



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ &

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

Κουλούρη Μαρία-Ελένη

Αθήνα, Ιούλιος 2017

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ**

Κουλούρη Μαρία-Ελένη

Αθήνα, Ιούλιος 2017

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης

“..to strive, to seek, to find, and not to yield”- Lord. A. Tennyson

Στη μνήμη του πατέρα μου, Θεοδόση

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με βοήθησαν, με κινητοποίησαν και με στήριξαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της, και όχι μόνο. Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα, Καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη, για τις πολύτιμες συμβουλές, την καθοδήγηση και το γνήσιο ενδιαφέρον του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Επίσης, τον Επίκουρο Καθηγητή, κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, επί σειρά ετών διδάσκοντα μου, για την πολύτιμη συνεισφορά του όχι μόνο στην παρούσα διπλωματική εργασία αλλά και στην διαμόρφωση του γνωστικού υπόβαθρου που με οδήγησε στην εκπόνηση της.

Με ιδιαίτερη χαρά ευχαριστώ την κα. Μαριάννα Γιολδάση και τον κ. Ιωάννη Μαντζιάρα για την καθοδήγηση τους σε όλη της διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και για το ουσιαστικό, φιλικό ενδιαφέρον τους εντός και εκτός του εργαστηρίου. Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερω τον κ. Νικόλαο Κουρή και την κα. Κλαίρη Γκέκα για την πολύτιμη βοήθεια τους και τη συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη και την εμπιστοσύνη τους.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μια εργαστηριακή διερεύνηση για τον σχηματισμό ιζημάτων κατά την επεξεργασία της ιλύος στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, η οποία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για 5 δειγματοληψίες μέσα στο διάστημα 3/4/2017 – 6/6/2017. Κάθε δειγματοληψία αποτελούνταν από 13 δείγματα, το καθένα από μία χαρακτηριστική θέση της γραμμής επεξεργασίας ιλύος μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων.

Η γραμμή επεξεργασίας της ιλύος της εν λόγω εγκατάστασης περιλαμβάνει τα επόμενα στάδια: πάχυνση της ιλύος (για την πρωτοβάθμια ιλύ σε δεξαμενές βαρύτητας και για την περίσσεια βιολογική ιλύ σε τράπεζες μηχανικής πάχυνσης), ακολούθως, για το σύνολο της ιλύος, χώνευση (αναερόβια, μεσοφιλική, υψηλού ρυθμού), αερισμός της χωνεμένης ιλύος, αφυδάτωση και τελικά θερμική ξήρανση. Παράλληλα με τη συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος λειτουργεί δεύτερη γραμμή στην οποία μετά την πάχυνση της βιολογικής ιλύος και πριν αυτή οδηγηθεί στους αναερόβιους χωνευτές πραγματοποιείται προ-αφυδάτωση και υδρόλυση της ιλύος.

Προσδιορίστηκαν πειραματικά οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού φωσφόρου, αμμωνιακού αζώτου, καθώς και ολικού και διαλυτού μαγνησίου και ασβεστίου. Επίσης, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ολικών και πτητικών στερεών, η αλκαλικότητα καθώς και ορισμένες φυσικοχημικές παράμετροι όπως το pH, η θερμοκρασία και η αγωγιμότητα.

Με σκοπό την διερεύνηση του πιθανού σχηματισμού ιζημάτων στις εγκαταστάσεις της μονάδας ελέγχθηκαν οι συνθήκες υπερκορεσμού ως προς επτά ενώσεις ιζημάτων και υπολογίστηκαν τα ισοζύγια μάζας ιόντων φωσφόρου, ασβεστίου και μαγνησίου καθώς και τα ισοζύγια ολικών και πτητικών στερεών. Οι παραπάνω υπολογισμοί έγιναν με βάση τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων και παραμέτρων που αναφέρθηκαν καθώς και τις ημερήσιες παροχές (m^3/d) στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής, για την εκάστοτε ημέρα δειγματοληψίας.

Σύμφωνα με τον έλεγχο των συνθηκών κορεσμού, επιβεβαιώθηκε ότι επικρατούν υπερκορεσμένες συνθήκες στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης, αερισμού της χωνεμένης ιλύος και αφυδάτωσης ως προς τον στρουβίτη, το ανθρακικό ασβέστιο, το φωσφορικό ασβέστιο, το όξινο φωσφορικό ασβέστιο και τον υδροξυαπατίτη.

Σύμφωνα με τα ισοζύγια μάζας παρατηρήθηκε απώλεια μάζας φωσφόρου στην δεξαμενή αερισμού της χωνεμένης ιλύος (κυρίως της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας) και στην μονάδα αφυδάτωσης και των δύο γραμμών επεξεργασίας (συμβατική και υδρόλυσης). Επίσης υπήρχε μείωση της μάζας ασβεστίου στις αντίστοιχες θέσεις και των δύο γραμμών επεξεργασίας γεγονός που αποτελεί ένδειξη για τον σχηματισμό υδροξυαπατίτη. Μείωση της μάζας του μαγνησίου παρατηρήθηκε μόνο στις δεξαμενές αερισμού, της συμβατικής κυρίως γραμμής επεξεργασίας, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό στρουβίτη. Τέλος, τα ισοζύγια στερεών επιβεβαίωσαν, στις περισσότερες περιπτώσεις την απώλεια στερεής μάζας κατά τον αερισμό και την αφυδάτωση της ιλύος.

Για την αντιμετώπιση του φαινομένου σχηματισμού ιζημάτων κατά την επεξεργασία της ιλύος, μελετήθηκε η προσθήκη διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου κατά την αναερόβια χώνευση και υπολογίστηκε το ανάλογο ημερήσιο κόστος. Η αναγκαία ποσότητα προστιθέμενου διαλύματος ανέρχεται σε 46 τόνους ημερησίως με κόστος 9.200 ευρώ/ημέρα.

Abstract

‘A study on the formation of deposits during sludge treatment at wastewater treatment plants’

This thesis examined the possible formation of deposits during the sludge treatment process of a wastewater treatment plant. It took place at the Sanitary Engineering Laboratory of the Civil Engineering school at the National Technical University of Athens. The experimental process consisted of 5 sample batches from 3/4/2017 to 6/6/2017. Each batch consisted of 13 samples from the characteristic sites of the sludge treatment process.

The sludge treatment process consists of the following units: sludge thickening (gravity thickeners for primary sludge treatment and mechanical thickeners for secondary sludge treatment), then for the mix of primary and secondary sludge, anaerobic digestion, aeration tanks, dewatering and finally thermal drying. Except for the conventional sludge treatment plant, there is a second group of processing units, where right after the thickening of the secondary sludge and just before the anaerobic digestion unit there are two extra units for pre-dewatering and hydrolysis.

During the experiments that took place for this dissertation, the concentrations of total and soluble phosphate, calcium and magnesium were measured for each sample, as well as the concentration of total and volatile solids, alkalinity and other parameters such as pH and temperature.

In order to examine the possible precipitation in the sludge treatment units, the saturation conditions for 7 different chemical compounds were determined for each sample and the mass equilibriums were calculated for phosphate, calcium and magnesium ions as well as for the mass of the total and volatile solids. For these calculations, the concentration measurements for each ion were taken under consideration, as well as the daily load (m^3/d) at each point of the sludge treatment process for the days that the samples were gathered.

The saturation conditions examination showed that there are supersaturated conditions at the units of anaerobic digestion, aeration and dewatering for the chemical compounds of struvite, calcium carbonate, calcium phosphate, dicalcium phosphate and hydroxyapatite. The mass equilibriums showed that there is a loss of phosphate and calcium mass during the aeration of the digested sludge (mainly during the aeration of the conventional sludge for phosphate and both conventional and post-hydrolysis for calcium) as well as during the dewatering process. These facts show that hydroxyapatite may be formed during aeration and dewatering. Magnesium mass loss was only noted during the sludge aeration, mainly at the conventional sludge treatment process and it depicts the possible precipitation of struvite. Finally, the solids mass equilibrium was in line with the stated results, depicting a loss of solid mass during sludge aeration (conventional treatment line) and dewatering.

In order to solve the problems related to the precipitation of crystals, the addition of trichloride iron in the anaerobic digestion unit was studied.

Περιεχόμενα

1.Εισαγωγή	13
2.Θεωρητικό υπόβαθρο.....	15
2.1. Χημικές αρχές του σχηματισμού ιζημάτων	15
2.1.1. Η έννοια της διαλυτότητας.....	15
2.1.2. Συνθήκες υπερκορεσμού.....	16
2.1.3. Πυρηνογένεση	17
2.1.4. Κρυσταλλική ανάπτυξη.....	22
2.2. Σχηματισμός ιζημάτων στρουβίτη.....	23
2.2.3. Οι συνιστώσες του στρουβίτη	24
2.2.4. Αναλυτικό γινόμενο συγκεντρώσεων.....	25
2.2.5. Κορεσμός του διαλύματος ως προς τον στρουβίτη	26
2.3. Η επίδραση του ασβεστίου στην δημιουργία ιζημάτων	26
2.3.1. Φωσφορικό ασβέστιο.....	27
2.3.2. Όξινο φωσφορικό ασβέστιο	27
2.3.3. Υδροξυαπατίτης.....	27
2.3.4. Ανθρακικό ασβέστιο	28
2.4. Άλλες ενώσεις του μαγνησίου.....	29
2.5. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό στρουβίτη	29
2.5.1. Η επίδραση του pH	29
2.5.2. Η επίδραση της θερμοκρασίας	30
2.5.3. Η επίδραση της τύρβης	31
2.5.4. Η επίδραση του χρόνου αντίδρασης.....	32
2.5.5. Η επίδραση της συγκέντρωσης αμμωνίου	33
2.5.6. Η επίδραση της τραχύτητας και του υλικού κατασκευής των σωληνώσεων.....	33
3. Πειραματικό μέρος.....	34
3.1. Συνοπτική περιγραφή της μονάδας επεξεργασίας ιλύος υπό διερεύνηση	34
3.2. Δειγματοληψίες	36
3.3. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων	42
3.3.2. Προσδιορισμός Ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών (TP, PO ₄ -P).....	45
3.3.3. Μέτρηση pH και αγωγιμότητας.....	49
3.3.4. Μέτρηση αλκαλικότητας.....	50
3.3.5 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου NH ₄ -N.....	50

3.3.6. Μέτρηση Ca, Mg	54
4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	56
4.1. Έλεγχος συνθηκών κορεσμού ως προς τα πιθανά στερεά ιζήματα.....	56
4.1.1. Στρουβίτης.....	56
4.1.2. Υδροξείδιο του μαγνησίου	62
4.1.3. Ανθρακικό μαγνήσιο.....	64
4.1.4. Ανθρακικό ασβέστιο	67
4.1.5. Φωσφορικό ασβέστιο.....	69
4.1.6. Όξινο φωσφορικό ασβέστιο	71
4.1.7. Υδροξυαπατίτης.....	72
4.2. Ισοζύγιο μάζας ιόντων στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος	76
4.2.1. Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου.....	78
4.2.2. Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου	81
4.2.3. Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου.....	84
4.3. Ισοζύγιο μάζας ιόντων στην γραμμή υδρόλυσης.....	88
4.3.1. Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου.....	89
4.3.2. Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου	92
4.3.3. Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου.....	96
4.4 Ισοζύγιο μάζας στερεών.....	99
4.4.1. Ισοζύγιο ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή	100
4.4.2. Ισοζύγιο ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης.....	101
4.4.3. Ισοζύγιο πτητικών στερεών στη συμβατική γραμμή.....	104
4.4.4. Ισοζύγιο πτητικών στερεών στη γραμμή υδρόλυσης	106
4.5. Συνοπτική παρουσίαση ισοζυγίων μάζας.....	109
4.6. Έλεγχος δημιουργίας ιζημάτων στους αναερόβιους χωνευτές με την προσθήκη σιδήρου.....	111
4.6.1. Υπολογισμός ιοντικών συγκεντρώσεων στον αναερόβιο χωνευτή.....	112
4.6.2. Υπολογιστής επιθυμητής μάζας φωσφόρου στο χωνευτή.....	115
4.6.3. Ημερήσιο κόστος προσθήκης χημικών.....	115
5. Συμπεράσματα.....	117
6. Βιβλιογραφία	120

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.1: Χρονικός προγραμματισμός δειγματοληψιών	36
Πίνακας 3.2: Περιγραφή θέσεων δειγματοληψίας	37
Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής	57
Πίνακας 4.2: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής.....	58
Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση διαλυτού μαγνησίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής	59
Πίνακας 4.4: Η τιμή του pH στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος.....	60
Πίνακας 4.5: Η αλκαλικότητα στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος.....	64
Πίνακας 4.6: Συγκέντρωση διαλυτού ασβεστίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής	67
Πίνακας 4.7: Συνοπτική παρουσίαση συνθηκών κορεσμού ως προς πιθανά στερεά ιζήματα στη γραμμή επεξεργασίας ιλύος.....	74
Πίνακας 4.8: Ημερήσιες παροχές στη συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για τις ημέρες δειγματοληψιών	77
Πίνακας 4.9: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών.....	78
Πίνακας 4.10: Συγκέντρωση ολικού ασβεστίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών.....	82
Πίνακας 4.11: Συγκέντρωση ολικού μαγνησίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών.....	85
Πίνακας 4.12: Ημερήσιες παροχές στη γραμμή υδρόλυσης της επεξεργασίας ιλύος για τις ημέρες δειγματοληψιών	88
Πίνακας 4.13: Συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών.....	99
Πίνακας 4.14: Οι τιμές της μάζας ιόντων και στερεών κατά μήκος της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας ιλύος.....	109
Πίνακας 4.15: Οι τιμές της μάζας ιόντων και στερεών κατά μήκος της γραμμής υδρόλυσης.....	110
Πίνακας 4.16: Υπολογισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μαγνησίου, ασβεστίου και φωσφόρου στους αναερόβιους χωνευτές της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας.....	113
Πίνακας 4.17: Υπολογισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μαγνησίου, ασβεστίου και φωσφόρου στους αναερόβιους χωνευτές της γραμμής υδρόλυσης.....	113
Πίνακας 4.18: Υπολογισμός διαθέσιμης συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου στους αναερόβιους χωνευτές της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας.....	114
Πίνακας 4.19: Υπολογισμός διαθέσιμης συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου στους αναερόβιους χωνευτές της γραμμής υδρόλυσης.....	114
Πίνακας 4.20: Υπολογισμός ημερήσιου κόστους για την προσθήκη διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου.....	116

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Διάγραμμα διαλυτότητας άλατος. Προέλευση Koutsoukos et al., (2007).....	15
Σχήμα 2.2: Συγκριτική απεικόνιση τιμών pK_{so} για διαφορετικές τιμές pH. Προέλευση Doyle,Parsons,2002.....	17
Σχήμα 2.3: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει της ακτίνας r ως άθροισμα των όρων επιφάνειας και όγκου. Προέλευση Elsevier, 2001.....	19
Σχήμα 2.4: Διεπιφανειακές ενέργειες στα όρια μεταξύ τριών φάσεων (δυο στερεά, ένα υγρό). Προέλευση Mullin,2001.....	21
Σχήμα 2.5: Λόγος των κρίσιμων ελεύθερων ενεργειών ομοιογενούς και ετερογενούς πυρηνογέννησης συναρτήσει της γωνίας επαφής θ . Προέλευση Mullin, 2001	22
Σχήμα 2.6: Κρύσταλλα στρουβίτη από επικαθήσεις αναερόβιου χωνευτή. Προέλευση Doyle et al., 2000.....	24
Σχήμα 2.7: Η επίδραση του pH στις συγκεντρώσεις διαλυτού μαγνησίου, αμμωνίου και φωσφορικού ιόντος. Προέλευση Booker et al, 1999.....	30
Σχήμα 2.8: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα (mg/l) στην τιμή της σταθεράς διαλυτότητας k_{sp} του στρουβίτη. Προέλευση Bhuiyan et al., 2010.....	31
Σχήμα 2.9: Η επίδραση της ανάδευσης στο pH διαλυμάτων για διάφορες τιμές αλκαλικότητας. Προέλευση Doyle et al. 2002.....	32
Σχήμα 2.10: Ποσοστό απομάκρυνσης των συστατικών ιόντων του στρουβίτη συναρτήσει του χρόνου. Προέλευση Stratful et al., 2000.....	32
Σχήμα 2.11: Σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι στρουβίτη μετά από 1, 60 και 180 λεπτά. Προέλευση Stratful et al., 2000.....	33
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής εγκατάστασης επεξεργασίας ιλύος και κωδικοί θέσεων δειγματοληψίας.....	36
Σχήμα 3.2: Φούρνος 550 °C και αναλυτικός ζυγός.....	43
Σχήμα 3.3: Φούρνος ξήρανσης στους 100 oC και ξηραντήρας.....	44
Σχήμα 3.4: Διάταξη διήθησης και μεμβράνες της εταιρίας Whatman.....	46
Σχήμα 3.5: Διαδικασία χώνευσης δειγμάτων για μέτρηση ολικού φωσφόρου.....	47
Σχήμα 3.6: Χρωματισμένα δείγματα προς μέτρηση ορθοφωσφορικών στα 890 nm.....	48
Σχήμα 3.7: Καμπύλη βαθμονόμησης PO ₄ -P 2013, Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας ΕΜΠ.....	48
Σχήμα 3.8: Συσκευές μέτρησης pH, θερμοκρασίας και αγωγιμότητας.....	49
Σχήμα 3.9: Συσκευή απόσταξης BUCHI και φασματοφωτόμετρο HACH DR2800.....	52
Σχήμα 3.10: Χρωματισμένα δείγματα προς μέτρηση αμμωνιακού αζώτου στα 425 nm ..	52
Σχήμα 3.11: Καμπύλη βαθμονόμησης NH ₄ -N 2016, Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας ΕΜΠ.....	53
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς τον στρουβίτη.....	61

Σχήμα 4.2: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το υδροξείδιο του μαγνησίου	63
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το ανθρακικό μαγνήσιο.....	66
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το ανθρακικό ασβέστιο	68
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το φωσφορικό ασβέστιο.....	69
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το όξινο φωσφορικό ασβέστιο	71
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το όξινο φωσφορικό ασβέστιο	72
Σχήμα 4.8: Ενδεικτικός κόμβος ισοζυγίου μάζας χωρίς στραγγίδια	76
Σχήμα 4.9: Ενδεικτικός κόμβος ισοζυγίου μάζας με στραγγίδια	76
Σχήμα 4.10: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την δεύτερη δειγματοληψία	79
Σχήμα 4.11: : Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τρίτη δειγματοληψία	80
Σχήμα 4.12: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τέταρτη δειγματοληψία	80
Σχήμα 4.13: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την πέμπτη δειγματοληψία	81
Σχήμα 4.14: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την δεύτερη δειγματοληψία	83
Σχήμα 4.15: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τρίτη δειγματοληψία	83
Σχήμα 4.16: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τέταρτη δειγματοληψία	84
Σχήμα 4.17: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την πέμπτη δειγματοληψία	84
Σχήμα 4.18: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την δεύτερη δειγματοληψία	86
Σχήμα 4.19: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τρίτη δειγματοληψία	87
Σχήμα 4.20: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τέταρτη δειγματοληψία	87
Σχήμα 4.21: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την πέμπτη δειγματοληψία	88
Σχήμα 4.22: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία	89
Σχήμα 4.23: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία	90

Σχήμα 4.24: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία	91
Σχήμα 4.25: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία	91
Σχήμα 4.26: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία	92
Σχήμα 4.27: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία	93
Σχήμα 4.28: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία	94
Σχήμα 4.29: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία	94
Σχήμα 4.30: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία	95
Σχήμα 4.31: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία	95
Σχήμα 4.32: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία	96
Σχήμα 4.33: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία	97
Σχήμα 4.34: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία	97
Σχήμα 4.35: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τετάρτη δειγματοληψία	98
Σχήμα 4.36: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία	98
Σχήμα 4.37: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την δεύτερη δειγματοληψία	100
Σχήμα 4.38: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τρίτη δειγματοληψία	100
Σχήμα 4.39: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τέταρτη δειγματοληψία	101
Σχήμα 4.40: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την πέμπτη δειγματοληψία	101
Σχήμα 4.41: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία	102

Σχήμα 4.42: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία	102
Σχήμα 4.43: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία	103
Σχήμα 4.44: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία	103
Σχήμα 4.45: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία	104
Σχήμα 4.46: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την δεύτερη δειγματοληψία	104
Σχήμα 4.47: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τρίτη δειγματοληψία	105
Σχήμα 4.48: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τέταρτη δειγματοληψία	105
Σχήμα 4.49: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την πέμπτη δειγματοληψία	105
Σχήμα 4.50: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία	106
Σχήμα 4.51: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία	106
Σχήμα 4.52: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία	107
Σχήμα 4.53: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία	107
Σχήμα 4.54: : Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία	108

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχουν εδραιωθεί αυστηρά νομοθετικά όρια ως προς τις συγκεντρώσεις θρεπτικών στα επεξεργασμένα λύματα προς διάθεση, με σκοπό τον έλεγχο των προβλημάτων ευτροφισμού σε ευαίσθητους αποδέκτες. Άμεση επίπτωση της απομάκρυνσης μεγάλων συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου και φωσφόρου από τα λύματα είναι η σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης τους στην παραγόμενη ιλύ. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες όπως η συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου καθώς και το pH και η θερμοκρασία, οδηγούν συχνά σε φαινόμενα υπερκορεσμού της ιλύος ως προς ενώσεις των περιεχόμενων ιόντων και συνεπώς στον σχηματισμό στερεών ιζημάτων. Τα ιζήματα αυτά ενδέχεται να εμπεριέχονται στο μείγμα ιλύος και να παροχετεύονται μαζί με αυτό ή να δημιουργήσουν επικαθήσεις σε δεξαμενές, αγωγούς και εξαρτήματα όπως οι αντλίες και οι αναδευτήρες.

Συχνά έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά η χημική κατακρήμνιση ενός κρυσταλλικού στοιχείου που ονομάζεται στρουβίτης, και ο σχηματισμός επικαθήσεων αυτού σε αναερόβιους χωνευτές. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις έχουν αναφερθεί πληρώσεις αγωγών λόγω συσσώρευσης στρουβίτη. Φυσικά, με μικρότερες διαμέτρους αγωγών διαθέσιμες, αυξάνεται σημαντικά η κατανάλωση ενέργειας και το κόστος άντλησης της ιλύος (Doyle et al., 2002). Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι απαραίτητος ο καθαρισμός ή συχνά η αντικατάσταση των αγωγών, γεγονός που συνεπάγεται σημαντική οικονομική επιβάρυνση και παρουσιάζει τεχνικές δυσκολίες.

Για τους παραπάνω και άλλους λόγους, κρίνεται απαραίτητο να προβλέπεται ο σχηματισμός στερεών ιζημάτων στις μονάδες επεξεργασίας ιλύος και συχνά λαμβάνονται μέτρα για την πρόληψη ή την αντιμετώπιση τέτοιων φαινομένων. Επίσης, αποτελεί ιδιαίτερα διαδεδομένο αντικείμενο έρευνας τα τελευταία χρόνια, η δυνατότητα ανάκτησης των ιζημάτων και εκμετάλλευσης αυτών. Ενδεικτικά, τόσο ο στρουβίτης όσο και ο απατίτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη γεωργία ως λιπάσματα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η διερεύνηση των φαινομένων σχηματισμού στερεών ιζημάτων στις μονάδες επεξεργασίας ιλύος των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δείγματα ιλύος από τις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος μίας μονάδας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των συστατικών ιόντων των πιθανά σχηματιζόμενων ιζημάτων καθώς και οι φυσικοχημικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της χημικής κατακρήμνισης αυτών.

Η γραμμή επεξεργασίας της ιλύος της εν λόγω εγκατάστασης περιλαμβάνει τα επόμενα στάδια: πάχυνση της ιλύος (για την πρωτοβάθμια ιλύ σε δεξαμενές βαρύτητας και για την περίσσεια βιολογική ιλύ σε τράπεζες μηχανικής πάχυνσης), ακολούθως, για το σύνολο της ιλύος, χώνευση (αναερόβια, μεσοφιλική, υψηλού ρυθμού), αερισμός της χωνεμένης ιλύος, αφυδάτωση και τελικά θερμική ξήρανση. Παράλληλα με τη συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος λειτουργεί δεύτερη γραμμή στην οποία μετά την πάχυνση της βιολογικής ιλύος και πριν αυτή οδηγηθεί στους αναερόβιους χωνευτές πραγματοποιείται προ-αφυδάτωση και υδρόλυση της ιλύος.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει **πέντε κεφάλαια** και η διάρθρωσή της έχει ως εξής:

- Το **πρώτο κεφάλαιο** περιλαμβάνει την παρούσα εισαγωγή, όπου καθορίζεται ο σκοπός της εργασίας και περιγράφεται συνοπτικά η υπό μελέτη εγκατάσταση επεξεργασίας ιλύος.
- Το **δεύτερο κεφάλαιο** περιλαμβάνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση, η οποία ξεκινά από βασικά θεωρητικά στοιχεία, όπως οι συνθήκες υπερκορεσμού και η περιγραφή των διαδικασιών πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης που οδηγούν στην κατακρήμνιση στερεών ιζημάτων και καταλήγει στην παρουσίαση των υπό εξέταση ενώσεων και των συνθηκών που επηρεάζουν τον σχηματισμού του συχνότερα αναφερόμενου κρυστάλλου, που ονομάζεται στρουβίτης.
- Στο **τρίτο κεφάλαιο** περιγράφονται αρχικά οι μονάδες της επεξεργασίας ιλύος της υπό μελέτη εγκατάστασης και το πρόγραμμα των δειγματοληψιών για τις πειραματικές μετρήσεις και παρουσιάζονται τα υπό μελέτη δείγματα καθώς και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την παρακολούθησή τους.
- Στο **τέταρτο κεφάλαιο** γίνεται μια αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της πειραματικής εργασίας για τις συνθήκες κορεσμού των δειγμάτων ως προς τα πιθανά σχηματιζόμενα στερεά ιζήματα καθώς και για τα ισοζύγια μάζας των υπό μελέτη ιόντων και τον ολικών και πτητικών στερεών κατά μήκος της γραμμής επεξεργασίας ιλύος. Επίσης διερευνάται η προσθήκη σιδήρου κατά την αναερόβια χώνευση, με σκοπό τον έλεγχο της δημιουργίας ιζημάτων. Παράλληλα, επιχειρείται ένας πρώτος σχολιασμός των αποτελεσμάτων.
- Τέλος, στο **πέμπτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα συνολικά συμπεράσματα από την διερεύνηση του σχηματισμού ιζημάτων κατά την επεξεργασία ιλύος σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και αναφέρονται τα ιζήματα που είναι πιθανότερο να σχηματιστούν σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

2. Θεωρητικό υπόβαθρο

2.1. Χημικές αρχές του σχηματισμού ιζημάτων

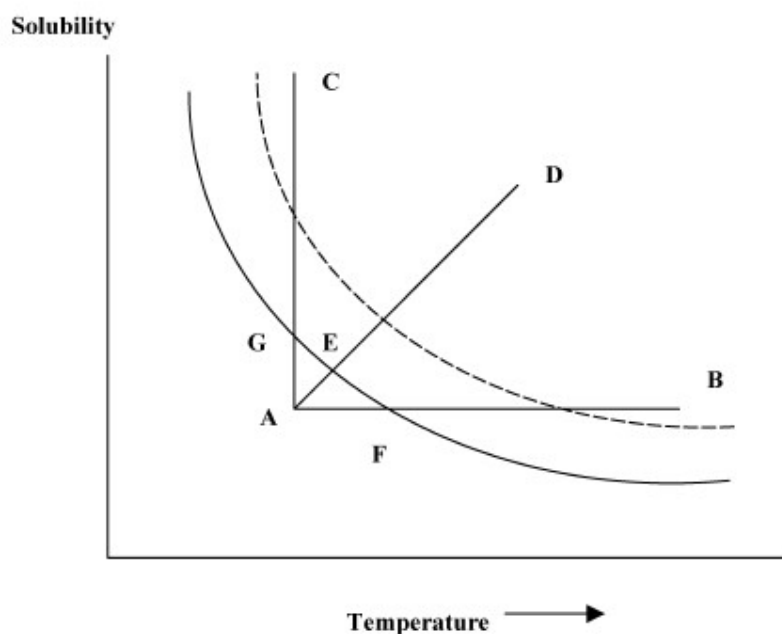
2.1.1. Η έννοια της διαλυτότητας

Διαλυτότητα ονομάζεται η μέγιστη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη, κάτω από ορισμένες συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία).

Τα διαλύματα που περιέχουν τη μέγιστη ποσότητα διαλυμένης ουσίας ονομάζονται κορεσμένα διαλύματα. Αντίθετα τα διαλύματα που περιέχουν μικρότερη ποσότητα διαλυμένης ουσίας από τη μέγιστη δυνατή ονομάζονται ακόρεστα.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα είναι η θερμοκρασία, η φύση του διαλύτη, η πίεση (αφορά τη διαλυτότητα αερίων), η παρουσία κοινού ιόντος με το ίζημα και το pH.

Η ισορροπία φάσεων ενός διαλύματος αποτελούμενο από νερό και κάποιο δυσδιάλυτο άλας, απεικονίζεται μέσω του διαγράμματος διαλυτότητας. Σε ένα τέτοιο διάγραμμα διακρίνονται περιοχές (επιφάνειες) που αντιστοιχούν σε διαφορετικές φάσεις και καμπύλες που ορίζουν τις επιμέρους περιοχές και αποτελούν τα όρια μετάβασης μεταξύ τους.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα διαλυτότητας άλατος. Προέλευση Koutsoukos et al., (2007)

Το παραπάνω διάγραμμα αφορά ένα άλας αντίστροφης διαλυτότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία. Διακρίνεται η καμπύλη διαλυτότητας (συνεχής γραμμή) και η καμπύλη υπερδιαλυτότητας (διακεκομμένη γραμμή) οι οποίες ορίζουν τρεις περιοχές (φάσεις) ως εξής:

Σταθερή περιοχή – Περιοχή ακόρεστων διαλυμάτων: Είναι η περιοχή που έχει άνω όριο την καμπύλη διαλυτότητας. Σε αυτή την περιοχή κυριαρχεί η υγρή φάση και το διάλυμα είναι ακόρεστο (σημείο Α).

Η καμπύλη διαλυτότητας αντιστοιχεί σε κορεσμένο διάλυμα και κυριαρχεί ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης (σημεία Ε, F, G).

Μετασταθής περιοχή: Είναι η περιοχή μεταξύ των δύο καμπυλών, διαλυτότητας και υπερδιαλυτότητας. Στην περιοχή αυτή δεν πραγματοποιείται πυρηνογένεση με την πάροδο του χρόνου αλλά θα πραγματοποιηθεί κρυσταλλική ανάπτυξη εφόσον υπάρχουν πυρήνες. Πρόκειται συνεπώς για φάση υπέρκορου διαλύματος, το οποίο όμως μπορεί να βρίσκεται σε ισορροπία όσο δεν εισάγονται πυρήνες κρυστάλλωσης (σημεία Β, C, D).

Ασταθής περιοχή: Είναι η περιοχή που έχει κάτω όριο την καμπύλη υπερδιαλυτότητας. Στην περιοχή αυτή πραγματοποιείται αυθόρμητη πυρηνογένεση νέων κρυστάλλων. Παρατηρείται ταχεία κρυσταλλική ανάπτυξη με αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης.

Η καμπύλη υπερδιαλυτότητας είναι μία ασταθής περιοχή μετάβασης από τη μετασταθή στην ασταθή περιοχή και προσδιορίζεται πειραματικά.

Οι τρεις ευθείες ΑΒ, ΑC και ΑD υποδεικνύουν ότι η μετάβαση από την σταθερή στην μετασταθή περιοχή μπορεί να γίνει με σταθερή συγκέντρωση υπό μεταβαλλόμενη θερμοκρασία, με αυξανόμενη συγκέντρωση υπό σταθερή θερμοκρασία ή με ταυτόχρονη μεταβολή και των δύο αντίστοιχα. Ανάλογα απεικονίζεται η σχέση της διαλυτότητας σε σχέση με το pH.

2.1.2. Συνθήκες υπερκορεσμού

Σε ένα κορεσμένο διάλυμα επικρατεί ισορροπία μεταξύ της διαλυμένης και της αδιάλυτης ουσίας. Η σταθερά αυτής της ισορροπίας ονομάζεται σταθερά του γινόμενου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και της φύση της διαλυμένης ουσίας.

Υπέρκορο ονομάζεται τα διάλυμα στα οποία περιέχεται μεγαλύτερη ποσότητα διαλυμένης ουσίας από αυτή που αντιστοιχεί στη διαλυτότητα της. Σε αυτά τα διαλύματα, το πλεόνασμα της διαλυμένης ουσίας σε σχέση με την ποσότητα της στο κορεσμένο διάλυμα κατακρημνίζεται δημιουργώντας ίζημα.

Ο υπερκορεσμός του διαλύματος, που είναι ικανή αλλά όχι αναγκαία, συνθήκη για την δημιουργία κρυστάλλων, με τη σειρά του εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος και τις συγκεντρώσεις ιόντων σε αυτό.

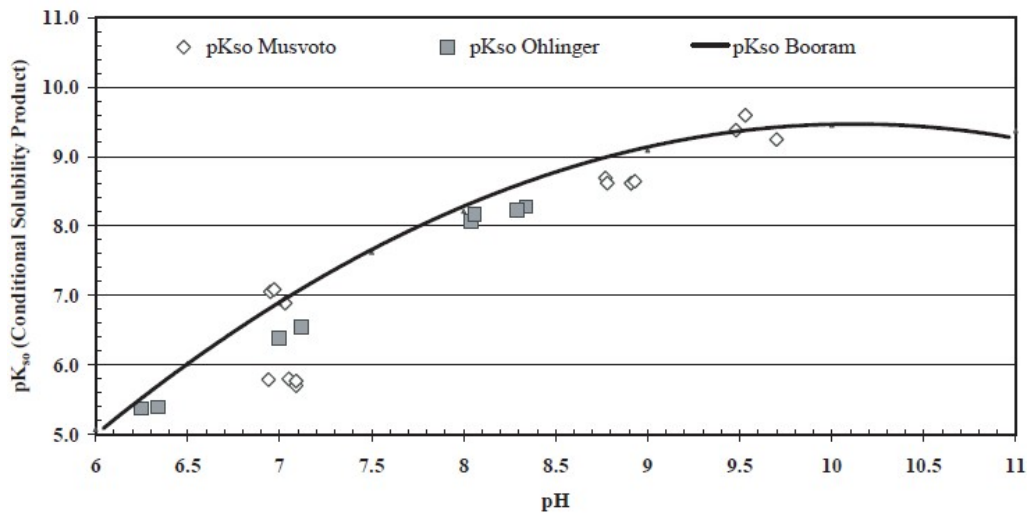
Πραγματοποιείται κατακρήμνιση όταν το αναλυτικό γινόμενο συγκεντρώσεων ξεπερνά το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας του ιζήματος (συνχά σημειώνεται ως K_{sp}). Η τιμή του K_{sp} υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:



όπου x, y, οι αριθμοί κατιόντων και ανιόντων και z⁺, z⁻ τα σθένη

Το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας υπολογίζεται είτε αποκλειστικά βάσει των συνολικών μοριακών συγκεντρώσεων ιόντων στο διάλυμα είτε λαμβάνοντας υπόψη και τις ενεργότητες (K_{so}). Στην δεύτερη περίπτωση το γινόμενο διαλυτότητας θα προκύψει σημαντικά μεγαλύτερο.

Ενδεικτικά, διακρίνονται στο παρακάτω διάγραμμα οι τιμές $pK_{so} = -\log(K_{so})$ για τον στρουβίτη σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Musvoto et al., Booram et al και Ohlinger et al.



Σχήμα 2.2: Συγκριτική απεικόνιση τιμών pK_{so} για διαφορετικές τιμές pH. Προέλευση Doyle, Parsons, 2002

Όπου το γινόμενο μοριακών συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερο από τη σταθερά διαλυτότητας ($P_{so} > k_{sp}$) αναφερόμαστε σε υπερκορεσμένο διάλυμα. Αντίστοιχα όταν ($P_{so} = k_{sp}$) το διάλυμα είναι κορεσμένο ενώ όταν ($P_{so} < k_{sp}$) είναι υποκορεσμένο (Snoeyink and Jenkins, 1980).

2.1.3. Πυρηνογένεση

Ο σχηματισμός μιας νέας στερεής φάσης στο υπέρκορο διάλυμα εκτός από την επίτευξη του υπερκορεσμού προϋποθέτει την δημιουργία τρισδιάστατων πυρήνων κρυστάλλωσης κατά το στάδιο της πυρηνογένεσης. Ο σχηματισμός αυτός συνοδεύεται από μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος. Η πυρηνογένεση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα ή να προκληθεί εξωγενώς με εισαγωγή φύτρων νέας φάσης ή ακόμα και με τοπικές μηχανικές αναταράξεις. Αύξηση του pH και της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του χρόνου που απαιτείται για την πυρηνογένεση

Διακρίνονται δύο κατηγορίες πυρηνογένεσης, η πρωτογενής και η δευτερογενής. Η πρωτογενής διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες, την ομογενή πυρηνογένεση και την ετερογενή πυρηνογένεση.

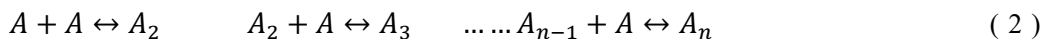
Η **ομογενής πυρηνογένεση** λαμβάνει χώρα αυθόρμητα σε διαλύματα με υψηλό βαθμό υπερκορεσμού.

Η **ετερογενής πυρηνογένεση** παρατηρείται σε διαλύματα που περιέχουν ξένα σωματίδια ή κρυστάλλους που εισάγονται στο διάλυμα. Επίσης μπορεί να οφείλεται σε διάφορες στερεές επιφάνειες, όπως οι ανωμαλίες των τοιχωμάτων, ο αναδευτήρας και οι αντλίες, που έχουν την ικανότητα να διεγείρουν την ανάπτυξη πυρήνων. Κατά κανόνα αυτό το είδος πυρηνογένεσης συναντάται στη πράξη. (Mullin, 2001)

Τέλος, η **δευτερογενής πυρηνογένεση** οφείλεται στην παρουσία κρυστάλλων της διαλυμένης ουσίας που προϋπάρχουν στο διάλυμα.

2.1.3.a. Ομογενής πυρηνογένεση

Σύμφωνα με τις κλασσικές θεωρίες πυρηνογένεσης (Becker and Döring, Volmer and Gibbs) οι δομικές μονάδες σχηματίζονται με ένα προσθετικό μηχανισμό συνεχών αντιδράσεων μέχρι την επίτευξη ενός κρίσιμου μεγέθους. Η αλληλουχία των αντιδράσεων εκφράζεται ως εξής:



Η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG) ισούται με το άθροισμα της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας όγκου (ΔG_V) και της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας (ΔG_S).

