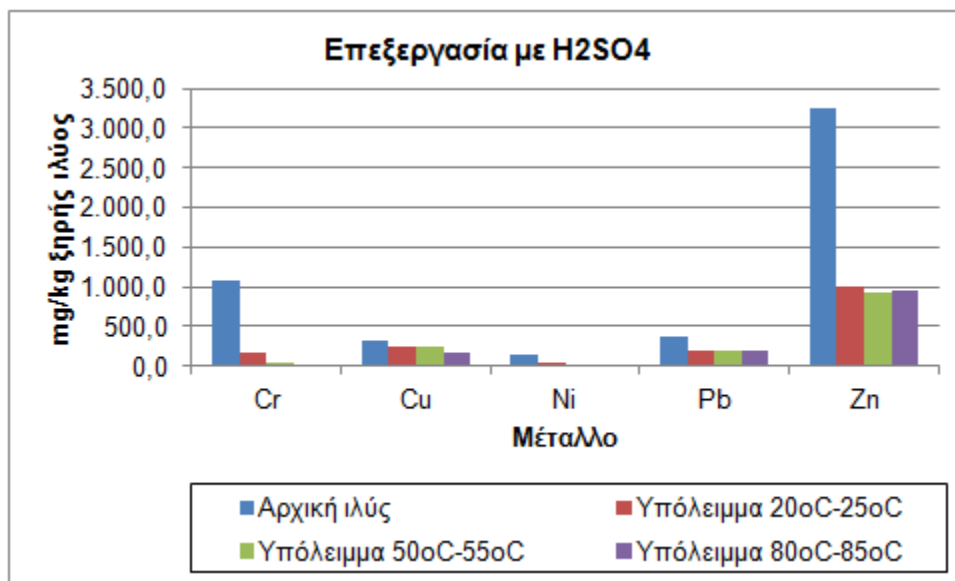
Θερμοκρασιακή περιοχή	Οξύ	HCl	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HNO ₃
	Μέταλλο	(pH=0,02)	(pH=0,70)	(pH=0,05)	(pH=0,09)
T=20-25 ⁰ C	Cr	76,9	301,0	177,3	297,6
	Cu	173,9	250,8	234,1	244,2
	Ni	5,3	30,1	30,4	16,7
	Pb	143,8	193,9	187,3	150,5
	Zn	1.070	1.404	1.003	1.371
T=50-55 ⁰ C	Cr	33,4	50,2	36,8	50,2
	Cu	137,1	247,5	230,8	70,2
	Ni	5,1	20,1	26,7	13,4
	Pb	137,1	187,3	183,9	147,1
	Zn	635,5	1.070	936,5	1.037
T=80-85 ⁰ C	Cr	32,6	52,2	27,2	48,9
	Cu	99,3	238,1	168,3	77,5
	Ni	4,6	21,5	26,1	15,0
	Pb	117,7	152,7	185,0	98,6
	Zn	613,1	957,0	944,0	976,5



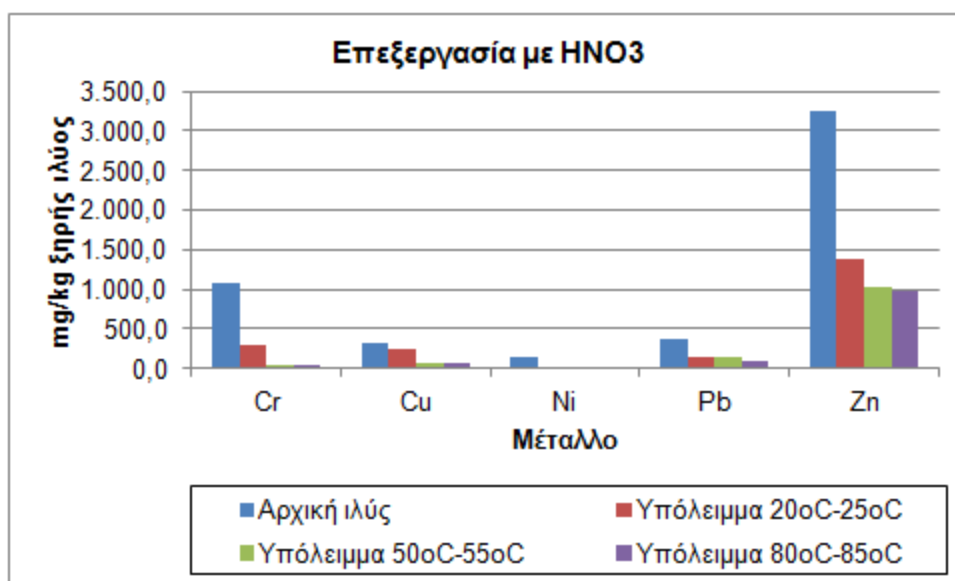
Σχήμα 4-63: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με HCl οξύ 20%v/v και t=60min. για όλες τις θερμοκρασίες



Σχήμα 4-64: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με H₃PO₄ οξύ 20%v/v και t=60min. για όλες τις θερμοκρασίες



Σχήμα 4-65: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με H_2SO_4 οξύ 20%v/v και $t=60\text{min}$. για όλες τις θερμοκρασίες



Σχήμα 4-66: Συνολικό μεταλλικό φορτίο στην αρχική ιλύ και στο υπόλειμμα μετά την επεξεργασία με HNO_3 οξύ 20%v/v και $t=60\text{min}$. για όλες τις θερμοκρασίες

4.3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ ΙΛΥΟΣ / ΟΞΕΟΣ

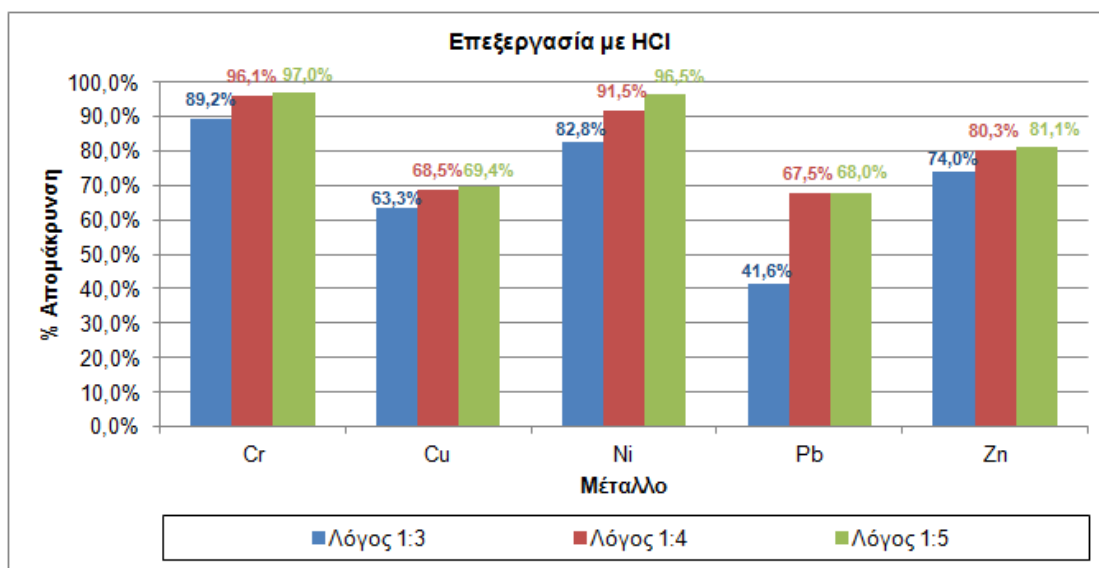
Για τη συλλογή όσο το δυνατό περισσότερων πληροφοριών σχετικά με τη συμπεριφορά του προτεινόμενου συστήματος και την βελτιστοποίηση του, στη

συνέχεια, έλαβαν χώρα πειράματα, στις βέλτιστες συνθήκες κάθε οξέος που αναφέρονται παραπάνω, και για λόγους ιλύος:οξέος 1:3 και 1:4.

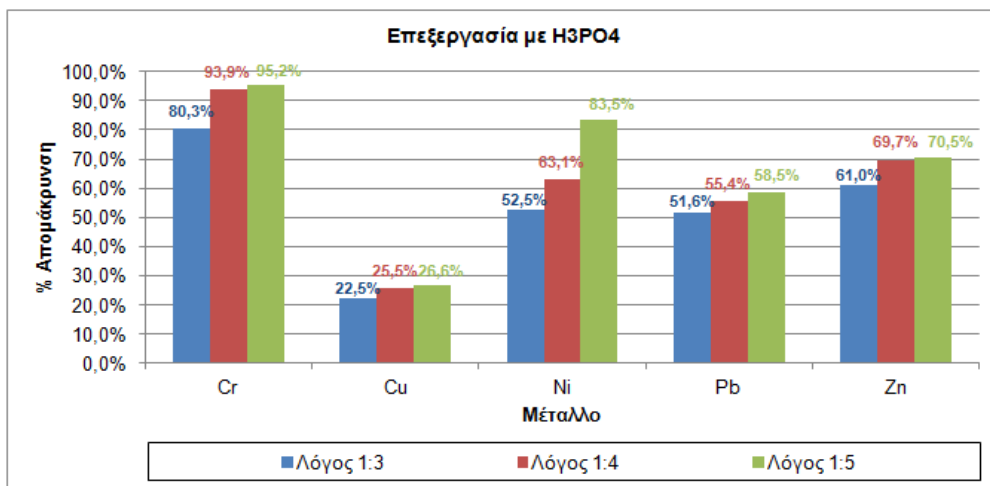
Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα και στα σχήματα που ακολουθούν, σε σύγκριση και με τα αποτελέσματα για αναλογία 1:5.

Πίνακας 4-97: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και λόγους ιλύος:οξέος: 1:3 – 1:4 – 1:5

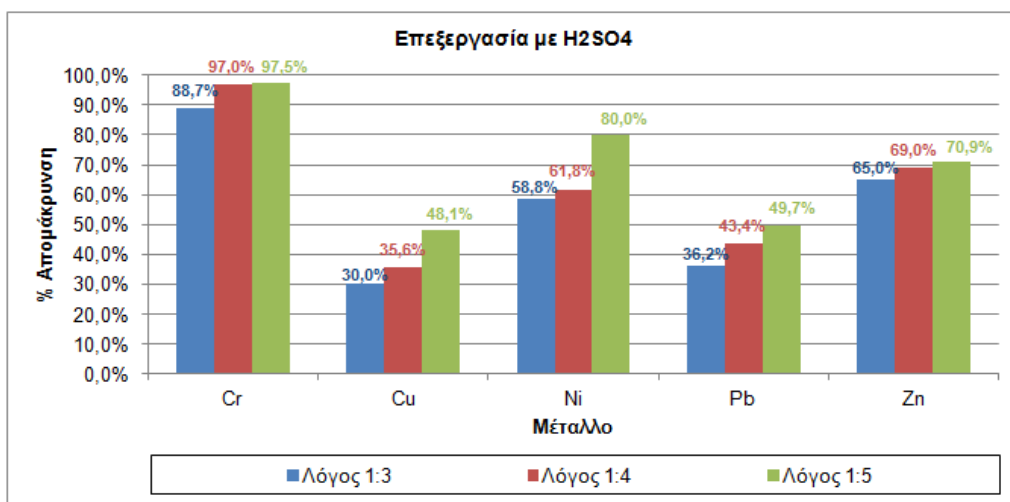
Λόγος Ιλύος:Οξέος	Μέταλλο	Οξύ			
		HCl (pH=0,02)	H ₃ PO ₄ (pH=0,70)	H ₂ SO ₄ (pH=0,05)	HNO ₃ (pH=0,09)
1:3	Cr	89,2%	80,3%	88,7%	77,8%
	Cu	63,3%	22,5%	30,0%	61,1%
	Ni	82,8%	52,5%	58,8%	54,2%
	Pb	41,6%	51,6%	36,2%	62,1%
	Zn	74,0%	61,0%	65,0%	62,0%
1:4	Cr	96,1%	93,9%	97,0%	89,5%
	Cu	68,5%	25,5%	35,6%	69,8%
	Ni	91,5%	63,1%	61,8%	59,8%
	Pb	67,5%	55,4%	43,4%	70,3%
	Zn	80,3%	69,7%	69,0%	66,7%
1:5	Cr	97,0%	95,2%	97,5%	95,5%
	Cu	69,4%	26,6%	48,1%	76,1%
	Ni	96,5%	83,5%	80,0%	88,5%
	Pb	68,0%	58,5%	49,7%	73,2%
	Zn	81,1%	70,5%	70,9%	69,9%



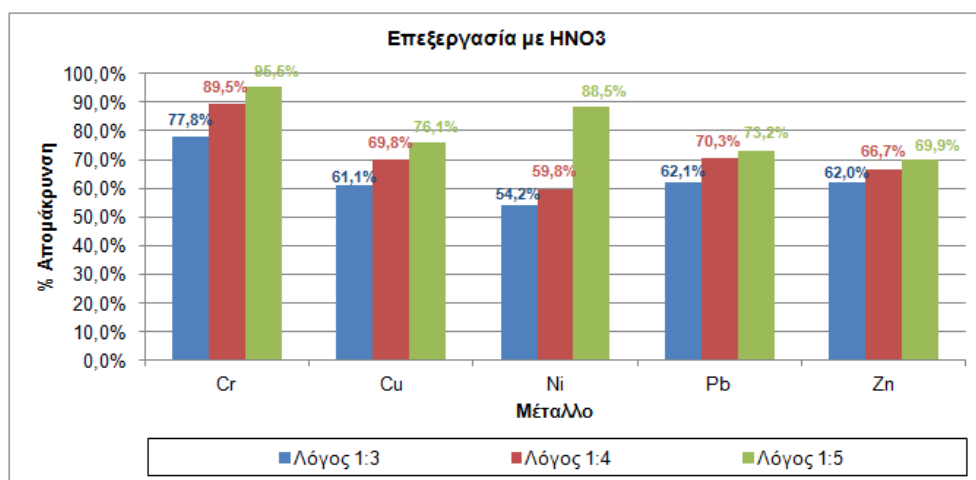
Σχήμα 4-67: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : HCl οξέος



Σχήμα 4-68: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : H₃PO₄ οξέος



Σχήμα 4-69: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : H₂SO₄ οξέος



Σχήμα 4-70: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και διαφορετικούς λόγους ιλύος : HNO₃ οξέος

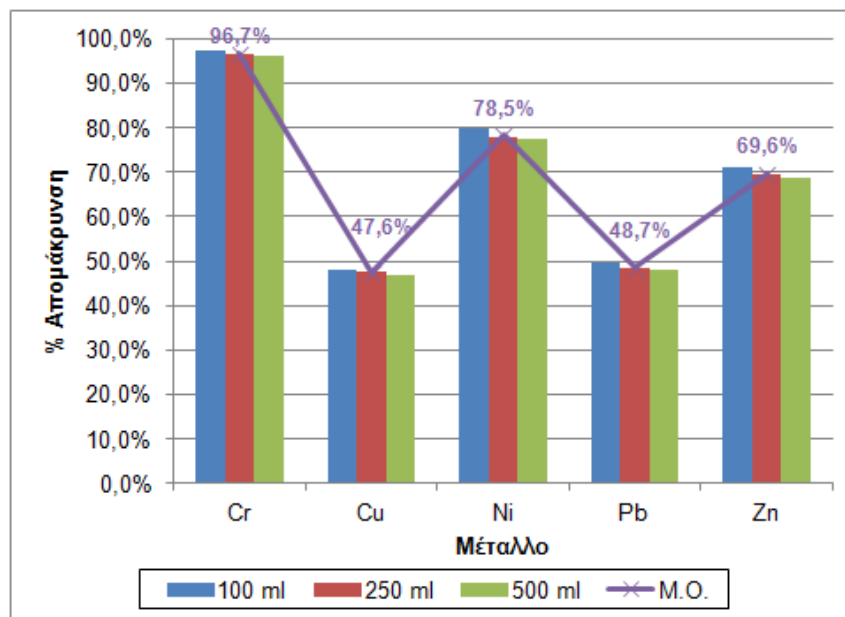
Από τον προηγούμενο πίνακα και τα αντίστοιχα σχήματα, παρατηρείται ότι καθώς μειώνεται ο λόγος ιλύος:οξέος μειώνεται αντίστοιχα και το ποσοστό εκχύλισης των μετάλλων από την ιλύ. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη μείωση της εκχυλιστικής ικανότητας του διαλύματος με τη μείωση της ποσότητας του οξέος ανά γραμμάριο ιλύος.

4.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΟΓΚΟΥΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Λαμβάνοντας υπόψη τόσο τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα, επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες όσον αφορά τόσο στα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων, όσο και τις ενδεχόμενες επιπτώσεις από τη λειτουργία ενός συστήματος επεξεργασίας στο περιβάλλον. Με βάση τα προαναφερόμενα ως βέλτιστο εκχυλιστικό μέσο επιλέχθηκε το θειικό οξύ (H_2SO_4), καθώς η χρήση του επιφέρει μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης μεταλλικού φορτίου και θεωρείται πιο φιλικό στο περιβάλλον σε σχέση με τα υπόλοιπα οξέα. Η επιλογή του θειικού οξέος έγινε με βάση το γεγονός ότι κατά την επεξεργασία της ιλύος με το οξύ αυτό, το επεξεργασμένο προϊόν περιέχει θειικά ιόντα (SO_4^{2-}). Εάν γινόταν χρήση νιτρικού ή υδροχλωρικού οξέος τότε, πέρα από τις τιμές απομάκρυνσης των μετάλλων που θα επιτυγχάνονταν, η επεξεργασμένη ιλύς θα περιείχε νιτρικά (NO_3^-) και χλωρίοντα (Cl^-) αντίστοιχα, τα οποία δημιουργούν προβλήματα στο περιβάλλον διάθεσης ή περαιτέρω διαχείρισης της ιλύος. Κατόπιν, στο βέλτιστο συνδυασμό που επιλέχθηκε, δηλαδή θειικό οξύ (H_2SO_4) 20%v/v, θερμοκρασία 80°C-85°C, χρόνος αντίδρασης 60min. και λόγο ιλύος:οξέος 1:5, έλαβαν χώρα πειράματα και για διαφορετικούς όγκους δεξαμενής (scale up), με σκοπό την εύρεση τυχόν αποκλίσεων και τη βελτιστοποίηση του συστήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα και στο σχήμα που ακολουθούν.

