



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των
μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα**

Πάρις Ι. Κακλής

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μ. Λοϊζίδου

Αθήνα, Ιούλιος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των
μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα**

Πάρις Ι. Κακλής
A.M: 05103108

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μ. Λοϊζίδου

Αθήνα, Ιούλιος 2011

Στους Γονείς μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μου ανατέθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, την περίοδο 2010 – 2011. Το πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Έχοντας ολοκληρώσει τη συγγραφή, θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως την υπεύθυνη Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., Κα Λοϊζίδου Μαρία, για την ανάθεση της πρωτότυπης ερευνητικής αυτής μελέτης. Η καθοδήγηση και η βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της, κατέστησαν εφικτή την ολοκλήρωση αυτής.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά την υποψήφια Διδάκτορα Κα Κάτσου Ευαγγελία και τον Δρ. Κο Μαλαμή Συμεών-Αλέξανδρο, για την ουσιαστική αρωγή και συνεχή καθοδήγηση για στον σχεδιασμό και την υλοποίηση των πειραματικών κύκλων.

Θα ήταν σημαντική παράλειψη να μην ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για το φιλικό κλίμα, τη συμπαράσταση και την πολύτιμη προσφορά του.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την Μαρία Ξυλάγγουρα και την Dr. Tatjana Kosanovic για την άψογη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια τους κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου στην οποία αφιερώνεται η διπλωματική αυτή εργασία.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	21
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	21
2.ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	23
ΜΕΡΟΣ Α'	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ	25
1.1 Γενικά	25
1. 1. 1 Αγροτική χρήση	26
1. 1. 2 Αστική χρήση	27
1. 1. 3 Βιομηχανική χρήση.....	27
1. 1. 4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δε χρησιμοποιούνται για ύδρευση ...	28
1. 1. 5 Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής.....	29
1. 1. 6 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης	29
1. 2 Η επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα.....	30
1. 3 Νομοθεσία σχετική με τη διαχείριση υγρών αποβλήτων	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	39
2.1 Εισαγωγή.....	39
2.2 Χημικές μορφές βαρέων μετάλλων.....	41
2.3 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων	42
2.4 Σωματιδιακά μέταλλα	43
2.5 Επιφανειακά σύμπλοκα	44
2.6 Ο χαλκός.....	45
2.6.1 Γενικά.....	45
2.6.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες χαλκού.....	45
2.6.3 Χρήσεις χαλκού.....	46
2.6.4 Συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό	47
2.6.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό	47
2.6.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....	49
2.7 Ο Ψευδάργυρος.....	49
2.7.1 Γενικά.....	49
2.7.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες ψευδαργύρου	51
2.7.3 Χρήσεις ψευδαργύρου	51
2.7.4 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό	52
2.7.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό	53
2.7.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ	55
3.1 Εισαγωγή - Διαχείριση στερεών αποβλήτων	55
3.2 Τεχνολογίες διαχείρισης στερεών αποβλήτων.....	58
3.3 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας στερεών αποβλήτων	59
3.4 Κομποστοποίηση.....	60
3.4.1 Γενικά για την κομποστοποίηση.....	60
3.4.2 Ιστορική εξέλιξη της κομποστοποίησης.....	62
3.4.3 Οργανικά υλικά κατάλληλα για κομποστοποίηση	63
3.4.4 Οφέλη κομποστοποίησης.....	64
3.4.5 Οικιακή κομποστοποίηση	65
3.4.6 Πρόσθετα κομποστοποίησης.....	67
3.4.7 Το κόμποστ στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ MBR.....	77
4.1 Ιστορική αναδρομή	77
4.2 Αρχή λειτουργίας μεμβρανών	79
4.3 Κατηγορίες μεμβρανών	80
4.4 Υλικά κατασκευής μεμβρανών	82
4.5 Διεργασίες μεμβρανών.....	84
4.5.1 Αντίστροφη όσμωση	85
4.5.2 Υπερδιήθηση	86
4.6 Αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR)	87
4.7 Λειτουργικές παράμετροι μεμβρανών σε συστήματα	91
4.7.1 Ορισμοί - Λειτουργικές παράμετροι	91
4.8 Βιολογικές παράμετροι μεμβρανών που αφορούν στις βιολογικές διεργασίες	98

4.9 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR	99
4.9.1 Πλεονεκτήματα	99
4.9.2 Μειονεκτήματα	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΚΛΙΝΕΣ	105
5.1 Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου	105
5.2 Στήλες ιοντοεναλλαγής	107
5.2.1 Γενικά στοιχεία	107
5.2.2 Επίδραση ρυθμού ιοντοεναλλαγής	108
5.2.3 Επίδραση του σχήματος και του μεγέθους της κλίνης	108
5.2.4 Ποιοτική ανάλυση διεργασιών κλίνης	109
5.2.5 Χαρακτηριστικά καμπύλης εξόδου	109
5.2.5.1 Εξισώσεις Κινητικής	111
5.2.5.2 Σχέσεις Ισορροπίας	114
5.2.6 Υδραυλική σταθερών κλινών	114
5.2.7 Μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος κλίνης	115
ΜΕΡΟΣ Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ	117
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ	117
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ	117
7.1 Προετοιμασία υλικών	117
7.2 Πειράματα σε συστήματα διαλείποντος έργου (Batch Reactors)	118
7.2.1 Εύρεση αρχικής δόσης "κόμποστ" (g/l)	121
7.2.2 Επίδραση pH	121
7.2.3 Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης	122
7.2.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	122
7.2.5 Επίδραση της θερμοκρασίας	123
7.3 Συστήματα στήλων σταθερής ροής	124
7.4 Αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης	129
7.4.1 Πειραματική διάταξη	129
7.4.2 Χαρακτηριστικά Μεμβράνης Υπερδιήθησης	132
7.4.3 Γενική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας	134
7.4.4 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης	137
7.4.5 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης α) χωρίς "κόμποστ", β) με "κόμποστ" ..	139
7.4.6 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης, α) χωρίς "κόμποστ", β) με "κόμποστ" ..	139
7.4.7 Συνδυαστική τεχνολογία (two stage process) απομάκρυνσης μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος - επίδραση του pH	141
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	143
8.1 Ταυτοποίηση μέσου προσρόφησης	143
8.1.1 "Κόμποστ" με πριονίδι	143
8.1.2 "Κόμποστ" με Ψευδάργυρο	145
8.1.3 "Κόμποστ" με Χαλκό	147
8.2 Ταυτοποίηση ενεργού ιλύος και πρωτοβάθμιου λύματος	149
8.3 Πειράματα σε συστήματα διαλείποντος έργου (Batch Reactors)	151
8.3.1 Εύρεση αρχικής δόσης "κόμποστ" (g/l)	152
8.3.2 Επίδραση pH	164
8.3.3 Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης	173
8.3.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	181
8.3.5 Επίδραση της θερμοκρασίας	189
8.4 Συστήματα κλινών σταθερής ροής	197
8.5 Αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης	202
Εισαγωγή	202
8.5.1 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης	205
8.5.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης α) χωρίς "κόμποστ", β) με "κόμποστ"	209

8. 5. 3 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και Πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης, με ή χωρίς "κόμποστ"	222
8. 5. 4 Συνδυαστική τεχνολογία (two stage process) απομάκρυνσης μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος - επίδραση του pH.....	243
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	261
9.1 Συμπεράσματα συστημάτων διαλείποντος έργου	261
9. 1. 1 Εύρεση αρχικής δόσης "κόμποστ" (g/l)	261
9. 1. 2. Επίδραση pH.....	262
9. 1. 3. Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης	262
9. 1. 4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	263
9. 1. 5. Επίδραση της θερμοκρασίας.....	264
9. 1. 6. Αξιολόγηση της μεθόδου	265
9.2 Συμπεράσματα συστημάτων στηλών σταθερής ροής	265
9.3 Συμπεράσματα αντιδραστήρων μεμβρανών υπερδιήθησης	265
9. 3. 1. Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης.....	265
9. 3. 2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και Πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης α)χωρίς "κόμποστ", β)με "κόμποστ"	266
9. 3. 3. Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και Α' Βάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης, με ή χωρίς "κόμποστ"	271
9. 3. 4 Συνδυαστική τεχνολογία (two stage process) απομάκρυνσης μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος - επίδραση του pH.....	276
9. 3. 5. Αξιολόγηση της μεθόδου	276
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	279
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	287

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας Ε.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών απομάκρυνσης.....	24
Πίνακας 1.1: Σημαντικά έργα επαναχρησιμοποίησης Η ₂ Ο στην Ελλάδα.....	30
Πίνακας 1.2: Οι σημαντικότερες διατάξεις για τα υγρά απόβλητα στην Ελλάδα.....	32
Πίνακας 2.1: Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων μετάλλων (MCL: Maximum Concentration Limits) στο νερό (Πηγή: EPA).	40
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά Χαλκού.	46
Πίνακας 2.3: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής χαλκού.	48
Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά ψευδαργύρου.....	50
Πίνακας 2.5: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής ψευδαργύρου.....	53
Πίνακας 2.6: Προτεινόμενα ανώτατα όρια πρόσληψης ψευδαργύρου (Πήγη: WHO/FAO/ΙΑΕΑ, FNB/IOM).....	54
Πίνακας 3.1: Επίδραση της ποσότητας κομποστ στην του χαλκού.....	73
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά μεμβρανών των διαφόρων διεργασιών.....	81
Πίνακας 4.2: Κατάλογος των συχνότερα εφαρμοζόμενων υλικών κατασκευής μεμβρανών .	84
Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά μεμβρανών των διαφόρων διεργασιών.	86
Πίνακας 4.4: Διεργασίες μεμβρανών και εφαρμογή για την κατεργασία υγρών αποβλήτων	87
Πίνακας 4.5: Σύγκριση εξωτερικών και εμβυθιζόμενων συστημάτων MBR.	90
Πίνακας 4.6: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR σε σχέση με τα κλασικά συστήματα επεξεργασίας ενεργού ιλύος.	104
Πίνακας 4.7: Σύγκριση της απόδοσης των συστημάτων Ε.Ι. με αυτή των UF-MBR.....	104
Πίνακας 7.1: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors).....	119
Πίνακας 7.2: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης (MBR).	131
Πίνακας 7.3: Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης.	133
Πίνακας 8.1: Στοιχειακή Ανάλυση "κόμποστ" με πριονίδι.....	144
Πίνακας 8.2 : Στοιχειακή Ανάλυση "κόμποστ" με ψευδάργυρο.	146
Πίνακας 8.3: Στοιχειακή Ανάλυση "κόμποστ" με χαλκό.	148
Πίνακας 8.4: Οργανικός άνθρακας "κόμποστ".....	149
Πίνακας 8.5: Σύσταση πρωτοβάθμιου λύματος.....	149
Πίνακας 8.6: Χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος.	150
Πίνακας 8.7: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors).....	152
Πίνακας 8.8 : Χημική σύνθεση ορυκτών (%w/w).	153
Πίνακας 8.9: Συγκριτικά στοιχεία χαλκού για "κόμποστ" απλό και "κόμποστ" με βερμικουλίτη για τη συγκέντρωση 20 g/l.	157
Πίνακας 8.10: Συγκριτικά στοιχεία ψευδαργύρου για "κόμποστ" απλό και "κόμποστ" με ορυκτό (βερμικουλίτη ή ζεόλιθο) για συγκέντρωση 20 (g/L).....	159
Πίνακας 8.11: Συγκριτικά αποτελέσματα για το χαλκό και τον ψευδάργυρο για κάθε είδος "κόμποστ" και κάθε συγκέντρωσή του στο διάλυμα του μετάλλου.	162
Πίνακας 8.12: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης για το χαλκό σε pH 2,3,4,5,6.	166
Πίνακας 8.13: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης για τον ψευδάργυρο σε pH 2,3,4,5,6.....	171
Πίνακας 8.14: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης (t=360min) για το χαλκό για κάθε ταχύτητα ανάδευσης.....	175
Πίνακας 8.15: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης (t=1980min) για τον ψευδάργυρο για κάθε ταχύτητα ανάδευσης.	179
Πίνακας 8.16: Αποτελέσματα για μέγιστες τιμές για τον ψευδάργυρο για κάθε αρχική	183
Πίνακας 8.17: Αποτελέσματα για μέγιστες τιμές για το χαλκό για κάθε αρχική συγκέντρωση.	186
Πίνακας 8.18: Αποτελέσματα για μέγιστες-ελάχιστες τιμές του ψευδαργύρου για κάθε συγκέντρωση μετάλλου σε T=60°C.	191
Πίνακας 8.19: Αποτελέσματα για μέγιστες-ελάχιστες τιμές του χαλκού για κάθε συγκέντρωση μετάλλου σε T=60°C.	195

Πίνακας 8.20: Αποτελέσματα για τιμές μέσω των όρων της % απομάκρυνσης και της συγκέντρωσης που παραμένει, για χαλκό και ψευδάργυρο, από τη 1 ώρα και μετά, και σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, όπως και η τελευταία μέτρησή τους.	200
Πίνακας 8.21: Όρια US EPA για επαναχρησιμοποίηση Cu και Zn για άρδευση ή για απόρριψη αποβλήτων σε υπονόμους.	203
Πίνακας 8.22: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης (UF-MBR).	204
Πίνακας 8.23: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο.	206
Πίνακας 8.24: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό.	207
Πίνακας 8.25: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε πρωτοβάθμιο λύμα.	216
Πίνακας 8.26: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε βιομάζα.	216
Πίνακας 8.27: Πίνακας τελικών αποτελεσμάτων για το χαλκό σε πρωτοβάθμιο λύμα.	219
Πίνακας 8.28: Πίνακας τελικών αποτελεσμάτων για το χαλκό σε ενεργό ιλύ.	220
Πίνακας 8.29: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) στα 60 min διήθησης.	229
Πίνακας 8.30: Πίνακας % απομάκρυνσης για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.	230
Πίνακας 8.31: Πίνακας συγκέντρωσης που παραμένει για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.	232
Πίνακας 8.32: Πίνακας προσροφητικής ικανότητας για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.	232
Πίνακας 8.33: Πίνακας max-min αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l).	238
Πίνακας 8.34: Πίνακας συγκέντρωσης που παραμένει για τον ψευδάργυρο σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.	242
Πίνακας 8.35: Πίνακας προσροφητικής ικανότητας για τον ψευδάργυρο σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.	242
Πίνακας 8.36: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό σε βιομάζα για διαφορετικά pH.	246
Πίνακας 8.37: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό με pH 6 σε ενεργό ιλύ.	248
Πίνακας 8.38: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό με pH 6 σε πρωτοβάθμιο λύμα.	250
Πίνακας 8.39: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε πρωτοβάθμιο λύμα για διαφορετικά pH.	252
Πίνακας 8.40: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο με pH 6 σε πρωτοβάθμιο λύμα.	254
Πίνακας 8.41: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο με pH 6 σε βιομάζα.	255
Πίνακας 8.42: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε βιομάζα για διαφορετικά pH.	258
Πίνακας 9.1: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης 320 mg/l για το χαλκό και Ψευδάργυρος.	268

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Τμήμα Περιοδικού πίνακα των στοιχείων που δείχνει τα σκληρά (Α-τύπου) μεταλλικά κατιόντα και τα μαλακά (Β-τύπου) μεταλλικά κατιόντα.	42
Εικόνα 3.1: Κύκλος κομποστοποίησης.	65
Εικόνα 4.1 : Μεμβράνες κατασκευασμένες από πολυμερή υλικά έτοιμες για εγκατάσταση. .	83
Εικόνα 4.2: Μεμβράνες κατασκευασμένες από πολυμερή υλικά (αριστερά) και μέταλλο (δεξιά).	83
Εικόνα 4.3: Γενική αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβράνης	88
Εικόνα 4.4: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικού συστήματος MBR (<i>Van der Roest, 2002</i>). ...	89
Εικόνα 4.5: Σχηματική απεικόνιση εσωτερικά εμβυθιζόμενου	89
Εικόνα 4.6: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (<i>Van der Roest, 2002</i>).	90
Εικόνα 4.7: Το cake layer αποτελείται από μικρόβια και διάφορα στερεά.	96
Εικόνα 5.1: Αντιδραστήρας Σταθερής Κλίνης.	107
Εικόνα 7.1.: Φασματοσκόπιο Ατομικής Απορρόφησης.	120
Εικόνα 7.2.: Διάφορες Συσκευές και Όργανα Μέτρησης.	120
Εικόνα 7.3.: Πειραματική διάταξη στηλών σταθερής ροής με πληρωτικό υλικό “κόμποστ” με πριονίδι.	127
Εικόνα 7.4.: Σταδιακό ‘καθάρισμα’ του λύματος μέσω της στήλης.	128
Εικόνα 7.5: Εργαστηριακή Φωτογραφία της Πειραματικής Διάταξης.	129
Εικόνα 7.6:Αναδευτήρας τύπου Heidolph R2R 2041 κατά την ανάδευση του λύματος.	130
Εικόνα 7.7: Ροή φυσαλίδων αέρα μέσα στον κυλινδρικό αντιδραστήρα του συστήματος MBR.	135
Εικόνα 8.1 : Φωτογραφία SEM “κόμποστ” με πριονίδι.	143
Εικόνα 8.2 : Στοιχειακή Ανάλυση EDAX “κόμποστ” με πριονίδι.	144
Εικόνα 8.3: Φωτογραφία SEM “κόμποστ” με ψευδάργυρο.	145
Εικόνα 8.4: Στοιχειακή Ανάλυση EDAX “κόμποστ” με ψευδάργυρο.	145
Εικόνα 8.5 : Φωτογραφία SEM “κόμποστ” με χαλκό.	147
Εικόνα 8.6: Στοιχειακή Ανάλυση EDAX “κόμποστ” με χαλκό.	147

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.1: Ιεράρχηση πολιτικών διαχείρισης των ΑΣΑ στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	55
Σχήμα 3.2: Μέση τιμή σύνθεσης των Ελληνικών απορριμμάτων. (Πηγή: ΕΔΠΠ 1997-2001)	58
Σχήμα 3.3: Τεχνικές διαχείρισης Σ.Α.	59
Σχήμα 3.4: Ισοζύγιο της διεργασίας της κομποστοποίησης.....	61
Σχήμα 3.5: Κάδος οικιακής κομποστοποίησης.	67
Σχήμα 4.1: Αριθμός εγκαταστάσεων συστημάτων MBR Lesjean and Huisjes, 2007.....	79
Σχήμα 4.2: Αρχή λειτουργίας μεμβράνης.	80
Σχήμα 4.3: Υπερδιήθηση.	86
Σχήμα 4.4: Ισοζύγιο μάζας στη μεμβράνη	93
Σχήμα 4.5: Μεταβολή της ροής του διηθήματος συναρτήσει της διαμεμβρανικής πίεσης (Noble & Stern, 1995).....	97
Σχήμα 5.1: Καμπύλη εξόδου κλίνης.	109
Σχήμα 5.2: Περιοχές διάχυσης.....	113
Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ροής της διεργασίας ιοντοεναλλαγής.	126
Σχήμα 7.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης.	131
Σχήμα 7.3: Λεπτομερής απεικόνιση της μονάδας μεμβρανών	132

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1: Κατά κεφαλή παραγωγή απορριμμάτων στην Ε.Ε.....	56
Διάγραμμα 3.2: Διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων σε επιλεγμένες χώρες της ΕΕ το έτος 2002.....	57
Διάγραμμα 3.3: Η επίδραση του χρόνου επαφής στην % απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.	69
Διάγραμμα 3.4: Η επίδραση του pH στην % απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.	70
Διάγραμμα 3.5: Η επίδραση του χρόνου επαφής στην % απομάκρυνση Ni(II).	71
Διάγραμμα 3.6: Η επίδραση του pH στην % απομάκρυνση Ni(II).	71
Διάγραμμα 3.7: Η επίδραση της αρχική συγκέντρωσης στην % απομάκρυνση Ni(II).	71
Διάγραμμα 3.8: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων Cu, Zn, Ni, Cr, με το χρόνο.	74
Διάγραμμα 3.9: Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του χαλκού.....	75
Διάγραμμα 3.10: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του χαλκού.....	75
Διάγραμμα 3.11: Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απομάκρυνση του χαλκού. ...	75
Διάγραμμα 3.12.: Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απομάκρυνση του χαλκού... ..	76
Διάγραμμα 8.1.: Συγκέντρωση του χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις "κόμποστ" με πριονίδι.	153
Διάγραμμα 8.2: Συγκέντρωση του χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις "κόμποστ" με βερμικουλίτη.	154
Διάγραμμα 8.3 : Ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων από ένα γραμμάριο "κόμποστ" με πριονίδι για διαφορετικές δόσεις του στο διάλυμα.	155
Διάγραμμα 8.4 : Ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων από ένα γραμμάριο "κόμποστ" με βερμικουλίτη για διαφορετικές δόσεις του στο διάλυμα.	155
Διάγραμμα 8.5 : Ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων ανά gr "κόμποστ" για αρχική δόση 20g/l συγκριτικά "κόμποστ" σκέτο-"κόμποστ" με βερμικουλίτη.	156
Διάγραμμα 8.6: Συσχέτιση της συγκέντρωσης Zn που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετική δόση "κόμποστ" με πριονίδι.	157
Διάγραμμα 8.7: Συσχέτιση της συγκέντρωσης Zn που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετική δόση "κόμποστ" με ζεόλιθο.	158
Διάγραμμα 8.8: Συσχέτιση της συγκέντρωσης Zn που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετική δόση "κόμποστ" με βερμικουλίτη.	158
Διάγραμμα 8.9 : Σύγκριση συγκεντρώσεων μετάλλου Zn που απομακρύνονται για δόση "κόμποστ" 20gr/l και για κάθε τύπο "κόμποστ".	159
Διάγραμμα 8.10: Προσοφνητική ικανότητα "κόμποστ" με πριονίδι για τον ψευδάργυρο με το χρόνο.	160
Διάγραμμα 8.11: Προσοφνητική ικανότητα "κόμποστ" με ζεόλιθο για τον ψευδάργυρο, με το χρόνο.	160
Διάγραμμα 8.12: Προσοφνητική ικανότητα "κόμποστ" με βερμικουλίτη για τον ψευδάργυρο, με το χρόνο.	161
Διάγραμμα 8.13: Συσχέτιση των mg μετάλλου Zn που απορροφώνται σε κάθε ένα γραμμάριο προσροφητικού μέσου (q mg/g) για "κόμποστ" με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο το χρόνο.	161
Διάγραμμα 8.14: Συσχέτιση της % max απομάκρυνσης των Zn και Cu για "κόμποστ" με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο για κάθε συγκέντρωσή τους.	163
Διάγραμμα 8.15: Συσχέτιση της max προσροφητικής ικανότητας των Zn και Cu για "κόμποστ" με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο για κάθε συγκέντρωσή τους.	163
Διάγραμμα 8.16: Συσχέτιση της min συγκέντρωσης που παραμένει στο διάλυμα των Zn και Cu για "κόμποστ" με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο για κάθε συγκέντρωσή τους.	164
Διάγραμμα 8.17: Απομάκρυνση συγκέντρωσης χαλκού με το χρόνο για διαφορετικά pH.	165
Διάγραμμα 8.18: Συσχέτιση των mg μετάλλου χαλκού που απορροφώνται σε κάθε ένα gr προσροφητικού μέσου (q mg/g), με το χρόνο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).	165
Διάγραμμα 8.19: % Απομάκρυνση χαλκού με το χρόνο για διαφορετικά pH.	165
Διάγραμμα 8.20: Αποτύπωση της μέγιστης % απομάκρυνσης του χαλκού με το χρόνο άλλα και της απομάκρυνσης για t=3300min(τελευταία μέτρηση) για τις διαφορετικές τιμές pH.	166
Διάγραμμα 8.21: Αποτύπωση της μέγιστης προσρόφησης (q mg/g) αλλά και της απορρόφησης για t=3300min, των mg του χαλκού ανά γραμμάριο "κόμποστ", για τις	167

Διάγραμμα 8.22: Αποτύπωση της min Συγκέντρωσης που παραμένει αλλά και για t=3300min συγκέντρωσης χαλκού που παραμένει, για τις διαφορετικές τιμές pH.....	167
Διάγραμμα 8.23: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο για διαφορετικά pH.....	168
Διάγραμμα 8.24 : Συγκέντρωση ψευδαργύρου που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).....	168
Διάγραμμα 8.25: Συσχέτιση των mg μετάλλου ψευδαργύρου που απορροφούνται σε κάθε ένα gr προσροφητικού μέσου (q mg/g), με το χρόνο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).	169
Διάγραμμα 8.26: Αποτύπωση της μέγιστης %απομάκρυνσης αλλά και της % απομάκρυνσης για t=2880min, ψευδαργύρου, για τις διαφορετικές τιμές pH.	169
Διάγραμμα 8.27: Αποτύπωση της μέγιστης προσρόφησης ανά g αλλά κ της απορρόφησης για t=2880min, ψευδαργύρου, για τις διαφορετικές τιμές pH.	170
Διάγραμμα 8.28: Αποτύπωση της min Συγκέντρωσης που παραμένει αλλά και για t=2880min συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει, για τις διαφορετικές τιμές pH....	170
Διάγραμμα 8.29: % μέγιστη απομάκρυνση ψευδαργύρου και χαλκού για διαφορετικά pH. 171	171
Διάγραμμα 8.30: Συσχέτιση των mg μετάλλου ψευδαργύρου που απορροφώνται σε κάθε ένα γραμμαρίου προσροφητικού μέσου (q mg/g), για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).	172
Διάγραμμα 8.31: Συσχέτιση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει στο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).....	172
Διάγραμμα 8.32: % Απομάκρυνση του χαλκού με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.	174
Διάγραμμα 8.33: Συγκέντρωση (mg/l) του χαλκού που παραμένει στο διάλυμα, με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.....	174
Διάγραμμα 8.34: Συγκέντρωση (mg/l) χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης	174
Διάγραμμα 8.35 : Προσοφητική ικανότητα του χαλκού με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης	175
Διάγραμμα 8.36: Μέγιστη %απομάκρυνση του χαλκού για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο t=1960min.....	176
Διάγραμμα 8.37: Μέγιστη προσροφητική ικανότητα του χαλκού για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο t=1960min.....	176
Διάγραμμα 8.38: Min συγκέντρωση χαλκού που παραμένει για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο t=1960min.....	177
Διάγραμμα 8.39: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που ανιχνεύεται στο διάλυμα με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm).	177
Διάγραμμα 8.40: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm).....	178
Διάγραμμα 8.41: Συγκέντρωση (mg/l) Ψευδαργύρου που απομακρύνεται από το διάλυμα με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm)..	178
Διάγραμμα 8.42: Προσοφητική ικανότητα ψευδαργύρου με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm).	179
Διάγραμμα 8.43: Συσχέτιση μέγιστου ποσοστού% απομάκρυνσης ψευδαργύρου για διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης με το αντίστοιχο για χρόνο t=1980min.....	180
Διάγραμμα 8.44: Συσχέτιση μέγιστου ποσού απορρόφησης mg ψευδαργύρου ανά γραμμάριο "κόμποστ" με την ταχύτητα ανάδευσης και για χρόνο t=1980min. (q mg/g). ..	180
Διάγραμμα 8.45: Min συγκέντρωση ψευδαργύρου που παραμένει για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο t=1980min.....	181
Διάγραμμα 8.46: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο διάλυμα (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.	182
Διάγραμμα 8.47: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που παραμένει στο διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.	182
Διάγραμμα 8.48: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που απομακρύνεται από το διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.	183
Διάγραμμα 8.49: Μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ψευδαργύρου για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.....	184

Διάγραμμα 8.50: Μεγίστη %απομάκρυνση του ψευδαργύρου για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	184
Διάγραμμα 8.51 : % Απομάκρυνση χαλκού με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο διάλυμα (100-200-320-400-500-600-700ppm)	185
Διάγραμμα 8.52 : Συγκέντρωση χαλκού που παραμένει στο διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.	185
Διάγραμμα 8.53: Συγκέντρωση χαλκού που απομακρύνεται από το διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου (100-200-320-400-500-600-700 ppm) με το χρόνο.	186
Διάγραμμα 8.54: Ποσότητα μετάλλου χαλκού που απορροφάται ανά ένα γραμμάριο κόμποστ με το χρόνο, για διαφορετική αρχική συγκέντρωση.....	186
Διάγραμμα 8.55: Συσχέτιση μέγιστου ποσού απορρόφησης mg χαλκού ανά γραμμάριο κόμποστ, για αρχική συγκέντρωση. (q_{max} mg/g).	187
Διάγραμμα 8.56 : Συσχέτιση μέγιστου ποσοστού% απομάκρυνσης χαλκού για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	187
Διάγραμμα 8.57 : Σύγκριση μέγιστου ποσοστού% απομάκρυνσης χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	188
Διάγραμμα 8.58 : Σύγκριση μέγιστης ικανότητας προσρόφησης χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	188
Διάγραμμα 8.59 : Σύγκριση ελάχιστης συγκέντρωσης χαλκού και ψευδαργύρου που παραμένει στο διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	189
Διάγραμμα 8.60: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο, για $T=60^{\circ}C$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.	190
Διάγραμμα 8.61 : Ποσότητα (mg/l) ψευδαργύρου που παραμένει με το χρόνο, για $T=60^{\circ}C$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.	190
Διάγραμμα 8.62: Συσχέτιση του ποσού σε mg μετάλλου Zn που απορροφάται ανά γραμμάριο "κόμποστ", σε θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ με το χρόνο, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις "κόμποστ". (q mg/g).	191
Διάγραμμα 8.63: Μέγιστη προσροφητική ικανότητα "κόμποστ" για $T=60^{\circ}C$ για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου.	192
Διάγραμμα 8.64: Μέγιστη %απομάκρυνση ψευδαργύρου με "κόμποστ" για $T=60^{\circ}C$ για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	192
Διάγραμμα 8.65 : % Ποσοστό Cu που απομακρύνεται με το χρόνο, για $T=60^{\circ}C$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.....	193
Διάγραμμα 8.66: Ποσό (mg/l) Cu που παραμένει με το χρόνο, για $T=60^{\circ}C$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.	193
Διάγραμμα 8.67: Συγκέντρωση (mg/l) χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο, για $T=60^{\circ}C$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.	194
Διάγραμμα 8.68: Συσχέτιση του ποσού σε mg μετάλλου χαλκού που απορροφάται ανά γραμμάριο "κόμποστ", σε θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ με το χρόνο, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις "κόμποστ".	194
Διάγραμμα 8.69 : Μέγιστες τιμές της προσροφητικής ικανότητας του "κόμποστ" στη θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ για κάθε συγκέντρωση.	195
Διάγραμμα 8.70: Μέγιστες τιμές για την %απομάκρυνση χαλκού με "κόμποστ" στη θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ για κάθε συγκέντρωση.	196
Διάγραμμα 8.71: Σύγκριση της % απομάκρυνσης των Cu και Zn στη θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ για κάθε συγκέντρωση.	196
Διάγραμμα 8.72: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του "κόμποστ" στη θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ για κάθε συγκέντρωση των Cu και Zn.	197
Διάγραμμα 8.73: Σύγκριση της συγκέντρωσης των Cu και Zn που παραμένει στο διάλυμα στη θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ για κάθε συγκέντρωση.....	197
Διάγραμμα 8.74: Συσχέτιση της συγκέντρωσης (mg/l) του χαλκού που απομακρύνεται από τη στήλη με το χρόνο.....	198
Διάγραμμα 8.75: Συσχέτιση της συγκέντρωσης (mg/l) του χαλκού που παραμένει στη στήλη με το χρόνο.	199
Διάγραμμα 8.76: Συσχέτιση % απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από τη στήλη με το χρόνο.	199
Διάγραμμα 8.77 : Συσχέτιση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (mg/l) που απομακρύνεται από τη στήλη με το χρόνο	200

Διάγραμμα 8.78: Συσχέτιση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (mg/l) που παραμένει από τη στήλη με το χρόνο.....	200
Διάγραμμα 8.79: Σύγκριση Μ.Ο. συγκέντρωσης Cu και Zn που παραμένει στη στήλη από τη 1 ώρα και μετά, και σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, όπως και η τελευταία μέτρησή τους.	201
Διάγραμμα 8.80 : Σύγκριση % απομάκρυνσης Cu και Zn από τη 1 ώρα και μετά, και σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, όπως και η τελευταία μέτρησή τους.	202
Διάγραμμα 8.81: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου από υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.	206
Διάγραμμα 8.82 : % Απομάκρυνση του χαλκού από υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.	207
Διάγραμμα 8.83: Σύγκριση % απομάκρυνσης του ψευδαργύρου και χαλκού από υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.....	208
Διάγραμμα 8.84: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου και χαλκού που παραμένει σε υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.	208
Διάγραμμα 8.85: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης ψευδαργύρου και χαλκού σε υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.....	209
Διάγραμμα 8.86 : % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις για το α' λύμα.....	212
Διάγραμμα 8.87: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στη βιομάζα.....	212
Διάγραμμα 8.88: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις για το α' λύμα μετά τη διήθηση και μετά την ανάδευση.	213
Διάγραμμα 8.89: Μεταβολή του ποσού «απορρόφησης» mg ψευδαργύρου από τα γραμμάρια του "κόμποστ" για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο α' λύμα.	213
Διάγραμμα 8.90: Προσοφνητική ικανότητα "κόμποστ" κ βιομάζας για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά την ανάδευση και μετά τη διήθηση.....	214
Διάγραμμα 8.91: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα μετά την ανάδευση και μετά τη διήθηση.	214
Διάγραμμα 8.92 : Σύγκριση προσοφνητικής ικανότητας "κόμποστ" σε περιβάλλον λάσπης και α' λύματος για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μετά την ανάδευση του μίγματος.	215
Διάγραμμα 8.93: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα ή α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ".	217
Διάγραμμα 8.94: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα ή α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ".	218
Διάγραμμα 8.95: Μεταβολή του ποσού «απορρόφησης» mg ψευδαργύρου από τα gr της βιομάζας ή του α' λύματος για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο λύμα. Σύγκριση της ίδιας ικανότητας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου με προσθήκη "κόμποστ" (q mg/g) στα δύο λύματα.	218
Διάγραμμα 8.96: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που παραμένει μετά τη διήθηση για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	219
Διάγραμμα 8.97: % Απομάκρυνση του χαλκού για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα ή α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ".	221
Διάγραμμα 8.98: Μεταβολή του ποσού «απορρόφησης» mg χαλκού από τα gr της βιομάζας ή του α' λύματος για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο λύμα. Σύγκριση της ίδιας ικανότητας απομάκρυνσης του χαλκού με προσθήκη "κόμποστ" (q mg/g) στα δύο λύματα.	221
Διάγραμμα 8.99: Συγκέντρωση χαλκού που παραμένει μετά τη διήθηση για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.	222
Διάγραμμα 8.100: % Απομάκρυνση Cu από βιομάζα με ή χωρίς "κόμποστ" με το χρόνο (κινητικές).....	223
Διάγραμμα 8.101: Προσοφνητική ικανότητα του "κόμποστ" και της βιομάζας στην απομάκρυνση Cu με το χρόνο.....	223
Διάγραμμα 8.102: Συγκέντρωσης Cu που παραμένει σε διάλυμα βιομάζας με ή χωρίς "κόμποστ" με το χρόνο.	224