Αναλυτικότερα, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που αντιστοιχεί στη δημιουργία του όγκου της νέας, στερεής φάσης δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G_V = \frac{-\alpha L^3}{V_m} kT \text{LN}(C/C_0) \quad (3)$$

όπου:

α = ο παράγοντας σχήματος με βάση τον όγκο

L = το χαρακτηριστικό μήκος

V_m = ο γραμμομοριακός όγκος της ουσίας που κρυσταλλώνεται

T = η θερμοκρασία

C = η συγκέντρωση

C_0 = η σταθερά γινομένου διαλυτότητας

Όταν $C > C_0$, δηλαδή όταν το διάλυμα είναι υπερκορεσμένο, η μεταβολή ενέργειας ΔG_V γίνεται αρνητική.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που αντιστοιχεί στη δημιουργία της επιφάνειας του πυρήνα είναι πάντα θετική και δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G_S = b L^2 \gamma \quad (4)$$

όπου:

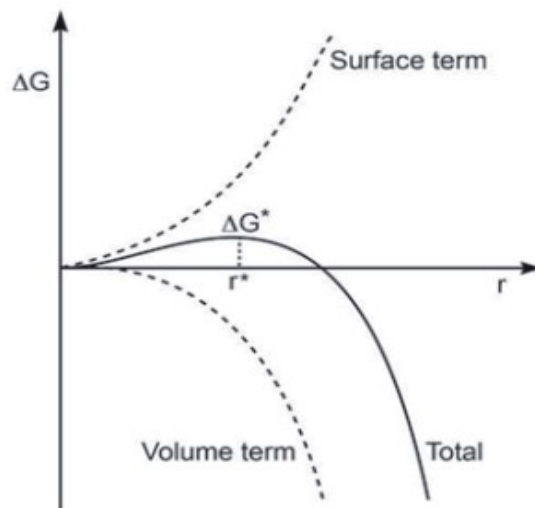
b = ο παράγοντας σχήματος με βάση την επιφάνεια

L = το χαρακτηριστικό μήκος

γ = η διεπιφανειακή τάση

Συνεπώς η συνολική μεταβολή της ενέργειας Gibbs για τον σχηματισμό σφαιρικών πυρήνων ακτίνας r, εκφράζεται ως εξής:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = \frac{-4\pi r^3}{3V_m} kT \text{LN}(C/C_0) + 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$



Σχήμα 2.3: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει της ακτίνας r ως άθροισμα των όρων επιφάνειας και όγκου. Προέλευση Elsevier, 2001.

Στο παραπάνω διάγραμμα διακρίνεται η μέγιστη τιμή της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας $\Delta G_{max} = \Delta G^*$ η οποία αντιστοιχεί στην κρίσιμη ακτίνα πυρήνα r^* . Εάν ο πυρήνας έχει ακτίνα $r < r^*$, τότε αυτός είναι ασταθής και επαναδιαλύεται. Αντίθετα, για $r > r^*$, η μείωση της ελεύθερης ενέργειας είναι ραγδαία αφού ο όρος ενέργειας όγκου ξεπερνά τον όρο της επιφάνειας. Αυτό συνεπάγεται σταθερότητα του πυρήνα ο οποίος μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω, καθώς η ανάπτυξη του οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Με παραγωγή της καμπύλης ΔG ως προς την ακτίνα προκύπτουν οι κρίσιμες τιμές των r^* και ΔG^* σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$d\Delta G/dr = \frac{-4\pi r^2}{V_m} kT \ln(C/C_0) + 8\pi r\gamma = 0 \rightarrow$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (6)$$

Θέτοντας $r = r^*$ στη σχέση (7) προκύπτει:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{3\Delta G_V^2} \quad (7)$$

Ο ρυθμός πυρηνογένεσης N_R ανά μονάδα όγκου και χρόνου ορίζεται ως η αύξηση του αριθμού μορίων ως προς τον χρόνο και μπορεί να γραφτεί σε μορφή εξίσωσης Arrhenius συναρτήσει της κρίσιμης μεταβολής ελεύθερης ενέργειας ΔG^* ως εξής:

$$dN/dt = N_R = \text{EXP}(-\Delta G^*/kT) \quad (8)$$

όπου:

k = η σταθερά Boltzmann

T = η θερμοκρασία

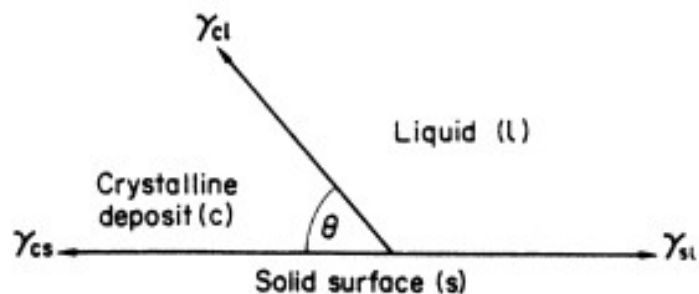
2.1.3.β. Ετερογενής πυρηνογένεση

Η ετερογενής πυρηνογένεση είναι αυτή που συναντάται συνήθως στην πράξη εφόσον είναι σπανιότατο τα διαλύματα να μην παρουσιάζουν καθόλου προσμίξεις. Ο ρυθμός πυρηνογένεσης σε αυτήν την περίπτωση επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία ξένων σωματιδίων στο διάλυμα αν και δεν υπάρχει γενικός κανόνας για το αν η επιρροή αυτή δρα επιταχυντικά ή επιβραδυντικά (Mullin, 2001).

Στην ετερογενή πυρηνογένεση η κρίσιμη μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG^* είναι μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή στην ομογενή πυρηνογένεση και συνεπώς η πραγματοποίηση της ευνοείται θερμοδυναμικά.

Σε αντίθεση με την ομογενή όπου ο πυρήνας προσομοιάζεται ως σφαίρα επιφάνειας $4\pi r^2$, στην ετερογενή πυρηνογένεση ο πυρήνας παρουσιάζει μικρότερη επιφάνεια λόγω της παρουσίας της διεπιφάνειας μεταξύ του κρυσταλλικού πυρήνα και του ξένου σώματος που λειτουργεί σαν υπόστρωμα για την ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Εισάγεται λοιπόν η έννοια της διεπιφανειακής έντασης γ μεταξύ του διαλύματος και του κρυστάλλου (γ_{cl}), του διαλύματος και του ξένου στερεού σωματιδίου (γ_{sl}), και τέλος, του κρυστάλλου και του ξένου στερεού σωματιδίου (γ_{cs}). (Σχήμα)



Σχήμα 2.4: Διεπιφανειακές ενέργειες στα όρια μεταξύ τριών φάσεων (δύο στερεά, ένα υγρό). Προέλευση Mullin, 2001

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει:

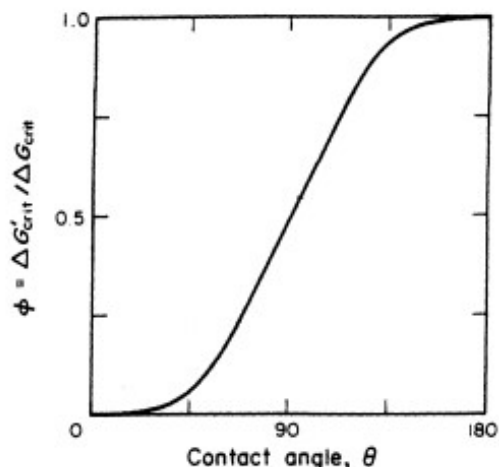
$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cos\theta \rightarrow \cos\theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}}$$

όπου:

θ = η γωνία επαφής μεταξύ του κρυστάλλου και της στερεής επιφάνειας

Η τιμή της γωνίας θ είναι ο παράγοντας που καθορίζει την μείωση της κρίσιμης μεταβολής ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG^* , σε σχέση με την τιμή που αντιστοιχεί στην ομογενή πυρηνογένεση. Αν θεωρηθεί μειωτικός συντελεστής φ ($0 \leq \varphi \leq 1$) τότε αυτός μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της γωνίας σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (Volmer, 1939):

$$\varphi = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (9)$$



Σχήμα 2.5: Λόγος των κρίσιμων ελεύθερων ενεργειών ομοιογενούς και ετερογενούς πυρηνογένεσης συναρτήσει της γωνίας επαφής θ . Προέλευση Mullin, 2001

2.1.3.γ. Δευτερογενής πυρηνογένεση

Η δευτερογενής πυρηνογένεση οφείλεται στην παρουσία κρυστάλλων της διαλυμένης ουσίας. Αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό για τον σχηματισμό πυρήνων σε διαλύματα που περιέχουν μεγάλο αριθμό κρυστάλλων και έχουν μικρότερο βαθμό υπερκορεσμού (Kobari, Kubota and Hirasawa, 2010). Μπορεί να προκληθεί εξαιτίας της σύγκρουσης κρυστάλλων που προϋπάρχουν στο διάλυμα, οπότε ονομάζεται πυρηνογένεση επαφής ή εξαιτίας της εισαγωγής φύτρων της προς κρυστάλλωση ουσίας μέσα στο διάλυμα.

2.1.4. Κρυσταλλική ανάπτυξη

Κατά τη κρυσταλλική ανάπτυξη, οι σταθεροί υπερκρίσιμοι πυρήνες αναπτύσσονται και δημιουργούν μακροσκοπικούς κρυστάλλους. Οι συνθήκες και ο ρυθμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των κρυστάλλων και του τελικού προϊόντος της διεργασίας. Μια βασική δυσκολία, είναι ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη μπορεί να γίνεται με περισσότερους του ενός μηχανισμούς με ανάλογες επιπτώσεις στις μετρούμενες ταχύτητες κρυστάλλωσης. Ο μηχανισμός κρυσταλλικής ανάπτυξης έχει αποτελέσει θέμα εκτενούς συζήτησης και έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες οι οποίες μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες.

- α) Θεωρίες επιφανειακής ενέργειας (Gibbs): Σύμφωνα με τις θεωρίες επιφανειακής ενέργειας, το σχήμα που αποκτά ένας σχηματιζόμενος κρύσταλλος είναι αυτό που ελαχιστοποιεί την επιφανειακή του ενέργεια.
- β) Θεωρίες προσρόφησης στρώματος (Volmer): Οι θεωρίες προσρόφησης στρώματος βασίζονται στην ύπαρξη διακριτών προσροφούμενων στρωμάτων ατόμων ή μορίων πάνω σε μια κρυσταλλική επιφάνεια.

γ) Θεωρίες διάχυσης: Σύμφωνα με τις θεωρίες διάχυσης η ύλη εναποτίθεται συνεχώς πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια με ρυθμό ανάλογο της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ του σημείου εναπόθεσης και του διαλύματος.

Αναφέρεται ότι, όπως και για την πραγματοποίηση πυρηνογένεσης, έτσι και για την κρυσταλλική ανάπτυξη σε ένα διάλυμα, ικανή αλλά όχι αναγκαία συνθήκη είναι η ανάπτυξη υπερκορεσμού. Η κρυσταλλική ανάπτυξη συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία στο σύστημα (Ohlinger et al., 1999). Σε συστήματα με συνεχή ανανέωση των συστατικών του στρουβίτη όπως είναι μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων η κρυσταλλική ανάπτυξη μπορεί να συνεχιστεί επ'άπειρον (Doyle et al., 2002).

2.2. Σχηματισμός ιζημάτων στρουβίτη

Τα τελευταία χρόνια έχουν εδραιωθεί αυστηρά νομοθετικά όρια ως προς τις συγκεντρώσεις θρεπτικών στα επεξεργασμένα λύματα προς διάθεση, με σκοπό τον έλεγχο των προβλημάτων ευτροφισμού σε ευαίσθητους αποδέκτες. Άμεση επίπτωση της απομάκρυνσης μεγάλων συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου και φωσφόρου από τα λύματα είναι η σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης τους στην παραγόμενη ιλύ. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την παρουσία μαγνησίου, άλλων ιόντων καθώς και τον επικρατούντων συνθηκών (θερμοκρασία, pH κλπ.), μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενός, συχνά καταστροφικού για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, κρυσταλλικού υλικού που ονομάζεται στρουβίτης.

Ιστορικά έχουν αναφερθεί κρυσταλλικές επικαθήσεις στρουβίτη σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας ιλύος από τα μέσα περίπου του 20^{ου} αιώνα. Το φαινόμενο αυτό εντοπίζεται συνήθως σε χωνευτές και στις δεξαμενές μετά την χώνευση της ιλύος ενώ φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά και την λειτουργία αντλιών, συστημάτων αερισμού κλπ.

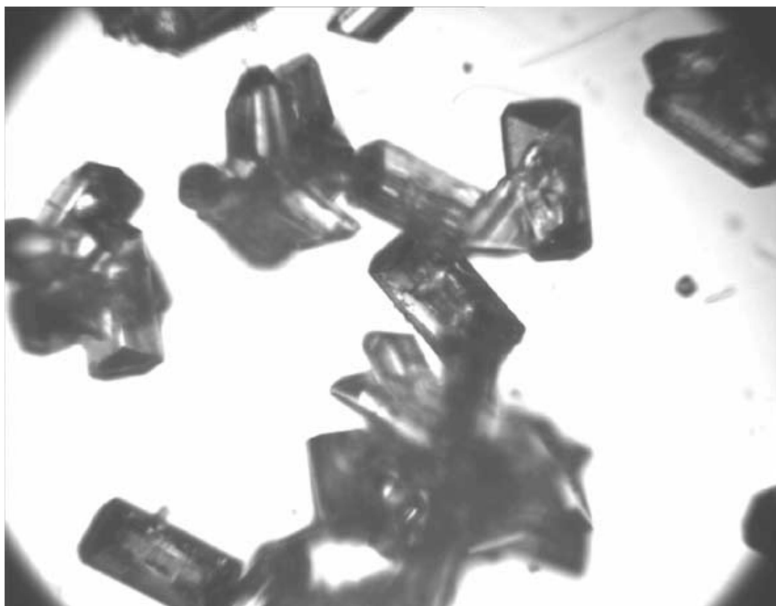
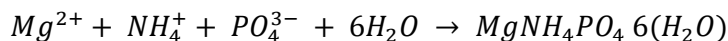
Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις έχουν αναφερθεί πληρώσεις αγωγών λόγω συσσώρευσης στρουβίτη. Φυσικά, με μικρότερες διαμέτρους αγωγών διαθέσιμες, αυξάνεται σημαντικά η κατανάλωση ενέργειας και το κόστος άντλησης της ιλύος (Doyle et al., 2002). Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι απαραίτητος ο καθαρισμός ή συχνά η αντικατάσταση των αγωγών, γεγονός που συνεπάγεται σημαντική οικονομική επιβάρυνση και παρουσιάζει τεχνικές δυσκολίες.

Ενδεικτικά μπορεί να αναφερθεί η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Sacramento, στην California (SRWTP), δυναμικότητας 685,000 m³/d, όπου η κατακρήμνιση στρουβίτη έχει καταστήσει σημαντικό τμήμα των αγωγών και των δεξαμενών ακατάλληλο για λειτουργία.

Η αναερόβια χώνευση της ιλύος ευνοεί το σχηματισμό στρουβίτη διότι η διαλυτοποίηση της αμμωνίας, των φωσφορικών και του μαγνησίου κατά την διάρκεια της χώνευσης είναι δυνατόν να οδηγήσει σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τα επίπεδα κορεσμού τους.

2.2.2. Η δομή του στρουβίτη

Ο στρουβίτης ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) είναι μια λευκή κρυσταλλική ουσία που αποτελείται από μαγνήσιο Mg, αμμώνιο NH_4 και φωσφορικό ανιόν PO_4 σε ίσες μοριακές συγκεντρώσεις (αναλογία 1:1:1). Σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σχήμα 2.6: Κρύσταλλα στρουβίτη από επικαθήσεις αναερόβιου χωνευτή. Προέλευση Doyle et al., 2000

2.2.3. Οι συνιστώσες του στρουβίτη

Οι συνιστώσες του στρουβίτη είναι ο φωσφόρος, το αμμωνιακό άζωτο και το μαγνήσιο. Οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα αστικά λύματα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά. Η ποσότητα φωσφόρου ανά κάτοικο και ημέρα κυμαίνεται συνήθως από 2,5-4 gr. Ο φωσφόρος στα αστικά λύματα βρίσκεται είτε σαν ανόργανος σε ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$) και πολυφωσφορικές αλυσίδες που αποτελούν συνήθως το 90-100% του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιαλυτές οργανικές ύλες όπως νουκλεοτίδια (γενετικό υλικό οργανισμών) και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια, τα φωσφατίδια που αποτελούν συστατικά κυτταρικών μεμβρανών. Η συγκέντρωση φωσφόρου στα αστικά λύματα κυμαίνεται στα 10mg/L.

Το άζωτο στα αστικά λύματα βρίσκεται κυρίως με τη μορφή της ουρίας καθώς και στα κόπρανα και σε άλλα οργανικά στερεά. Σε νωπά λύματα η κατανομή μεταξύ αμμωνιακού και οργανικού αζώτου είναι περίπου 60% και 40% αντίστοιχα. Μέσω διαδικασιών υδρόλυσης και αμμωνιοποίησης σε λύματα που παραμένουν επί σημαντικό χρονικό διάστημα στο δίκτυο αποχέτευσης, το οργανικό άζωτο μετατρέπεται εύκολα σε αμμωνιακό

άζωτο και το ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου φτάνει ή και υπερβαίνει το 80% του ολικού αζώτου. Στη στοιχειομετρία του στρουβίτη συμμετέχει το αμμώνιο, το οποίο σε σχέση με τα άλλα συστατικά του στρουβίτη, μαγνήσιο και φωσφόρο, συνήθως βρίσκεται σε αφθονία.

Οι σημαντικότερες πηγές μαγνησίου στα αστικά λύματα είναι η σκληρότητα του νερού και η είσοδος θαλασσινού νερού στην εγκατάσταση. Επίσης υλικά που χρησιμοποιούνται στους αναερόβιους χωνευτές ως επιφάνειες προσκόλλησης της βιομάζας, μπορεί να είναι πηγές ιόντων μαγνησίου ενώ έκκληση μαγνησίου πραγματοποιείται και κατά την υδρόλυση των πολυφωσφορικών αλυσίδων.

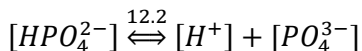
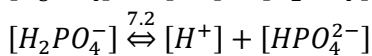
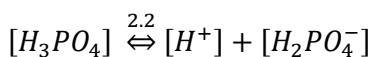
2.2.4. Αναλυτικό γινόμενο συγκεντρώσεων

Οι συνολικές συγκεντρώσεις ορθοφωσφορικών ριζών και αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα, οι οποίες θα αναφέρονται στο εξής CT_{PO_4} , CT_{NH_4-N} , ορίζονται ως το άθροισμα των επιμέρους ιόντων που τις αποτελούν.

Τα φωσφορικά βρίσκονται στο νερό και στα υγρά απόβλητα σε τέσσερις μορφές. Σε ισχυρά βασικό περιβάλλον, επικρατεί το φωσφορικό ιόν $[PO_4^{3-}]$, ενώ σε ασθενές βασικό περιβάλλον, επικρατεί το όξινο φωσφορικό ιόν $[HPO_4^{2-}]$. Σε ασθενές όξινο περιβάλλον, πιο συνηθισμένο είναι το δισόξινο φωσφορικό ιόν $[H_2PO_4^-]$ και τέλος, σε ισχυρά όξινο περιβάλλον το τρισόξινο φωσφορικό $[H_3PO_4]$ είναι η κύρια μορφή. Συνολικά η συγκέντρωση φωσφορικών εκφράζεται ως εξής:

$$CT_{PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Αναλυτικότερα, οι εκφράσεις ισορροπίας είναι :



Στα δείγματα της παρούσας πειραματικής εργασίας οι τιμές του pH που μετρήθηκαν –βλέπε αποτελέσματα- ήταν $5 < pH < 9$, συνεπώς εύλογα μπορεί να θεωρηθεί $[H_3PO_4]=0$

Οι εξισώσεις του θερμοδυναμικού ισοζυγίου των παραπάνω ιόντων, σχετίζονται επίσης με το pH, μέσω της συγκέντρωσης H^+ , όπου $[H^+] = 10^{-pH}$.

Τελικώς, οι εξισώσεις ισοδυναμίας διαμορφώνονται ως εξής:

$$k_{H_2PO_4^-} = 10^{-7.2} = [H^+][HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] \quad (10)$$

$$k_{HPO_4^{2-}} = 10^{-12.2} = [H^+] [PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] \quad (11)$$

Αντίστοιχα το αμμωνιακό άζωτο συναντάται με τη μορφή αμμωνίας $[NH_3]$ και αμμωνίου $[NH_4^+]$ και εκφράζεται ως εξής:

$$CT_{NH_4} - N = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Και η εξίσωση ισοδυναμίας είναι:

$$k_{NH_4^+} = 10^{-9.2} = [H^+][NH_3] / [NH_4^+] \quad (12)$$

Η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το στρουβίτη, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας που δίνεται από τη σχέση (13) και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} .

$$P_{so} = [Mg^{2+}] \times [PO_4^{3-}] \times [NH_4^+] \quad (13)$$

2.2.5. Κορεσμός του διαλύματος ως προς τον στρουβίτη

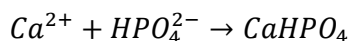
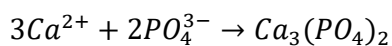
Πραγματοποιείται κατακρήμνιση όταν το αναλυτικό γινόμενο συγκεντρώσεων ξεπερνά το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας του στρουβίτη (συχνά σημειώνεται ως K_{sp}). Στην παρούσα εργασία λαμβάνεται η τιμή που αναφέρεται από τους Snoeyink and Jenkins (1980):

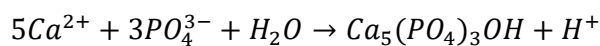
$$k_{sp} = 10^{-12.7}$$

Όπου το γινόμενο μοριακών συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερο από τη σταθερά διαλυτότητας ($P_{so} > k_{sp}$) αναφερόμαστε σε υπερκορεσμένο διάλυμα. Αντίστοιχα όταν ($P_{so} = k_{sp}$) το διάλυμα είναι κορεσμένο ενώ όταν ($P_{so} < k_{sp}$) είναι υποκορεσμένο.

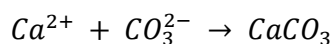
2.3. Η επίδραση του ασβεστίου στην δημιουργία ιζημάτων

Η πιθανή επίδραση της παρουσίας ασβεστίου στην πυρηνογένεση και στην κρυσταλλική ανάπτυξη του στρουβίτη παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς συναντάται σε σημαντική ποσότητα στα αστικά λύματα. Αναλυτικότερα, παρουσία ιόντων Ca^{2+} και CO_3^{2-} αυξάνεται ο χρόνος επαγωγής μετά το σχηματισμό των πρώτων κρυστάλλων με αποτέλεσμα την επιβράδυνση του ρυθμού ανάπτυξης τους (Bouropoulos, Koutsoukos, 2000). Τα ιόντα Ca^{2+} αντιδρούν με τα ιόντα PO_4^{3-} δημιουργώντας φωσφορικό ασβέστιο, όξινο φωσφορικό ασβέστιο ή υδροξυαπατίτη όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις αντίστοιχα:





Επίσης παρουσία ιόντων Ca^{2+} και CO_3^{2-} σχηματίζεται ανθρακικό ασβέστιο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Συνεπώς, τα ιόντα Ca^{2+} επιδρούν στον σχηματισμό στρουβίτη καθώς ανταγωνίζονται για ιόντα PO_4^{3-} ή επεμβαίνουν στην κρυσταλλική ανάπτυξη του στρουβίτη (Le Corre et al., 2005).

2.3.1. Φωσφορικό ασβέστιο

Η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το φωσφορικό ασβέστιο $Ca_3(PO_4)_2$, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας που δίνεται από τη σχέση (14) και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} που αναφέρεται από τους Snoeyink and Jenkins (1980).

$$P_{so} = [Ca^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2 \quad (14)$$

$$k_{sp} = 10^{-24}$$

Όπου το γινόμενο μοριακών συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερο από τη σταθερά διαλυτότητας ($P_{so} > k_{sp}$) αναφερόμαστε σε υπερκορεσμένο διάλυμα. Αντίστοιχα όταν ($P_{so} = k_{sp}$) το διάλυμα είναι κορεσμένο ενώ όταν ($P_{so} < k_{sp}$) είναι υποκορεσμένο (Snoeyink and Jenkins, 1980).

2.3.2. Όξινο φωσφορικό ασβέστιο

Το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας (σχέση 15) και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} (Snoeyink and Jenkins, 1980) του όξινου φωσφορικού ασβεστίου $CaHPO_4$ είναι:

$$P_{so} = [Ca^{2+}] \times [HPO_4^{2-}] \quad (15)$$

$$k_{sp} = 10^{-6.7}$$

2.3.3. Υδροξυαπατίτης

Ο απατίτης είναι φωσφορικό ορυκτό του ασβεστίου που συναντάται σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα (Nriagu and Moore, 1984) καθώς και στα ανθρώπινα οστά και δόντια. Λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας, ιδιαίτερα σε αλκαλικό περιβάλλον, συναντάται συχνά σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και μπορεί να συμβάλλει στην απομάκρυνση φωσφόρου ή να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό (Bellier et al., 2006).

Ο υδροξυαπατίτης $Ca_5(PO_4)_3OH$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως λίπασμα, όπως και ο στρουβίτης. Παρ'όλα αυτά η χρήση του στρουβίτη προτιμάται για διάφορους λόγους (Wang et al., 2005). Αρχικά, διότι τα θρεπτικά συστατικά του στρουβίτη απελευθερώνονται πιο αργά, συνεπώς απορροφούνται καλύτερα από τις καλλιέργειες και δεν απαιτούνται συχνές εφαρμογές συγκριτικά με τον απατίτη ή άλλα λιπάσματα (Munch and Barr, 2001). Επίσης ο απατίτης δεν προσφέρει άζωτο και μαγνήσιο σε αντίθεση με τον στρουβίτη.

Το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας (σχέση 16) και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (Snoeyink and Jenkins, 1980) είναι:

$$P_{so} = [Ca^{2+}]^5 \times [PO_4^{3-}]^3 \times [OH] \quad (16)$$

$$k_{sp} = 10^{-55.9} \quad (\text{Snoeyink and Jenkins, 1980})$$

2.3.4. Ανθρακικό ασβέστιο

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι μια χημική ένωση, η οποία απαντάται πολύ συχνά στο φυσικό περιβάλλον καθώς και στους ζωντανούς οργανισμούς. Συνολικά υπάρχουν έξι διαφορετικές μορφές του $CaCO_3$ (Lowenstam et al., 1989). Η άμορφη και οι δύο ένυδρες (διένυδρη – εξαένυδρη) αποτελούν μορφές οι οποίες είναι πιο σπάνιες στην εμφάνιση τους λόγω κυρίως της χημικής αστάθειας τους. Οι υπόλοιπες τρεις μορφές είναι άνυδρες κρυσταλλικές και χαρακτηρίζονται από την συχνή τους εμφάνιση στην φύση καθώς και στους ζωντανούς οργανισμούς. Οι τρεις άνυδρες κρυσταλλικές μορφές του ανθρακικού ασβεστίου κατά σειρά φθίνουσας θερμοδυναμικής σταθερότητας και αυξανόμενης διαλυτότητας είναι ο ασβεστίτης, ο αραγωνίτης και ο βατερίτης.

Η θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση του άνυδρου κρυσταλλικού $CaCO_3$, ο ασβεστίτης αποτελεί περίπου το 7% του γήινου φλοιού είτε με την μορφή του μάρμαρου, είτε με την μορφή ορυκτών ασβεστολιθικών πετρωμάτων και συναντάται στον πυθμένα λιμνών - θαλασσών λόγω διαλυτοποίησης ασβεστιτικών πετρωμάτων (Lippmann, 1973). Επίσης σχηματίζεται ως αποτέλεσμα εξαιρετικά μακρόχρονων διεργασιών στα σπήλαια με την μορφή σταλαγμιτών – σταλακτιτών. Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων απαντάται στις καθαλατώσεις που σχηματίζονται εντός των δεξαμενών, σε αντλίες και συστήματα αερισμού ή εντός των σωληνώσεων. Ο σχηματισμός του, έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της λειτουργικής διαμέτρου των σωληνώσεων των εγκαταστάσεων, αύξηση της πίεσης και κατά συνέπεια ανάγκη για συχνό καθαρισμό των σωληνώσεων καθώς και αυξημένο κίνδυνο καταστροφής του εξοπλισμού.

Το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας (σχέση 17) και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (Snoeyink and Jenkins, 1980) είναι:

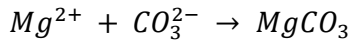
$$P_{so} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \quad (17)$$

$$k_{sp} = 10^{-8.3}$$

2.4. Άλλες ενώσεις του μαγνησίου

2.4.1. Ανθρακικό μαγνήσιο

Παρουσία ιόντων Mg^{2+} και CO_3^{2-} σχηματίζεται ανθρακικό ασβέστιο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



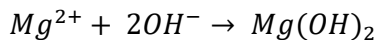
Το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας (σχέση 18) και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας του ανθρα(Snoeyink and Jenkins, 1980) είναι:

$$P_{so} = [Mg^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \quad (18)$$

$$k_{sp} = 10^{-5}$$

2.4.2. Υδροξείδιο του μαγνησίου

Το υδροξείδιο του μαγνησίου $[Mg(OH)_2]$ σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (Snoeyink and Jenkins, 1980) είναι:

$$P_{so} = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$$

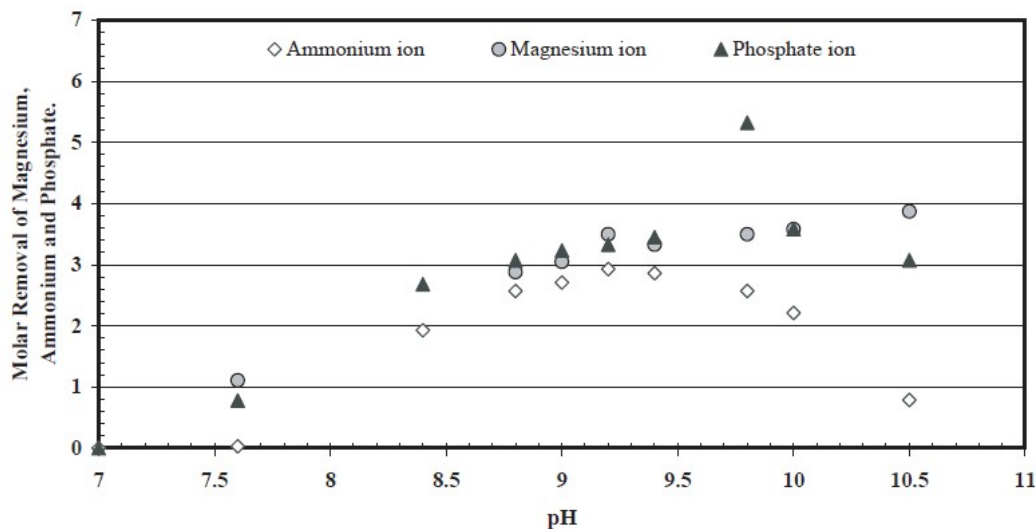
$$k_{sp} = 10^{-10.7}$$

2.5. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό στρουβίτη

2.5.1. Η επίδραση του pH

Η διαλυτότητα του στρουβίτη μειώνεται με την αύξηση του pH, συνεπώς για υψηλές τιμές pH υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα κατακρήμνισης στρουβίτη. Παρ'όλα αυτά εάν το pH συνεχίσει να αυξάνεται παίρνοντας τιμές μεγαλύτερες του 9, η διαλυτότητα του στρουβίτη θα αρχίσει να αυξάνεται αφού η συγκέντρωση αμμωνίου θα μειωθεί. Το αναμενόμενο pH κατά την επεξεργασία ιλύος κυμαίνεται στο διάστημα 6.0-8.0, συνεπώς η κατακρήμνιση στρουβίτη πάντα θα ευνοείται όσο το pH αυξάνεται. Μάλιστα, η τιμή του pH στους αναερόβιους χωνευτές και στις δεξαμενές αποθήκευσης της χωνεμένης ιλύος είναι γενικά υψηλότερη σε σχέση με αυτή των προηγούμενων δεξαμενών της εγκατάστασης. Συνεπώς η κατακρήμνιση του στρουβίτη είναι πιθανότερο να συμβεί κατά τη χώνευση και μετά από αυτή (Ohlinger et al, 1998).

Η επίδραση του pH στις συγκεντρώσεις NH_4^+ , PO_4^{3-} και Mg^{+2} στο διαλυτό τμήμα απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



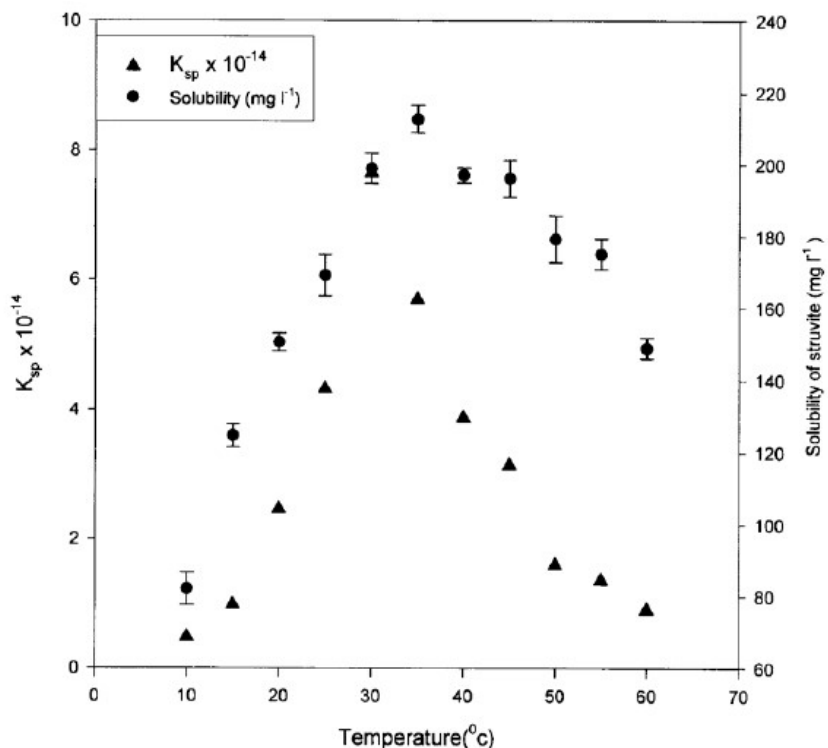
Σχήμα 2.7: Η επίδραση του pH στις συγκεντρώσεις διαλυτού μαγνησίου, αμμωνίου και φωσφορικού ιόντος. Προέλευση Booker et al, 1999.

Έχει αναφερθεί επίσης ότι το pH και η θερμοκρασία επηρεάζουν το χρόνο επαγωγής καθώς αύξηση του pH ή της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του χρόνου επαγωγής (Abbona et al., 1982). Συνεπώς με την αύξηση του pH παρατηρείται και αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης κρυστάλλων στρουβίτη.

Σε συστήματα με $\text{pH} < 8$ η κατακρήμνιση του στρουβίτη γίνεται αρκετά αργά και μπορεί να διαρκέσει κάποιες μέρες (Battistoni et al., 1997). Ενδεικτικά οι Momberg και Oellermann έχουν αναφέρει πως ο χρόνος επαγωγής για την κατακρήμνιση του στρουβίτη από την έξοδο αναερόβιου χωνευτή μειώθηκε από 7 μέρες για $\text{pH}=7$ σε λιγότερο από μία ώρα για $\text{pH}=8$.

2.5.2. Η επίδραση της θερμοκρασίας

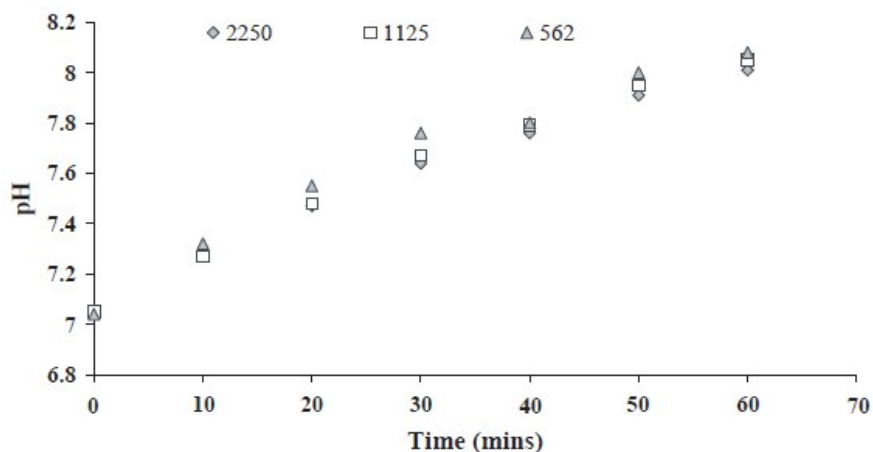
Η επίδραση της θερμοκρασίας στην χημική κατακρήμνιση του στρουβίτη είναι μικρότερη σε σχέση με άλλες παραμέτρους όπως το pH και ο βαθμός υπερκορεσμού (Durrant et al. 1999), όμως υπάρχει συσχέτιση της θερμοκρασίας με τη διαλυτότητα και τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του στρουβίτη (Moussa et al, 2011). Πειραματικές διερευνήσεις των Aage et al. (2007) και Burns and Finlayson (1981) έδειξαν ότι η διαλυτότητα του στρουβίτη αυξήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας. Βέβαια, οι Bhuyan et al. (2007), αναφέρουν αύξηση της διαλυτότητας μέχρι τους 35°C , και μείωση για θερμοκρασίες πάνω από αυτό το όριο.



Σχήμα 2.8: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα (mg/l) στην τιμή της σταθεράς διαλυτότητας K_{sp} του στρουβίτη. Προέλευση Bhuiyan et al., 2010

2.5.3. Η επίδραση της τύρβης

Έχει παρατηρηθεί ότι σημεία της εγκατάστασης που επηρεάζονται περισσότερο από επικαθήσεις στρουβίτη είναι εκείνα στα οποία υπάρχει αύξηση της τύρβης όπως αντλίες, συστήματα αερισμού, φυγόκεντροι και καμπύλα τμήματα αγωγών. (Borgerding, 1972; Mohajit et al., 1989). Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι η τύρβη οδηγεί σε τοπική πτώση της πίεσης, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και συνεπώς αύξηση του pH η οποία ευνοεί την χημική κατακρήμνιση στρουβίτη (Ohlinger et al, 1999). Μάλιστα, μπορεί η αύξηση αυτή να φτάσει τοπικά τη 1 μονάδα pH (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9: Η επίδραση της ανάδευσης στο pH διαλυμάτων για διάφορες τιμές αλκαλικότητας. Προέλευση Doyle et al. 2002

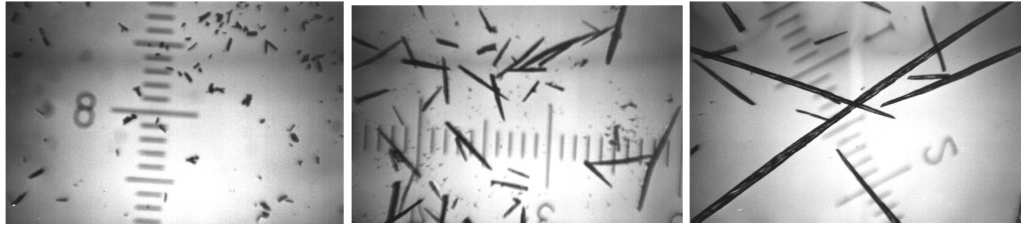
2.5.4. Η επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Η επιρροή του χρόνου αντίδρασης στο ποσοστό απομάκρυνσης των συστατικών στοιχείων του στρουβίτη από ένα διάλυμα με αναλογία $Mg:NH_4:PO_4 = 1:1,6:1$ σε συνθήκες $pH = 10$ απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα.