Πίνακας 4-98: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και λόγο ιλύος:θειικού οξέος 1:5 για διαφορετικούς όγκους δεξαμενής

Μέταλλο \ Όγκος δεξαμενής	100 ml	250 ml	500 ml	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
Cr	97,5%	96,5%	96,0%	96,7%	0,008
Cu	48,1%	47,6%	47,0%	47,6%	0,006
Ni	80,0%	78,0%	77,5%	78,5%	0,013
Pb	49,7%	48,5%	48,0%	48,7%	0,009
Zn	70,9%	69,5%	68,5%	69,6%	0,012



Σχήμα 4-71: % Ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ σε θερμοκρασία 80°C-85°C, και λόγο ιλύος:θειικού οξέος 1:5 για διαφορετικούς όγκους δεξαμενής

Από τον προηγούμενο πίνακα, αλλά και το σχήμα, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται ο όγκος της δεξαμενής οξίνισης, η μάζα της ιλύος και η ποσότητα του οξέος, τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων από την ιλύ παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα.

4.3.3 ΜΟΡΦΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΣΤΕΡΕΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΤΗΣ Α' ΦΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Στο στερεό υπόλειμμα της επεξεργασίας στις βέλτιστες συνθήκες (θειικό οξύ (H₂SO₄) 20%v/v, θερμοκρασία 80°C-85°C, χρόνος αντίδρασης 60min), έλαβε χώρα ο προσδιορισμός της κατανομής των βαρέων μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τον επηρεασμό της επεξεργασίας στην κινητικότητα των μετάλλων και στην δυνατότητα απελευθέρωσής τους από το στερεό υπόλειμμα.

Πίνακας 4-99: Μορφές των μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα (% ποσοστό) της Α' φάσης επεξεργασίας

ΜΕΤΑΛΛΟ	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ΜΟΡΦΗ					
Ιοντοεναλλάξιμη	4,20%	2,90%	8,10%	0,80%	0,80%
Ανθρακική	11,00%	3,50%	15,90%	19,20%	16,90%
Οξειδίων Fe – Mn	22,90%	7,80%	31,00%	26,20%	46,30%
Οργανική	29,30%	69,90%	1,00%	20,80%	25,90%
Υπόλειμματική	32,60%	15,90%	44,00%	33,00%	10,10%

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι λόγω της επεξεργασίας οι μορφές στις οποίες

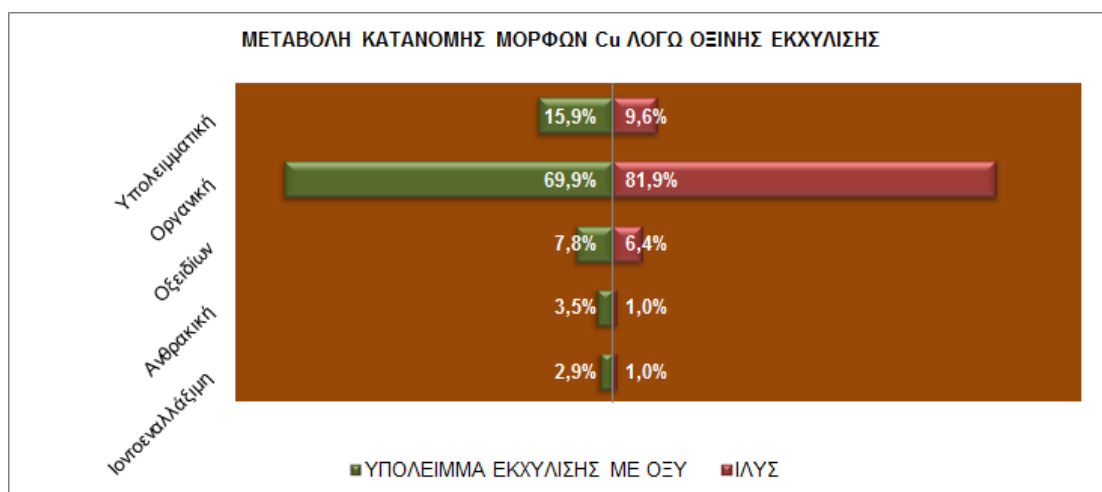
βρίσκονται τα μέταλλα είναι πιο σταθερές, με συνέπεια τη μείωση του κινδύνου κινητοποίησης και απελευθέρωσης τους στο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα:

- ✓ Το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου (Cr) βρίσκεται στην υπολειμματική μορφή και στην οργανική μορφή και ακολουθεί η μορφή οξειδίων. Τα ποσοστά της ανθρακικής μορφής και της ιοντοεναλλάξιμης είναι χαμηλά (~15%). Λόγω της επεξεργασίας με οξύ, παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό ενώ αυτό της οργανικής και της ιοντοεναλλάξιμης διατηρούνται περίπου στα ίδια επίπεδα. Αντίθετα, τα ποσοστά της υπολειμματικής μορφής και της ανθρακικής αυξάνονται σημαντικά.
- ✓ Το μεγαλύτερο ποσοστό του χαλκού (Cu) βρίσκεται στην οργανική μορφή και ακολουθούν η υπολειμματική μορφή και η μορφή των οξειδίων. Τα ποσοστά της ανθρακικής μορφής και της ιοντοεναλλάξιμης μορφής παραμένουν πολύ μικρά. Λόγω της επεξεργασίας, παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις στα ποσοστά των διαφόρων μορφών.
- ✓ Το μεγαλύτερο ποσοστό του νικελίου (Ni) βρίσκεται στην υπολειμματική μορφή και στη μορφή των οξειδίων. Ακολουθούν η ανθρακική μορφή και η ιοντοεναλλάξιμη μορφή, ενώ το ποσοστό της οργανικής μορφής είναι αμελητέο. Λόγω της επεξεργασίας, παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό ενώ αυτό της οργανικής πρακτικά μηδενίζεται. Τα ποσοστά της ιοντοεναλλάξιμης και της ανθρακικής μορφής διατηρούνται περίπου στα ίδια επίπεδα, ενώ το ποσοστό της υπολειμματικής μορφής αυξάνεται σημαντικά.
- ✓ Το μεγαλύτερο ποσοστό του μολύβδου (Pb) βρίσκεται στην υπολειμματική μορφή και στη μορφή των οξειδίων. Ακολουθούν η οργανική μορφή και η ανθρακική μορφή ενώ το ποσοστό της ιοντοεναλλάξιμης μορφής είναι αμελητέο. Λόγω της επεξεργασίας, παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό ενώ αυτό της ιοντοεναλλάξιμης πρακτικά μηδενίζεται. Το ποσοστό της ανθρακικής μορφής διατηρείται περίπου στα ίδια επίπεδα, ενώ, τα ποσοστά της υπολειμματικής μορφής (κυρίως) και της οργανικής αυξάνονται σημαντικά.
- ✓ Το μεγαλύτερο ποσοστό του ψευδαργύρου (Zn) βρίσκεται στη μορφή των οξειδίων. Ακολουθούν η οργανική μορφή, η ανθρακική μορφή και η υπολειμματική μορφή ενώ το ποσοστό της ιοντοεναλλάξιμης μορφής είναι πολύ μικρό. Λόγω της επεξεργασίας, παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό ενώ αυτό της ιοντοεναλλάξιμης πρακτικά μηδενίζεται. Το ποσοστό της οργανικής μορφής διατηρείται περίπου στα ίδια επίπεδα, ενώ τα ποσοστά της υπολειμματικής μορφής (κυρίως) και της ανθρακικής αυξάνονται σημαντικά.

Ακολούθως παρουσιάζεται σχηματικά η μεταβολή στην κατανομή των μορφών των μετάλλων λόγω της επεξεργασίας.



Σχήμα 4-72: Μεταβολή μορφών Cr λόγω όξινης εκχύλισης



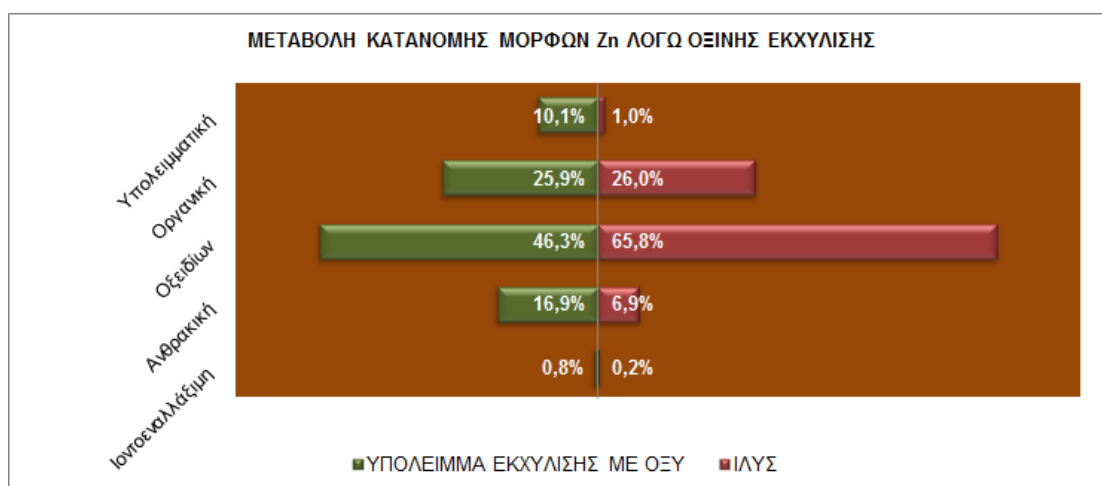
Σχήμα 4-73: Μεταβολή μορφών Cu λόγω όξινης εκχύλισης



Σχήμα 4-74: Μεταβολή μορφών Ni λόγω όξινης εκχύλισης



Σχήμα 4-75: Μεταβολή μορφών Pb λόγω όξινης εκχύλισης

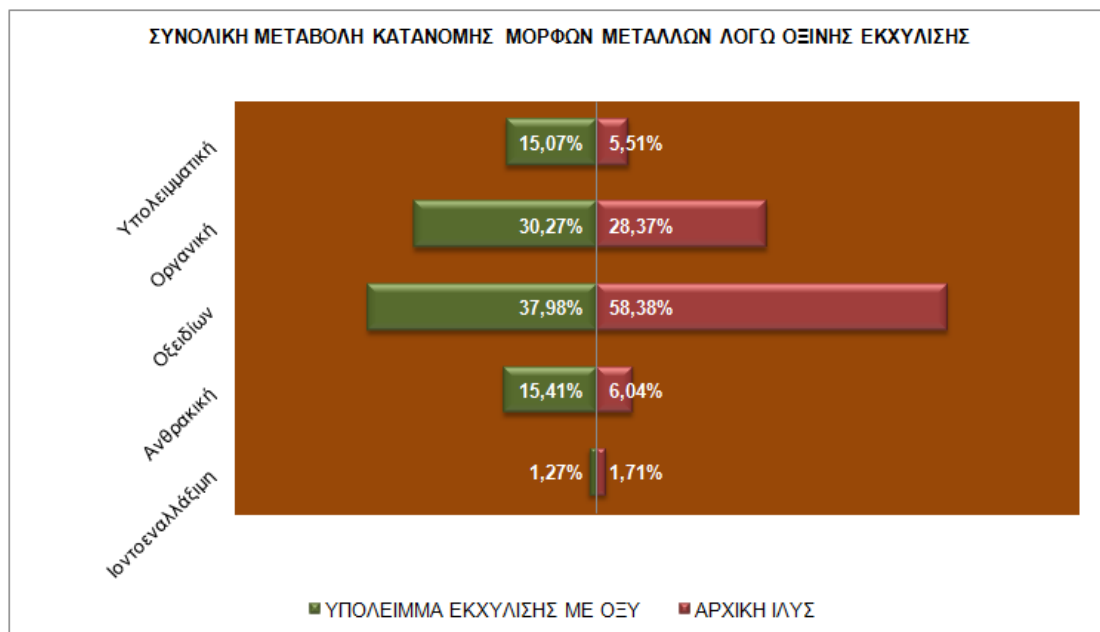


Σχήμα 4-76: Μεταβολή μορφών Zn λόγω όξινης εκχύλισης

Συγκεντρωτικά, παρατηρείται ότι οι κύριες μορφές του συνόλου των μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα είναι (σε φθίνουσα σειρά):

οξειδίων Fe-Mn > οργανική > ανθρακική > υπολειμματική > ιοντοεναλλάξιμη

Λόγω της επεξεργασίας, παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό ενώ αυτά της οργανικής μορφής και της ιοντοεναλλάξιμης μορφής διατηρείται περίπου στα ίδια επίπεδα. Τα ποσοστά της υπολειμματικής μορφής (κυρίως) και της ανθρακικής αυξάνονται σημαντικά.



Σχήμα 4-77: Συνολική μεταβολή μορφών μετάλλων λόγω όξινης εκχύλισης

4.4 Β' ΦΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΘΕΡΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΙΛΥΟΣ

Το περιεχόμενο οργανικό φορτίο στην προς επεξεργασία ιλύ είναι δυνατό να αποδομηθεί σε απλούστερες οργανικές ενώσεις, μικρότερου μοριακού βάρους με τη θερμική υδρόλυση της ιλύος σε όξινες συνθήκες. Συγκεκριμένα, μετά το πέρας της πρώτης φάσης, της εκχύλισης της ιλύος με οξύ στις βέλτιστες συνθήκες, έλαβε χώρα περαιτέρω θέρμανση της ιλύος σε υψηλότερες θερμοκρασιακές περιοχές. Οι θερμοκρασίες που επιβλήθηκαν στο σύστημα ήταν 150°C – 170°C και 180°C – 200°C, ενώ οι πιέσεις που αναπτύχθηκαν ήταν 22 bar – 24 bar και 40 bar – 45 bar αντίστοιχα. Ο χρόνος της διεργασίας ήταν 35min. – 45 min.

Μέτρο της αποτελεσματικότητας της διεργασίας αποτελεί το ποσοστό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) που απομακρύνεται από την ιλύ διαλυόμενο στην υγρή φάση, δηλαδή ο λόγος:

$$\text{Απόδοση Υδρόλυσης (\%)} = \frac{COD_{d,\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}} - COD_{d,\pi\rho\iota\nu}}{COD_{d,\pi\rho\iota\nu}}$$

Στα τελικά προϊόντα, από τη θερμική υδρόλυση στις δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές, προσδιορίστηκαν η τιμή της υγρασίας, οι συγκεντρώσεις του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, του Ολικού Οργανικού Άνθρακα, των νιτρικών, των αμμωνιακών, των φωσφορικών καθώς και των βαρέων μετάλλων. Επίσης, υπολογίστηκε και η μείωση της μάζας, λόγω της χώνευσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4-100: Χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων της θερμικής υδρόλυσης στις δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
Μείωση Μάζας (%)	40 – 45	40 – 45
Υγρασία (%)	28,0	22,5
pH	< 2,0	< 2,0
COD (mg/kg ξηρού προϊόντος)	22.569	12.413
TOC (mg/kg ξηρού προϊόντος)	12,5	4,9
N-NO ₃ (mg/kg ξηρού προϊόντος)	20	10
N-NH ₄ (mg/kg ξηρού προϊόντος)	400	100
P-PO ₄ (mg/kg ξηρού προϊόντος)	5.100	4.200
Cr (mg/kg ξηρού προϊόντος)	36,4	21,3
Cu (mg/kg ξηρού προϊόντος)	243	42,6
Ni (mg/kg ξηρού προϊόντος)	37,5	9,7
Pb (mg/kg ξηρού προϊόντος)	218	98
Zn (mg/kg ξηρού προϊόντος)	26,4	11,6

Προκειμένου να εξαχθούν συγκριτικά αποτελέσματα σε σχέση με την αρχική ιλύ, οι παραπάνω μετρήσεις ανάγονται, λαμβάνοντας υπόψη ότι τη μείωση μάζας λόγω χώνευσης, σε mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4-101: Χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων της θερμικής υδρόλυσης στις δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές

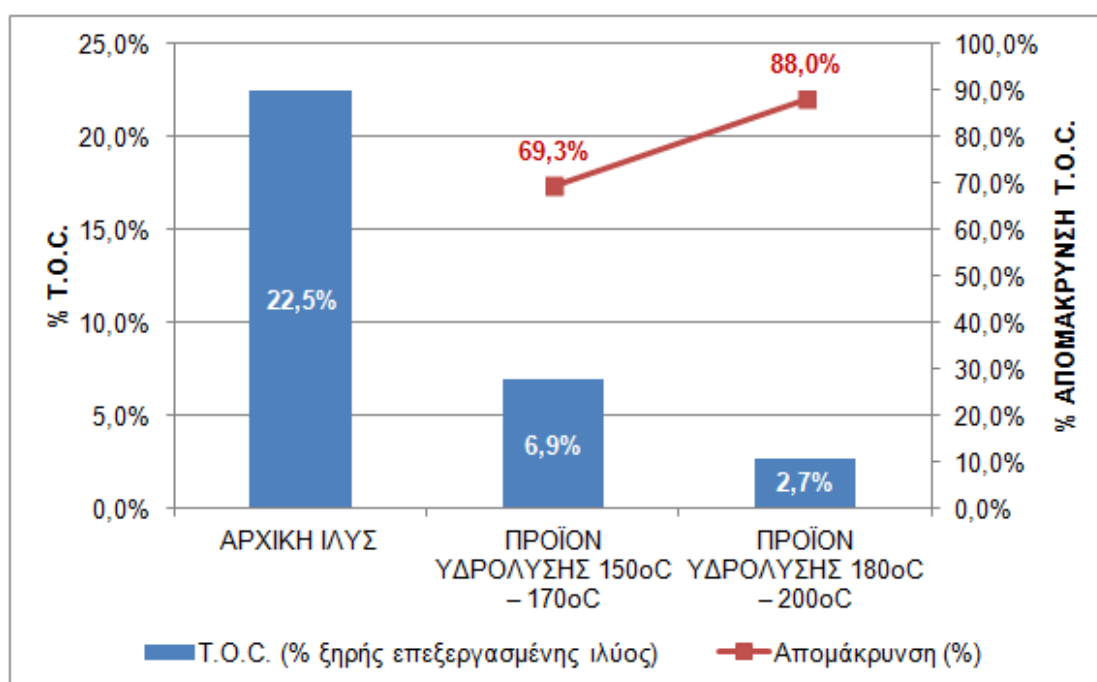
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
Μείωση Μάζας (%)	40 – 45	40 – 45
Υγρασία (%)	28,0	22,5
pH	< 2,0	< 2,0
COD (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	12.413	7.062
TOC (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	6,9	2,7
N-NO ₃ (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	10,0	5,0
N-NH ₄ (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	220	50
P-PO ₄ (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	2.800	2.300
Cr (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	20,0	11,7
Cu (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	133,7	23,4
Ni (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	20,6	5,3
Pb (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	120	53,9
Zn (mg/kg επεξεργασμένης ιλύος)	14,5	6,4

Από τους παραπάνω πίνακες, παρατηρούμε ότι το οργανικό φορτίο της προς επεξεργασία ιλύος μειώθηκε σημαντικά με τη θερμική υδρόλυση και συγκεκριμένα η μείωση ήταν τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη ήταν και η θερμοκρασιακή περιοχή επεξεργασίας. Η παραπάνω παρατήρηση προκύπτει από τις μετρηθείσες τιμές του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) τόσο στην αρχική ιλύ όσο και στα τελικά προϊόντα της υδρόλυσης.