Διάγραμμα 8.103: % Απομάκρυνση Cu από βιομάζα με ή χωρίς "κόμποστ" κατά τη διήθηση από UF.	224
Διάγραμμα 8.104: %Απομάκρυνση Cu από Α' Λύμα με ή χωρίς "κόμποστ" με το χρόνο.	225
Διάγραμμα 8.105: % Απομάκρυνση Cu από Α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ" κατά τη διήθηση από MBR UF.	225
Διάγραμμα 8.106: Συγκέντρωση Cu που παραμένει σε διάλυμα α' λύματος με ή χωρίς "κόμποστ" με το χρόνο.	226
Διάγραμμα 8.107: Συγκέντρωση Cu που απομακρύνεται από α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ" με το χρόνο.	226
Διάγραμμα 8.108: Σύγκριση % απομάκρυνσης Cu σε περιβάλλον α' λύματος ή βιομάζας με ή χωρίς "κόμποστ".....	227
Διάγραμμα 8.109: Σύγκριση % απομάκρυνσης Cu σε περιβάλλον α' λύματος ή βιομάζας με ή χωρίς "κόμποστ".....	228
Διάγραμμα 8.110: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας "κόμποστ" σε α' λύμα και βιομάζα για τον χαλκό με το χρόνο.	228
Διάγραμμα 8.111: Σύγκριση τελικών απομακρύνσεων, στα 60 min διήθησης χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".....	229
Διάγραμμα 8.112: Σύγκριση της συγκέντρωσης που παραμένει, στα 60 min διήθησης χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".	230
Διάγραμμα 8.113: Σύγκριση % απομάκρυνσης κατά τη διήθηση χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".	230
Διάγραμμα 8.114: Σύγκριση της συγκέντρωσης που παραμένει κατά τη διήθηση χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".....	231
Διάγραμμα 8.115: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας κατά τη διήθηση χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".....	232
Διάγραμμα 8.116: % Απομάκρυνση Zn από βιομάζα σκέτη με ή χωρίς "κόμποστ" με το χρόνο.	233
Διάγραμμα 8.117: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας (mg/g) "κόμποστ" σε α' λύμα και βιομάζα για τον ψευδάργυρο με το χρόνο.	233
Διάγραμμα 8.118: Συγκέντρωση (mg/l) ψευδαργύρου που παραμένει σε διάλυμα βιομάζας με ή χωρίς "κόμποστ" με το χρόνο.....	234
Διάγραμμα 8.119: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου από βιομάζα με ή χωρίς "κόμποστ" κατά τη διήθηση από MBR UF.	234
Διάγραμμα 8.120: Προσροφητική ικανότητα βιομάζας και "κόμποστ" για τον ψευδάργυρο κατά τη διήθηση από MBR UF.	235
Διάγραμμα 8.121: % Απομάκρυνση Zn από Α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ", με το χρόνο.	235
Διάγραμμα 8.122: Συγκέντρωση Zn που απομακρύνεται από Α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ", με το χρόνο.	236
Διάγραμμα 8.123: Συγκέντρωση Zn που παραμένει σε Α' λύμα με ή χωρίς "κόμποστ", με το χρόνο.	236
Διάγραμμα 8.124: Προσροφητική ικανότητα Zn του "κόμποστ" σε περιβάλλον α' λύματος κατά την ανάδευση με το χρόνο και για τους χρόνους διήθησης(MBR).	237
Διάγραμμα 8.125: % Απομάκρυνση Zn από Α' λύμα σκέτο αλλά και με "κόμποστ" για τους χρόνους της διήθησης μετά την ανάδευση.....	237
Διάγραμμα 8.126: Σύγκριση τελικών απομακρύνσεων, στα 60 min διήθησης ψευδαργύρου, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".	238
Διάγραμμα 8.127 : Σύγκριση της max προσροφητικής ικανότητας ψευδαργύρου, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".	239
Διάγραμμα 8.128: Σύγκριση της συγκέντρωσης που παραμένει, στα 60 min διήθησης ψευδαργύρου, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς "κόμποστ".	239
Διάγραμμα 8.129: Όλα τα είδη λυμάτων για την % απομάκρυνση Zn με το χρόνο με ή χωρίς "κόμποστ".	240
Διάγραμμα 8.130: Σύγκριση α - ικανότητας απορρόφησης mg Zn σε 1g "κόμποστ" για διαφορετικό λύμα.	240
Διάγραμμα 8.131: Σύγκριση % απομάκρυνσης Zn για διαφορετικό λύμα κατά τη διήθηση.	241
Διάγραμμα 8.132: Σύγκριση συγκεντρώσεων που παραμένουν μετά τη διήθηση για διαφορετικό είδος λύματος.	241

Διάγραμμα 8.133: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας λάσπης και "κόμποστ" μετά τη διήθηση για διαφορετικό είδος λύματος.	242
Διάγραμμα 8.134: % Απομάκρυνση χαλκού σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε α' λύμα για διαφορετικά pH.	244
Διάγραμμα 8.135: Σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου για τη συγκέντρωση χαλκού που παραμένει σε α' λύμα, για διαφορετικά pH.	245
Διάγραμμα 8.136: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) χαλκού σε α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.	245
Διάγραμμα 8.137: % Απομάκρυνση χαλκού σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε βιομάζα για διαφορετικά pH.	247
Διάγραμμα 8.138: Σύγκριση συγκέντρωσης χαλκού που παραμένει, σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.	247
Διάγραμμα 8.139: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) χαλκού σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.	248
Διάγραμμα 8.140: Σύγκριση % απομάκρυνσης χαλκού σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	249
Διάγραμμα 8.141: Σύγκριση συγκέντρωσης χαλκού που παραμένει Q(mg/g) σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	249
Διάγραμμα 8.142: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) χαλκού σε βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	250
Διάγραμμα 8.143: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε α' λύμα για διαφορετικά pH.	251
Διάγραμμα 8.144: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει, σε α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.	251
Διάγραμμα 8.145: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου σε α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.	252
Διάγραμμα 8.146: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε βιομάζα για διαφορετικά pH.	253
Διάγραμμα 8.147: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει, σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.	253
Διάγραμμα 8.148: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.	254
Διάγραμμα 8.149: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	255
Διάγραμμα 8.150: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει (mg/l) σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	256
Διάγραμμα 8.151: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου σε βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	256
Διάγραμμα 8.152: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	257
Διάγραμμα 8.153: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου και χαλκού που παραμένει q(mg/g) σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	257
Διάγραμμα 8.154: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.	258
Διάγραμμα 9.1: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα συγκέντρωσης 320mg/l και pH=6.	269
Διάγραμμα 9.2: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.	269
Διάγραμμα 9.3: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε ή α' λύμα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.	270
Διάγραμμα 9.4: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.	270
Διάγραμμα 9.5: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.	271
Διάγραμμα 9.6: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.	271
Διάγραμμα 9.7: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα συγκέντρωσης 320mg/l και pH=6.	273

Διάγραμμα 9.8: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.....	273
Διάγραμμα 9.9: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.	274
Διάγραμμα 9.10: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα συγκέντρωσης 320mg/l και pH=6.	274
Διάγραμμα 9.11: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.	275
Διάγραμμα 9.12: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.....	275

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα επιτελεστεί μια προσπάθεια εύρεσης μιας τεχνολογίας κατάλληλης να απομακρύνει αποτελεσματικά τα βαρέα μέταλλα χαλκό, Cu(II) και ψευδάργυρο, Zn(II) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Αρχικά το ζήτημα μελετάται με χρήση των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου, όπου και εξετάζονται μια σειρά από βασικές παράμετρους στον σχεδιασμό και την υλοποίηση του ανωτέρου στόχου. Έτσι, προσδιορίζεται η καλύτερη τιμή για κάθε μια από αυτές και εξάγονται καθοριστικά συμπεράσματα τόσο για την παραπέρα πορεία των πειραματικών κύκλων όσο και για την αποδοτικότητα του συστήματος αυτού στον καθαρισμό των αποβλήτων.

Στη συνέχεια, εξετάζεται η αποτελεσματικότητα των κλινών σταθερής ροής με πληρωτικό υλικό “κόμποστ”, στην απομάκρυνση των υπό έρευνα μετάλλων με βάση τα αποτελέσματα της πρώτης ομάδας πειραμάτων.

Τέλος γίνεται χρήση αντιδραστήρων μεμβρανών υπερδιήθησης σε συνδυασμό με πραγματικά λύματα, της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης και της δεξαμενής αερισμού αντίστοιχα, και εξάγονται συγκριτικά συμπεράσματα για την απόδοση της κάθε μιας τεχνολογίας στην μείωση του ρυπαντικού φορτίου των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

ABSTRACT

As part of this work, an attempt of finding a suitable technology will be made, in order to effectively remove heavy metals Copper, Cu (II) and Zinc, Zn (II) from industrial Wastewater.

Initially, the issue is studied by using batch reactor technology where a number of parameters, necessary both in the design and implementation of this objective, are being examined. Thus, the best value is determined and key conclusions are exported for the future progress of experimental cycles and the efficiency of the method to purify the waste.

Afterwards, the effectiveness of fixed-bed reactors filled with compost is examined, in the removal of the above under investigation metals, based on the results of the first group of experiments.

Finally, ultrafiltration membrane reactor is used, combined with real effluent of primary sedimentation tank and aeration tank, respectively. Comparative conclusions are exported on the performance of each technology to reduce the pollution load of industrial Wastewater.

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάγκη της μείωσης αλλά και επαναχρησιμοποίησης των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων είναι πιο σημαντική από ποτέ. Τόσο η πρόσφατη μελέτη και ανάδειξη του προβλήματος της βιομηχανικής ζώνης των Οινοφύτων με τις ολέθριες συνέπειές του στο φυσικό περιβάλλον (ποταμός Ασωπός) και τις θανατηφόρες επιπτώσεις του στους κατοίκους και εργαζόμενους της περιοχής (εκτίναξη του δείκτη καρκινογένεσης), όσο και οι παγκόσμιες αλλά και ευρωπαϊκές οδηγίες ελάττωσης των ορίων συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στις εξόδους των βιομηχανιών, θέτουν αφενός το ζήτημα της ανακύκλωσης με σκοπό την εξυγίανση των τοξικών λυμάτων πριν αυτά απορριφθούν, και αφετέρου εισάγουν τη λογική της αντιμετώπισης των υγρών αποβλήτων όχι ως ρυπογόνων στοιχείων αλλά ως πηγή καθαρού και πόσιμου νερού.

Με τον όρο τοξικότητα εννοούμε την εναπόθεση ρυπαντικού φορτίου στο περιβάλλον, είτε σε υγρή, είτε σε αέρια, είτε σε στερεή μορφή, συγκέντρωσης (στην προκειμένη περίπτωση μετάλλων) μεγαλύτερης από εκείνη που δύναται να διαχειριστεί ή να αποδομήσει στα πλαίσια της ομαλής λειτουργίας της βιολογικής αλυσίδας.

Με βάση τον προηγούμενο ορισμό, αν κανείς αναλογιστεί την πολυτιμότητα αλλά και σπανιότητα πλέον για αρκετές χώρες του κόσμου, ένεκα των κλιματικών αλλαγών, του φυσικού αγαθού που αποτελεί πηγή ζωής, του νερού, γίνεται περισσότερο κατανοητό το γιατί χρήζει άμεσης λύσης το ζήτημα της εύρεσης μιας καθαρής τεχνολογίας η οποία να μπορεί να εγγυάται τόσο τη διαφύλαξη της άριστης κατάστασης των φυσικών διαθεσίμων που δανείζεται ο άνθρωπος από τη φύση στη διάρκεια του κύκλου διαβίωσής του, όσο και την αποτελεσματικότερη αλλά και οικονομικότερη διαχείριση των «παραπροϊόντων» της βιομηχανικής δραστηριότητας με σκοπό την επανένταξή τους στην παραγωγική αλυσίδα.

Με γνώμονα τα παραπάνω και οδηγό την έννοια της αξιοβίωτης ολοκληρωμένης ανάπτυξης όπως αυτή διατυπώθηκε από τον ακαδημαϊκό Δ. Ρόκο (1963,1964,1975,1993,1998),

«Η ανάπτυξη είτε θα είναι ολοκληρωμένη, δηλαδή ταυτόχρονα οικονομική, κοινωνική, τεχνική/τεχνολογική, πολιτική και πολιτισμική, σε διαλεκτική αρμονία και με

σεβασμό στο συγκεκριμένο φυσικό και πολιτισμικό περιβάλλον, του οποίου μέρος είναι ο άνθρωπος ή δεν θα υπάρχει καθόλου.»

όπως και την έννοια της βιώσιμης ανάπτυξης, «ως της ανάπτυξης που ικανοποιεί τις ανάγκες του παρόντος, χωρίς να διακυβεύει την ικανότητα των επόμενων γενεών να ικανοποιούν τις δικές τους ανάγκες» (W.C.E.D. 1987), γίνεται μια προσπάθεια με αφορμή την παρούσα ερευνητική εργασία να προταθεί μια τεχνολογία κατάλληλη να συνδυάζει τις παραπάνω απαιτήσεις.

Έτσι, προτείνεται μια μέθοδος καθαρισμού των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων η οποία χρησιμοποιεί ως μέσω προσρόφησης των ρυπογόνων μετάλλων, το προϊόν της αποδόμησης του οργανικού κλάσματος των οικιακών απορριμμάτων, κοινό ως κόμποστ. Με αυτόν τον τρόπο επιδιώκεται η εξυγίανση του βιομηχανικού ρυπαντικού φορτίου μέσω ενός υλικού που συγκεντρώνει τα εξής πλεονεκτήματα:

α. Έχει προέλθει ήδη από μια διεργασία ανακύκλωσης οικιακών αποβλήτων στην πηγή, είναι το ίδιο ένα προϊόν απόρριψης δηλαδή και

β. Είναι πολύ φθηνό.

Η διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, έχει σαν στόχο να δημιουργήσει μια βιώσιμη και αποτελεσματική τεχνολογία η οποία να συνδυάζει τη μείωση των οικιακών απορριμμάτων και την επεξεργασία-αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων.

2. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο βασικός στόχος του παρόντος πονήματος, όπως διαφαίνεται από τα προγραφήντα, αποτελεί η εύρεση μιας νέας, εύκολα εφαρμόσιμης, οικονομικής και καθαρής τεχνολογίας για την απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού Cu^{+2} και ψευδαργύρου Zn^{+2} , από υγρά βιομηχανικά απόβλητα τα οποία προήλθαν τόσο από την υπερχείληση της δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, όσο και από τη δεξαμενή αερισμού ενός συστήματος βιολογικού καθαρισμού, με την εφαρμογή “κόμποστ”, το οποίο παράγεται από την επεξεργασία - ανακύκλωση οικιακών οργανικών απορριμμάτων, ως μέσου προσρόφησης των τοξικών αυτών μετάλλων.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, όπως η χημική κατακρήμνιση /πήξη, η τεχνολογία μεμβρανών, η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση (KurZnawan et al., 2006, Wang et al., 2003). Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1:

Στην τρέχουσα εργασία μελετώνται και διερευνώνται οι αποδόσεις τριών συγκριτικών τεχνολογιών:

1. Η τεχνολογία των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου.
2. Η τεχνολογία των στηλών σταθερής ροής.
3. Η τεχνολογία των αντιδραστήρων μεμβρανών υπερδιήθησης.

Πίνακας Ε.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χημική Κατακρήμνιση	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Απλότητα διεργασίας ▫ Όχι εκλεκτικότητα μετάλλων ▫ Χαμηλό κόστος κεφαλαίου 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Μεγάλη ποσότητα λάσπης που περιέχει το μέταλλο ▫ Κόστος διάθεσης της λάσπης ▫ Υψηλά κόστη συντήρησης
Ιοντοεναλλαγή	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Εκλεκτικότητα μετάλλων ▫ Περιορισμός στον καθορισμό pH ▫ Υψηλή αναγέννηση 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου ▫ Υψηλό κόστος συντήρησης
Συσσωμάτωση - Κροκίδωση	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Δυνατότητα αδρανοποίησης βακτηρίων ▫ Καλή καθαρισιμότητα ιλύος και χαρακτηριστικά αφυδάτωσης 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Κατανάλωση χημικών ουσιών ▫ Δημιουργία αυξημένου όγκου λάσπης
Επίπλευση	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Εκλεκτικότητα μετάλλων ▫ Μικροί χρόνοι κατακράτησης ▫ Απομάκρυνση μικρών σωματιδίων 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου ▫ Υψηλά λειτουργικά κόστη και συντήρησης
Μεμβράνες	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Δημιουργία μικρών ποσοτήτων στερεών αποβλήτων ▫ Χαμηλή κατανάλωση χημικών ουσιών ▫ Απαίτηση σε χώρο μικρής επιφάνειας ▫ Δυνατότητα εκλεκτικότητας μετάλλων 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου ▫ Υψηλά λειτουργικά κόστη και συντήρησης ▫ Έμφραξη μεμβράνης ▫ Περιορισμένοι ρυθμοί ροής
Ηλεκτροχημική Επεξεργασία	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Μέτρια εκλεκτικότητα μετάλλων ▫ Επεξεργασία εκροών >2000 mg/dm³ 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου για παραγωγή H₂
Προσρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία ρυπαντών ▫ Υψηλή ικανότητα ▫ Γρήγορες κινητικές ▫ Πιθανή εκλεκτικότητα εξαρτώμενη από το προσροφητικό 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Εξάρτηση απόδοσης από τον τύπο του ορυκτού ▫ Χημική τροποποίηση για βελτίωση προσροφητικής ικανότητας

ΜΕΡΟΣ Α΄

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Είναι πλέον αποδεδειγμένο πως ο φυσικός κύκλος του νερού έχει διαταραχθεί αισθητά από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το σύνολο σχεδόν του νερού στη φύση (97%) απαντάται ως αλμυρό ύδωρ, στη θάλασσα και στις αλμυρές λίμνες και μόνο το 1% της συνολικής ποσότητας ύδατος αποτελεί το γνωστό «γλυκό» νερό. Από αυτά γίνεται αντιληπτό ότι η άμεσα διαθέσιμη ποσότητα νερού προς χρήση είναι πεπερασμένη και περιορισμένη (Bouwer, 2000).

Επιπλέον, η υπέρμετρη ανάγκη για κατανάλωση νερού σε συνδυασμό με τη σημαντική αύξηση του πληθυσμού και την κατακόρυφη αύξηση των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, θέτουν ως επιτακτικό το ζήτημα της εξεύρεσης αποδοτικής-βέλτιστης λύσης η οποία να βοηθάει ταυτόχρονα στη διατήρηση των φυσικών πηγών και στον καθαρισμό αλλά και στην αξιοποίηση των λυμάτων.

Το σημαντικό πλεονέκτημα της εποχής μας είναι πως υπάρχει η απαραίτητη τεχνογνωσία και τεχνολογία για την πλήρη επεξεργασία σχεδόν κάθε μορφής υγρού αποβλήτου και μάλιστα εξελίσσονται συνεχώς. Όμως, το υψηλό κόστος αυτής της τεχνολογίας εμποδίζει την πλήρη και καθολική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με αποτέλεσμα το επίπεδο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων μιας χώρας, αλλά και κάθε μορφής αποβλήτων της γενικότερα, είναι ανάλογο με το επίπεδο οικονομικής ανάπτυξης της χώρας αυτής.

Καθώς οι περιβαλλοντικές πιέσεις αυξάνονται όσον αφορά τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων και παράλληλα, σε πολλές περιοχές σε όλο τον κόσμο φθίνουν τα διαθέσιμα αποθέματα νερού, η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων εμφανίζεται ως μια ελκυστική επιλογή για τη διατήρηση των διαθέσιμων υδατικών πόρων. Το σκεπτικό της επαναχρησιμοποίησης κατάλληλα επεξεργασμένων αστικών ή βιομηχανικών λυμάτων κάτω από το πρίσμα ενός ολοκληρωμένου και ορθολογικού σχεδιασμού που λαμβάνει υπόψη τους ενδεχόμενους κινδύνους και περιορισμούς, παρουσιάζει εγγενή οφέλη, που σχετίζονται με την εξοικονόμηση υδατικών πόρων, την προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και οικονομικά οφέλη.

Η αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων μπορεί να διακριθεί σε δύο βασικούς τύπους: την επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς και την επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης πόλεως. Ο κάθε τύπος μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους υποπεριπτώσεις όπως φαίνεται παρακάτω (Ανδρεαδάκης, 2007):

- Επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς
 - Αγροτική
 - Αστική
 - Βιομηχανική
 - Φόρτιση Υπόγειων Υδροφορέων (που δε χρησιμοποιούνται για ύδρευση)
 - Αποκατάσταση Φυσικού Περιβάλλοντος και Δημιουργία Χώρων Αναψυχής
- Επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης πόλεως
 - Έμμεση πόση (μέσω εμπλουτισμού υπόγειων υδροφορέων)
 - Άμεση πόση

1. 1. 1 Αγροτική χρήση

Σε παγκόσμιο επίπεδο, το ποσοστό του νερού που χρησιμοποιείται για γεωργικές εφαρμογές υπερβαίνει το 70% της συνολικής κατανάλωσης νερού. Στην Ελλάδα το ποσοστό αυτό ανέρχεται περίπου στο 86%. Σε περίπτωση που οι υδατικοί πόροι μιας περιοχής δεν επαρκούν για τις αγροτικές εφαρμογές, είναι δυνατό να εμπλουτιστούν με κατάλληλα επεξεργασμένα απόβλητα. Αυτό, εκτός από την προφανή εξοικονόμηση υδατικών πόρων, σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να έχει θετικές επιπτώσεις και στην αγροτική παραγωγή. Για παράδειγμα, σύμφωνα με πειραματική μελέτη καλλιέργειας μελιτζάνας στην Κύπρο, τα φυτά, που αρδεύτηκαν με επεξεργασμένα απόβλητα εμπλουτισμένα σε άζωτο, παρουσίασαν αυξημένη παραγωγικότητα σε σχέση με τα φυτά που αρδεύτηκαν με νερό εμπλουτισμένο με την ίδια ποσότητα αζώτου (Ανδρεαδάκης, 2007).

1. 1. 2 Αστική χρήση

Τα συστήματα αστικής επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων παρέχουν ανακτημένο νερό για οποιαδήποτε χρήση εκτός της πόσης σε αστικές περιοχές. Αν και οι ποσότητες ανακτημένων υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται σήμερα για αστική χρήση παγκοσμίως είναι πολύ περιορισμένες και προβλέπεται ότι θα παραμείνουν σε χαμηλά επίπεδα και στο προσεχές μέλλον, οι τεχνολογικές επιτεύξεις στον τομέα αυτό έχουν μεγάλο επιστημονικό και κοινωνικό ενδιαφέρον.

Μερικές από τις αστικές χρήσεις είναι το πότισμα δημόσιων πάρκων και κέντρων αναψυχής, αθλητικών γηπέδων, σχολικών αυλών, γηπέδων παιχνιδιού, νησίδων και κρασπέδων αυτοκινητοδρόμων, νεκροταφείων, κήπων που περιβάλλουν δημόσια κτίρια και εγκαταστάσεις, κήπων μονοκατοικιών και πολυκατοικιών, γενικό πλύσιμο και άλλες εργασίες συντήρησης, εμπορικές χρήσεις, όπως οι εγκαταστάσεις πλυσίματος οχημάτων, το πλύσιμο παραθύρων, το νερό ανάμιξης για εντομοκτόνα και υγρά λιπάσματα, πυροπροστασία κλπ.

Κατά τον σχεδιασμό των συστημάτων επαναχρησιμοποίησης ανακτημένων υγρών αποβλήτων για αστική χρήση, οι σημαντικότεροι παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι η αξιοπιστία εξυπηρέτησης και η προστασία της δημόσιας υγείας (Ανδρεαδάκης, 2007).

1. 1. 3 Βιομηχανική χρήση

Προβλέπεται πως η βιομηχανία θα αποτελέσει μελλοντικά σημαντικό χρήστη των ανακτημένων αστικών λυμάτων. Τα αστικά λύματα είναι κατάλληλα για πολλές βιομηχανίες που χρησιμοποιούν νερό το οποίο δεν χρειάζεται να έχει την ποιότητα του πόσιμου. Οι κύριες βιομηχανικές χρήσεις των αστικών λυμάτων είναι (Ανδρεαδάκης, 2007):

- Το νερό ψύξης
- Το νερό τροφοδοσίας λεβήτων
- Το νερό κατεργασίας ή βιομηχανικό νερό.

Η κυρίαρχη όμως χρήση, που παρουσιάζει την μεγαλύτερη ζήτηση, είναι το νερό ψύξης.

1. 1. 4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δε χρησιμοποιούνται για ύδρευση

Ο τεχνητός εμπλουτισμός υπογείων υδροφορέων με επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα μπορεί να έχει ως στόχο τη δημιουργία υδραυλικού φράγματος που θα παρεμποδίζει:

- τη διείσδυση και ανάμιξη του θαλάσσιου νερού με το γλυκό νερό παράκτιων υδροφορέων
- την αποθήκευση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για μελλοντική χρήση ή για εξισορρόπηση των διακυμάνσεων της ζήτησης π.χ. για άρδευση που είναι συνήθως εποχιακή
- την ανύψωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα, που μπορεί να φθίνει λόγω υπερεκμετάλλευσής του και επειδή η φυσική ανανέωση συμβαίνει με πολύ αργό ρυθμό
- τον έλεγχο πιθανών καθιζήσεων του εδάφους, καθώς και
- την περαιτέρω επεξεργασία των αστικών αποβλήτων ώστε να είναι δυνατή η μελλοντική χρησιμοποίησή τους.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της αποθήκευσης των αποβλήτων σε υπόγειους υδροφορείς είναι το μικρότερο κόστος σε σχέση με το κόστος επιφανειακών ταμιευτήρων, ενώ αποφεύγονται διάφορες δυσάρεστες συνέπειες των επιφανειακών εγκαταστάσεων, όπως η εξάτμιση, η ρύπανση, ο ευτροφισμός, οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού με τη δημιουργία δυσάρεστων οσμών και γεύσεων και την παραγωγή τοξικών ουσιών.

Μειονεκτήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σχετίζονται με:

- το υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας των απαιτούμενων γεωτρήσεων και της προχωρημένης επεξεργασίας, που συχνά μπορεί να είναι απαγορευτικό
- την πιθανή αύξηση του κινδύνου ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα, η μετέπειτα εξυγίανση του οποίου είναι μια δύσκολη, δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία
- τη συχνή δυσκολία διασφάλισης της μη χρήσης του υδροφορέα για σκοπούς ύδρευσης

- την ανεπάρκεια θεσμικών ρυθμίσεων και νόμων, που αφορούν τον εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων με αστικά υγρά απόβλητα (Ανδρεαδάκης, 2007).

1. 1. 5 Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής

Η χρήση ανακτημένων λυμάτων για αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής περιλαμβάνει ενέργειες, όπως:

- τη δημιουργία τεχνητών υδροβιότοπων ή την διατήρηση φυσικών
- τη δημιουργία χώρων αναψυχής
- την αύξηση της παροχής επιφανειακών ρευμάτων.

1. 1. 6 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης

Η εφαρμογή των έργων επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων για άμεση ή έμμεση (μέσω εμπλουτισμού υδροφορέων) ύδρευση είναι πολύ περιορισμένη και συμβαίνει μόνο σε κάποιες κοινότητες, όπου δεν είναι δυνατή ή είναι ιδιαίτερα δύσκολη η αξιοποίηση άλλων διαθέσιμων υδατικών πόρων. Γενικά υπήρξε και εξακολουθεί να υπάρχει ακόμα και σήμερα σοβαρός προβληματισμός ως προς την άμεση ή έμμεση επαναχρησιμοποίηση λυμάτων για πόση.

Ο κύριος προβληματισμός στα έργα επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων για υδρευτικούς σκοπούς αφορά πιθανές χρόνιες επιδράσεις στην υγεία από πιθανή αντίδραση και ανάμειξη ανόργανων και οργανικών συστατικών που παραμένουν στην ανακτώμενη εκροή, ακόμα και υπό συνθήκες πολύ προχωρημένης επεξεργασίας. Είναι ευρύτατα παραδεκτό ότι τα συνήθη ποιοτικά κριτήρια του πόσιμου νερού επαρκούν μόνο στην περίπτωση που η υδροληψία γίνεται από πηγές που δεν έχουν ακόμα υποστεί ρύπανση και όχι από ανακτημένα λύματα.

Στην περίπτωση των λυμάτων, οι απαιτήσεις είναι μεγαλύτερες και όχι καλά προσδιορισμένες. Έχει εκτιμηθεί ότι μόνο το 10% κατά βάρος των οργανικών ενώσεων του πόσιμου νερού έχουν αναγνωρισθεί, ενώ για λίγες από αυτές έχουν εξακριβωθεί οι επιδράσεις τους στην υγεία. Επίσης σημαντική ασάφεια παρατηρείται στον προσδιορισμό της επίδρασης στη δημόσια υγεία της συνεργιστικής δράσης διαφόρων συνθετικών ενώσεων, που περιέχονται στα λύματα. Οι έρευνες σχετικές με

τις επιδράσεις στην υγεία κατά την επαναχρησιμοποίηση για πόση είναι εφαρμόσιμες μόνο για κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, καθώς το μείγμα των ρύπων διαφέρει από πόλη σε πόλη. Ακόμα και για την ίδια πόλη είναι πιθανό τα επικίνδυνα συστατικά των λυμάτων να αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου. Αυτός ο περιορισμός επιδρά αρνητικά στην προσπάθεια ανάπτυξης πλήρων και συνολικών ποιοτικών κριτηρίων για επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για πόση (Ανδρεαδάκης, 2007).

1. 2 Η ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Τα τελευταία χρόνια, υπό την πίεση και χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης, καταβάλλεται στη χώρα μας σημαντική προσπάθεια για την επεξεργασία του μεγαλύτερου ποσοστού των παραγόμενων αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Περισσότερες από 15 εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων προγραμματίζουν να επαναχρησιμοποιήσουν τις εκροές τους στην άρδευση. Τα σημαντικότερα έργα επαναχρησιμοποίησης νερού που σχεδιάζονται ή βρίσκονται στο στάδιο της υλοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2. Ωστόσο, σε ορισμένες περιοχές εντοπίζεται η μη προγραμματισμένη επαναχρησιμοποίηση, όπου τα υγρά απόβλητα διοχετεύονται σε ποτάμια, καταλήγουν σε υπόγειους υδροφορείς και έπειτα από διήθηση αντλούνται μέσω πηγαδιών από τους αγρότες (ΕΡΑ, 2004).

Πίνακας 1.1: Σημαντικά έργα επαναχρησιμοποίησης H₂O στην Ελλάδα

Εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων	Δυναμικότητα (m³/day)	Χρήσεις
Λειβαδιά, Βοιωτία	3500	Άρδευση βαμβακιού
Άμφισσα, Φωκίδα	400	Άρδευση ελαιόδεντρων
Παλαιόκαστρο, Αρκαδία	280	Αποθήκευση, άρδευση ελαιόδεντρων
Χαλκίδα, Εύβοια	13000	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων

Κάρυστος, Εύβοια	1450	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Ιερισσός, Χαλκιδική	1200	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Άγιος Κωνσταντίνος, Φθιώτιδα	200	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Κένταρχος, Σέριφος	100	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων

Επίσης, είναι σύνηθες το φαινόμενο, οι μονάδες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων να εγκαταλείπονται στην τύχη τους ή να μην λαμβάνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα μετά τα αρχικά στάδια λειτουργίας τους. Τέτοια μέτρα περιλαμβάνουν την πρόσληψη ικανού και επαρκούς εξειδικευμένου επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού, τη λειτουργία χημικού και μικροβιολογικού εργαστηρίου, τη συνεχή παρακολούθηση της ποιότητας και της ποσότητας των εισερχόμενων αποβλήτων και της επεξεργασμένης εξόδου, που διατίθενται συνήθως σε κάποιο υδάτινο αποδέκτη.

1. 3 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΧΕΤΙΚΗ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η ανάπτυξη της ευρωπαϊκής πολιτικής για το νερό άρχισε στη δεκαετία του '70 με το “Πρώτο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον” το 1973. Το ακολούθησε το πρώτο νομοθετικό πακέτο το 1975 με την Οδηγία για το Επιφανειακό Νερό και ολοκληρώθηκε το 1980 με την Οδηγία για το Πόσιμο νερό. Το πρώτο αυτό νομοθετικό πακέτο περιελάμβανε νομοθεσία για νερό ανάπτυξης ψαριών (1978), για νερό ανάπτυξης οστρακοειδών (1979), νερά κολύμβησης (1976) και υπόγεια νερά (1980).

Στο πεδίο των ορίων εκπομπής δημοσιεύεται η Οδηγία για τις Επικίνδυνες Ουσίες (1976) και στη συνέχεια οι Θυγατρικές Οδηγίες για συγκεκριμένες ενώσεις. Ένα δεύτερο πακέτο νομοθεσίας που ακολούθησε αναθεώρησε τις αρχικές Οδηγίες, συμπλήρωσε κενά και βελτίωσε συγκεκριμένα σημεία. Η φάση αυτή περιελάμβανε

την Οδηγία Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων (1991) και την Οδηγία για τα Νιτρικά (1991). Αργότερα, γίνονται προτάσεις αναθεώρησης της Οδηγίας για το Πόσιμο Νερό (1994) και για την Οδηγία των Νερών Κολύμβησης (1995) και δρομολογούνται οι σχετικές διαδικασίες. Αναπτύσσεται το Πρόγραμμα Δράσης για τα Υπόγεια Νερά και το 1994 δημοσιοποιείται η πρόταση για Οδηγία για την Οικολογική Ποιότητα του Νερού. Το 1996 ψηφίζεται η Οδηγία IPPC που αφορά τη ρύπανση του νερού από μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Την περίοδο αυτή και μετά από εκτενείς συζητήσεις σε επίπεδο Κρατών Μελών και Κοινότητας, είχε γίνει σαφές ότι η αποτελεσματική προστασία του νερού απαιτούσε νομοθεσία τόσο για τις τιμές των ορίων εκπομπής, καθώς και νομοθεσία για τα πρότυπα ποιότητας του νερού, δηλαδή μία συνδυασμένη προσέγγιση.