Time (min)	Mg^{2+} removal (%)	NH_4^+ removal (%)	PO_4^{3-} removal (%)
1	91	49	87
60	96	55	95
180	95	51	91

Σχήμα 2.10: Ποσοστό απομάκρυνσης των συστατικών ιόντων του στρουβίτη συναρτήσει του χρόνου. Προέλευση Stratful et al., 2000

Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου αντίδρασης προκάλεσε αμελητέα αύξηση της ποσότητας του σχηματιζόμενου στρουβίτη, αφού μόλις 4% επιπλέον ποσότητα ιόντων μαγνησίου και φωσφόρου απομακρύνθηκε από το διάλυμα ανάμεσα στο 1^ο και το 180^ο λεπτό αντίδρασης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως τα κρύσταλλα στρουβίτη σχηματίζονται ομοιογενώς κάτω από ορισμένες συνθήκες και πως η πυρηνογένεση είναι ραγδαία. Λόγω της απουσίας ξένων σωματιδίων σε ένα μείγμα ιλύος αστικών αποβλήτων, ο κύριος μηχανισμός πυρηνογένεσης αναμένεται να είναι ετερογενής. Σε κάθε περίπτωση η πυρηνογένεση αναμένεται και πάλι να είναι ραγδαία. Τέλος, η επιρροή του χρόνου αντίδρασης έγκειται κυρίως στο μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυστάλλων το οποίο αυξάνεται με το χρόνο.



Σχήμα 2.11: Σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι στρουβίτη μετά από 1, 60 και 180 λεπτά. Προέλευση Stratful et al., 2000

2.5.5. Η επίδραση της συγκέντρωσης αμμωνίου

Η αναλογία μεταξύ των συγκεντρώσεων NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{+2} μπορεί να είναι κρίσιμος παράγοντας για την χημική κατακρήμνιση στρουβίτη. Αναφέρεται ότι σε συστήματα με αυξημένη συγκέντρωση αμμωνίου, το τελικό pH του διαλύματος είναι υψηλότερο σε σχέση με συστήματα με μικρότερο ποσοστό αυτού συγκριτικά με το διαθέσιμο φωσφόρο. Ουσιαστικά η περίσσεια αμμωνίου λειτουργεί σταθεροποιητικά για το pH, το οποίο τείνει να μειωθεί με την κατακρήμνιση στρουβίτη. Με αυτόν τον τρόπο ευνοείται η δημιουργία στρουβίτη στο σύστημα.

2.5.6. Η επίδραση της τραχύτητας και του υλικού κατασκευής των σωληνώσεων

Η τραχύτητα της επιφάνειας των αγωγών και του εξοπλισμού μπορούν επίσης να επηρεάσουν το ρυθμό σχηματισμού επικαθήσεων. Μία επιφάνεια με αυξημένη τραχύτητα αποτελεί ιδανικό μέρος για την πραγματοποίηση πυρηνογένεσης καθώς και για την γρήγορη ανάπτυξη των κρυστάλλων που δημιουργούνται. Επίσης η τραχύτητα μπορεί να οδηγήσει σε τοπική ανάδευση του διαλύματος και συνεπώς σε αύξηση της τύρβης (Ohlinger et al., 1998) Εξίσου σημαντική μπορεί να είναι η επιρροή του υλικού κατασκευής των σωληνώσεων. Οι σωλήνες από PVC είναι γενικά πιο ανθεκτικοί από τους χαλυβδοσωλήνες (Borgerding, 1972). Επίσης έχει παρατηρηθεί από τους Mohajit et al. (1989) ότι οι ακρυλικοί συμπεριφέρονται με τη σειρά τους καλύτερα από τους PVC σε ότι αφορά την παρεμπόδιση της επικαθίσης στρουβίτη. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με μια συγκριτική έρευνα μεταξύ ενός ακρυλικού σωλήνα διαμέτρου 142mm και ενός σωλήνα PVC διαμέτρου 150mm συνδεδεμένων με την έξοδο του χωνευτή, παρατηρήθηκε ότι μετά από 24 μέρες δεν υπήρχε καμία επικαθίση στον ακρυλικό σωλήνα ενώ υπήρξε επικαθίση πάχους 10.6mm στον σωλήνα PVC.

3. Πειραματικό μέρος

3.1. Συνοπτική περιγραφή της μονάδας επεξεργασίας ιλύος υπό διερεύνηση

Η γραμμή επεξεργασία της ιλύος της εν λόγω εγκατάστασης επεξεργασίας ιλύος περιλαμβάνει τα επόμενα στάδια: πάχυνση της ιλύος (για την πρωτοβάθμια ιλύ σε δεξαμενές βαρύτητας και για την περίσσεια βιολογική ιλύ σε τράπεζες μηχανικής πάχυνσης), ακολούθως, για το σύνολο της ιλύος, χώνευση (αναερόβια, μεσοφιλική, υψηλού ρυθμού), αερισμός της χωνεμένης ιλύος, αφυδάτωση και τελικά θερμική ξήρανση. Παράλληλα με τη συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος λειτουργεί δεύτερη γραμμή στην οποία μετά την πάχυνση της βιολογικής ιλύος και πριν αυτή οδηγηθεί στους αναερόβιους χωνευτές πραγματοποιείται προ-αφυδάτωση και υδρόλυση της ιλύος.

Αναλυτικότερα, η μονάδα πάχυνσης της πρωτοβάθμιας ιλύος αποτελείται από τρεις δεξαμενές πάχυνσης με βαρύτητα. Οι δεξαμενές αυτές είναι κυκλικές, συνεχούς ανάδευσης, με περιφερειακά κανάλια υπερχειλίσης. Οι δεξαμενές είναι τρεις και έχουν συνολικό όγκο μεγαλύτερο των 7.000 m³. Οι υπερχειλίσεις των δεξαμενών πάχυνσης επιστρέφουν λόγω βαρύτητας στο κανάλι εισόδου της πρωτοβάθμιας καθίζησης, ενώ η ιλύς οδηγείται από τους πυθμένες των δεξαμενών στους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες (χωνευτές) με την βοήθεια αντλιών.

Η μονάδα πάχυνσης της βιολογικής ιλύος αποτελείται από τράπεζες μηχανικής πάχυνσης. Στις τράπεζες πάχυνσης η συμπύκνωση της ιλύος επιτυγχάνεται με απομάκρυνση του νερού διαμέσου υδατοπερατής μεμβράνης με βαρύτητα. Η τράπεζα πάχυνσης αποτελείται από μια ταινία υδατοπερατή που περιστρέφεται ανάμεσα σε κυλίνδρους. Η απομάκρυνση του νερού γίνεται με διήθηση διαμέσου της ταινίας λόγω βαρύτητας.

Μέρος της παροχής της παχυμένης βιολογικής ιλύος οδηγείται στον αναερόβιο χωνευτή ενώ ένα άλλο ποσοστό οδηγείται με παράκαμψη στην επόμενη μονάδα επεξεργασίας. Παράλληλα, το υπόλοιπο μέρος της παροχής οδηγείται στην δεύτερη – παράλληλη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος (γραμμή θερμικής υδρόλυσης). Στη γραμμή αυτή, η παχυμένη βιολογική ιλύς οδηγείται σε μονάδα προ-αφυδάτωσης και στη συνέχεια στη μονάδα θερμικής υδρόλυσης. Στη συνέχεια, όπως και η συμβατική γραμμή επεξεργασίας (βλέπε επόμενες παραγράφους), η υδρολυμένη ιλύς οδηγείται στις παράλληλες μονάδες αναερόβιας χώνευσης, αερισμού και αφυδάτωσης.

Η μονάδα αναερόβιας χώνευσης της ιλύος αποτελείται συνολικά από 8 δεξαμενές. Η σταθεροποίηση της προπαχυμένης ιλύος πραγματοποιείται σε αναερόβιους, θερμαινόμενους χωνευτές. Οι χωνευτές είναι κυκλικές δεξαμενές κλειστού τύπου, οι οποίες είναι εξοπλισμένες με ειδικά συστήματα συνεχούς ανάδευσης και θέρμανσης της ιλύος, η θερμοκρασία της οποίας πρέπει να είναι σταθερή μεταξύ 30 – 35⁰C (μεσοφιλική χώνευση). Η ανάδευση και η θέρμανση της ιλύος επιτυγχάνονται από εναλλάκτες ζεστού νερού – ιλύος που παράγεται από λέβητες διπλού καυσίμου (βιοαέριο και πετρέλαιο). Κατά την αναερόβια χώνευση παράγεται βιοαέριο, σε μέση ποσότητα περίπου 50.000 m³ την ημέρα.

Μετά τις δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης και πριν την αφυδάτωση της ιλύος, η χωνεμένη ιλύς οδηγείται σε δεξαμενές αερισμού. Μάλιστα, μέρος της παροχής της παχυμένης

βιολογικής ιλύος οδηγείται με παράκαμψη των χωνευτών κατευθείαν στις δεξαμενές αερισμού και στη συνέχεια στη μονάδα αφυδάτωσης. Τέλος, στις δεξαμενές αερισμού παροχετεύεται και αφρός από την δεξαμενή αερισμού της βιολογικής βαθμίδας επεξεργασίας των λυμάτων.

Η αφυδάτωση της ιλύος, η οποία αποτελεί το τελικό στάδιο επεξεργασίας της, πραγματοποιείται με την μέθοδο της φυγοκέντρωσης. Γενικά, η αφυδάτωση και η ξήρανση της λάσπης αποβλέπει στην απομάκρυνση μέρους του νερού, ώστε η λάσπη να αποβάλλει το ρευστό χαρακτήρα και να διευκολυνθούν οι χειρισμοί και η χρήση της. Με την φυγοκέντρωση αυξάνει πολλαπλάσια (100 – 600 – 1000 φορές) η δύναμη της βαρύτητας και εξασφαλίζεται ικανοποιητική συμύκνωση των στερεών (20 – 25 %) με απομάκρυνση 50 – 80 % των εισερχομένων στερεών, που μπορεί να αυξηθούν σε 80 – 95 % με προσθήκη κροκιδωτικών υλικών, όπως είναι οι οργανικοί πολυηλεκτρολύτες.

3.2. Δειγματοληψίες

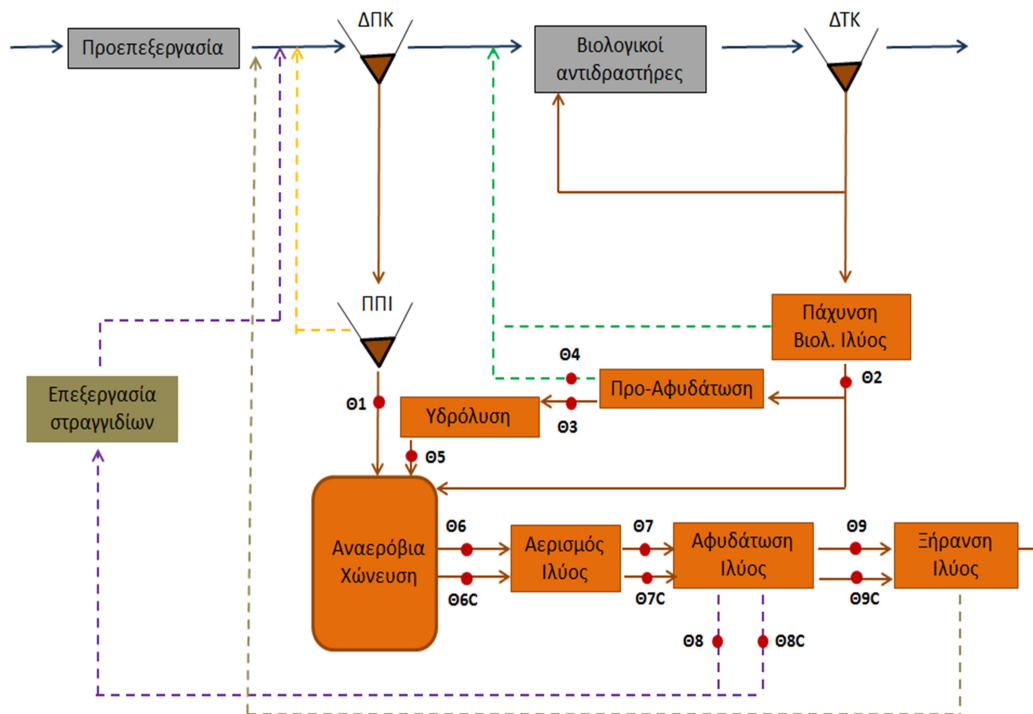
Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 5 δειγματοληψίες μέσα στο διάστημα 3/4 – 7/6. Η κάθε δειγματοληψία πραγματοποιούνταν στη διάρκεια ενός 24ωρου και η αποστολή στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας γινόταν την επόμενη ημέρα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα ιλύος και στραγγιδίων λαμβάνονταν ανά 4 ώρες και στο τέλος της ημέρας δειγματοληψίας ενώνονταν σε ένα σύνθετο, αντιπροσωπευτικό δείγμα.

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι ημερομηνίες δειγματοληψιών και αποστολών:

Πίνακας 3.1: Χρονικός προγραμματισμός δειγματοληψιών

α/α	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ημερομηνία αποστολής
1	Δευτέρα, 3/4/2017	Τρίτη, 4/4/2017
2	Δευτέρα, 24/4/2017	Τρίτη, 25/4/2017
3	Τρίτη, 2/5/2017	Τετάρτη, 3/5/2017
4	Τετάρτη, 24/5/2017	Πέμπτη, 25/5/2017
5	Τρίτη, 6/6/2017	Τετάρτη, 7/6/2017




Το διάγραμμα ροής της εγκατάστασης καθώς και οι κωδικές ονομασίες των θέσεων δειγματοληψίας παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:

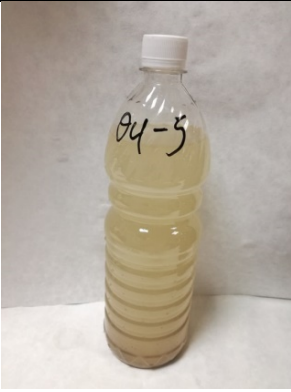






Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής εγκατάστασης επεξεργασίας ιλύος και κωδική θέσεων δειγματοληψίας




Τέλος, παρουσιάζονται παρακάτω οι ακριβείς περιγραφές των θέσεων δειγματοληψίας, συνοδία αντιπροσωπευτικών φωτογραφιών των δειγμάτων


Πίνακας 3.2: Περιγραφή θέσεων δειγματοληψίας

α/α	Σημείο	Περιγραφή σημείου	
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια ιλύς (μίγμα-τροφοδοσία προς χώνευση) - & στραγγίδια	
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική ιλύς (μίγμα) - & στραγγίδια	
3	Θ3	Έξοδος προ-αφυδάτωσης ιλύος	

4	Θ4	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης ιλύος	
5	Θ5	Υδρολυμένη ιλύς προς χώνευση	
6	Θ6	Χωνεμένη ιλύς (συμβατική γραμμή)	

7	Θ6C	Χωνεμένη ιλύς (γραμμή υδρόλησης)	
8	Θ7	Αερόβια δεξαμενή αποθήκευσης (συμβατική γραμμή)	
9	Θ7C	Αερόβια δεξαμενή αποθήκευσης (γραμμή υδρόλυσης)	

10	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης (συμβατική γραμμή)	
11	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης (γραμμή υδρόλυσης)	
12	Θ9	Αφυδατωμένη ιλύς (συμβατική γραμμή)	

13	Θ9C	Αφυδατωμένη ιλύς (γραμμή υδρόλυσης)	
----	-----	--	--

3.3. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων

3.3.1 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS, VS)

Ολικά στερεά (TS): Ως «ολικά στερεά» ορίζεται η ποσότητα ύλης που απομένει στο δοχείο έπειτα από εξάτμιση ενός δείγματος και επακόλουθη ξήρανση του σε φούρνο σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα «ολικά στερεά» περιλαμβάνουν τα «ολικά αιωρούμενα στερεά», δηλαδή το μέρος των στερεών που συγκρατούνται από φίλτρο, και τα «ολικά διαλυτά στερεά», δηλαδή το μέρος των στερεών που διέρχεται μέσω φίλτρου.

Πτητικά στερεά (VS): Πτητικά στερεά είναι τα στερεά που εξαερώνονται σε θερμοκρασία 550°C. Το υπόλοιπο (τέφρα) της καύσης είναι τα σταθερά στερεά. Κατά προσέγγιση, τα πτητικά είναι τα οργανικά στερεά και τα σταθερά είναι τα ανόργανα.

Για τη μέτρηση των ολικών και πτητικών στερεών στα δείγματα ύλης εφαρμόστηκε η μέθοδος του προτύπου SMEWW, 21st Edition, 2005, Method 2540G “Total, Fixed and Volatile Solids in Solid and Semi-solid Samples”.

3.3.1.α. Αρχή της μεθόδου

Ποσότητα καλά ομογενοποιημένου δείγματος εξατμίζεται σε προζυγισμένη κάψα και ξηραίνεται σε φούρνο στους 103 έως 105 °C. Η προσάυξηση του βάρους έναντι αυτού της κενής κάψας αντιπροσωπεύει τα ολικά στερεά TS.

3.3.1.β. Εξοπλισμός

1. Κάψες πορσελάνης χωρητικότητας 100 mL
2. Φούρνος ξήρανσης στερεών για λειτουργία στους 103-105 °C
3. Φούρνος καύσης πτητικών στους 550°C
4. Ξηραντήρας
5. Υλικό προσρόφησης υγρασίας (silica gel) με χρωματικό δείκτη για τη συγκέντρωση της υγρασίας
6. Αναλυτικός ζυγός, με ικανότητα ζύγισης στα 10 mg
7. Σπάτουλες ή κουτάλια ζύγισης
8. Ογκομετρικοί κύλινδροι



Σχήμα 3.2: Φούρνος 550 °C και αναλυτικός ζυγός

3.3.1.γ. Διαδικασία εκτέλεσης

Αρχικά, η κάψα καίγεται στον φούρνο των 550°C για μία ώρα, εφόσον πρόκειται να μετρηθούν και πτητικά στερεά. Στη συνέχεια, ψύχεται σε ξηραντήρα, ζυγίζεται, καταγράφεται το βάρος της και αποθηκεύεται στον ξηραντήρα μέχρι την ώρα της χρήσης.

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS: Τοποθετούνται περίπου 10 g αντιπροσωπευτικού δείγματος σε προετοιμασμένη κάψα και ζυγίζονται. Για υγρά δείγματα (π.χ. στραγγίδια) ογκομετρούνται 50 mL δείγματος. Στη συνέχεια τοποθετούνται σε φούρνο ξήρανσης στους 103 έως 105 °C για όλη τη διάρκεια της νύχτας (περίπου 24 ώρες). Την επόμενη μέρα, αφού η κάψα τοποθετηθεί σε ξηραντήρα με φρέσκο αφυγραντικό υλικό ώστε να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίζεται και καταγράφεται το νέο βάρος της. Επαναλαμβάνονται τα στάδια ξήρανσης (για 1 ώρα), ψύξης και ζύγισης μέχρις η μεταβολή του βάρους να μην υπερβαίνει το 4%. Οι πολλαπλοί προσδιορισμοί δεν θα πρέπει να διαφέρουν περισσότερο από 5% από τον μέσο όρο τους.



Σχήμα 3.3: Φούρνος ξήρανσης στους 100 οC και ξηραντήρας

Για τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών VS: Μετά τη μέτρηση ολικών στερεών, η κάψα τοποθετείται σε φούρνο 550°C για μία ώρα. Στη συνέχεια, ψύχεται σε ξηραντήρα, ζυγίζεται και καταγράφεται το τελικό βάρος. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία (αυτή τη φορά για 30 λεπτά στο φούρνο) μέχρις ότου η μεταβολή του βάρους να μην υπερβαίνει το 4%. Οι πολλαπλοί προσδιορισμοί δεν θα πρέπει να διαφέρουν περισσότερο από 5% από τον μέσο όρο τους.

3.3.1.δ. Υπολογισμοί

Ο υπολογισμός των Ολικών Στερεών (TS) και των Πτητικών Στερεών (VS) για στερεά δείγματα έγινε με βάση τους ακόλουθους τύπους:

$$\%TS = \frac{(A - B) \times 100}{C - B}$$

$$\%VS = \frac{(A - D) \times 100}{A - B}$$

όπου:

A= βάρος τελικού ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας (mg)

B= βάρος κάψας

C= βάρος αρχικού δείγματος + βάρος κάψας (mg)

D= βάρος υπολείμματος + κάψα μετά τους 550 °C (mg)

Αντίστοιχα ο υπολογισμός των Ολικών Στερεών (TS) και των Πτητικών Στερεών (VS) για υγρά δείγματα έγινε με βάση τους ακόλουθους τύπους:

$$TS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B) \times 10^3}{V}$$

$$\%VS = \frac{(A - D) \times 100}{(A - B)}$$

όπου:

A= βάρος τελικού ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας (mg)

B= βάρος κάψας (mg)

V= όγκος αρχικού δείγματος (mL)

D= βάρος υπολείμματος + κάψα μετά τους 550 °C (mg)

Σημειώνεται ότι τόσο για τα στερεά όσο και για τα υγρά δείγματα, τα πτητικά στερεά VS εκφράζονται ως ποσοστό επί του ξηρού βάρους.

3.3.2. Προσδιορισμός Ολικού φωσφόρου και ορθοφωσφορικών (TP, PO₄-P)

Στόχος του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου καθώς και των διαφόρων κλασμάτων αυτού που περιέχονται στην οργανική ύλη (οργανικός φωσφόρος), τις πολυφωσφορικές ενώσεις και στις ορθοφωσφορικές ρίζες. Η εκτέλεση της μεθόδου προσδιορισμού φωσφόρου γίνεται με βάση την πρότυπη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

Ο προσδιορισμός του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών απαιτεί πρώτα την υδρόλυση τους σε ορθοφωσφορικά. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου που περιλαμβάνει και τις τρεις μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικό φωσφόρο) γίνεται σε δύο στάδια: α) στάδιο χώνευσης του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών με στόχο τη μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικές ρίζες και β) προσδιορισμός του συνόλου του φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά (PO₄-P).

Κατά το πρώτο στάδιο το δείγμα υπόκειται σε βρασμό παρουσία θειϊκού οξέος και ενός καταλύτη (ammonium persulfate). Κάτω από αυτές τις συνθήκες η οργανική ύλη οξειδώνεται σε CO₂ και H₂O, ενώ ο φωσφόρος που περιέχεται στην οργανική ύλη και στις πολυφωσφορικές αλυσίδες υδρολύεται σε ορθοφωσφορικά. Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών μπορεί στη συνέχεια να προσδιοριστεί με διάφορες μεθόδους.

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος του Ασκορβικού Οξέος. Σύμφωνα με τη μέθοδο, μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl ttrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση (ammonium phosphomolybdate) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στη συνέχεια παρουσία ασκορβικού οξέος το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές φωσφόρου 0.1-1.0 mg P/l. Ο προσδιορισμός του ολικού P γίνεται φασματογραφικά σε μήκος κύματος 890 nm.

3.3.2.a. Πειραματικό πρωτόκολλο

Εξοπλισμός

1. Πλάκες θέρμανσης δειγμάτων
2. Κωνικές φιάλες όγκου 125 mL
3. Συσκευή διήθησης μονή
4. Φασματοφωτόμετρο HACH DR2800
5. Μεμβράνες διήθησης



Σχήμα 3.4: Διάταξη διήθησης και μεμβράνες της εταιρίας Whatman

Αντιδραστήρια

1. Χώνευση
 - A. Πυκνόθειϊκό οξύ κανονικότητας 11N
 - B. Ammonium persulfate
 - Γ. Διάλυμα καυστικού νατρίου 1N
2. Μέθοδος ασκορβικού οξέος
 - A. Θειϊκό οξύ 5N
 - B. Potassium antimonyl tartate: 1.3715g $K(SbO)C_4H_4O \cdot 1/2 H_2O$ / 500 mL νερού αποσταγμένου
 - Γ. Ασκορβικό οξύ: 1.76 g ascorbic acid/ 100 mL νερού αποσταγμένου (διάρκεια ζωής 2 εβδομάδες)
 - Δ. Ανάμικτα αντιδραστήρια: Ανάμιξη των παραπάνω αντιδραστηρίων σύμφωνα με την ακόλουθη αναλογία: 50 mL H_2SO_4 , 5 mL potassium antimonyl tartate, 15 mL ammonium molybdate και 30 mL ασκορβικό οξύ.

Προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου P

Διαδικασία χώνευσης: Αρχικά, δείγμα κατάλληλου όγκου (για στερεά δείγματα ιλύων ζυγίζεται κατάλληλος όγκος) αραιώνεται στα 50 mL σε κωνική φιάλη 125 mL. Στη συνέχεια, προστίθεται μία σταγόνα θειικό οξύ 11N και περίπου 0.4 gr ammonium persulfate

Μετά την προετοιμασία τους, τα δείγματα τοποθετούνται πάνω σε πλάκες θέρμανσης ώστε να φτάσουν σε βρασμό μέχρι να μείνουν στη φιάλη περίπου 10-15 mL δείγματος. Αφού το δείγμα κρυώσει προστίθενται στη φιάλη περίπου 20-30 mL αποσταγμένου νερού και μια σταγόνα phenolphthalein.

Τέλος, προστίθεται με προσοχή ποσότητα καυστικού νατρίου ώστε το διάλυμα να πάρει μια ελαφρά κόκκινη απόχρωση. Το δείγμα αραιώνεται σε συνολική ποσότητα 100 mL.



Σχήμα 3.5: Διαδικασία χώνευσης δειγμάτων για μέτρηση ολικού φωσφόρου

Διαδικασία προσδιορισμού ορθοφωσφορικών: Αρχικά, προστίθεται με πιπέτα κατάλληλος όγκος σε ογκομετρική φιάλη και αραιώνεται στα 50 mL ώστε η τελική συγκέντρωση $\text{PO}_4\text{-P}$ στο διάλυμα να κυμαίνεται μεταξύ 0.1 – 1 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ όπου αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας – συγκέντρωσης P. Στη συνέχεια, προστίθενται 8 mL από τα ανάμικτα αντιδραστήρια για 10 min μέχρι να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του δείγματος αλλά όχι πάνω από 30 min.

Τέλος, μετράται η απορροφητικότητα του δείγματος χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο στα 890 nm. Παράλληλα με τα δείγματα μετράται και ένα blank.

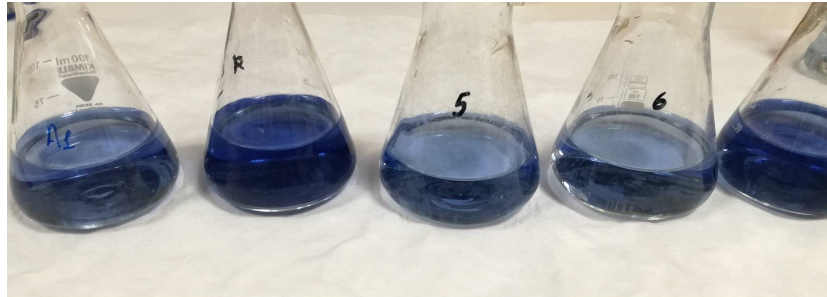
Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών στο διαλυτό τμήμα: Αφού το δείγμα διηθηθεί, προστίθεται με πιπέτα κατάλληλος όγκος σε ογκομετρική φιάλη και αραιώνεται στα 50 mL ώστε η τελική συγκέντρωση $\text{PO}_4\text{-P}$ στο διάλυμα να κυμαίνεται μεταξύ 0.1 – 1 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ όπου αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας – συγκέντρωσης P.

Κατόπιν, προστίθεται μια σταγόνα phenolphthalein. Αν το δείγμα πάρει μια ελαφρά κόκκινη απόχρωση προστίθεται θειικό οξύ 5N ώστε το δείγμα να αποχρωματιστεί. Στη συνέχεια,

προστίθενται 8 mL από τα ανάμικτα αντιδραστήρια για 10 min μέχρι να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του δείγματος αλλά όχι πάνω από 30 min.

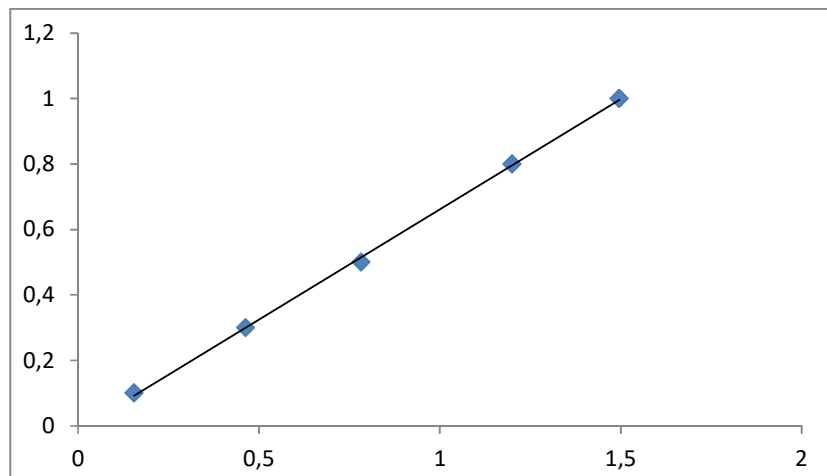
Τέλος, μετράται η απορροφητικότητα του δείγματος χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο στα 890 nm.

Παράλληλα με τα δείγματα μετράται και ένα blank.



Σχήμα 3.6: Χρωματισμένα δείγματα προς μέτρηση ορθοφωσφορικών στα 890 nm

Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρον: Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, το φασματοφωτόμετρο μηδενιζόταν με απιονισμένο νερό. Η αναγωγή της μετρούμενης απορροφητικότητας από το φασματοφωτόμετρο σε συγκέντρωση $PO_4\text{-P}$ έγινε σύμφωνα με την παρακάτω καμπύλη βαθμονόμησης:



Σχήμα 3.7: Καμπύλη βαθμονόμησης $PO_4\text{-P}$ 2013, Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας ΕΜΠ

3.3.3. Μέτρηση pH και αγωγιμότητας

Εξοπλισμός

1. Αναλυτικός ζυγός
2. Κωνικές φιάλες 250 mL
3. Μαγνήτες
4. Μαγνητικός αναδευτήρας
5. Ηλεκτρονικό pHμετρο

Διαδικασία

Ρευστά δείγματα

Αρχικά, επαρκής ποσότητα δείγματος είχε τοποθετηθεί σε ποτήρι ζέσεως, αφού είχε έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Το pH και η θερμοκρασία προσδιορίζονταν με τη χρήση του φορητού pHμέτρου τύπου 315i της εταιρείας WTW το ηλεκτρόδιο του οποίου τοποθετούνταν εντός του ποτηριού ζέσεως και ενώ το δείγμα βρισκόταν υπό μαγνητική ανάδευση. Η αγωγιμότητα προσδιορίστηκε αντίστοιχα με χρήση του αγωγιμόμετρου της εταιρείας HACH.

Στερεά δείγματα

Αρχικά ζυγίζονταν περίπου 5 g στερεού ξηρού δείγματος (εφόσον ήταν γνωστή η υγρασία του δείγματος) σε κωνική φιάλη των 250 mL και προστίθετο απιονισμένο νερό έως τα 100 g. Στη συνέχεια η φιάλη σφραγιζόταν με παραφίλμ και το δείγμα αναδευόταν μηχανικά, σε μαγνητικό αναδευτήρα για περίπου 15 min. Τέλος, πραγματοποιούνταν η μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας, όπως και στα ρευστά δείγματα.



Σχήμα 3.8: Συσκευές μέτρησης pH, θερμοκρασίας και αγωγιμότητας

3.3.4. Μέτρηση αλκαλικότητας

Εξοπλισμός

1. Μαγνήτες
2. Μαγνητικός αναδευτήρας
3. Ηλεκτρονικό pHμετρο

Αντιδραστήριο: Θειϊκό οξύ 0,1 N

Διαδικασία: Αφού είχε προηγηθεί διήθηση, και είχαν ογκομετρηθεί 50 mL δείγματος πραγματοποιούταν τιτλοδότηση με διάλυμα H₂SO₄ 0.1 N. Μόλις το pH γινόταν μικρότερο του 4,5 καταγραφόταν ο όγκος οξέος που χρησιμοποιήθηκε. Ο υπολογισμός της αλκαλικότητας έγινε σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

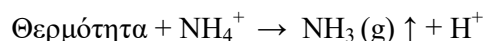
$$\text{Αλκαλικότητα} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3 \right) = \frac{\text{Voξέος} \times 50000 \times 0.1}{\text{Vδείγματος}}$$

Τα δείγματα στα οποία αναμένεται υψηλή τιμή αλκαλικότητας αραιώνονται με νερό. Σε αυτές τις περιπτώσεις προηγείται η μέτρηση της αλκαλικότητας του νερού.

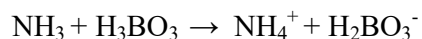
3.3.5 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου NH₄-N

3.3.5.a. Αρχή της μεθόδου απόσταξης (Kjeldahl)

Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:



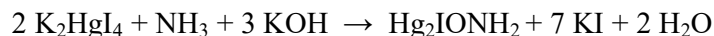
Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος (ιόντων υδρογόνου) και συνεπώς τη μείωση του pH και πιθανόν τον τερματισμό της ανωτέρω αντίδρασης. Για την διατήρηση του pH σε τιμές περίπου 9.5 προστίθεται διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που αντιδρά με την αμμωνία όπως φαίνεται από την κάτωθι αντίδραση:



Σε αυτό το στάδιο έχει ολοκληρωθεί η μέθοδος Kjeldahl καθώς όλο το αμμωνιακό άζωτο έχει απομακρυνθεί από το δείγμα και έχει συλλεχθεί σε διάλυμα βορικού οξέος. Στη συνέχεια μπορεί να εφαρμοστεί οποιαδήποτε μέθοδος μέτρησης αμμωνιακού αζώτου (Standard Methods).

3.3.5.β. Αρχή μεθόδου Nessler

Μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφεκίτρινου σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:



Η απόχρωση του δείγματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα.

Εξοπλισμός

1. Φασματοφωτόμετρο HACH DR2800
2. Συσκευή απόσταξης BUCHI
3. Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης
4. Stand κυλινδρικών φιαλών απόσταξης
5. Γυάλινες κωνικές φιάλες 250 mL
6. Αυτόματη πιπέτα
7. Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
8. Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες 50 mL

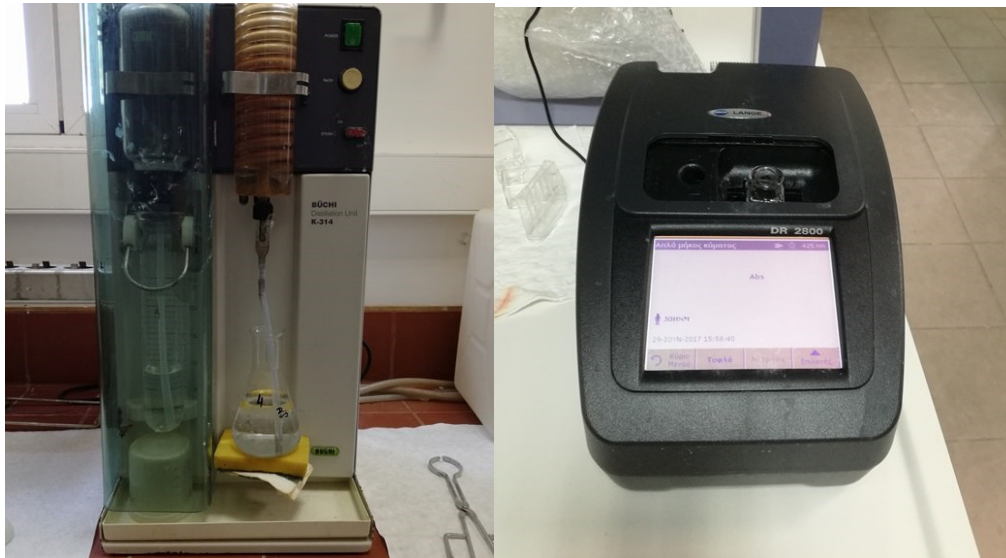
Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N
2. Διάλυμα Βορικού οξέος: Διαλύονται 20g H₃BO₃ σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται μέχρι το 1 Lt
3. Αντιδραστήριο Nessler

Διαδικασία εκτέλεσης

Αφού διηθηθεί το δείγμα προστίθεται με πιπέτα ή ογκομετρικό κύλινδρο ποσότητα από 5 έως 50 mL δείγματος σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία και στηρίζεται στο ειδικό stand. Διευκρινίζεται ότι ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται προς ανάλυση, εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου. Ταυτόχρονα με την ανάλυση των δειγμάτων, ετοιμάζεται και ένα τυφλό δείγμα (blank-H₂O) που περιέχει 50 mL απιονισμένο νερό προς απόσταξη, καθώς και ένα standard δείγμα γνώστης συγκέντρωσης NH₄-N.

Τόσο στα δείγματα όσο και στο blank προστίθενται 2-3 σταγόνες από το καυστικό νάτριο 6N. Αφού έχει καθαριστεί προσεκτικά η συσκευή απόσταξης, τοποθετείται σε αυτήν η φιάλη απόσταξης καθώς και η κωνική φιάλη με 10 mL βορικού οξέος στην έξοδο του αποστάγματος. Δίνεται προσοχή ώστε το σωληνάκι στην έξοδο να είναι πάντα πλήρως βυθισμένο στο διάλυμα βορικού οξέος ώστε να μην έχουμε απώλεια ατμών αμμωνίας

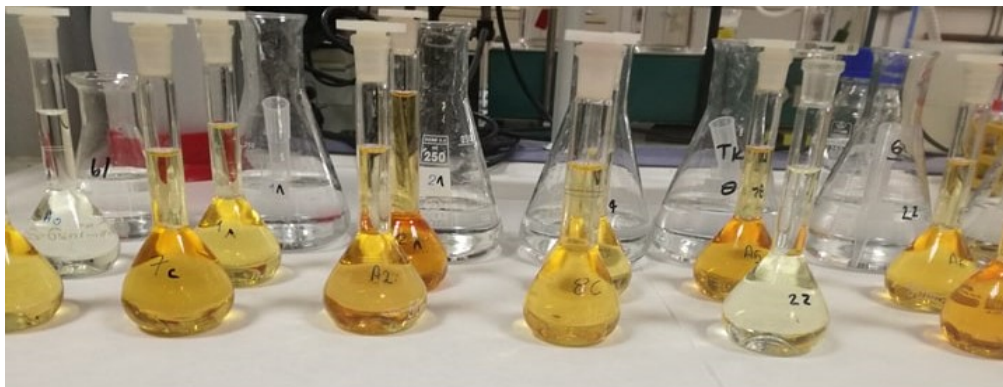


Σχήμα 3.9: Συσκευή απόσταξης BUCHI και φασματοφωτόμετρο HACH DR2800

Η απόσταξη ξεκινά με το άνοιγμα της βαλβίδας διοχέτευσης υδρατμών και διακόπτεται όταν συλλεχθούν 150-170 mL αποστάγματος στην κωνική φιάλη. Για να επιβεβαιωθεί ότι έχει συλλεχθεί όλη η ποσότητα αμμωνίας, πραγματοποιείται έλεγχος με προσθήκη 1 σταγόνας Nessler reagent σε 2-3 σταγόνες αποστάγματος. Αν παρατηρηθεί κίτρινος χρωματισμός του αποστάγματος η απόσταξη συνεχίζεται και η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται.