Η τιμή του TOC σε κάθε περίπτωση καθώς και η απομάκρυνση λόγω της επεξεργασίας φαίνεται στον πίνακα και στο σχήμα που ακολουθούν.

Πίνακας 4-102: Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΙΛΥΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
T.O.C. (% ξηρού προϊόντος)	22,5%	12,5%	4,9%
T.O.C. (% ξηρής επεξεργασμένης ιλύος)	22,5%	6,9%	2,7%
Απομάκρυνση (%)	---	69,3%	88,0%

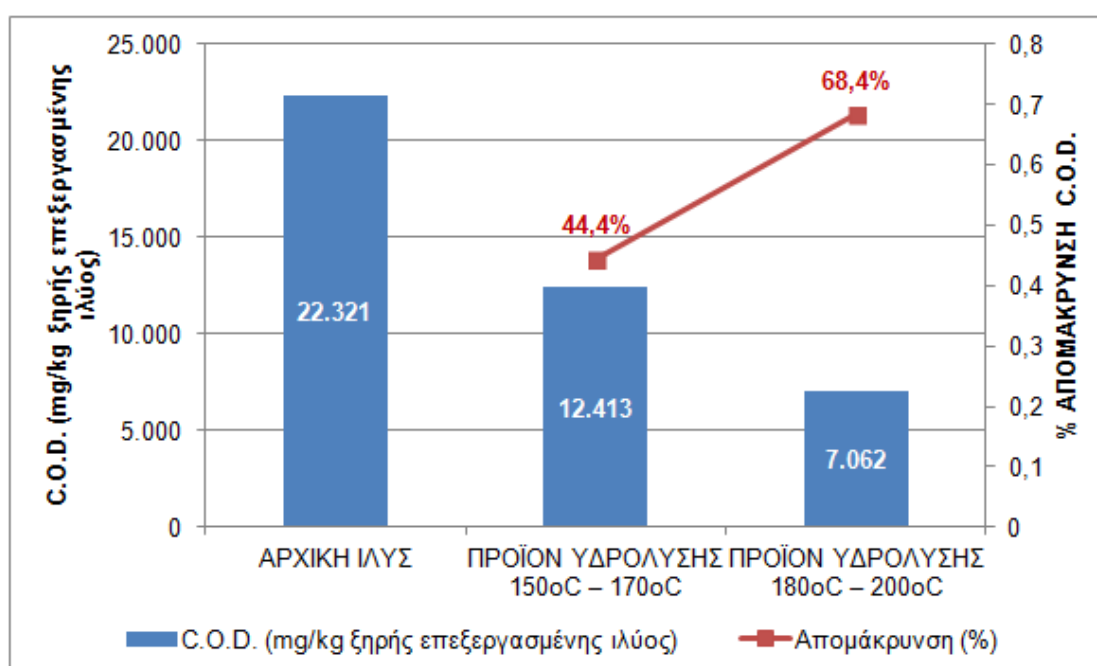


Σχήμα 4-78: Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

Επίσης, όπως αναφέρθηκε, προκειμένου να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του ποσοστού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) που απομακρύνεται από την ιλύ διαλυόμενο στην υγρή φάση. Η % απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα και στο ακόλουθο σχήμα.

Πίνακας 4-103: Συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΙΛΥΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
C.O.D. (mg / l)	125	325	199
C.O.D. (mg/kg ξηρού προϊόντος)	22.321	22.569	12.413
C.O.D. (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος)	22.321	12.413	7.062
Απομάκρυνση (%)	---	44,4%	68,4%

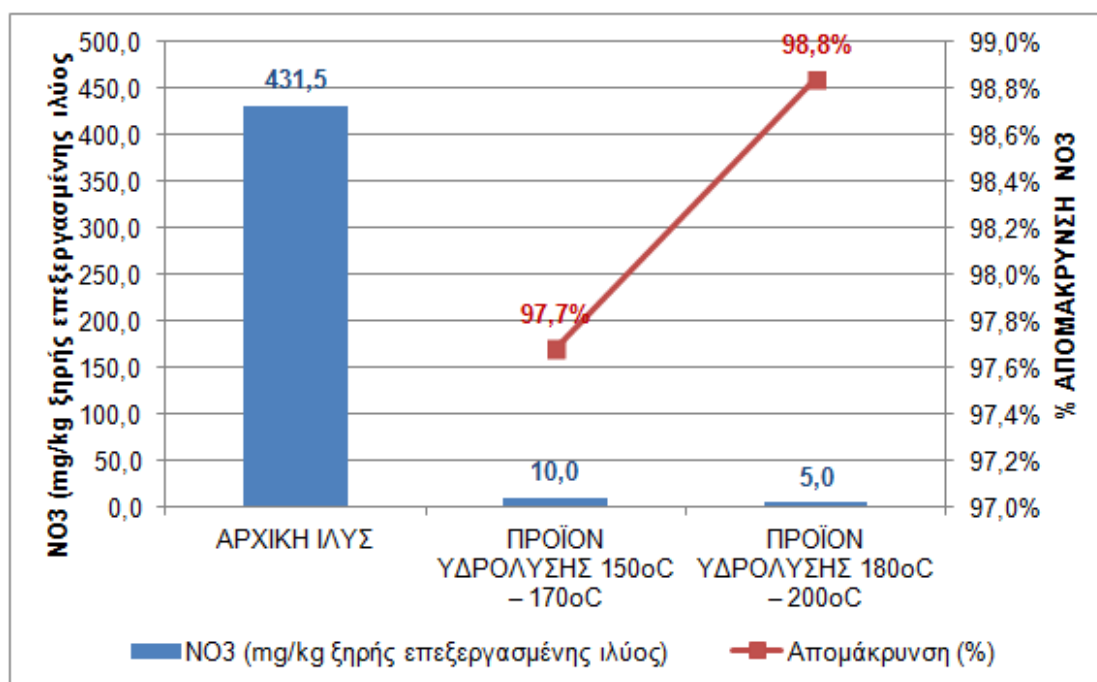


Σχήμα 4-79: Συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

Επίσης, από τους προηγούμενους πίνακες, παρατηρούμε ότι και το μεγαλύτερο μέρος της συγκέντρωσης των νιτρικών, των αμμωνιακών και των φωσφορικών ιόντων διαλυτοποιείται και απομακρύνεται με την υγρή φάση. Η απομάκρυνση αυτή επίσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασιακής περιοχής η οποία επιβάλλεται στο σύστημα επεξεργασίας. Η % μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών (N-NO₃), των αμμωνιακών (N-NH₄) και των φωσφορικών (P-PO₄) ιόντων παρουσιάζεται στους πίνακες και στα σχήματα που ακολουθούν.

Πίνακας 4-104: Συγκέντρωση νιτρικών (NO_3) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

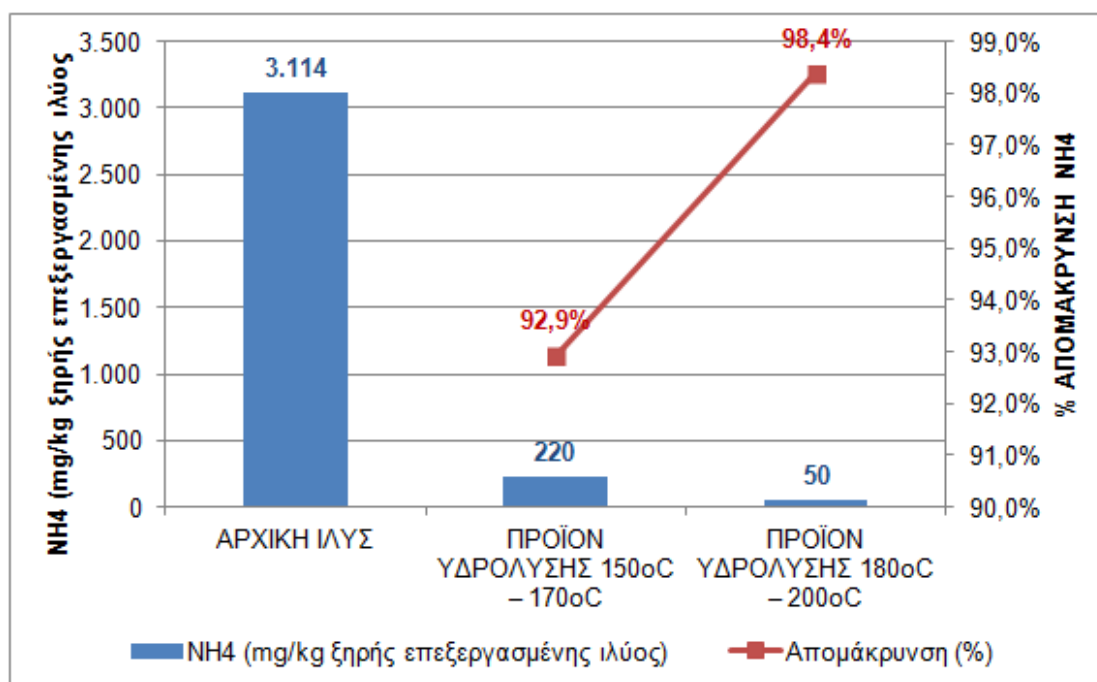
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΙΛΥΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
NO_3 (mg/kg ξηρού προϊόντος)	431,5	20,0	10,0
NO_3 (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος)	431,5	10,0	5,0
Απομάκρυνση (%)	---	97,7%	98,8%



Σχήμα 4-80: Συγκέντρωση νιτρικών (NO_3) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

Πίνακας 4-105: Συγκέντρωση αμμωνιακών (NH_4) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

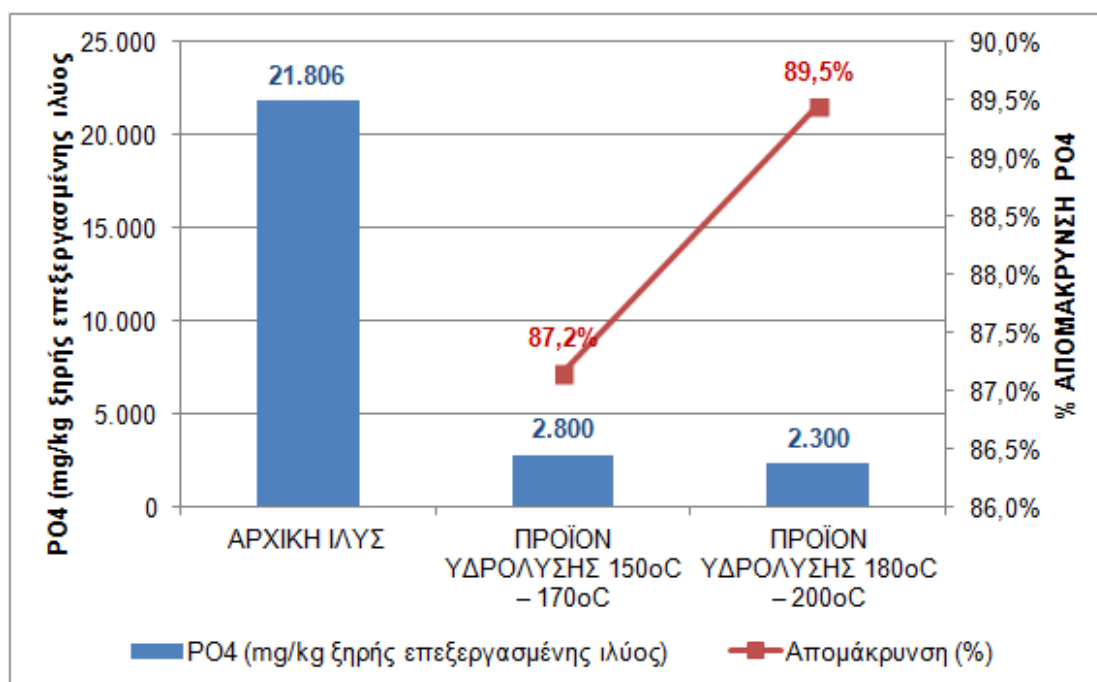
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΙΛΥΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
NH_4 (mg/kg ξηρού προϊόντος)	3.114	400	100
NH_4 (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος)	3.114	220	50
Απομάκρυνση (%)	---	92,9%	98,4%



Σχήμα 4-81: Συγκέντρωση αμμωνιακών (NH_4) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

Πίνακας 4-106: Συγκέντρωση φωσφορικών (PO₄) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΙΛΥΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
PO ₄ (mg/kg ξηρού προϊόντος)	21.806	5.100	4.200
PO ₄ (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος)	21.806	2.800	2.300
Απομάκρυνση (%)	---	87,2%	89,5%

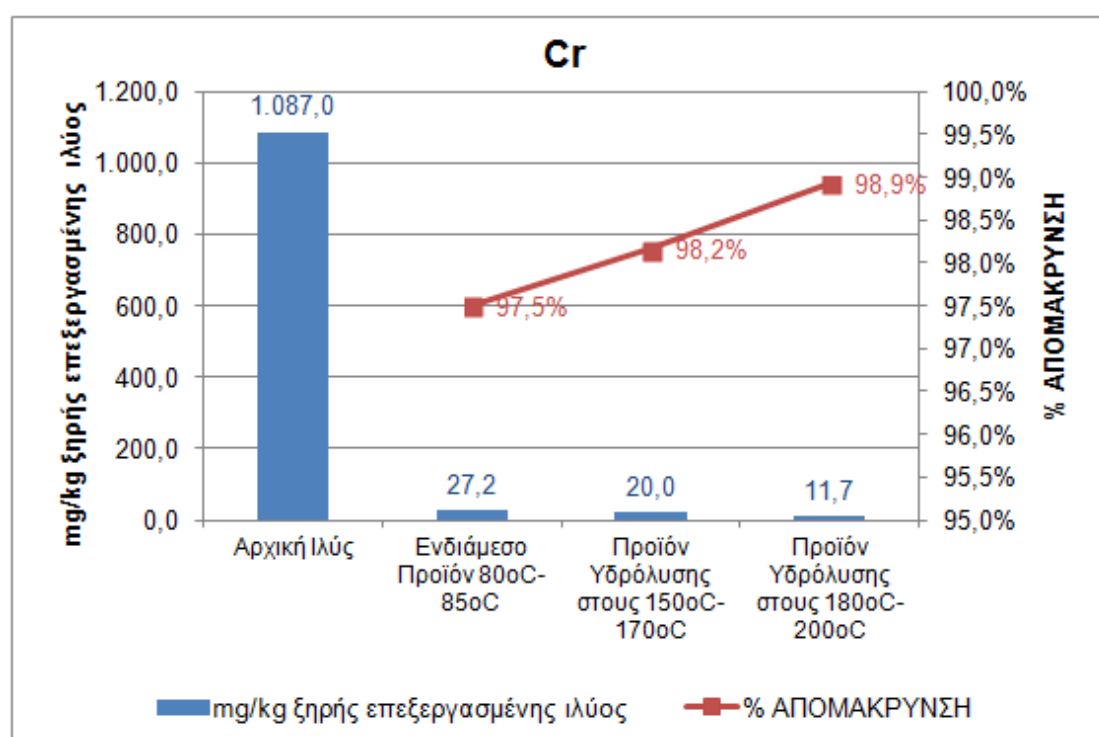


Σχήμα 4-82: Συγκέντρωση φωσφορικών (PO₄) στην αρχική ιλύ και στα τελικά προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

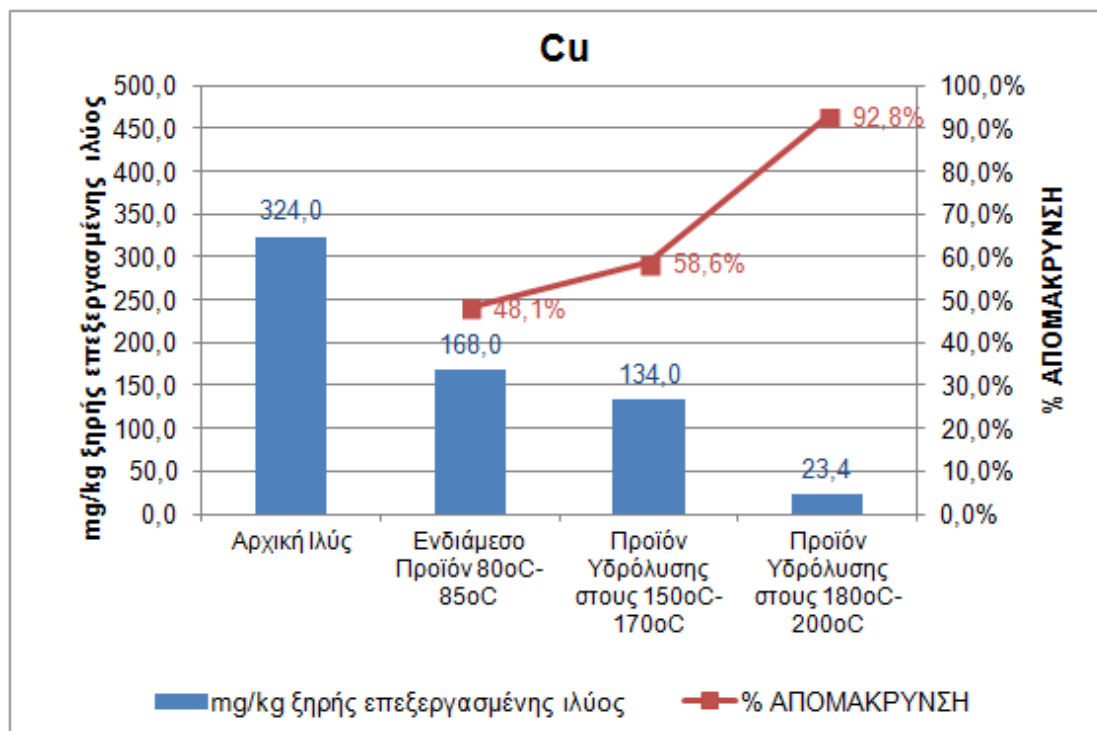
Επίσης, στα τελικά προϊόντα της επεξεργασίας στις δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός του συνολικού παραμένου μεταλλικού φορτίου. Τα μέταλλα που προσδιορίστηκαν βρέθηκαν σε ακόμη χαμηλότερες συγκεντρώσεις, μέχρι σχεδόν μη ανιχνεύσιμα επίπεδα, από ότι στο τέλος του πρώτου σταδίου της θερμικής υδρόλυσης (80°C-85°C). Οι πειραματικές αυτές, μετρήσεις παρουσιάζονται στον πίνακα και στα σχέδια που ακολουθούν.