Η συνδυασμένη προσέγγιση είναι σύμφωνη και με τις αρχές που υιοθετήθηκαν στη Συνθήκη. Δηλαδή:

- την αρχή της πρόληψης
- την αρχή ότι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις πρέπει κατά προτεραιότητα να διορθώνεται στην πηγή, καθώς και
- την αρχή πως πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι περιβαλλοντικές συνθήκες της κάθε περιοχής

Πίνακας 1.2: Οι σημαντικότερες διατάξεις για τα υγρά απόβλητα στην Ελλάδα

Νόμος	ΦΕΚ	Τίτλος	Περιγραφή
ΚΥΑ 5673/400/97	ΦΕΚ 192B	Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων.	Ειδικές διατάξεις για την επεξεργασία αστικών λυμάτων. Επίσης αφορά ορισμένα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν κυρίως οργανικό φορτίο και τα οποία μπορούν να διοχετευτούν σε

			αποχετευτικά δίκτυα και σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων, αφού προηγουμένως έχουν υποβληθεί σε προκαταρκτική επεξεργασία.
Υγειονομική Διάταξη Ε1β 221/65	ΦΕΚ 138/Β	Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων», όπως τροποποιήθηκε με την Υ.Α. Γ1/17831/71 (ΦΕΚ 986/Β) και Υ.Α. Γ4/1305/74 (ΦΕΚ 801/Β).	Περιέχει στις διατάξεις του ορισμούς για τα απόβλητα και την διάθεση αλλά και τα επιτρεπόμενα όρια σε τοξικά και άλλους ρύπους, μικροοργανισμούς, pH κ.α.
ΚΥΑ 55648/2210/91	ΦΕΚ 323Β	Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών και επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα	Στο παράρτημα του νομοσχεδίου περιέχονται τα επιτρεπόμενα όρια για την παραγωγή και διάθεση συγκεκριμένων επικίνδυνων ρύπων καθώς και ορισμοί
ΠΥΣ 255/94	ΦΕΚ 123/Α	Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ' αριθ. 55648/2210/1991 ΚΥΑ «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος	Περιέχονται οι οριακές τιμές για τις ουσίες Διχλωροαιθάνιο, Τριχλωροαιθυλαίνιο, Υπερχλωροαιθυλένιο και

		και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών και επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα	τριχλωροβενζόλιο καθώς και οι τρόποι μέτρηση
ΥΑ 90461/2193/94	ΦΕΚ 843/Β	Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ'αριθ. 55648/2210/1991 ΚΥΑ «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών και επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα».	Συμπληρωματικές διατάξεις για την ΚΥΑ 55648/2210/91 με όρια για επικίνδυνους ρύπους
ΠΥΣ 73/90	ΦΕΚ 90/Α	Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, που υπάγονται στον κατάλογο Ι του παραρτήματος Α του άρθρου 6 της αριθ. 144/2.11.1987 Πράξης του Υπουργικού Συμβουλίου	Συμπληρωματικές διατάξεις για την ΠΥΣ 144/87 με όρια για επικίνδυνους ρύπους
ΠΥΣ 144/87	ΦΕΚ 197/Α	Προστασία υδάτινου περιβάλλοντος από τη ρύπανση που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται σ'αυτό και ειδικότερα καθορισμός	Εφαρμόζεται για την διάθεση υγρών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά και εσωτερικά παράκτια ύδατα και αφορά σε

		οριακών τιμών ποιότητας του νερού σε κάδμιο, υδράργυρο και εξαχλωροκυκλοεξάνιο.	συγκεκριμένες ενώσεις που δίνονται στο παράρτημα
ΚΥΑ 18186/271/88	ΦΕΚ 126/Β	Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικινδύνων ουσιών στα υγρά απόβλητα	Αφορά κυρίως χημικές βιομηχανίες που διαθέτουν υγρά απόβλητα τα οποία περιέχουν τους αναφερόμενους επικινδύνους ρύπους σε εσωτερικά επιφανειακά και παράκτια ύδατα
ΚΥΑ 26857/553/88	ΦΕΚ 196/Β	Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία των υπόγειων νερών από απόρριψη επικινδύνων ουσιών	Αφορά όλες τις απορρίψεις επικινδύνων ουσιών και των ενώσεών τους. Εξαιρούνται οι εγκαταστάσεις των οποίων έχει εγκριθεί η μελέτη περιβαλλοντικών όρων (βλ. αδειοδότηση)
ΥΑ 45/2280/83	ΦΕΚ 720/Β	Προστασία των νερών που χρησιμοποιούνται για την ύδρευση της περιοχής Πρωτεύουσας από ρυπάνσεις και μολύνσεις	Ειδικές διατάξεις που αφορούν στην διάθεση αποβλήτων ή την κατασκευή υποδομών παραγωγικών δραστηριοτήτων πλησίον των

			<p>περιοχών Μαραθώνα, Σταμάτας, Υλίκης, Παραλίμνης και Μόρνου.</p> <p>Παραθέτονται επίσης τα ανώτερα όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων που απορρέουν στους παραπάνω αποδέκτες.</p>
N. 743/77	ΦΕΚ 319/A	<p>Περί προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος και ρυθμίσεις συναφών θεμάτων</p>	<p>Γενικές διατάξεις για την προστασία της θάλασσας από απορρίψεις απορριμμάτων, διάθεση αποβλήτων και αντιμετώπιση ατυχημάτων</p>
ΚΥΑ 19396/1546	ΦΕΚ 604 Β-18/07/1997	<p>Μέτρα και Όροι για την διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων</p>	<p>Νόμος με γενικές διατάξεις που ρυθμίζει ολόκληρο το πλαίσιο της διαχείρισης των επικίνδυνων αποβλήτων, τους αρμόδιους φορείς διαχείρισης και τις μεταξύ τους σχέσεις, τον εθνικό σχεδιασμό και άλλα διοικητικά άρθρα</p>

<p>ΚΥΑ οικ. 4859/726</p>	<p>ΦΕΚ 253/09- 03-2001</p>	<p>Μέτρα και περιορισμοί του υδάτινου περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976.</p>	<p>Εναρμόνιση της ελληνικής με την κοινοτική νομοθεσία για ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που αναγράφονται στο παράρτημα της ΚΥΑ. Αφορά οποιαδήποτε εγκατάσταση χρησιμοποιεί υδάτινο αποδέκτη για τη διοχέτευση των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από την παραγωγική δραστηριότητα. Ο πίνακας του παραρτήματος αναφέρεται σε 37 ουσίες και ενώσεις.</p>
<p>ΠΔ 55</p>	<p>ΦΕΚ 58Α/20-3-98</p>	<p>Προστασία του Θαλάσσιου περιβάλλοντος</p>	<p>Σε περίπτωση ρύπανσης ακτών από παραγωγικές δραστηριότητες, εφαρμόζεται ο συγκεκριμένος νόμος.</p>
<p>ΥΑ 15519/83</p>	<p>(ΦΕΚ 455/Β)</p>	<p>Προστασία φυσικών αποδεκτών</p>	<p>Περί των όρων διάθεσης λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες</p>

			και καθορισμού των ανωτάτων επιτρεπτών ορίων ρυπαντών
ΠΑ 179182/656/79	(ΦΕΚ 582/Β)		Περί διαθέσεως υγρών αποβλήτων από τις παραγωγικές διαδικασίες των βιομηχανιών περιοχής Μείζονος Περιοχής Πρωτεύουσας δια του δικτύου υπονόμων και των ρευμάτων που εκτρέπονται στον Κ.Α.Α. και που εποπτεύονται από τον ΟΛΠ με αποδέκτη τη θαλάσσια περιοχή Κερατσινίου Πειραιώς
Ν. 743/77	(ΦΕΚ 319/Α)	Περί προστασίας του θαλασσίου περιβάλλοντος και ρυθμίσεως συναφών θεμάτων	Περί προστασίας του θαλασσίου περιβάλλοντος και ρυθμίσεως συναφών θεμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» αναφέρεται συνήθως στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο Sc) και του 84 (πολώνιο Po) τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δε μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος, μαγγάνιο) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά.

Δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προκύψει, παραδείγματος χάριν, από τη μόλυνση πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου), υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλοντα αέρα κοντά σε πηγές εκπομπής ή εισαγωγή μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα, επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται.

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

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

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς οφείλεται στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων. Δεδομένου του μεγάλου αριθμού ενζύμων στα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών είναι φανερές οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία τους. Γι' αυτό το λόγο έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να προκαλέσουν κίνδυνο στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (EPA), παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 (EPA, 2006):

Πίνακας 2.1: Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων μετάλλων (MCL: Maximum Concentration Limits) στο νερό (Πηγή: EPA).

ΜΕΤΑΛΛΑ	MCL (mg/L)
Αντιμόνιο	0.006
Αρσενικό	0.050
Βάριο	2.000
Βηρύλλιο	0.004
Κάδμιο	0.005
Χρώμιο	0.100
Χαλκός	1.300
Μόλυβδος	0.015
Υδράργυρος	0.002
Σελήνιο	0.050
Θάλλιο	0.002

Όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για το νερό αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης με σημαντικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο.

2.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

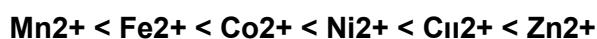
Η χημική μορφή ενός μετάλλου, προσδιορίζει και την τοξικότητά του όπως και επηρεάζει το βαθμό της προσρόφησης ή της δέσμευσης σε σωματίδια στα φυσικά ύδατα.

Έτσι, διαφοροποιείται η τύχη των βαρέων μετάλλων (ιζηματοποίηση, κατακρήμνιση, εξάτμιση) και συνεπώς η τοξικότητά τους. Με βάση τον αριθμό ηλεκτρονίων στο εξωτερικό d τροχιακό, τα μέταλλα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες στα μεταλλικά κατιόντα τύπου A, στα μεταλλικά κατιόντα τύπου B και στα μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα.

Τα **μεταλλικά κατιόντα τύπου A** έχουν τη μορφή αδρανών αερίων με λίγα ή καθόλου ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d τροχιακό. Είναι ιόντα μη παραμορφώσιμα σφαιρικής μορφής, δηλαδή το ηλεκτρονικό τους νέφος δεν παραμορφώνεται από την επίδραση των ηλεκτρικών πεδίων των γειτονικών υποκατάστατων. Σχηματίζουν σύμπλοκα με το F^- και τα άτομα που είναι δότες οξυγόνου στους υποκατάστατες όπως OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^{2-} . Σχηματίζουν πιο σταθερά σύμπλοκα με τα μόρια του νερού, από ότι με την αμμωνία ή το CN^- .

Τα **μεταλλικά κατιόντα τύπου B** έχουν πολλά ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d τροχιακό. Το ηλεκτρονικό τους νέφος παραμορφώνεται εύκολα από τα ηλεκτρικά πεδία των υποκατάστατων. Σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα και ιζήματα με το HS^- και το S^{2-} , προτιμούν το I^- ή το Cl^- από το F^- για υποκατάστατη και δεσμεύονται με την αμμωνία πιο ισχυρά από ότι με τα μόρια του ύδατος.

Τα **μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα** είναι μεταξύ των κατιόντων τύπου A και τύπου B στον περιοδικό πίνακα και έχουν μερικές από τις ιδιότητες και των δύο κατηγοριών, έχοντας από 1 έως 9 ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d τροχιακό. Ονομάζονται και μέταλλα μεταπτώσεως. Η σταθερότητα των συμπλοκών που σχηματίζουν τα μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα ποσοτικοποιείται από τη σειρά των Irving-Williams:



αυξανόμενη σταθερότητα συμπλοκών →

Αυτά τα μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα έχουν περισσότερο τις ιδιότητες των μετάλλων τύπου A (σκληρής σφαίρας). Ο $Zn(II)$ σχηματίζει ισχυρότερα σύμπλοκα από όλα τα υπόλοιπα στη μεταβατική σειρά.

1	I.A	H	II.A																		VIII.A	He
2		Li	Be											III.A	IV.A	V.A	VI.A	VII.A				Ne
3		Na	Mg	III.B	IV.B	V.B	VI.B	VII.B	VIII.B	IX.B	X.B			Al	Si	P	S	Cl				Ar
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
6		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
7		Fr	Ra	Ac																		

Εικόνα 2.1: Τμήμα Περιοδικού πίνακα των στοιχείων που δείχνει τα σκληρά (Α-τύπου) μεταλλικά κατιόντα και τα μαλακά (Β-τύπου) μεταλλικά κατιόντα.

2.3 ΤΟΞΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

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

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

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν τους είναι άλλοτε περισσότερο (όπως στην περίπτωση του αιθυλοχλωριούχου υδράργυρου) και άλλοτε λιγότερο (όπως στην περίπτωση της σαλικυλικής αλδοξίμης του Cu) τοξικές.

Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Στους περισσότερους από αυτούς παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκοβαλαμίνης (CH₃ – B₁₂). Αν χορηγηθούν σε ένα οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu +Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων (Schnoor, 2003).

2.4 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

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

Οι αναλυτικοί χημικοί ορίζουν ως “διαλυτά συστατικά” όλα αυτά που περνάνε από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου 0,45μm, ορισμός ο οποίος δεν είναι απολύτως ακριβής λόγω του ότι πολλά κolloειδή και μακρομόρια μπορούν να περάσουν από το φίλτρο. Έτσι οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων μετάλλων προκύπτουν μεγαλύτερες από τις κανονικές. Παρόλα αυτά ο ορισμός είναι αποδεκτός από τις κυβερνητικές διατάξεις και χρησιμοποιείται για την απόκτηση συγκρίσιμων δεδομένων πεδίου για τα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Σε ερευνητικό επίπεδο γίνονται προσπάθειες για την εύρεση αναλυτικών τεχνικών που θα εξασφαλίζουν ακριβέστερα αποτελέσματα. Οι μέθοδοι στηρίζονται στην απομάκρυνση των κolloειδών από τα δείγματα και στην προσπάθεια εξασφάλισης πολύ καθαρών αναλυτικών διαδικασιών, ώστε να αποφεύγεται η επιμόλυνση του δείγματος.

Το ποσοστό των μετάλλων που είναι διαλυμένα σε σχέση με το ποσοστό των μετάλλων που είναι προσροφημένα στα σωματίδια, δίνεται από το συντελεστή κατανομής K_d. Ο συντελεστής κατανομής K_d είναι ένα εμπειρικό μέγεθος, βάση του οποίου τα μέταλλα που συνδέονται με κolloειδή και διαπερνούν το φίλτρο,

θεωρούνται “διαλυμένα συστατικά”. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στο δείγμα του ύδατος, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση των κolloειδών που περνάει από το φίλτρο.

2.5 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Εκτός από τη συμπλοκοποίηση στην υγρή φάση από οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες, τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να σχηματίσουν επιφανειακά σύμπλοκα με τα σωματίδια στα φυσικά ύδατα. Το φαινόμενο αυτό έχει διάφορες ονομασίες όπως επιφανειακή συμπλοκοποίηση (surface complexation), ιοντοεναλλαγή (ion exchange), προσρόφηση (adsorption), δεσμός μετάλλου – σωματιδίου (metal – particle binding) και καθαρισμός μετάλλων από σωματίδια (metals scavenging by particles).

Η συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια είναι διεργασία ανάλογη με αυτή στην υγρή φάση. Τα σωματίδια στα φυσικά ύδατα είναι πολλά και ποικίλου μεγέθους και περιλαμβάνουν ένυδρα οξειδία, σωματίδια αργίλου, οργανικά υπολείμματα και μικροοργανισμούς.

Τα κolloειδή με μέγεθος μικρότερο του 1μm, είναι γενικά σταθερά σε αιώρηση και δεν καθιζάνουν στα φυσικά ύδατα εκτός από την περίπτωση της συσσωμάτωσης.

Τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 4μm καθιζάνουν εύκολα, συμπεριλαμβανομένων μερικών μικροφυκών, σωματίδια ασβεστίτη, ένυδρα οξειδία και χαλαζία. Τα σωματίδια συμπεριλαμβανομένων και των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου (FeOOH(s)) ασκούν μεγάλη επίδραση στον έλεγχο της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στα φυσικά ύδατα. Παρέχουν επιφάνειες για συμπλοκοποίηση μεταλλικών ιόντων, αντιδράσεις οξέων βάσεων και προσρόφηση ανιόντων.

Το FeOH(s) που βρίσκεται παντού στο περιβάλλον, μπορεί να σχηματίζει κατακρημνίσματα στις επιφάνειες άλλων σωματιδίων δημιουργώντας έτσι πολλές επιφάνειες για τον καθαρισμό των μετάλλων. Αντίθετη δράση έχει το κλάσμα του στοιχειακού σιδήρου που βρίσκεται στα αιωρούμενα ιζήματα.

2.6 Ο ΧΑΛΚΟΣ

2.6.1 Γενικά

Ο χαλκός είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Cu και ατομικό αριθμό 29. Είναι ένα κοκκινωπό, μαλακό και εύπλαστο μέταλλο με πολύ υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Ο χαλκός μπορεί να βρεθεί ως "αυτοφυής" χαλκός στη μορφή ορυκτού αλλά και σε διάφορα ορυκτά. Τα κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης, CuFeS_2 , ο κυπρίτης, Cu_2O , ο χαλκοσίτης, Cu_2S , ο μαλαχίτης, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, ο αζουρίτης, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Ο μεταλλικός ("αυτοφυής") χαλκός συναντάται πολύ σπάνια.

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

2.6.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες χαλκού

Ο χαλκός ανήκει στην Ομάδα IB του Περιοδικού Πίνακα, έχει ατομικό βάρος 63.55, σημείο τήξης $1084.62\text{ }^\circ\text{C}$, πυκνότητα 8.96 g/cm^3 και εμφανίζεται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις: Cu(0), Cu(I), Cu(II) και Cu(III).

Μαζί με τον άργυρο και τον χρυσό, κατατάσσεται ως ένα ευγενές μέταλλο, και σαν τέτοιο, μπορεί να βρεθεί στη φύση στην στοιχειακή του μορφή. Οι μοναδικές χημικές και φυσικές ιδιότητες του χαλκού, το έχουν κάνει ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν την υψηλή θερμική αγωγιμότητα, την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ελασιμότητα, χαμηλή διάβρωση, ικανότητα σχηματισμού κραμάτων και ωραία εμφάνιση. Ιδιότητες του μεταλλικού χαλκού όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η χάλκευση ποικίλουν χαρακτηριστικά με την καθαρότητα των κραμάτων του.

Ο Cu(I) σε υδατικό διάλυμα σχηματίζει πολύ γρήγορα το Cu(II) και Cu(0). Οι μόνες ενώσεις του Cu(I) που είναι σταθερές στο νερό είναι εξαιρετικά αδιάλυτες όπως το CuCl . Ο Cu(II) ή το δισθενές ιόν του χαλκού είναι η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση του χαλκού. Ο Cu(II) είναι η οξειδωτική κατάσταση του χαλκού που συνήθως συναντάται στο νερό.

Όταν ο Cu(II) εισέλθει στο περιβάλλον, το ιόν του χαλκού συνήθως συνδέεται με

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

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά Χαλκού.

Χημικό σύμβολο	Cu
Ατομικός αριθμός	29
Χημική σειρά	Μεταβατικά μέταλλα
Πυκνότητα	8.94 g/cm ³
Χρώμα	πορτοκαλί-κόκκινο
Σημείο τήξης	1084.62 οC
Σημείο βρασμού	2562 οC
Θερμότητα εξάτμισης	300.4 kJ/mol
Θερμότητα τήξης	13.26 kJ/mol
Ειδική θερμότητα	24.440 J/(mol·K)
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	60.7·10 ⁶ S m ⁻¹
Θερμική Αγωγιμότητα	401 W m ⁻¹ K ⁻¹

2.6.3 Χρήσεις χαλκού

Ο χαλκός, μετά το σίδηρο, είναι ένα από τα χρησιμότερα μέταλλα. Ο μοναδικός συνδυασμός των ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβάνοντας την ανθεκτικότητα, την ελατότητα, την ελασιμότητα και την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καθορίζουν τις χρήσεις του σε ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως:

- Χρήσεις που αφορούν τον ηλεκτρισμό
- Ηλεκτρονική και Επικοινωνίες
- Κατασκευές
- Μεταφορές
- Βιομηχανικά μηχανήματα και Εξοπλισμός
- Καταναλωτικά και γενικά προϊόντα

2.6.4 Συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό

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

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

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

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

2.6.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα

του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του χαλκού στο πόσιμο νερό είναι 2.0 mg/l.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του χαλκού στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, σύμφωνα με τον οργανισμό Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), η συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση είναι 0.20 mg/l. Ο οργανισμός επίσης σημειώνει ότι ο χαλκός είναι τοξικός για πολλά φυτά σε συγκεντρώσεις από 0.1 mg/l έως 1.0 mg/l.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) η οριακή τιμή συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό είναι 2 mg/l.

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

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητες στο υδατικό περιβάλλον για το χαλκό στα 50 µg/l ενώ οι οριακές τιμές προτύπων αποβολής είναι σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 4859/726/2001:

Πίνακας 2.3: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής χαλκού.

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

2.6.6 Επίδραση στους ανθρώπους

Ο χαλκός είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό που είναι ενσωματωμένο σε μεγάλο αριθμό μεταλλοενζύμων που εμπλέκονται στο σχηματισμό της αιμοσφαιρίνης, στο μεταβολισμό διαφόρων ουσιών, όπως των υδατανθράκων, αλλά και σε πολλές άλλες βιολογικές δραστηριότητες, στην άμυνα του οργανισμού και στη βιολογική μεταφορά ηλεκτρονίων.

Υπερβολικές συγκεντρώσεις του χαλκού όμως, έχουν δυσάρεστες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου συμπεριλαμβάνοντας βλάβες στο συκώτι και το νεφρό, αναιμία και ανοσοτοξικότητα.

Η πιο συνήθης αναφερόμενη επιζήμια επίπτωση του χαλκού στην υγεία είναι τα γαστροεντερικά προβλήματα. Ναυτία, εμετός και κοιλιακοί πόνοι είναι μερικά από τα συμπτώματα που αναφέρονται. Ο χαλκός, επίσης, ερεθίζει και την αναπνευστική οδό. Βήχας, φταρνίσματα, καταρροή, πνευμονική ίνωση κ.α. αναφέρονται ως συμπτώματα εργατών που εκτέθηκαν σε σκόνη χαλκού. Το συκώτι είναι ένας ευαίσθητος στόχος της τοξικότητας του χαλκού.

Η πρόκληση καρκινογένεσης από τον χαλκό δεν έχει επαρκώς μελετηθεί. Έχει παρατηρηθεί αύξηση της επικινδυνότητας για καρκίνο στους εργάτες, στα χυτήρια χαλκού, που όμως αποδόθηκε στην συνακόλουθη έκθεση στο αρσενικό. Αυξημένη επικινδυνότητα για καρκίνο των πνευμόνων και του στομάχου έχει επίσης παρατηρηθεί στους μεταλλωρύχους του χαλκού αλλά και πάλι η σχέση του καρκίνου με το χαλκό είναι ασαφής λόγω άλλων παραγόντων (ATSDR, 2004).

2.7 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

2.7.1 Γενικά

Ο ψευδάργυρος είναι το εικοστό πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση και αποτελεί το 0,02% του βάρους του φλοιού της γης.

Ο ψευδάργυρος είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο σαν το χαλκό και το μόλυβδο, και ιχνοστοιχείο στα περισσότερα πετρώματα. Ο ψευδάργυρος σπάνια υπάρχει στη φύση στη μεταλλική του κατάσταση αλλά περιέχεται σε πολλά μέταλλα ως βασικό συστατικό και μπορεί να ανακτηθεί από αυτά με οικονομικό τρόπο. Τα μέσα επίπεδα Zn σε εδάφη και πετρώματα αυξάνονται συνήθως με την εξής σειρά: άμμος (10-

30mg/kg), γρανίτης (50mg/kg), άργιλος (95mg/kg) και βασάλτιο (100mg/kg). Ο σφαλερίτης είναι το πιο σημαντικό μέταλλευμα και η κύρια πηγή για την παραγωγή ψευδαργύρου ενώ πιο σπάνιο ορυκτό του ψευδαργύρου είναι ο βιλλεμίτης. Ο σμιθσονίτης και ο ημιμορφίτης εξορύσσονταν εντατικά πριν την ανάπτυξη της διαδικασίας επίπλευσης. Οι κυριότερες προσμίξεις Zn είναι με σίδηρο (1-14%), κάδμιο (0.1-0.6%) και μόλυβδο (0.1-2%) ανάλογα με την τοποθεσία του κοιτάσματος. Ο ορείχαλκος (ή μπρούντζος ψευδαργύρου) είναι κράμα χαλκού-ψευδαργύρου γνωστό από την αρχαιότητα. Με τον ορείχαλκο κατασκευάζονταν σκληρότερα και ανθεκτικότερα εργαλεία και όπλα σε σχέση με εκείνα από καθαρό χαλκό. Στην Ελλάδα, ορυκτά του ψευδαργύρου βρίσκονται στο Λαύριο και στο νησί Θάσο.

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά ψευδαργύρου

Χημικό σύμβολο	Zn
Ατομικός αριθμός	30
Χημική σειρά	Μεταβατικά μέταλλα
Πυκνότητα	7140kg/m ³
Χρώμα	Ασημίζον μπλε-γκρί
Σημείο τήξης	420 °C
Σημείο βρασμού	907 °C
Θερμότητα εξάτμισης	115.3 kJ/mol
Θερμότητα τήξης	7.3 kJ/mol
Ειδική θερμότητα	390 J/(kg.K)
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	16.6 10 ⁶ (m.ohm)
Θερμική αγωγιμότητα	116 W(m.K)

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται επίσης τόσο στο φυτικό κόσμο (δημητριακά), όσο και στο ζωικό (γάλα, συκώτι) και αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Υποκινεί τη δραστηριότητα περίπου 100 ενζύμων, τα οποία είναι ουσίες που προωθούν τις βιοχημικές αντιδράσεις στο ανθρώπινο σώμα.

Υποστηρίζει ένα υγιές ανοσοποιητικό σύστημα, είναι απαραίτητος στη θεραπεία πληγών, βοηθά στη διατήρηση της αίσθησης του σώματος της γεύσης και της μυρωδιάς, και απαιτείται για τη σύνθεση DNA. Ο ψευδάργυρος υποστηρίζει επίσης την κανονική ανάπτυξη και την εξέλιξη κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, της παιδικής ηλικίας, και της εφηβείας.

Κλινικές μελέτες έχουν ανακαλύψει ότι ο ψευδάργυρος, σε συνδυασμό με άλλα αντιοξειδωτικά, μπορεί να καθυστερεί τους παράγοντες γήρανσης, αλλά η επιρροή είναι πολύ μικρή και όχι κλινικά σημαντική. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η εντατική παροχή ψευδαργύρου οχυρώνει τον οργανισμό έναντι του ιού της γρίπης. Η συντήρηση εδάφους αναλύει την βλαστική αναρρόφηση του φυσικού ψευδαργύρου σε πολλούς τύπους εδαφών.

2.7.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65.38, σημείο τήξης 420°C, πυκνότητα 7140kg/m³ και ανήκει στην Ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα. Ο καθαρός ψευδάργυρος είναι γαλαζο-άσπρος και γυαλιστερός όταν λειαίνεται. Τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.4

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μια ισχυρή τάση να αντιδρά με όξινες, αλκαλικές και ανόργανες ενώσεις. Επίσης, χαρακτηρίζεται από χαμηλή έως μέτρια σκληρότητα και κρυσταλλώνεται σε μια παραμορφωμένη εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας. Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες το μέταλλο είναι πολύ εύθραυστο για να τυλιχθεί αλλά γίνεται ελατό και όλκιμο όταν θερμαίνεται στους 100–150 °C, ενώ σε θερμοκρασία >2000°C γίνεται εύθραυστος, ώστε να μπορεί να γίνει σκόνη. Προσβάλλεται από τον υγρό αέρα, αλλά πάλι μόνο επιφανειακά, γιατί καλύπτεται από λεπτό στρώμα από βασικό ανθρακικό ψευδάργυρο.

2.7.3 Χρήσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο στον κόσμο μετά το σίδηρο, το αλουμίνιο και το χαλκό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως

προστατευτική επικάλυψη σε άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και το ασάλι προκειμένου να προφυλαχθούν από τη σκουριά. Χρησιμοποιείται επίσης με τη μορφή ελασμάτων για την κάλυψη του εσωτερικού ψυγείων, για τη στέγαση, για την κατασκευή σωλήνων, δεξαμενών, στην τυπογραφία, για την κατασκευή φωτογραφιών κλισέ (τσιγγογραφία) κλπ. Καθώς υπολείπεται σε αντοχή, συχνά αναμειγνύεται με άλλα μέταλλα, π.χ. το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το χαλκό και το τιτάνιο προκειμένου να εμπλουτιστεί με μια ποικιλία ιδιοτήτων. Άλλες σημαντικές εφαρμογές του συναντάμε στην κατασκευαστική βιομηχανία, στη χύτευση και σε άλλα κράματα (ορείχαλκος, μπρούντζος). Η σκόνη του ψευδάργυρου χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης. Επίσης χρησιμοποιείται ως μέσο αναγωγής και καταβύθισης στην οργανική και αναλυτική χημεία. Οι ανόργανες ενώσεις του Zn έχουν διάφορες εφαρμογές π.χ. σε εξοπλισμούς αυτοκινήτων και σε μπαταρίες αποθήκευσης και ξηρού στοιχείου. Ο χλωριούχος, θειούχος και θειικός ψευδάργυρος βρίσκουν οδοντιατρικές, ιατρικές και οικιακές εφαρμογές. Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται συχνά σε αλοιφές, πούδρες και άλλα ιατρικά σκευάσματα. Τα άλατα του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα σε φαρμακευτικά είδη. Οι οργανικές ενώσεις του ψευδαργύρου βρίσκουν εφαρμογή σε μυκητοκτόνα, τοπικά αντιβιοτικά και λιπαντικά. Τα σαπούνια ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά λιπαντικά και μέσα επιπλάσεως για τα ελαστικά και ως αδιαβροχοποιητές για υφάσματα, χαρτί και σκυρόδεμα. Το φωσφίδιο του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδες εξαιτίας της απελευθέρωσης αερίου φωσφίνης και χρησιμοποιείται σε δηλητήρια ποντικών.

2.7.4 Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο νερό

Το pH στα περισσότερα γλυκά νερά βρίσκεται σε επίπεδα που είναι κρίσιμα για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων σε σωματίδια. Μια αλλαγή της τάξης του 0.5 μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό του Zn να βρίσκεται σε προσροφούμενη ή σε εκροφούμενη μορφή. Αυξημένες συγκεντρώσεις Zn παρατηρούνται σε περιοχές πλούσιες σε μεταλλεύματα (*White & Driscoll, 1987*). Το οργανικό υλικό παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση του Zn στο γλυκό νερό, ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές pH (> 6.5). Οι χωρικές και εποχικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του μετάλλου δεν είναι μεγάλης σημασίας. Απότομες και μεγάλες αυξήσεις των συγκεντρώσεων παρατηρούνται κατά το λιώσιμο των πάγων, αλλά είναι μειωμένες στο λιωμένο νερό στα ποτάμια και στην επιφάνεια των λιμνών.

2.7.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο νερό

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

Η ελληνική νομοθεσία για την προστασία και τη διαχείριση του νερού αποτελείται, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, από την κοινοτική νομοθεσία. Συγκεκριμένα, καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας στο υδατικό περιβάλλον για το ψευδάργυρο στα 1000μg/l ενώ οι οριακές τιμές προτύπων αποβολής είναι σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 4859/726/2001:

Πίνακας 2.5: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής ψευδαργύρου

		Τύπος μέσης τιμής	Συγκέντρωση (mg/l)
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	2.5
		Ημέρα	5.0
	Ποτάμια	Μήνας	2.5
		Ημέρα	5.0
	Παράκτια ύδατα	Μήνας	5
		Ημέρα	10

2.7.6 Επίδραση στους ανθρώπους

Οι διατροφικές τιμές αναφοράς για το ψευδάργυρο ποικίλουν σύμφωνα με τα διατροφικά πρότυπα της χώρας, τις εκτιμήσεις βιοδιαθεσιμότητας για το διατροφικό Zn, το φύλο, την ηλικία και τη φυσική κατάσταση. Η μέση ημερήσια πρόσληψη Zn από το πόσιμο νερό εκτιμάται να είναι <0.2 mg/ημέρα (WHO, 2001).

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η τοξικότητα ψευδάργυρου από μια κανονική διατροφή είναι ιδιαίτερα απίθανη. Τα μεμονωμένα ξεσπάσματα οξείας τοξικότητας ψευδάργυρου έχουν εμφανιστεί ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης τροφίμων ή ποτών που μολύνονται με τον ψευδάργυρο που απελευθερώνεται από τα γαλβανισμένα εμπορευματοκιβώτια.

Μετά από διαβούλευση εμπειρογνομών του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (*WHO*), του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (*FAO*) και της Διεθνούς Αρχής Ατομικής Ενέργειας (*IAEA*) ορίστηκαν τα ανώτατα όρια για τις δόσεις ψευδάργυρου (*WHO/FAO/IAEA, 1996*).

Η επιτροπή του Συμβουλίου Τροφίμων και Διατροφής του Ινστιτούτου Ιατρικής Εθνικής Ακαδημίας των ΗΠΑ (*FNB/IOM*) θέσπισε τα Αποδεκτά Ανώτατα Επίπεδα Πρόσληψης (*Tolerable Upper Intake Level, UL*) τα οποία αποτελούν το υψηλότερο επίπεδο ημερήσιας πρόσληψης σε θρεπτικά συστατικά που δεν είναι πιθανό να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται αναλυτικά τα προτεινόμενα ανώτατα όρια για το ψευδάργυρο (*FNB/IOM, 2002*).

Πίνακας 2.6: Προτεινόμενα ανώτατα όρια πρόσληψης ψευδαργύρου (Πήγη: WHO/FAO/IAEA,FNB/IOM)

WHO			FNB/IOM		
Ηλικία	Ανώτατο όριο (mg/ημέρα)		Ηλικία	Ανώτατο όριο (mg/ημέρα)	
	Άνδρας	Γυναίκα		Άνδρας	Γυναίκα
0-6 μηνών	-		0-6 μηνών	4	
7-12 μηνών	13		7-12 μηνών	5	
1-3 χρονών	23		1-3 χρονών	7	
3-6 χρονών	23		4-8 χρονών	12	
6-10 χρονών	28		9-13 χρονών	23	
10-12 χρονών	34	32	14-18 χρονών	44	39
12-15 χρονών	40	36	≥19 χρονών	40	
15-18 χρονών	48	38			
18-60 χρονών	45	35			

Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (*Free Ion Activity Model, FIAM*), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ολόκληρη η περιβαλλοντική πολιτική της Ε.Ε. βασίζεται στην αρχή "ο ρυπαίνων πληρώνει". Σύμφωνα με αυτήν, ο ρυπαντής, είναι υπεύθυνος για τις επιπτώσεις και για τη δαπάνη αποκατάστασης των ζημιών. Κατά συνέπεια, είναι ζητούμενο ο κάθε πολίτης να υποχρεούται να καλύπτει πλήρως τη δαπάνη διαχείρισης των Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ) που παράγει. Οι πληρωμές μπορεί να πραγματοποιηθούν με τη μορφή επενδύσεων για να επιτευχθεί συμμόρφωση προς αυστηρότερα πρότυπα ή με τη μορφή φόρου επιβαλλόμενου στις επιχειρήσεις ή στους καταναλωτές που χρησιμοποιούν μη οικολογικά προϊόντα.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με τις ισχύουσες Συνθήκες και βάσει των Αρχών της Βιώσιμης (αιφορικής) Ανάπτυξης, έχει υιοθετήσει την παρακάτω ιεράρχηση (η οποία έχει ενσωματωθεί και στην εθνική μας νομοθεσία) στον τομέα της διαχείρισης των ΑΣΑ (σχήμα 3.1):

- Πρόληψη ή Μείωση στην πηγή
- Επαναχρησιμοποίηση (επέκταση της χρήσιμης ζωής)
- Ανακύκλωση - Ανάκτηση Υλικών
- Ανάκτηση ενέργειας
- Βέλτιστη τελική διάθεση.