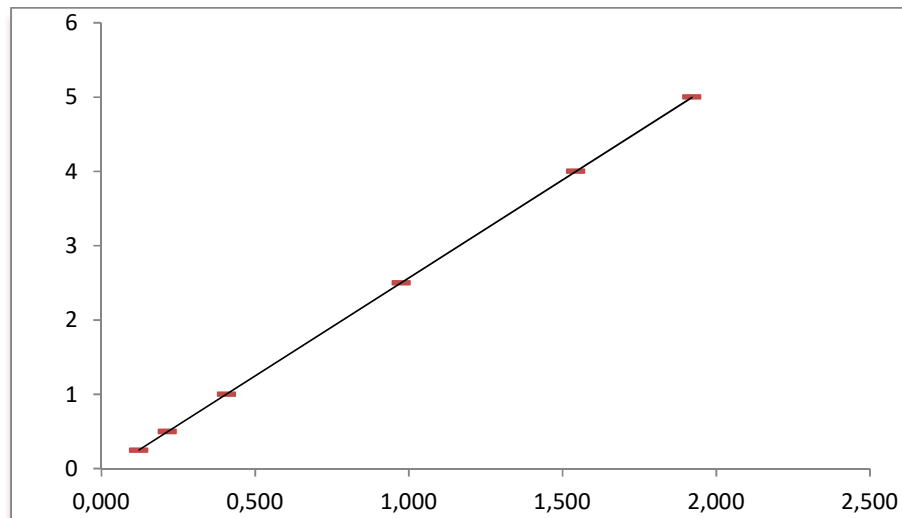
Μετά το τέλος των αποστάξεων των δειγμάτων, καταγράφεται ο όγκος του αποστάγματος για κάθε δείγμα και καθαρίζεται η συσκευή απόσταξης, αποστάζοντας 150 mL περίπου απιονισμένο νερό.

Από κάθε κωνική φιάλη στην οποία έχει συλλεχθεί το απόσταγμα, μεταφέρονται 50 mL (ή μικρότερη ποσότητα που αραιώνεται με απιονισμένο νερό στα 50 mL) σε σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Στη συνέχεια προστίθενται στη φιάλη 2 mL από το αντιδραστήριο Nessler και το δείγμα αναδεύεται καλά. Μετά από 10 λεπτά χρόνο αντίδρασης, μετράται φασματογραφικά η απορροφητικότητα του δείγματος σε απλό μήκος κύματος $\lambda=425$ nm.



Σχήμα 3.10: Χρωματισμένα δείγματα προς μέτρηση αμμωνιακού αζώτου στα 425 nm

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, το φασματοφωτόμετρο μηδενιζόταν με απιονισμένο νερό. Η αναγωγή της μετρούμενης απορροφητικότητας από το φασματοφωτόμετρο σε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4\text{-N}$ έγινε σύμφωνα με την παρακάτω καμπύλη βαθμονόμησης:



Σχήμα 3.11: Καμπύλη βαθμονόμησης $\text{NH}_4\text{-N}$ 2016, Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας ΕΜΠ

3.3.6. Μέτρηση Ca, Mg

3.3.6.a. Μέθοδος χώνευσης

Αρχικά πραγματοποιούνταν η χώνευση των δειγμάτων. Για όλα τα δείγματα εκτός από τις αφυδατωμένες ιλεις εφαρμόστηκε η μέθοδος χώνευσης με νιτρικό οξύ, η οποία έχει ως εξής: Μεταφέρεται συγκεκριμένος όγκος προεπεξεργασμένου υγρού δείγματος (2-10 ml) σε κωνική φιάλη. Προστίθενται 5ml πυκνού HNO_3 και η φιάλη τοποθετείται σε θερμομαντική πλάκα (εντός απαγωγού). Με την πραγματοποίηση ήπιου βρασμού πραγματοποιείται εξάτμιση δείγματος. Δεν θα πρέπει ο όγκος να κατέλθει κάτω από 10-20ml. Στην περίπτωση που δεν έχει παραχθεί ένα καθαρό, ανοικτού χρώματος διάλυμα, προστίθεται επιπλέον όγκος πυκνού HNO_3 . Η χώνευση διαρκεί το λιγότερο 2 ώρες. Το χωνεμένο δείγμα διηθείται μέσω φίλτρου μεμβράνης 0,45 μm και αραιώνεται μέχρι ενός καθορισμένου όγκου σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml). Όλα τα χωνεμένα δείγματα θα πρέπει να φυλάσσονται σε 4 °C (για αποφυγή της εξάτμισης) και να αναλύονται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα.

Για τα αφυδατωμένα δείγματα (Θ3, Θ9, Θ9C) εφαρμόστηκε μέθοδος χώνευσης με χρήση φούρνου μικροκυμάτων, η οποία έχει ως εξής:

Προζυγισμένη ποσότητα ομογενοποιημένου δείγματος (βάρος ξηρού δείγματος ως 0,1 g) μεταφέρεται σε δοχείο χώνευσης. Προστίθενται 6 ml πυκνού HNO_3 και 9 ml υδροφθορικού οξέος. Γίνεται ήπια ανάδευση και αφήνεται σε ηρεμία για 5 – 10 λεπτά μέχρι να απομακρυνθούν οι παραγόμενοι ατμοί. Το δοχείο στην συνέχεια κλείνεται ερμητικά και τοποθετείται στον φούρνο μικροκυμάτων για τρία στάδια με διαφορετική θερμοκρασία και ισχύ και για διαφορετικό χρονικό διάστημα.

Έπειτα, το δοχείο χώνευσης ανοίγεται προσεκτικά αφού πρώτα κρυώσει επαρκώς και προστίθεται 20ml κορεσμένου διαλύματος βορικού οξέος πριν τοποθετηθεί ξανά στον φούρνο μικροκυμάτων για τρία στάδια.

Τέλος, το δοχείο απομακρύνεται από τον φούρνο μικροκυμάτων και αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το χωνεμένο δείγμα διηθείται μέσω φίλτρου μεμβράνης 0,45 μm και αραιώνεται μέχρι ενός καθορισμένου όγκου σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml.

3.3.6.β. Μέτρηση με ατομική απορρόφηση

Εξοπλισμός: Φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης (Aanalyst 200) Perkin Elmer

Η αρχή της μεθόδου έχει ως εξής: Η διέγερση πραγματοποιείται εξαιτίας της απορρόφησης ακτινοβολίας που παράγεται από εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται δια μέσου της φλόγας και αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για την ηλεκτρονική μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένη κατάσταση. Στην περίπτωση της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα αυτό που ενδιαφέρει είναι ο αριθμός των ατόμων στην θεμελιώδη κατάσταση και εξαιτίας του γεγονότος ότι τα άτομα παραμένουν για μικρό χρονικό διάστημα στο πεδίο της ακτινοβολίας η μέθοδος δεν παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία και βρίσκει εφαρμογή σε υψηλές συγκεντρώσεις των περιεχόμενων μετάλλων στα δείγματα.

Στο εργαστήριο, η εισαγωγή του δείγματος στην φλόγα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ψεκασμού (nebulization). Ο προσδιορισμός των στοιχείων Ca και Mg πραγματοποιήθηκε διαδοχικά.

Αρχικά, πριν την ανάλυση των δειγμάτων παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα για την εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης. Παρασκευάστηκαν 4 πρότυπα διαλύματα ασβεστίου με συγκεντρώσεις 0,25 ppm, 0,5 ppm, 1,0 ppm και 1,5 ppm, και 4 πρότυπα διαλύματα μαγνησίου (Mg) συγκέντρωσης 0,050 ppm, 0,1 ppm, 0,2 ppm και 0,5 ppm. Στην συνέχεια ακολούθησε η βαθμονόμηση του οργάνου και έπειτα μετρήθηκαν τα δείγματα αφού πρώτα αραιώθηκαν κατάλληλα εντός της γραμμικής περιοχής που καθορίζεται από τα πρότυπα διαλύματα.

3.3.6.γ. Υπολογισμοί αποτελεσμάτων

Καταρχάς προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλύτη στο τελικό διάλυμα που έχει προκύψει από την προεπεξεργασία του στερεού δείγματος (χώνευση-διήθηση). Στην συνέχεια η ζητούμενη περιεκτικότητα του αναλύτη προσδιορίζεται με τον ακόλουθο τύπο και εκφράζεται σε mg Me/kg ξηρού βάρους δείγματος:

$$C_{Me} = \frac{C \times V_{dig} \times 1000}{M \times TS}$$

όπου:

C: είναι η συγκέντρωση όπως προσδιορίζεται στην 9.1 (mg/L)

V_{dig} : ο όγκος σε L του χωνεμένου δείγματος

M: τα g του ιζήματος που χωνεύθηκαν

TS: συντελεστής διόρθωσης για υγρασία

4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

4.1. Έλεγχος συνθηκών κορεσμού ως προς τα πιθανά στερεά ιζήματα

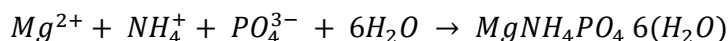
Για την έναρξη της πυρινογένεσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης και συνεπώς για την μετάβαση από την υγρή στη στερεή φάση με τον σχηματισμό ιζημάτων ικανή, αλλά όχι αναγκαία, συνθήκη είναι η επίτευξη συνθηκών υπερκορεσμού.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των συγκεντρώσεων φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου ενώ προσδιορίστηκε επίσης το pH και η αλκαλικότητα των δειγμάτων. Οι δειγματοληψίες, συνολικά πέντε (5) σε αριθμό, που περιγράφηκαν αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο, αφορούν τη γραμμή επεξεργασίας ύλους μιας ΕΕΛ και απαρτίζονται από 13 δείγματα η καθεμία, που αντιπροσωπεύουν όλες τις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής όπως αυτές παρουσιάστηκαν στο σχήμα 3.1.

Σύμφωνα με αυτές τις μετρήσεις προσδιορίστηκαν τα αναλυτικά γινόμενα συγκεντρώσεων των συστατικών στοιχείων των υπό εξέταση πιθανών ιζημάτων και μετά από σύγκριση με το εκάστοτε γινόμενο διαλυτότητας (pksp) ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις ως προς τις οποίες παρατηρήθηκαν κορεσμένες συνθήκες.

4.1.1. Στρουβίτης

Ο στρουβίτης ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) αποτελείται από μαγνήσιο Mg, αμμώνιο NH_4 και φωσφορικό ανιόν PO_4 σε ίσες μοριακές συγκεντρώσεις (αναλογία 1:1:1). Σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Πειραματικά προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις CT_{PO_4} , CT_{NH_4-N} και C_{Mg} (πίνακες 4.1, 4.2, 4.3) όπου:

$$CT_{PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \text{ και}$$

$$CT_{NH_4 - N} = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

TP			1η	2η	3η	4η	5η
			δειγ.	δειγμ.	δειγμ.	δειγμ.	δειγμ.
α/ α	Κωδ.	Περιγραφή σημείου	PO4-P (mg/L)	PO4-P (mg/L)	PO4-P (mg/L)	PO4-P (mg/L)	PO4-P (mg/L)
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	40,80	46,99	27,50	18,78	32,55
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	242,87	408,46	485,06	311,32	294,15
3	Θ4	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης	101,79	132,60	165,09	161,72	169,47
4	Θ5	Υδρολυμένη	882,58	1305,8	1459,0	842,80	418,56
5	Θ6	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή			30,01	30,95	69,67
6	Θ6C	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	29,72	81,19	91,83	62,33	73,31
7	Θ7	Αερισμός-συμβατική			20,38	11,94	29,41
8	Θ7C	Αερισμός-υδρόλυσης	43,46	59,44	25,43	53,91	45,56
9	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης-συμβατική γραμμή			19,30	6,76	26,96
10	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης-γραμμή υδρόλυσης	44,06	61,86	75,13	54,52	42,33
1 α	Θ1στραγ .	Στραγγίδια πρωτοβάθμιας πάχυνσης		9,23	12,06	7,84	12,18
1 β	Θ2στραγ .	Στραγγίδια βιολογικής πάχυνσης		2,97	4,97	4,12	3,49

Πίνακας 4.2: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

NH ₄ -N			1η	2η	3η	4η	5η
			δειγμ	δειγμ	δειγμ	δειγμ	δειγμ
α/α	Κωδ.	Περιγραφή σημείου	NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	218,53	293,12	233,86	246,31	203,25
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	78,53	73,82	141,26	117,12	122,24
3	Θ4	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης	61,96	29,84	39,45	56,42	57,69
4	Θ5	Υδρολυμένη	507,50	524,23	463,68	329,50	303,23
5	Θ6	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή			1401,7	1424,7	1347,1
6	Θ6C	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	2088,0	2375,3	2021,2	2006,5	1828,0
7	Θ7	Αερισμός-συμβατική			923,47	1065,4	1221,6
8	Θ7C	Αερισμός-υδρόλυσης	2079,7	1986,4	1958,4	1915,5	1958,8
9	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης-συμβ.			937,41	1167,7	1237,5
10	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης-υδρόλ.	2109,8	2005,6	1586,8	1993,9	1831,5
1α	1στραγ	Στραγγίδια πρωτοβάθμιας πάχυνσης		79,65	101,97	93,07	93,85
1β	2στραγ	Στραγγίδια βιολογικής πάχυνσης		11,93	9,46	7,65	4,18

Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση διαλυτού μαγνησίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληπιών

Mg			1η	2η	3η	4η	5η
			δειγμ	δειγμ	δειγμ	δειγμ	δειγμ
a/a	Κωδικός	Περιγραφή σημείου	Mg mg/L	Mg mg/L	Mg mg/L	Mg mg/L	Mg mg/L
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	83	34	71	36	33
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	71	24	25	24	16
3	Θ4	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης	43	57	59	55	61
4	Θ5	Υδρολυμένη	220	345	290	220	145
5	Θ6	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή		10	23	36	25
6	Θ6C	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	13	2,5	7,7	13	16
7	Θ7	Αερισμός-συμβατική		13	13	20	11
8	Θ7C	Αερισμός-υδρόλυσης	3,3	2,8	5,1	5,0	3,0
9	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης-συμβ.		8,9	12	21	7,0
10	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης-υδρόλ.	2,5	2,8	2,6	2,5	4,8

Οι τιμές των $[PO_4^{3-}]$ και $[NH_4^+]$ που συμμετέχουν στοιχειομετρικά στον σχηματισμό στρουβίτη προσδιορίστηκαν ως συνάρτηση των συνολικών συγκεντρώσεων και του pH (πίνακας 4.4) σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις ισοδυναμίας:

$$k_{H_2PO_4^-} = 10^{-7.2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$k_{HPO_4^{2-}} = 10^{-12.2} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$k_{NH_4^+} = 10^{-9.2} = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

,όπου: $[H^+] = 10^{-pH}$

Πίνακας 4.4: Η τιμή του pH στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας υλός, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

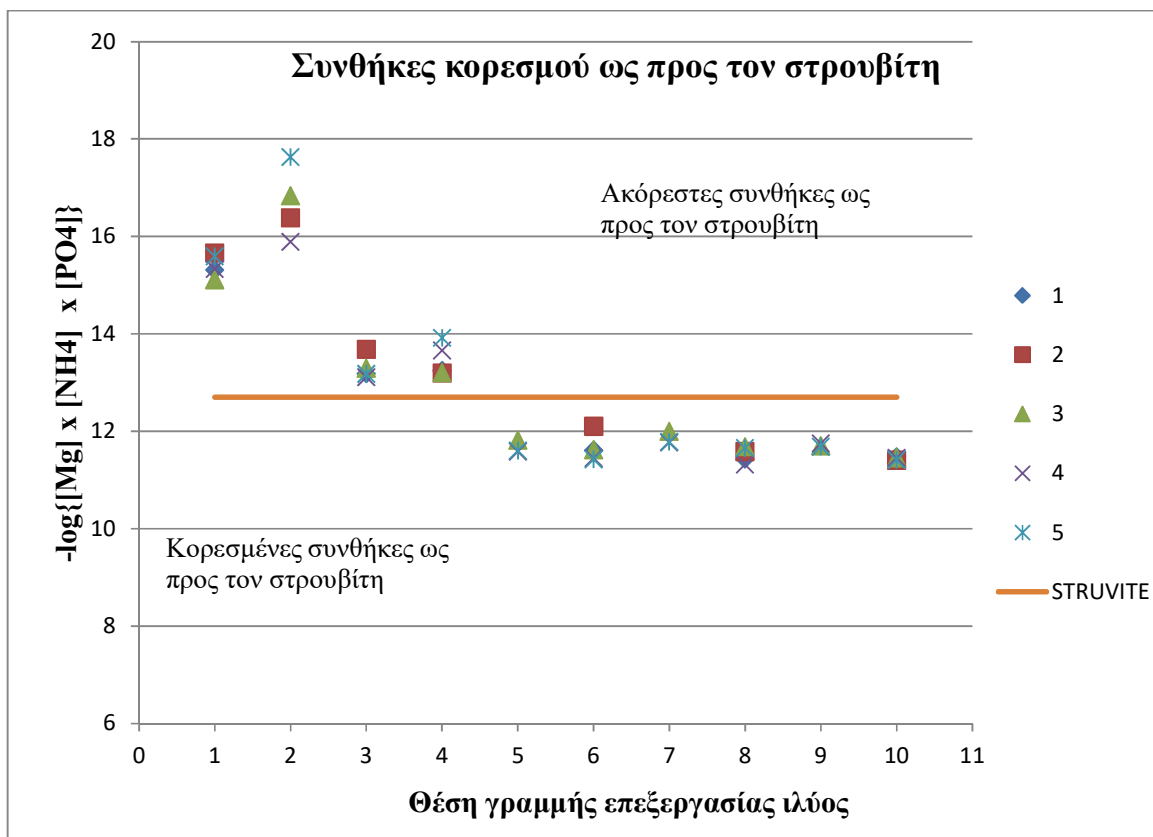
a/a	Κωδ	Περιγραφή σημείου	1η δειγμ.	2η δειγμ.	3η δειγμ.	4η δειγμ.	5η δειγμ.	
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	5,702	5,696	5,804	5,891	5,832	
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	6,428	6,285	6,338	6,457	6,315	
3	Θ3	Προ-αφυδατωμένη	7,08	7,09	6,467	6,549	6,732	
4	Θ4	Στραγγίδια αφυδάτωσης προ-	7,109	6,85	6,943	6,987	6,895	
5	Θ5	Υδρολυμένη	5,674	5,507	5,546	5,571	5,703	
6	Θ6	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή			7,704	7,718	7,568	
7	Θ6C	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	7,956	7,719	7,728	7,812	7,746	
8	Θ7	Αερισμός-συμβατική			8,074	8,283	8,081	
9	Θ7C	Αερισμός-υδρόλυσης	8,58	8,357	8,378	8,439	8,374	
10	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης-συμβ.			8,432	8,506	8,415	
11	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης-υδρόλ.	8,659	8,533	8,531	8,602	8,494	
12	Θ9	Αφυδατωμένη συμβατική	-		8,152	8,169	7,986	
13	Θ9C	Αφυδατωμένη υδρόλυσης	-	8,328	8,176	8,421	8,357	8,127

Η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το στρουβίτη, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας P_{so} και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} .

$$P_{so} = [Mg^{2+}] \times [PO_4^{3-}] \times [NH_4^+]$$

$$k_{sp} = 10^{-12.7}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές του γινομένου συγκεντρώσεων για τις πέντε δειγματοληψίες και για 10 χαρακτηριστικές θέσεις τις γραμμής επεξεργασίας υλός της εγκατάστασης.



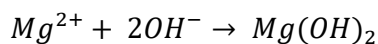
1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος
2	Πάχυνση βιολογικής ιλύος
3	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ιλύος
4	Υδρόλυση
5-6	Αναερόβια χώνευση (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
7-8	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
9-10	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς τον στρουβίτη

Παρατηρείται ότι από την αναερόβια χώνευση και έπειτα επικρατούν υπερκορεσμένες συνθήκες ως προς τον στρουβίτη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των συστατικών ιόντων μετά την υδρόλυση και την διάσπαση των οργανικών ενώσεων, σε συνδυασμό με την αύξηση του pH που παρατηρείται στις εν λόγω βαθμίδες επεξεργασίας.

4.1.2. Υδροξείδιο του μαγνησίου

Το υδροξείδιο του μαγνησίου $[Mg(OH)_2]$ σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



όπου

$$[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]} = \frac{k_w}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-p}}$$

Οι τιμές της συγκέντρωσης Mg και του pH για κάθε θέση παρουσιάστηκαν στους πίνακες 4.3 και 4.4 αντίστοιχα.

Τελικά, η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το υδροξείδιο του μαγνησίου, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας P_{so} και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} ως εξής:

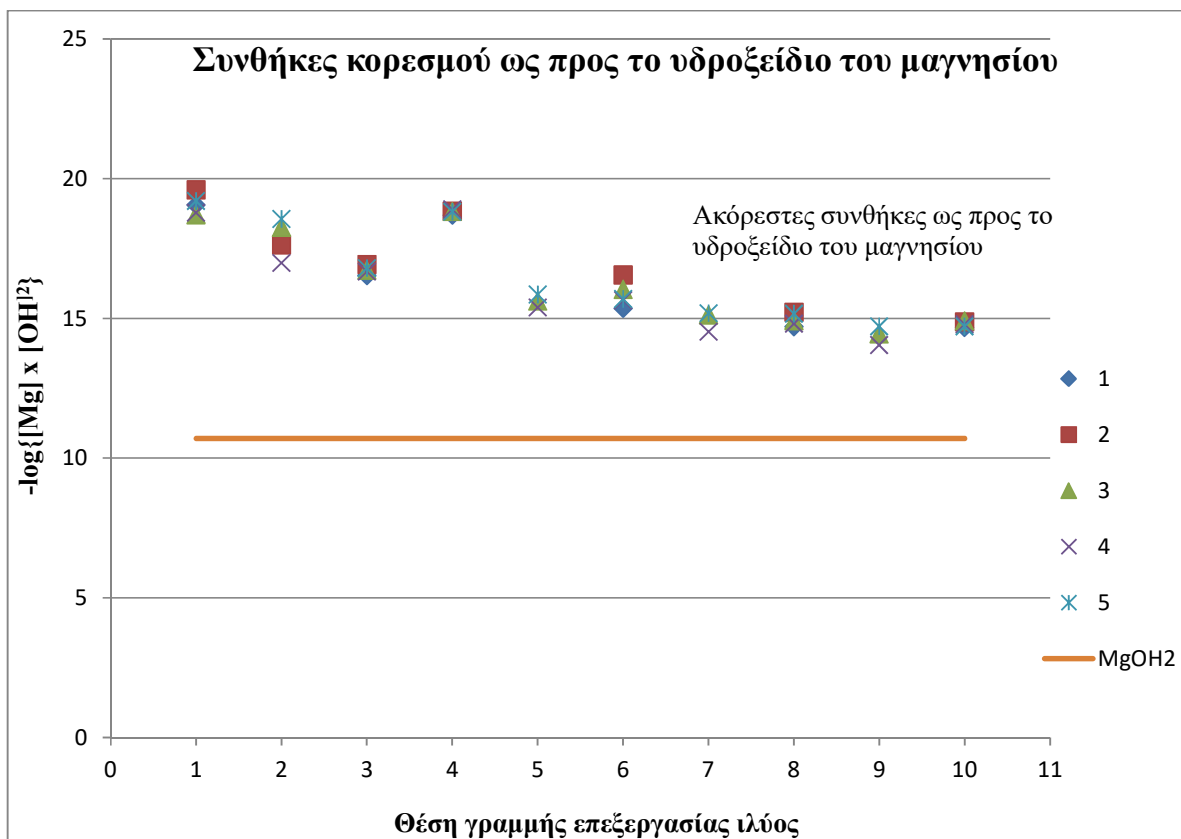
$$P_{so} = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$$

$$k_{sp} = 10^{-10.7}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 4.2) παρουσιάζονται οι τιμές του γινομένου συγκεντρώσεων για τις πέντε δειγματοληψίες και για 10 χαρακτηριστικές θέσεις τις γραμμής επεξεργασίας ύλους της εγκατάστασης.

Όπως έχει αναφερθεί, ισχύει ότι όπου το γινόμενο μοριακών συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερο από τη σταθερά διαλυτότητας ($P_{so} > k_{sp}$) αναφερόμαστε σε υπερκορεσμένο διάλυμα. Αντίστοιχα όταν ($P_{so} = k_{sp}$) το διάλυμα είναι κορεσμένο ενώ όταν ($P_{so} < k_{sp}$) είναι υποκορεσμένο

Παρατηρείται ότι επικρατούν σε όλο το μήκος της γραμμής επεξεργασίας της ύλους ακόρεστες συνθήκες ως προς το υδροξείδιο του μαγνησίου, συνεπώς δεν ευνοείται ο σχηματισμός στερεού ιζήματος της εν λόγω ένωσης.

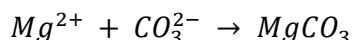


1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος
2	Πάχυνση βιολογικής ιλύος
3	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ιλύος
4	Υδρόλυση
5-6	Αναερόβια χώνευση (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
7-8	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
9-10	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)

Σχήμα 4.2: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το υδροξείδιο του μαγνησίου

4.1.3. Ανθρακικό μαγνήσιο

Το ανθρακικό μαγνήσιο [MgCO₃] σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



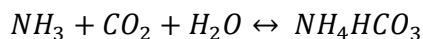
Οι τιμές της συγκέντρωσης Mg για κάθε θέση παρουσιάστηκαν στον πίνακα 4.3.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ιόντων CO₃, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αλκαλικότητας των δειγμάτων ώστε αυτή να προσδιοριστεί ως ισοδύναμα ιόντα CaCO₃. Οι τιμές της αλκαλικότητας για χαρακτηριστικές θέσεις της εγκατάστασης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.5: Η αλκαλικότητα στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

α / α	Κωδ	Περιγραφή σημείου	1η	2η	3η	4η	5η
			δειγματ.	δειγματ.	δειγματ.	δειγματ.	δειγματ.
			Αλκαλικό τητα mg CaCO ₃ /L	Αλκαλικό τητα mg CaCO ₃ /L	Αλκαλικό τητα mg CaCO ₃ /L	Αλκαλικό τητα mg CaCO ₃ /L	Αλκαλικό τητα (mg CaCO ₃ /L
1	Θ1	Στραγγίδια πρωτοβάθμιας πάχυνσης		505	550	590	550
2	Θ2	Στραγγίδια βιολογικής πάχυνσης		215	200	210	190
3	Θ4	Στραγγίδια προ- αφυδάτωσης	315	315	340	400	390
4	Θ6	Χωνεμένη- συμβατική γραμμή		5510	5525	5525	5350
5	Θ6C	Χωνεμένη- γραμμή υδρόλυσης	7940	7735	7425	6550	6275
6	Θ7	Αερισμός- συμβατική		4810	3475	4225	4450
7	Θ7C	Αερισμός- υδρόλυσης	7595	7160	7200	6875	5785
8	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης- συμβ.		3960	3175	4400	3700
9	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης- υδρόλ.	6995	6260	6900	6750	6175

Παρουσία αμμωνίας λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



οπότε στο εξής θα θεωρηθεί ότι όλη η αλκαλικότητα εκφράζεται ως HCO_3^- , δηλαδή,

$$1 \text{ mole } HCO_3^- = 1 \text{ mole } CaCO_3 = C_{alkalinity}(\text{mg } CaCO_3/L) / 100 * 1000$$

Τέλος, γνωρίζοντας την συγκέντρωση HCO_3^- , η συγκέντρωση ιόντων CO_3^{2-} , προκύπτει σύμφωνα με την αντίδραση $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$ και για σταθερά διαλυτότητας $pK_{sp} = 10.3$ όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση ισοδυναμίας:

$$10^{-10.3} = \frac{[CO_3^{2-}] \times [H^+]}{[HCO_3^-]}$$

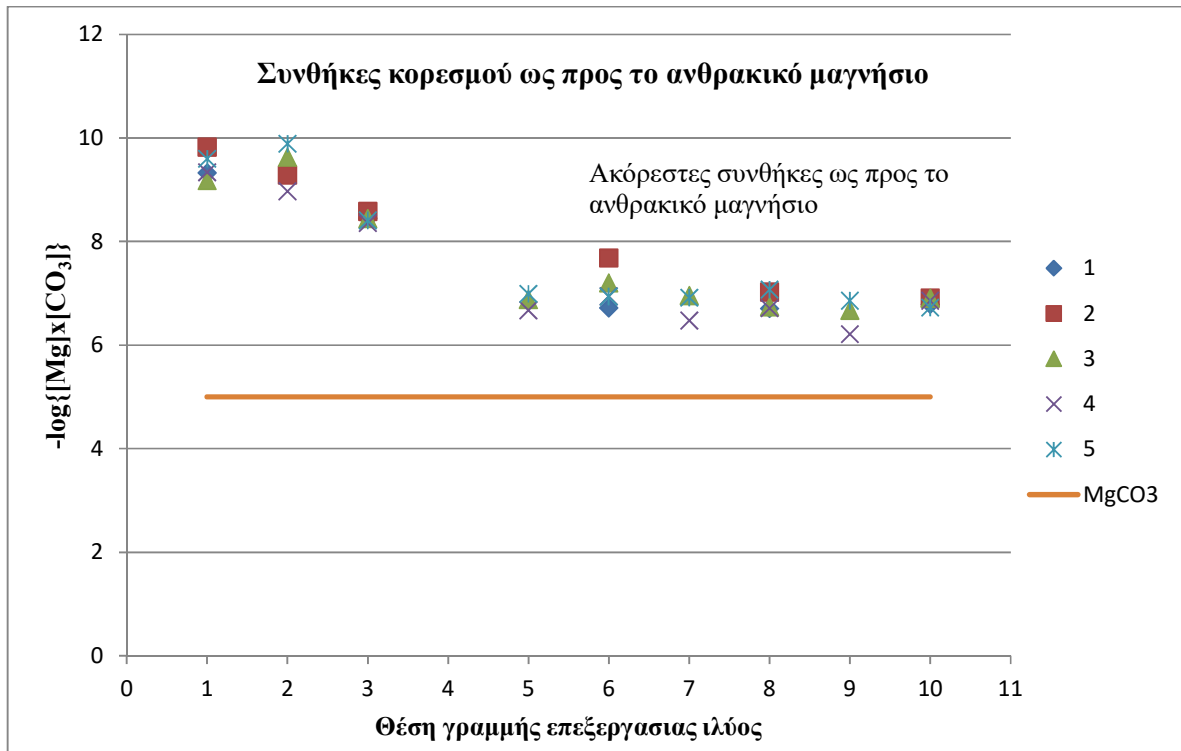
Σύμφωνα με τα παραπάνω, η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το ανθρακικό μαγνήσιο, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας P_{so} και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} ως εξής:

$$P_{so} = [Mg^{2+}] \times [CO_3^{2-}]$$

$$k_{sp} = 10^{-5}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 4.3) παρουσιάζονται οι τιμές του γινομένου συγκεντρώσεων για τις πέντε δειγματοληψίες και για 10 χαρακτηριστικές θέσεις τις γραμμής επεξεργασίας ύλους της εγκατάστασης.

Παρατηρείται ότι επικρατούν σε όλο το μήκος της γραμμής επεξεργασίας της ύλους ακόρεστες συνθήκες ως προς το ανθρακικό μαγνήσιο, συνεπώς δεν ευνοείται ο σχηματισμός στερεού ιζήματος της εν λόγω ένωσης.

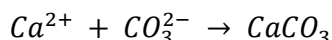


1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος
2	Πάχυνση βιολογικής ιλύος
3	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ιλύος
4	Υδρόλυση
5-6	Αναερόβια χώνευση (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
7-8	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
9-10	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)

Σχήμα 4.3: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το ανθρακικό μαγνήσιο

4.1.4. Ανθρακικό ασβέστιο

Το ανθρακικό μαγνήσιο $[CaCO_3]$ σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης CO_3 περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο ενώ η συγκέντρωση Ca για κάθε θέση της γραμμής επεξεργασίας ιλύος παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.6: Συγκέντρωση διαλυτού ασβεστίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

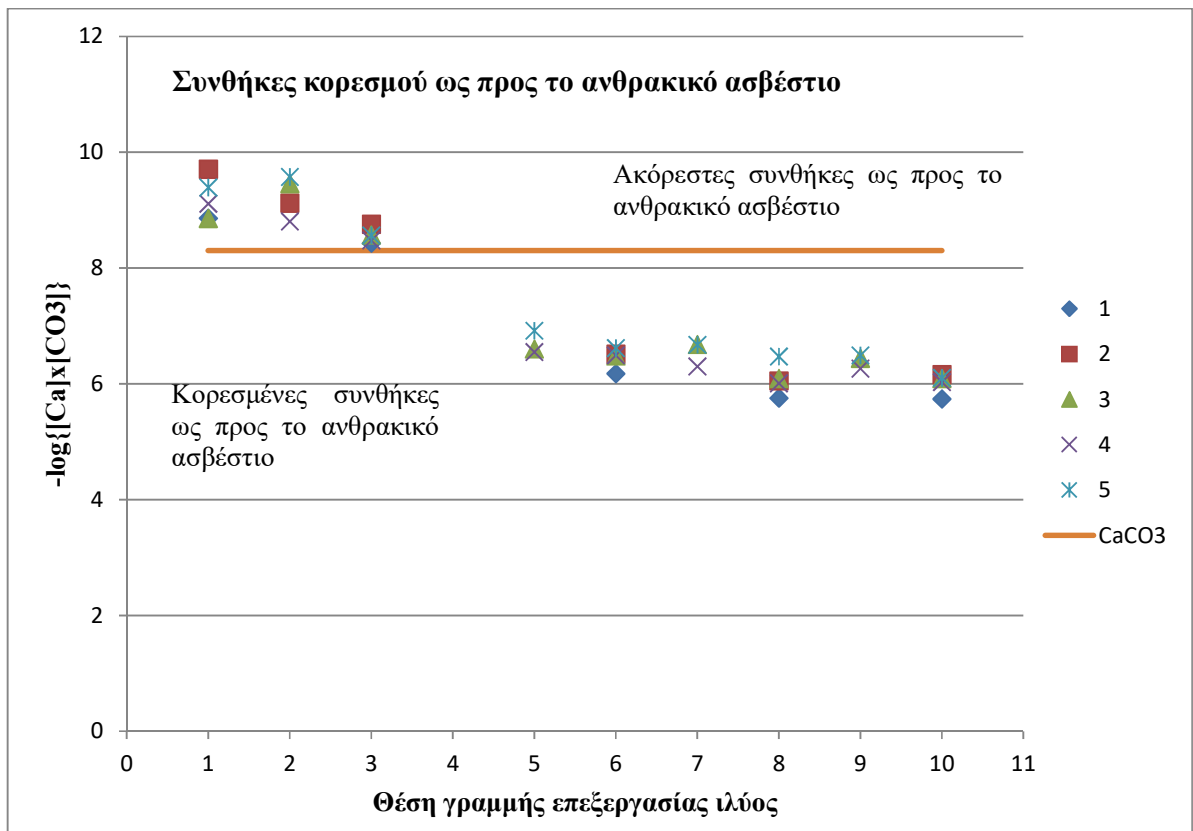
Ca			1η	2η	3η	4η	5η
			δειγμ	δειγμ	δειγμ	δειγμ	δειγμ
a/a	Κωδικός	Περιγραφή σημείου	Ca mg/L	Ca mg/L	Ca mg/L	Ca mg/L	Ca mg/L
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	400	74	250	100	88
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	61	58	61	59	55
3	Θ4	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης	74	63	73	69	72
4	Θ5	Υδρολυμένη	125	110	126	100	91
5	Θ6	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή		18	72	79	49
6	Θ6C	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	75	61	67	61	56
7	Θ7	Αερισμός-συμβατική		51	41	50	32
8	Θ7C	Αερισμός-υδρόλυσης	49	44	38	42	20
9	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης-συμβ.		45	34	31	27
10	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης-υδρόλ.	46	26	28	28	33

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το ανθρακικό ασβέστιο, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας P_{so} και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} ως εξής:

$$P_{so} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]$$

$$k_{sp} = 10^{-8.3}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 4.4) παρουσιάζονται οι τιμές του γινομένου συγκεντρώσεων για τις 5 δειγματοληψίες και για 10 χαρακτηριστικές θέσεις τις γραμμής επεξεργασίας ιλύος της εγκατάστασης.

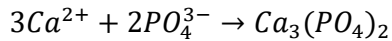


1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος
2	Πάχυνση βιολογικής ιλύος
3	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ιλύος
4	Υδρόλυση
5-6	Αναερόβια χώνευση (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
7-8	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
9-10	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)

Σχήμα 4.4: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το ανθρακικό ασβέστιο

4.1.5. Φωσφορικό ασβέστιο

Το φωσφορικό ασβέστιο σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:

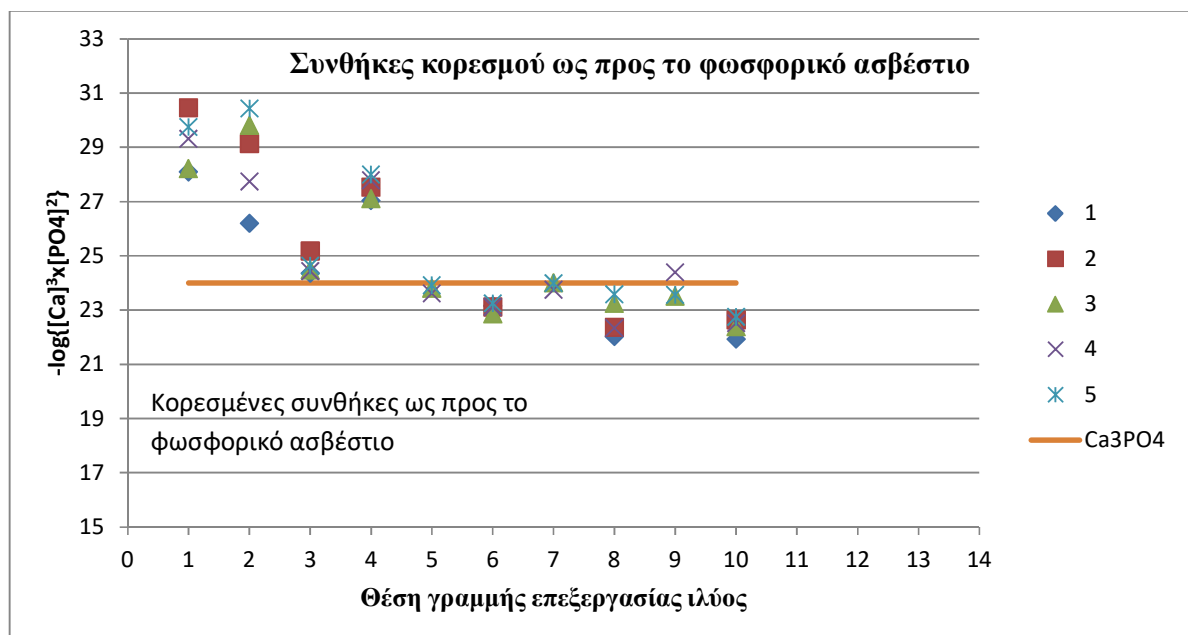


Ο υπολογισμός των μοριακών συγκεντρώσεων Ca και PO₄ περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το φωσφορικό ασβέστιο, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας P_{so} και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} ως εξής:

$$P_{so} = [Ca^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2$$

$$k_{sp} = 10^{-24}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 4.5) παρουσιάζονται οι τιμές του γινομένου συγκεντρώσεων για τις πέντε δειγματοληψίες και για 10 χαρακτηριστικές θέσεις τις γραμμής επεξεργασίας ιλύος της εγκατάστασης.