Πίνακας 4-107: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα της θερμικής υδρόλυσης και % απομάκρυνση

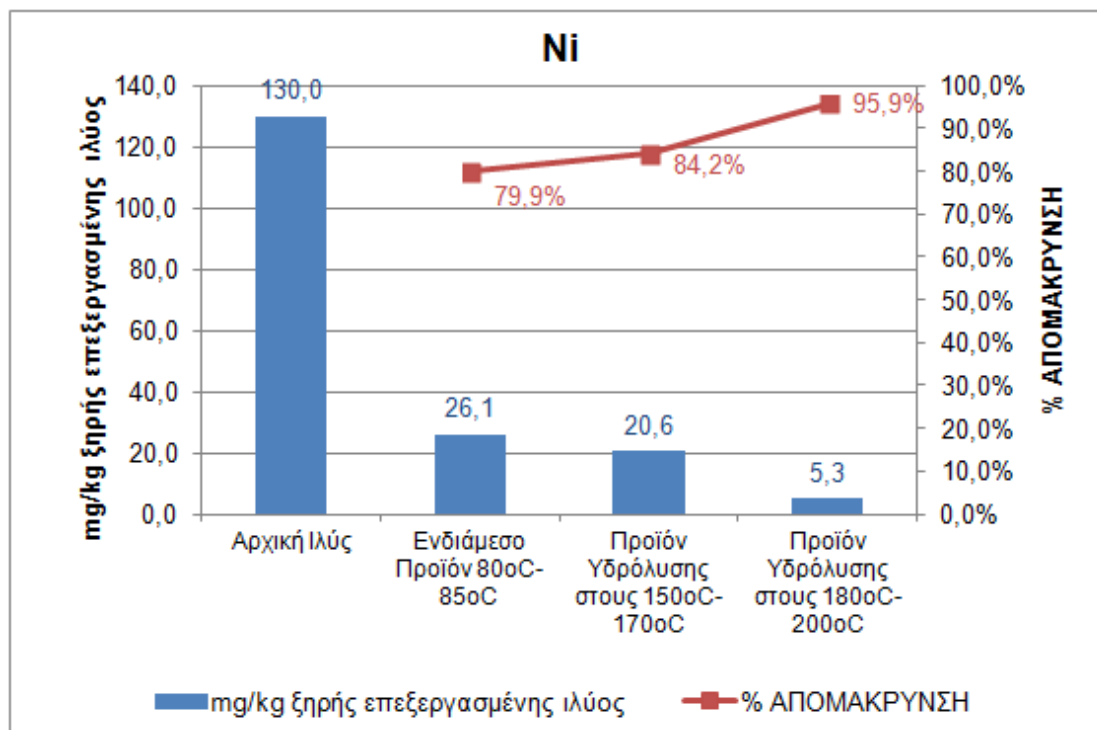
ΜΕΤΑΛΛΟ (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος)	ΑΡΧΙΚΗ ΙΛΥΣ	ΕΝΔΙΑΜΕΣΟ ΠΡΟΪΟΝ 80°C-85°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 150°C – 170°C	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C
Cr	1.087,0	27,2	20,0	11,7
Cu	324,0	168,0	134,0	23,4
Ni	130,0	26,1	20,6	5,3
Pb	368,0	185,0	120,0	53,9
Zn	3.244,0	944,0	14,5	6,4



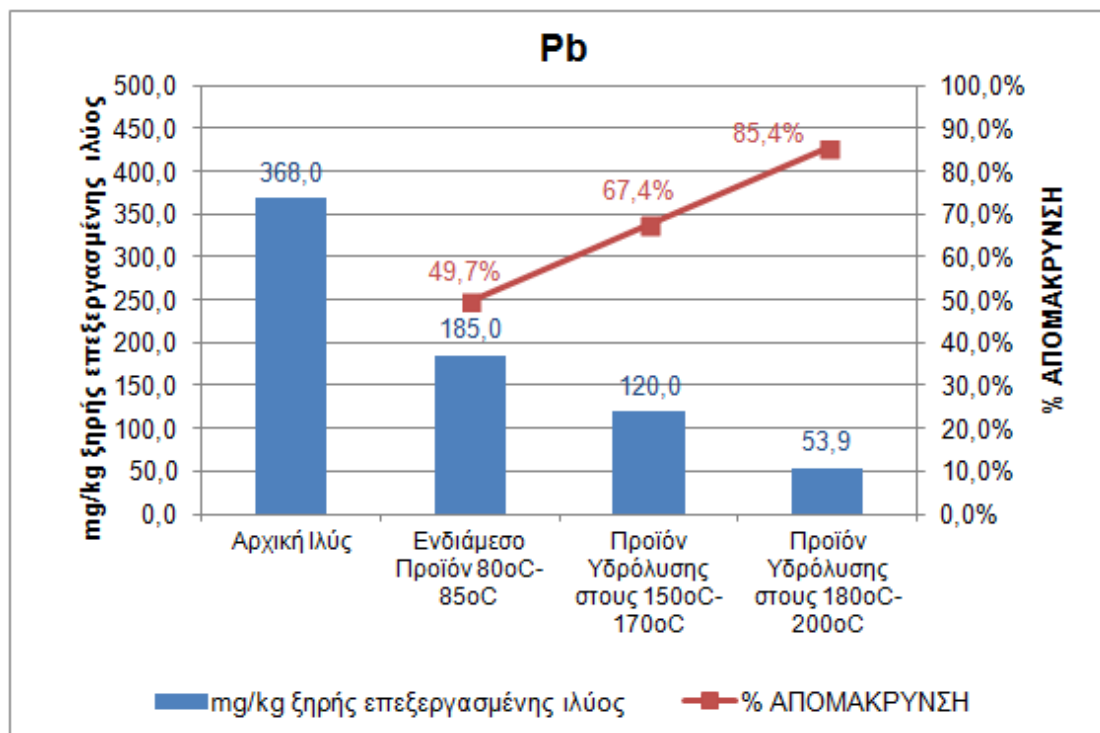
Σχήμα 4-83: Συγκεντρώσεις Cr (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση



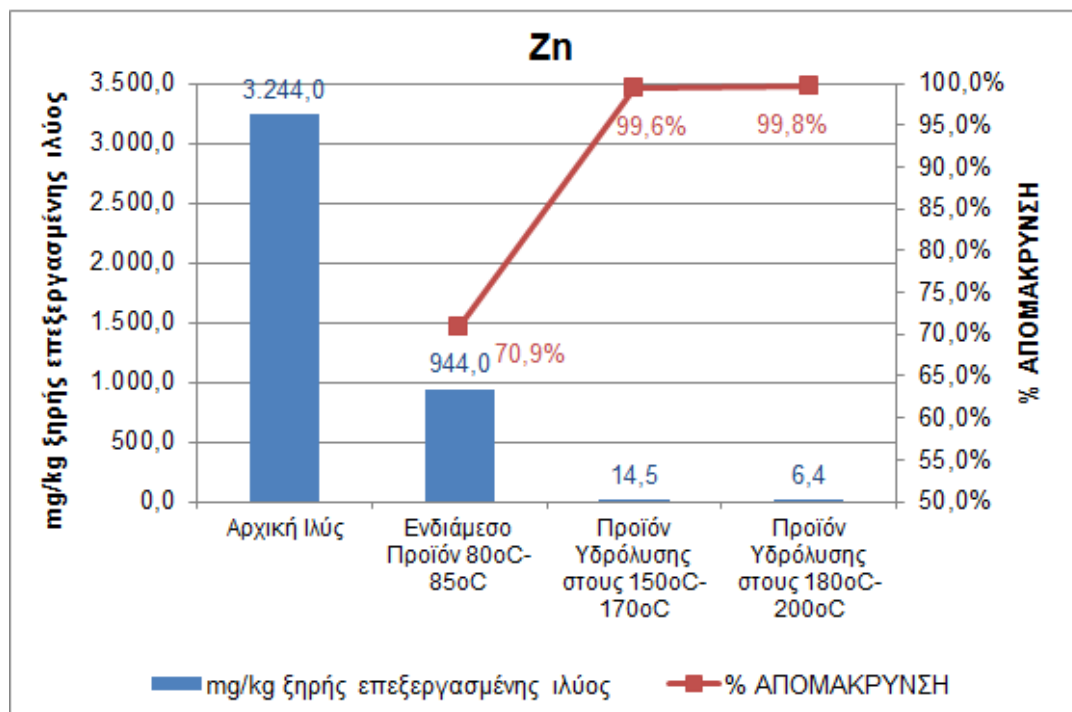
Σχήμα 4-84: Συγκεντρώσεις Cu (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση



Σχήμα 4-85: Συγκεντρώσεις Ni (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση



Σχήμα 4-86: Συγκεντρώσεις Pb (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση



Σχήμα 4-87: Συγκεντρώσεις Zn (mg/kg ξηρής επεξεργασμένης ιλύος) στην αρχική ιλύ και στα προϊόντα υδρόλυσης και % απομάκρυνση

Γενικά όσον αφορά στο τελικό προϊόν της υδρόλυσης, στις βέλτιστες συνθήκες που επιλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκε μια σειρά επεξεργασιών με σκοπό την παραλαβή όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικής εικόνας όσον αφορά στην ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πρέπει να αναφερθεί ότι στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προηγήθηκε παραπάνω, επιλέχθηκε το πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα της σειράς που παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα, προκειμένου να λάβει χώρα η περαιτέρω αξιολόγηση της όλης διαδικασίας. Από τη διακύμανση των τιμών των διαφόρων παραμέτρων που μετρήθηκαν για όλα τα δείγματα, προκύπτει ότι το αντιπροσωπευτικότερο δείγμα της σειράς είναι το δείγμα ΤΠ3 καθώς οι τιμές των παραμέτρων του είναι κοντά στο μέσο όρο των μετρήσεων όλων των δειγμάτων.

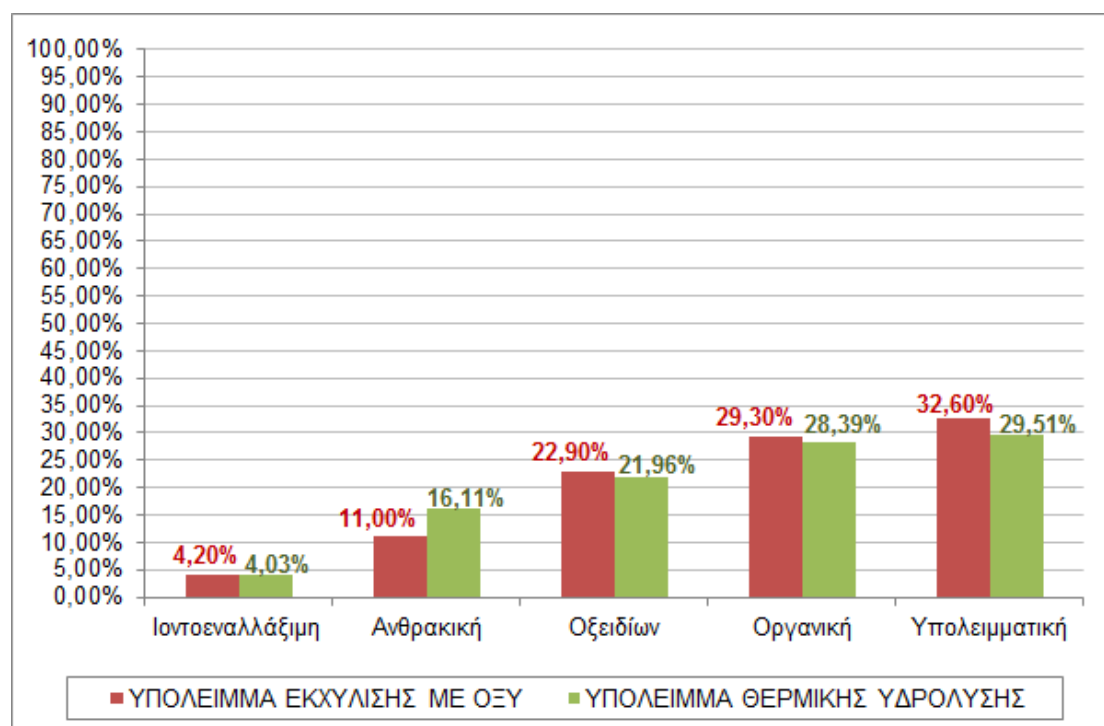
Πίνακας 4-108: Χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος της επεξεργασίας της θερμικής υδρόλυσης

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΠΡΟΪΟΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ 180°C – 200°C									
		ΤΠ1	ΤΠ2	ΤΠ3	ΤΠ4	ΤΠ5	ΤΠ6	ΤΠ7	ΤΠ8	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
Μείωση μάζας	%	40	42	45	41	43	44	40	45	42,5	2,1
Υγρασία	%	21,5	21,0	22,5	20,8	23,0	22,8	23,5	22,5	22,2	1,0
ρΗ	---	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	---	---
C.O.D.		11.995	12.525	12.413	12.155	12.825	13.005	12.555	12.336	12.476,1	331,3
T.O.C.	% ξηρού προϊόντος	4,5	4,2	4,9	5,2	5,3	4,8	4,2	5,5	4,8	0,5
										---	---
N-NO ₃	mg/kg ξηρού προϊόντος	9,5	9,2	10,0	10,2	10,9	10,5	10,0	9,8	10,0	0,5
N-NH ₄	mg/kg ξηρού προϊόντος	95,2	100,5	100,0	101,2	98,8	101,6	100,9	102,0	100,0	2,2
P-PO ₄	mg/kg ξηρού προϊόντος	4.150	4.182	4.200	4.220	4.210	4.201	4.250	4.195	4.201,0	28,9
										---	---
Cr	mg/kg ξηρού προϊόντος	20,2	19,5	21,3	21,5	22,8	22,2	23,0	21,5	21,5	1,2
Cu	mg/kg ξηρού προϊόντος	41,5	40,8	42,6	42,9	43,5	42,5	41,8	42	42,2	0,9
Ni	mg/kg ξηρού προϊόντος	9,2	9,8	9,7	8,8	10,2	9,5	9,7	10,0	9,6	0,4
Pb	mg/kg ξηρού προϊόντος	97,1	96,9	98,0	98,5	99,5	97,0	98,0	99,1	98,0	1,0
Zn	mg/kg ξηρού προϊόντος	11,0	10,5	11,6	11,8	12,6	11,7	12,9	10,1	11,5	1,0

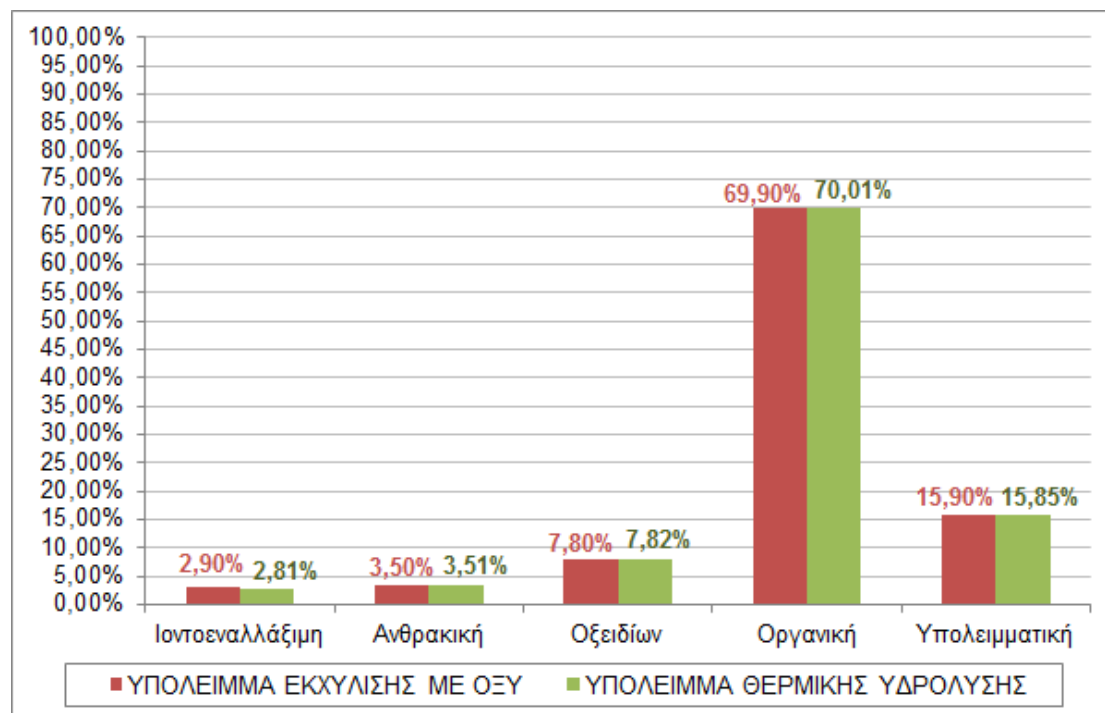
Όσον αφορά στη μορφή των βαρέων μετάλλων στο τελικό προϊόν, αυτή παρουσιάζεται ακολούθως.