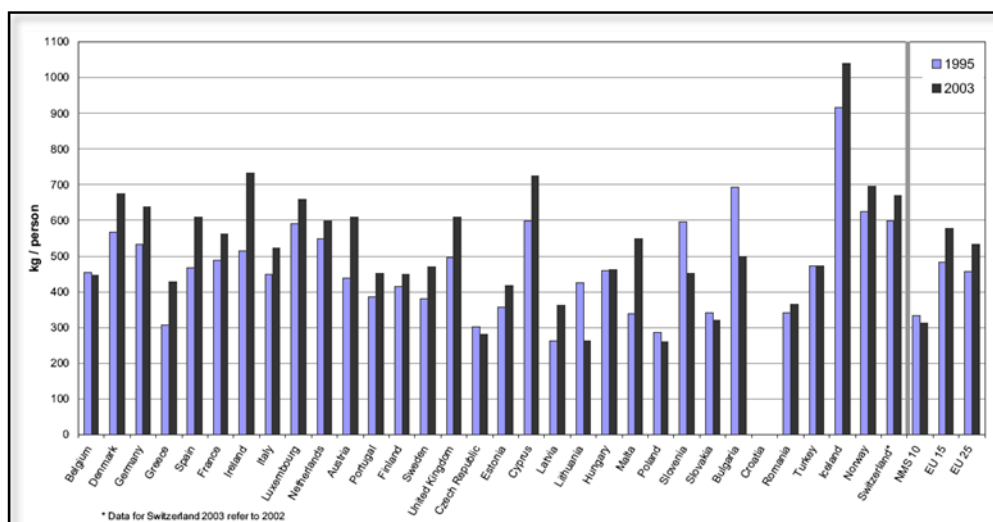


Σχήμα 3.1: Ιεράρχηση πολιτικών διαχείρισης των ΑΣΑ στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Παράλληλα με τις παραπάνω πολιτικές διαχείρισης των αστικών στερεών

αποβλήτων, τείνει να εναρμονιστεί και η χώρα μας ώστε να καταφέρει να μειώσει το παραγόμενο ρυπαντικό φορτίο το οποίο καταλήγει στους είδη επιβαρυμένους, αλλά και παρωχημένους ως μέθοδο ‘καταστροφής-απόθεσης στερεών αποβλήτων’, Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α).

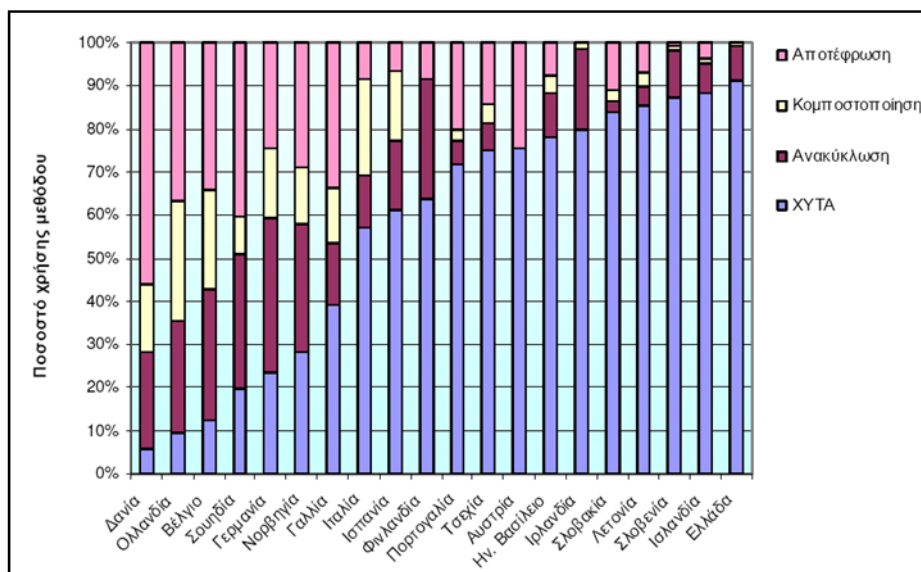
Επιπλέον, όσο τα υπέρ-καταναλωτικά πρότυπα, θα επιβάλλουν μια όλο και αυξανόμενη κατανάλωση, κυρίως στο δυτικό κόσμο, άρα όλο και μεγαλύτερη παραγωγή απορριμμάτων, τόσο το πρόβλημα θα αναζητά επιτακτικά, αποδοτικότερες και φιλικότερες προς το περιβάλλον λύσεις για την αξιοποίηση κάθε μέρους αυτού του όγκου των στερεών αποβλήτων. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η κατά κεφαλή παραγωγή απορριμμάτων στην Ευρώπη.



Διάγραμμα 3.1: Κατά κεφαλή παραγωγή απορριμμάτων στην Ε.Ε.

Με γνώμονα τα παραπάνω, συντάχθηκαν και ψηφίστηκαν διάφορες διατάξεις στην Ελλάδα σχετικές με τη συλλογή, αποκομιδή και διάθεση των απορριμμάτων(ΥΑ ΕΙβ/301/64), με την προστασία του περιβάλλοντος(1985-Νόμος 1650) , τη διαχείριση (ΚΥΑ 49541/1424/86), τον έλεγχο (1994 Ν. 2242/1994-άρθρο 4) και την επαναχρησιμοποίηση των στερεών αποβλήτων (Νόμος 2939/2001).

Παρά τα βήματα που έχουν γίνει όπως οι νόμοι που υιοθετήθηκαν στον τομέα της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων, ο πλέον διαδεδομένος τρόπος διάθεσης των στερεών αποβλήτων στη χώρα μας, παραμένει η ταφή υπό την μορφή Χ.Υ.Τ.Α.. Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές χώρες, η Ελλάδα έχει ακόμα πολλά βήματα να διανύσει μέχρι να φτάσει σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο στον τομέα αυτό όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα :

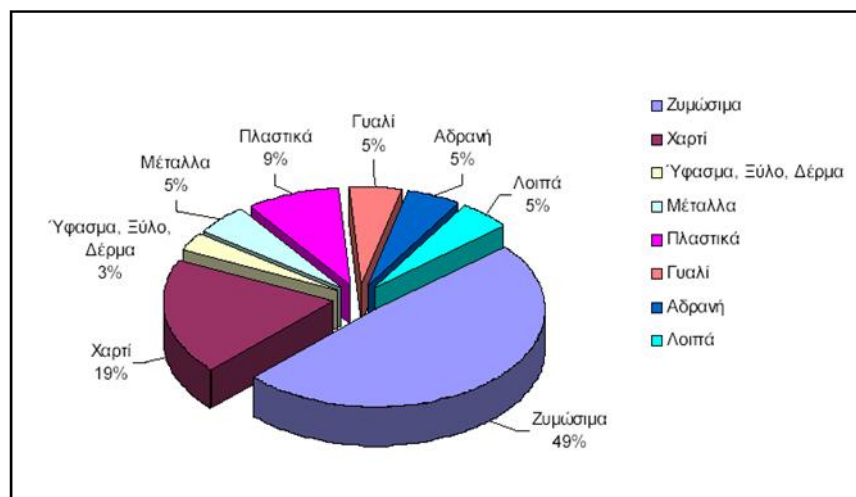


Διάγραμμα 3.2: Διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων σε επιλεγμένες χώρες της ΕΕ το έτος 2002.

Επιπλέον, στις μέρες μας, η ταφή αφορά τα υπολείμματα επεξεργασίας και πραγματοποιείται πλέον σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων (Χ.Υ.Τ.Υ.). Η παραπάνω μέθοδος ενώ στην ΕΕ. θεωρείται η πλέον ενδεδειγμένη, βιώσιμη και διαδεδομένη λύση, στην Ελλάδα αποτελεί ακόμα ζητούμενο.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή της σύστασης των οικιακών απορριμμάτων στην Ελλάδα. Η αναλογία οργανικών αποβλήτων στο οικιακό φορτίο υπερτερεί χαρακτηριστικά όλων των άλλων υλικών, πράγμα που καθιστά σαφές το πλεονέκτημα αυτού του κλάσματος λόγω ανεξάντλητου όγκου του, στην αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίησή του.(σχήμα3.2.)

Με την εκτροπή του οργανικού κλάσματος από τα απορρίμματα επιτυγχάνεται η παραγωγή χρήσιμων δευτερογενών προϊόντων, μείωση των απαιτήσεων για την κατασκευή και λειτουργία χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων και παράλληλη αύξηση του χρόνου ζωής τους, όπως επίσης και μείωση των εκπομπών βιοαερίου και των παραγομένων ποσοτήτων στραγγισμάτων από τους χώρους αυτούς.

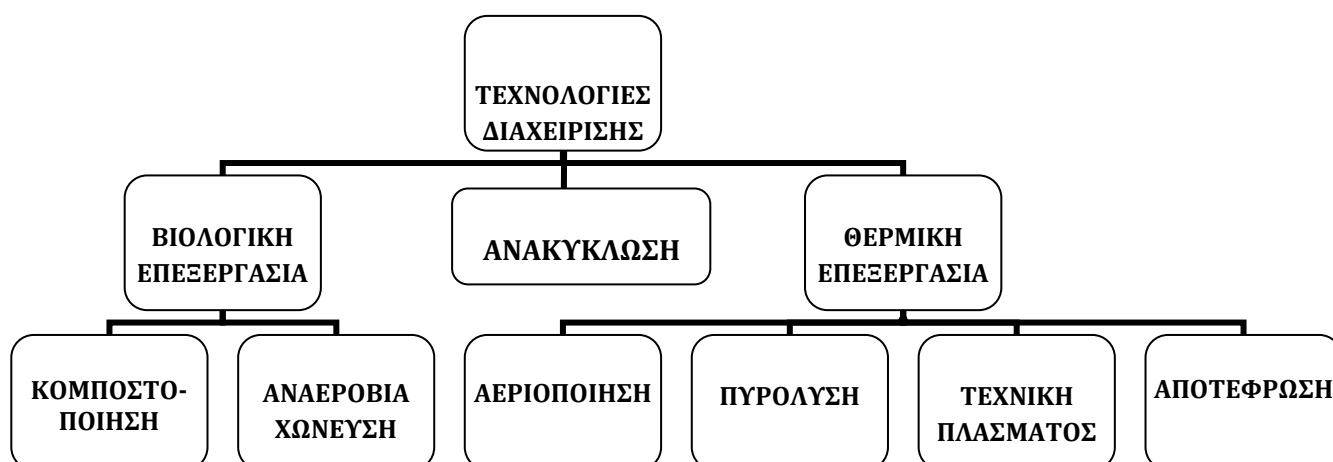


Σχήμα 3.2: Μέση τιμή σύνθεσης των Ελληνικών απορριμμάτων. (Πηγή: ΕΔΠΠ 1997-2001)

3.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης αστικών αποβλήτων, περιλαμβάνει την εφαρμογή προγραμμάτων για τη βελτιστοποίηση του συστήματος συλλογής, τον περιορισμό της παραγωγής αποβλήτων, την διαλογή στην πηγή, την ανακύκλωση των διαχωρισθέντων υλικών, την εφαρμογή συστημάτων μεταφόρτωσης για την αύξηση της οικονομικής αποδοτικότητας του συστήματος, τη χρήση μεθόδων επεξεργασίας με στόχο την ενεργειακή αξιοποίηση ή την επαναχρησιμοποίηση των υλικών και τη διάθεση του τελικού υπολείμματος σε σύγχρονους χώρους υγειονομικής ταφής υπολειμμάτων (Χ.Υ.Τ.Υ.).

Σύμφωνα και με όσα ορίζει η ΚΥΑ 29407/3508 για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων, δεν επιτρέπεται η διάθεση σε Χ.Υ.Τ.Α. αποβλήτων που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία. Σύμφωνα με την ίδια ΚΥΑ, ως επεξεργασία ορίζονται οι φυσικές, θερμικές, χημικές ή βιολογικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της διαλογής, που μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, προκειμένου να περιοριστούν ο όγκος ή οι επικίνδυνες ιδιότητές τους, να διευκολυνθεί η διακίνησή τους ή να βελτιωθεί η ανάκτηση χρήσιμων υλών. Κατά συνέπεια, ως επεξεργασία εννοείται η διαλογή στην πηγή (συσκευασιών, οργανικών, πράσινων, επικίνδυνων οικιακών κ.α.), η μηχανική διαλογή, η μεταφόρτωση και η δεματοποίηση, καθώς και όλες οι τεχνολογίες θερμικής, φυσικής, χημικής και βιολογικής επεξεργασίας.



Σχήμα 3.3: Τεχνικές διαχείρισης Σ.Α.

Η σύγχρονη απάντηση που οδηγεί στην αειφόρο διαχείριση των απορριμμάτων είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης των στερεών αποβλήτων με στόχο να αναζητηθεί ο βέλτιστος συνδυασμός των μεθόδων διαχείρισης απορριμμάτων, ώστε το τελικό σύστημα να είναι περιβαλλοντικά αποτελεσματικό – οικονομικά εφικτό – κοινωνικά αποδεκτό.

3.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας, όπως υποδηλώνει και η ονομασία τους, μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε απόβλητα που επιδέχονται τέτοια επεξεργασία, ήτοι σε βιοαποδομήσιμα ή οργανικά απόβλητα. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνεται μια μεγάλη ποικιλία αγροτικών αποβλήτων και υπολειμμάτων (κοπριές, φυτικά υπολείμματα καλλιεργειών, απόβλητα εκκοκκιστηρίων βάμβακος, ελαιοπυρήνα κλπ), πολλά στερεά απόβλητα και ιλύες από βιομηχανίες τροφίμων, η ιλύς βιολογικών καθαρισμών αστικών λυμάτων καθώς και το βιοαποδομήσιμο κλάσμα των αστικών αποβλήτων (BAA). Το τελευταίο, υπόκειται περιορισμούς της Οδηγίας για την Υγειονομική Ταφή (1999/31/ΕΕ) που επιβάλλουν τη σταδιακή εκτροπή του από τη διάθεση σε Χ.Υ.Τ.Α., από το 2010 έως το 2020 για την Ελλάδα. Όσον αφορά τα βιοαποδομήσιμα αστικά απόβλητα, οι μονάδες βιολογικής επεξεργασίας μπορούν να δεχθούν:

- Το βιοαποδομήσιμο κλάσμα μετά από διαλογή στην πηγή, το οποίο μετά από μια αερόβια φάση βιοσταθεροποίησης μπορεί να χαρακτηριστεί ως

«κόμποστ» και χαρακτηρίζεται από υψηλή ποιότητα, χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων και πολλές διεξόδους αξιοποίησης (π.χ. ως εδαφοβελτιωτικό, υλικό επικάλυψης λατομείων)

- Ένα εμπλουτισμένο σε βιοαποδομήσιμα υλικά κλάσμα, που προέρχεται από εγκαταστάσεις μηχανικής διαλογής. Δεδομένου ότι η μηχανική διαλογή (δηλαδή οι μηχανικοί διαχωρισμοί με χρήση μηχανολογικού εξοπλισμού όπως κόσκινα, μαγνήτες, κ.λπ.), εφαρμόζεται σε σύμμεικτα απορρίμματα όπως αυτά έρχονται με τα απορριματοφόρα, η ποιότητα του εμπλουτισμένου αυτού κλάσματος και κατ’ επέκταση του προϊόντος μετά τη βιολογική επεξεργασία, εξαρτάται από τις επιμέρους διεργασίες της μηχανικής διαλογής. Σε κάθε περίπτωση όμως η ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του κόμποστ που περιγράφηκε παραπάνω, γι’ αυτό και συνήθως αναφέρεται ως υλικό «τύπου κόμποστ».

Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας βασίζονται στην ελεγχόμενη ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών, οι οποίοι επεξεργάζονται τα βιοαποδομήσιμα απορρίμματα. Σκοπός της βιολογικής επεξεργασίας είναι η εξασφάλιση των κατάλληλων συνθηκών εντός της εγκατάστασης οι οποίες θα ευνοούν το μέγιστο δυνατό ρυθμό αναπαραγωγής των μικροοργανισμών και διάσπασης των αποβλήτων.

Οι βασικές μορφές βιολογικής επεξεργασίας των οργανικών βιοαποδομήσιμων απορριμμάτων είναι (α) η αερόβια επεξεργασία (κομποστοποίηση ή βιολογική ξήρανση) η οποία μελετάται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο και (β) η αναερόβια χώνευση.

3.4 ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

3.4.1 Γενικά για την κομποστοποίηση

Ο όρος κομποστοποίηση ή λιπασματοποίηση (composting), αναφέρεται στη βιολογική διαδικασία αποδόμησης και σταθεροποίησης οργανικών υλικών υπό ελεγχόμενες συνθήκες (θερμοκρασίας, υγρασίας, αερισμού). Το τελικό προϊόν είναι σταθεροποιημένο πλούσιο σε οργανική ουσία με υψηλό χουμικό περιεχόμενο και χρησιμοποιείται κυρίως ως εδαφοβελτιωτικό υλικό αλλά και ως υπόστρωμα και μπορεί να διατεθεί, χωρίς να έχει ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

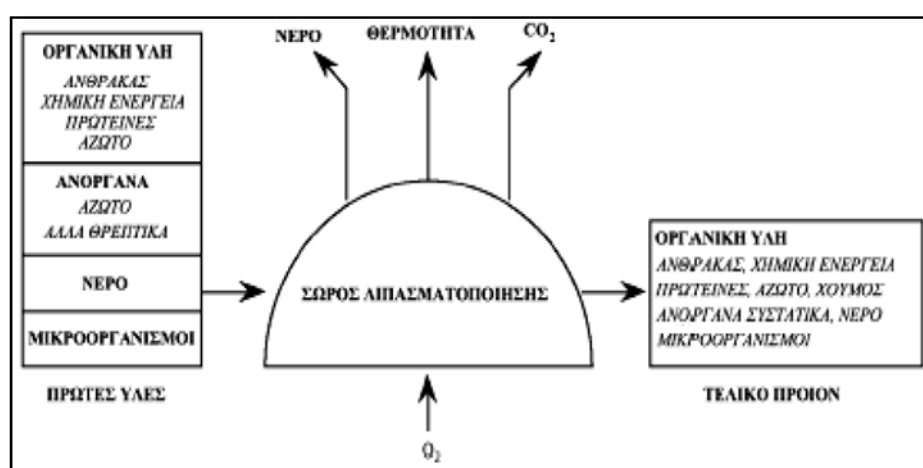
Ουσιαστικά πρόκειται για μια βιολογική επεξεργασία που λαμβάνει χώρα υπό

αυστηρά ελεγχόμενες βίο-οξειδωτικές συνθήκες και η οποία:

- επιδρά σε μία ετερογενή οργανική μάζα σε στερεά μορφή (απορρίμματα).
- εξελίσσεται μέσω μίας αρχικής σύντομης μεσόφιλης σε μία παρατεταμένη θερμόφιλη φάση ως αποτέλεσμα βιολογικής παραγωγής θερμότητας.
- Ακολουθεί μία μεσόφιλη φάση και ολοκληρώνεται με θερμοκρασία μικρότερη της μεσόφιλης προς ψυχρόφιλη.
- Οδηγεί στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, νερού και σταθεροποιημένης οργανικής ύλης (“κόμποστ”).

Η διεργασία της κομποστοποίησης εξελίσσεται από ένα αρχικό στάδιο που χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς οξυγόνωσης, θερμοφιλικές θερμοκρασίες, υψηλό ρυθμό μείωσης των βιοαποδομήσιμων οργανικών στερεών προς ένα στάδιο που χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες θερμοκρασίες, μειωμένους ρυθμούς οξυγόνωσης και σημαντικά μειωμένη παραγωγή οσμών

Η φράση « αποδομείται βιολογικά » διαφοροποιεί την εν λόγω μέθοδο από τις άλλες μεθόδους διαχείρισης Σ.Α. Ο όρος « οργανικό κλάσμα » έχει να κάνει με τη βιολογική αποδόμηση. Γενικά μόνο τα βιολογικής προέλευσης υλικά να βιοαποδομηθούν. Η φράση « ελεγχόμενες συνθήκες » είναι ίσως η πιο σημαντική από τις φράσεις – κλειδιά, καθότι διαφοροποιεί τη κομποστοποίηση από τη βιολογική αποδόμηση που λαμβάνει χώρα στη φύση και είναι υπεύθυνη για την ανακύκλωση των θρεπτικών στοιχείων.



Σχήμα 3.4: Ισοζύγιο της διεργασίας της κομποστοποίησης.

Οι παράγοντες που ενδέχεται να επηρεάσουν τη διαδικασία της κομποστοποίησης

είναι τόσο βιολογικοί όσο και χημικοί. Οι σπουδαιότεροι από αυτούς είναι οι εξής:

- Η διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων
- Η σχέση άνθρακα / αζώτου
- Το ποσοστό υγρασίας
- Το pH
- Η θερμοκρασία
- Ο αερισμός
- Η παρουσία τοξικών (π.χ. τοξικά μέταλλα)

3.4.2 Ιστορική εξέλιξη της κομποστοποίησης

Πολύ πριν η κομποστοποίηση αρχίσει να εφαρμόζεται σαν μέθοδος διάθεσης των στερεών υπολειμμάτων, με στόχο την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούν, χρησιμοποιήθηκε σαν μέθοδος ανακύκλωσης και επαναφοράς των οργανικών υπολειμμάτων στο έδαφος με στόχο τη διατήρηση και αύξηση της γονιμότητας του. Δίκαια χαρακτηρίζεται μια από τις πιο παλιές γεωργικές τεχνικές και η ιστορία της ανάγεται σε πολλούς αιώνες πριν, με κυριότερη περιοχή εφαρμογής την ανατολική Ασία που πάντα τη χαρακτήριζε ο πυκνός πληθυσμός με αυξημένες τις ανάγκες σε είδη διατροφής.

Μέχρι και τις αρχές του 20ου αιώνα η διαδικασία της κομποστοποίησης ήταν εντελώς φυσική χωρίς κανένα έλεγχο ή επηρεασμό των βασικών αρχών της ζύμωσης. Η πρώτη βελτίωση στη διαδικασία της κομποστοποίησης εμφανίζεται από τον sir Albert Howard και τους συνεργάτες του μέσα στην τρίτη δεκαετία του αιώνα μας στην Ινδία.

Τεράστια όμως ώθηση προς την κατεύθυνση της μελέτης, συστηματοποίησης και μηχανοποίησης της κομποστοποίησης έδωσε η ιδέα της εφαρμογής του στα δημοτικά σκουπίδια. Στον ευρωπαϊκό χώρο όπου την εφαρμογή της κομποστοποίησης στα δημοτικά σκουπίδια, την είδαν από την σκοπιά του κοινωφελούς έργου για τη διατήρηση του περιβάλλοντος και της γονιμότητας των εδαφών και οι κύριοι φορείς αυτής της προσπάθειας ήταν συνήθως οι τοπικές αρχές, η μηχανοποίηση της κομποστοποίησης των δημοτικών σκουπιδιών εξελίχθηκε ομαλά. Έτσι η σχετική ευρωπαϊκή τεχνολογία θεωρείται εξαιρετικά υψηλού επιπέδου,

με χαμηλό σχετικά λειτουργικό κόστος.

Τα τελευταία χρόνια, όπως αναφέρεται και από την αρμόδια commission της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, εμφανίζεται νέο ενδιαφέρον για την παραπέρα βελτίωση της τεχνολογίας της κομποστοποίησης και την επέκταση της εφαρμογής της. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα της κρίσης που παρουσιάζεται σήμερα στην ταφή των σκουπιδιών με τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούνται από αυτήν και την αύξηση της σχετικής δαπάνης για σωστότερη ταφή.

3.4.3 Οργανικά υλικά κατάλληλα για κομποστοποίηση

Τα βασικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων οργανικών υλικών που είναι διαθέσιμα για κομποστοποίηση αναλύονται παρακάτω :

- **Μαλακά Οργανικά με μεγάλη περιεκτικότητα υγρασίας**, όπως λαχανικά, ρίζες, φρούτα, χλόη, μαλακά φύλλα και απορρίμματα κουζίνας. Η περιεχόμενη υγρασία μετατρέπεται σε ελεύθερο νερό με αποτέλεσμα ο σωρός να γίνεται όλο και πιο υγρός. Το νερό εμποδίζει τη διάλυση του οξυγόνου άρα η αερόβια διαδικασία μετατρέπεται σε αναερόβια με αποτέλεσμα την παραγωγή στραγγιδίων και οσμών. Ακατάλληλα για κομποστοποίηση από μόνα τους.
- **Σκληρά οργανικά**, όπως φρέσκα φύλλα, και κλαδέματα κήπων. Μικρή περιεχόμενη υγρασία στο ολικό βάρος. Εύκολη κομποστοποίηση χωρίς παραγωγή στραγγιδίων. Μίγμα μαλακών και σκληρών οργανικών αποτελεί ιδεώδες υπόστρωμα για κομποστοποίηση.
- **Κυτταρινούχα υλικά**, όπως ξύλο, πριονίδι, άχυρο, ξερά φύλλα, χαρτί. Τα υλικά αυτά έχουν κύρια συστατικά λιγνίνη και κυτταρίνη με πολύ μικρή υγρασία. Κομποστοποιούνται πολύ αργά ή καθόλου και μόνο με τη βοήθεια μυκήτων που όμως δεν αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την κομποστοποίηση. Χρησιμεύουν κυρίως σαν πρόσθετο υλικό για να αυξήσουν το πορώδες και να διευκολύνουν τον αερισμό.
- **Πρωτεϊνούχα υλικά**, όπως υπολείμματα τροφίμων, απόβλητα βιομηχανιών επεξεργασίας κρέατος, απόβλητα γαλακτοκομίας. Είναι υλικά ζωικής προέλευσης. Βιοαποικοδομούνται εύκολα αλλά δημιουργούν

προβλήματα οσμών. Πρέπει να αποφεύγονται σε συστήματα ανοιχτής κομποστοποίησης.

- **Απόβλητα ανθρώπων και ζώων**, όπως ιλύες βιολογικών καθαρισμών, κοπριές. Γίνεται διάκριση μεταξύ αποβλήτων σαρκοφάγων και φυτοφάγων ζώων. Τα πρώτα περιλαμβάνουν μικρόβια και παράσιτα που μπορεί να περάσουν στο τελικό προϊόν ενώ τα δεύτερα είναι πιο ακίνδυνα. Περιέχουν σημαντικές ποσότητες αζώτου και φωσφόρου.
- **Αστικά απορρίμματα**. Περιλαμβάνουν όλες τις παραπάνω κατηγορίες. Η κομποστοποίηση χωρίς προηγούμενη απομάκρυνση άλλων υλικών παράγει ένα προϊόν που είναι ακατάλληλο για οποιαδήποτε χρήση.

3.4.4 Οφέλη κομποστοποίησης

Με την κομποστοποίηση μπορούμε να συνοψίσουμε ότι οδηγούμαστε σε σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη τα κυριότερα από τα οποία είναι:

- Μείωση των οχλήσεων κατά τη συλλογή και μεταφορά των οικιακών στερεών αποβλήτων
- Μικρότερη επιβάρυνση των χώρων ταφής αποβλήτων (τόσο ποσοτικά όσο και ως προς το ρυπαντικό φορτίο) λόγω της μειωμένης ποσότητας στερεών αποβλήτων που καταλήγουν στους χώρους αυτούς, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του χρόνου λειτουργίας τους.
- Μειωμένη παραγωγή στραγγισμάτων στους χώρους ταφής αποβλήτων τα οποία επιπλέον, περιέχουν μικρότερο ρυπαντικό φορτίο.
- Μειωμένες αέριες εκπομπές από τους χώρους διάθεσης τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά (διοξειδίο του άνθρακα, μεθάνιο, πτητικές οργανικές ενώσεις κ.λπ.)
- Παραγωγή προϊόντος προστιθέμενης αξίας το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές – αποφυγή της χρήσης συνθετικών λιπασμάτων
- Παραγωγή προϊόντος υψηλής ποιότητας λόγω του γεγονότος ότι προέρχεται από τη χρήση υλικών διαχωρισμένων στην πηγή (σε αντίθεση με το προϊόν που προέρχεται από οργανικό υλικό το οποίο διαχωρίζεται σε κεντρικές μονάδες διαχωρισμού)

Η χωριστή συλλογή και αξιοποίηση των βιοαποδομήσιμων οργανικών αποβλήτων

εντός της οικίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απαιτούμενης συχνότητας για συλλογή των μικτών οικιακών αποβλήτων που τοποθετούνται στους κάδους. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για χώρες όπως η Ελλάδα όπου οι κλιματικές συνθήκες απαιτούν συχνό άδειασμα των κάδων για αποφυγή της ανάπτυξης συνθηκών αποδόμησης των αποβλήτων που συλλέγονται σε αυτούς.

3.4.5 Οικιακή κομποστοποίηση

Η οικιακή κομποστοποίηση αποτελεί μια από τις πιο αξιόπιστες μεθόδους ανακύκλωσης των οργανικών απορριμμάτων που αποτελούν την πλειοψηφία σκουπιδιών για κάθε νοικοκυριό. Με την οικιακή κομποστοποίηση ένα σημαντικό ποσοστό 20-30% διαχωρίζεται από τον κύριο όγκο των απορριμμάτων που έχουν σα τελικό προορισμό τους Χώρους Υγειονομικής Ταφής.

Πολλοί ιδιώτες παγκοσμίως εφαρμόζουν τη μέθοδο της κομποστοποίησης επιστρέφοντας έτσι στο έδαφος όλα εκείνα τα απαραίτητα συστατικά (οργανικά και ανόργανα) που χρειάζονται για την ανάπτυξη των φυτών. Έτσι εκτός από την ανακύκλωση των μετάλλων, του χαρτιού, των γυαλιών και των ελαστικών, που σε κάποιο ικανοποιητικό βαθμό μπορεί να επιτευχθεί, με τη διαδικασία της ανακύκλωσης, ανακυκλώνεται ουσιαστικά και το οργανικό κλάσμα, επαναφέροντάς το με περιβαλλοντικά ορθό τρόπο στο φυσικό αποδέκτη του το χώμα για να μπορέσει το τελευταίο διατηρώντας την κανονική δομή και γονιμότητά του να συνεχίσει να παράγει.



Εικόνα 3.1: Κύκλος κομποστοποίησης.

Βασικό εξάρτημα του εξοπλισμού είναι ο κάδος κομποστοποίησης που θα παρέχει κάποιο περιορισμένο χώρο στο προς κομποστοποίηση μίγμα (εικόνα 3.1.). Πολύ σημαντικό στοιχείο επίσης είναι η γνώση των κατάλληλων αλλά και ακατάλληλων υλικών για την κομποστοποίηση. Τα υλικά που μπορούν να κομποστοποιηθούν είναι:

- Λαχανικά, χορταρικά, φρούτα (ωμά ή βρασμένα).
- Υπολείμματα από σαλάτες αφού στραγγιστούν τα υγρά.
- Φυτικά υπολείμματα όπως ξερά φύλλα, κομμένο γκαζόν.
- Στάχτη
- Τσόφλια αυγών
- Χαρτιά κουζίνας (ρολό κουζίνας, χαρτοπετσέτες).
- Πριονίδι (ιδιαίτερα αν είναι πολύ υγρό το κόμποστ και θέλουμε ένα μίγμα πιο ισορροπημένο και με μεγαλύτερο αερισμό.
- Υπολείμματα βοτάνων από ροφήματα και κατακάθια καφέ, φίλτρα γαλλικού καφέ.
- Οργανικά λιπάσματα όπως καστανόχωμα, φυλλόχωμα.

Τα υλικά που δεν μπορούν να κομποστοποιηθούν είναι:

- Πλαστικά
- Κουτιά από χυμούς και γάλατα
- Δοχεία και καπάκια δοχείων
- Γυαλί
- Πορσελάνη, κεραμικά
- Υπολείμματα τσιγάρων
- Κόκαλα, κουκούτσια
- Σακούλες από ηλεκτρικές σκούπες
- Λάστιχα
- Υφάσματα
- Επικίνδυνα απορρίμματα

Φυσικά όλα τα παραπάνω θα πρέπει να αναμιγνύονται με τον κατάλληλο τρόπο ώστε να ευνοείται η ζύμωση τους (λόγος C/N=25/1) και να ελέγχονται όσο το δυνατόν συστηματικά όλοι εκείνοι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία.

Μέσα στο σωρό του κόμποστ, δισεκατομμύρια οργανισμών τρέφονται,

αναπτύσσονται, αναπαράγονται και πεθαίνουν, μετατρέποντας τα οργανικά απόβλητα του νοικοκυριού και του κήπου σε εξαιρετο οργανικό λίπασμα. Το πολύπλοκο τροφικό δίκτυο που εργάζεται στο κόμποστ έχει ως τροφική βάση τη νεκρή οργανική ύλη και ονομάζεται *σαπροφυτική αλυσίδα*.

Το κόμποστ είναι ένα πολύπλοκο μείγμα χημικών ενώσεων, που περιλαμβάνει χουμικά οξέα, σάκχαρα, νιτρικά άλατα, νουκλεϊκά οξέα κ.α. Για να είναι χρήσιμο για την ανάπτυξη φυτών το κόμποστ πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις. Πρέπει να περιέχει αρκετή οργανική ουσία, να έχει χαμηλή υγρασία (για εύκολη εφαρμογή), να έχει όσο το δυνατόν λιγότερα και μικρού μεγέθους ξένα σώματα όπως κομμάτια γυαλιού, πλαστικού και μετάλλων, να έχει μια ικανοποιητική περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία όπως Άζωτο, Φώσφορο, Ασβέστιο και Μαγνήσιο, χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (λίγα άλατα), και ΡΗ μεταξύ 6 και 8. Η περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα δεν πρέπει να ξεπερνά τα όρια που ορίζει η νομοθεσία, και δεν πρέπει να περιέχει παθογόνους μικροοργανισμούς. Όσον αφορά τις προδιαγραφές, στην Ελλάδα ισχύουν τα ελάχιστα ποιοτικά χαρακτηριστικά που προβλέπει η ΚΥΑ114218/1997.



Σχήμα 3.5: Κάδος οικιακής κομποστοποίησης.