1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος
2	Πάχυνση βιολογικής ιλύος
3	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ιλύος
4	Υδρόλυση
5-6	Αναερόβια χώνευση (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
7-8	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
9-10	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)

Σχήμα 4.5: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το φωσφορικό ασβέστιο

Παρατηρείται ότι, όπως και για τα προηγούμενα ιζήματα που εξετάστηκαν, επικρατούν ακόρεστες συνθήκες ως προς το φωσφορικό ασβέστιο έως και τη μονάδα θερμικής υδρόλυσης. Το γεγονός αυτό συμβαίνει διότι σε αυτές τις μονάδες οι τιμές του pH διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα ενώ οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι σημαντικά μικρότερες πριν την υδρόλυση σε σχέση με τις μονάδες επεξεργασίας μετά από αυτήν.

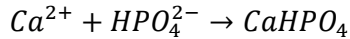
Η εικόνα διαφοροποιείται για τις μονάδες χώνευσης, αερισμού και αφυδάτωσης και μάλιστα διακρίνονται διαφορετικές συνθήκες στην συμβατική γραμμή από ότι στην γραμμή υδρόλυσης. Στην πρώτη επικρατούν ως επί το πλείστον κορεσμένες συνθήκες. Για την ακρίβεια υπολογίστηκαν τιμές του ιοντικού γινομένου συγκεντρώσεων οριακά πάνω και κάτω από την σταθερά διαλυτότητας. Από την άλλη, στη γραμμή υδρόλυσης, από τη μονάδα χώνευσης και έπειτα οι συνθήκες ήταν υπερκορεσμένες.

Βέβαια λαμβάνοντας υπόψη τα πιθανά σφάλματα των μετρήσεων και την πιθανότητα οξείδωσης των δειγμάτων από την στιγμή της δειγματοληψίας έως την στιγμή της μέτρησης και δεδομένου της μικρής διαφοράς των τιμών από το όριο διαλυτότητας, συμπεραίνουμε ότι οι συνθήκες κορεσμού είναι μάλλον αβέβαιες.

Επιπρόσθετα θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες κορεσμού εξετάζονται για κάθε πιθανό στερεό ιζήμα με δεδομένο τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις στο διάλυμα. Παρ'όλα αυτά πολλές από τις ενώσεις περιλαμβάνουν κοινά ιόντα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η δέσμευση του ιόντος από μία ένωση λειτουργεί ανταγωνιστικά για τον σχηματισμό της άλλης. Το γεγονός αυτό προσδίδει έναν ακόμα βαθμό αβεβαιότητας ως προς τον σχηματισμό των ιζημάτων.

4.1.6. Όξινο φωσφορικό ασβέστιο

Το όξινο φωσφορικό ασβέστιο σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:

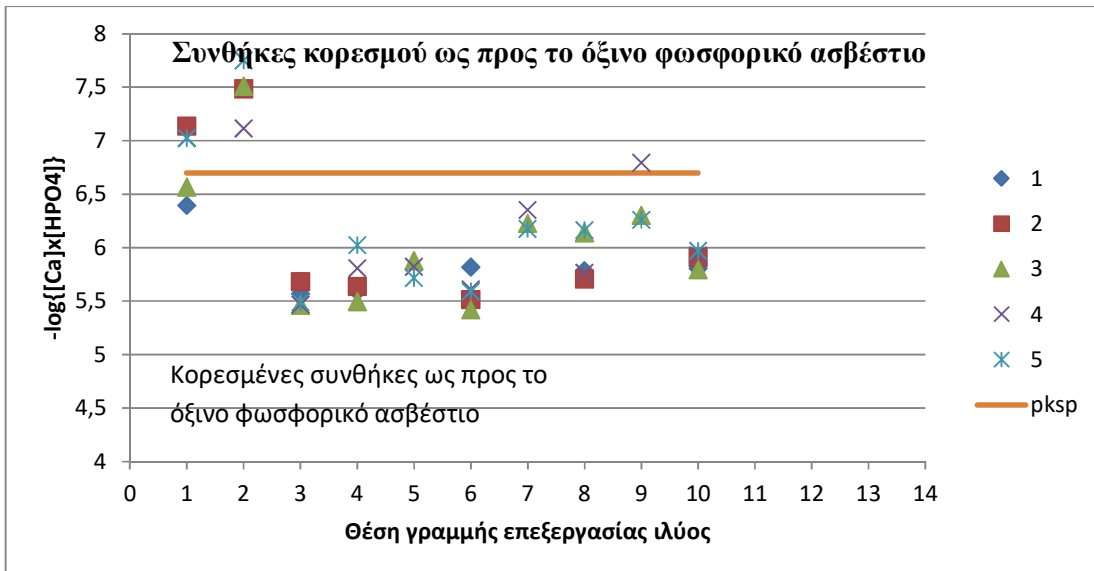


Ο υπολογισμός των μοριακών συγκεντρώσεων Ca και HPO_4 περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς το όξινο φωσφορικό ασβέστιο, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας P_{So} και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} ως εξής:

$$P_{So} = [Ca^{2+}] \times [HPO_4^{2-}]$$

$$k_{sp} = 10^{-6.7}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 4.6) παρουσιάζονται οι τιμές του γινομένου συγκεντρώσεων για τις πέντε δειγματοληψίες και για 10 χαρακτηριστικές θέσεις τις γραμμής επεξεργασίας ιλύος της εγκατάστασης.

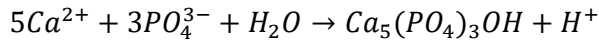


1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος
2	Πάχυνση βιολογικής ιλύος
3	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ιλύος
4	Υδρόλυση
5-6	Αναερόβια χώνευση (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
7-8	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
9-10	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)

Σχήμα 4.6: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το όξινο φωσφορικό ασβέστιο

4.1.7. Υδροξυαπατίτης

Ο υδροξυαπατίτης σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:

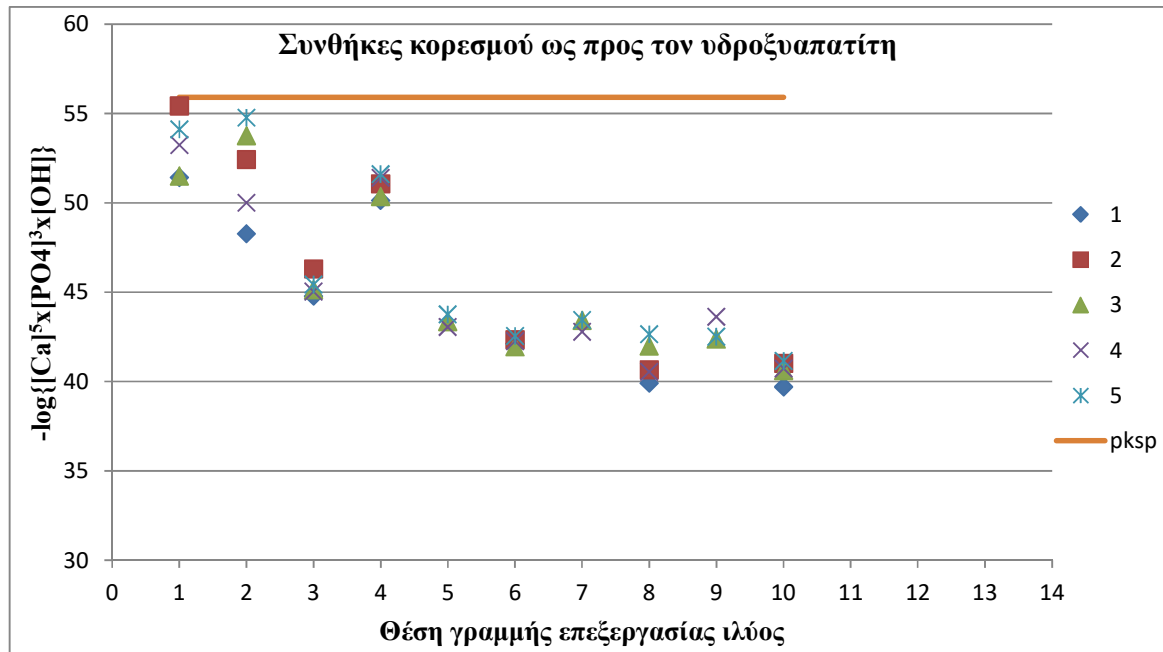


Ο υπολογισμός των μοριακών συγκεντρώσεων Ca, PO₄ και OH περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Η διαλυτότητα και συνεπώς οι συνθήκες κορεσμού ή μη του διαλύματος ως προς τον υδροξυαπατίτη, καθορίζονται από το ιοντικό γινόμενο διαλυτότητας P_{So} και τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας k_{sp} ως εξής:

$$P_{So} = [Ca^{2+}]^5 \times [PO_4^{3-}]^3 \times [OH]$$

$$k_{sp} = 10^{-55.9}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 4.7) παρουσιάζονται οι τιμές του γινομένου συγκεντρώσεων για τις πέντε δειγματοληψίες και για 10 χαρακτηριστικές θέσεις τις γραμμής επεξεργασίας ύλους της εγκατάστασης.



1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ύλους
2	Πάχυνση βιολογικής ύλους
3	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ύλους
4	Υδρόλυση
5-6	Αναερόβια χώνευση (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
7-8	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ύλους (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)
9-10	Στραγγίδια αφυδάτωσης ύλους (συμβατική γραμμή και γραμμή υδρόλυσης αντίστοιχα)

Σχήμα 4.7: Διάγραμμα συνθηκών κορεσμού ως προς το όξινο φωσφορικό ασβέστιο

Παρατηρείται ότι επικρατούν υπερκορεσμένες συνθήκες ως προς τον υδροξυαπατίτη σε όλο το μήκος της γραμμής επεξεργασίας ιλύος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις Ca που παρατηρήθηκαν από την αρχή της γραμμής επεξεργασίας ιλύος. Επίσης διαπιστώνεται και σε αυτήν την περίπτωση ότι κατά την επεξεργασία οι συνθήκες γίνονται όλο και πιο κορεσμένες, δηλαδή το ιοντικό γινόμενο συγκεντρώσεων συνεχώς αυξάνεται. Σε αυτό συμβάλλει σημαντικά η αύξηση του pH, γι'αυτό και παρατηρείται για όλα τα πιθανά στερεά ζητήματα που εξετάστηκαν.

Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

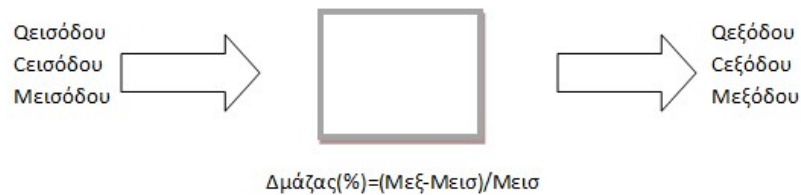
Στα πλαίσια της παρούσας διερεύνησης δημιουργίας ιζημάτων κατά την επεξεργασία ιλύος στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ελέγχθηκε η ύπαρξη συνθηκών κορεσμού ως προς επτά (7) πιθανά στερεά ιζήματα σε δέκα χαρακτηριστικά σημεία μιας γραμμής επεξεργασίας λυμάτων. Τα αποτελέσματα, που παρουσιάστηκαν αναλυτικά στις προηγούμενες παραγράφους, καταγράφονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Συνοπτική παρουσίαση συνθηκών κορεσμού ως προς πιθανά στερεά ιζήματα στη γραμμή επεξεργασίας ιλύος

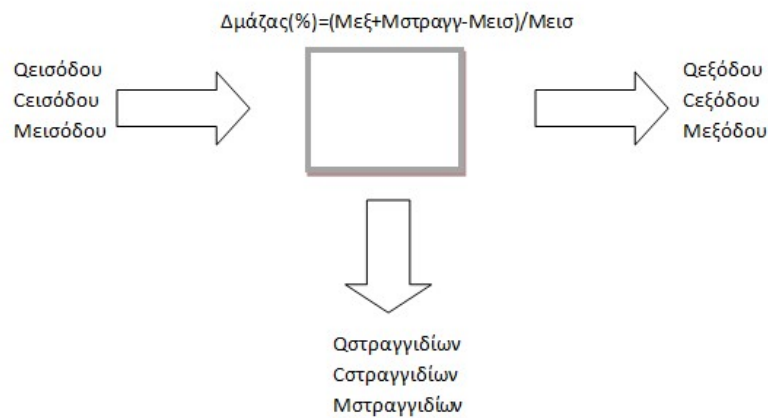
α/α	Κωδ	Περιγραφή δείγματος	Στρουβίτης (pksp=12,7)		Υδροξείδιο του μαγνησίου (pksp=10,7)		Ανθρακικό μαγνήσιο (pksp=5)		Ανθρακικό ασβέστιο (pksp=8,3)		Φωσφορικό ασβέστιο (pksp=24)		Όξινο φωσφορικό ασβέστιο (pksp=6,7)		Υδροξυαπατίτης (pksp=55,9)	
			Pso	Υπερ-κορεσμός	Pso	Υπερ-κορεσμός	Pso	Υπερ-κορεσμός	Pso	Υπερ-κορεσμός	Pso	Υπερ-κορεσμός	Pso	Υπερ-κορεσμός	Pso	Υπερ-κορεσμός
1	1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	15,4	OXI	19,1	OXI	9,5	OXI	9,2	OXI	29,2	OXI	6,8	OXI	53,1	NAI
2	2	Παχυμένη βιολογική	16,7	OXI	17,9	OXI	9,4	OXI	9,2	OXI	28,7	OXI	7,5	OXI	51,8	NAI
3	4	Στραγγίδια προαφυδάτ.	13,3	OXI	16,7	OXI	8,4	OXI	8,6	OXI	24,6	OXI	5,5	NAI	45,3	NAI
4	5	Υδρολυμένη	13,4	OXI	18,8	OXI	-	-	-	-	27,5	OXI	5,7	NAI	50,9	NAI
5	6	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή	11,7	NAI	15,6	OXI	6,8	OXI	6,7	NAI	23,8	Οριακά	5,8	NAI	43,4	NAI
6	6C	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	11,6	NAI	15,9	OXI	7,1	OXI	6,5	NAI	23,1	NAI	5,6	NAI	42,2	NAI
7	7	Αερισμός-συμβατική	11,8	NAI	14,9	OXI	6,8	OXI	6,5	NAI	23,9	Οριακά	6,3	NAI	43,2	NAI
8	7C	Αερισμός-υδρόλυσης	11,5	NAI	15,0	OXI	6,9	OXI	6,1	NAI	22,7	NAI	5,9	NAI	41,1	NAI
9	8	Στραγγίδια αφυδάτ-συμβατική	11,7	NAI	14,4	OXI	6,6	OXI	6,4	NAI	23,8	Οριακά	6,5	NAI	42,8	NAI
10	8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης-υδρόλυσης	11,4	NAI	14,8	OXI	6,8	OXI	6,0	NAI	22,4	NAI	5,9	NAI	40,6	NAI

4.2. Ισοζύγιο μάζας ιόντων στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος

Για τον υπολογισμό της μάζας ως προς τα ιόντα φωσφόρου, ασβεστίου και μαγνησίου εφαρμόστηκε η σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q * C$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και C η συγκέντρωση του εκάστοτε ιόντος (kg/m^3). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι παροχές στις χαρακτηριστικές θέσεις της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας για 4 ημέρες δειγματοληψίας. Οι χαρακτηριστικές θέσεις σημειώνονται με τους αντίστοιχους κωδικούς τους όπως περιγράφηκαν στο ροϊκό διάγραμμα της εγκατάστασης (σχήμα 3.1). Οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ποσοστιαίας μεταβολής μάζας σε κάθε κόμβο φαίνονται στα παρακάτω σχήματα για απλούς κόμβους και για κόμβους θέσεων αφυδάτωσης όπου υπάρχει και παραγωγή στραγγιδίων.



Σχήμα 4.8: Ενδεικτικός κόμβος ισοζυγίου μάζας χωρίς στραγγίδια



Σχήμα 4.9: Ενδεικτικός κόμβος ισοζυγίου μάζας με στραγγίδια

Πίνακας 4.8: Ημερήσιες παροχές στη συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για τις ημέρες δειγματοληψιών

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Q1 (m ³ /d)	Q2 (m ³ /d)	Q6 (m ³ /d)	Q7 (m ³ /d)	Q8 (m ³ /d)	Q9 (m ³ /d)
3-Απρ	455	467	922	1.892	1.786	106
24-Απρ	569	618	1.187	1.542	1.338	204
2-Μαϊ	571	0	571	677	617	60
24-Μαϊ	656	334	990	920	828	92

Q1	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος
Q2	Πάχυνση βιολογικής ιλύος
Q6	Αναερόβια χώνευση
Q7	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος
Q8	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος
Q9	Αφυδατωμένη ιλύς

4.2.1. Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου

Το ισοζύγιο μάζας ως προς τον φωσφόρο πραγματοποιήθηκε με βάση τις μετρήσεις ολικού φωσφόρου τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

α/α	Κωδ.	Περιγραφή σημείου	1η	2η	3η	4η	5η
			δειγματ	δειγματ	δειγματ	δειγματ	δειγματ
			TP mg/L	TP mg/L	TP mg/L	TP mg/L	TP mg/L
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	581,14	567,24	678,35	572,49	766,54
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	501,75	1253,51	1203,22	1234,79	1028,87
3	Θ3	Προ-αφυδατωμένη	2076,05	2454,76	3508,97	3068,02	2499,73
4	Θ4	Στραγγίδια προαφυδάτωσ	103,58	166,20	186,74	175,97	183,71
5	Θ5	Υδρολυμένη	2714,36	3643,41	3143,88	3302,17	2541,83
6	Θ6	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή		850,04	971,24	893,47	892,47
7	Θ6C	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	847,28	1014,76	1058,09	1027,75	976,30
8	Θ7	Αερισμός-συμβατική		781,58	714,83	737,26	761,06
9	Θ7C	Αερισμός-υδρόλυσης	912,08	1066,60	1029,22	1035,90	1010,79
10	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης-συμβ.		38,87	29,58	43,45	61,77
11	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης-υδρόλ.	83,40	88,84	108,91	109,98	90,45
12	Θ9	Αφυδατωμένη-συμβατική		2941,58	2650,09	2017,83	1009,28
13	Θ9C	Αφυδατωμένη-υδρόλυσης	7509,76	5537,28	3336,14	2067,74	1492,61

4.2.1.α. 1^η Δειγματοληψία 3/4/2017

Σημειώνεται ότι η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε μόνο για την γραμμή υδρόλυσης άρα δεν πραγματοποιήθηκε ισοζύγιο μάζας για τη συμβατική γραμμή.

4.2.1.β. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017

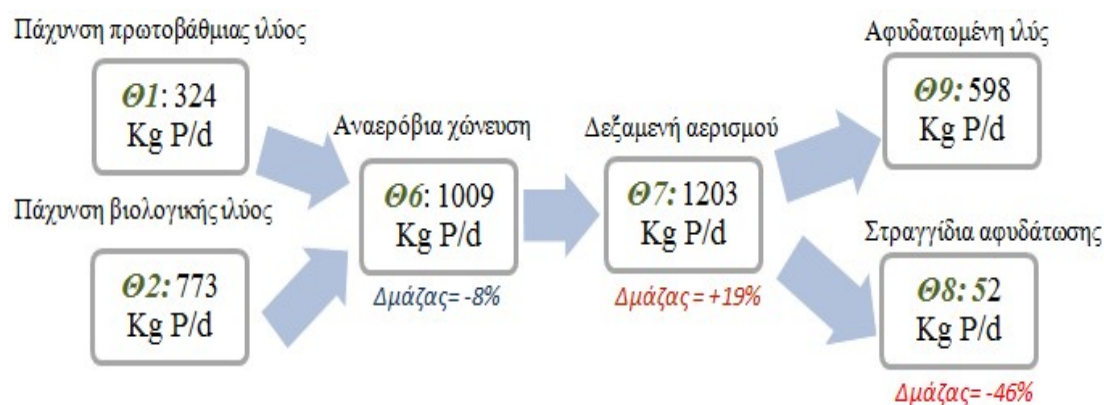
Στη δεύτερη δειγματοληψία (σχήμα 4.8) δεν παρατηρείται ουσιαστική απώλεια μάζας φωσφόρου στο χωνευτή, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων φωσφορικών ενώσεων.

Αξίζει να αναφερθεί ότι λαμβάνοντας υπόψη τις αβεβαιότητες των πειραματικών μεθόδων καθώς και των μεθόδων δειγματοληψίας, μεταβολές της μάζας της τάξης του 10% δεν θεωρούνται ενδεικτικές για τον σχηματισμό ιζημάτων.

Η περίσσεια μάζας μετά τη δεξαμενή αερισμού πιθανά οφείλεται εν μέρει σε σφάλμα της μέτρησης ή της δειγματοληψίας. Παράλληλα αξίζει να σημειωθεί ότι η δεξαμενή δεχόταν επιπλέον παροχή παχυμένης βιολογικής ιλύος από παράκαμψη της αναερόβιας χώνευσης μέχρι και τις 21/4/2017. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως αιτιολογεί την παρουσία επιπλέον φορτίου στη δεξαμενή. Άλλη πιθανή αιτία θα ήταν η λειτουργία της δεξαμενής αερισμού με διακύμανση στάθμης.

Τέλος, η απώλεια του 46% της μάζας στη μονάδα αφυδάτωσης σίγουρα αποτελεί ένδειξη για επικαθήσεις. Παρ'όλα αυτά κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων αντιμετωπίστηκαν δυσκολίες κατά τη χώνευση της αφυδατωμένης ιλύος, λόγω της στερεής της μορφής και της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Για τον καθορισμό της δημιουργίας ή μη ιζημάτων θα ληφθούν υπόψη και τα ισοζύγια ασβεστίου και μαγνησίου.

Αναφέρεται ότι στα διαγράμματα ισοζυγίων μάζας, το ποσοστό μεταβολής της μάζας θα εκφράζεται με μπλε χρώμα όταν θεωρείται στατιστικά μη σημαντικό (της τάξης του 10%), με πορτοκαλί χρώμα όταν θεωρείται σημαντικό και με ανοιχτό κόκκινο χρώμα όταν είναι ιδιαίτερα μεγάλο.

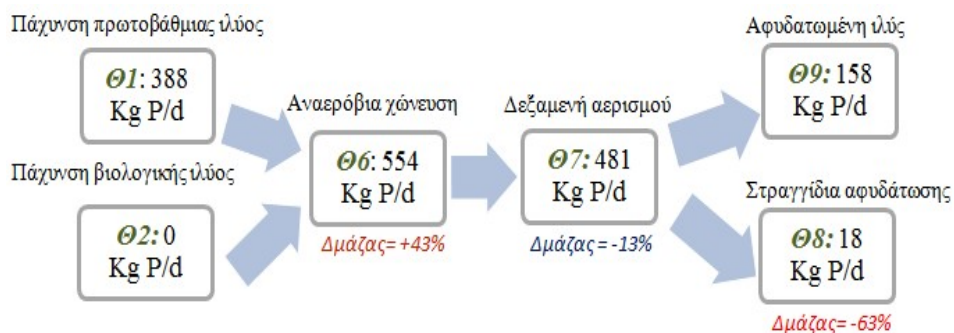


Σχήμα 4.10: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την δεύτερη δειγματοληψία

4.2.1.γ. 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017

Κατά την τρίτη δειγματοληψία (σχήμα 4.9) παρατηρείται περίσσεια μάζας στη βαθμίδα αναερόβιας χώνευσης. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στη διακοπή τροφοδοσίας της βιολογικής πάχυνσης από τις 1/5/2017. Είναι λογικό πως μέχρι να

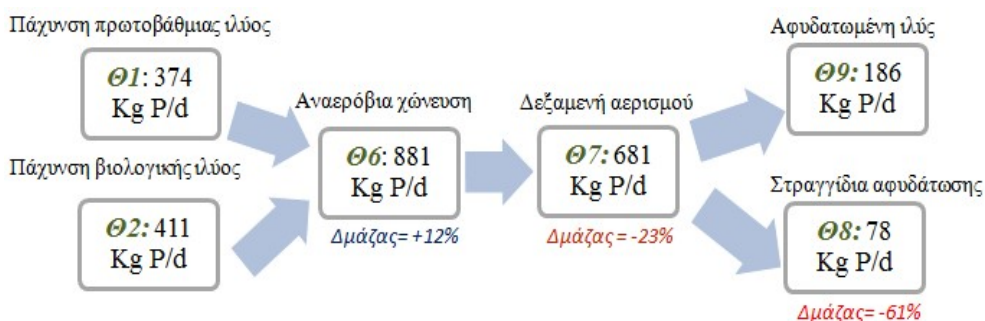
σταθεροποιηθεί το σύστημα απαιτούνται κάποιες μέρες, συνεπώς η διακοπή τροφοδοσίας δεν συνεπάγεται ταυτόχρονη πτώση του φορτίου. Δεν παρατηρείται ουσιαστική απώλεια μάζας στη δεξαμενή αερισμού, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων. Τέλος, παρατηρείται και εδώ μεγάλη απώλεια της μάζας στη μονάδα αφυδάτωσης.



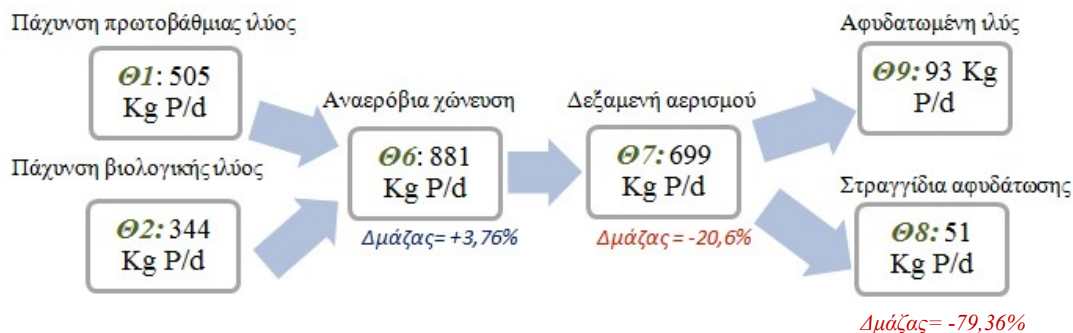
Σχήμα 4.11: : Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τρίτη δειγματοληψία

4.2.1.δ. 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017 και 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

Στη τέταρτη και την πέμπτη δειγματοληψία δεν παρατηρείται ουσιαστική απώλεια μάζας φωσφόρου στο χωνευτή, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις φωσφορικών ιζημάτων. Αντίθετα υπάρχει έλλειμμα μάζας στην δεξαμενή αερισμού το οποίο θα μπορούσε να συνεπάγεται επικαθήσεις ιζημάτων. Τέλος, παρατηρείται, όπως και στις προηγούμενες δειγματοληψίες, μεγάλη απώλεια της μάζας στη μονάδα αφυδάτωσης η οποία αποτελεί ένδειξη ιζημάτων.



Σχήμα 4.12: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τέταρτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.13: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την πέμπτη δειγματοληψία

4.2.2. Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου

Το ισοζύγιο μάζας ως προς το ασβέστιο πραγματοποιήθηκε με βάση τις μετρήσεις ολικού ασβεστίου, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10. Ο υπολογισμός της μάζας για κάθε θέση της γραμμής επεξεργασίας ιλύος έγινε σύμφωνα με τη σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q * C$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και C η συγκέντρωση ολικού ασβεστίου (kg/m^3).

Σημειώνεται ότι μόνο οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων αφυδατωμένων ιλύων Θ3, Θ9 και Θ9C εκφράζονται σε mg/g ξηρού δείγματος. Η συγκέντρωση ως προς το ολικό δείγμα προκύπτει εάν οι παραπάνω τιμές πολλαπλασιαστούν επί το ποσοστό ολικών στερεών TS% των δειγμάτων.

4.2.2.α. 1^η Δειγματοληψία 3/4/2017

Η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε μόνο για την γραμμή υδρόλυσης άρα δεν πραγματοποιήθηκε ισοζύγιο μάζας για τη συμβατική γραμμή.

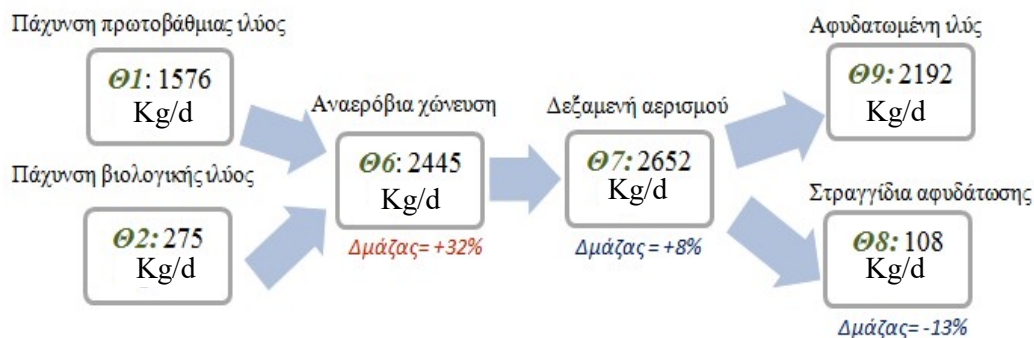
Πίνακας 4.10: Συγκέντρωση ολικού ασβεστίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

α/ α	Κωδ	Περιγραφή δείγματος	1η δειγμ	2η δειγμ	3η δειγμ	4η δειγμ	5η δειγμ
			Ca (mg/L) ή (mg/g)	Ca (mg/L) ή (mg/g)	Ca (mg/L) ή (mg/g)	Ca (mg/L) ή (mg/g)	Ca (mg/L) ή (mg/g)
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	2940	2770	2440	3000	3960
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	495	445	620	660	740
3	Θ3	Προ- αφυδατωμένη	13	13	12	15	19
4	Θ4	Στραγγίδια προαφυδάτως.	75	66	74	88	75
5	Θ5	Υδρολυμένη	1360	1020	1280	1650	1970
6	Θ6	Χωνεμένη- συμβατική γραμμή		2060	2140	2620	2330
7	Θ6C	Χωνεμένη- γραμμή υδρόλυσης	2400	1890	2030	2230	2120
8	Θ7	Αερισμός- συμβατική		1720	1450	1960	1900
9	Θ7C	Αερισμός- υδρόλυσης	2240	2000	1810	2080	2190
10	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης- συμβ.		81	39	67	44
11	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης- υδρόλ.	82	55	35	61	37
12	Θ9	Αφυδατωμένη - συμβατική		48	51	46	55
13	Θ9C	Αφυδατωμένη - υδρόλυσης	42	54	46	54	60

4.2.2.β. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017

Κατά την δεύτερη δειγματοληψία (σχήμα 4.11) παρατηρείται περίσσεια μάζας στη βαθμίδα αναερόβιας χώνευσης η οποία πιθανά οφείλεται σε σφάλμα κατά τη μέτρηση ή της διαδικασίας της δειγματοληψίας.

Δεν παρατηρείται ουσιαστική απώλεια μάζας στη δεξαμενή αερισμού ούτε στη μονάδα αφυδάτωσης, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων ενώσεων ασβεστίου.

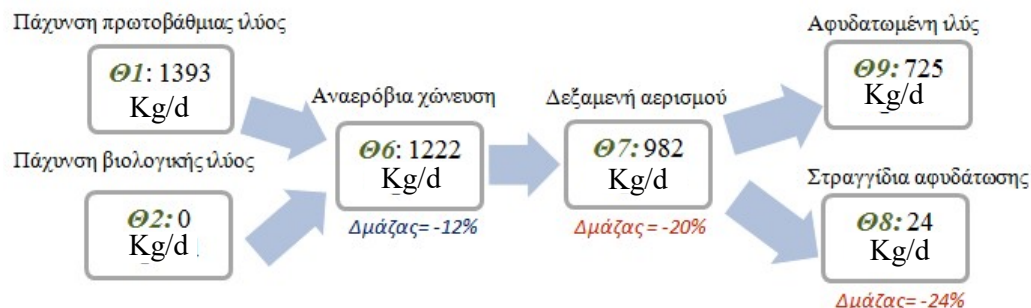


Σχήμα 4.14: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την δεύτερη δειγματοληψία

4.2.2.γ. 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017

Στην τρίτη δειγματοληψία (σχήμα 4.12) δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απώλεια μάζας ασβεστίου στο χωνευτή, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων ενώσεων ασβεστίου.

Αντίθετα υπάρχει έλλειμμα μάζας στην δεξαμενή αερισμού και στην μονάδα αφυδάτωσης γεγονός το οποίο ενδεχομένως να συνεπάγεται επικαθήσεις ιζημάτων.

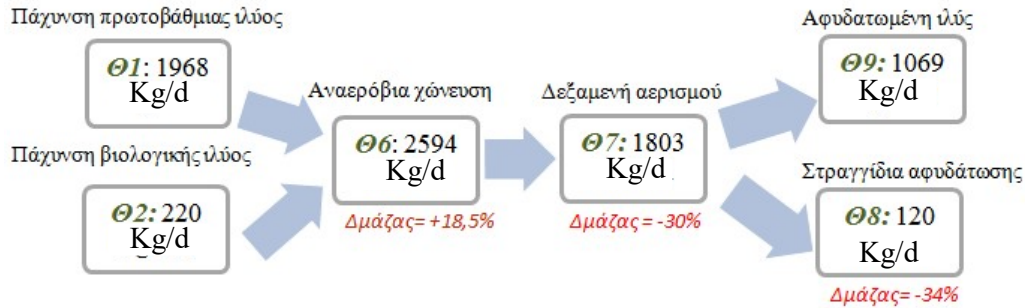


Σχήμα 4.15: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τρίτη δειγματοληψία

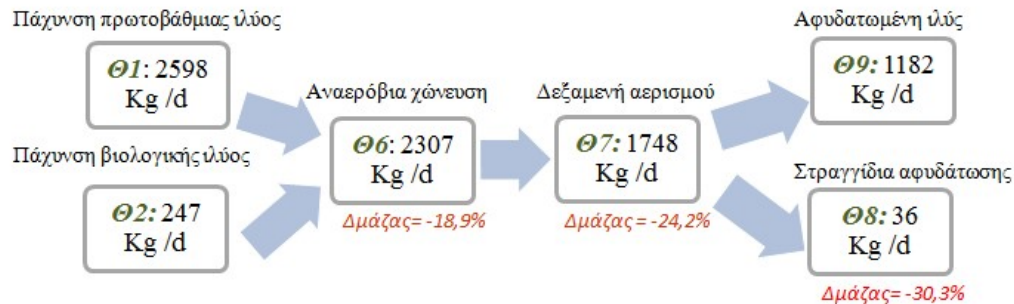
4.2.2.δ. 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017 και 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

Κατά την τέταρτη δειγματοληψία (σχήμα 4.13) παρατηρείται μικρή αλλά όχι αμελητέα περίσσεια μάζας στη βαθμίδα αναερόβιας χώνευσης η οποία πιθανά οφείλεται σε σφάλμα κατά τη μέτρηση ή της διαδικασίας της δειγματοληψίας.

Αντίθετα υπάρχει σημαντικό έλλειμμα μάζας στην δεξαμενή αερισμού και στην μονάδα αφυδάτωσης γεγονός το οποίο ενδεχομένως να συνεπάγεται επικαθήσεις ιζημάτων.



Σχήμα 4.16: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τέταρτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.17: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την πέμπτη δειγματοληψία

4.2.3. Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου

Το ισοζύγιο μάζας ως προς το μαγνήσιο πραγματοποιήθηκε με βάση τις μετρήσεις ολικού μαγνησίου, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11. Ο υπολογισμός της μάζας για κάθε θέση της γραμμής επεξεργασίας ιλύος έγινε σύμφωνα με τη σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q \cdot C$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και C η συγκέντρωση ολικού μαγνησίου (kg/m^3)

Σημειώνεται ότι μόνο οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων αφυδατωμένων ιλύων Θ3, Θ9 και Θ9C εκφράζονται σε mg/g ξηρού δείγματος. Η συγκέντρωση ως προς το ολικό δείγμα προκύπτει εάν οι παραπάνω τιμές πολλαπλασιαστούν επί το ποσοστό ολικών στερεών TS% των δειγμάτων.

Πίνακας 4.11: Συγκέντρωση ολικού μαγνησίου στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας ιλύος, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

α/ α	Κω δ	Περιγραφή δείγματος	1η δειγμ	2η δειγμ	3η δειγμ	4η δειγμ	5η δειγμ
			Mg (mg/L) ή (mg/g)	Mg (mg/L) ή (mg/g)	Mg (mg/L) ή (mg/g)	Mg (mg/L) ή (mg/g)	Mg (mg/L) ή (mg/g)
1	Θ1	Παχυμένη πρωτοβάθμια	275	265	230	275	370
2	Θ2	Παχυμένη βιολογική	255	315	325	360	310
3	Θ3	Προ- αφυδατωμένη	8,2	12	11	10	10
4	Θ4	Στραγγίδια προαφυδάτως.	45	60	65	61	61
5	Θ5	Υδρολυμένη	640	825	750	410	815
6	Θ6	Χωνεμένη- συμβατική γραμμή		290	300	310	335
7	Θ6C	Χωνεμένη- γραμμή υδρόλυσης	275	275	265	295	310
8	Θ7	Αερισμός- συμβατική		285	220	260	290
9	Θ7C	Αερισμός- υδρόλυσης	285	310	250	285	300
10	Θ8	Στραγγίδια αφυδάτωσης- συμβ.		30	26	36	23
11	Θ8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης- υδρόλ.	18	17	14	20	21
12	Θ9	Αφυδατωμένη - συμβατική		14	13	12	13
13	Θ9C	Αφυδατωμένη - υδρόλυσης	13	14	12	13	14

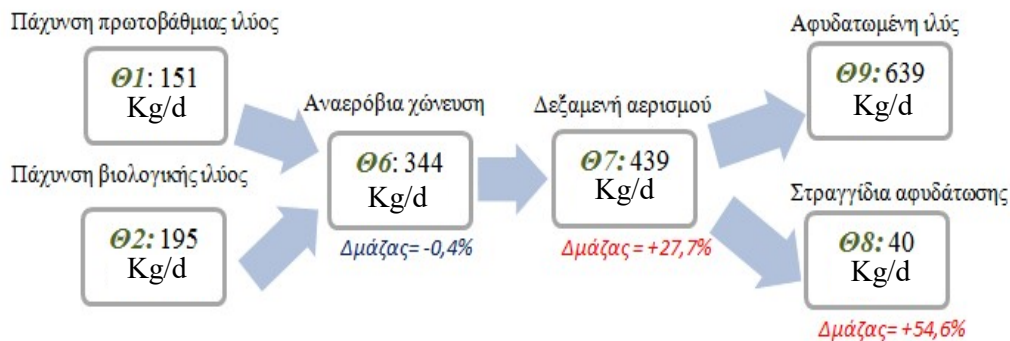
4.2.3.α. 1^η Δειγματοληψία 3/4/2017

Η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε μόνο για την γραμμή υδρόλυσης άρα δεν πραγματοποιήθηκε ισοζύγιο μάζας για τη συμβατική γραμμή.