Πίνακας 4-109: Μορφές των μετάλλων στο τελικό προϊόν της θερμικής υδρόλυσης (% ποσοστό)

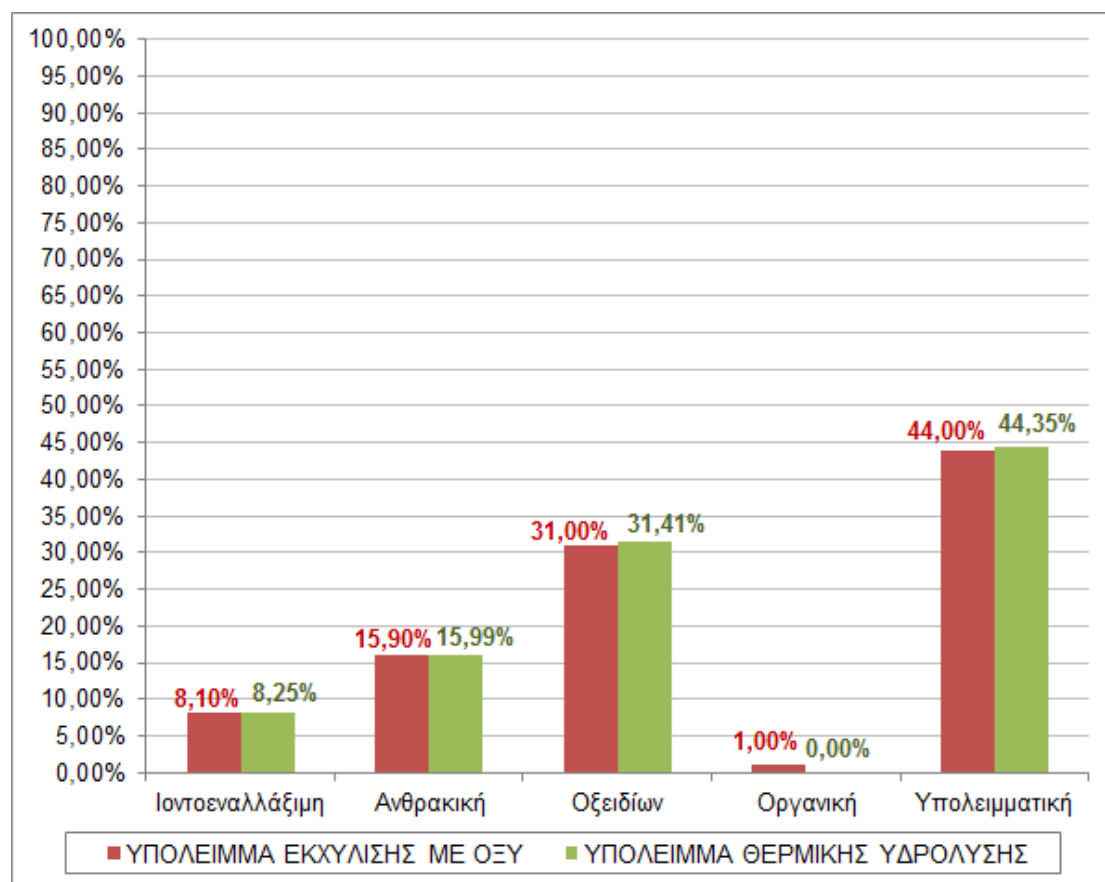
ΜΟΡΦΗ \ ΜΕΤΑΛΛΟ	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ιοντοεναλλάξιμη	4,03%	2,81%	8,25%	0,00%	0,00%
Ανθρακική	16,11%	3,51%	15,99%	19,49%	17,02%
Οξειδίων Fe – Mn	21,96%	7,82%	31,41%	26,43%	46,48%
Οργανική	28,39%	70,01%	0,00%	20,92%	26,25%
Υπολειμματική	29,51%	15,85%	44,35%	33,16%	10,24%



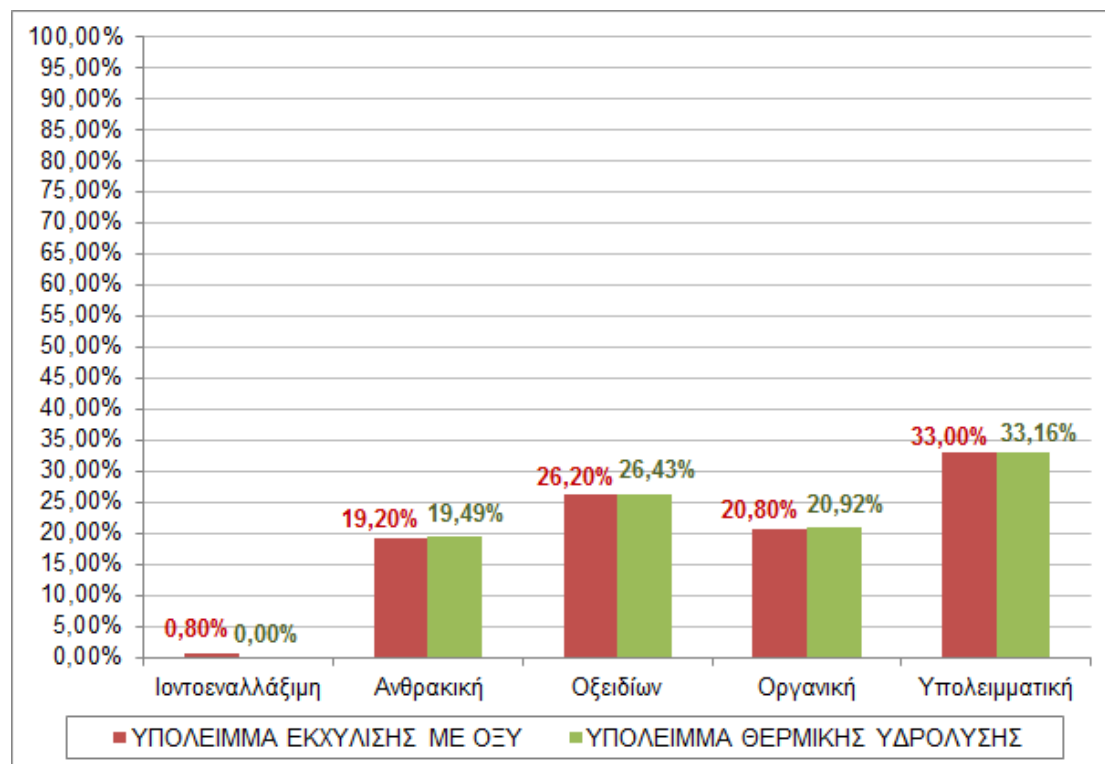
Σχήμα 4-88: Μεταβολή μορφών Cr λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση)



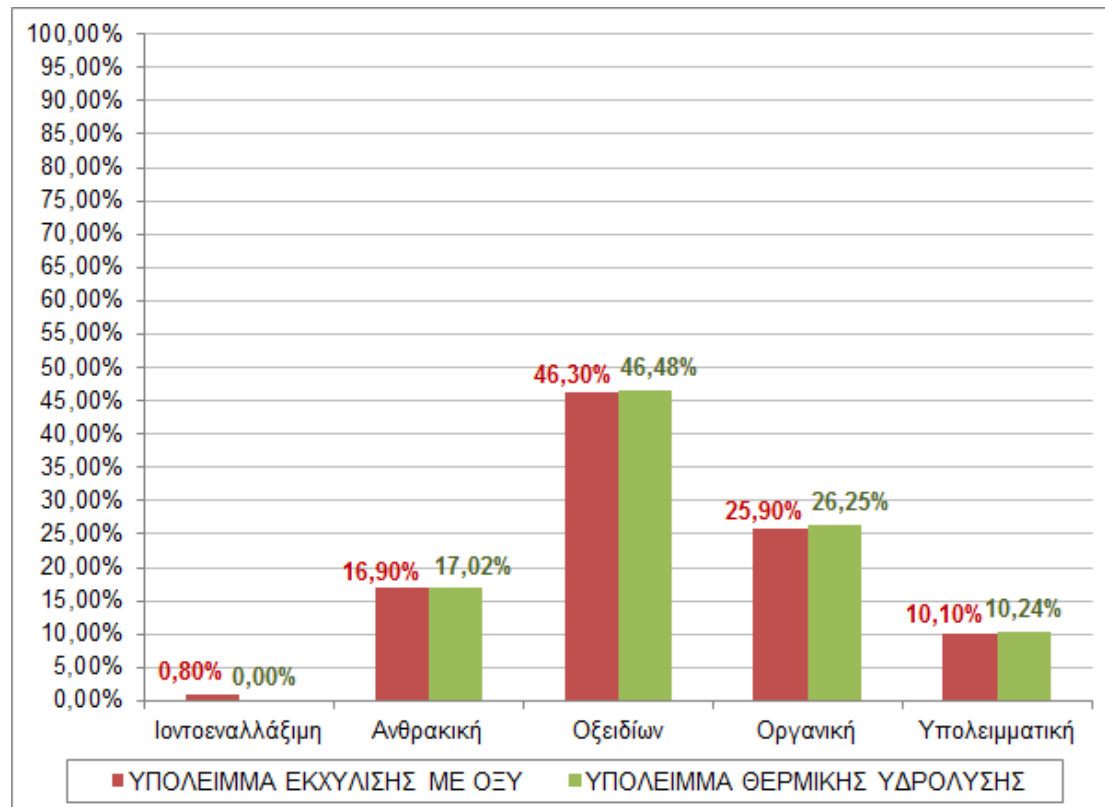
Σχήμα 4-89: Μεταβολή μορφών Cu λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση)



Σχήμα 4-90: Μεταβολή μορφών Ni λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση)



Σχήμα 4-91: Μεταβολή μορφών Pb λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση)

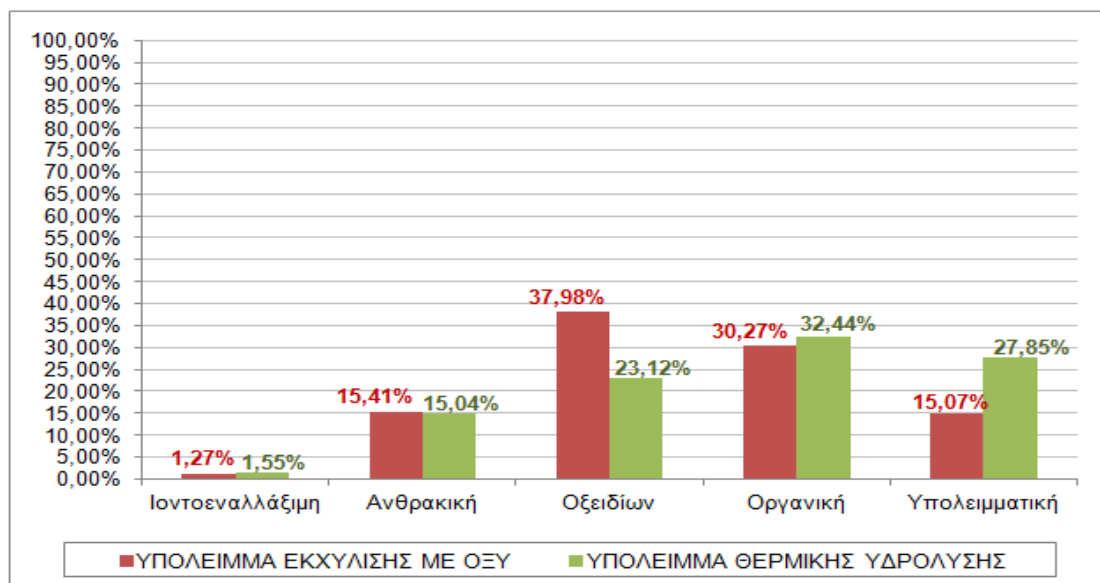


Σχήμα 4-92: Μεταβολή μορφών Zn λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση)

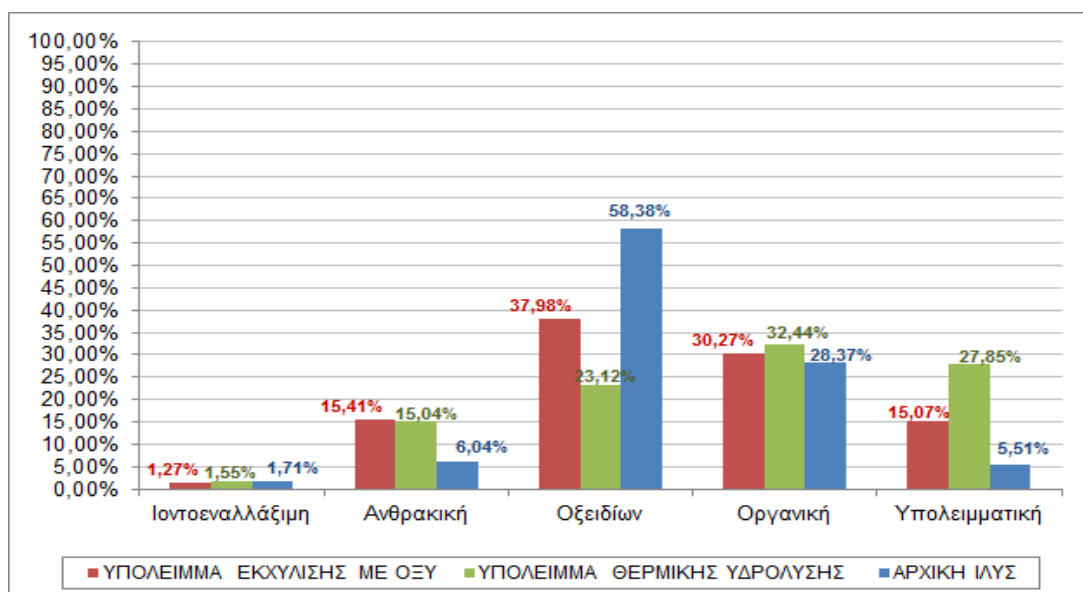
Συγκεντρωτικά, παρατηρείται ότι οι κύριες μορφές του συνόλου των μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα είναι (σε φθίνουσα σειρά):

οργανική > υπολειμματική > οξειδίων Fe-Mn > ανθρακική > ιοντοεναλλάξιμη

Λόγω της περαιτέρω επεξεργασίας (B' φάση), παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό και αυτό της υπολειμματικής μορφής αυξάνεται σημαντικά. Όσον αφορά στις υπόλοιπες μορφές (ιοντοεναλλάξιμη, ανθρακική και οργανική) διατηρούνται περίπου στα ίδια επίπεδα.



Σχήμα 4-93: Συνολική μεταβολή μορφών μετάλλων λόγω επεξεργασίας (Α' και Β' φάση)



Σχήμα 4-94: Συνολική μεταβολή μορφών μετάλλων λόγω επεξεργασίας (αρχική ιλύς – όξινη εκχύλιση – θερμική υδρόλυση)

Από τα πειραματικά αποτελέσματα του χαρακτηρισμού του τελικού προϊόντος της θερμικής υδρόλυσης, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η υγρασία του τελικού προϊόντος είναι αισθητά μειωμένη συγκριτικά με αυτή της αρχικής ιλύος (22,5%). Το γεγονός αυτό ευνοεί τη τελική διαχείριση της ιλύος καθώς παράγεται τελικό προϊόν μικρότερου όγκου, που είναι πιο εύκολο να διαχειρισθεί ενώ το κόστος μεταφοράς του ή/και επεξεργασίας του είναι πολύ μειωμένο σε σχέση με αυτό της ανεπεξεργαστης ιλύος.
- Το pH του τελικού προϊόντος είναι αρκετά όξινο (<2,0) λόγω της επεξεργασίας του με θειικό οξύ. Για το λόγο αυτό απαιτείται εξουδετέρωσή του με κάποια βάση, όπως υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), προκειμένου να μην δημιουργηθεί κανένα πρόβλημα κατά την περαιτέρω διαχείριση της ιλύος.
- Η συγκέντρωση των οργανικών, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις στις τιμές του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) αλλά και του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD), είναι αισθητά μειωμένη από ότι στην ανεπεξεργαστη ιλύ με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κανένα πρόβλημα στην ασφαλή διάθεση της ιλύος.
- Οι συγκεντρώσεις των μορφών του αζώτου είναι αισθητά μειωμένες σε σχέση με τις αρχικές, γεγονός αναμενόμενο αφού όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες, η επεξεργασία της ιλύος παρουσία οξέος οδηγεί σε απομάκρυνση φωσφορικών και αζωτούχων ενώσεων.
- Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που παραμένουν στην ιλύ μετά την επεξεργασία της, είναι σημαντικά μειωμένες σε σχέση με τις αρχικές, σε ακόμη χαμηλότερα επίπεδα από ότι στο τέλος του πρώτου σταδίου της θερμικής υδρόλυσης (80°C-85°C). αφού το μεγαλύτερο ποσοστό τους απομακρύνεται με το οξύ.
- Η κατανομή των βαρέων μετάλλων στις διάφορες μορφές τους στο τελικό προϊόν επηρεάστηκε σε μικρό βαθμό λόγω της περαιτέρω επεξεργασίας της θερμικής υδρόλυσης τείνοντας προς πιο σταθερές μορφές.

Από τα προαναφερόμενα προκύπτει, ότι μετά το τέλος της επεξεργασίας της όξινης θερμικής υδρόλυσης παράγεται ένα προϊόν εξυγιασμένο το οποίο είναι δυνατό να επεξεργασθεί περαιτέρω, να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σε άλλες διαδικασίες, να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας ή να διατεθεί ασφαλώς χωρίς τον κίνδυνο δημιουργίας προβλημάτων ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Όσον αφορά στο υγρό κλάσμα που παράγεται από την επεξεργασία, περιέχει τα διαλυμένα βαρέα μέταλλα καθώς και το οργανικό φορτίο που απομακρύνθηκαν από την ιλύ. Στο υγρό αυτό κλάσμα έλαβε χώρα προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) συγκέντρωσης 1M, μέχρι το pH να αυξηθεί από την όξινη περιοχή (<2) στην περιοχή λίγο πάνω από την ουδέτερη (8 – 10), προκειμένου να καταβυθιστούν τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα ως αδιάλυτα υδροξείδια. Κατόπιν, στο νέο υγρό κλάσμα, μετρήθηκε το παραμένον μεταλλικό φορτίο αλλά και το περιεχόμενο οργανικό φορτίο. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που

ακολουθεί.