3.4.6 Πρόσθετα κομποστοποίησης

Ο όρος πρόσθετο αναφέρεται στο υλικό εκείνο, το οποίο προστίθεται στο υπόστρωμα τροφοδοσίας, με στόχο τη μείωση του ειδικού βάρους και την αύξηση

του πορώδους, ώστε να διευκολύνεται ο αερισμός ή η αύξηση της ποσότητας των βιοαποδομήσιμων οργανικών υλικών στο μείγμα.

Στα πρόσθετα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνονται ορυκτά όπως ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης, αλλά και ροκανίδι, πριονίδι, άχυρο, τύρφη, πυρηνόξυλο, κοπριά, και ώριμο κόμποστ. Το ιδανικό «πρόσθετο» πρέπει να είναι ξηρό, να έχει μικρό ειδικό βάρος και να βιοαποδομείται σχετικά εύκολα.

Οι ζεόλιθοι, έχουν πολλές σημαντικές ιδιότητες με κύριες την εκλεκτικότητα σχήματος και την ανταλλαγή ιόντων, που τους καθιστούν πολύτιμα εργαλεία στις διεργασίες προσρόφησης, ξήρανσης, διαχωρισμού (μοριακά κόσκινα) και στα απορρυπαντικά. Ακόμα, έχουν μεγάλη δεκτικότητα στις τροποποιήσεις και έντονη ικανότητα προσρόφησης, με συνέπεια τη δημιουργία νέων δομών κατάλληλων για διάφορες εφαρμογές όπως τον καθαρισμό διαφόρων τύπων λυμάτων (αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά, ραδιενεργά απόβλητα).

Ο βερμικουλίτης έχει τη μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα από όλα τα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η ικανότητα του βερμικουλίτη ως ορυκτό να δεσμεύει ιόντα αμμωνίου κατά την διεργασία της κομποστοποίησης και να διοχετεύει τα θρεπτικά ιόντα σταδιακά στο έδαφος μετά την απόθεση του κόμποστ, καθώς και ο έλεγχος του pH και της υγρασίας αποτελούν σημαντικούς λόγους για να επιλεγεί το συγκεκριμένο ορυκτό ως πρόσθετο κομποστοποίησης.

Το πριονίδι, (μικρά κομμάτια ξύλου προερχόμενα από τη βασική κατεργασία του) προστίθεται στο κόμποστ αυξάνει το πορώδες και διευκολύνει τον αερισμό του, προσλαμβάνοντας ποσοστό υγρασίας. Επίσης αυξάνει την περιεκτικότητά του σε άνθρακα και για αυτό χρησιμοποιείται όταν το μίγμα είναι πλούσιο σε άζωτο π.χ. εκτεταμένη προσθήκη πράσινων υλικών. Είναι σημαντικό η προέλευση του να είναι από φυσική ξυλεία, χωρίς χημικά πρόσθετα. Τα συνθετικά ξύλα όπως MDF, μελαμίνες κ.λπ. δεν δίνουν κατάλληλο για κομποστοποίηση πριονίδι.

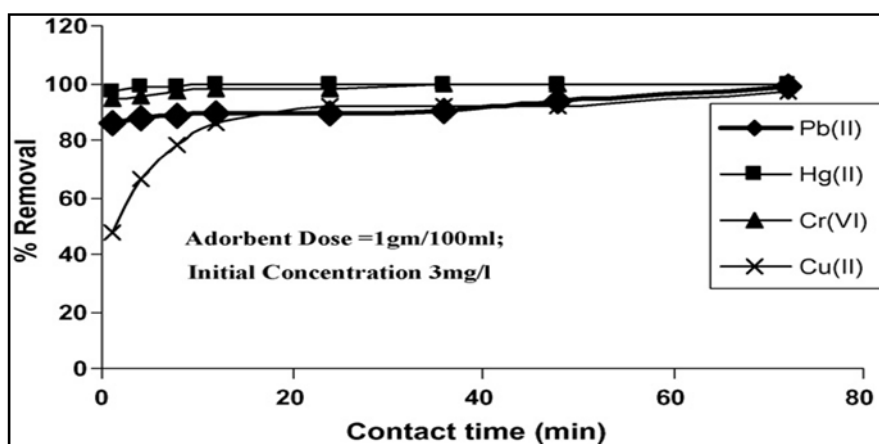
3.4.7 Το κόμποστ στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα

Το κόμποστ μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ καλό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Συγκεντρώνει το πλεονέκτημα ότι είναι εύκολα παρασκευάσιμο, ακόμα και σε οικιακή βάση, και αρκετά φθηνό, μιας και προέρχεται από την περίσσεια του οργανικού κλάσματος των

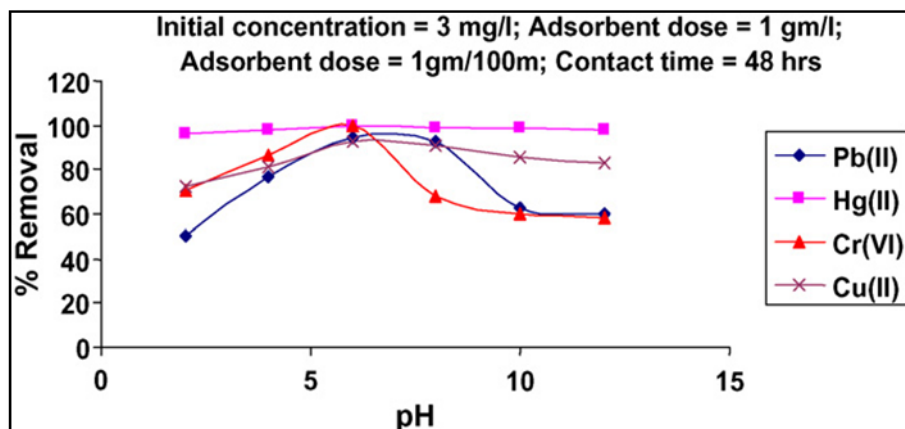
απορριμμάτων.

Έχουν γίνει διάφορες μελέτες σε ότι αφορά στην προσροφητική του ικανότητα, ειδικότερα στην αποδοτικότητά του, όταν περιέχει ως πρόσθετο πριονίδι. Παρακάτω παρουσιάζονται ερευνητικές περιπτώσεις εφαρμογής του κόμποστ στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα.

Οι **Ajay Kumar Meena et al. (2008)** εξέτασαν την απομάκρυνση Cr(VI), Pb(II), Hg(II) και Cu(II), από διαλύματα βιομηχανικών λυμάτων με χρήση-πρόσθετο κόμποστ με πριονίδι. Διερευνήθηκαν διαφορετικές παράμετροι στην απομάκρυνση των μετάλλων όπως η αρχική συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου, το pH των διαλυμάτων, η αρχική δόση του κόμποστ, η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ποσοστό απομάκρυνσης σχεδόν 100% των βαρέων μετάλλων, με συγκέντρωση κόμποστ 1g/100ml σε υδατικά διαλύματα μετάλλων 3mg/L έπειτα από 48h, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 3.3.. Επίσης βρέθηκε πως το pH είναι η πιο σημαντική παράμετρος η οποία ελέγχει την απορρόφηση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του κόμποστ διάγραμμα 3.4.:



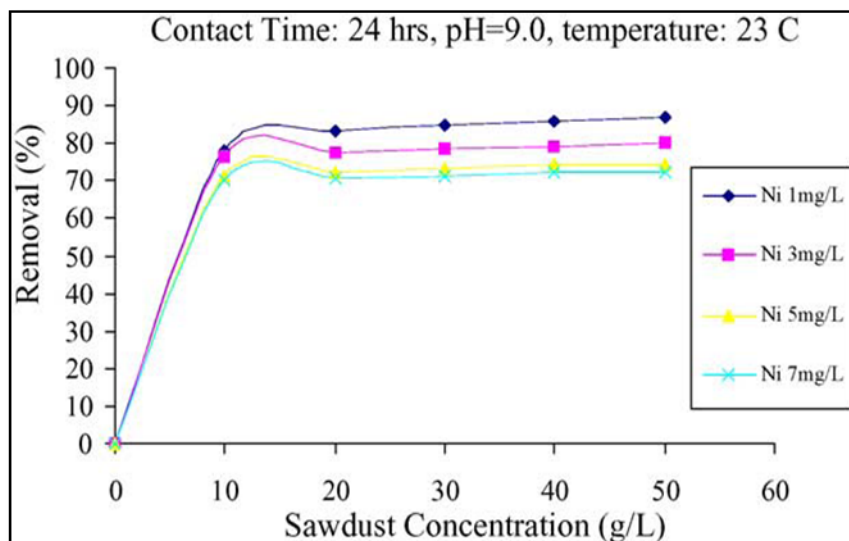
Διάγραμμα 3.3: Η επίδραση του χρόνου επαφής στην % απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.



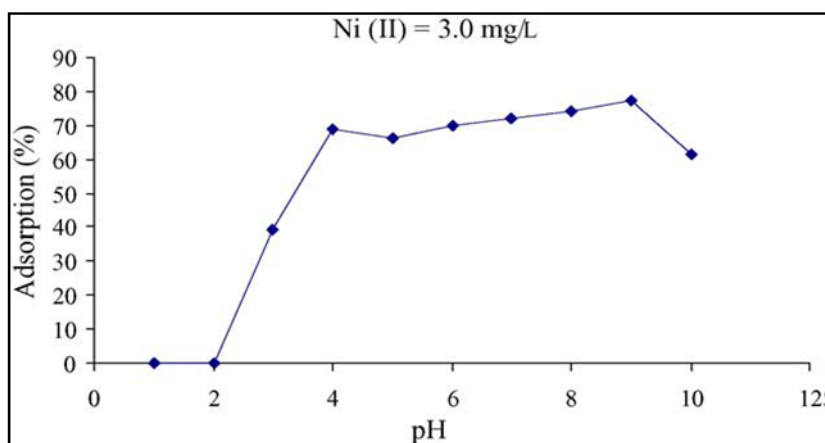
Διάγραμμα 3.4: Η επίδραση του pH στην % απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Οι **BULUT Yasemin et al. (2007)** διερεύνησαν την εφαρμογή του κόμποστ για την απομάκρυνση του Zn(II), του Pb(II) και του Cd(II) από τα υδατικά διαλύματά τους. Τα πειράματα περιελάμβαναν έλεγχο διάφορων παραμέτρων σε συστήματα διαλείποντος έργου. Τα εξαγόμενα των ερευνητικών διεργασιών έδωσαν τρεις σημαντικές ανακαλύψεις α) ότι το κόμποστ με πριονίδι αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο αλλά και φθινό προσροφητικό μέσο στον καθαρισμό των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων από βαρέα μέταλλα, β) η απορρόφηση των μετάλλων αυτών εξαρτάται από την αρχική τους συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και τον χρόνο επαφής με το κόμποστ και γ) τα αποτελέσματα της προσροφητικής ικανότητας του κόμποστ μπορούν να μοντελοποιηθούν από τις ισόθερμες καμπύλες των Langmuir και Freundlich.

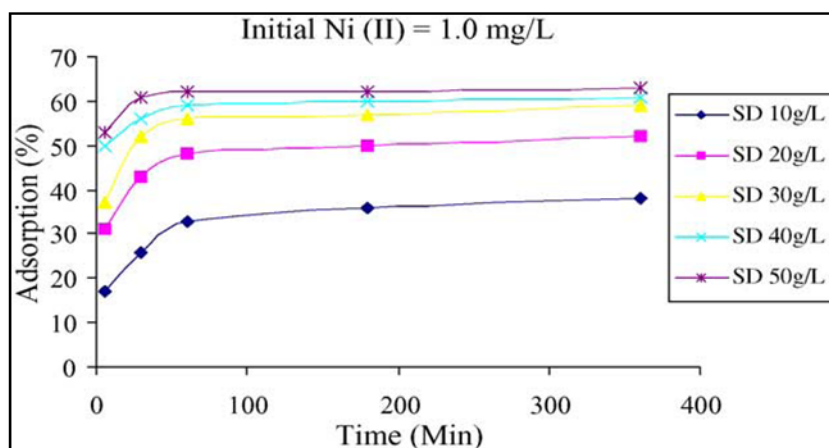
Οι **Shyam S. Shukla et al. (2005)** εξειδικεύτηκαν στη μελέτη της απομάκρυνσης του Ni (II) από τα υδατικά διαλύματά του, με προσροφητικό μέσο κόμποστ. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδωσαν σημαντικά στοιχεία για την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κόμποστ ως βασικού μηχανισμού απορρόφησης των μεταλλικών ιόντων. Το κόμποστ αποδείχθηκε ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ανεπεξέργαστα βιομηχανικά απόβλητα. Για παράδειγμα το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του Ni(II) παρατηρήθηκε σε pH=9 ενώ το ελάχιστο σε pH=2. Σημαντικό ρόλο στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κόμποστ διαδραμάτισαν οι συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου και δόσης του κόμποστ. Τα εξαγόμενα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 3.5: Η επίδραση του χρόνου επαφής στην % απομάκρυνση Ni(II).



Διάγραμμα 3.6: Η επίδραση του pH στην % απομάκρυνση Ni(II).



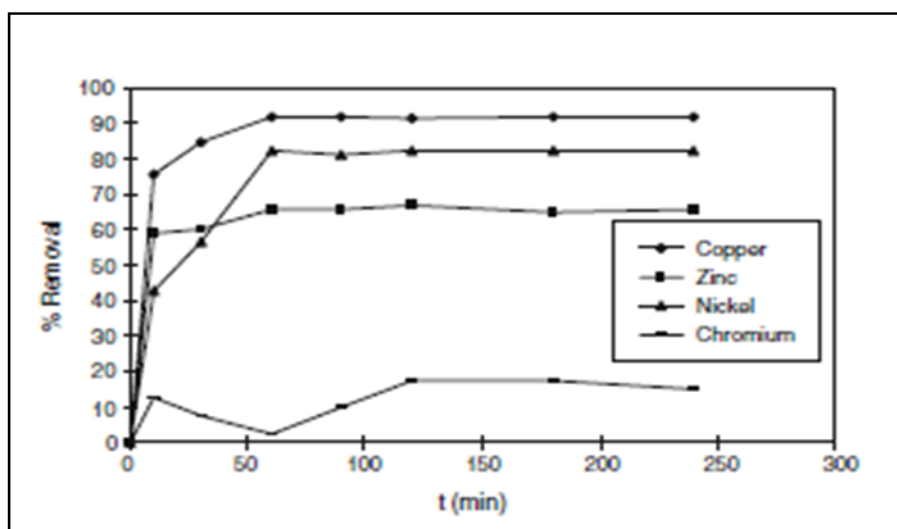
Διάγραμμα 3.7: Η επίδραση της αρχική συγκέντρωσης στην % απομάκρυνση Ni(II).

Άλλο ένα παράδειγμα ερευνητικής δραστηριότητας με σκοπό τη διερεύνηση της εφαρμογής κόμποστ στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, είναι αυτό των **Günay Kocasoy και Zeynep Güvener (2008)**. Συγκεκριμένα, μελέτησαν την απομάκρυνση χαλκού Cu(II), νικελίου Ni(II), ψευδαργύρου Zn (II) και χρωμίου Cr(VI) με χρήση κόμποστ. Ο μηχανισμός της απορρόφησης των μεταλλικών ιόντων φαίνεται να υπερτερεί έναντι των ήδη γνωστών μεθόδων καθαρισμού των λυμάτων από τα τοξικά μέταλλα, της χημικής κατακρήμνισης, της αντίστροφης όσμωσης και της ιοντοεναλλαγής. Ειδικότερα τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του χαλκού ήταν εντυπωσιακά. Σκοπός των νέων τεχνολογιών είναι η εφαρμογή μιας οικονομικά συμφέρουσας μεθόδου στην απομάκρυνση των μετάλλων και αυτή που συγκεντρώνει τα καλύτερα αποτελέσματα των τελευταίων ερευνών, είναι η χρήση κόμποστ. Τα πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου έδωσαν τα ακόλουθα:

- a) Ο χαλκός είναι το μέταλλο με τη μεγαλύτερη απομάκρυνση, σχεδόν 92%, το νικέλιο με 82% και ο ψευδάργυρος με 67% αντίστοιχα.
- b) Μετά από μία ώρα, 15% του χαλκού απομακρύνθηκε με χρήση κόμποστ συγκέντρωσης 20g/lit. Ακόμα μεγαλύτερη απομάκρυνση 41% και 44% του χαλκού παρατηρήθηκε με αύξηση της ποσότητας κόμποστ σε 40 και 60 g/lit αντίστοιχα. Ανάλογη αύξηση της απομάκρυνσης παρατηρήθηκε και για τα μέταλλα Ni και Zn, με ταυτόχρονη αύξηση της δόσης κόμποστ από 20 σε 40 και 60 g/lit.
- c) Μετά το κατώφλι των 40 g/lit της ποσότητας κόμποστ δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες αλλαγές στην απομάκρυνση των μετάλλων.

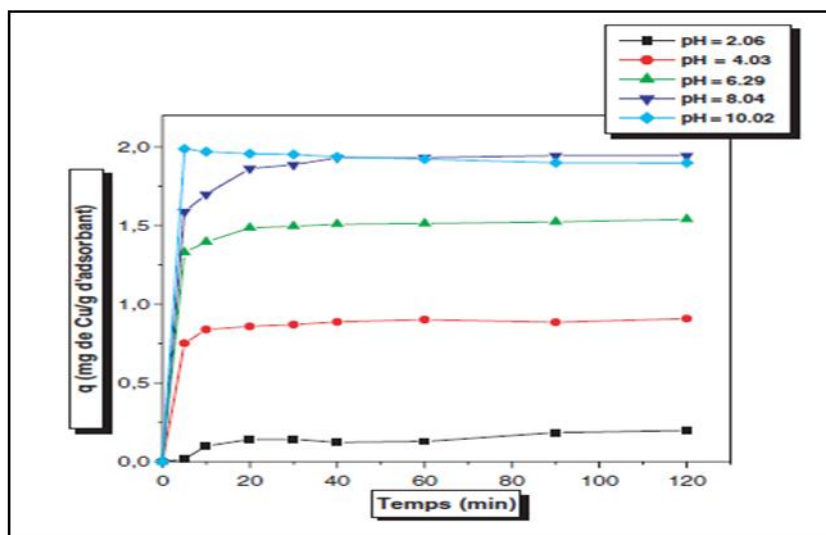
Πίνακας 3.1: Επίδραση της ποσότητας κομποστ στην του χαλκού

“κόμποστ” (g/l)	Χρόνος (min)	Αραίωση	Cef(mg/l)	Απομάκρυνση (%)
20	0	1/500	990.00	0
	2	1/500	985.00	1
	5	1/500	940.00	5
	10	1/500	940.00	5
	30	1/500	875.00	12
	60	1/500	840.00	15
40	0	1/500	1,025.00	0
	2	1/500	965.00	6
	5	1/500	910.00	11
	10	1/500	875.00	23
	30	1/500	705.00	31
	60	1/500	6055.00	41
60	0	1/500	1,075.00	0
	2	1/500	950.00	12
	5	1/500	900.00	16
	10	1/500	800.00	26
	30	1/500	710.00	34
	60	1/500	600.00	44

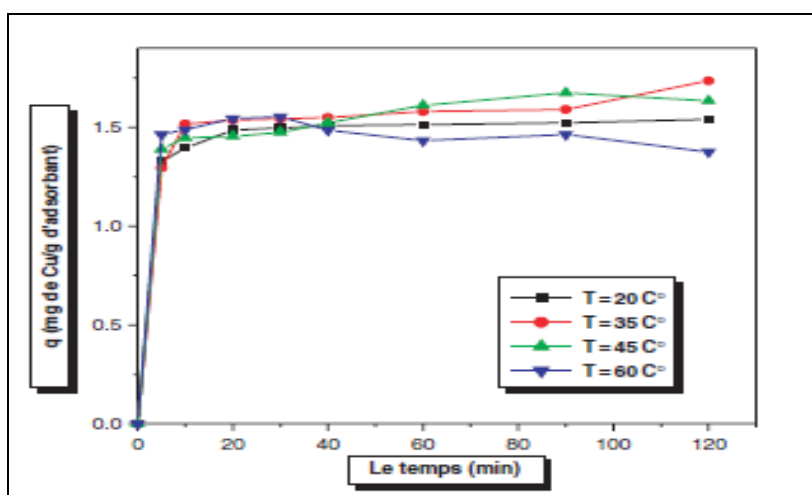


Διάγραμμα 3.8: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων Cu, Zn, Ni, Cr, με το χρόνο.

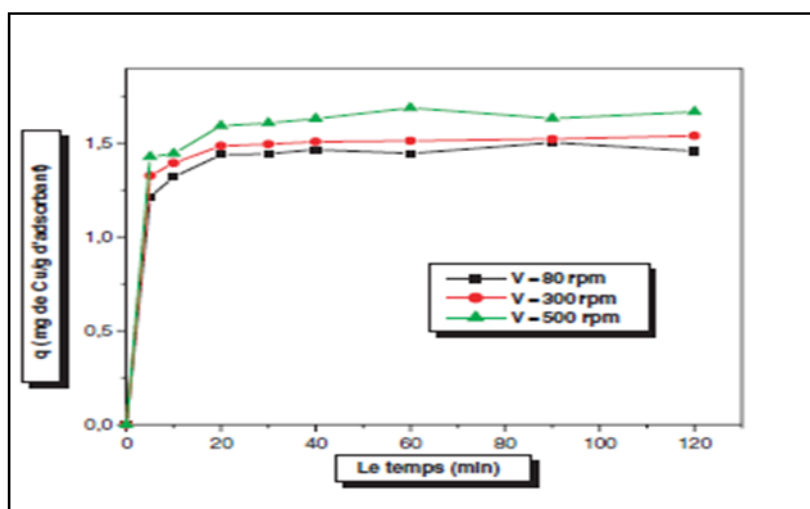
Τέλος, οι **S. Larous et al. (2005)**, μελέτησαν την απομάκρυνση του χαλκού Cu (II), από βιομηχανικά απόβλητα με χρήση κόμποστ. Και σε αυτή την περίπτωση εξετάστηκαν παράμετροι όπως το pH, η ταχύτητα ανάδευσης, η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση και ο χρόνος επαφής. Αποδείχθηκε πως το κόμποστ αποτελεί ένα φθινό και αξιόπιστο υλικό για την αποτελεσματική απορρόφηση και απομάκρυνση του χαλκού από τα λύματα. Αυτή η προσροφητική του ικανότητα, εξαρτάται από τις παραμέτρους που προαναφέρθηκαν και οι οποίες τέθηκαν υπό διερεύνηση στην εργασία των S. Larous et al. (2005). Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης παρατίθενται στα επόμενα διαγράμματα.



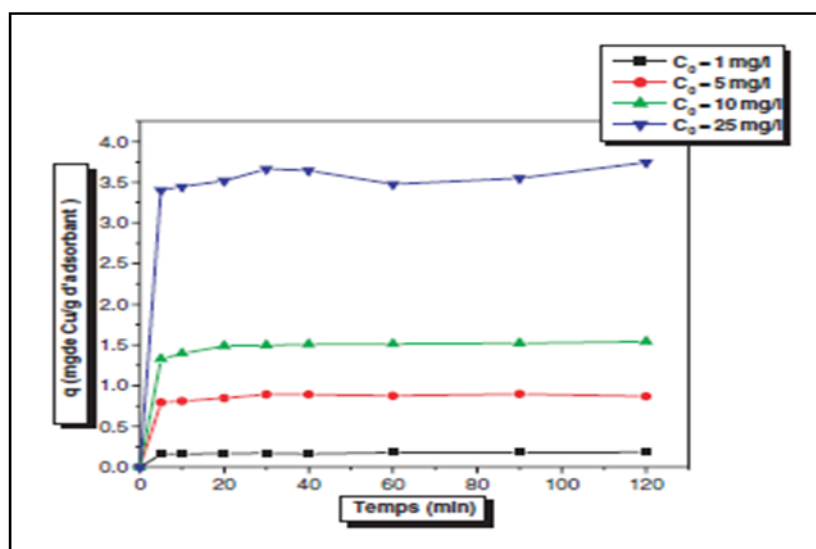
Διάγραμμα 3.9: Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του χαλκού.



Διάγραμμα 3.10: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του χαλκού.



Διάγραμμα 3.11: Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απομάκρυνση του χαλκού.



Διάγραμμα 3.12.: Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απομάκρυνση του χαλκού.

Εν κατακλείδι, θα μπορούσε κανείς εύκολα να συμπεράνει ότι το κόμποστ, εκτός από άριστο εδαφοβελτιωτικό, μπορεί να έχει εξαιρετικές εφαρμογές στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων Cu(II) και Zn(II) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, ιδιότητα η οποία θα διερευνηθεί στην παρούσα εργασία περαιτέρω, σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες όπως είναι οι κλίνες σταθερής ροής και οι αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης. Αναμένεται στις συνδυαστικές τεχνολογίες, το κόμποστ, που είναι εμπλουτισμένο με πριονίδι ώστε να αυξηθεί το πορώδες, να δώσει ακόμα πιο ενδιαφέροντα αποτελέσματα στην κατεύθυνση της ολοκληρωμένης διαχείρισης των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, με στόχο τη μείωση του προβλήματος μέσω της χρήσης ενός προϊόντος που έχει παραχθεί από την ανακύκλωση-εναχρησιμοποίηση των οικιακών οργανικών απορριμμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ MBR

4.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η πρώτη αναφορά για την αντικατάσταση της δεξαμενής τελικής καθίζησης έγινε από τους Smith et al. το 1969, οι οποίοι μελέτησαν πειραματικά ένα συνδυασμένο σύστημα ενεργού ιλύος και εξωτερικής διήθησης. Ένα χρόνο αργότερα, οι Hardt et al. εξέτασαν συστήματα για το διαχωρισμό της ενεργού ιλύος με μεμβράνες υπερδιήθησης.

Η τεχνολογία μεμβρανών σε βιολογικούς αντιδραστήρες εμφανίστηκε αρχικά στην Ιαπωνία στα τέλη της δεκαετίας του 1970 μετά από συμφωνία ανάμεσα στους Dorr-Oliver και Sanki Engineering Co.Ltd. Μέχρι το 1993, υπήρχαν συνολικά 39 συστήματα MBR τα οποία χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (Aya, 1994). Στα συστήματα αυτά, οι μεμβράνες ήταν τοποθετημένες εξωτερικά από τη δεξαμενή αερισμού γι' αυτό και είναι γνωστά ως εξωτερικά συστήματα MBR.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 η Καναδική εταιρεία Zenon Environmental Inc, άρχισε να δραστηριοποιείται στην κατασκευή συστημάτων MBR για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων. Το πρώτο της εμπορικά πετυχημένο σύστημα MBR της Zenon κατασκευάστηκε το 1982 και ονομάστηκε ZenoGem. Η καινοτομία του συστήματος αυτού ήταν ότι οι μονάδες των μεμβρανών ήταν τοποθετημένες εντός της δεξαμενής αερισμού και το σύστημα αυτό είναι γνωστό βυθιζόμενο MBR (Immersed MBR), (Metcalf & Eddy, 2003).

Το 1982, κατασκευάζεται από τους Dorr-Oliver ένα εξωτερικό σύστημα υπερδιήθησης (MARS: Membrane Anaerobic Reactor System) το οποίο προσαρμόστηκε να λειτουργεί σε αναερόβιες συνθήκες για τον καθαρισμό αποβλήτων από βιομηχανίες τροφίμων. Παράλληλα, στις αρχές του 1980, κατασκευάστηκαν στο Ηνωμένο Βασίλειο δυο συστήματα υπερδιήθησης και μικροδιήθησης (Choate et al., 1983, Anderson et al., 1986). Αυτό το σύστημα διευρύνεται αργότερα στην Νότιο Αφρική με το όνομα ADUF (Anaerobic Digester Ultra Filtration).

Το 1989 η Ιαπωνική κυβέρνηση με τη βοήθεια μεγάλων εταιρειών αποφάσισε να επενδύσει σημαντικά σε νέες τεχνολογίες όπως είναι τα συστήματα MBR και να τα εγκαταστήσει κυρίως σε μεγάλα κτιριακά συγκροτήματα με στόχο την

επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων (Cote & Thomson, 1999). Μία από τις εταιρείες που συμμετείχε σε αυτή την προσπάθεια ήταν η Kubota, η οποία έχει εξελιχθεί σε μία από τις μεγαλύτερες κατασκευάστριες εταιρείες συστημάτων MBR παγκοσμίως.

Μέχρι την δεκαετία του '90 τα συστήματα MBR για τον διαχωρισμό βιομάζας είχαν εφαρμοστεί ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα. Ωστόσο τα συστήματα μεμβρανών με αερισμό (MABRs) και τα συστήματα μεμβρανών για εξαγωγή στερεών από απόβλητα (EMBR) είχαν αναπτυχθεί μόνο σε πιλοτική κλίμακα.

Οι πρώτες αερόβιες διεργασίες σε βιομηχανικές μονάδες με αντιδραστήρες MBR πραγματοποιήθηκαν στη Βόρεια Αμερική στα τέλη του 1970 και μετέπειτα στην Ιαπωνία στις αρχές του 1980 ενώ παράλληλα οι αναερόβιες διεργασίες σε μονάδες MBR για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων πραγματοποιήθηκαν αρχικά στη Νότια Αφρική. Η ανάπτυξη και χρήση των MBR σε ευρωπαϊκές χώρες έγινε εμφανής στα μέσα του 1990.

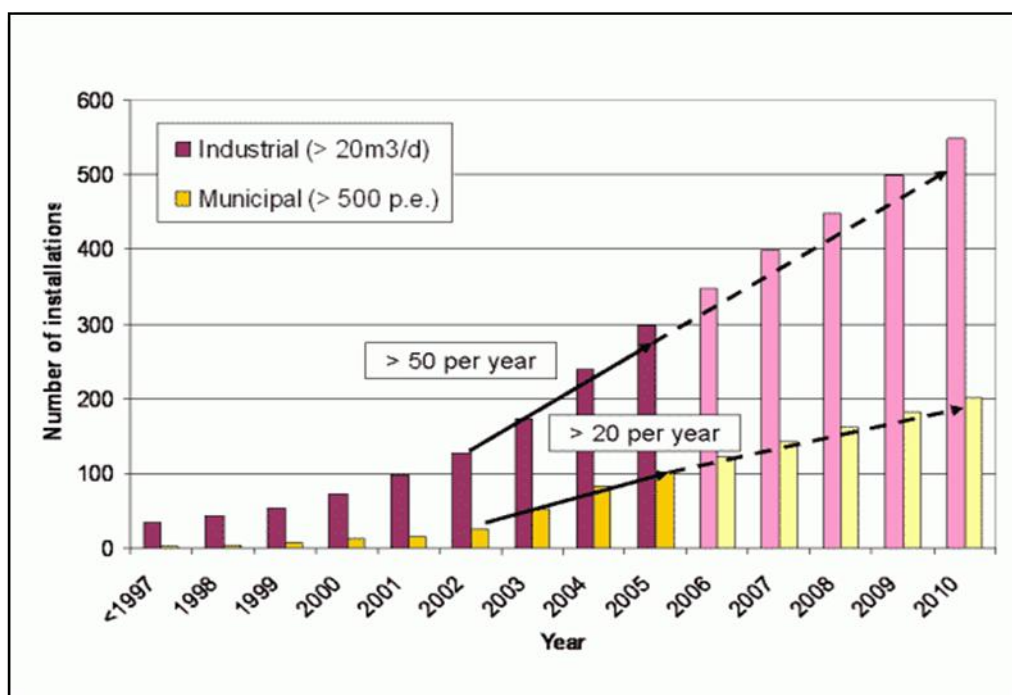
Σήμερα υπάρχουν σε λειτουργία περισσότερες από 500 μονάδες-συστήματα MBR σε βιομηχανική κλίμακα παγκοσμίως, με αρκετές ακόμα να βρίσκονται υπό κατασκευή. Η συντριπτική πλειοψηφία (66%) ολοκληρωμένων εν λειτουργία συστημάτων MBR βρίσκεται στην Ιαπωνία. Οι υπόλοιπες μονάδες βρίσκονται στη Βόρεια Αμερική (Καναδά και ΗΠΑ) και στην Ευρώπη. Οι περισσότεροι βιοαντιδραστήρες με μεμβράνες λειτουργούν συνήθως σε αερόβιες συνθήκες και ελάχιστοι σε αναερόβιες. Γύρω στο 55% των συστημάτων με μεμβράνες λειτουργούν με τις μεμβράνες βυθισμένες στον βιοαντιδραστήρα ενώ στα υπόλοιπα οι μεμβράνες βρίσκονται εξωτερικά των βιοαντιδραστήρων.

Η εγκατάσταση και λειτουργία των συστημάτων MBR στην Ευρώπη ξεκίνησε μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1990. Την τελευταία δεκαετία, η ανάπτυξη των συστημάτων αυτών έχει προοδεύσει σημαντικά από μικρά πιλοτικά συστήματα σε υψηλής κλίμακας εγκαταστάσεις. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται στην πράξη σε χώρες όπως η Γερμανία, η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία και η Μεγάλη Βρετανία (Visvanathan et al, 2000).

Σήμερα, η μεγαλύτερη μονάδα MBR στον κόσμο βρίσκεται στο Κάαρστ της Γερμανίας στο βόρειο μέρος του Ρήνου και κοντά στην πόλη του Ντίσελντορφ, γνωστή ως Nordkanal, και μπορεί να εξυπηρετήσει έναν ισοδύναμο πληθυσμό περίπου 80,000. Τέλος σχεδιάζεται μία παρόμοιου μεγέθους **Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων ΕΕΛ** με σύστημα MBR στο Hilversum και μία μονάδα MBR πέντε φορές μεγαλύτερη στο Beverdijk.

Μέχρι το 2006, στην Ευρώπη λειτουργούσαν περίπου 100 αστικές εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας που μπορούσαν να εξυπηρετήσουν ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο του 500 και περίπου 300 μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις με χωρητικότητα μεγαλύτερη των 20m³/d.

Με την πάροδο του χρόνου ο αριθμός των εγκατεστημένων μονάδων MBR έχει αυξηθεί αρκετά και ιδιαίτερα από το 2002 μέχρι το 2005 έχουμε ετήσια αύξηση πάνω από 50 σε βιομηχανικές μονάδες και πάνω από 20 σε δημοτικές μονάδες όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.1.