4.2.3.β. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017

Στη δεύτερη δειγματοληψία (σχήμα 4.14) παρατηρήθηκε απόλυτη διατήρηση της μάζας μαγνησίου στον αναερόβιο χωνευτή, συνεπώς δεν πραγματοποιούνται επικαθήσεις ιζημάτων ενώσεων μαγνησίου.

Η περίσσεια μάζας στην δεξαμενή αερισμού και ακόμα περισσότερο στη μονάδα αφυδάτωσης φανερώνει ενδεχομένως σφάλμα κατά τη μέτρηση ή τη διαδικασία της δειγματοληψίας. Βέβαια αξίζει να σημειωθεί ότι η δεξαμενή αερισμού δεχόταν επιπλέον παροχή παχυμένης βιολογικής ύλης από παράκαμψη της αναερόβιας χώνευσης μέχρι και τις 21/4/2017. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως αιτιολογεί την παρουσία επιπλέον φορτίου στη δεξαμενή αερισμού.



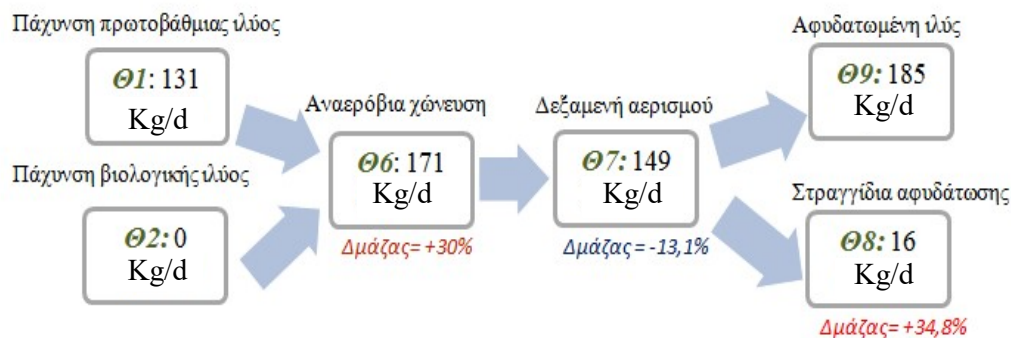
Σχήμα 4.18: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ύλης για την δεύτερη δειγματοληψία

4.2.3.γ. 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017

Αρχικά, κατά την τρίτη δειγματοληψία (σχήμα 4.15) παρατηρήθηκαν πολύ μικρότερες τιμές στις μάζες μαγνησίου, λόγω των μικρότερων παροχών. Επιπλέον, υπήρχε περίσσεια μάζας στη βαθμίδα αναερόβιας χώνευσης η οποία πιθανά οφείλεται σε σφάλμα κατά τη μέτρηση ή της διαδικασίας της δειγματοληψίας. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στη διακοπή τροφοδοσίας της βιολογικής πάχυνσης (Q2=0) από τις 1/5/2017. Είναι λογικό πως μέχρι να σταθεροποιηθεί το σύστημα απαιτούνται κάποιες μέρες, συνεπώς η διακοπή τροφοδοσίας δεν συνεπάγεται ταυτόχρονη πτώση του φορτίου και το ισοζύγιο παρουσιάζει πλασματική περίσσεια.

Δεν παρατηρείται ουσιαστική απώλεια μάζας στη δεξαμενή αερισμού.

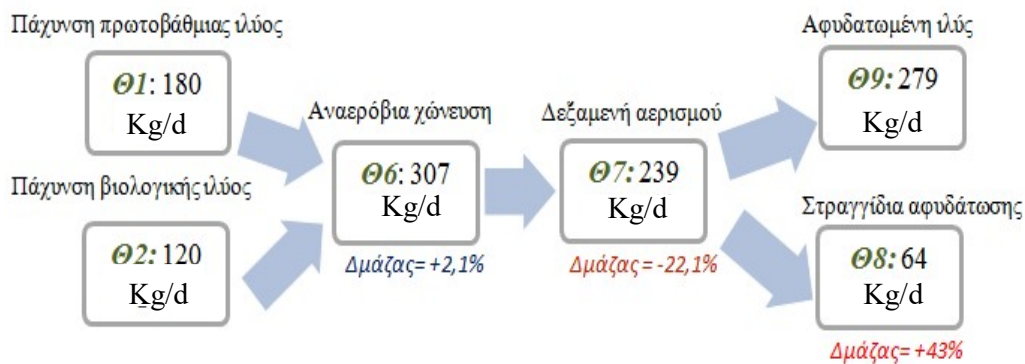
Η περίσσεια μάζας στη μονάδα αφυδάτωσης φανερώνει ενδεχομένως σφάλμα κατά τη μέτρηση ή της διαδικασίας της δειγματοληψίας.



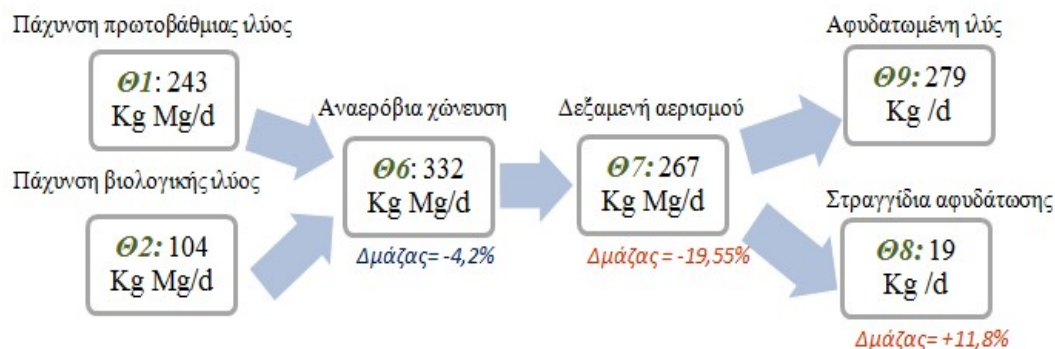
Σχήμα 4.19: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τρίτη δειγματοληψία

4.2.3.δ. 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017 και 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

Στη τέταρτη και την πέμπτη δειγματοληψία παρατηρήθηκε σχεδόν απόλυτη διατήρηση της μάζας μαγνησίου στον αναερόβιο χωνευτή, συνεπώς δεν πραγματοποιούνται επικαθήσεις ιζημάτων ενώσεων μαγνησίου. Αντίθετα υπάρχει έλλειμμα μάζας στην δεξαμενή αερισμού και περίσσεια στην μονάδα αφυδάτωσης.



Σχήμα 4.20: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την τέταρτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.21: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος για την πέμπτη δειγματοληψία

4.3. Ισοζύγιο μάζας ιόντων στην γραμμή υδρόλυσης

Για τον υπολογισμό της μάζας ως προς τα ιόντα φωσφόρου, ασβεστίου και μαγνησίου εφαρμόστηκε και για την γραμμή υδρόλυσης η σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q \cdot C$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και C η συγκέντρωση του εκάστοτε ιόντος (kg/m^3). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι παροχές στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής υδρόλυσης για τις ημέρες δειγματοληψίας. Οι χαρακτηριστικές θέσεις σημειώνονται με τους αντίστοιχους κωδικούς τους όπως περιγράφηκαν στο ροϊκό διάγραμμα της εγκατάστασης (σχήμα 3.1).

Πίνακας 4.12: Ημερήσιες παροχές στη γραμμή υδρόλυσης της επεξεργασίας ιλύος για τις ημέρες δειγματοληψιών

Ημερομηνία δειγματοληψ	Q1C m^3/d	Q2C m^3/d	Q3 m^3/d	Q4 m^3/d	Q5 m^3/d	Q6C m^3/d	Q7C m^3/d	Q8C m^3/d	Q9C m^3/d
3-Απρ	935	720	199	52	26	1487	862	756	106
24-Απρ	1046	960	277	683	371	1821	1694	1513	181
2-Μαϊ	1049	752	240	512	307	1685	1752	1579	173
24-Μαϊ	994	925	288	637	381	1782	1688	1523	165
Q1C	Πάχυνση πρωτοβάθμιας ιλύος – γραμμή υδρόλυσης								
Q2C	Πάχυνση βιολογικής ιλύος – γραμμή υδρόλυσης								
Q3	Προ-αφυδατωμένη ιλύς								
Q4	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης βιολογικής (παχυμένης) ιλύος								
Q5	Υδρόλυση								
Q6C	Αναερόβια χώνευση – γραμμή υδρόλυσης								
Q7C	Δεξαμενή αερισμού χωνεμένης ιλύος - γραμμή υδρόλυσης								
Q8C	Στραγγίδια αφυδάτωσης ιλύος - γραμμή υδρόλυσης								

4.3.1. Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου

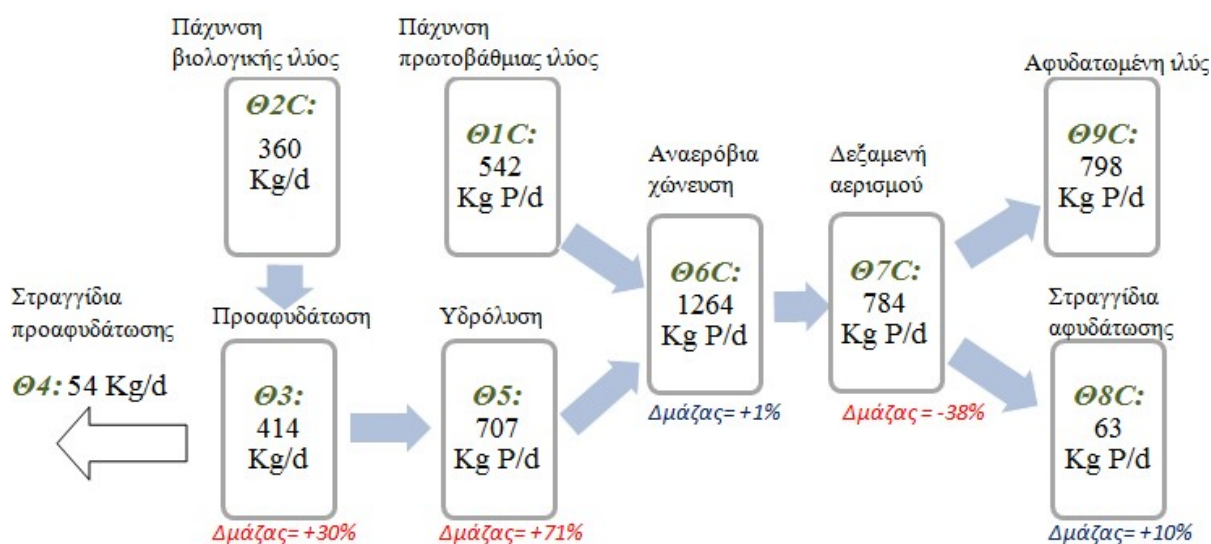
Το ισοζύγιο μάζας ως προς τον φωσφόρο πραγματοποιήθηκε με βάση τις μετρήσεις ολικού φωσφόρου τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.9. Ο υπολογισμός της μάζας για κάθε θέση της γραμμής επεξεργασίας ιλύος έγινε σύμφωνα με τη σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q * C$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και C η συγκέντρωση ολικού φωσφόρου (kg/m^3).

4.3.1.α. 1^η Δειγματοληψία 3/4/2017

Κατά την πρώτη δειγματοληψία (σχήμα 4.17) παρατηρήθηκε σχεδόν απόλυτη διατήρηση της μάζας φωσφόρου στον αναερόβιο χωνευτή, συνεπώς δεν πραγματοποιούνται επικαθήσεις ιζημάτων φωσφορικών ενώσεων.

Η απώλεια μάζας στη δεξαμενή αερισμού εξηγείται με δεδομένο τη διαφορά των παροχών εξόδου σε σχέση με την προηγούμενη δεξαμενή. Το γεγονός αυτό μάλλον οφείλεται στην λειτουργία της δεξαμενής αερισμού με μεταβαλλόμενη στάθμη.

Δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων ούτε στη μονάδα αφυδάτωσης.

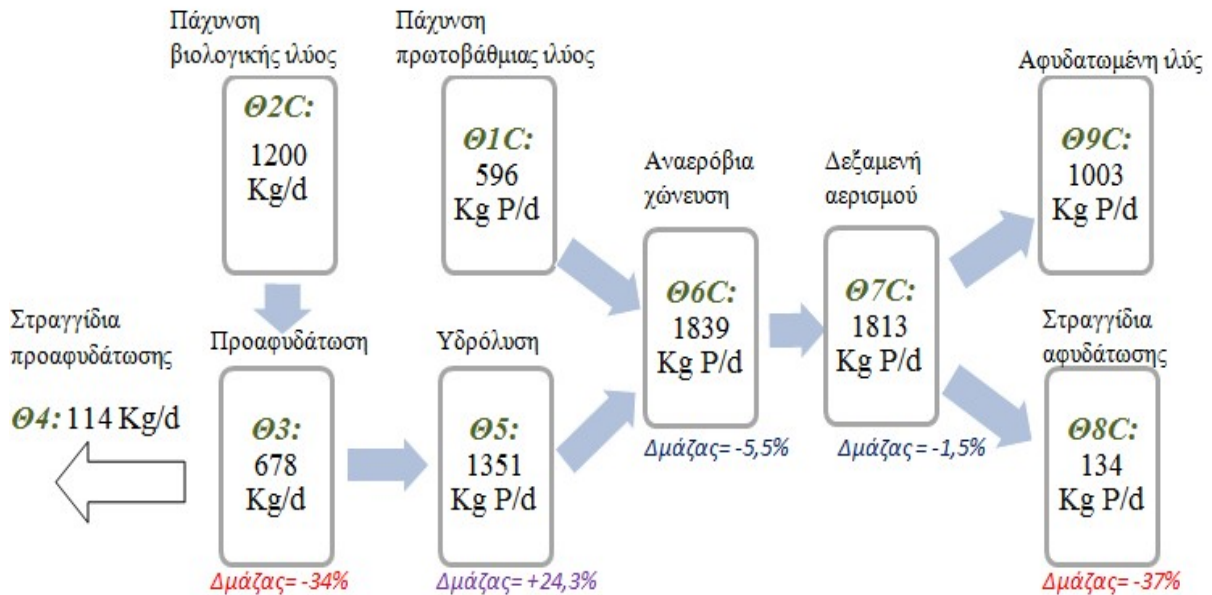


Σχήμα 4.22: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία

4.3.1.β. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017

Αρχικά, αναφέρεται ότι η μεταβολή μάζας στη μονάδα υδρόλυσης σημειώνεται στο διάγραμμα με μωβ χρώμα διότι έχει υπολογιστεί θεωρώντας ως παροχή εισόδου αυτή της πάχυνσης βιολογικής ιλύος. Η πλασματική πτώση της μάζας κατά την προαφυδάτωση ενδεχομένως να οφείλεται σε αβεβαιότητα των μετρήσεων λόγω της στερεής φάσης του δείγματος.

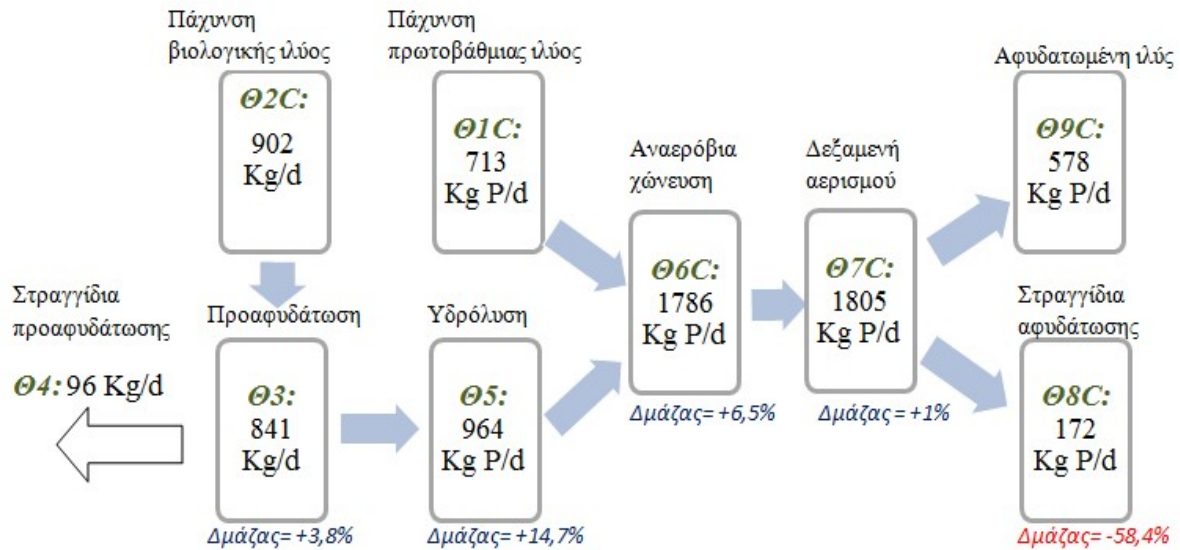
Σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα, στη δεύτερη δειγματοληψία δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απώλεια μάζας φωσφόρου στο χωνευτή ή στην δεξαμενή αερισμού, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων φωσφορικών ενώσεων. Αντίθετα, σημαντική απώλεια μάζας παρατηρήθηκε στην μονάδα αφυδάτωσης.



Σχήμα 4.23: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία

4.3.1.γ 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017

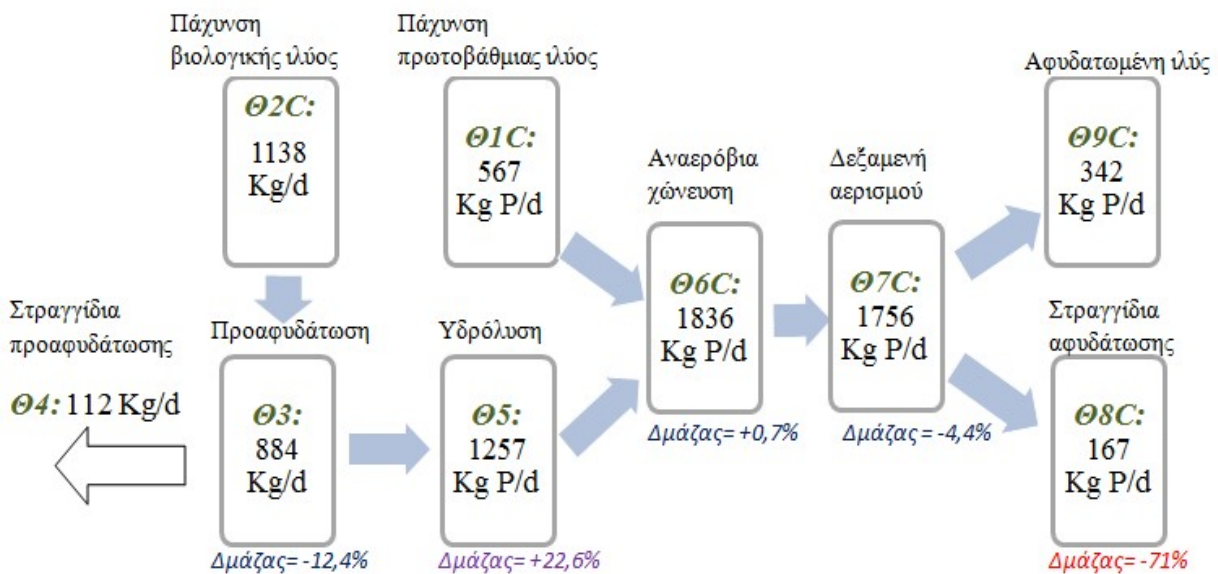
Κατά την τρίτη δειγματοληψία (σχήμα 4.19) δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απώλεια μάζας φωσφόρου σε καμία μονάδα επεξεργασίας έως και την δεξαμενή αερισμού της χωνεμένης ύλης, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων σε αυτές. Αντίθετα, παρατηρήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση σημαντική απώλεια μάζας στην μονάδα αφυδάτωσης.



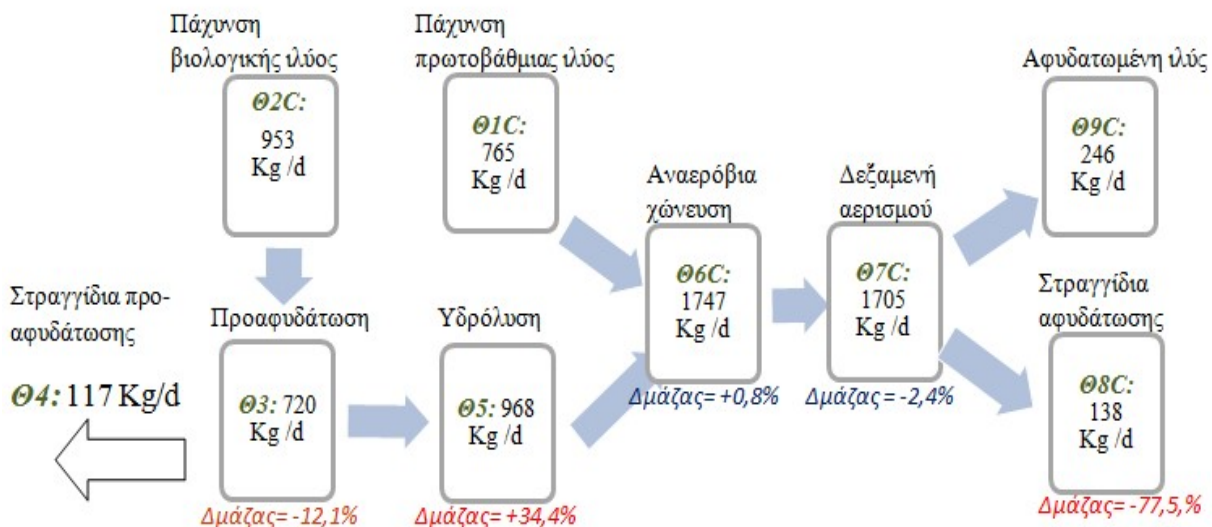
Σχήμα 4.24: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία

4.3.1.δ. 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017 και 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

Ανάλογη εικόνα παρατηρήθηκε και κατά την τέταρτη και πέμπτη δειγματοληψία. Υπάρχει σημαντική μείωση της μάζας φωσφόρου μετά την αφυδάτωση της ιλύος.



Σχήμα 4.25: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.26: Ισοζύγιο μάζας ολικού φωσφόρου στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία

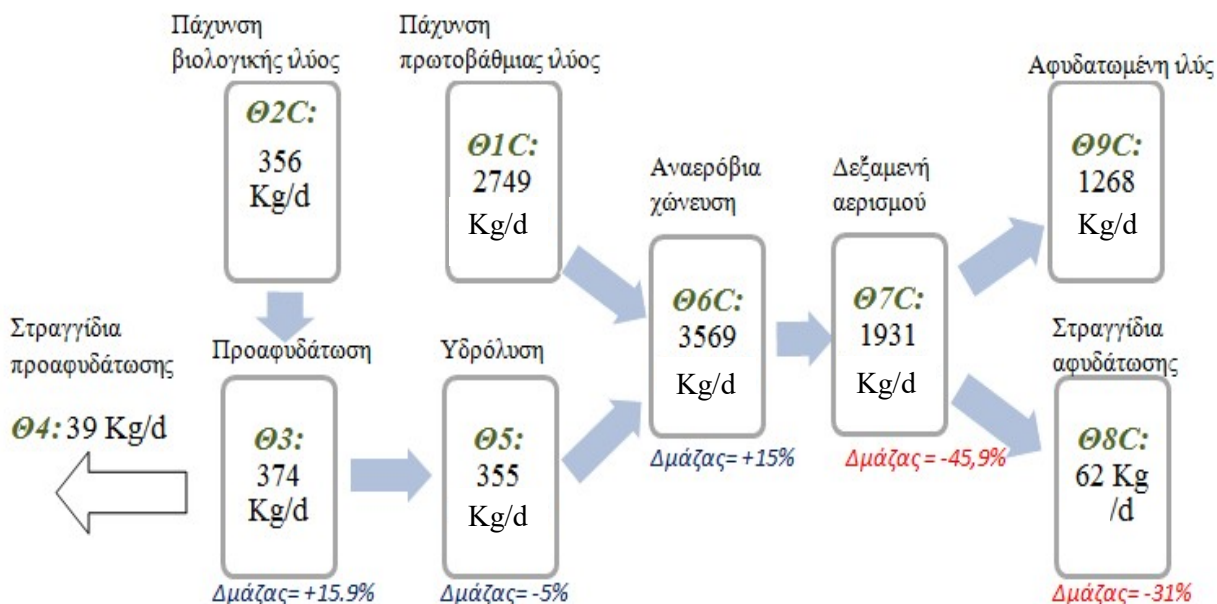
4.3.2. Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου

Το ισοζύγιο μάζας ως προς το ασβέστιο στη γραμμή υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε με βάση τις μετρήσεις ολικού ασβεστίου, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.10. Ο υπολογισμός της μάζας για κάθε θέση της γραμμής επεξεργασίας ιλύος έγινε σύμφωνα με τη σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q \cdot C$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και C η συγκέντρωση ολικού ασβεστίου (kg/m^3).

4.3.2.a. 1^η Δειγματοληψία 3/4/2017

Κατά την πρώτη δειγματοληψία (σχήμα 4.21) δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απώλεια μάζας ασβεστίου σε καμία μονάδα επεξεργασίας έως και την δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης της ιλύος, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων ενώσεων ασβεστίου σε αυτές. Η απώλεια μάζας στη δεξαμενή αερισμού ενδεχομένως εξηγείται με δεδομένο τη διαφορά των παροχών εξόδου σε σχέση με την προηγούμενη δεξαμενή. Το γεγονός αυτό μάλλον οφείλεται στην λειτουργία της δεξαμενής αερισμού με μεταβαλλόμενη στάθμη.

Τέλος, παρατηρήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση απώλεια μάζας στην μονάδα αφυδάτωσης.



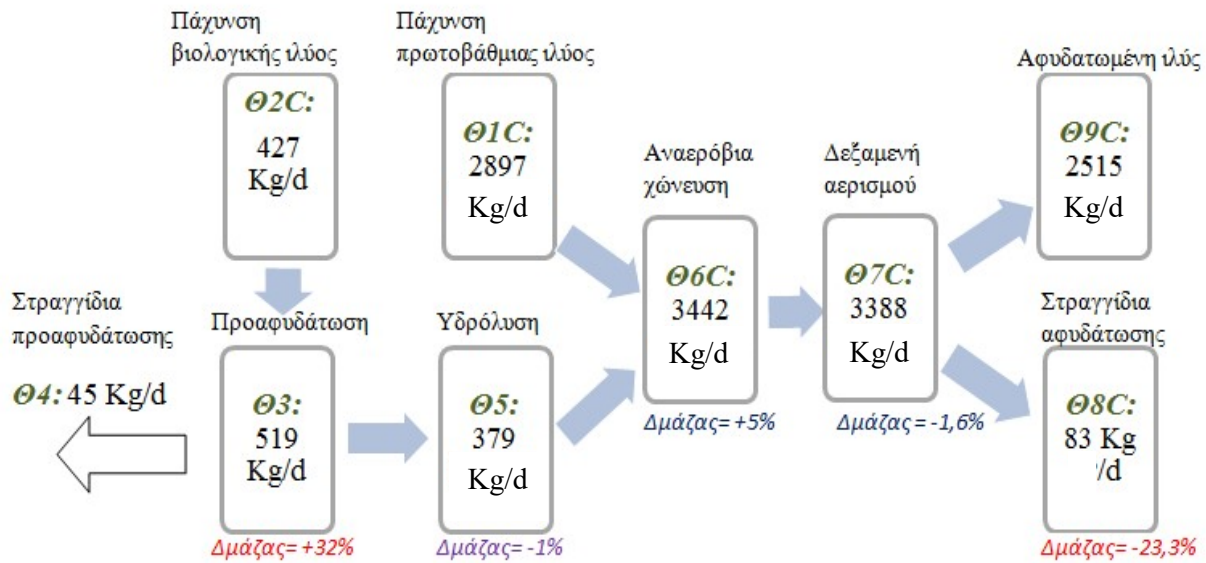
Σχήμα 4.27: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία

4.3.2.β. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017

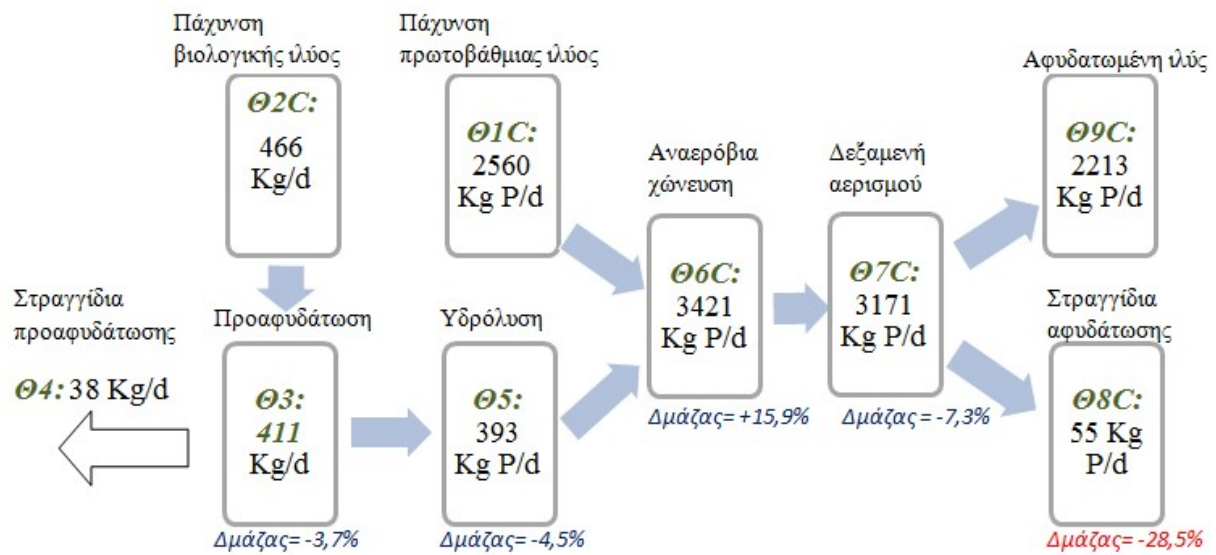
Αρχικά, η μεταβολή μάζας στη μονάδα υδρόλυσης σημειώνεται στο διάγραμμα (σχήμα 4.26) με μωβ χρώμα διότι έχει υπολογιστεί θεωρώντας ως παροχή εισόδου αυτή της πάχυνσης βιολογικής ιλύος. Δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απώλεια μάζας ασβεστίου σε καμία μονάδα επεξεργασίας έως και την δεξαμενή αερισμού της χωνεμένης ιλύος, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ιζημάτων σε αυτές. Αντίθετα, παρατηρήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση σημαντική απώλεια μάζας στην μονάδα αφυδάτωσης.

4.3.2.γ. 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017 και 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017

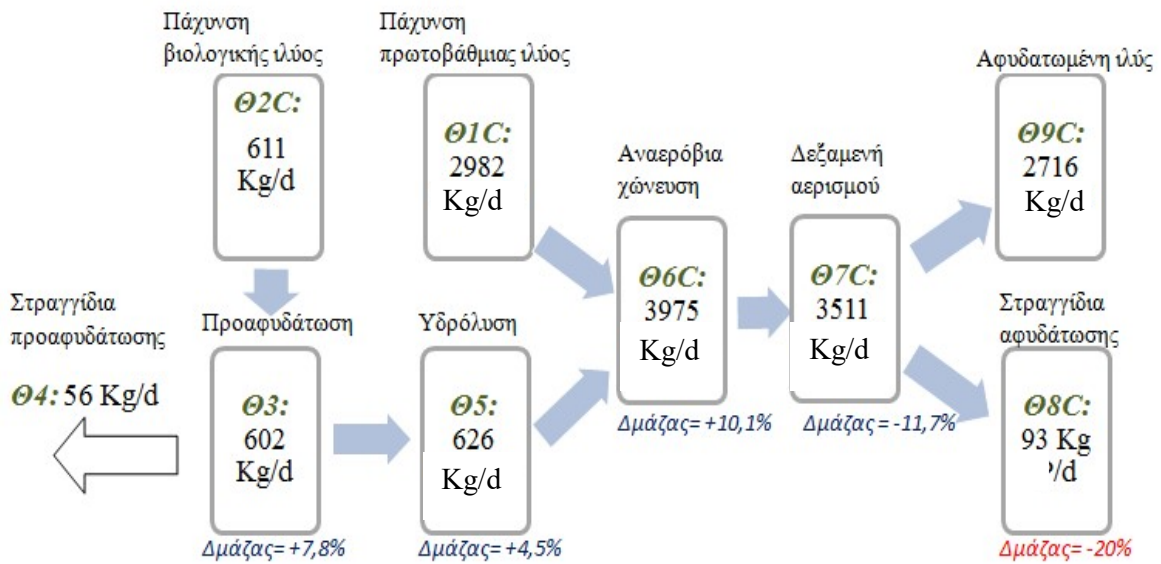
Ανάλογη εικόνα παρατηρήθηκε και κατά την τρίτη και την τέταρτη δειγματοληψία (σχήματα 4.27,4.38). Υπάρχει σημαντική μείωση της μάζας ολικού ασβεστίου μετά την αφυδάτωση της ιλύος. Μέχρι αυτή την βαθμίδα δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απώλεια μάζας ασβεστίου σε καμία μονάδα.



Σχήμα 4.28: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία



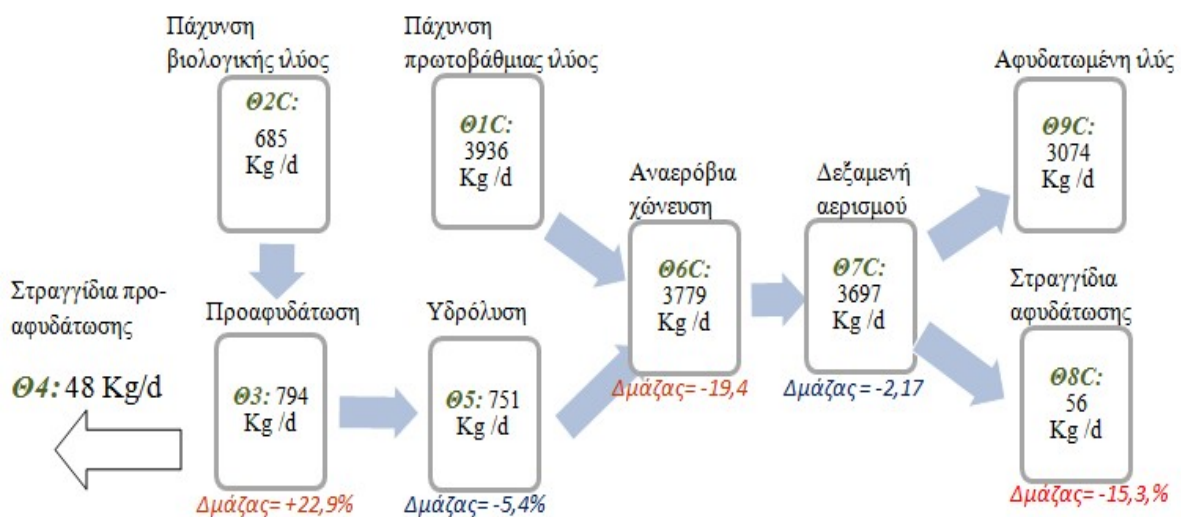
Σχήμα 4.29: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.30: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία

4.3.2.δ. 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

Κατά την πέμπτη δειγματοληψία παρατηρήθηκε απώλεια μάζας στην αναερόβια χώνευση η οποία όμως δεν είναι συστηματική, όπως φαίνεται στις προηγούμενες δειγματοληψίες οπότε δεν κρίνεται ως ιδιαίτερα σημαντική. Σταθερά παρατηρείται και εδώ μείωση της μάζας ασβεστίου κατά την αφύδατωση.



Σχήμα 4.31: Ισοζύγιο μάζας ολικού ασβεστίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία

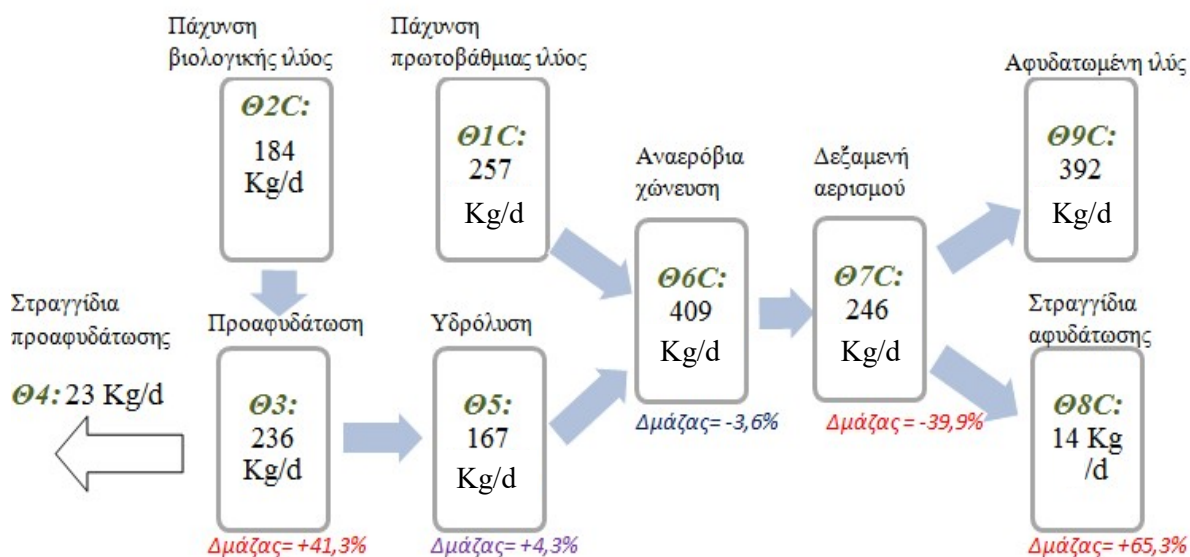
4.3.3. Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου

Το ισοζύγιο μάζας ως προς το μαγνήσιο στη γραμμή υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε με βάση τις μετρήσεις ολικού μαγνησίου, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.11. Ο υπολογισμός της μάζας για κάθε θέση της γραμμής επεξεργασίας υλός έγινε σύμφωνα με τη σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q \cdot C$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και C η συγκέντρωση ολικού μαγνησίου (kg/m^3).

Αναφέρεται ότι, η μεταβολή μάζας στη μονάδα υδρόλυσης σημειώνεται στα παρακάτω διαγράμματα ισοζυγίων με μωβ χρώμα διότι έχει υπολογιστεί θεωρώντας ως παροχή εισόδου αυτή της πάχυνσης βιολογικής υλός.