Πίνακας 4-110: Συγκεντρώσεις μετάλλων, ολικού οργανικού άνθρακα και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στο υγρό απόβλητο της επεξεργασίας

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
COD (mg/l)	1.800
TOC (%)	2,5
Cr (mg/l)	2,8
Cu (mg/l)	n. d.
Ni (mg/l)	n. d.
Pb (mg/l)	7,5
Zn (mg/l)	9,5

Από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι το υγρό παραγόμενο κλάσμα, μετά την επεξεργασία του και την απομάκρυνση από αυτό των βαρέων μετάλλων, όχι μόνο δεν λογίζεται πλέον ως απόβλητο, αλλά είναι δυνατή και η περαιτέρω αξιοποίηση του με τη χρήση του ως πρώτη ύλη σε διάφορες διαδικασίες, όπως π.χ. πηγή ενέργειας σε επεξεργασίες νιτροποίησης ή απονιτροποίησης, πηγή ενεργού άνθρακα, κ.ά.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έλαβε χώρα για πρώτη φορά προσπάθεια εφαρμογής και προσαρμογής των διεθνών πρακτικών και μεθόδων διαχείρισης της ιλύος στην ελληνική πραγματικότητα, καθώς ο, σχεδόν, αποκλειστικός τρόπος διαχείρισης της ιλύος στη χώρα μας είναι η διάθεσή της σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

Η θερμική υδρόλυση αποτελεί μια σχετικά νέα μέθοδο θερμικής επεξεργασίας της ιλύος, που έχει ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση της ιλύος. Γενικά, η μέθοδος της υδρόλυσης είναι μία μέθοδος, η οποία προσαρμόζεται ανάλογα με το φορτίο του αποβλήτου, το λειτουργικό κόστος και τον επιθυμητό βαθμό κατεργασίας.

Οι κύριες συστάσεις της παρούσας έρευνας αφορούσαν στα κάτωθι:

- ✓ Πλήρη χαρακτηρισμό της πρωτοβάθμιας ιλύος που παράγεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυττάλεια.
- ✓ Εφαρμογή της διαδικασίας της θερμικής υδρόλυσης σε διάφορες συνθήκες – επιλογή των βέλτιστων.
- ✓ Πλήρους χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος της θερμικής υδρόλυσης.

Χαρακτηρισμός πρωτοβάθμιας ιλύος

Τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούσαν στο χαρακτηρισμό της ιλύος έδειξαν ότι οι τιμές που λαμβάνει η υγρασία είναι αρκετά υψηλές, της τάξης του 70%, γεγονός που αυξάνει σε μεγάλο ποσοστό τον όγκο της προς επεξεργασία ιλύος και συνεπακόλουθα το κόστος της επεξεργασίας και της μεταφοράς. Για το λόγο αυτό συνίσταται η αφυδάτωση της ιλύος πριν την περαιτέρω διαχείρισή της.

Όσον αφορά στο pH, λαμβάνει τιμές που βρίσκονται στην ουδέτερη προς την αλκαλική περιοχή, κυμαινόμενο μεταξύ 7,0 και 8,5, γεγονός αναμενόμενο για ιλύ που προέρχεται μόνο από την πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Επίσης από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι η ιλύς είναι σταθεροποιημένη καθώς οι βιοχημικές δράσεις τείνουν να ολοκληρωθούν με τα οργανικά συστατικά της να παραμένουν ως έχουν. Οι τιμές που λαμβάνει το pH, οι οποίες βρίσκονται στην ίδια περιοχή με αυτές παλαιότερων μελετών, καθιστούν επιτρεπτή οποιαδήποτε περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση της ιλύος.

Οι τιμές συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται με την τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα αλλά και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, είναι υψηλές. Συγκεκριμένα οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα κυμαίνονται μεταξύ 21,0% και 23,5%, ενώ οι συγκεντρώσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι της τάξης των 22.000 mg/kg ξηρής ιλύος. Οι τιμές αυτές οφείλονται στο γεγονός ότι στην Ψυττάλεια γίνεται μόνο πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων και είναι στην ίδια περιοχή με αυτές που μετρήθηκαν σε παλαιότερες μελέτες. Παρά το γεγονός ότι οι υψηλές αυτές τιμές δεν δημιουργούν καταρχήν πρόβλημα στην ασφαλή διάθεση της ιλύος, συνίσταται η περαιτέρω

αξιοποίηση της λόγω του περιεχόμενου οργανικού φορτίου, καθώς αυτό δύναται να αποτελέσει θρεπτικό υπόστρωμα.

Η συγκέντρωση του φωσφόρου, υπό μορφή φωσφορικών, καθώς και των ενώσεων του αζώτου στην ιλύ είναι αρκετά υψηλές γεγονός που οφείλεται στο ότι το κύριο μέρος των υγρών αποβλήτων που επεξεργάζονται στην Ψυττάλεια είναι αστικά λύματα καθώς και στην αυξημένη παρουσία σε αυτά οργανικού φορτίου που περιέχει φωσφόρο και αζωτούχων ενώσεων, οι οποίες κατά την αποδόμηση αυξάνουν τη συγκέντρωση των αμμωνιακών στην παραγόμενη ιλύ.

Συγκεκριμένα οι τιμές της συγκέντρωσης των φωσφορικών είναι της τάξης των 21.500 mg/kg ξηρής ιλύος, των αμμωνιακών περίπου 3.000 mg/kg ξηρής ιλύος, των νιτρικών περίπου 400 mg/kg ξηρής ιλύος, ενώ τα νιτρώδη δεν ανιχνεύθηκαν, καθώς είναι αρκετά ασταθή και οξειδώνονται άμεσα προς νιτρικά. Οι τιμές αυτές δεν είναι απαγορευτικές για την ασφαλή περαιτέρω διαχείριση ή/και τελική διάθεση της ιλύος, ωστόσο είναι προτιμότερο να αποφεύγεται η διάθεση της σε υδατικά οικοσυστήματα όπου μπορεί να προκληθούν φαινόμενα ευτροφισμού λόγω αθροιστικής συσσώρευσης αζώτου ή/και φωσφόρου.

Όσον αφορά στα κατιόντα (Na, K, Mg, Ca, Si) που μετρήθηκαν δεν θεωρούνται προβληματικά για την περαιτέρω ασφαλή διαχείριση της ιλύος, δεδομένου ότι αυτά αποτελούν θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη καλλιεργειών.

Επίσης από μετρήσεις των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων στην ιλύ (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι αρκετά υψηλές. Αναλυτικότερα, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται μεταξύ 964,5 mg/kg ξηρής ιλύος και 1.240 mg/kg ξηρής ιλύος, του χαλκού μεταξύ 306,9 mg/kg ξηρής ιλύος και 342,8 mg/kg ξηρής ιλύος, του νικελίου μεταξύ 103,4 mg/kg ξηρής ιλύος και 140,1 mg/kg ξηρής ιλύος, του μολύβδου μεταξύ 324,1 mg/kg ξηρής ιλύος και 376,9 mg/kg ξηρής ιλύος, και του ψευδαργύρου μεταξύ 1.724,8 mg/kg ξηρής ιλύος και 3.390,6 mg/kg ξηρής ιλύος. Μια σημαντική παρατήρηση είναι επίσης ότι το κάδμιο (Cd) βρίσκεται σε ίχνη για αυτό και η συγκέντρωσή του δεν ανιχνεύεται από τη συσκευή ατομικής απορρόφησης. Η πολύ χαμηλή συγκέντρωση του καδμίου είναι γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό αν ληφθεί υπόψη η μεγάλη τοξικότητα του μετάλλου αυτού και τα προβλήματα που δημιουργεί η ύπαρξη του στους ζώντες οργανισμούς.

Επίσης έλαβε χώρα και προσδιορισμός των μορφών στις οποίες βρίσκονται τα κατανεμημένα μέταλλα στην ιλύ. Με την εφαρμογή των διαδοχικών εκχυλίσεων έγινε κλασματικός διαχωρισμός των μορφών στις οποίες μπορεί να βρίσκονται τα μέταλλα. Από το ποσοστό των μετάλλων σε κάθε μορφή καθορίζεται η κινητικότητα των μετάλλων και η δυνατότητα απελευθέρωσής τους από την ιλύ στις κατάλληλες συνθήκες. Συγκεντρωτικά, παρατηρείται ότι οι κύριες μορφές των μετάλλων στην ιλύ είναι σε φθίνουσα σειρά:

οξειδίων Fe-Mn > οργανική > ανθρακική > υπολειμματική μορφή > ιοντονεαλλάξιμη

Οι δύο πρώτες μορφές επηρεάζονται από περιβαλλοντολογικές συνθήκες.

Συγκεκριμένα τα οξειδία Fe-Mn κάτω από ανοξικές συνθήκες είναι θερμοδυναμικά ασταθή, ενώ η οργανική μορφή μπορεί να διασπαστεί τόσο σε οξικές όσο και σε ανοξικές συνθήκες. Αντίθετα η υπολειμματική μορφή είναι πολύ σταθερή και τα μέταλλα δύσκολα επαναδιαλύονται από αυτή. Τέλος χαμηλά είναι τα ποσοστά των μετάλλων που μετρήθηκαν στην ιοντοεναλλάξιμη και στην ανθρακική μορφή.

Από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι απαιτείται μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων για τους εξής λόγους:

- Οι συγκεντρώσεως που μετρήθηκαν είναι κάτω από τα όρια για την ασφαλή περαιτέρω χρήση της ιλύος, ωστόσο απαιτείται η απομάκρυνση τους και η εξυγίανση της ιλύος, καθώς με τη συνεχή χρήση της ιλύος θα παρατηρηθεί συσσώρευση του μεταλλικού φορτίου. Η συσσώρευση αυτή, στην περίπτωση διάθεσης της ιλύος σε εδαφικούς αποδέκτες είναι δυνατό να γίνει ακόμα πιο έντονη και από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά του χώρου εναπόθεσης της ιλύος.
- Με βάση το γεγονός ότι διερευνώνται παράλληλα και άλλες τεχνικές διαχείρισης της ιλύος, με σκοπό αφενός μεν την αξιοποίηση των χρήσιμων συστατικών της και αφετέρου τη μείωση της ποσότητας που τελικά απορρίπτεται, (π.χ. κομποστοποίηση ιλύος) κρίνεται αναγκαία η μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε αυτήν. Η εμπειρία έχει δείξει ότι η παρουσία των μετάλλων στην ιλύ επηρεάζει δυσμενώς την οποιαδήποτε επεξεργασία της και επιπλέον οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων χαμηλής ποιότητας.

Εφαρμογή θερμικής υδρόλυσης

Ακολουθως, έλαβε χώρα η εφαρμογή της μεθόδου της όξινης θερμικής υδρόλυσης στην ανωτέρω ιλύ, υπό διαφορετικές συνθήκες. Η διαδικασία της θερμικής υδρόλυσης αποτελείται από δύο στάδια:

- ✓ Αρχικά λαμβάνει χώρα οξίνιση της ιλύος και θέρμανση της σε θερμοκρασίες, της περιοχής των 80°C – 85°C.
- ✓ Ακολουθως, το προϊόν της όξινης υδρόλυσης του πρώτου σταδίου υφίσταται περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι και 200°C, και αντίστοιχη της πίεσης του, μέχρι και 45 bar.

Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες της επεξεργασίας κατόπιν ελέγχου των ακόλουθων παραμέτρων:

- Είδος οξέος
- Συγκέντρωση οξέος
- Χρόνος αντίδρασης
- Θερμοκρασία αντίδρασης
- Αναλογία μάζας ιλύος / όγκου οξέος

Οι βέλτιστες συνθήκες της επεξεργασίας, οι οποίες επιλέχθηκαν με βάση τον

επιτυγχανόμενο βαθμό εξυγίανσης της ιλύος αλλά και περιβαλλοντικά κριτήρια ήταν η οξίνιση της ιλύος με χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4 , 20% v/v) σε τιμές pH < 1 και η θέρμανση του μίγματος για χρόνο 60 min. σε θερμοκρασία περίπου 80°C – 85°C. Ακολούθως, στο δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας, το υγρό μίγμα υπόκειται σε περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του, στην περιοχή των 180°C – 200°C, με αντίστοιχη αύξηση της πίεσης του στην περιοχή των 40 – 45 bar.

Χαρακτηρισμός τελικού στερεού προϊόντος επεξεργασίας

Στο τελικό προϊόν της επεξεργασίας στις βέλτιστες συνθήκες έλαβε χώρα πλήρης χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος αλλά και των παραπροϊόντων της όλης διαδικασίας.

Οι τιμές που λαμβάνει η υγρασία του τελικού προϊόντος, της τάξης του 22,5%, είναι αισθητά μειωμένες σε σχέση με αυτές της αρχικής ιλύος γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό καθώς προκύπτει ένα προϊόν με εξαιρετικές αφυδατικές ικανότητες και με μειωμένο όγκο, συγκριτικά με αυτόν της αρχικής ιλύος, με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους της περαιτέρω επεξεργασίας ή/και μεταφοράς του.

Επιπλέον, με τη διεργασία αυτή επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του όγκου της ακατέργαστης ιλύος. Στην περίπτωση μας η μείωση αυτή έφτασε περίπου το 45%, ωστόσο από βιβλιογραφικές πηγές βρέθηκε ότι με τη θερμική υδρόλυση μπορεί να επιτευχθεί ελάττωση του όγκου της ιλύος μέχρι και 70%. Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι η εφαρμοζόμενη μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματική όσον αφορά την ξήρανση αλλά και τη μείωση του όγκου της ιλύος.

Όσον αφορά στο pH, παίρνει τιμές που βρίσκονται στην όξινη περιοχή, χαμηλότερες του 2, γεγονός αναμενόμενο λόγω της επεξεργασίας της ιλύος με θειικό οξύ. Το αποτέλεσμα είναι να καθίσταται απαγορευτική η περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση της ιλύος και να απαιτείται η προσθήκη βάσης, π.χ. ανθρακικού ασβεστίου ($Ca(OH)_2$) μέχρι το pH να φθάσει στη βασική περιοχή.

Οι τιμές συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται με την τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα αλλά και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, είναι πολύ μειωμένες σε σχέση με τις αρχικές. Συγκεκριμένα το εύρος των τιμών του ολικού οργανικού άνθρακα είναι μεταξύ 4,2% και 5,5%, ενώ του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μεταξύ 11.995 mg / kg ξηρού προϊόντος και 13.005 mg / kg ξηρού προϊόντος.

Η μείωση των τιμών των συγκεντρώσεων του ολικού οργανικού άνθρακα και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μετά την υδρόλυση οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων και την αποικοδόμηση των πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες μορφές. Οι μορφές αυτές είναι πιο σταθεροποιημένες και δυσκολότερα αποικοδομήσιμες από τις αρχικές. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός εξυγιασμένου και σταθεροποιημένου προϊόντος, του στερεού προϊόντος της επεξεργασίας, το οποίο μπορεί να διατεθεί σε οποιοδήποτε αποδέκτη χωρίς περιορισμούς. Από την άλλη, το παραγόμενο υγρό προϊόν της επεξεργασίας περιέχει

υψηλό οργανικό φορτίο, εύκολα βιοαποδομήσιμο με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η χρήση του σε διάφορες διεργασίες, όπως στις στη διεργασία της απονιτροποίησης ως εξωτερική πηγή άνθρακα.

Επίσης, μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι, σύμφωνα με έρευνες που έχουν λάβει χώρα, με τη θερμική υδρόλυση η παραγωγή βιοαερίου είναι αρκετά υψηλή (50% περισσότερη από ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας της ιλύος, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία) και έτσι το βιοαέριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας στο σύστημα επεξεργασίας, με αποτέλεσμα να μειωθούν σημαντικά οι ενεργειακές απαιτήσεις της εγκατάστασης.

Επιπλέον, το τελικό προϊόν είναι πλήρως εξυγιασμένο από βαρέα μέταλλα και παθογόνους οργανισμούς και επομένως είναι δυνατή η περαιτέρω αξιοποίηση του ως εγγειοβελτιωτικό ή για τη μετατροπή χώρων υγειονομικής ταφής σε καλλιεργήσιμα εδάφη.

Η συγκέντρωση του φωσφόρου, υπό μορφή φωσφορικών, καθώς και των ενώσεων του αζώτου στο τελικό στερεό προϊόν είναι αισθητά μειωμένες συγκριτικά με αυτές στην αρχική ιλύ. Οι τιμές του φωσφόρου κυμαίνονται από 4.150 mg / kg ξηρού προϊόντος μέχρι 4.250,5 mg / kg ξηρού προϊόντος, των νιτρικών από 9,2 mg / kg ξηρού προϊόντος μέχρι 10,9 mg / kg ξηρού προϊόντος, και των αμμωνιακών από 95,2 mg / kg ξηρού προϊόντος μέχρι 102 mg / kg ξηρού προϊόντος.

Επομένως, το στερεό προϊόν της θερμικής υδρόλυσης δεν παρουσιάζει κανένα πρόβλημα στην τελική του διάθεση όσον αφορά στη συγκέντρωση του φωσφόρου, ενώ παράλληλα οι χαμηλές συγκεντρώσεις των μορφών του αζώτου στην υδρολυμένη ιλύ ευνοούν τη διεργασία της απονιτροποίησης που πιθανό να ακολουθεί σε επόμενο στάδιο του συστήματος επεξεργασίας.

Επίσης παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο τελικό προϊόν είναι σημαντικά μειωμένες. Αναλυτικά, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται μεταξύ 19,5 mg / kg ξηρού προϊόντος και 23 mg / kg ξηρού προϊόντος, του χαλκού μεταξύ 40,8 mg / kg ξηρού προϊόντος και 43,5 mg / kg ξηρού προϊόντος, του νικελίου μεταξύ 8,8 mg / kg ξηρού προϊόντος και 10,2 mg / kg ξηρού προϊόντος, του μολύβδου μεταξύ 96,9 mg / kg ξηρού προϊόντος και 99,5 mg / kg ξηρού προϊόντος, και του ψευδαργύρου μεταξύ 10,1 mg / kg ξηρού προϊόντος και 12,9 mg / kg ξηρού προϊόντος.

Παρατηρούνται δηλαδή αρκετά μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων φτάνοντας μέχρι και το 99,8% για τον ψευδάργυρο. Από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας προέκυψε το συμπέρασμα ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος όγκου οξέος: μάζας ιλύος και η συγκέντρωση του όξινου διαλύματος, τόσο αυξάνεται η εκχυλιστική ικανότητα του χρησιμοποιούμενου οξέος. Με άλλα λόγια, επιτυγχάνεται ευκολότερα και σε μεγαλύτερο βαθμό η διάσπαση των δεσμών που συγκρατούν τα μέταλλα στην ιλύ.