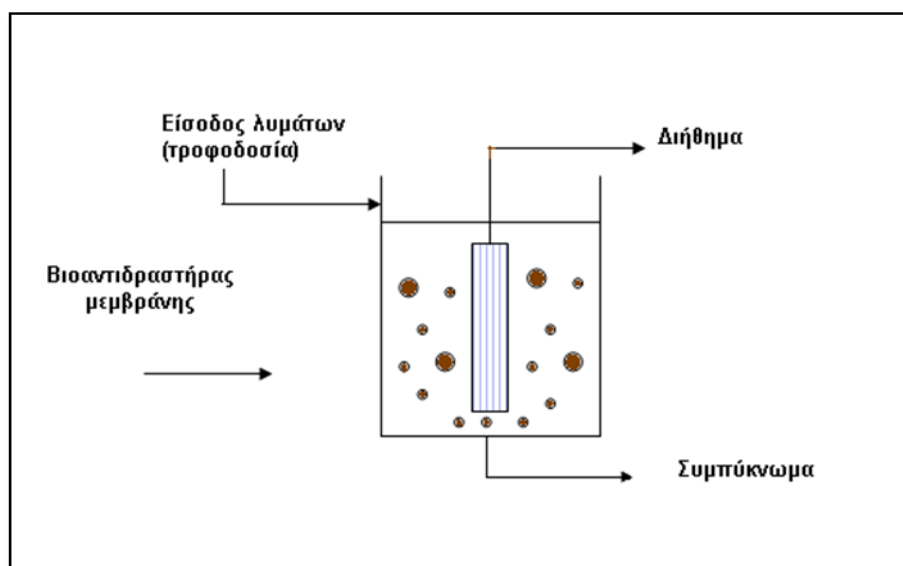
Σχήμα 4.1: Αριθμός εγκαταστάσεων συστημάτων MBR Lesjean and Huisjes, 2007.

4.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η μεμβράνη είναι ένα υλικό που επιτρέπει επιλεκτικά την διέλευση ενός ή περισσοτέρων συστατικών του διερχόμενου ρεύματος, ενώ παράλληλα δυσχεραίνει την διέλευση των υπολοίπων συστατικών του ρεύματος. Η διήθηση με χρήση μεμβράνης είναι μια τεχνική διήθησης κατά την οποία η μεμβράνη δρα ως εκλεκτικό εμπόδιο μεταξύ δύο φάσεων (Mulder, 1997). Το ρεύμα που διαπερνάει τη μεμβράνη ονομάζεται **διήθημα**, ενώ το ρεύμα που κατακρατείται ονομάζεται **συμπύκνωμα**.

Η αρχή λειτουργίας ενός κλασικού συστήματος MBR βασίζεται στα εξής τρία στάδια:

- Η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων λαμβάνει χώρα κανονικά στους αντιδραστήρες και το ανάμικτο υγρό διηθείται ώστε να διαχωριστεί η τελική εκροή των λυμάτων από την ιλύ.
- Η διήθηση πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή πίεσης(driving force) στο ανάμικτο υγρό του αντιδραστήρα είτε με την εφαρμογή χαμηλής πίεσης στο διήθημα, ώστε το διήθημα να περάσει μέσα από τη μεμβράνη ενώ τα στερεά να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες.
- Η κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες οφείλεται αποκλειστικά στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων σε σχέση με τους πόρους της μεμβράνης.



Σχήμα 4.2: Αρχή λειτουργίας μεμβράνης.

4.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τις εξής παραμέτρους:

- Το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης
- Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών
- Τη διάταξη των μεμβρανών

Το διαφορετικό μέγεθος των πόρων της μεμβράνης καθορίζει την επιλεκτικότητα της και κατ’ επέκταση προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα.

Το υλικό κατασκευής καθορίζει τις ιδιότητες της μεμβράνης και το πώς αυτή αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα.

Τέλος, σχετικά με τη διάταξη πρέπει να αναφερθεί ότι έχουν κατασκευασθεί διατάξεις μεμβρανών με ποικίλα γεωμετρικά σχήματα και διαμορφώσεις.

Η μεμβράνη συνήθως κατασκευάζεται από εύκαμπτο φιλμ συνθετικών πολυμερών, τα οποία έχουν υψηλή διαπερατότητα ως προς ορισμένους τύπους μορίων. Το γεωμετρικό σχήμα της μεμβράνης που καθορίζεται από τον τρόπο διάταξης των ατομικών στοιχείων του υλικού κατασκευής, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το διαχωρισμό.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1) ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση και παράλληλα σύγκριση των διαφόρων χαρακτηριστικών των μεμβρανών για κάθε διεργασία, των λειτουργικών χαρακτηριστικών τους και παρουσίαση διαφόρων υλικών κατασκευής τους.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά μεμβρανών των διαφόρων διεργασιών (Metcalf & Eddy, 2003).

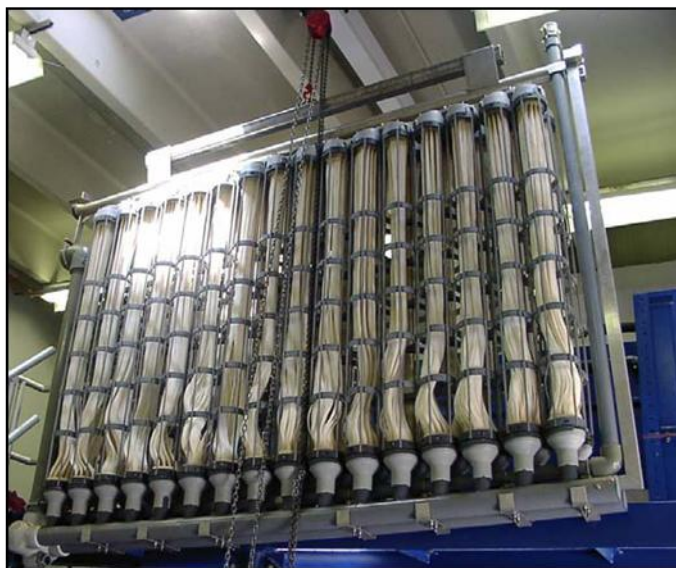
	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθηση	Νανοδιήθηση	Αντίστροφη Όσμωση
Μεγέθη απομακρυνόμενων σωματιδίων (μm)	0,08 – 10,0	0,005 – 0,2	0,001-0,01	0,0001-0,001
Υλικό κατασκευής μεμβράνης	Πολυπροπυλένιο, ακρυλονιτρίλιο, νάυλον, τεφλόν	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια
Διάταξη	Σπειροειδής, κοίλων ινών, πλάκα και πλαίσιο, σωληνοειδής	Σπειροειδής, κοίλων ινών, πλάκα και πλαίσιο	Σπειροειδής, κοίλων ινών	Σπειροειδής, κοίλων ινών, σύνθετο λεπτού υμενίου

Ροή (l/m²-d)	405-1600	405-815	200-815	320-490
Πίεση (kPa)	7-100	70-700	500-1000	850-7000
Κατανάλωση ενέργειας (kWh/m³)	0,4	3,0	5,3	10,2 – 18,2
Ανάκτηση διηθήματος (%)	94-98	70-80	80-85	70-85

4.4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

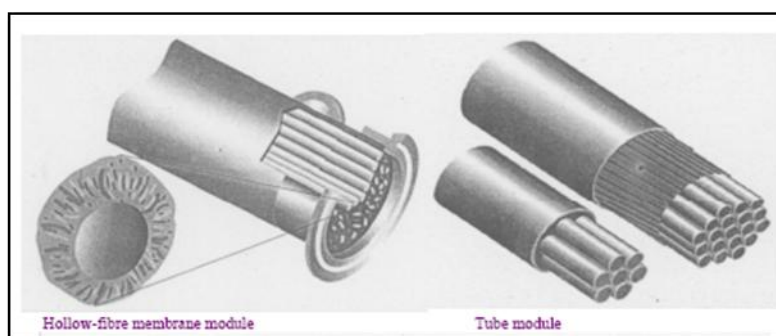
Στη μεγάλη πλειοψηφία τους, οι μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή. Στα συστήματα MBR, οι περισσότερες μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή, όμως υπάρχουν και εφαρμογές συστημάτων με μεταλλικές και κεραμικές μεμβράνες. Τη βασική επιδίωξη κατά την κατασκευή των μεμβρανών αποτελεί η δημιουργία των πόρων στη μεμβράνη με την απαιτούμενη ομοιομορφία και συχνότητα.

Το κόστος παραγωγής των μεμβρανών εξαρτάται όχι μόνο από το κόστος της πρώτης ύλης αλλά και από την ευκολία με την οποία μπορούν να εισαχθούν πόροι του επιθυμητού μεγέθους και της επιθυμητής συχνότητας. Γενικά η παραγωγή μεμβρανών από πολυμερή είναι πολύ πιο οικονομική σε σύγκριση με την παραγωγή μεμβρανών από ανόργανα συστατικά (*Baker, 2000*) ενώ το πορώδες μπορεί να διαμορφωθεί ευκολότερα πάνω σε αυτά. Το κόστος παραγωγής μεμβρανών μικροδιήθησης ή υπερδιήθησης από τιτάνιο για παράδειγμα, μπορεί να ξεπεράσει τα 1000 € ανά m², σε αντιδιαστολή με τα ομογενή πολυμερή από τα οποία κατασκευάζονται μεμβράνες με κόστος μικρότερο των 10 € ανά m² (*Stephenson et al, 2000*).



Εικόνα 4.1 : Μεμβράνες κατασκευασμένες από πολυμερή υλικά έτοιμες για εγκατάσταση.

Τα κεραμικά υλικά έχουν περιορισμένες εφαρμογές στα συστήματα MBR, γιατί παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια καθώς χρησιμοποιούνται μόνο σε εξωτερικές διατάξεις, με αποτέλεσμα να απαιτείται ανακυκλοφορία της βιομάζας και υψηλή ταχύτητα σταυρωτής ροής ώστε να περιορισθεί η έμφραξη της μεμβράνης. Τα πλεονεκτήματά τους σε σύγκριση με τις μεμβράνες από πολυμερή είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στις πιέσεις και καλύτερη χημική σταθερότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όμως αυτά τα χαρακτηριστικά είναι χρήσιμα κυρίως στη βιοτεχνολογία και σε φαρμακευτικές εφαρμογές (Xu et al, 2003).



Εικόνα 4.2: Μεμβράνες κατασκευασμένες από πολυμερή υλικά (αριστερά) και μέταλλο (δεξιά).

Πίνακας 4.2: Κατάλογος των συχνότερα εφαρμοζόμενων υλικών κατασκευής μεμβρανών (Humphrey & Keller II, 1997).

Πολυμερή	Κεραμικά	Μέταλλα
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Παράγωγα κυτταρίνης συμπεριλαμβανομένων των νιτρικών ▪ Αναγεννημένη Κυτταρίνη ▪ Αρωματικά πολυαμίδια ▪ Πολυβενζιμιδαζόλιο και αζολόνιο ▪ Πολυακρυλονιτρίλιο και παράγωγα ▪ Πολυσουλφόνη ▪ Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο ▪ Πολυμεθυλομεθακρυλικό ▪ Φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ▪ Οξείδιο του πολυδιμεθυλοφαινυλένιου 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ζιρκόνια ▪ Οξείδιο του αργιλίου 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Τιτάνιο ▪ Παλλάδιο και κράματα παλλαδίου

4.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι διεργασίες μεμβρανών χρησιμοποιούνται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών, και κάθε μια χαρακτηρίζεται από τη κινητήρια δύναμη της και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά διαχωρισμού.

Οι διεργασίες μεμβρανών ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά πίεσης
 - αντίστροφη όσμωση (*reverse osmosis*)
 - υπερ-, μικρο- και νανο-διήθηση (*ultra-, micro-, nano-filtration*)
- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά συγκέντρωσης
 - διάλυση (*dialysis*)

- διεξάτμιση (*pervaporation*)
- διαχωρισμός αερίων (*gas separation*)
- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη το ηλεκτρικό φορτίο
 - ηλεκτροδιάλυση (*electrodialysis*)
- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά θερμοκρασίας
 - απόσταξη με μεμβράνες (*membrane distillation*)

Οι διεργασίες μεμβρανών με κινητήρια δύναμη τη διαφορά πίεσης, υποδιαιρούνται στη μικρο-, υπερ- και νανο- διήθηση και την αντίστροφη όσμωση. Οι διεργασίες μεμβρανών στις οποίες χρησιμοποιούνται πορώδεις μεμβράνες είναι η αντίστροφη όσμωση, η νανοδιήθηση, η υπερδιήθηση και η μικροδιήθηση. Για τον διαχωρισμό μικρών μορίων χρησιμοποιούνται η νανοδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση. Για την κατεργασία υγρών αποβλήτων, συνήθως χρησιμοποιούνται η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση, ανάλογα με το μέγεθος των διαλυμένων ουσιών που πρέπει να διαχωριστούν από το ρευστό. Στα συστήματα μεμβρανών (MBR) εφαρμόζονται μόνο η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση.

Στο παρόν ερευνητικό πρόγραμμα θα γίνει χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και για το λόγω αυτό παρακάτω αναπτύσσεται με λεπτομέρεια η λειτουργία τους.

4.5.1 Αντίστροφη όσμωση

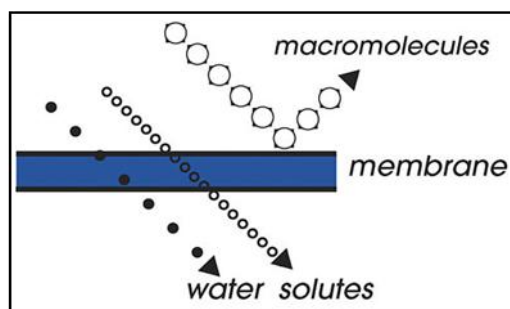
Η διαδικασία κατά την οποία εφαρμόζεται μια πίεση μεγαλύτερη και αντίστροφη σε κατεύθυνση από την οσμωτική πίεση που αναπτύσσεται μεταξύ δυο υδατικών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης τα οποία διαχωρίζονται από μια ημιπερατή μεμβράνη ονομάζεται αντίστροφη όσμωση.

Η αντίστροφη όσμωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων μετά τα συστήματα MBR. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με τους μηχανισμούς της προσρόφησης των μικρών σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ οι ιοντικές ενώσεις μεταφέρονται διαμέσου της μεμβράνης με διάχυση μέσα από τους πόρους της μεμβράνης. Ουσιαστικά αποτελεί μια διεργασία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση ανόργανων αλάτων από το υγρό με τη χρησιμοποίηση ειδικών μεμβρανών που επιτρέπουν τη διέλευση του διαλύτη (νερού), ενώ δεν επιτρέπουν τη διέλευση στις διαλυμένες ουσίες. Με αυτήν την διεργασία μπορούν να απομακρυνθούν πάρα πολύ μικρά σωματίδια που

κυμαίνονται σε μέγεθος μεταξύ 0,0001-0,001 μm.

4.5.2 Υπερδιήθηση

Οι πόροι των μεμβρανών υπερδιήθησης αποτελούν τους αμέσως μεγαλύτερους πόρους σε σχέση με τους πόρους των μεμβρανών μικροδιήθησης, καθώς τα μεγέθη τους κυμαίνονται μεταξύ 2-50 nm και ονομάζονται μεσο-πόροι. Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για την αφαίρεση ουσιών με μεγέθη από 0,005 μm έως 0,2 μm και αφαιρεί με επιτυχία



Σχήμα 4.3: Υπερδιήθηση.

αιωρούμενα στερεά, ιούς και κολλοειδή. Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για το διαχωρισμό διαλυτών μακρομοριακών ενώσεων, καθώς το σύστημα έχει τη δυνατότητα αφαίρεσης διαλυτών οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους.

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά μεμβρανών των διαφόρων διεργασιών.

Διεργασία Μεμβρανών	Μεγέθη Απομακρυνόμενων Σωματιδίων (μm)	Υλικό Κατασκευής Μεμβράνης	Διάταξη
Μικροδιήθηση	0,08-10,0	Πολυπροπυλένιο, Ακρυλονιτρίλιο, Νάυλον, Τεφλόν	Σπειροειδής, κοίλων ινών, plate and frame, σωληνοειδής
Υπερδιήθηση	0,005 - 0,2	Οξική Κυτταρίνη, Αρωματικά Πολυαμίδια	Σπειροειδής, κοίλων ινών, plate and frame
Νανοδιήθηση	0,001-0,01	Οξική Κυτταρίνη, Αρωματικά Πολυαμίδια	Σπειροειδής, κοίλων ινών
Αντίστροφη Όσμωση	0,0001-0,001	Οξική Κυτταρίνη, Αρωματικά Πολυαμίδια	Σπειροειδής, κοίλων ινών, thin-film composite

Πίνακας 4.4: Διεργασίες μεμβρανών και εφαρμογή για την κατεργασία υγρών αποβλήτων (Mulder,1997).

Διεργασία	Πίεση (bar)	Μέγεθος πόρων (nm)	Απομακρυνόμενες ουσίες
Μικροδιήθηση	0,1-2	100-1000	Αιωρούμενα σωματίδια, βακτήρια
Υπερδιήθηση	0,1-2	10-100	Πρωτεΐνες, παθογόνοι οργανισμοί, μακρομόρια
Νανοδιήθηση	4-20	1-10	Μικρομόρια, δισθενή ιόντα (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻)
Αντίστροφη Όσμωση	10-30	0,1-1	Μονοσθενή ιόντα (Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻)

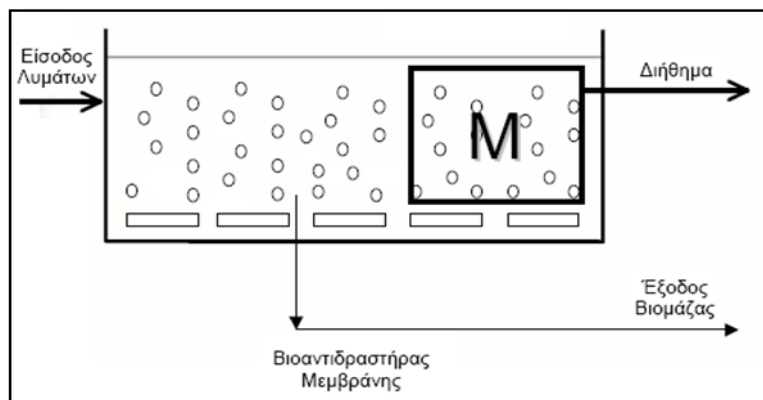
4.6 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ (MBR)

Το ρεύμα λυμάτων εξέρχεται από τους αντιδραστήρες βιολογικού καθαρισμού στους οποίους έχει πραγματοποιηθεί η αποδόμηση των διαλυμένων οργανικών ενώσεων και η μετατροπή αυτών σε αδρανή προϊόντα, εμπλουτισμένο σε ενεργό ιλύ (μικροβιακή μάζα). Για την απομάκρυνση της ιλύος λαμβάνει χώρα διήθηση του ρεύματος λυμάτων που εξέρχονται από τους βιοαντιδραστήρες βιολογικού καθαρισμού με τη χρήση μεμβρανών, ώστε τα στερεά να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες και το διαυγές νερό να διαπεράσει διαμέσου της μεμβράνης και να συλλεχθεί.

Η διήθηση πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή πίεσης στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα είτε με την εφαρμογή χαμηλής υποπίεσης στο διήθημα, ώστε το διήθημα να διέλθει από τους πόρους των μεμβρανών ενώ τα στερεά να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες. Η κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες οφείλεται αποκλειστικά στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων σε σχέση με τους πόρους της μεμβράνης.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα του συστήματος αποτελεί η έμφραξη των πόρων των μεμβρανών η οποία προκαλείται από την επικάλυψη ουσιών στη μεμβράνη. Για την

αντιμετώπιση της έμφραξης και την επιμήκυνση της ζωής της μεμβράνης εφαρμόζονται διάφορα μέσα καθαρισμού, όπως είναι ο χημικός και ο υδραυλικός καθαρισμός. Επίσης, η σωστή λειτουργία του όλου συστήματος μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό της έμφραξης. Σημειώνεται ότι η λειτουργία της μεμβράνης και το είδος καθαρισμού που απαιτείται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διάταξη των μεμβρανών.

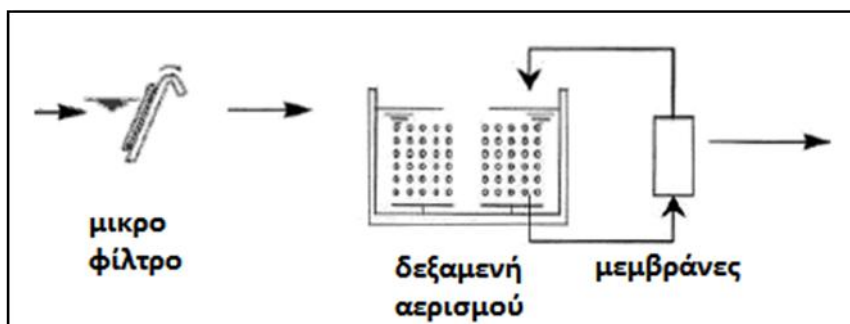


Εικόνα 4.3: Γενική αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβράνης

Τα συστήματα MBR διακρίνονται σε 3 συστήματα ανάλογα με το είδος της διάταξης:

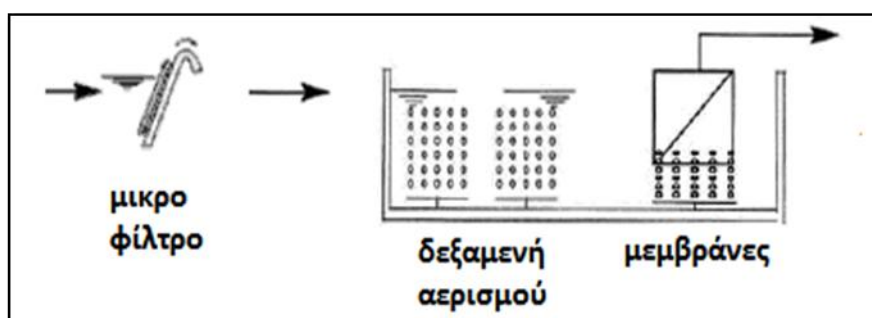
- εξωτερικά συστήματα MBR (*External Cross-Flow MBR*),
- εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (*Internally Submerged MBR*)
- εξωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (*Externally Submerged MBR*)

Στα **εξωτερικά συστήματα MBR (*External Cross-Flow MBR*)** οι μονάδες των μεμβρανών είναι τοποθετημένες έξω από τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται κανονικά στους αντιδραστήρες και η βιομάζα τροφοδοτείται μετά υπό πίεση σε ένα κύκλωμα ανακυκλοφορίας μέσα στο οποίο περιέχονται οι μονάδες των μεμβρανών και στο οποίο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό. Το διήθημα αφαιρείται και αποτελεί την τελική εκροή, το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύος (εικόνα 4.4)



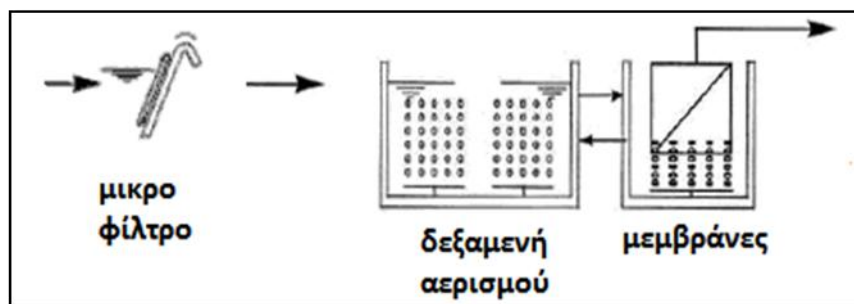
Εικόνα 4.4: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικού συστήματος MBR (Van der Roest, 2002).

Στα **εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Internally Submerged MBR)** η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα. Η διήθηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες, ενώ δεν υπάρχει κύκλωμα ανακυκλοφορίας, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα μέσα στον αντιδραστήρα (εικόνα 4.5.)



Εικόνα 4.5: Σχηματική απεικόνιση εσωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002).

Στα **εξωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Internally Submerged MBR)** τα οποία και αποτελούν μια παραλλαγή των δύο άλλων διατάξεων καθώς οι μεμβράνες βυθίζονται σε μία ανεξάρτητη δεξαμενή, η οποία τοποθετείται μετά τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Το διήθημα αφαιρείται από αυτή τη δεξαμενή, ενώ μέρος της βιομάζας επανακυκλοφορείται από τη δεξαμενή της διήθησης στη δεξαμενή αερισμού. (εικόνα 4.6.)



Εικόνα 4.6: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002).

Να σημειωθεί πως στις εμβυθιζόμενες διατάξεις, η περίσσεια ιλύος αφαιρείται κατευθείαν από τη δεξαμενή όπου είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες (Van der Roest et al., 2002). Και οι τρεις διατάξεις MBR έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υφιστάμενων ΕΕΛ.

Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση μεταξύ των εξωτερικών και των εμβυθιζόμενων συστημάτων MBR.

Πίνακας 4.5: Σύγκριση εξωτερικών και εμβυθιζόμενων συστημάτων MBR.

Εξωτερικό MBR	Εμβυθιζόμενο MBR
Χαμηλότερο κόστος αερισμού	Υψηλότερο κόστος αερισμού
Πολύ υψηλό κόστος αντλήσεων	Μειωμένο κόστος αντλήσεων
Υψηλότερο λειτουργικό κόστος	Χαμηλότερο λειτουργικό κόστος
Διατήρηση υψηλότερης ροής	Διατήρηση χαμηλότερης ροής
Απαίτηση μικρότερης επιφάνειας μεμβρανών	Απαίτηση μεγαλύτερης επιφάνειας μεμβρανών
Χαμηλότερο πάγιο κόστος	Υψηλότερο πάγιο κόστος
Πιο συχνός και εντατικός καθαρισμός	Λιγότερο συχνός και εντατικός καθαρισμός

4.7 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν την συμπεριφορά των συστημάτων μεμβρανών, είναι η μόνιμη κατάσταση και η δυναμική. Οι περισσότερες διεργασίες με τη χρήση μεμβρανών διαμορφώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτευχθούν μόνιμες συνθήκες, αν και μερικές διεργασίες σχεδιάζονται για ασυνεχή λειτουργία (batch operation) με ανακύκλωση. Εντούτοις, είναι πολύ σύνηθες πολλά συστήματα που έχουν ειδικά σχεδιαστεί να λειτουργούν σε μόνιμες συνθήκες, στην πράξη να παρεκκλίνουν και να μη φτάνουν ποτέ στη μόνιμη κατάσταση. Οι λόγοι, μαζί με τους απαραίτητους ορισμούς των βασικών λειτουργικών παραμέτρων, δίνονται παρακάτω.

4.7.1 Ορισμοί - Λειτουργικές παράμετροι

Διήθημα (Permeate) : Το κλάσμα του ρεύματος τροφοδοσίας που περνά μέσα από το σύστημα μεμβρανών.

Κατακράτημα ή Συμπύκνωμα (Retentate or Concentrate): Το κλάσμα που δεν διαπερνά τις μεμβράνες

Ροή διηθήματος (Permeate flux): Η ποσότητα υλικού που διέρχεται διαμέσου των μεμβρανών ανηγμένη ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών και ανά μονάδα χρόνου.

$$J = (1/A_m) \times (dV/dt)$$

Όπου:

J (m³/ m² s): ροή διηθήματος ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών

A_m (m²): επιφάνεια μεμβρανών

dV/dt: η ποσότητα του διηθήματος που περνά διαμέσου των μεμβρανών στη μονάδα του χρόνου

V: όγκος διηθήματος

Η ροή του διηθήματος **J** αντιπροσωπεύει τον φιλτραρισμένο όγκο (σε l) που διέρχεται ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών (σε m²) και ανά ώρα λειτουργίας του συστήματος (Van der Roest et al, 2002).

Η έκφραση της ροής διηθήματος τότε είναι η ακόλουθη (σχέση 4.7.1):

$$J = \frac{J_p}{A}$$

Όπου:

J (l/m²/h) = Ροή Διηθήματος (Flux) ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών

J_p (l/h) = Παροχή Διηθήματος (Permeate Flow)

A (m²) = Επιφάνεια Μεμβράνης

Η ροή του υγρού διαμέσου της μεμβράνης αποτελεί τη μέση ταχύτητα του υγρού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης. Παρότι αποτελεί ταχύτητα (μm/s), στην πράξη αναφέρεται σχεδόν πάντα ως όγκος υγρού ανά επιφάνεια και ανά μονάδα χρόνου (Noble & Stern, 1995).

Η ροή του διηθήματος J αποτελεί τη βάση για το σχεδιασμό των συστημάτων με μεμβράνες, και είναι ανάλογη με το υδραυλικό φορτίο σε ένα συμβατικό φίλτρο. Μια αύξηση της ροής μειώνει την απαιτούμενη επιφάνεια των μεμβρανών για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας διηθήματος σε δεδομένο χρόνο. Βέβαια, υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την όλη διεργασία, όπως είναι η πίεση λειτουργίας των μεμβρανών, η θερμοκρασία, η ποιότητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος νερού, ο βαθμός έμφραξης και το είδος των μεμβρανών, η συχνότητα και η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού των μεμβρανών (Γλύκα, 2003).

Μετατροπή Θ (Conversion): Είναι το ποσοστό του τροφοδοτούμενου ρεύματος που μετατρέπεται σε διήθημα.

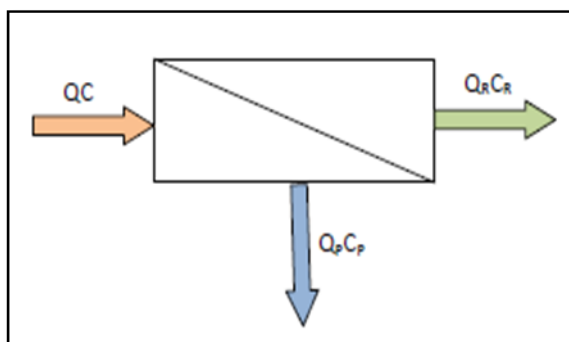
Θεωρώντας ότι η τροφοδοσία διέρχεται διαμέσου της μεμβράνης με ρυθμό Q(m³/h) και συγκέντρωση C(mol/m³) το ισοζύγιο μάζας που προκύπτει είναι το εξής:

$$\Theta = Q_p / Q_f \times 100$$

Η επί τοις εκατό μετατροπή (ή ανάκτηση) δίνεται από την ακόλουθη σχέση(4.7.2) (Metcalf & Eddy, 2003), (Stephenson et al, 2000):

$$Q = Q_p + Q_R$$

Όπου οι δείκτες **P** και **R** αναφέρονται στο διήθημα και το συμπύκνωμα αντίστοιχα.



Σχήμα 4.4: Ισοζύγιο μάζας στη μεμβράνη

Στις μεμβράνες των συστημάτων MBR, η συγκέντρωση του διηθήματος CP είναι συνήθως πολύ μικρή σε σχέση με τη συγκέντρωση του ρεύματος τροφοδοσίας C. Άλλωστε οι διεργασίες σε συστήματα MBR στοχεύουν στην ουσιαστική εξάλειψη οργανικών στερεών που υπάρχουν διαλυμένα ή αιωρούμενα στο ρεύμα τροφοδοσίας και στη λήψη καθαρού διηθήματος απαλλαγμένου από στερεά. Παράλληλα, ο ρυθμός ροής του συμπυκνώματος QR είναι πολύ μικρός συγκρινόμενος με τον αντίστοιχο ρυθμό ροής του ρεύματος τροφοδοσίας Q.

Απόρριψη R(Rejection): Εκφράζει την ικανότητα της μεμβράνης να επιτρέπει τη διέλευση κάποιων μορίων και να εμποδίζει την διέοδο άλλων. Είναι το ποσοστό των στερεών του ρεύματος τροφοδοσίας που κατακρατούνται στη μεμβράνη. Εκφράζεται συνήθως από την σχέση (4.7.3):

$$R = (1 - C_p / C) \times 100$$

Όπου:

R: ο συντελεστής απόρριψης (-)

CP: η συγκέντρωση των στερεών στο διήθημα (kg/m³)

C: η συγκέντρωση των στερεών στο ρεύμα τροφοδοσίας (kg/m³)

Η απόρριψη R να λάβει αρνητικές τιμές εάν η μεμβράνη είναι επιλεκτική ως προς συγκεκριμένες ουσίες.

Διαμεμβρανική πίεση (Trans membrane pressure - TMP): Είναι η διαφορά της μέσης πίεσης (μέσος όρος της πίεσης του ρεύματος τροφοδοσίας P και του

συμπυκνώματος PR) και της πίεσης στο διήθημα PP. Καθορίζεται από τη διαφορά της μέσης πίεσης στο υπό αιώρηση υγρό μείον την πίεση στο διήθημα. Η μέση πίεση στο αιωρούμενο υγρό δίνεται από το μέσο όρο της πίεσης του τροφοδοτούμενου υγρού και του συμπυκνωμένου (απορριπτόμενου) υγρού. Επομένως η πτώση πίεσης στη μεμβράνη δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση(4.7.4) (Gunder, 2001):

$$\Delta p = \frac{P_F + P_C}{2} - P_P$$

Όπου:

P_F (bar): πίεση τροφοδοτούμενου ρεύματος

P_R (bar): πίεση συμπυκνώματος

P_p (bar): πίεση διηθήματος

Η ροή του διηθήματος J συνδέεται με την διαμεμβρανική πίεση, μέσω της τροποποιημένης μορφής του νόμου του Darcy (*Wiesner and Aptel, 1996*), με την ακόλουθη σχέση(4.7.5):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t}$$

Όπου:

J ($m \cdot s^{-1}$): ροή διηθήματος

ΔP (N/m^2 , Pa): διαμεμβρανική πίεση

μ ($N \cdot s / m^2$, Pa.s): ιξώδες διηθήματος

R_t (m^{-1}): ολική αντίσταση μεμβρανών

Αντίσταση (*Resistance*): Εκφράζει τη δυσκολία διέλευσης του ρεύματος τροφοδοσίας διαμέσου των μεμβρανών.