4.3.3.α. 1^η Δειγματοληψία 3/4/2017

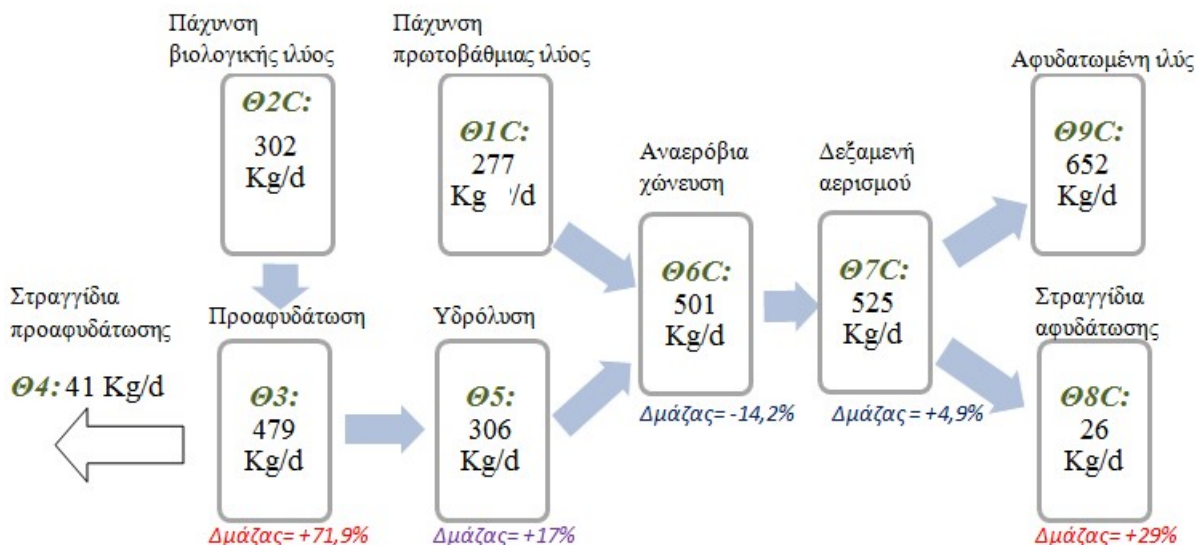
Η απώλεια μάζας στη δεξαμενή αερισμού οφείλεται πιθανά στη διαφορά των παροχών εξόδου σε σχέση με την προηγούμενη δεξαμενή. Το γεγονός αυτό μάλλον οφείλεται στην λειτουργία της δεξαμενής αερισμού με μεταβαλλόμενη στάθμη. Παρ'όλα αυτά, η τιμή της μάζας συμπίπτει στην αναερόβια χώνευση και την μονάδα αφυδάτωσης.



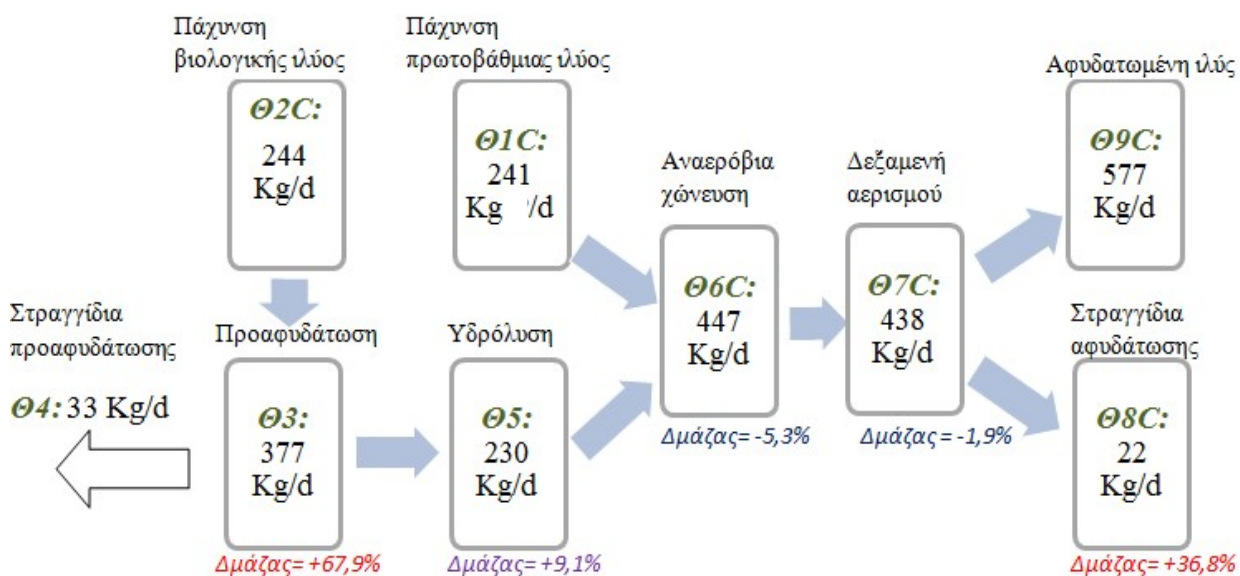
Σχήμα 4.32: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία

4.3.3.β. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017 και 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017

Κατά την δεύτερη και την τρίτη δειγματοληψία (σχήμα 4.26 και 4.27 αντίστοιχα) δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απώλεια μάζας μαγνησίου σε καμία μονάδα επεξεργασίας έως και την δεξαμενή αερισμού της χωνεμένης ύλης, συνεπώς δεν υπάρχουν ενδείξεις για επικαθίσεις ιζημάτων σε αυτές. Η αύξηση της μάζας μετά την μονάδα αφυδάτωσης υποδεικνύει αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων.



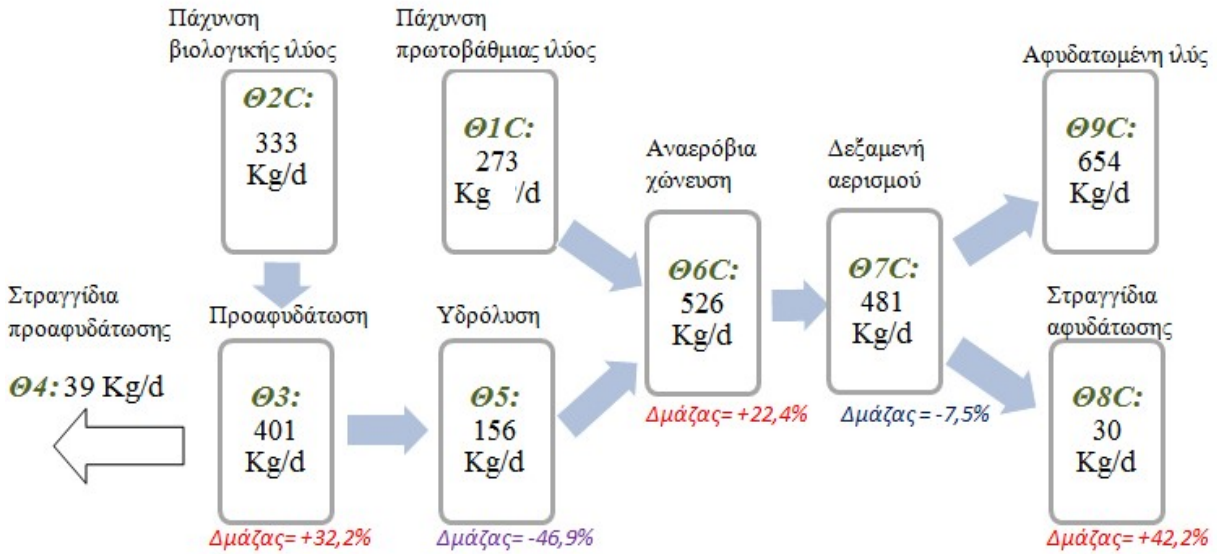
Σχήμα 4.33: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία



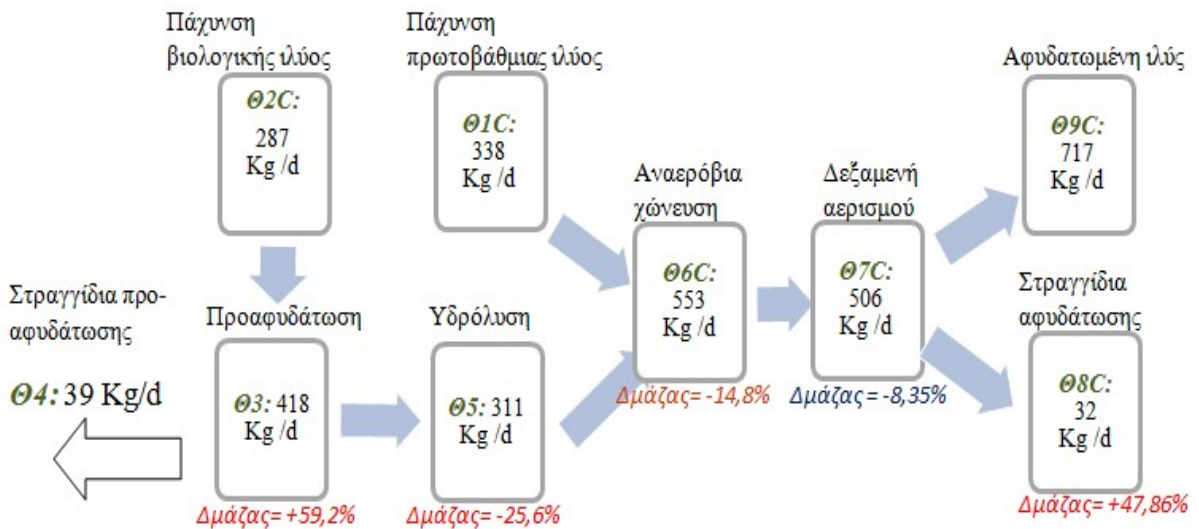
Σχήμα 4.34: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία

4.3.3.γ. 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017 και 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

Ανάλογη εικόνα παρατηρήθηκε και κατά την τέταρτη και πέμπτη δειγματοληψία. Τα αποτελέσματα βέβαια κρίνονται ως επισφαλής λόγω των αυξομειώσεων που σημειώνονται στις τιμές της μάζας μαγνησίου κατά μήκος της γραμμής.



Σχήμα 4.35: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την τετάρτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.36: Ισοζύγιο μάζας ολικού μαγνησίου στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία

4.4 Ισοζύγιο μάζας στερεών

Για τον υπολογισμό της μάζας στερεών εφαρμόστηκε η σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q \cdot S$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και S (kg/m^3) η συγκέντρωση στερεών, ολικών ή πτητικών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ολικών και πτητικών στερεών για τις πέντε δειγματοληψίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

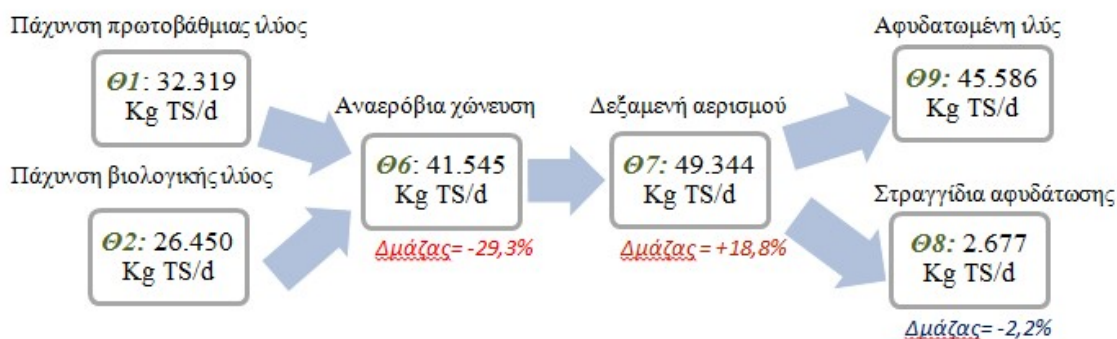
Πίνακας 4.13: Συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής επεξεργασίας υλός, κατά τη διάρκεια 5 δειγματοληψιών

α / α	Κωδ.	Περιγραφή σημείου	1η δειγμ		2η δειγμ		3η δειγμ		4η δειγμ		5η δειγμ	
			TS g/L	VS g/L	TS g/L	VS g/L	TS g/L	VS g/L	TS g/L	VS g/L	TS g/L	VS g/L
1	Θ ₁	Παχυμένη πρωτοβάθμια	72,1	56,1	56,8	43,2	75,7	58,4	50,6	35,5	78,6	52,6
2	Θ ₂	Παχυμένη βιολογική	45,5	38,2	42,8	34,6	38,1	30,3	40,5	31,6	44,6	35,9
3	Θ ₃	Προ-αφυδατωμέν	144	122	144	120	143	118	139	113	145	118
4	Θ ₄	Στραγγίδια προ-αφυδάτωσης	1,3	0,4	1,6	0,5	1,7	0,5	1,7	0,6	1,8	0,7
5	Θ ₅	Υδρολυμένη	120	99,7	106	84,5	110	90	117	94,3	122	98,2
6	Θ ₆	Χωνεμένη-συμβατική γραμμή			35,0	22,7	33,7	21,3	37,2	22,2	32,8	20,2
7	Θ _{6C}	Χωνεμένη-γραμμή υδρόλυσης	36,0	23,0	34,9	22,6	33,7	22,0	36,0	22,0	38,0	22,3
8	Θ ₇	Αερισμός-συμβατική			32,0	20,8	25,3	16,7	30,1	18,5	33,5	20,6
9	Θ _{7C}	Αερισμός-υδρόλυσης	35,2	22,7	35,3	22,9	33,5	21,7	36,4	22,5	38,6	23,0
10	Θ ₈	Στραγγίδια αφυδάτωσης-συμβ.			2,0	0,9	1,7	0,6	3,0	1,9	2,2	1,1
11	Θ _{8C}	Στραγγίδια αφυδάτωσης-υδρόλ.	4,5	3,3	4,4	3,0	4,3	3,0	5,0	3,9	4,3	3,0
12	Θ ₉	Αφυδατωμέν - συμβατική			224	145	238	152	252	147	233	131
13	Θ _{9C}	Αφυδατωμέν - υδρόλυσης	284	172	257	159	278	166	305	172	310	166

4.4.1. Ισοζύγιο ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή

4.4.1.α. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017

Κατά την επεξεργασία της ιλύος στη συμβατική γραμμή παρατηρείται πτώση της μάζας ολικών στερεών στην έξοδο της αναερόβιας χώνευσης. Το γεγονός αυτό προκύπτει από την οξείδωση των οργανικών στερεών κατά τη διαδικασία της χώνευσης με σκοπό την σταθεροποίηση της ιλύος.



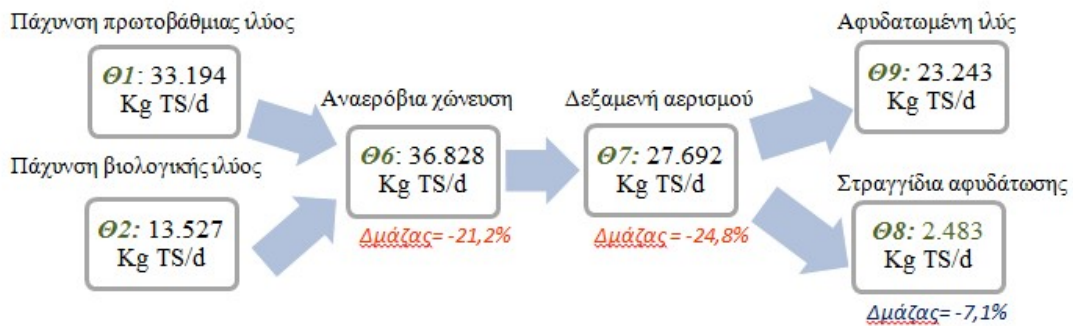
Σχήμα 4.37: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την δεύτερη δειγματοληψία

4.4.1.β. 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017 και 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017

Στα παρακάτω διαγράμματα ισοζυγίων για την τρίτη και περισσότερο για την τέταρτη δειγματοληψία παρατηρείται επιπλέον μείωση της μάζας στην έξοδο της δεξαμενής αερισμού. Δεδομένου ότι η ιλύς που εισέρχεται στη δεξαμενή είναι ήδη σταθεροποιημένη, το γεγονός αυτό ενδεχομένως υποδεικνύει σχηματισμό στερεών ιζημάτων.



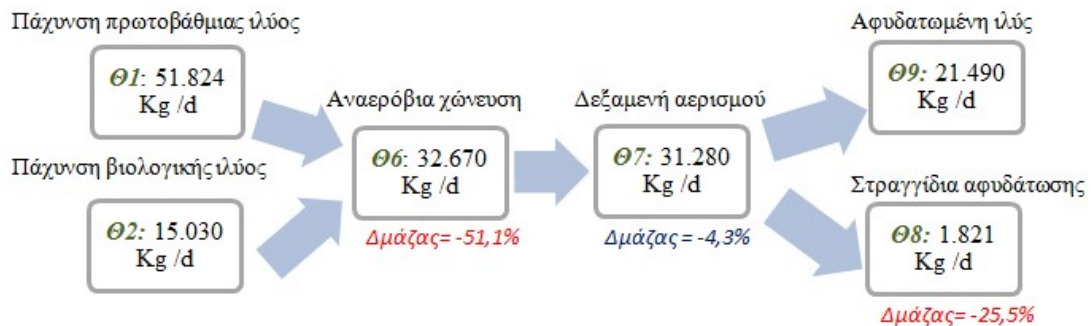
Σχήμα 4.38: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τρίτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.39: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τέταρτη δειγματοληψία

4.4.1.γ. 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

Στην πέμπτη δειγματοληψία (σχήμα 4.38) παρατηρήθηκε απώλεια μάζας κατά την αφυδάτωση της ύλης.



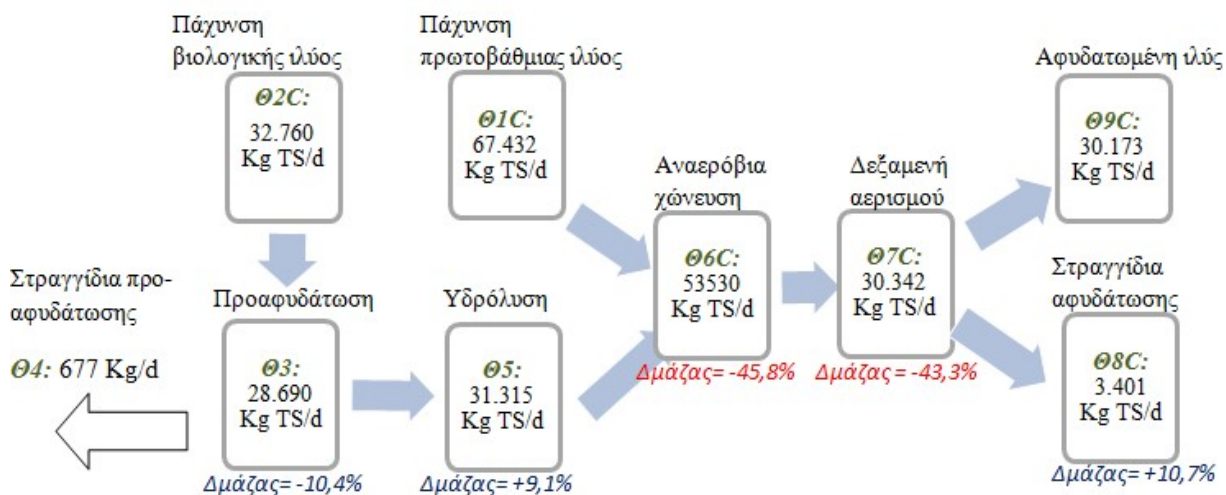
Σχήμα 4.40: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την πέμπτη δειγματοληψία

4.4.2. Ισοζύγιο ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης

Παρατηρείται και εδώ σταθερά η μείωση της μάζας ολικών στερεών λόγω της οξείδωσης των οργανικών στερεών κατά τη διαδικασία της χώνευσης.

4.4.2.α. 1^η Δειγματοληψία 3/4/2017

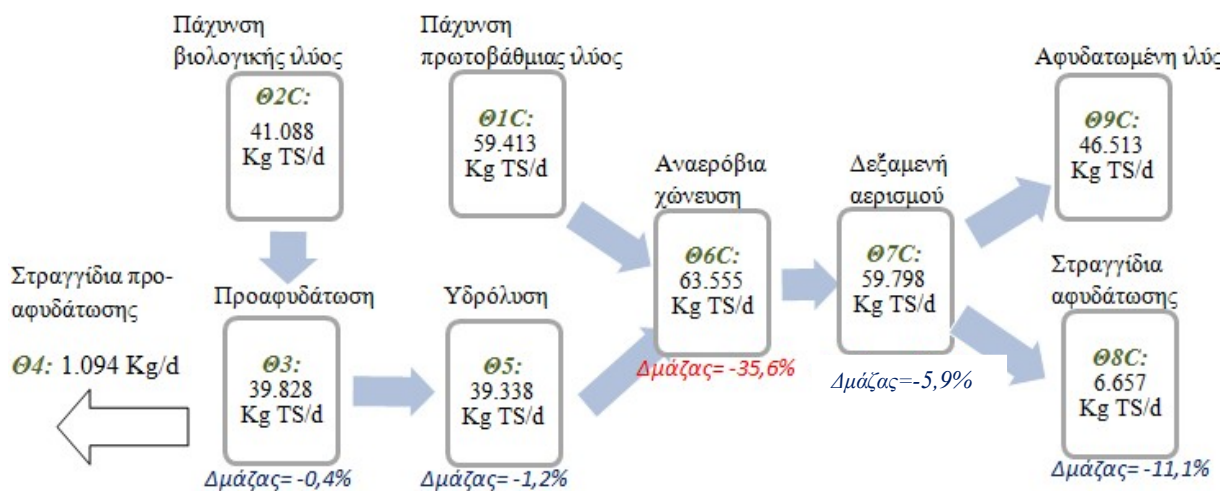
Κατά την δεύτερη δειγματοληψία παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της μάζας ολικών στερεών στην έξοδο της δεξαμενής αερισμού. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στη δημιουργία ιζημάτων. Βέβαια πιθανότερα οφείλεται στην λειτουργία της δεξαμενής αερισμού με μεταβαλλόμενη στάθμη εφόσον δεν επαναλαμβάνεται στις επόμενες δειγματοληψίες και αντιστοιχεί σε αισθητά μικρότερη παροχή εξόδου.



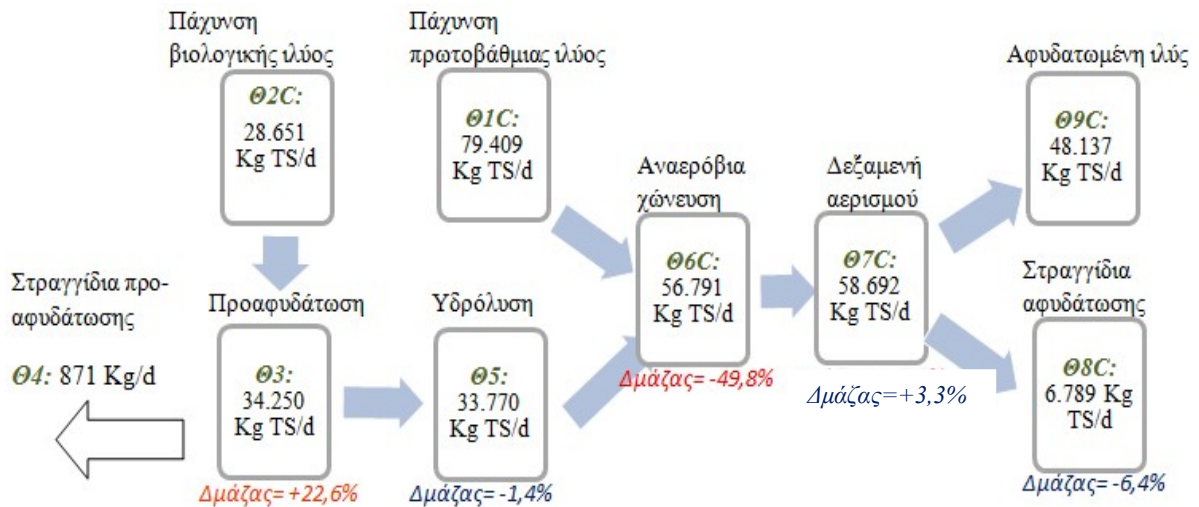
Σχήμα 4.41: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία

4.4.2.β. 2^η Δειγματοληψία 24/4/2017, 3^η Δειγματοληψία 2/5/2017 και 4^η Δειγματοληψία 24/5/2017 και 5^η Δειγματοληψία 6/6/2017

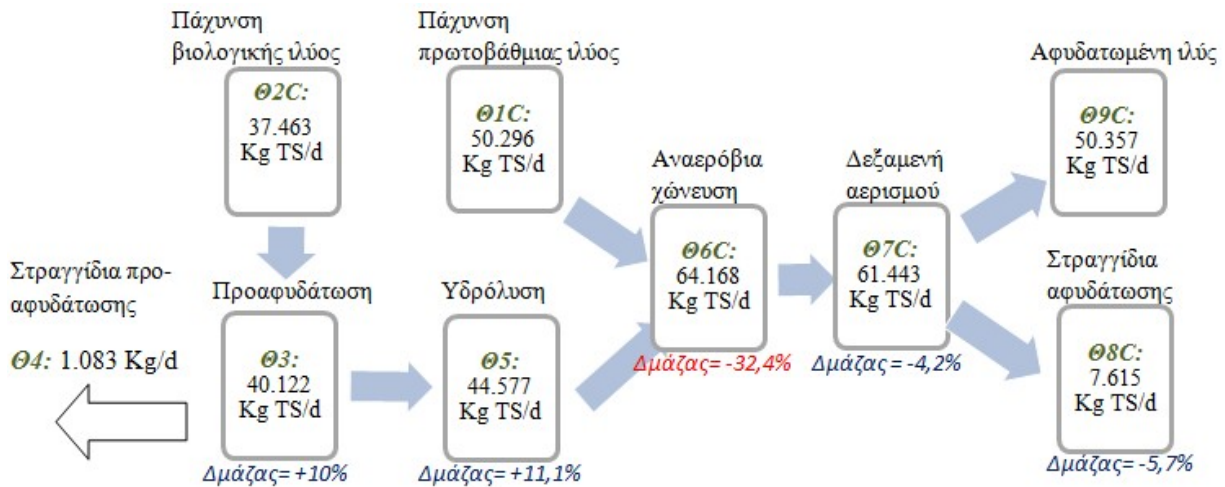
Παρατηρήθηκε σχετικά σταθερή εικόνα σε σχέση με τη μεταβολή μάζας κατά μήκος της γραμμής υδρόλυσης και στις τέσσερις δειγματοληψίες.



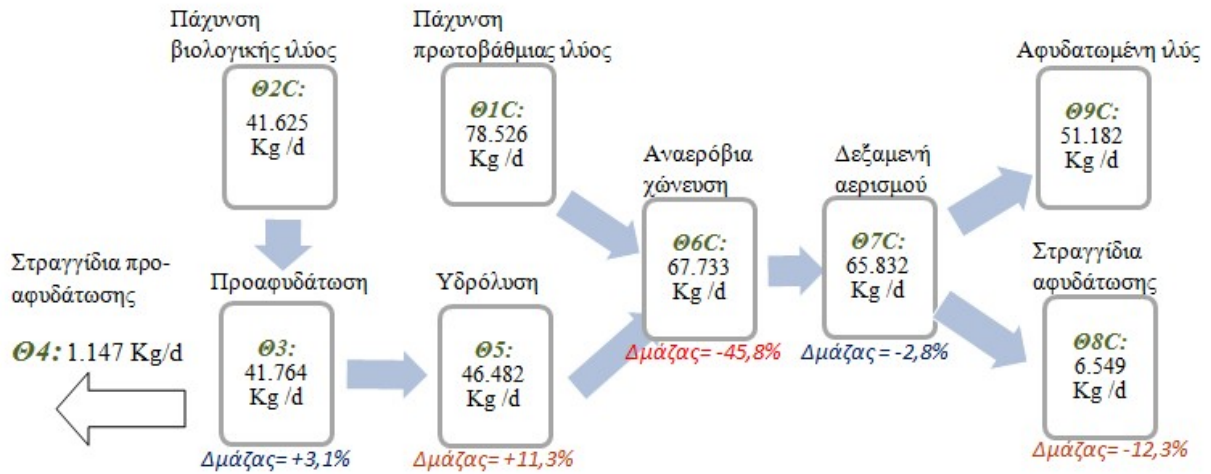
Σχήμα 4.42: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία



Σχήμα 4.43: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία



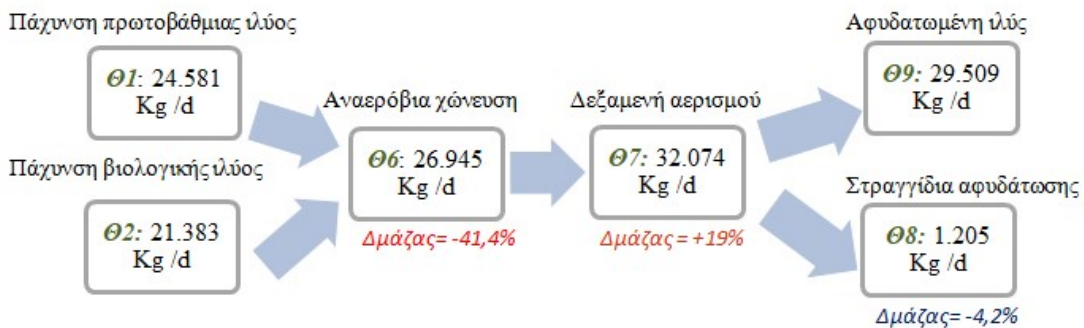
Σχήμα 4.44: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία



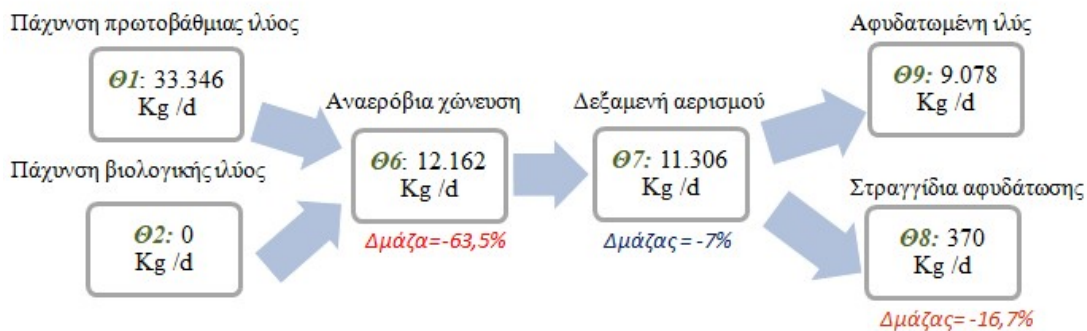
Σχήμα 4.45: Ισοζύγιο μάζας ολικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία

4.4.3. Ισοζύγιο πτητικών στερεών στη συμβατική γραμμή

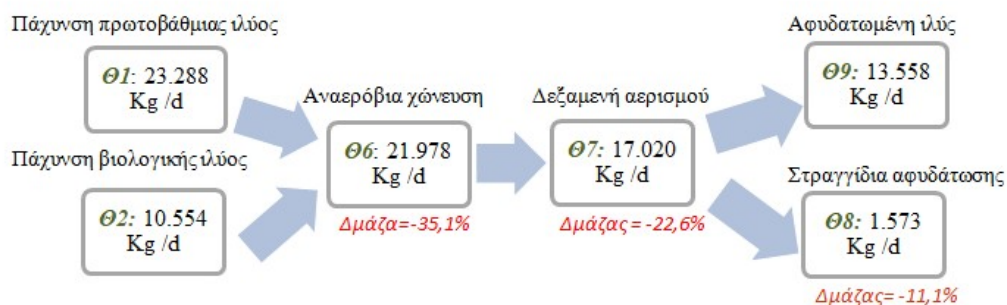
Η μάζα των πτητικών στερεών υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση $M \text{ (kg/d)} = Q \cdot S$, όπου Q η ημερήσια παροχή (m^3/d) και $VS \text{ (kg/m}^3\text{)}$ η συγκέντρωση πτητικών στερεών από πίνακα. Παρατηρήθηκε ανάλογη εικόνα με την συμβατική γραμμή σε σχέση με την μεταβολή της μάζας κατά μήκος της γραμμής. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στα παρακάτω σχήματα.



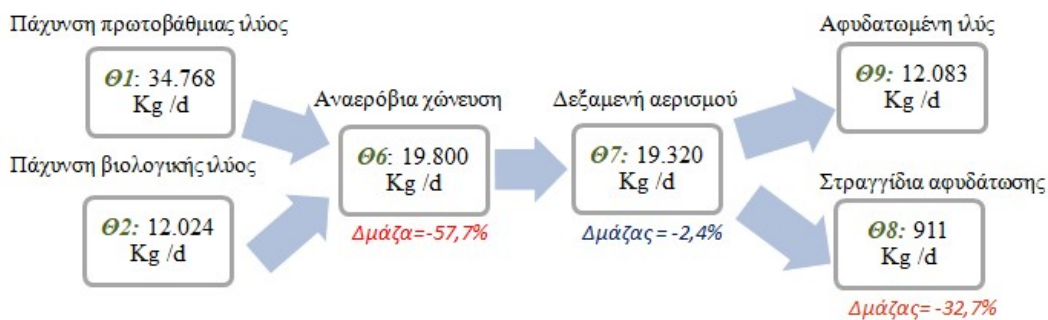
Σχήμα 4.46: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την δεύτερη δειγματοληψία



Σχήμα 4.47: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τρίτη δειγματοληψία



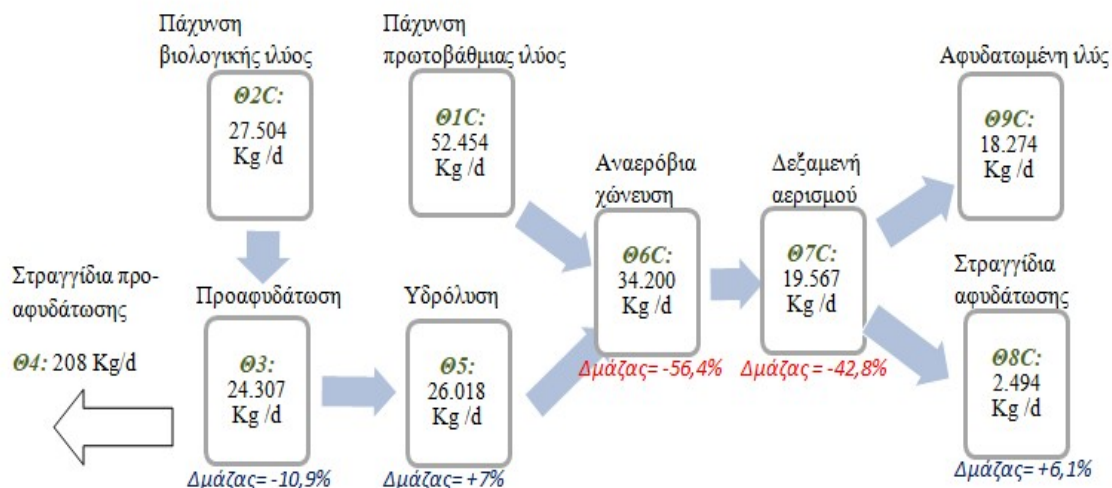
Σχήμα 4.48: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την τέταρτη δειγματοληψία



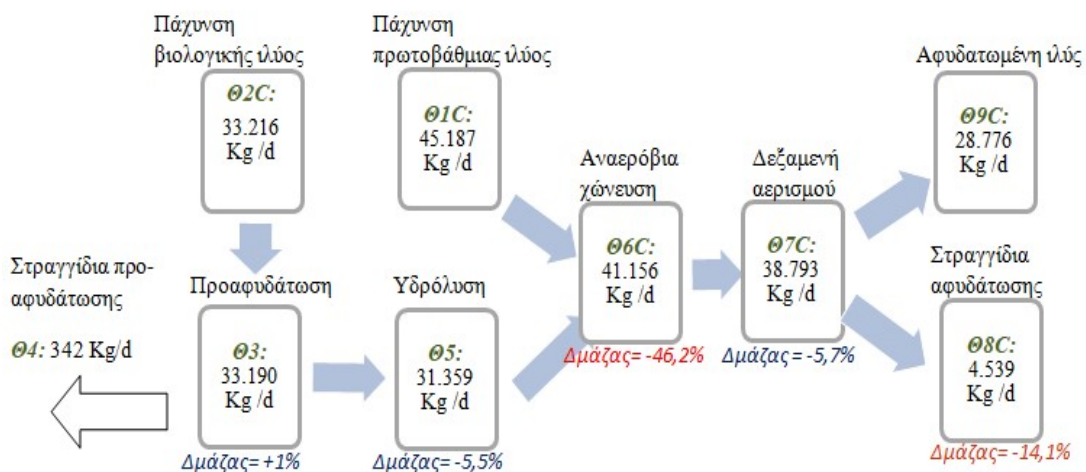
Σχήμα 4.49: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην συμβατική γραμμή για την πέμπτη δειγματοληψία

4.4.4. Ισοζύγιο πτητικών στερεών στη γραμμή υδρόλυσης

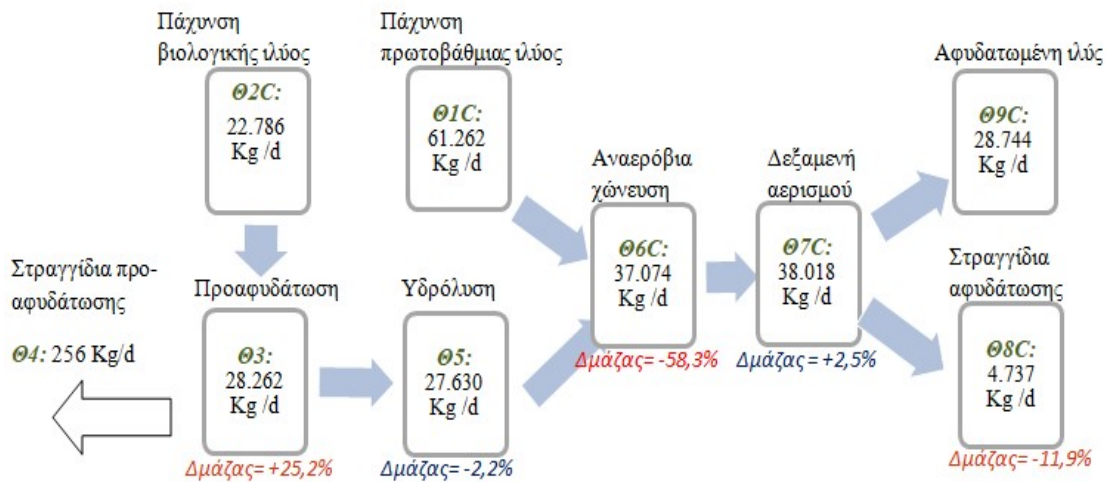
Αντίστοιχα, παρουσιάζονται και τα ισοζύγια μάζας πτητικών στερεών για πέντε δειγματοληψίες και για τη παράλληλη γραμμή υδρόλυσης.