Στα στερεά υπολείμματα της επεξεργασίας τόσο της Α' φάσης (όξινης εκχύλισης) όσο

και της Β' φάσης (θερμική υδρόλυση), έλαβε χώρα ο προσδιορισμός της κατανομής των βαρέων μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τον επηρεασμό της επεξεργασίας στην κινητικότητα των μετάλλων και στην δυνατότητα απελευθέρωσής τους από το στερεό υπόλειμμα.

Συγκεντρωτικά, παρατηρείται ότι οι κύριες μορφές του συνόλου των μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα είναι (σε φθίνουσα σειρά):

Στερεό υπόλειμμα Α' φάσης:

οξειδίων Fe-Mn > οργανική > ανθρακική > υπολειμματική > ιοντονεαλλάξιμη

Λόγω της Α' φάσης επεξεργασίας, παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό ενώ αυτό της ιοντονεαλλάξιμης μορφής διατηρείται περίπου στα ίδια επίπεδα. Τα ποσοστά της υπολειμματικής μορφής (κυρίως) και της ανθρακικής αυξάνονται σημαντικά.

Στερεό υπόλειμμα Β' φάσης:

οργανική > υπολειμματική > οξειδίων Fe-Mn > ανθρακική > ιοντονεαλλάξιμη

Λόγω της περαιτέρω επεξεργασίας (Β' φάση), παρατηρείται ότι το ποσοστό της μορφής των οξειδίων μειώνεται περίπου στο μισό και αυτό της υπολειμματικής μορφής αυξάνεται σημαντικά. Όσον αφορά στις υπόλοιπες μορφές (ιοντονεαλλάξιμη, ανθρακική και οργανική) διατηρούνται περίπου στα ίδια επίπεδα.

Τελικό συμπέρασμα

Η απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από την ιλύ είναι πολύ σημαντική, διότι αν παραμείνουν στην ιλύ, θα προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στους χώρους τελικής διάθεσης του αποβλήτου. Η εφαρμογή, λοιπόν, μίας μεθόδου απομάκρυνσής τους όταν βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις μέσα στην ιλύ είναι απαραίτητη. Η θερμική υδρόλυση αποτελεί μία τέτοια μέθοδο, όμως, εκτός από τα θετικά αποτελέσματα που παρέχει παρουσιάζει και ορισμένα προβλήματα που θα πρέπει να εξετάζονται κατά την εφαρμογή της. Η χρήση του διαλύματος οξέος, ειδικά σε υψηλές συγκεντρώσεις και ποσότητες ανεβάζει κατά πολύ το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Επίσης, ο όγκος του αποβλήτου διαλύματος οξέος που περιέχει και τα τοξικά μέταλλα μετά το τέλος της υδρόλυσης είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που θα πρέπει να αντιμετωπιστεί. Η προσπάθεια απομάκρυνσης των μετάλλων από το διάλυμα αυτό και η ανακύκλωση του απαλλαγμένου από τα μέταλλα διαλύματος στο σύστημα επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα δαπανηρή διαδικασία και μη συμφέρουσα. Ανάλογα, όμως, με την δυναμικότητα που επιθυμείται να έχει η εγκατάσταση της θερμικής επεξεργασίας, δηλαδή ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό απομάκρυνσης των μετάλλων, μπορεί να επιλεγεί η χρήση διαλύματος οξέος μικρότερης συγκέντρωσης και σε μικρότερη αναλογία με την ποσότητα της ιλύος, οπότε το κόστος και ο όγκος του αποβλήτου οξέος να μετριαστούν.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου ήταν:

- ✓ Η μείωση του όγκου της προς διάθεση ιλύος.
- ✓ Η μείωση του ρυπαντικού φορτίου της προς διάθεση ιλύος, και ιδιαίτερα των βαρέων μετάλλων.
- ✓ Η μείωση του οργανικού φορτίου της ιλύος.
- ✓ Η παραγωγή, από την εφαρμογή της επεξεργασίας, προϊόντων τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν περαιτέρω ως πρώτες ύλες σε διάφορες διαδικασίες, όπως στην διαδικασία της απονιτροποίησης, της κομποστοποίησης ή/και ως πηγές ενέργειας.

Προτάσεις περαιτέρω έρευνας

Όσον αφορά στην Ελλάδα, το πρόβλημα της διάθεσης της παραγόμενης ιλύος από τους βιολογικούς σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων είναι ιδιαίτερα έντονο, καθώς η πλέον συνήθης μέθοδος είναι αυτή της απόρριψής της σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Το πρόβλημα λαμβάνει ακόμα μεγαλύτερες διαστάσεις αν αναλογιστεί κανείς τις συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες παραγωγής ιλύος λόγω της επέκτασης των υπαρχόντων βιολογικών σταθμών αλλά και της συνεχούς κατασκευής καινούριων.

Επομένως η έρευνα για την εφαρμογή μιας νέας μεθόδου, για τα ελληνικά δεδομένα, διαχείρισης της ιλύος κρίνεται απαραίτητη.

Η μέθοδος που εξετάστηκε στην παρούσα διατριβή αποτελεί ένα πρώτο βήμα προς αυτήν την κατεύθυνση και σίγουρα μπορεί να αποτελέσει τη βάση όχι μόνο για την ασφαλή διάθεση της ιλύος αλλά και για την αξιοποίηση της με την παραγωγή από αυτήν χρήσιμων προϊόντων.

Σίγουρα απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση της μεθόδου αυτής με την εφαρμογή της σε ιλύες δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και σε μεσαίας και μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες καθώς και την οικονομοτεχνική ανάλυση της προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα και να εφαρμοσθεί ευρέως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

A.E. Alvarez, C.M. Mochon, J.J. Sanchez, T.M. Rodriguez (2002). *Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants.* Chemosphere 47, pp. 765–775.

A. Boughriet, B. Ouddane, J.C. Fischer, M. Wartel and G. Leman, (1992). *Variability of Dissolved Mn and Zn in the Seine Estuary and Chemical Speciation of these Metals in Suspended Matter,* Water Research, Vol. 26, No. 10, pp. 1359 – 1378.

A.V. Bridgewater, G.D. Evans, (1993). *An assessment of thermochemical conversion systems for processing biomass and refuse,* ETSU, report B/T1/00207/REP, UK.

A. Fuentes, M.L. Llorens, J. Saez, A. Soler, M.I. Aguilar, J.F. Ortuno, (2004). *Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges,* Journal of Hazardous Materials 108, pp. 161–169.

A. Fuentes, M. Llorins, J. Sáez, A. Soler, M.I. Aguilar, J.F. Ortuno, (2004). *Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges.* Chemosphere 64:1039–47.

Alexandra Kouzeli – Katsiri, N. Kartsonas and A. Priftis, (1988). *Assessment of the Toxicity of Heavy Metals to the Anaerobic Digestion of Sewage Sludge,* Environmental Technology Letters, Vol. 9, pp. 261 – 270.

A.M. Bruce, (1992). *U.K. Developments in Sewage Sludge Processing,* J. IWEM, Vol. 6, pp. 249 – 258.

Ana C. Soares, Timothy M. Straub, Ian L. Pepper and Charles P. Gerba, (1994). *Effect of Anaerobic Digestion on the Occurrence of Enteroviruses and Giardia Cysts in Sewage Sludge,* Journal of Environmental Science and Health, A29, 9, pp. 1887 – 1897.

Angel Canales, Alain Pareilleux, Jean Luc Rols, Gerard Goma and Alain Huyard, (1994). *Decreased Sludge Production Strategy for Domestic Wastewater Treatment,* Water Science and Technology, Vol. 30, No. 8, pp. 97 – 106.

A. Shanableh, (2000). *Production of Useful Organic Matter from Sludge using Hydrothermal Treatment,* Water Research, Vol. 34, No 3, pp. 945 – 951.

A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson, (1979). *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals,* Analytical Chemistry, Vol. 51, No. 7, pp. 844 – 851.

A. Wilds, (1998). *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Section 6.4: Hydrolysis*, Freeman H. M., McGraw- Hill Book Company (eds.).

B. Batchelor, (1992). *A Numerical Leaching Model for Solidified / Stabilized Wastes*, Water Science and Technology, Vol. 26, pp. 107 – 115.

B. Brennan, (1991). *Chemical Partitioning and Remobilization of Heavy Metals from Sewage Sludge Dumped in Dublin Bay*, Water Research, Vol. 25, No. 10, pp. 1193 – 1198.

C. A. Mason, A. Haner and G. Hamer, (1992). *Aerobic Thermophilic Waste Sludge Treatment*, Water Science and technology, Vol. 25, No. 1, pp. 113 – 118.

Carmelo Calvo, Romando Donazzolo, Francesca Guidi and Angelo A. Orio, (1991). *Heavy Metal Pollution Studies by Resuspension Experiments in Venice Lagoon*, Water Research, Vol. 25, No. 10, pp. 1295 – 1302.

C.E. Carlson, G.M. Morrison, (1992). *Fractionation and toxicity of metals in sewage sludge*, Environmental Technology, 13, pp. 751–7599.

Charles W. Carry, James F. Stahl, Blair E. Hansen and Philip L. Friess, (1990). *Sludge Management and Disposal Practices of the County Sanitation Districts of Los Angeles (USA)*, Water Science and Technology, Vol. 22, No. 12, pp. 23 – 32.

Christophe Bonnin, Anne Laborie and Herve Paillard, (1990). *Odor Nuisances Created by Sludge Treatment: Problems and Solutions*, Water Science and Technology, Vol. 22, No. 12, pp. 65 – 74.

C.W. Lindau and L.R. Hossner, (1982). *Sediment Fractionation of Copper, Mickle, Zinc, Chromium, Manganese and Iron in One Experimental and Three Natural Marshes*, Journal of Environmental Quality, Vol. 11, No. 3, pp. 540 – 545.

David Jones and Andrea Muehlchen, (1994). *Effects of the Potentially Toxic Metals, Aluminum, Zinc and Copper on Ectomycorrhizal Fungi*, Journal of Environmental Science and Health, A29, 5, pp. 949 – 966.

D.C. Su, J.W.C. Wong, (2003). *Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge*, Environmental International 29, pp. 895–900.

D. Couillard and G. Mercier, (1992). *Metallurgical Residue from Solubilization of Metals from Sewage Sludge*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 118, No. 5, pp. 808 – 813.

D. Couillard and G. Mercier, (1993). *Removal of Metals and Fate of N and P in the Bacterial Leaching of Aerobically Digested Sewage Sludge*, Water Science and Technology, Vol. 27, No. 7, pp. 1227 – 1235.

D. Fytili, A. Zabaniotou, (2008). *Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, pp. 116-140.

Dieter O. Reiman, (1990). *Heavy Metals and Heat Value in Sewage Sludge*, Water Science Technology, Vol. 22, No. 12, pp. 85 – 92.

D.L. Lake, P.W.W. Kirk, J.N. Lester, (1984). *Fractionation, characterization, and specia-tion of heavy metals in sewage sludge and sludge amended-soils: a review*, Journal of Environmental Quality 13, pp. 175–183.

D.P. Modak, K.P. Singh, H. Chandra and P.K. Ray, (1992). *Mobile and bound Forms of Trace Metals in Sediments of the Lower Ganges*, Water Research, Vol. 26, No. 11, pp. 1541 – 1548.

D. Schieder, R. Schneider, F. Bischof, (2000). *Thermal Hydrolysis (TDH) as a Pretreatment Method for the Digestion of Organic Waste*, Water Science and Technology, Vol. 41, Issue 3, pp. 181 – 187.

Eberhard Steinle, (1993). *Sludge Treatment and Disposal Systems for Rural Areas in Germany*, Water Science and Technology, Vol. 27, No 9, pp. 159 – 171.

Environmental Protection Agency (U.S. E.P.A.), (1979). *Process Design Manual – Sludge Treatment and Disposal*, EPA 625/1-79-011, Washington DC.

Environmental Protection Agency (U.S. E.P.A.), (1993). *Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge*, Fed. Reg. 58, 32, 40 CFR Parts 247, 403, 503, EPA, Washington DC.

Environmental Protection Agency (U.S. E.P.A.), (1994). *A Plain English Guide to EPA Biosolids Rule*, EPA 83Z/R-93/003, EPA, Washington DC.

Eric J. Trauner, (1993). *Sludge Ash Bricks Fired to Above and Below Ash-Vitrifying Temperature*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 119, No. 3, pp. 506 – 519.

Fangzhou Du, Stefano Freguia, Zhiguo Yuan, Jürg Keller, and Ilje Pikaar, (2015). *Enhancing Toxic Metal Removal from Acidified Sludge with Nitrite Addition*, Environmental Science and technology 49 (10), pp. 6257 – 6263.

F.B. Dilek and U. Yetis, (1992). *Effects of Heavy Metals on Activated Sludge Process*, Water Science Technology, Vol. 26, No. 34, pp. 801 – 813.

F. Dilek Sanin, P. Aarne Vesilind and C. James Martel, (1994). *Pathogen Reduction Capabilities of Freeze / Thaw Sludge Conditioning*, Water Research, Vol. 28, No. 11, pp. 2393 – 2398.

Fidèle Suanon, Qian Sun, Biaou Dimon, Daouda Mama and Chang-Ping Yu, (2016). *Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid*, Journal of Environmental Management, Volume 166, pp. 341 – 347.

F. Tack, H. Vossius, M. Verloo, (1996). *A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extraction*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry 63, pp. 61–66.

F. van Voorneburg and H.J. Veen, (1993). *Treatment and Disposal of Municipal Sludge in the Netherlands*, J. IWEM, Vol. 7, pp. 116 – 121.

G.K. Rodger, I.M. Davies and G. Topping, (1992). *Retention of Trace Metal Contaminants in the Sediment at an Accumulating Sewage Sludge Disposal Site*, Water Research, Vol. 26, No. 1, pp. 111 – 120.

G. Lettinga, A. de Man, A.R.M. van der Last, W. Wiegant, K. van Knippenberg, J. Frijns and J.C.L. van Buuren, (1993). *Anaerobic Treatment of Domestic Sewage and Wastewater*, Water Science and Technology, Vol. 27, No. 9, pp. 67 – 73.

G. Minimi, Bartolo, R.Di. Zuccarello, V. Lotito, L. Spinosa, A.C. Di Pinto, (1997). *A design model of sewage sludge incineration plants with energy recovery*, Water Science and Technology, 36, pp. 211–218.

Grietje Zeeman, Wendy T. M. Sanders, Kaijun Y. Wang and Gatze Lettinga, (1997). *Anaerobic Treatment of Complex Wastewater and Waste Activated Sludge – Application of an Upflow Anaerobic Solid Removal (UASR) Reactor for the Removal and Pre-Hydrolysis of Suspended COD*, Water Science and Technology, Vol. 35, No. 10, pp. 121 – 128.

G. Smith and J. Goransson, (1992). *Generation of an Effective Internal Carbon Source for Denitrification through Thermal Hydrolysis of Pre-precipitated Sludge*, Water Science and technology, Vol. 25, No 4-5, pp.211 – 218.

H.A. Elliot, G.A. Brown, G.A. Shields and J.H. Lynn, (1989). *Restoration of Pb – Polluted by EDTA – Extraction*, International Conference: Heavy Metals in the Environment, Vol. 2, pp. 64 – 67.

H.A. Meijer, (1992). *Long – Term Sludge Disposal Policy in the Netherlands*, Water Science and Technology, Vol. 26, No. 5-6, pp. 1157 – 1164.

H.E. Stassen, (1995). *Small scale biomass gasifiers for heat and power: A global review*, Energy Series, World Bank Technical Paper, no. WTP 296

H.F. van de Roest, A.A. Salome and E. Koornneef, (1993). *New generation Beltpresses and Decanters for Sludge Dewatering*, Water Science and Technology, Vol. 28, No. 1, pp. 21 – 28.

H. Gruter, M. Matter, K.H. Oehlmann and M.D. Hicks, (1990). *Drying of Sewage Sludge – An Important Step in Waste Disposal*, Water Science and Technology, Vol. 22, No. 12, pp. 57 – 63.

H. Odegaard and I. Karlsson, (1994). *Chemical Wastewater Treatment – Value for Money*, Chemical Water and Wastewater Treatment III, Sprng-Verlag Berlin Heidelberg (eds.), pp. 341 – 352.

H. Odegaard, (1992). *Norwegian Experiences with Chemical Treatment of Raw Wastewater*, Water Science and Technology, Vol. 25, No. 12, pp. 255 – 264.

I. Karlsson and J. Goransson, (1993). *Thermic Sludge treatment*, Water Science and Technology, Vol. 27, No 5-6, pp. 449 – 456.

Ingemar Karlsson and Gunnar Smith, (1990). *Pre-Precipitation Facilitates Nitrogen Removal without Tank Expansion*, Water Science and Technology, Vol. 22, No. 7/8, pp. 85 – 92.

James A. Davis III and Joel Jacknow, (1975). *Heavy Metals in Wastewater in Three Urban Areas*, Journal WPCF, Vol. 47, No. 9, pp. 2292 – 2297.

James G. Stefanoff, (1994). *Reduction of Leachability of Heavy Metals in Acid Mine Drainage*, Journal Of Environmental Science and Health, Part A. Vol. 29, No. 2, pp. 371 – 388.

J.F. Blais. R.D. Tyagi and J.C. Auclair, (1992). *Bioleaching of Metals from Sewage Sludge by Sulfur-Oxidizing Bacteria*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 118, No. 5, pp. 690 – 707.

J.F. Blais, R.D. Tyagi and J. Auclair, (1993). *Bioleaching of Metals from Sewage Sludge: Effects of Temperature*, Water Research, Vol. 27, No. 1, pp. 111 – 120.

J. Franta, B. Helmreich, M. Pribyl, E. Adamietz and P.A. Wilderer, (1994). *Advanced Biological Treatment of Papermill Wastewaters; Effects of Operation Conditions on COD Removal and Production of Soluble Organic Compounds in Activated Sludge Systems*, Water Science and Technology, Vol. 30, No. 3, pp. 199 – 207.

J. Goransson and I. Karlsson, (1994). *Beneficial Use of Sludge from Sewage Plants and Water Works*, Chemical Water and Wastewater Treatment III, Srping-Verlag Berlin Heidelberg (eds.), pp. 341 – 352.

J.H. Tay and K.Y. Show, (1992). *Reuse of Wastewater Sludge in Manufacturing Non – Conventional Construction Materials – An Innovative Approach to ultimate Sludge Disposal*, Water Science and Technology, Vol. 26, No. 5-6, pp. 1165 – 1174.