Η ολική αντίσταση ισούται με το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων, που συναντά το τροφοδοτούμενο ρεύμα κατά τη διέλευσή του μέσα από τις μεμβράνες. Αυτές είναι:

Η εσωτερική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης (R_m). Όταν έχουμε διήθηση καθαρού νερού, η μοναδική αντίσταση στη ροή είναι η εσωτερική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης. Στην περίπτωση αυτή η ροή διαμέσου της μεμβράνης είναι γνωστή ως *clean water-flux*

Η αντίσταση από τα στερεά σωματίδια που εναποτίθενται στους πόρους της μεμβράνης (R_p). Η R_p αποτελείται από τις επιμέρους αντιστάσεις R_{pb} και R_a οι οποίες οφείλονται στη συσσώρευση σωματιδίων που προκαλούν ολική και μερική έμφραξη των πόρων αντίστοιχα

Η αντίσταση λόγω του σχηματισμού ενός λεπτού στρώματος σωματιδίων γνωστού ως «*cake layer*» στην επιφάνεια της μεμβράνης (R_c)

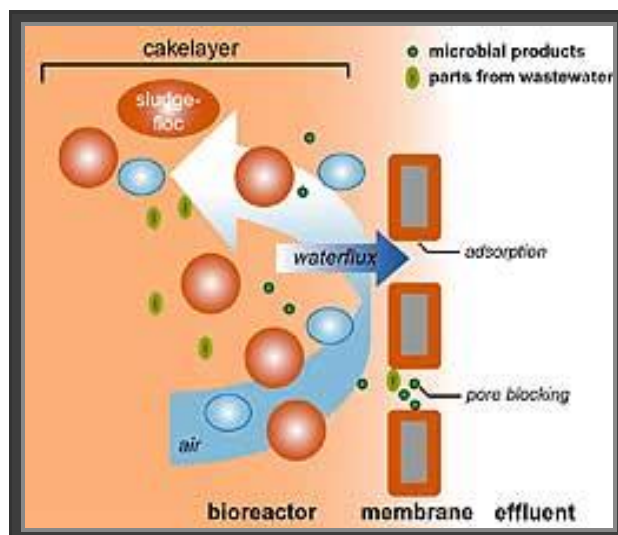
Επομένως η συνολική αντίσταση ισούται με:

$$R_{total} = R_m + R_{pb} + R_a + R_c$$

Έτσι η εξίσωση (4.7.5) παίρνει τη μορφή (4.7.6):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_p + R_m + R_c)}$$

Στα αρχικά στάδια λειτουργίας της μεμβράνης η αντίσταση που οφείλεται στη δημιουργία του «*cake layer*» είναι μηδενική ($R_c = 0$), καθώς το στρώμα αυτό δεν έχει σχηματισθεί ακόμα. Παράλληλα, δεδομένου ότι η μεμβράνη έχει καθαριστεί καλά και έχει απαλλαγεί κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από τα σωματίδια που φράσσουν τους πόρους της (πάντα ένα πολύ μικρό ποσοστό στερεών παραμένει στη μεμβράνη και δεν μπορεί να απομακρυνθεί) η αντίσταση είναι αμελητέα (*Wintgens et al., 2003, Noble & Stern, 1995*). Επομένως η μοναδική αντίσταση στη δίοδο του ρευστού είναι η εσωτερική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης.



Εικόνα 4.7: Το cake layer αποτελείται από μικρόβια και διάφορα στερεά.

Διαπερατότητα (*Permeability*): Εκφράζει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται η μεμβράνη σε δεδομένο χρόνο και χρησιμοποιείται για την αποτίμηση της απόδοσης του συστήματος των μεμβρανών.

Εναλλακτικά η εξίσωση (4.7.6) δίνεται συναρτήσει της διαπερατότητας ως εξής (4.7.7):

$$J = \Delta P \times k$$

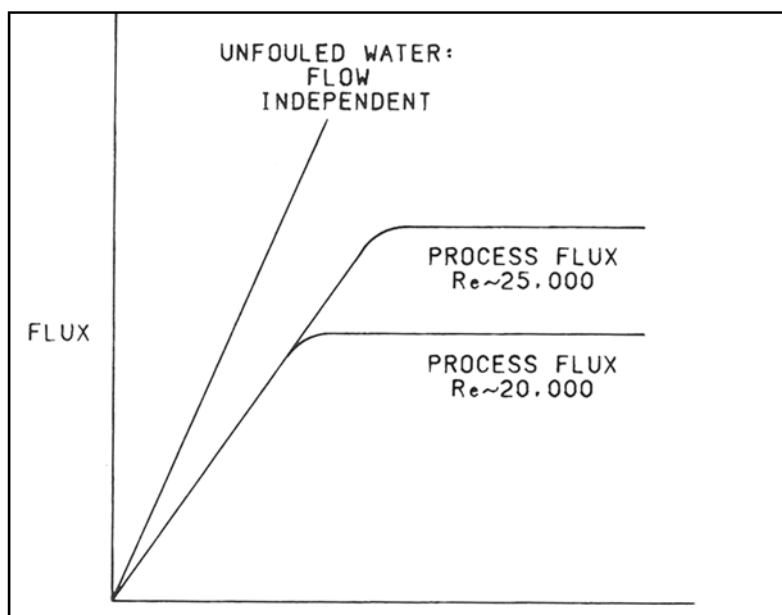
Όπου:

$k \left(\frac{L}{m^2 \times h \times bar} \right)$: διαπερατότητα της μεμβράνης

Η εξίσωση (4.7.7) είναι ανάλογη της εξίσωσης που δίνεται από το Νόμο του Darcy ($v = k \times i$), η οποία περιγράφει την κίνηση του υγρού μέσα από το έδαφος.

Οι εξισώσεις (4.7.6) και (4.7.7) ισχύουν για συγκεκριμένη θερμοκρασία T , καθώς μια ενδεχόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας μεταβάλλει τόσο το ιξώδες του διηθήματος όσο και το ιξώδες του συμπυκνώματος. Για παράδειγμα, μια μείωση της θερμοκρασίας αυξάνει το ιξώδες του υγρού με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη πτώση πίεσης διαμέσου της μεμβράνης προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η ροή διήθησης, που σημαίνει ότι μειώνεται η διαπερατότητα. Επομένως, ο σχεδιασμός συστημάτων μεμβρανών σε τοποθεσίες όπου παρατηρούνται χαμηλές θερμοκρασίες είναι πιο δυσμενής, καθώς λόγω του υψηλότερου ιξώδους η επιτρεπόμενη ροή ανά μονάδα επιφάνειας της μεμβράνης είναι μικρότερη.

Η μεταβολή της ροής του διηθήματος συναρτῆσει της διαφοράς πίεσης στη μεμβράνη για σταυρωτή ροή δίνεται στο Σχήμα 4.5. Παρατηρείται ότι σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, η ροή είναι ανάλογη της πίεσης, όπως άλλωστε δίνεται από την εξίσωση (4.7.5). Αυτό συμβαίνει γιατί σε χαμηλές διαφορές πίεσης και χαμηλές ροές μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι η αντίσταση στη ροή λόγω των R_c και R_a είναι μικρή και μπορεί να παραβλεφθεί. Επομένως η ροή εξαρτάται μόνο από την αντίσταση της μεμβράνης R_m και είναι ανάλογη της διαφοράς πίεσης. Σε αυτές τις συνθήκες η διήθηση επηρεάζεται μόνο από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης όπως είναι το πάχος της μεμβράνης και το πορώδες. Καθώς αυξάνεται η ροή (και επομένως και η διαφορά πίεσης) η συσσώρευση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης αυξάνεται, ὡσπου παρατηρείται ένα οριακό σημείο, το οποίο εάν ξεπερασθεί η διαφορά πίεσης δεν ακολουθείται από αύξηση της ροής. Η διαφορά πίεσης στη μεμβράνη γίνεται ανεξάρτητη της ροής του υγρού μέσα από τη μεμβράνη. Σε αυτές τις συνθήκες η διήθηση εξαρτάται από το λεγόμενο ‘cake layer’ το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης (Gunder, 2001).



Σχήμα 4.5: Μεταβολή της ροής του διηθήματος συναρτῆσει της διαμεμβρανικής πίεσης (Noble & Stern, 1995).

4.8 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΣΤΙΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Οι βιολογικές παράμετροι είναι οι ίδιες με αυτές του κλασικού συστήματος της Ενεργού Ιλύος, όπως:

- η οργανική φόρτιση
- ο χρόνος παραμονής της ιλύος
- ο υδραυλικός χρόνος παραμονής
- η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών

Η **οργανική φόρτιση** ορίζεται ως ο λόγος της τροφής που παρέχεται στο σύστημα προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτό (F/M), και αποτελεί το πιο διαδεδομένο κριτήριο σχεδιασμού. Η λειτουργία των συστημάτων MBR συνήθως χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης (F/M<0,4). Αυτό συμβαίνει γιατί τα MBR συνήθως λειτουργούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμεικτου υγρού στον αντιδραστήρα (MLSS>4.000mg/l).

Ο **χρόνος παραμονής** των μικροοργανισμών (ηλικία λάσπης), Θ_c , ορίζεται από τη σχέση (4.7.8):

$$\Theta_c = X_\mu V / \Delta X_v$$

Όπου: ΔX_v η λάσπη που απομακρύνεται από το σύστημα.

Το σύστημα MBR χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλούς χρόνους παραμονής της ιλύος θ_c , οι οποίοι μπορούν να συνδυασθούν με χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους και να επιτύχουν πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης. Ο συνδυασμός αυτός είναι δυνατός γιατί ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, καθώς οι μεμβράνες δεν επιτρέπουν το πρόωρο ξέπλυμα των αιωρούμενων στερεών. Η επιλογή του χρόνου παραμονής των στερεών στον οποίο θα λειτουργεί το σύστημα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα, την ποσότητα ιλύος που αφαιρείται από το σύστημα και το μέγεθος των βιοκροκίδων. Πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη ηλικία της λάσπης έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα της περίσσειας ιλύος να είναι μειωμένη και το μέγεθος των βιοκροκίδων μικρότερο σε σύγκριση με αυτό που παρατηρείται σε μικρότερους χρόνους παραμονής, οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί των συμβατικών συστημάτων της Ε.Ι.

Στις περισσότερες εφαρμογές τα MBR λειτουργούν με χρόνους παραμονής των στερεών μεγαλύτερους από 20 ημέρες με πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του COD (>95%). Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής πλεονεκτούν γιατί επιτρέπουν τη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στερεών στο βιολογικό αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ολικές απαιτήσεις της δεξαμενής αερισμού σε όγκο, το οποίο μεταφράζεται σε μικρότερο κατασκευαστικό κόστος της ΕΕΛ. Επιπλέον, οι υψηλοί χρόνοι παραμονής αφενός παρέχουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μικροοργανισμούς οι οποίοι αναπτύσσονται αργά, όπως είναι οι νιτροποιητές, ενώ αφετέρου αυξάνεται η ικανότητα του συστήματος να διασπά δύσκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις.

Ο **υδραυλικός χρόνος παραμονής, θ** , ορίζεται ως: $\theta = V/Q$

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των MBR συνήθως κυμαίνεται από 1-9 h, όμως υπάρχουν και εφαρμογές με σημαντικά μεγαλύτερες τιμές. Όταν ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 2-23 h, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την απόδοση των MBR.

4.9 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ MBR

4.9.1 Πλεονεκτήματα

Το σύστημα MBR παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων όσον αφορά και την ποιότητα εκροής αλλά και την εκπλήρωση των κοινοτικών οδηγιών σχετικά με την επεξεργασία των αποβλήτων. Ειδικότερα :

- Το βασικότερο πλεονέκτημα του συστήματος MBR είναι ότι επιτυγχάνει με σταθερότητα και αξιοπιστία πολύ υψηλή ποιότητα εκροής του επεξεργασμένου λύματος. Η ποιότητα του επεξεργασμένου λύματος ενός MBR, επιτυγχάνει την ικανοποίηση των κριτηρίων της Οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης 91/271 σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την εκροή ενός συστήματος **Ενεργού Ιλύος (ΕΙ.)** Το διήθημα δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά, ενώ η απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση του COD είναι πολύ υψηλή. Επιπλέον, η θολότητα του διηθήματος είναι μηδαμινή ($NTU < 0,3$), ενώ σε συστήματα ενισχυμένης απομάκρυνσης φωσφόρου η απομάκρυνση ολικού φωσφόρου είναι πολύ υψηλή

(*Visvanathan et al., 2000; Stephenson et al., 2000*). Λόγω της πολύ υψηλής ποιότητας του διηθήματος, εξαλείφεται η ανάγκη για τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, όπως είναι για παράδειγμα η τριτοβάθμια επεξεργασία με φίλτρα.

- Το MBR λύνει το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα συστήματα της ενεργού ιλύος, αυτό της προβληματικής καθίζησης της ιλύος στη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Το πρόβλημα καθιζησιμότητας της ιλύος οφείλεται συνήθως στην υπερβολική ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών, οι οποίοι δυσχεραίνουν τη συσσωμάτωση των βιοκροκίδων, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος διαφυγής της ιλύος στην τελική εκροή. Ωστόσο, ακόμα και όταν η δεξαμενή τελικής καθίζησης λειτουργεί ικανοποιητικά και το στρώμα της ιλύος καθιζάνει, υπάρχουν πάντα μεμονωμένα σωματίδια τα οποία έχουν πολύ χαμηλές ταχύτητες ζωνικής καθίζησης με αποτέλεσμα να παρασύρονται στη τελική εκροή του διαυγασμένου νερού και να επιβαρύνουν την ποιότητα της εκροής. Αντιθέτως, στα συστήματα MBR, η διήθηση δεν επιτρέπει σε καμία περίπτωση τη δίοδο αιωρούμενων στερεών, καθώς το σημείο αποκοπής της μεμβράνης είναι μικρότερο από το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών.
- Στο κλασικό σύστημα της EI, οι πολύ μεγάλοι χρόνοι παραμονής των στερεών αποφεύγονται ($\theta_c > 25$ ημέρες) γιατί δυσχεραίνουν την καθίζηση της ιλύος, καθώς παρατηρούνται φαινόμενα αποκροκίδωσης των βιοκροκίδων λόγω συνθηκών έλλειψης τροφής. Στα συστήματα MBR, ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα θ_c , είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ , γιατί υπάρχει πλήρης κατακράτηση των στερεών στο σύστημα. Αυτό δίνει τη δυνατότητα μεγαλύτερης ευελιξίας στο χειρισμό του συστήματος, καθώς μπορεί να λειτουργήσει με μεγάλους χρόνους παραμονής των στερεών και χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής, χωρίς τον κίνδυνο διαφυγής στερεών στην εκροή. Το επακόλουθο της διατήρησης υψηλού θ_c στο σύστημα είναι ότι ευνοείται η διατήρηση αργά αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών, όπως είναι οι νιτροποιητές και επομένως προάγεται η διεργασία της νιτροποίησης. Η απομάκρυνση της αμμωνίας στα συστήματα MBR κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα.
- Ευνοείται η βιοαποδόμηση δύσκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ουσιών (όπως πολύπλοκες πολυμερείς ενώσεις), οι οποίες στο κλασικό σύστημα της EI είτε θα ξεπλένονταν είτε θα κατέληγαν στη βιομάζα χωρίς όμως να έχουν σταθεροποιηθεί.

- Τα συστήματα MBR βελτιώνουν τη βιολογική διεργασία της οξειδωσης της οργανικής ύλης με τη συγκράτηση οργανικών ουσιών (μακρομοριακών ενώσεων) για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα (*Visvanathan et al, 2000*).
- Στα συστήματα MBR το μέγεθος και το βάρος των βιοκροκίδων δεν είναι περιοριστικοί παράγοντες για τη λειτουργία του συστήματος. Άρα το σύστημα μπορεί να λειτουργήσει με υψηλούς χρόνους παραμονής (*Μαλαμής, 2005*).
- Η δεξαμενή τελικής καθίζησης (ΔΤΚ), στα συστήματα MBR, καταργείται με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος να μην έχουν καμία επίπτωση στη λειτουργία του συστήματος. Επομένως, έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν αποδοτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις του ανάμικτου υγρού, οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από 6.000 έως 25.000 mg/l. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις MLSS παρουσιάζουν το προφανές πλεονέκτημα ότι μειώνουν σημαντικά τον απαιτούμενο όγκο του βιολογικού αντιδραστήρα. Μάλιστα, σε ορισμένες πιλοτικές εφαρμογές MBR, τα συστήματα έχουν λειτουργήσει με επιτυχία ακόμη και σε συγκεντρώσεις MLSS ≥ 25.000 mg/l. Βέβαια τόσο υψηλές συγκεντρώσεις του ανάμικτου υγρού δημιουργούν τον κίνδυνο ανάπτυξης αναερόβιων συνθηκών, λόγω της μη αποδοτικής μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα και δεν εφαρμόζονται σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας.
- Σε συνδυασμό με την κατάργηση της ΔΤΚ, η ολική επιφάνεια που απαιτείται για την εγκατάσταση συστημάτων MBR είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη που απαιτείται για το σύστημα της Ε.Ι.
- Το σύστημα MBR είναι πολύ πιο συμπαγές από το σύστημα της ΕΙ, ενώ είναι και πολύ απλό στη λειτουργία του, με μεγάλο βαθμό αυτοματοποίησης των επί μέρους μονάδων που το αποτελούν. Αναφέρεται ότι το σύστημα MBR μπορεί να καταλαμβάνει μέχρι και πέντε φορές λιγότερο χώρο σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της ΕΙ (*Till & Mallia, 2001*).
- Ο συνδυασμός των υψηλών συγκεντρώσεων ανάμικτου υγρού και η πλήρης κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών από τη μονάδα των μεμβρανών επιτρέπουν τη λειτουργία του συστήματος κάτω από χαμηλές οργανικές φορτίσεις.
- Οι τιμές της οργανικής φόρτισης, η οποία ορίζεται ως ο λόγος της τροφής που παρέχεται στο σύστημα προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτό (F/M), στα συστήματα MBR είναι συχνά πολύ χαμηλές και κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,05-0,15d⁻¹ (*Stephenson et al, 2000*). Οι χαμηλές οργανικές

φορτίσεις που επιτυγχάνονται στα συστήματα MBR και κατά συνέπεια οι αυξημένοι χρόνοι παραμονής των στερεών, αφενός δίνουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται αργά (νιτροποιητές) και/ή σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε συνθήκες έλλειψης τροφής και αφετέρου μειώνουν σημαντικά την ποσότητα της περίσσειας ιλύος. Στις περισσότερες εφαρμογές MBR η ποσότητα της περίσσειας ιλύος είναι 20-50% λιγότερη σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της EI, ακριβώς λόγω των αυξημένων χρόνων παραμονής και των χαμηλών οργανικών φορτίσεων.

- Οι μεμβράνες μπορούν να συγκρατήσουν σε μεγάλο βαθμό βακτήρια και παθογόνους μικροοργανισμούς. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται υψηλές μειώσεις ολικών και περιττωματικών κολοβακτηριδίων και σημαντική μείωση των ιών. Τα επίπεδα των TSS, BOD₅, COD, ολικού φωσφόρου, ολικού αζώτου, ολικών και περιττωματικών κολοβακτηριδίων είναι πολύ χαμηλά και συγκρίσιμα με τα επίπεδα τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Επομένως μειώνονται τόσο το κατασκευαστικό όσο και το λειτουργικό κόστος των Ε.Ε.Λ.

Τα εμπορικά συστήματα MBR, όπως αυτά της Zenon και της Kubota, έχουν εφαρμοσθεί και λειτουργούν αρκετά χρόνια με αποτέλεσμα να υπάρχουν σημαντικά στοιχεία για τη συμπεριφορά των συστημάτων αυτών σε Ε.Ε.Λ, που φθάνουν μέχρι τις 80.000 σε ισοδύναμο πληθυσμό. Οι κατασκευάστριες εταιρείες με τα τμήματα έρευνας και ανάπτυξης που έχουν αναπτύξει, καταβάλουν εντατικές προσπάθειες για να τελειοποιήσουν τα εμπορικά τους συστήματα, ώστε να παράγεται υψηλής ποιότητας διήθημα με μειωμένο κόστος.

Εκτός από την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος, τα συστήματα MBR είναι δυνατόν να παράγουν επεξεργασμένα λύματα ικανά να επαναχρησιμοποιηθούν για άρδευση αγροτικών περιοχών και ανοιχτών χώρων (ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα ειδικά σε περιόδους με έντονη ξηρασία), θέρμανση, ψύξη, και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες, τεχνητός εμπλουτισμός υδροφόρων οριζόντων κλπ.

4.9.2 Μειονεκτήματα

Το σύστημα MBR εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία έχουν εμποδίσει την ευρεία εφαρμογή του συστήματος σε Ε.Ε.Λ μεγάλης κλίμακας. Το βασικότερο μειονέκτημα είναι ότι ακόμη και σήμερα παραμένει μια ακριβή τεχνολογία, συγκρινόμενη με το κλασικό σύστημα της **Ενεργού Ιλύος (E.I)**. Ειδικότερα:

- Στα συστήματα MBR, το πάγιο κόστος είναι συγκρίσιμο και σε αρκετές περιπτώσεις μικρότερο του αντίστοιχου κόστους του συστήματος της EI, κυρίως λόγω της μικρότερης έκτασης που απαιτείται και των λιγότερων και μικρότερων εγκαταστάσεων, το οποίο μεταφράζεται σε χαμηλότερο κατασκευαστικό κόστος. Όμως το λειτουργικό κόστος των συστημάτων MBR είναι αρκετά υψηλότερο σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της EI, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται για τον περιορισμό της έμφραξης αλλά και λόγω της ανάγκης αντικατάστασης των μεμβρανών με καινούργιες κάθε 4-7 χρόνια (*Stephenson et al, 2000*).
- Τα συστήματα MBR έχουν εμφανίσει ορισμένα λειτουργικά προβλήματα, τα οποία σχετίζονται κυρίως με την έμφραξη των μεμβρανών και τον αερισμό της βιομάζας. Η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος σταδιακά και αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, καθώς απαιτείται επισταμένος και συχνός καθαρισμός .
- Η έμφραξη είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο για το οποίο αρκετά πράγματα δεν έχουν ερευνηθεί ακόμη σε βάθος. Επιπλέον, παράμετροι που έχουν σχέση με τον καθαρισμό όπως η συχνότητα καθαρισμού, η συγκέντρωση του διαλύματος, ο χρόνος για τον οποίο πραγματοποιείται αντίστροφη πλύση καθορίζονται εμπειρικά, καθώς δεν έχει γίνει μια ολοκληρωμένη προσπάθεια βελτιστοποίησης αυτών των παραμέτρων.
- Είναι σημαντικό να τονισθεί το γεγονός ότι, είναι πολύ δύσκολο να υπάρξει μια γενική προσέγγιση στο θέμα της έμφραξης και του καθαρισμού γιατί αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της μονάδας των μεμβρανών, από τη διάταξη καθώς και από τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας.
- Τα προβλήματα αερισμού τα οποία έχουν παρατηρηθεί σε ορισμένες εγκαταστάσεις, δεν οφείλονται στο ίδιο το σύστημα MBR, αλλά στο γεγονός ότι λειτουργεί σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού, οι οποίες πολλές φορές υπερβαίνουν τα 15.000 mg/l. Αυτό δημιουργεί προβλήματα στην αποδοτική μεταφορά του οξυγόνου στο σύνολο της βιομάζας και αυξάνει τον κίνδυνο δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών (*Visvanathan et al, 2000, Stephenson et al, 2000*).

Πίνακας 4.6: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR σε σχέση με τα κλασικά συστήματα επεξεργασίας ενεργού ιλύος.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εξοικονόμηση χώρου με την κατάργηση της δεξαμενής τριτοβάθμιας καθίζησης	Αύξηση λειτουργικού κόστους λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας
Υψηλή ποιότητα εκροής	Έμφραξη μεμβρανών
Αύξηση θc και MLSS	Αύξηση συχνότητας καθαρισμού
Χαμηλή οργανική φόρτιση	Μείωση χρόνου ζωής μεμβρανών
Μείωση των απαιτήσεων σε έκταση	Αντικατάσταση μεμβρανών κάθε 4-7 χρόνια ανάλογα με την συντήρηση
Μείωση της παραγωγής ιλύος	Αύξηση ανάγκης για αερισμό (μη αποδοτική μεταφορά O ₂ στο σύνολο της λάσπης) λόγω των MLSS
Υψηλή απόδοση ως προς την απομάκρυνση του COD και του NH ₄ -N	
Ευελιξία στο χειρισμό	
Ευκολία στη λειτουργία	

Πίνακας 4.7: Σύγκριση της απόδοσης των συστημάτων E.I. με αυτή των UF-MBR

Παράμετρος	Σύστημα E.I.	Σύστημα UF- MBR
Χρόνος παραμονής στερεών (days)	20	30
Απομάκρυνση TSS (%)	60,9	99,9
Απομάκρυνση COD (%)	94,5	99,0
Απομάκρυνση DOC (%)	92,7	96,9
Απομάκρυνση TKN (%)	89,7	97,4
Απομάκρυνση Ολικού Φωσφόρου (%)	88,5	96,6
Παραγωγή Ιλύος (kg MLVSS/COD-d)	0,22	0,27
Μέσο Μέγεθος Βιοκροκίδας	20	3,5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΚΛΙΝΕΣ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ

5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Η λειτουργία των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου είναι ασυνεχής. Είναι κλειστά ή ανοικτά δοχεία που φορτώνονται με τα αντιδραστήρια και το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει στις προκαθορισμένες συνθήκες επί καθορισμένο χρονικό διάστημα (*A.Hanson, 1995*).

Όταν αναφερόμαστε σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης λειτουργίας σταθερού όγκου, στην ουσία αναφερόμαστε στον όγκο αντιδρώντος μείγματος και όχι στον όγκο του αντιδραστήρα. Επομένως, ο όρος αυτός στην πραγματικότητα σημαίνει ένα αντιδρών σύστημα σταθερής πυκνότητας (*C.Collela D. F.A., 1995*).

Σε ένα σύστημα σταθερού όγκου, η μέτρηση της ταχύτητας της αντίδρασης ενός συστατικού i εκφράζεται από τη σχέση:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{d(N_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

ή για ιδανικά αέρια, όπου

$$C = p/RT \Rightarrow r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt}$$

όπου:

r_i : ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού i ,

N_i : τα μόρια του συστατικού i που υπάρχουν στον αντιδραστήρα όγκου V ,

C_i : συγκέντρωση του συστατικού i ,

p_i : πυκνότητα του συστατικού i ,

R : παγκόσμια σταθερά αερίων,

T : θερμοκρασία διεξαγωγής της διεργασίας.

Συνεπώς, η ταχύτητα της αντίδρασης οποιουδήποτε συστατικού δίνεται από το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης ή της μερικής πίεσης αυτού (C.Collela D., 1995).

Ένας άλλος χρήσιμος όρος, είναι αυτός της κλασματικής μετατροπής, ή το κλάσμα του κάθε αντιδρώντος, π.χ. του A, που μετατράπηκε σε κάτι άλλο ή το κλάσμα του A που αντέδρασε. Αυτό ονομάζεται *μετατροπή του A* και συμβολίζεται με X_A .

Υποθέτουμε ότι N_A είναι η αρχική ποσότητα του συστατικού A στον αντιδραστήρα τη χρονική στιγμή $t=0$ και N_A είναι η ποσότητα σε χρόνο t . Τότε η μετατροπή του A σε σύστημα σταθερού όγκου δίνεται από τη σχέση:

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} = 1 - \frac{N_A / V}{N_{A_0} / V} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}$$

και

$$dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A_0}}$$

Στην συνέχεια ακολουθούν συνοπτικά τα ισοζύγια μάζας για αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.

Ισοζύγια μάζας για αντιδραστήρα διαλείποντος έργου για το συστατικό A (A.Hanson, 1995):

$$\frac{d}{dt}(V_R \cdot C_A) = \frac{d}{dt} N_A = r_A \cdot V_R$$

$$\frac{d}{dt} X = \frac{-r_A(x, T) \cdot V_R}{N_{A_0}}$$

όπου:

N_A: τα μόρια του A που υπάρχουν στον αντιδραστήρα όγκου V_R ,

r_A: ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του A,

T: η θερμοκρασία διεξαγωγής της διεργασίας

5.2 ΣΤΗΛΕΣ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ

5.2.1 Γενικά στοιχεία

Η πλειονότητα των διεργασιών ιοντοεναλλαγής εφαρμόζονται σε στήλες, είτε εργαστηριακών ή πιλοτικών διαστάσεων. Η συγκέντρωση του εξερχόμενου ρεύματος και η μεταβολή της με το χρόνο εξαρτώνται από τις ιδιότητες του προσροφητικού, τη συγκέντρωση του ρεύματος εισόδου και τις συνθήκες του πειράματος.

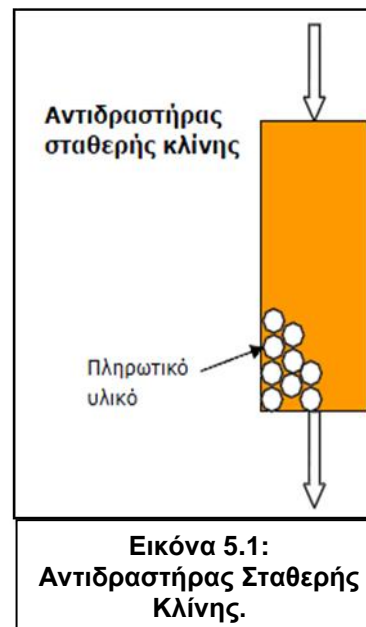
Η κινητική της ιοντοεναλλαγής στη στήλη είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και αναλύσεις σε συστήματα διαλείποντος έργου απέδειξαν ότι λύσεις ακόμη και για ένα τέτοιο απλό σύστημα δίνονται για συγκεκριμένες περιπτώσεις. Η ανάπτυξη γενικευμένης θεωρίας είναι αδύνατη και κάθε σύστημα πρέπει να αντιμετωπίζεται αυτόνομα.

Οι συνθήκες υπό τις οποίες γίνεται ιοντοεναλλαγή στη στήλη είναι ευνοϊκότερες από του συστήματος διαλείποντος έργου, δεδομένου ότι όσο το διάλυμα κατέρχεται στη στήλη έρχεται συνεχώς σε επαφή με καινούργιο υλικό. Επομένως, περνάει από διαδοχικές ατελείς ισορροπίες. Όταν το διάλυμα τροφοδοτείται στη στήλη πρώτη φορά, θα εναλλάξει τα ιόντα του σε σχετικά μικρού πάχους ζώνη στην κορυφή της κλίνης. Με τη συνέχιση της παροχής διαλύματος η ζώνη ιοντοεναλλαγής κατέρχεται, μέχρι τον πυθμένα της στήλης, όπου το υλικό έχει πλέον εξαντληθεί.

Κατά κανόνα, επιδιώκεται η όσο το δυνατό αποδοτικότερη χρήση του υλικού. Το μέγεθος που ποσοτικοποιεί τον παραπάνω στόχο ορίζεται ως:

Βαθμός χρήσης: το κλάσμα του ιοντοεναλλακτικού υλικού που χρησιμοποιείται για εναλλαγή

και εξαρτάται από τον ρυθμό ιοντοεναλλαγής, τις πειραματικές συνθήκες και την εκλεκτικότητα του υλικού (C.Collela, 1995).



5.2.2 Επίδραση ρυθμού ιοντοεναλλαγής

Οποιοδήποτε κλάσμα όγκου διαλύματος είναι σε επαφή με στοιχειώδες στρώμα υλικού για ορισμένο χρονικό διάστημα το οποίο είναι συνήθως ανεπαρκές για την επίτευξη τοπικής ισορροπίας γιατί η ιοντοεναλλαγή δεν προχωρά με τους ταχύτερους ρυθμούς της καθόδου της ροής. Το αποτέλεσμα είναι η πλάτυνση του κατερχόμενου μετώπου. Η τοπική ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός ιοντοεναλλαγής είναι αυξημένος ενώ ο ρυθμός καθόδου του μετώπου χαμηλός.

Για το λόγο αυτό, στην υπάρχουσα βιβλιογραφία οι χρησιμοποιούμενες παροχές κυμαίνονται από 4-20 BV/h. Βεβαίως, η μείωση της ροής δεν έχει αποτέλεσμα όταν το ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση μέσω του οριακού στρώματος γιατί μειώνεται ταυτόχρονα ο ρυθμός αυτός ο οποίος είναι και βραδύτερος.

Επίσης, πολύ χαμηλός ρυθμός ροής προκαλεί πλάτυνση του μετώπου λόγω αξονικής διασποράς η οποία προκαλείται από τη διάχυση κατά Fick των εναλλάξιμων ιόντων. Εξαρτάται δε από το χρόνο παραμονής και την κινητικότητα των παραπάνω ιόντων. Αντίστοιχα χρησιμοποιούνται μικρές κοκκομετρίες γιατί οι συντελεστές διάχυσης είναι υψηλότεροι στις περιπτώσεις αυτές αν και αυξάνουν την πτώση πίεσης (C.Collela, 1995).

5.2.3 Επίδραση του σχήματος και του μεγέθους της κλίνης

- Αύξηση του μήκους αυξάνει τη χωρητικότητα και αν η ισορροπία είναι ευνοϊκή (ευνοείται η πορεία προς το στερεό, δηλαδή στην απομάκρυνση ιόντων από το διάλυμα) αυξάνεται και ο βαθμός χρήσης του υλικού, προσεγγίζοντας την μονάδα. Το αντίστροφο συμβαίνει όταν η ισορροπία είναι μη ευνοϊκή. Το μειονέκτημα της μακρύτερης στήλης είναι ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα υλικού και υπάρχει μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή λόγω πτώσης πίεσης.
- Σημαντική επίδραση έχει ο λόγος διαστάσεων (*aspect ratio*) λ , ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο του μήκους προς τη διάμετρο. Αν η τιμή του λ είναι υψηλή, σε σταθερό όγκο κλίνης και ρυθμό ροής, ο βαθμός χρήση αυξάνεται στην ευνοϊκή ισορροπία. Τέλος, σε στήλες μικρής διαμέτρου παρατηρούνται κακές κατανομές λόγω των επιδράσεων του τοιχώματος (wall effects).
- Καθοριστικής σημασίας είναι οι ανομοιομορφίες στην πλήρωση της στήλης και στο μέγεθος του υλικού. (M. Λεμονίδου, 1998).

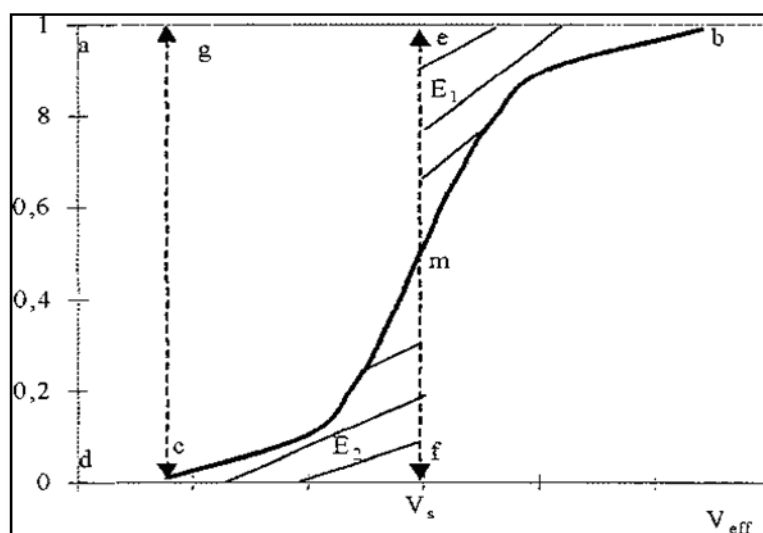
5.2.4 Ποιοτική ανάλυση διεργασιών κλίνης

Τα φαινόμενα της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης αν και είναι από φυσικοχημικής απόψεως διαφορετικά, στις διεργασίες κλίνης αντιμετωπίζονται πανομοιότυπα χωρίς προβλήματα (P.R.Bremner, L.E.Shultze, 1995-Frederick A. Mupton 1998).

5.2.5 Χαρακτηριστικά καμπύλης εξόδου

Έστω κλίνη η οποία έχει πληρωθεί με ιοντοεναλλακτικό υλικό συνολικής χωρητικότητας q_{max} . Έστω επίσης ότι περνάει μέσα από αυτήν ένα διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης C_0 το οποίο περιέχει ένα συστατικό προς εναλλαγή (ψ).