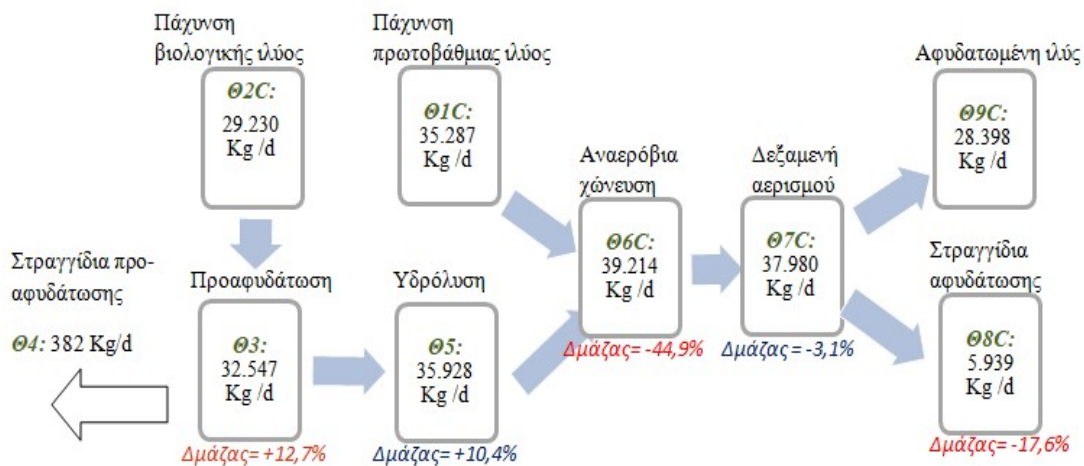
Σχήμα 4.50: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πρώτη δειγματοληψία



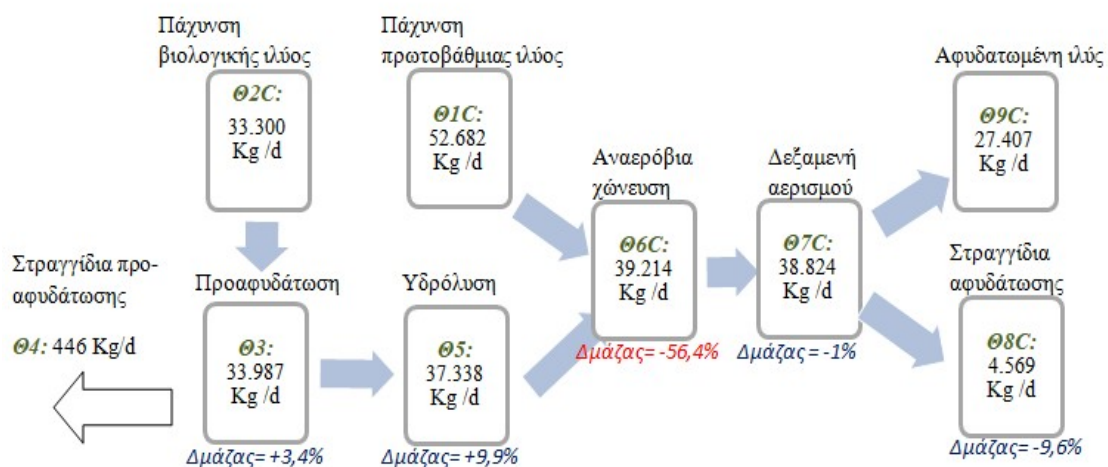
Σχήμα 4.51: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την δεύτερη δειγματοληψία



Σχήμα 4.52: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τρίτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.53: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την τέταρτη δειγματοληψία



Σχήμα 4.54: Ισοζύγιο μάζας πτητικών στερεών στην γραμμή υδρόλυσης για την πέμπτη δειγματοληψία

4.5. Συνοπτική παρουσίαση ισοζυγίων μάζας

Τα αποτελέσματα για τις τιμές μάζας ιόντων φωσφόρου, ασβεστίου και μαγνησίου καθώς και ολικών και πτητικών στερεών που περιγράφηκαν αναλυτικά στις προηγούμενες παραγράφους, παρουσιάζονται συνοπτικά στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 4.14: Οι τιμές της μάζας ιόντων και στερεών κατά μήκος της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας ιλύος

ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΓΡΑΜΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ						
	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Είσοδος χώνευσης (kg/d)	Έξοδος χώνευσης (kg/d)	Έξοδος αερισμού (kg/d)	Έξοδος αφυδάτωσης (kg/d)	Στραγγίδια αφυδάτωσης (kg/d)
P	3-Απρ					
	24-Απρ	1.097	1.009	1.203	598	52
	2-Μαϊ	388	554	481	158	18
	24-Μαϊ	785	881	681	186	78
	6-Ιουν	849	881	699	93	51
Ca	3-Απρ					
	24-Απρ	1.851	2.445	2.652	2.192	108
	2-Μαϊ	1.393	1.222	982	725	24
	24-Μαϊ	2.188	2.594	1.803	1.069	120
	6-Ιουν	2.845	2.307	1.748	1.182	36
Mg	3-Απρ					
	24-Απρ	345	344	439	639	40
	2-Μαϊ	131	171	149	185	16
	24-Μαϊ	301	307	239	279	64
	6-Ιουν	346	332	267	279	19
TS	3-Απρ					
	24-Απρ	58.770	41.545	49.344	45.586	2.677
	2-Μαϊ	43.225	19.243	17.128	14.214	1.049
	24-Μαϊ	46.721	36.828	27.692	23.243	2.483
	6-Ιουν	66.854	32.670	31.280	21.490	1.821
VS	3-Απρ					
	24-Απρ	45.964	26.945	32.074	29.509	1.205
	2-Μαϊ	33.346	12.162	11.306	9.078	370
	24-Μαϊ	33.842	21.978	17.020	13.558	1.573
	6-Ιουν	46.792	19.800	19.320	12.083	911

Πίνακας 4.15: Οι τιμές της μάζας ιόντων και στερεών κατά μήκος της γραμμής υδρόλυσης

ΓΡΑΜΜΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ						
	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Είσοδος χώνευσης (kg/d)	Έξοδος χώνευσης (kg/d)	Έξοδος αερισμού (kg/d)	Έξοδος αφυδάτωσης (kg/d)	Στραγγίδια αφυδάτωσης (kg/d)
P	3-Απρ	1.250	1.264	784	798	63
	24-Απρ	1.947	1.839	1.813	1.003	134
	2-Μαϊ	1.677	1.786	1.805	578	172
	24-Μαϊ	1.824	1.836	1.756	342	167
	6-Ιουν	1.733	1.747	1.705	246	138
C a	3-Απρ	3.104	3.569	1.931	1.268	62
	24-Απρ	3.276	3.442	3.388	2.515	83
	2-Μαϊ	2.953	3.421	3.171	2.213	55
	24-Μαϊ	3.611	3.975	3.511	2.716	93
	6-Ιουν	4.687	3.779	3.697	3.074	56
M g	3-Απρ	424	409	246	392	14
	24-Απρ	583	501	525	652	26
	2-Μαϊ	472	447	438	577	22
	24-Μαϊ	430	526	481	654	30
	6-Ιουν	648	553	506	717	32
T S	3-Απρ	98.747	53.530	30.342	30.173	3.401
	24-Απρ	98.751	63.555	59.798	46.513	6.657
	2-Μαϊ	113.179	56.791	58.692	48.137	6.790
	24-Μαϊ	94.873	64.168	61.443	50.357	7.615
	6-Ιουν	125.008	67.733	65.832	51.182	6.549
V S	3-Απρ	78.471	34.200	19.567	18.274	2.494
	24-Απρ	76.546	41.156	38.793	28.776	4.539
	2-Μαϊ	88.892	37.074	38.018	28.744	4.737
	24-Μαϊ	71.215	39.214	37.980	28.398	5.939
	6-Ιουν	90.020	39.214	38.824	27.407	4.569

4.6. Έλεγχος δημιουργίας ιζημάτων στους αναερόβιους χωνευτές με την προσθήκη σιδήρου

Στα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, φαίνεται ότι η επίτευξη συνθηκών υπερκορεσμού πραγματοποιείται στις περισσότερες περιπτώσεις κατά την αναερόβια χώνευση. Μάλιστα, τα ισοζύγια μάζας έδειξαν απώλεια φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου ανά περίπτωση, γεγονός που υποδεικνύει τον πιθανό σχηματισμό στρουβίτη ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) και υδροξυαπατίτη $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Αν και η επικάλυψη των ιζημάτων δείχνει να λαμβάνει χώρα στις επόμενες μονάδες επεξεργασίας (αερισμό και αφυδάτωση) ή πιθανά και σε σωληνώσεις της εγκατάστασης κρίνεται λογικό να αναζητηθεί λύση στους αναερόβιους χωνευτές. Αρχικά, διότι οι χωνευτές είναι το πρώτο στάδιο που εμφανίζονται υπερκορεσμένες συνθήκες λόγω της διάσπασης της οργανικής ύλης και συνεπώς της ραγδαίας αύξησης των ιοντικών συγκεντρώσεων. Επιπλέον, πιθανές επικαθίσεις ιζημάτων στη μονάδα της χώνευσης θα μπορούσαν να έχουν καταστροφικές επιπτώσεις, λειτουργικά και οικονομικά, λόγω της μείωσης του ωφέλιμου όγκου της δεξαμενής και της τεχνικής δυσκολίας καθαρισμού μίας δεξαμενής αναερόβιας χώνευσης. Από την άλλη, πιθανές επικαθίσεις σε σωληνώσεις της εγκατάστασης θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε εμφράξεις και να πλήξουν σημαντικά την λειτουργία της εγκατάστασης.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω και άλλων πιθανών επιπτώσεων του σχηματισμού ιζημάτων κατά την αναερόβια χώνευση, παρουσιάζεται στη συνέχεια η λύση της προσθήκης τριχλωριούχου σιδήρου με σκοπό τον σχηματισμό φωσφορικού σιδήρου. Με τον τρόπο αυτό δεσμεύεται η διαθέσιμη μάζα φωσφόρου και για μία κρίσιμη τιμή σχηματιζόμενου φωσφορικού σιδήρου, οι συνθήκες γίνονται ακόρεστες ως προς τις υπό διερεύνηση ενώσεις, στην προκειμένη περίπτωση τον στρουβίτη και τον υδροξυαπατίτη. Ως συνέπεια της προσθήκης του σιδήρου κατά την αναερόβια χώνευση της ιλύος αναμένεται αύξηση του κόστους των χημικών που καταναλώνονται στην εγκατάσταση, αύξηση της παραγόμενης ιλύος λόγω σχηματισμού χημικής ιλύος και βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος λόγω παρουσίας του σιδήρου που δρα ως κροκιδωτικό. Σημειώνεται ότι η προσθήκη του σιδήρου στα πλαίσια των δόσεων που προτείνονται για τον έλεγχο του σχηματισμού στρουβίτη δεν αναμένεται να προκαλεί κάποιο πρόβλημα αναχαίτισης της αναερόβιας χώνευσης. Συγκεκριμένα οι Mamais κ.α. (1994) περιγράφουν τη χωρίς προβλήματα λειτουργία μεσόφιλου χωνευτή με υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 – 15 ημέρες, στον οποίο προσθέτονταν τριχλωριούχος σίδηρος σε δόσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 0 - 21 mM/l $FeCl_3$ (0 – 150 kg $FeCl_3$ /tn DS).

Συνεπώς, προκύπτει η ανάγκη υπολογισμού της μάζας φωσφόρου που πρέπει να απομακρυνθεί από το σύστημα προκειμένου αυτό να καθιστεί ακόρεστο ως προς τις παραπάνω ενώσεις. Αυτή η μάζα, με αναγωγή στο μοριακό βάρος της ένωσης

φωσφορικού σιδήρου αντιστοιχεί σε μία ποσότητα σιδήρου που πρέπει να προστεθεί στο σύστημα.

Τα αποτελέσματα για τις μονάδες χώνευσης στην συμβατική γραμμή καθώς και στη γραμμή υδρόλυσης για την διατήρηση υποκορεσμένων συνθηκών ως προς τον στρουβίτη και τον απατίτη, παρουσιάζονται παρακάτω. Αναφέρεται ότι οι υπολογισμοί για την συμβατική γραμμή επεξεργασίας έγιναν με βάση τις συγκεντρώσεις και τις παροχές της 24^{ης} Μαΐου 2017 (4^η δειγματοληψία) η οποία ήταν και η πιο χαρακτηριστική ημέρα για τη λειτουργία της. Για την γραμμή υδρόλυσης, όπου παρατηρήθηκαν πιο σταθερές συνθήκες κατά την λειτουργία, οι υπολογισμοί έγιναν με τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων και τον παροχών.

4.6.1. Υπολογισμός ιοντικών συγκεντρώσεων στον αναερόβιο χωνευτή

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις των υπό μελέτη ιόντων στην είσοδο και την έξοδο κάθε δεξαμενής της γραμμής επεξεργασίας λυμάτων τόσο στην συμβατική γραμμή όσο και στην γραμμή υδρόλυσης. Σε μία δεξαμενή πλήρους μίξης όπου δεν πραγματοποιείται ανάπτυξη κρυστάλλων και σχηματισμός ιζημάτων, οι συγκεντρώσεις ιόντων στην έξοδο ταυτίζονται με τις συγκεντρώσεις εντός της δεξαμενής. Βέβαια, στην υπό μελέτη περίπτωση, κάτι τέτοιο δεν ισχύει.

Συνεπώς, για τον προσδιορισμό των συνθηκών που επικρατούν εντός της δεξαμενής αναερόβιας χώνευσης θα γίνει χρήση των συγκεντρώσεων εισόδου προκειμένου να υπολογιστεί το μερίδιο της σωματιδιακής μάζας των ιόντων που εισέρχεται στην δεξαμενή και συνεισφέρει στην διαθέσιμη διαλυτή συγκέντρωση.

Η σωματιδιακή μάζα ορίζεται ως η διαφορά της διαλυτής από την ολική. Για τα ιόντα φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου έχουν μετρηθεί οι ολικές και διαλυτές συγκεντρώσεις, συνεπώς προκύπτει εύκολα η μάζα του σωματιδιακού φωσφόρου, μαγνησίου και ασβεστίου αντίστοιχα. Από αυτή τη μάζα θεωρείται ότι 55% της σωματιδιακής μάζας της πρωτοβάθμιας και το 40% της δευτεροβάθμιας ιλύος (ή το 45% για την υδρολυμένη ιλύ) είναι διασπάσιμο και συνεπώς συμβάλλει στην ολική συγκέντρωση των ιόντων στη δεξαμενή. Η συνολική μάζα στο χωνευτή είναι το άθροισμα της σωματιδιακής και της διαλυτής και για τα δύο ρεύματα εισόδου, δηλαδή την πρωτοβάθμια και τη βιολογική (ή υδρολυμένη) ιλύ. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται η πορεία υπολογισμού των ιοντικών συγκεντρώσεων στο χωνευτή.

Πίνακας 4.16: Υπολογισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μαγνησίου, ασβεστίου και φωσφόρου στους αναερόβιους χωνευτές της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας

		Mtot εις kg/d	Mδια λ. εις kg/d	Mσωματι δ. (kg/d)	Συνολ.Μ χωνευτή kg/d	Qεξόδου m ³ /d	Συγκέντρωσ η χωνευτή kg/m ³	Συγκέντρω ση σε moles/l
M	Θ	180,4	23,6	86,2	162,75	990	0,1644	0,006765
	1							
g	Θ	120,2	8,02	44,9	1211,92	990	1,2242	0,030544
	2							
Ca	Θ	1968	65,6	1046,3	439,45	990	0,4439	0,014333
	1							
P	Θ	220,4	19,7	80,3	412,4	104	123,4	
	2							
P	Θ	375,6	12,3	199,8	412,4	104	123,4	
	1							
P	Θ	412,4	104	123,4				
	2							

Πίνακας 4.17: Υπολογισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μαγνησίου, ασβεστίου και φωσφόρου στους αναερόβιους χωνευτές της γραμμής υδρόλυσης

		Mtot εις kg/d	Mδιαλ εις kg/d	Mσωμα τιδ. (kg/d)	Συνολ. Μ χωνευτ ή kg/d	Qεξόδο υ m ³ /d	Συγκέντρω ση στο χωνευτή kg/m ³	Συγκέντρω ση σε moles/l
M	Θ	284,7	51,7	128,1	326,3	1694	0,19263	0,007927
	1							
g	Θ	227,1	80,5	65,9	1990,9	1694	1,1753	0,029325
	5							
Ca	Θ	3040,1	183,5	1571,2	999,4	1694	0,59	0,019049
	1							
P	Θ	480,5	36,4	199,8	1012,9	324,0	310,0	
	5							
P	Θ	636,9	33,5	331,9	1012,9	324,0	310,0	
	1							
P	Θ	1012,9	324,0	310,0				
	5							

Για το αμμωνιακό άζωτο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόνο στο διαλυτό τμήμα και συνεπώς δεν μπορεί να εφαρμοστεί η παραπάνω μέθοδος υπολογισμού της συγκέντρωσης. Γι'αυτό το λόγο λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στις παχυμένες και στην υδρολυμένη ιλύ αντίστοιχα. Έχει αναφερθεί ότι για την πρωτοβάθμια ιλύ, το 6,5% της μάζας των πτητικών στερεών αντιστοιχεί σε διαθέσιμο σωματιδιακό αμμωνιακό άζωτο. Το αντίστοιχο ποσοστό για την βιολογική ιλύ είναι περίπου 9%. Γνωρίζοντας το εισερχόμενο σωματιδιακό άζωτο, η διαθέσιμη μάζα στον χωνευτή μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί σύμφωνα με τα ποσοστά διάσπασης που αναφέρονται παραπάνω. Αντίστοιχα και για το αμμωνιακό άζωτο, η συνολική μάζα στο χωνευτή είναι το άθροισμα της σωματιδιακής και της διαλυτής και για τα δύο ρεύματα εισόδου, δηλαδή την πρωτοβάθμια και τη βιολογική ιλύ.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται η πορεία υπολογισμού της συγκεντρώσης αμμωνιακού αζώτου στο χωνευτή της κάθε γραμμής.

Πίνακας 4.18: Υπολογισμός διαθέσιμης συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου στους αναερόβιους χωνευτές της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας

		M _{vs} kg/d	M (N) kg/d	M Nσωμ. kg/d	NH ₄ -N kg/ d	Συνολ.Μ στο χωνευτήk g/d	Qεξόδ(m ³ /d)	Συγκέντρ ωση στο χωνευτή kg/m ³	Συγκέντρ ωση σε moles
N	Θ 1	23288	1513	833	162	1413,2	990	1,427477	0,10189
	Θ 2	10554	950	380	39				

Πίνακας 4.19: Υπολογισμός διαθέσιμης συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου στους αναερόβιους χωνευτές της γραμμής υδρόλυσης

		M _{vs} kg/d	M (N) kg/ d	M Nσω μ kg/d	NH ₄ -N kg/ d	Συνολ. Μ μάζα στο χωνευτ ή kg/d	Qεξόδ(m ³ / d)	Συγκέντρ ωση στο χωνευτή kg/m ³	Συγκέντρ ωση σε moles/l
N	Θ1 C	49434	321	1767	238	3393	1694	2,0	0,142947
	Θ5	30793	277 1	1247	140				

4.6.2 Υπολογισμός επιθυμητής μάζας φωσφόρου στο χωνευτή

Σε προηγούμενες παραγράφους έχει αναφερθεί ότι ένα διάλυμα είναι υπερκορεσμένο ως προς μία ένωση όταν το αναλυτικό γινόμενο συγκεντρώσεων των συστατικών ιόντων της ένωσης ξεπερνά τη σταθερά διαλυτότητας. Συνεπώς, για να διατηρηθούν υποκορεσμένες συνθήκες και να αποφευχθεί ο σχηματισμός του ιζήματος θα πρέπει η συγκέντρωση των ιόντων να μειωθεί. Στην προκειμένη περίπτωση η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή του φωσφόρου στην δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης, διατηρώντας σταθερές τις τιμές των άλλων ιόντων υπολογίζεται ως εξής:

$$[PO_4^{3-}] = \frac{k_{sp}}{[Mg^{2+}] * [NH_4^+]} = \frac{10^{-1} \cdot 7}{[Mg^{2+}] * [NH_4^+]}$$

όπου $[PO_4^{3-}]$: η επιθυμητή συγκέντρωση φωσφορικού ιόντος

Λύνοντας το παρακάτω σύστημα προκύπτει η επιθυμητή συγκέντρωση PO_4 -P:

$$CTPO_4 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

$$k_{H_2PO_4^-} = 10^{-7.2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$k_{HPO_4^{2-}} = 10^{-1} \cdot 2 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Παρατηρήθηκε ότι και στις δύο περιπτώσεις η επιτρεπόμενη τιμή συγκέντρωσης φωσφόρου στον χωνευτή είναι αμελητέα. Προσεγγιστικά θα θεωρηθεί ότι απαιτείται απομάκρυνση όλης της ποσότητας φωσφόρου.

4.6.3. Ημερήσιο κόστος προσθήκης χημικών

Η απομάκρυνση του φωσφόρου θα γίνει με δέσμευση μέσω της δημιουργίας φωσφορικού σιδήρου. Έχει αναφερθεί ότι, με την προσθήκη 1 mole σιδήρου επιτυγχάνεται, δέσμευση και συνεπώς απομάκρυνση, 0.44 mole φωσφόρου. Απαιτείται λοιπόν η προσθήκη σιδήρου στον χωνευτή, γεγονός που συνεπάγεται αύξηση του ημερήσιου κόστους λειτουργίας της εγκατάστασης. Σύμφωνα με τις τρέχουσες τιμές του διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου το κόστος προμήθειας του διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου ανέρχεται σε περίπου 200 Ευρώ/tn.

Αναλυτικότερα, ο σίδηρος θα προστεθεί με τη μορφή διαλύματος άλατος τριχλωριούχου σιδήρου που έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Συγκέντρωση FeCl ₂ :	38 % κ.β.
Περιεκτικότητα σε Fe ⁺³ :	181 g/l
Πυκνότητα:	1402 gr/l

Τα αποτελέσματα για την ποσότητα του διαλύματος που θα χρειαστεί και το ημερήσιο κόστος αυτής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.20: Υπολογισμός ημερήσιου κόστους για την προσθήκη διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου

	moles P/l	moles Fe/l	kg/m ³ Fe	kg/d Fe	m ³ /d διαλυματος	tn/d διαλ	ευρώ/d
Συμβατική	0,0143	0,03258	1,8192	1801	10,005337	14,027	2805,50
Υδρόλυσης	0,019	0,04329	2,4178	4096	22,753795	31,901	6380,16
Σύνολο						46	9185,66

Συνεπώς απαιτούνται συνολικά 46 τόνοι διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου ημερησίως. Το εκτιμώμενο κόστος προσθήκης του διαλύματος ανέρχεται σε 9.200 Ευρώ/ημέρα.

5. Συμπεράσματα

Η εργαστηριακή διερεύνηση για τον σχηματισμό ιζημάτων κατά την επεξεργασία ιλύος στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 5 δειγματοληψίες στο διάστημα 3/4/2017 – 7/6/2017. Κάθε δειγματοληψία αποτελούνταν από 13 δείγματα, το καθένα από μία χαρακτηριστική θέση της γραμμής επεξεργασίας ιλύος της εγκατάστασης. Η γραμμή επεξεργασίας της ιλύος της εν λόγω εγκατάστασης περιλαμβάνει τα επόμενα στάδια: πάχυνση της ιλύος (για την πρωτοβάθμια ιλύ σε δεξαμενές βαρύτητας και για την περίσσεια βιολογική ιλύ σε τράπεζες μηχανικής πάχυνσης), ακολούθως, για το σύνολο της ιλύος, χώνευση (αναερόβια, μεσοφιλική, υψηλού ρυθμού), αερισμός της χωνεμένης ιλύος, αφυδάτωση και τελικά θερμική ξήρανση. Παράλληλα με τη συμβατική γραμμή επεξεργασίας ιλύος λειτουργεί δεύτερη γραμμή στην οποία μετά την πάχυνση της βιολογικής ιλύος και πριν αυτή οδηγηθεί στους αναερόβιους χωνευτές πραγματοποιείται προ-αφυδάτωση και υδρόλυση της ιλύος.

Προσδιορίστηκαν πειραματικά οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού φωσφόρου, αμμωνιακού αζώτου, καθώς και ολικού και διαλυτού μαγνησίου και ασβεστίου. Επίσης προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ολικών και πτητικών στερεών, η αλκαλικότητα καθώς και άλλες φυσικοχημικές παράμετροι όπως το pH, η θερμοκρασία και η αγωγιμότητα.

Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις των παραπάνω ιόντων στο διαλυτό τμήμα των δειγμάτων ελέγχθηκαν οι συνθήκες υπερκορεσμού ως προς μία σειρά πιθανά σχηματιζόμενων στερεών ιζημάτων. Συνεπώς, προσδιορίστηκαν οι θέσεις της εγκατάστασης στις οποίες επικρατούν υπερκορεσμένες συνθήκες και οι ενώσεις που πιθανώς σχηματίζονται. Βέβαια, λόγω της παρουσίας κοινού ιόντος σε πολλά από τα ιζήματα που μελετήθηκαν, ο σχηματισμός του ενός δρα ανταγωνιστικά προς τον σχηματισμό του άλλου, οπότε τελικά θα επικρατήσει το θερμοδυναμικά σταθερότερο. Συνεπώς, οι συνθήκες υπερκορεσμού δεν συνεπάγονται απαραίτητα σχηματισμό του κάθε ιζήματος αποτελούν όμως σημαντική ένδειξη επί αυτού.

Αναλυτικότερα, εξετάστηκαν οι συνθήκες υπερκορεσμού ως προς επτά (7) συνολικά ενώσεις συγκρίνοντας το αναλυτικό γινόμενο συγκεντρώσεων P_{s0} των εκάστοτε συστατικών ιόντων με τη σταθερά διαλυτότητας k_{sp} της κάθε ένωσης. Τα αποτελέσματα έχουν ως εξής:

- Παρατηρήθηκαν υπερκορεσμένες συνθήκες ως προς τον **στρουβίτη** ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης, αερισμού της χωνεμένης ιλύος και αφυδάτωσης τόσο της συμβατικής γραμμής όσο και της γραμμής υδρόλυσης. Αναλυτικότερα, το λογαριθμικό αναλυτικό γινόμενο συγκεντρώσεων $-\log P_{s0}$ σε αυτές τις μονάδες κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 11,4-11,8 ενώ ο λογάριθμος της σταθεράς διαλυτότητας του στρουβίτη ($-\log k_{sp}$) λαμβάνεται ίσος με 12,7.

- Παρατηρήθηκαν υποκορεσμένες συνθήκες ως προς το υδροξείδιο του μαγνησίου $[Mg(OH)_2]$ και το ανθρακικό μαγνήσιο $[MgCO_3]$ σε όλο το μήκος της γραμμής επεξεργασίας ύλους αφού $-\log P_{so} = 14,4 - 19,1$ και $pK_{sp}=10,7$ για το υδροξείδιο του μαγνησίου ενώ $-\log P_{so} = 6,6 - 9,5$ και $pK_{sp}=5$ για το ανθρακικό μαγνήσιο. Συνεπώς, δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι δεσμεύονται ιόντα μαγνησίου από τις παραπάνω ενώσεις και ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικών ιζημάτων στρουβίτη.
- Παρατηρήθηκαν υπερκορεσμένες συνθήκες ως προς το **ανθρακικό ασβέστιο** $[CaCO_3]$ στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης, αερισμού της χωνεμένης ύλους και αφυδάτωσης τόσο της συμβατικής γραμμής όσο και της γραμμής υδρόλυσης με την τιμή του $-\log P_{so}$ να κυμαίνεται από 6-6,7 στις μονάδες αυτές και με $pK_{sp}=8,3$.
- Σε σχέση με το **φωσφορικό ασβέστιο** $Ca_3(PO_4)_2$, για το οποίο $pK_{sp}=24$ παρατηρούνται επίσης υπερκορεσμένες συνθήκες στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης, αερισμού της χωνεμένης ύλους και αφυδάτωσης της γραμμής υδρόλυσης ($-\log P_{so} = 22,4 - 23,1$) και κορεσμένες-οριακά υπερκορεσμένες συνθήκες στις αντίστοιχες μονάδες της συμβατικής γραμμής επεξεργασίας ύλους $-\log P_{so} = 23,8 - 23,9$.
- Για το όξινο **φωσφορικό ασβέστιο** $CaHPO_4$ παρατηρήθηκαν υπερκορεσμένες συνθήκες στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης, αερισμού της χωνεμένης ύλους και αφυδάτωσης τόσο της συμβατικής γραμμής όσο και της γραμμής υδρόλυσης και επιπλέον στις μονάδες προ-αφυδάτωσης και υδρόλυσης της δεύτερης με την τιμή του $-\log P_{so}$ να κυμαίνεται από 5,5-6,5 στις μονάδες αυτές και με $pK_{sp}=6,7$.
- Τέλος, για τον **υδροξυαπατίτη** $Ca_5(PO_4)_3OH$ παρατηρήθηκαν (πολύ) υπερκορεσμένες συνθήκες σε όλο το μήκος της γραμμής επεξεργασίας ύλους της εγκατάστασης με $-\log P_{so} = 40,6-53,1$ και $pK_{sp}=55,9$.

Για την περαιτέρω διερεύνηση του σχηματισμού ιζημάτων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί των ισοζυγίων μάζας (kg/d) ιόντων φωσφόρου, ασβεστίου και μαγνησίου κατά μήκος της γραμμής επεξεργασίας ύλους. Για τον υπολογισμό της μάζας των ιόντων λήφθηκαν υπόψη οι ημερήσιες παροχές (m^3/d) στις χαρακτηριστικές θέσεις της γραμμής για την εκάστοτε ημέρα δειγματοληψίας και οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο ολικό δείγμα.

- Σύμφωνα με τα **ισοζύγια μάζας φωσφόρου** τόσο στην συμβατική γραμμή επεξεργασίας όσο και στην γραμμή υδρόλυσης δεν παρατηρείται ουσιαστική μείωση της μάζας κατά την αναερόβια χώνευση. Δεδομένου ότι στις μονάδες αυτές επικρατούν υπερκορεσμένες συνθήκες ως προς τις κρυσταλλικές ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, συμπεραίνεται ότι τυχόν ιζήματα που δημιουργούνται δεν προκαλούν επικαθήσεις στις δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης

αλλά παροχτεύονται με το μίγμα ιλύος. Αντίθετα παρατηρήθηκε σταθερά, σε όλες σχεδόν τις δειγματοληψίες έλλειμμα μάζας στην μονάδα αφυδάτωσης της ιλύος. Αυτό σαν πρώτη εικόνα αποτελεί ένδειξη επικαθήσεων των ιζημάτων αλλά δεδομένου της στερεής φάσης των δειγμάτων ίσως να πρόκειται για συσσωματώματα εντός του δείγματος που δεν επέτρεψαν την μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης του ιόντος. Έλλειμμα μάζας φωσφόρου παρατηρήθηκε και στη δεξαμενή αερισμού της χωνεμένης ιλύος, της συμβατικής κυρίως γραμμής επεξεργασίας.

- Σε ό,τι αφορά το **ισοζύγιο ασβεστίου**, παρατηρήθηκε και πάλι συστηματική μείωση της μάζας κατά την αφυδάτωση αντίστοιχα με τα ιόντα φωσφόρου. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη για τον σχηματισμό ενώσεων που περιέχουν τα δύο ιόντα. Αναλυτικότερα το φωσφορικό ασβέστιο, το όξινο φωσφορικό ασβέστιο και τον υδροξυαπατίτη. Μάλιστα παρατηρήθηκαν ιδιαίτερα υπερκορεσμένες συνθήκες ως προς τον τελευταίο. Επίσης, έλλειμμα μάζας ασβεστίου παρατηρήθηκε σε πολλές περιπτώσεις και στη δεξαμενή αερισμού της χωνεμένης ιλύος.
- Από την άλλη, δεν παρατηρήθηκε συστηματική μείωση της **μάζας του μαγνησίου** κατά μήκος της δύο γραμμών επεξεργασίας της ιλύος, παρά μόνο στην δεξαμενή αερισμού της χωνεμένης ιλύος (κυρίως στη συμβατική γραμμή). Συνεπώς μόνο σε αυτή την μονάδα υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις στρουβίτη.

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τα παραπάνω αναμένεται σχηματισμός κρυσταλλικών ενώσεων, όπως ο στρουβίτης και ο υδροξυαπατίτης, αλλά δεν αναμένονται επικαθήσεις των ιζημάτων στους αναερόβιους χωνευτές. Στις επόμενες μονάδες, αερισμού και αφυδάτωσης, υπάρχουν ενδείξεις για επικαθήσεις ενώσεων που περιέχουν φωσφορικά ιόντα και ασβέστιο (υδροξυαπατίτης). Στις δεξαμενές αερισμού της συμβατικής γραμμής υπάρχουν και ενδείξεις για σχηματισμό στρουβίτη καθώς παρατηρήθηκε απώλεια φωσφόρου και μαγνησίου.

Τέλος, εξετάστηκαν τα ισοζύγια μάζας ολικών και πτητικών στερεών κατά μήκος της γραμμής επεξεργασίας της ιλύος της εγκατάστασης τα οποία επιβεβαίωσαν στις περισσότερες περιπτώσεις την απώλεια στερεής μάζας κατά τον αερισμό και την αφυδάτωση της ιλύος.

Για τον έλεγχο της δημιουργίας ιζημάτων στους αναερόβιους χωνευτές με προσθήκη σιδήρου, η απαιτούμενη μάζα διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου ανέρχεται σε 46 τόνους ημερησίως. Σύμφωνα με την τρέχουσα τιμή του διαλύματος (200 ευρώ/τόνο) προσδιορίστηκε το εκτιμώμενο ημερήσιο κόστος για την προσθήκη του διαλύματος, το οποίο ανέρχεται σε 9.200 ευρώ/ημέρα.

6. Βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης Α. (1986). Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ. (2012). Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων. Εκδόσεις Τζιόλα ΑΡΗΑ, Standarts Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed. Amer. Public Health Assoc., Washington, D.C. (1989).

Snoeyink V.L. and Jenkins D. (1980). *Water Chemistry*, Wiley & Sons, New York.

Keshra Sangwal (2007), Additives and Crystallization processes, from fundamentals to applications, John Wiley & sons Ltd, Wesr Sussex, England

Doyle JD, Philp R, Churchley J, Parsons SA (2000). Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors. *Process Safety and Environmental Protection*, 78, 480–8.

Doyle JD, Parsons SA (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36(16), 3925-3940

Chirag M. Mehta, Damien J. Batstone (2013). Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. *Water Research*, 47, 2890 – 2900

Ohlinger KN, Young TM, Schroeder ED (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, 32, 3607–14.

Mohajit K, Bhattarai E, Taiganides P, Yap BC (1989). Struvite deposits in pipes and aerators. *Biol Wastes*, 30, 133–47.

Abbona F, Lundager Madsen HE, Boistelle R (1982). Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration. *J Crystal Growth*, 57, 6–14.

Kristell S. Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, Simon A. Parsons (2005). Impact of calcium on struvitecrystal size, shapeand purity. *Journal of Crystal Growth*, 283, 514–522.

Battistoni P, Fava G, Pavan P, Musacco A, Cecchi F (1997). Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallisation without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research*, 31, 2925–9.

Borgerding J (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *J Water Pollution Control Fed*, 44, 813–819.

Zhilong Ye, Yin Shen, Xin Ye, Zhaoji Zhang, Shaohua Chen, Jianwen Shi (2014). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 991–1000

Md. Imtiaj Alia, Philip Andrew Schneiderb (2008). An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. *Chemical Engineering Science*, 63, 3514 – 3525.

- M. I. H. Bhuiyan , D. S. Mavinic & R. D. Beckie (2007). A solubility and thermodynamic study of struvite. *Environmental Technology*, 28(9), 1015-1026
- Nathalie Bellier, Florent Chazarenca, Yves Comeau (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40, 2965 – 2971
- YD Yilmazel, GN Demirer (2013). Nitrogen and phosphorus recovery from anaerobic co-digestion residues of poultry manure and maize silage via struvite precipitation. *Waste Management & Research* 31(8), 792-804
- J. Wang, Joel Gerard Burken, Xiaoqi Zhang, Rao Y. Surampalli (2005). Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and Ph. *Journal of Environmental Engineering*, 131(10), 1433-1440
- J.D. Doyle, K. Oldring, J. Churchley, S.A. Parsons (2002). Struvite formation and the fouling propensity of different materials. *Water Research*, 36, 3971–3978
- Eko Ariyanto, Tushar Kanti Sen, Ha Ming Ang (2014). The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology*, 25, 682-694
- Ioannis Mpountas, Emmanuel Papadakis, Petros Koutsoukos (2017). Phosphorus recovery from simulated municipal wastewater (SMW) through the crystallization of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (MAP). *Society of Chemical Industry*, 92, 2075–2082.
- Dr. Ehssan Nassef (2012). Removal of Phosphates from Industrial Waste Water by Chemical Precipitation. *Engineering Science and Technology*, 2(3): 409-413
- Petros G. Koutsoukos, Aikaterini N. Kofina, Dimitra G. Kanellopoulou (2007). Solubility of salts in water: Key issue for crystal growth and dissolution processes. *Pure and Applied Chemistry* 79, 825–850
- Yonghui Song, Peng Yuan, Binghui Zheng, Jianfeng Peng, Fang Yuan, Ying Gao (2007). Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. 69, 319–324
- AuRelie Capdevielle, Eva Sykorova, Beatrice Biscans, Fabrice Beline, Marie-Line Daumer (2013). Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater - Determination of the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 357-369.
- H. Harada, Y. Shimizu, Y. Miyagoshi, S. Matsui, T. Matsuda and T. Nagasaka (2006). Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model. *Water Science & Technology*, 54(8), 247–255
- I. Stratful, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester (2001). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, 35(17), 4191-4199

- Bouropoulos N. and Koutsoukos P.G. (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* 213, 381-388
- Cornel P. and Schaum C. (2009), Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water and Science Technology*, 59(6), 1069-1076
- Yonghui Song, Yunrong Dai, Qiong Hu, Xiaohua Yu, Feng Qian (2014). Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater. *Chemosphere* 101, 41–48
- Kristell S. Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, Bruce Jefferson, Simon A. Parsons (2007). Agglomeration of struvite crystals. *Water Research*, 41, 419 – 425
- Gomes, J.F., Granadeiro, C.C., Silva, M.A., Hoyos, M., Silva, R., Vieira, T. (2008). An Investigation of the Synthesis Parameters of the Reaction of Hydroxyapatite Precipitation in Aqueous Media. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6, 103
- Koutsoukos, Amjad, Tomson, Nancollas (1980). Crystallization of calcium phosphates. A constant composition study. *Journal of the American Chemical Society*, 102(5), 1553-1557.
- YD Yilmazel, GN Demirer (2011). Removal and recovery of nutrients as struvite from anaerobic digestion residues of poultry manure. *Environmental technology*, 32(7), 783-794
- Jinghua Lv, Linjiang Yuan (2015). Effects of chemical phosphate precipitation in the sidestream process on biological phosphorus removal at the anaerobic stage in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Desalination and Water Treatment*, 54(11), 3011-3019
- Bhuiyan, M.I.H. (2007). Investigation into Struvite Solubility, Growth and Dissolution Kinetics in the Context of Phosphorus Recovery from Wastewater. Ph.D. Thesis, The University of British Columbia, Vancouver, Canada