J.K. Shah, T.J. Schultz and V.R. Daiga, (1998), *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Section 8.7: Pyrolysis Processes*, Freeman H. M., McGraw- Hill Book Company (eds.), pp. 8.91 – 8.104.

J.J. Bogte, A.M. Breure, J.G. van Andel and G. Lettinga, (1993). *Anaerobic Treatment of Domestic Wastewater in Small Scale UASB Reactors*, Water Science and Technology, Vol. 27, No. 9, pp. 75 – 82.

Johan Rienks, (1998). *Comparison of Results for Chemical and Thermal Treatment of Contaminated Dredged Sediments*, Water Science and Technology, Vol. 37, No. 6-7, pp. 355 – 362.

John Barlindhaug and Hallvard Odegaard, (1996). *Thermal Hydrolysis for the Production of Carbon Source for Denitrification*, Water Science and Technology, Vol. 34, No 1-2, pp. 371 – 378.

John Barlindhaug and Hallvard Odegaard, (1996). *Thermal Hydrolysate as a Carbon Source for Denitrification*, Water Science and Technology, Vol. 33, No 12, pp. 99 – 108.

Joo-Hwa Tay, Woon-Kwong Yip and Kuan-Yeow Show, (1991). *Clay-Blended Sludge as Lightweight Aggregate Concrete Material*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 117, No. 6, pp. 834 – 845.

Joo – Hwa Tay and S. Jeyaseelan, (1993). *Dewatering Characteristics of Oily Sludge*, Water Science and Technology, Vol. 28, No. 1, pp. 249 – 256.

J.R. Claudio, (1991). *Solidification of metal Finishing Slurry with Cement*, Water Science and Technology, Vol. 24, No. 12, pp. 193 – 200.

J. Vieira, H. Silve, H. Domingues, M. Mesquita, (1993). *Sequential extraction of copper and zinc from sewage sludge. Use of organic solvents*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, pp.109–112.

J. Werther, T. Ogada, (1999). *Sewage sludge combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, 25, pp. 55–116.

J. Zheng, A.R. Graff, J. Fillos and I. Rinard, (1998). *Incorporation of Rapid Thermal Conditioning into a Wastewater Treatment Plant*, Fuel Processing Technology 56, pp. 183 – 200.

Kenneth S. Sajwan and W. Harold Ornes, (1995). *The Effect of Fly – Ash / Sewage Sludge Mixtures and Application Rates on Biomass Production*, Journal of Environmental Science and Health, A30 (6), pp. 1327 – 1337.

K.R. Imhoff, (1992). *Sludge Disposal Concept of Ruhrverband*, Water Science and Technology, Vol. 25, No 4-5, pp. 289 – 295.

L. Campanella, E. Cardarelli, M. Majone and E. Rolle, (1993). *Analytical Problems in the Definition of Material Balances in the Incineration of Urban Sludge*, Environmental Technology, Vol. 14, pp. 319 – 330.

L. Spinosa, E.S. Kempa, N Okuno and P.A. Vesilind, (1994). *Global Sludge Management: A Status Report and Perspective*, Water Science and technology, Vol. 30, No. 8, pp. 73 – 80.

Ludovico Spinosa and P. Aarne Vesilind, (2001). *Sludge into Biosolids – Processing, Disposal and Utilisation*, I.W.A. (eds).

Marinos A. Stylianou, Demetra Kollia, Katherine-Joanne Haralambous, Vassilis J. Inglezakis, Konstantinos G. Moustakas and Maria D. Loizidou, (2001). *Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge*, Desalination 215 (2007), p.p. 73–81.

M. Angelidis and R.J. Gibbs, (1989). *Chemistry of Metals in Anaerobically Treated Sludges*, Water Research, Vol. 23, No. 1, pp. 29 – 33.

M. Ettala, J. Koskela and A. Kiesila, (1992). *Removal of Chlorophenols in a Municipal Sewage Treatment Plant Using Activated Sludge*, Water Research, Vol. 26, No. 6, pp. 797 – 804.

M. Gil Rodriguez and S. Dormido Bencomo, (1994). *Sedimentation of Activated Sludge*, Journal of Environmental Science and Health, A29, 5, pp. 899 – 907.

Michael S. Gould and Emil J. Genetelli, (1978). *Heavy metal Complexation Behavior in Anaerobically Digested Sludges*, Water Research, Vol. 12, pp. 505 – 512.

M. Lynch and T. Stephenson, (1994). *Experiences of Digested Sludge Thickening by Aecron*, Journal IWEM, Vol. 8, pp. 585 – 590.

Mohamad M. Abu-Orf and Ahmad I. Jamrah, (1995). *Biosolids and Sludge Management*, Water Environment Research, Vol. 67, No. 4, pp. 481 – 487.

M.R. Stambach, B. Kraaz, R. I Hagenbucher, W. Richarz, (1989). *Pyrolysis of sewage sludge in a fluidised bed*, Energy and Fuels, 3, pp. 255–259.

M. Lundin, M. Olofsson, G.J. Pettersson, H. Zetterlund, (2004). *Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options*, Resources, Conservation and Recycling 41, pp. 255–278

M. Sager, (1989). *The Speciation of the Heavy Metals in River Sediments Found by Sequential Leaching Methods*, International Conference: Heavy Metals in the Environment, Vol. 1, pp. 213 – 216.

M. Th. Steger, (1992). *Fate of Chlorinated Organic Compounds during Thermal Conversion of Sewage Sludge*, Water Science and Technology, Vol. 26, No. 9-11, pp. 2261 – 2264.

P.A. Vesilind, G.C. Hartman and E.T. Skeme, (1985). *Sludge Management and Disposal*, Lewis Publishers.

Pieter, H.A.M. J. de Bekker and Jan J. van der Berg, (1993). *Modelling and Construction of a Deep Well Aqueous Phase Oxidation Process*, Water Science and Technology, Vol. 27, No. 5-6, pp. 457 – 468.

P. Hsiau, S. Lo, (1998). *Extractabilities of heavy metals in chemically fixed sewage sludges*. Journal of Hazardous Materials 58, pp. 73–82.

P.J. Matthews, (1992). *Sewage Sludge Disposal in the U.K.: A New Challenge for the Next Twenty Years*, J. IWEM, Vol. 6, pp. 551 – 559.

P.L. Bishop, (1988). *Leaching of Inorganic Hazardous Constituents from Stabilized / Solidified Hazardous Wastes*, Hazardous waste & Hazardous Materials, Vol. 5, No. 2, pp. 129 – 142.

P. Lowe, (1993). *The Development of a Sludge Disposal Strategy for the Hong Kong Territories*, J. IWEM, Vol. 7, pp. 350 – 353.

P.N. Cheremisinoff and A.C. Morresi. *Energy from Solid Wastes*, Marcer Detter INC, New York and Basel.

Qian Yi, Wen Yibo and Zhang Huiming, (1994). *Efficacy of Pre – Treatment Methods in the Activated Sludge Removal of Perfractory Compounds in Coke – Plant Wastewater*, Water Research, Vol. 28, No. 3, pp. 701 – 707.

R.A. Garcia – Delgado, F. Garcia – Herruzo, C. Gomez – Lahoz, J.M. Rodriguez – Maroto, (1994). *Heavy Metals and Disposal Alternatives for an Anaerobic Sewage Sludge*, Journal of Environmental Science and Health, A (29), pp. 1335 – 1347.

R.A. Gibbs, C.J. Hu, G.E. Ho, P.A. Phillips and I. Unkovich, (1995). *Pathogen Die – Off in Stored Wastewater Sludge*, Water Science and Technology, Vol. 31, No. 5-6, pp. 91 – 95.

Raymond C. Loehr, David C. Erickson and Laura A. Kelmar, (1993). *Characteristics of Residues at Hazardous Waste Land Treatment Units*, Water Research, Vol. 27, No. 7, pp. 1127 – 1138.

Raymond W. Regan Sr., Cynthia E. Draper and Rong – Jin Leu, (1991). *Permeable Treatment Beds for Plating Sludge Disposal*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 117, No. 5, pp. 559 – 572.

R. Denkert and E.A. Retter, (1993). *Quicklime Pre – Conditioning of Sludge to be Dewatered in Centrifuges Lowers Disposal Costs*, Water Science and Technology, Vol. 28, No. 1, pp. 223 – 231.

R. Haberl, R. Perfler and H. Mayer, (1995). *Constructed Wetlands in Europe*, Water Science and Technology, Vol. 32, No. 3, pp. 305 – 315.

R.H. Little, H.A. Grogan, G.M. Smith and C. Torres, (1993). *Land Disposal Practices in Europe and North America*, J. IWEM, Vol. 7, pp. 354 – 362.

R. Khanbilvardi and S. Afshari, (1995). *Sludge Ash as Fine Aggregate for Concrete Mix*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 121, No. 9, pp. 633 – 638.

R.L. Jenkins, B.J. Schebeler, M.L. Smith, R. Baird, M.P. Lo and R.T. Haug, (1981). *Metals Removal and Recovery From Municipal Sludge*, Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 53, No. 1, pp. 25 – 32.

Robert D. Davis, (1994). *Planning the Best Strategy for Sludge Treatment and Disposal Operations*, Water Science and Technology, Vol. 30, No. 8, pp. 149 – 158.

Robert E. Brown, (1975). *Significance of Trace Metals and Nitrates in Sludge Soils*, Journal WPCF, Vol. 47, No. 12, pp. 2863 – 2875.

Rodney D. Rhew and Morton A. Barlaz, (1995). *Effect of Lime – Stabilized Sludge as Landfill Cover on Refuse Decomposition*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 121, No. 7, pp. 499 – 506.

Ronald B. Sieger, (1993). *A Practical Guide to the New Sludge Standards*, Water / Engineering and Management, pp. 26 – 28.

R. Zufiaurre, A. Olivar, P. Chamorro, C. Nerin, A. Callizo, (1998). *Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses*, Analyst 123, pp. 255–259.

S.M. Martinkat and C. Yapijakis, (1991). *Removal of Heavy Metals From Municipal Digested Sludge*, Presented at the 63th Annual Meeting and Exhibition of the New York Water Pollution Control Association, New York City, Jan. 14 – 16.

S. Miyakoshi, (1991). *The Wastewater Disposal System of the City of Yokohama, Japan*, J. IWEM, Vol. 5, pp. 396 – 405.

S. Skrypski – Mantele and T. R. Bridle, (1995). *Environmentally Sound Disposal of Tannery Sludge*, Water Research, Vol. 29, No. 4, pp. 1033 – 1039.

S. Tian, L. Lishman and K.L. Murphy, (1994). *Investigations into Excess Activated Sludge Accumulation at Low Temperatures*, Water Research, Vol. 28, No. 3, pp. 501 – 509.

Subrata Bandyopadhyay, Sanjoy K. Bhattacharya and Joseph B. Farrell, (1995). *Fate of Semivolatile Organic Compounds during Heat Drying of Mixed Primary and Waste-activated Sludge*, water Environment Research, Vol. 67, No. 1, pp. 57 – 64.

Takao Murakami, (1992). *New System for Sewage Sludge Treatment and Disposal*, Civil Engineering in Japan, pp. 26 – 34.

T.E. Clevenger and J.T. Novak, (1983). *Recovery of Metals from Electroplating Wastes Using Liquid – Liquid Extraction*, Journal WPCF, Vol. 55, No. 7, pp. 984 – 989.

T.H.Y. Tebbutt, (1992). *Japanese Sewage Sludge Treatment, Utilization and Disposal – Report on IWEM/JSWA Technology Exchange Programme, November 1991*, J. IWEM, 6, pp. 628 – 632.

Timothy M. Straub, Ian L. Pepper and Charles P. Gerba, (1993). *Virus Survival in Sewage Sludge Amended Desert Soil*, Water Science and Technology, Vol. 27, No. 3-4, pp. 421 – 424.

Timothy M. Straub, Ian L. Pepper and Charles P. Gerba, Removal of PCR Inhibiting Substances in Sewage Sludge Amended Soil, Water Science and Technology, Vol. 31, No. 31, pp. 311 – 315.

T. Murakami, K. Sasabe, K. Sasaki and T. Kawashima, (1991). *Estimation of Energy Saving for Melting Process on Sewage Sludge*, Water Science and technology, Vol. 23, Kyoto, pp. 2011 – 2018.

T. Murakami, T. Ishida, K. Sasaki and S. Harada, (1991). *Characteristics of Melting Process for Sewage Sludge*, Water Science and technology, Vol. 23, Kyoto, pp. 2019 – 2028.

Tomas Langenbach, Wolfgang Pfeifer, Luiz Rodrigues Freire, Michele Sagra and Sueli Paim, (1994). *Heavy Metals in Sludge from the Sewage Treatment Plant of Rio De Janeiro*, Environmental Technology, Vol. 15, pp. 997 – 1000.

T.R. Sreekrishnan, R.D. Tyagi, J.F. Blais and P. G.C. Campbell, (1993). *Kinetics of Heavy Metal Bioleaching From Sewage Sludge – I, Effects of Process Parameters*, Water Research, Vol. 27, No. 11, pp. 1641 – 1651.

T. Rudd, J.A. Campbell and J.N. Lester, (1988). *The Use of Model Compounds to Elucidate Metal Forms in Sewage Sludge*, Environmental Pollution, Vol. 50, pp. 225 – 242.

T. Viraraghavan and A. Kapoor, (1995). *Adsorption of Mercury from Wastewater by Peat*, Journal of Environmental Science and Health, A30, 3, pp. 553 – 566.

U. Forstner, (1993). *Metal speciation – general concepts and applications*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, pp. 5–23.

U. Forstner, W. Salomons, (1980). *Trace metal analyses on polluted sediments. Part I: evaluation of environmental impact*, Environmental Technology Letters 1, pp. 506–517.

U. Kepp, I. Machenbach, N. Weisz and O.E. Solheim, (2000). *Enhanced Stabilisation of Sewage Sludge through Thermal Hydrolysis – three years of experience with full scale plant*, Water Science and Technology, Vol. 41, No 9, pp. 89 – 96.

U. Krogmann, L.S. Boyles, W.J. Bamka, S. Chaiprapat, C.J. Martel, (1999). *Biosolids and sludge management*, Water Environment Resources 71(5), pp. 692–714.

Vinay Kumar Tyagi and Shang-Lien Lo, (2013). *Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 25, pp. 708 – 728.

W. Edelmann and H. Engeli, (1993). *Combined Digestion and Composting of Organic Industrial and Municipal Wastes in Switzerland*, Water Science and Technology, Vol. 27, No. 2, pp. 169 – 182.

W.M. Copa and W.B. Gitchel, (1998), *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Section 8.6: Wet Oxidation*, Freeman H. M., McGraw- Hill Book Company (eds.), pp. 8.77 – 8.90.

W. Shively, P. Bishop, D. Gress and T. Brown, (1986). *Leaching Test of Heavy Metals Stabilized with Portland Cement*, Journal of Water Pollution Control Federation, Vol. 58, No. 3, pp. 234 – 241.

Xuejiang Wang, Jie Chen, Xiangbo Yan, Xin Wang, Jing Zhang, Jiayu Huang and Jianfu Zhao (2015). *Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 27, pp. 368 – 372.

Yasuhiro Yasuda, (1991). *Sewage Sludge Utilization Technology in Tokyo*, Water Science and technology, Vol. 23, Kyoto, pp. 1743 – 1752.

Y.D. He, Y.B. Zhai, C.T. Li, F. Yang, L. Chen, X.P. Fan, (2010). The fate of Cu, Zn, Pb and Cd during the pyrolysis of sewage sludge at different temperatures, Environmental Technology 31, pp. 567–574.

Y. Hasit and G. L. Christensen, (1987). *Sludge Treatment, Utilization and Disposal*, Journal WPCF, Vol. 59, No. 6, pp. 410 – 418.

Y. Khan, G. K. Anderson and D.J. Elliot, (1999). *Wet Oxidation of Activated Sludge*, Water Research, Vol. 33, No 7, pp. 1681 – 1687.

Zorica Knezevic, Donald S. Manivic and Bruce C. Anderson, (1995). *Pilot Scale Evaluation of Anaerobic Codigestion of Primary and Pretreated Waste Activated Sludge*, Water Environment Research, Vol. 67, No. 5, pp. 835 – 841.

Γ. Βαλκανάς, (1992). *Ρύπανση Περιβάλλοντος – Επιστήμη και Τεχνική Αντιμετώπισης*, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα.

Γ. Βαλκανάς (1992). *Οικολογία*, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα.

Δ. Γ. Θεμελής, (1998). *Αρχές Αναλυτικής Χημείας*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, pp. 175-180, Θεσσαλονίκη.

Θ. Κουϊμτζής και Κ. Μάτη (1993). *Αρχές Τεχνολογίας Αντιρρύπανσης*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

Θ. Κουϊμτζής, (1994). *Χημεία Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

Ι. Κεφαλόπουλος και Ν. Καλουσόπουλος, (1995). *Συγκράτηση Σχαρισμάτων, Αιωρούμενων Στερεών, Άμμου και Πρωτοβάθμιας Λάσπης*, Συνέδριο HELECO, pp. 461 – 469, Αθήνα.

Κ. Ιωαννίδης και Ν. Μαντάς, (1995). *Τεχνολογίες Κομποστοποίησης Ιλύος Επεξεργασμένων Υγρών Αστικών Αποβλήτων*, Συνέδριο HELECO, pp. 552 – 559.

Οδηγία του Συμβουλίου 86/278/Ε.Ε., Περί της Προστασίας του Περιβάλλοντος, και ειδικά της Γης, κατά τη χρήση της Ιλύος στην Γεωργία, του Ιουνίου του 1986.

Π. Κουλουμπής και Α. Κυριακουέας, (1995). *Αξιοποίηση της Ιλύος Αστικών Λυμάτων και Άλλων Οργανικών Υλικών με Κομποστοποίησης σε Συνθήκες Αγρού. Γενικές Αρχές, Δυνατότητες, Προσεγγίσεις, Συνέδριο HELECO, pp. 121 – 130, Αθήνα.*

Σ. Παπαγρηγορίου, Α. Κουζέλη – Κατσίρη, Ι. Κωστοβασίλης και Χ. Τσαντήλας, (1995). *Διαχείριση και Διάθεση της Ιλύος της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων της Πόλης της Λάρισας, Συνέδριο HELECO, pp. 385 – 393, Αθήνα.*