Τότε στην κλίνη σχηματίζεται μια ζώνη εναλλαγής, μέσα στην οποία γίνεται η δράση: πριν από αυτή το υλικό είναι κορεσμένο και μετά από αυτή το διάλυμα περνάει χωρίς να περιέχει καθόλου τη διαλυμένη ουσία (ψ) (Z.Quanchang et al. 1985-E.R.Allen et al. 1995). Αυτή η ζώνη εναλλαγής μετατοπίζεται προς την έξοδο της κλίνης και έτσι προοδευτικά εμφανίζεται και το ιόν του διαλύματος (ψ): η στιγμή από την οποία και ύστερα εμφανίζεται το ιόν (ψ) ονομάζεται σημείο διασπάσεως (breakpoint, σημείο c) και η καμπύλη συγκέντρωσης εξόδου του $(C/C_0) - (V_{eff})$, ονομάζεται καμπύλη εξόδου (breakthrough curve) (F.A.Mumpton, P.H.Fishman 1977). Η χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα:



Σχήμα 5.1: Καμπύλη εξόδου κλίνης.

Με τη βοήθεια του Σχήματος 5.1, ορίζονται τα πιο κάτω χρήσιμα μεγέθη (Z.Quanchang et al. 1985):

- **Δυναμική χωρητικότητα** (breakthrough capacity): είναι το ποσόν των ιόντων (ψ) που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο c και είναι ανάλογη της περιοχής -adcg-

- **Ολική ή λειτουργική χωρητικότητα** (overall/ operating capacity): είναι το ποσόν των ιόντων (ψ) που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο b, δηλαδή ως το σημείο κορεσμού της κλίνης και είναι ανάλογη της περιοχής -adcb-. Αυτή η χωρητικότητα θεωρητικά είναι ίση με τη χωρητικότητα του υλικού όπως αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση ισορροπίας, σε σύστημα διαλείποντος έργου.

- **Βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης** (degree of utilization): είναι το πηλίκο της δυναμικής προς την ολική χωρητικότητα. Επειδή στην πράξη η λειτουργία της κλίνης διακόπτεται όταν εμφανιστεί το ιόν (ψ) στην έξοδο (σημείο c), ο βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης αντιστοιχεί στο ποσοστό του υλικού της κλίνης που χρησιμοποιήθηκε ως αυτό το σημείο.

Γενικά, μέσα σε κάποια όρια, υψηλός βαθμός χρησιμοποίησης επιτυγχάνεται υπό τις εξής συνθήκες (Z. Quanchang et al. 1985):

- Ισχυρή προτίμηση του ιοντοεναλλάκτη για το ιόν (ψ) και αυτό συμβαίνει σε συστήματα με ευνοϊκή ισορροπία (favorable equilibrium)
- Μικρό και ομοιόμορφο μέγεθος των σωματιδίων
- Υψηλή χωρητικότητα του ιοντοεναλλάκτη
- Υψηλή θερμοκρασία
- Χαμηλό ρυθμό ροής
- Αραιά διαλύματα
- Μεγάλο μήκος κλίνης ή υψηλό λόγο μήκους κλίνης προς διάμετρο κλίνης (aspect ratio)

Όλα τα πιο πάνω οδηγούν ουσιαστικά σε μια απότομη καμπύλη εξόδου, χωρίς ουρές οι οποίες μπορούν να προκύψουν από: χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης είτε στη φάση του στερεού, οπότε παρουσιάζεται το λεγόμενο *ουριαίο τμήμα* στο τέλος της καμπύλης εξόδου (tailing), είτε χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης στη φάση του υγρού, οπότε παρουσιάζεται η λεγόμενη διαρροή στην αρχή της καμπύλης εξόδου (leakage) είτε από προβλήματα ροής (μη ιδανική ροή)(G. V. Tsitsishvili, 1988).

Στη βιβλιογραφία (*D.W.Leonard, 1979*) γίνεται συζήτηση, βάσει μοντέλων, για την επίδραση της αξονικής διασποράς στην καμπύλη εξόδου σε σύστημα που ακολουθεί γραμμική εξίσωση ισορροπίας και ελέγχον στάδιο είναι ο συνδυασμός διάχυσης στο υγρό και στο στερεό. Φαίνεται ότι η επίδραση της αξονικής διασποράς στην καμπύλη εξόδου είναι να την ανοίγει και στις δύο άκρες της, δίνοντας όμως μια μεγαλύτερη ουρά στο τέλος της. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η βιβλιογραφία (*Z.Quanchang et al. 1985*), μετά από μελέτη συστήματος που ακολουθεί αναντίστροφη ισορροπία, όταν ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση στο στερεό. Όταν όμως το ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση στο υγρό το αποτέλεσμα είναι να εμφανιστεί η ουρά στην αρχή της καμπύλης, ενώ όταν ελέγχουν και τα δύο είδη διάχυσης τότε επηρεάζεται όλη η καμπύλη. Στη βιβλιογραφία (*E.R.Allen, D.W.Ming, 1995*) γίνεται, μέσω μοντέλων, μια σχετική μελέτη και ένα από τα βασικά συμπεράσματα είναι ότι σε συστήματα με ευνοϊκή ισορροπία, και όταν ελέγχει τη διεργασία η διάχυση στο στερεό, η χαμηλή ροή επιφέρει προβλήματα λόγω της εμφάνισης της αξονικής διασποράς, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ουράς στην αρχή της καμπύλης εξόδου. Φαίνεται δηλαδή ότι τόσο το ελέγχον στάδιο (υγρό- στερεό) όσο και το είδος της ισορροπίας επηρεάζει τον τρόπο που επιφέρει αλλαγές η αξονική διασπορά στην καμπύλη εξόδου. Να σημειωθεί ότι η απαίτηση για χαμηλούς ρυθμούς ροής μπορεί να έχει και αντίθετα αποτελέσματα αφού γενικά η χαμηλή ροή ευνοεί την εμφάνιση μη ιδανικής ροής. Τέλος, η καμπύλη εξόδου ‘ανοίγει’ (πλάτος c- b) όσο λιγότερο ευνοϊκή είναι η ισορροπία (*P.R.Bremner, L.E.Shultze, 1995*).

Η πιο σοβαρή ουρά είναι αυτή στην αρχή της καμπύλης εξόδου, αφού η αρχή της καμπύλης είναι αυτή που καθορίζει τη δυναμική χωρητικότητα και άρα το βαθμό χρησιμοποίησης της κλίνης. Πειραματικά φαίνεται πάντως πως ακόμη και αν ελέγχει η διάχυση μέσα στο στερεό μπορεί να επηρεάσει και την αρχή της καμπύλης εξόδου εμφανίζοντας μια μικρότερη ουρά σε αυτό το τμήμα (*G.V.Tsitsishvili, 1988*).

5.2.5.1 Εξισώσεις Κινητικής

Στις σχέσεις κινητικής και στα ισοζύγια μάζας για να απαλειφθούν τα μεγέθη που αναφέρονται στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού και της ισορροπίας αυτών, και να παραμείνουν μόνο συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα των φάσεων (bulk concentrations) χρειάζεται να εισαχθούν οι σχέσεις ισορροπίας. Στην ανάλυση των εξισώσεων στη βιβλιογραφία βασικά έχουν χρησιμοποιηθεί οι δύο σχέσεις ισορροπίας, η Langmuir και η Freundlich εκ των οποίων η πρώτη έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για αέρια και η δεύτερη για υγρά.

Οι ισόθερμες προσρόφησης εφαρμόζονται όταν το ποσό του μετάλλου που προσροφάται στο μέσο προσρόφησης είναι ίσο με αυτό που εκροφάται. Οι ισόθερμες προσρόφησης απεικονίζονται διαγραμματικά συναρτήσει της συγκέντρωσης του μετάλλου στη στερεά φάση (q_e) και της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_e). Οι ισόθερμες προσρόφησης περιγράφουν το μηχανισμό προσρόφησης της διαλυμένης ουσίας (καδμίου) πάνω στο μέσο προσρόφησης (ορυκτά) και είναι καθοριστικής σημασίας κατά τη βελτιστοποίηση στο σχεδιασμό διεργασιών προσρόφησης.

Η ισόθερμη Langmuir δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

που η γραφική της μορφή είναι

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

όπου C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του καδμίου στο διάλυμα (mg/L), q_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του καδμίου πάνω στο προσροφητικό μέσο (mg/g), q_m είναι η μέγιστη ποσότητα μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται (mg/g) και K_L (L/mg) είναι σταθερά της ισόθερμης Langmuir. Το διάγραμμα του C_e/q_e σε συνάρτηση με το C_e χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των παραμέτρων q_m and K_L του μοντέλου. Το μοντέλο αυτό έχει ως παραδοχή πως η προσρόφηση πραγματοποιείται σε ένα στρώμα, πως όλες οι διαθέσιμες θέσεις είναι ομοιογενείς και πως δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις των μορίων που προσροφώνται με τις γειτονικές θέσεις. Επιπλέον, όλες οι θέσεις είναι πανομοιότυπες και ενεργειακά ισοδύναμες και η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το βαθμό κάλυψης των ενεργών θέσεων προσρόφησης.

Η ισόθερμη Freundlich είναι ένα εμπειρικό μοντέλο και μπορεί να εφαρμοστεί για προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες για να περιγράψει προσρόφηση πολλαπλών στρωμάτων. Παραδοχή αυτού του μοντέλου είναι πως η κατανομή της ενέργειας των θέσεων προσρόφησης μειώνεται εκθετικά και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Η γραμμική της μορφή είναι

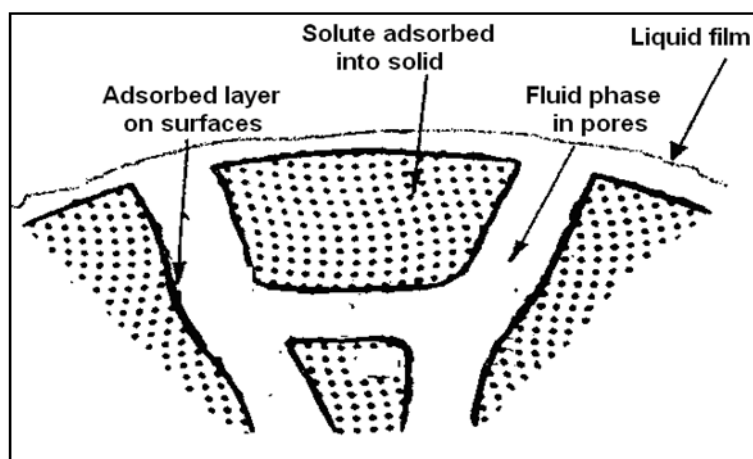
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

όπου K_F είναι μια σταθερά σχετική με την προσροφητική ικανότητα και n είναι μια σταθερά εγγύτητας. Για $n < 1$ η διεργασία της προσρόφησης είναι χημική, ενώ για $n > 1$ η προσρόφηση είναι φυσική διεργασία. Για $n = 1$, η προσρόφηση είναι γραμμική. Το διάγραμμα του $\ln q_e$ ως προς το $\ln C_e$ χρησιμοποιείται για να καθοριστούν οι παράμετροι K_F και n του μοντέλου.

Γενικά, όσον αφορά στην κινητική, θεωρούνται τρία στάδια:

- Διάχυση με συναγωγή στο υγρό οριακό στρώμα, το οποίο είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια του κάθε σωματιδίου του στερεού (liquid film diffusion)
- Διάχυση στους πόρους του στερεού (pore diffusion)
- Διάχυση στην επιφάνεια του στερεού, εσωτερικά και εξωτερικά (solid film diffusion)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται γραφικά οι τρεις περιοχές διάχυσης:



Σχήμα 5.2: Περιοχές διάχυσης.

Για το κάθε ένα στάδιο ισχύει και μια εξίσωση η οποία συνδέει τη συγκέντρωση στο υγρό με τη συγκέντρωση στο στερεό ή τη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού – υγρού. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις: μια η οποία θεωρεί γραμμικές σχέσεις κινητικής (linear

driving forces- LDF), ενώ η άλλη χρησιμοποιεί τις κλασικές διαφορικές εξισώσεις διάχυσης (κατά Fick).

5.2.5.2 Σχέσεις Ισορροπίας

Στις σχέσεις κινητικής και στα ισοζύγια μάζας για να απαλειφθούν τα μεγέθη που αναφέρονται στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού και της ισορροπίας αυτών, και να παραμείνουν μόνο συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα των φάσεων (bulk concentrations) χρειάζεται να εισαχθούν οι σχέσεις ισορροπίας. Στην ανάλυση των εξισώσεων στη βιβλιογραφία βασικά έχουν χρησιμοποιηθεί οι δύο σχέσεις ισορροπίας, η Langmuir και η Freundlich εκ των οποίων η πρώτη έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για αέρια και η δεύτερη για υγρά (*R.H.Perry, D.Green, 1984, D.M.Ruthven, 1984*). Στη βιβλιογραφία (*D.M.Ruthven, 1990*) γενικεύεται η λύση χρησιμοποιώντας μια οποιαδήποτε σχέση ισορροπίας, η οποία μπορεί να εκφραστεί αναλυτικά. Οι σχέσεις ισορροπίας παρατίθενται στη συνέχεια:

Εξίσωση Langmuir:
$$Y = \frac{X}{La + X \cdot (1 - La)}$$

Εξίσωση Freundlich:
$$Y = X^{Fr}$$

όπου La και Fr σταθερές.

5.2.6 Υδραυλική σταθερών κλινών

Το θέμα της υδραυλικής σταθερών κλινών αναφέρεται βασικά στο θέμα της ποιότητας της ροής σε αυτού του τύπου τους αντιδραστήρες. Η ποιότητα της ροής όμως έχει άμεση σχέση με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κλίνης (σχέση χαρακτηριστικών μηκών μήκους και διαμέτρου κλίνης και διαμέτρων σωματιδίων πληρωτικού υλικού, καθώς και του σχήματός τους, προκατανομή), τη ταχύτητα της ροής (αριθμός Reynolds), και τελικά με τη δυναμική συμπεριφορά του αντιδραστήρα (αριθμός Peclet). Παράλληλα, η διαβροχή του κενού όγκου και των χρησιμοποιούμενων σωματιδίων, η πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης, ο τύπος ροής (ανωροή ή κατωροή), τα φυσικά υδραυλικά χαρακτηριστικά της κλίνης (πορώδες και πυκνότητα κλίνης).

5. 2. 7 Μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος κλίνης

Το μέγεθος μιας κλίνης καθορίζεται από τις ανάγκες της διεργασίας, και μπορεί να σχετίζεται με την παροχή ή την πτώση πίεσης. Ωστόσο το μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος μιας σταθερής κλίνης σωματιδίων σχετίζεται βασικά με την πιθανότητα θραύσης του υλικού στα κατώτερα στρώματα αυτής, και συνεπώς με την αντοχή του υλικού σε θραύση.

Η θραύση του υλικού μπορεί να οδηγήσει σε βούλωμα μέρους του πορώδους της κλίνης και συνεπώς σε μεγάλη πτώση πίεσης και ανομοιομορφίες στη ροή του υγρού. Είναι προφανές ότι τέτοιου είδους προβλήματα μπορεί να προκύψουν κατά τη κλιμάκωση της διεργασίας.

Έστω ο διαφορικός κυλινδρικός όγκος κόκκων (V_k), ύψους ίσου με τη διάμετρο ενός κόκκου (d_k) και διαμέτρου ίσης με τη διάμετρο της κλίνης (D). Επίσης, έστω ότι είναι γνωστή η μάζα του κόκκου (M_k) καθώς και η πυκνότητα κλίνης των συγκεκριμένων σωματιδίων (ρ_b). Τότε ο αριθμός των κόκκων (β_k), που βρίσκονται μέσα στον όγκο (V_k), είναι:

$$\beta_k = \frac{V_k \cdot \rho_b}{M_k} = \frac{d_p \cdot \pi \cdot D^2 \cdot \rho_b}{4 \cdot M_k}$$

Η συνολική δύναμη που δέχεται ο διαφορικός όγκος κόκκων (V_k) προέρχεται από το βάρος των υπερκείμενων στρωμάτων του υλικού πλήρωσης, ύψους ($Z \gg d_p$) αλλά και από την υδροστατική πίεση του υπερκείμενου υγρού, όγκου ίσου με τον κενό όγκο της κλίνης ($V_o \cdot \varepsilon$) και πυκνότητας (ρ_w). Συνεπώς η συνολική δύναμη (F_o), είναι (g: επιτάχυνση της βαρύτητας):

$$F_o = V_o \cdot \rho_b \cdot g + \varepsilon \cdot V_o \cdot \rho_w \cdot g = V_o \cdot g \cdot (\rho_b + \varepsilon \cdot \rho_w)$$

Συνεπώς, η δύναμη (F_o) που δέχεται ο κάθε κόκκος στον όγκο (V_k), είναι:

$$F_k = \frac{F_o}{\beta_k} = \frac{Z \cdot g \cdot M_k \cdot (\rho_b + \varepsilon \cdot \rho_w)}{d_p \cdot \rho_b}$$

Εάν είναι γνωστή η μέγιστη δύναμη ανά κόκκο (F_c), που μπορεί να αντέξει το υλικό, τότε αυτή η δύναμη πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη (F_k). Συνεπώς μπορεί να υπολογισθεί το μέγιστο ύψος κλίνης για να αποφευχθεί η θραύση στο κατώτατο στρώμα της κλίνης:

$$Z \leq \frac{F_c \cdot d_p \cdot \rho_b}{g \cdot M_k \cdot (\rho_b + \varepsilon \cdot \rho_w)}$$

Σύμφωνα με τον Klieve, ο κάθε κόκκος κλινοπτιλόλιθου μπορεί να αντέξει, στη χειρότερη περίπτωση 218 g ή δύναμη 2.2 Nt. Έτσι για κλινοπτιλόλιθο κοκκομετρίας 1.4-1.7 mm, οι κόκκοι του οποίου μπορεί να ζυγίζει ως και 4.9 mg, το μέγιστο ύψος κλίνης είναι κοντά στα 50 m. Βέβαια, ο ζεόλιθος ως φυσικό υλικό μπορεί να παρουσιάσει διαφορετική αντοχή και συνεπώς πρέπει να χρησιμοποιηθεί αρκετά χαμηλότερο ύψος για ασφάλεια. Για παράδειγμα εάν η αντοχή του ίδιου ζεόλιθου μειωθεί στα 100 g ανά κόκκο, τότε το μέγιστο ύψος πέφτει περίπου στα 23 m. (B. Ιγγλεζάκης, 2002)

ΜΕΡΟΣ Β΄ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

Η συνολική πειραματική διαδικασία αποτελείται από τρεις κύκλους πειραμάτων, τα οποία έλαβαν χώρα στο Έργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Κοινός στόχος και των τριών πειραματικών κύκλων ήταν η έρευση, μέσα από τη σύγκριση της απόδοσης (εξαγόμενων) του κάθε κύκλου, μιας τεχνολογίας, κατάλληλη να απομακρύνει αποτελεσματικά τα μέταλλα χαλκό και ψευδάργυρο, από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με χρήση κόμποστ ως μέσου προσρόφησης.

Ο πρώτος κύκλος των εργαστηριακών πειραμάτων έγινε με χρήση αντιδραστήρων διαλείποντος έργου, με σκοπό να γίνει ο καθορισμός αλλά και η επιλογή των βέλτιστων αρχικών παραμέτρων, στις οποίες στηρίχθηκαν και οι επόμενοι δύο κύκλοι, όπως η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το ΡΗ, η ιδανική ποσότητα κόμποστ, η ταχύτητα ανάδευσης και η θερμοκρασία.

Ο δεύτερος κύκλος, εξέτασε την απόδοση του συστήματος στηλών σταθερής ροής με πληρωτικό υλικό κόμποστ, στην απομάκρυνση του χαλκού και ψευδαργύρου αντίστοιχα από τα υδατικά διαλύματα των ίδιων μετάλλων.

Τέλος, ο τρίτος ερευνητικός κύκλος, περιελάμβανε πειράματα με αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης σε διαλύματα βιομάζας αλλά και πρωτοβάθμιου λύματος, υλικά τα οποία προήλθαν από τις εγκαταστάσεις του ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) της ΕΥΔΑΠ Α.Ε. στη Μεταμόρφωση Αττικής και τα οποία εμπλουτίστηκαν με διαλύματα των υπό εξέταση μετάλλων έτσι ώστε το τελικό απόβλητο να περιέχει 320mg/l από το κάθε μέταλλο. Σε αυτό το ερευνητικό κέντρο έχει εγκατασταθεί ένα πιλοτικό σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβράνης ΖW-10 ίδιου ακριβώς τύπου με αυτή του εργαστηρίου, αλλά μεγαλύτερης κλίμακας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

7.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

Αρχικά, για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα χαλκού (Cu^{2+}) και ψευδαργύρου (Zn^{2+}), περιεκτικότητας 10000 ppm σε

ογκομετρική φιάλη 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 38,02g ένυδρου νιτρικού χαλκού με μοριακό τύπο ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) μοριακού βάρους $\text{MB} = 241.60 \text{ g/mol}$ και 45,493g ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου με μοριακό τύπο ($\text{Zn N}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) μοριακού βάρους $\text{MB} = 297,48 \text{ g/mol}$ που διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό.

Όσον αφορά το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε, το “κόμποστ” δηλαδή, αυτό ήταν απαραίτητο να λειοτριβηθεί και να κοσκινιστεί με τη βοήθεια της συσκευής RETSCH με σκοπό να ομογενοποιηθεί, για τη λήψη των αναγκαίων ποσοτήτων κοκκομετρίας 1,0 - 1,4 mm. Στη συνέχεια, ξηράνθηκε σε φούρνο στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$ και τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα μέχρι την τελική χρήση για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Χρειάζεται να αναφερθεί ότι τα χαρακτηριστικά του “κόμποστ” που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, ταυτοποιήθηκαν με τη βοήθεια των SEM-ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης- και των συσκευών XRF-XRD.

Για την παρασκευή διαλυμάτων-αποβλήτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως “υποστρώματα” για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ετοιμάστηκαν τόσο υδατικά διαλύματα χαλκού και ψευδαργύρου, όσο και διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος τα οποία εμπλουτίστηκαν με τα ερευνώμενα μέταλλα ώστε το τελικό απόβλητο να περιέχει 320mg/l από το κάθε μέταλλο. Τα υγρά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια των ακόλουθων πειραμάτων προήλθαν από δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Δ.Π.Κ) αλλά και τη δεξαμενή αερισμού του ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) στη Μεταμόρφωση Αττικής.

Πριν τη διεξαγωγή κάθε πειραματικού κύκλου προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν.

7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH REACTORS)

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

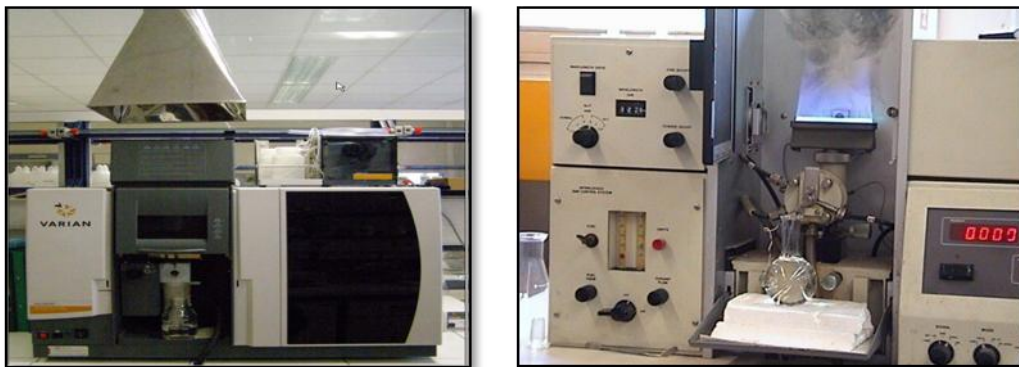
Πίνακας 7.1: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors).

Εξεταζόμενη παράμετρος	Συστήματα διαλείποντος έργου
Αρχική συγκέντρωση Cu(II) και Zn(II) [mg/L]	100, 200, 320, 400, 500, 600, 700
Προσροφητικό υλικό	“κόμποστ” με πριονίδι, με ζεόλιθο, με βερμικουλίτη
Δόση Προσροφητικό υλικό [g/L]	5, 10, 15, 20, 30, 50
Κοκκομετρία ορυκτού [mm]	1,0 - 1,4
pH	2, 3, 4, 5, 6
Θερμοκρασία [°C]	25, 60
Ταχύτητα ανάδευσης [rpm]	0, 200, 500, 800

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν, οι συσκευές και τα υλικά για τη διεξαγωγή των πειραμάτων του πρώτου κύκλου παρατίθενται παρακάτω:

Κόσκινο: Το κόσκινο Retch χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία των ορυκτών (βερμικουλίτη, ζεόλιθο).

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



Εικόνα 7.1.: Φασματοσκόπιο Ατομικής Απορρόφησης.

Διάφορες εργαστηριακές συσκευές: σιφώνια, πιπέτες, δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, διηθητικό χαρτί, μαγνητικός αναδευτήρας, υδροβολείς, ποτήρια ζέσεως.

Ορυκτά: Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας είναι ορυκτά με υψηλή προσροφητική και ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Ο ζεόλιθος προμηθεύτηκε από την εταιρεία S&B Industrial Minerals, ενώ ο βερμικουλίτης προμηθεύτηκε από την εταιρεία Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε..



Ογκομετρικές φιάλες

Ζυγοί

Εικόνα 7.2.: Διάφορες Συσκευές και Όργανα Μέτρησης.

Όργανα μέτρησης: Χρησιμοποιήθηκαν δυο ζυγοί, ένας ηλεκτρονικός τύπου Sartorius BL 1500S με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 1500g και ένας αναλυτικός τύπου Mettler Toledo PB303-S της εταιρείας Hellmco A.E με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 310g και ελάχιστο 0.02g .

“Κόμποστ”: Έγινε χρήση “κόμποστ” που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο στα πλαίσια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής του υποψήφιου διδάκτορα, Μαργαρίτη Μάρκου, από οικιακά οργανικά υπολείμματα και χώνευσης σε κάδους κομποστοποίησης του εργαστηρίου.

7. 2. 1 Εύρεση αρχικής δόσης “κόμποστ” (g/l)

Σε έξι (6) μικρούς αντιδραστήρες διαλλείποντος έργου (batch) προστέθηκαν 500 ml διαλύματος απιονισμένου νερού με 16,529ml μετάλλου Cu(II) και Zn(II) αντίστοιχα ώστε η αρχική συγκέντρωση να παραμείνει στα 320mg/l. Στη συνέχεια, σε κάθε ένα αντιδραστήρα προστέθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις-ποσότητες “κόμποστ” με τιμές κατ’ αναλογία 5g/l, 10 g/l, 15 g/l, 20 g/l, 30 g/l και 50 g/l (άρα στα 500ml προστέθηκαν οι μισές αντίστοιχα τιμές), όπως και διαφορετικά είδη “κόμποστ” -με πριονίδι, με προσθήκη ορυκτού βερμικουλίτη, με προσθήκη ορυκτού ζεόλιθου-. Τόσο η κοκκομετρία του “κόμποστ” όσο και των ορυκτών, ρυθμίστηκε έπειτα από λειοτρίβηση κα κοσκίνηση στα 1,0 - 1,4 mm.

Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 4 με την προσθήκη διαλύματος HNO₃ και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

Τα batch έμειναν σε στάσιμη κατάσταση για χρονικό διάστημα δύο ημερών. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια αραιώθηκαν και με την βοήθεια φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) μετρήθηκε η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού και ψευδαργύρου που δεν είχαν δεσμευτεί από το κάθε φορά διαφορετικό προσροφητικό μέσο στην αντίστοιχη τιμή της αρχικής του συγκέντρωσης.

7. 2. 2 Επίδραση pH

Σε αυτό το πείραμα, εξετάστηκε η επίδραση της τιμής του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II) και Zn(II) από υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 320mg/l. Εδώ εξετάστηκε το φαινόμενο-επίδραση της χημικής κατακρήμνισης στην απομάκρυνση.

Έτσι σε πέντε (5) μικρούς αντιδραστήρες διαλλείποντος έργου (batch) προστέθηκαν 500 ml διαλύματος απιονισμένου νερού με 16,53ml μετάλλου Cu(II) και Zn(II). Έπειτα ρυθμίστηκε το pH στις τιμές 2, 3, 4, 5, και 6 με τη βοήθεια προσθήκης διαλύματος HNO₃ είτε NaOH. Εν συνεχεία προστέθηκε “κόμποστ” σκέτο, με πριονίδι,

με αναλογία 20g/l και με την προσθήκη μικρών πλαστικοποιημένων μαγνητών, τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών.

Λήφθηκαν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα με σκοπό την εύρεση του χρόνου ισορροπίας, δηλαδή της χρονικής στιγμής πέρα από την οποία δεν θα παρατηρούταν καμιά επιπλέον αύξηση της απορρόφησης των μετάλλων.

7. 2. 3 Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης

Εδώ, σε ειδικά δοχεία προστέθηκαν 500 ml απιονισμένου νερού τα οποία περιείχαν 16,53 ml από τα διαλύματα χαλκού και ψευδαργύρου που παρασκευάστηκαν αρχικά ώστε η συγκέντρωση να παραμείνει σταθερή στα 320 ppm.

Ο παράγοντας που μελετήθηκε για την επίδρασή του στην απομάκρυνση ιόντων χαλκού (Cu^{2+}) και ψευδαργύρου (Zn^{2+}), από τα υδατικά διαλύματα είναι η ταχύτητα ανάδευσης (στάσιμο, 200 rpm, 500 rpm, 800 rpm).

Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 4, ώστε να αποφεύγονται τυχόν καταβυθίσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου και να απομακρύνονται ως ίζημα, με προσθήκη διαλύματος HNO_3 και προστέθηκε “κόμποστ” σκέτο, με πριονίδι, με αναλογία 20g/l. Επίσης, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια αραιώθηκαν κατάλληλα και με την βοήθεια φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) μετρήθηκε η συγκέντρωση ιόντων χαλκού και ψευδαργύρου που δεν είχε δεσμευτεί από το προσροφητικό μέσο υπό διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.

7. 2. 4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου

Σε αυτό το πείραμα, διερευνήθηκε ο τρόπος που επιδρά η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στην απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα με τη χρήση σταθερής-κοινής ποσότητας “κόμποστ” 20 g/l, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (22-23°C) και σε σταθερή ταχύτητα ανάδευσης.

Καταυτόν τον τρόπο, σε έξι (6) μικρούς αντιδραστήρες διαλλείποντος έργου (batch) προστέθηκαν 500 ml απιονισμένου νερού με διαφορετικές συγκεντρώσεις

χαλκού και ψευδαργύρου αντίστοιχα τέτοιες ώστε να επιτυγχάνεται αναλογικά αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο τελικό διάλυμα 100 ppm, 200 ppm, 320 ppm, 400 ppm και 500 ppm, 600 ppm και 700ppm. Συγκεκριμένα προστέθηκαν από τα διαλύματα χαλκού και ψευδαργύρου που παρασκευάστηκαν αρχικά (των 10000ppm) 5ml, 10ml, 16ml, 20ml, 25ml, 30ml, 35ml αντίστοιχα στα 500ml απιονισμένου νερού.

Και εδώ η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 4 με την προσθήκη διαλύματος HNO_3 είτε NaOH και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε ταχύτητα ανάδευσης σταθερή, μιας και τα δοχεία με τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών.

Από τη δειγματοληψία που ακολούθησε, προέκυψαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων χαλκού και ψευδαργύρου, που δεν δεσμεύτηκαν από το προσροφητικό υλικό αλλά παρέμειναν στο διάλυμα, υπό τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου.

7. 2. 5 Επίδραση της θερμοκρασίας

Στο τελευταίο πείραμα αυτού του κύκλου, μελετήθηκε ο τρόπος που επηρεάζει η θερμοκρασία την απορρόφηση των ιόντων του χαλκού και ψευδαργύρου με τη χρήση “κόμποστ” ως μέσω προσρόφησης τους.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν έξι (6) batch, αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, στους οποίους προστέθηκαν 500 ml διαλύματος μετάλλου αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/l, 200 mg/l, 320 mg/l, 400 mg/l, 500 mg/l και 600 mg/l. Για να επιτευχθούν αυτές οι συγκεντρώσεις, προστέθηκαν αντίστοιχα, 5 ml, 10 ml, 16 ml, 20 ml, 25 ml και 30 ml του αρχικού διαλύματος του κάθε μετάλλου (10000 ppm) σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml, η οποία εν συνεχεία πληρώθηκε με απιονισμένο νερό. Το περιεχόμενο της ογκομετρικής τοποθετήθηκε στα batch και προστέθηκε “κόμποστ” συγκέντρωσης 20g/l (δηλαδή 10 g στα 500 ml).

Όπως και στα προηγούμενα πειράματα αυτού του κύκλου, ρυθμίστηκε το pH στο 4 με την προσθήκη διαλύματος HNO_3 και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε ταχύτητα ανάδευσης σταθερή, μιας και τα δοχεία με τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς θερμαινόμενους αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών. Η θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε το εν λόγω πείραμα ρυθμίστηκε στους 60°C.

Η δειγματοληπτική διαδικασία, ανέδειξε με την επεξεργασία των αποτελεσμάτων

της, το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων του κάθε μετάλλου από τα υδατικά αυτά διαλύματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ Απομάκρυνση} = [(C_{\text{αρχ me}} - C_{\text{τελ me}}) / C_{\text{αρχ me}}] \times 100$$

Όπου:

$C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}$ = η αρχική συγκέντρωση Μετάλλου.

$C_{\text{τελικό Μετάλλου}}$ = η συγκέντρωση του Μετάλλου στο διήθημα των διαλυμάτων - αυτή που παραμένει -μετριέται στην ατομική απορρόφηση.

Μέταλλα = Zn(II), Cu(II)

Η ποσότητα των μετάλλων που προσροφώνται ανά g του προστιθέμενου στο υγρό απόβλητο προσροφητικού μέσου q (mg/g) προσδιορίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$q = [(C_{\text{διαθ}} - C_{\text{τελ}}) / W] \times V$$

όπου:

$C_{\text{διαθ}}$ = η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων που παραμένει στο υγρό απόβλητο για τη διεργασία της προσρόφησης μετά την επίδραση της χημικής κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης με τα συστατικά του αποβλήτου.

$C_{\text{τελικό}}$ = η συγκέντρωση των μετάλλων που ανιχνεύεται στα δείγματα που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

V = ο συνολικός όγκος του διαλύματος.

W = ποσότητα του προσροφητικού μέσου που προστίθεται στο υγρό απόβλητο σε g.

Οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν και εφαρμόζονται σε όλους του πειραματικούς κύκλους.

7.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΗΛΩΝ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΡΟΗΣ

Στα πειράματα των συστημάτων κλινών σταθερής ροής, καταρχάς ετοιμάστηκαν

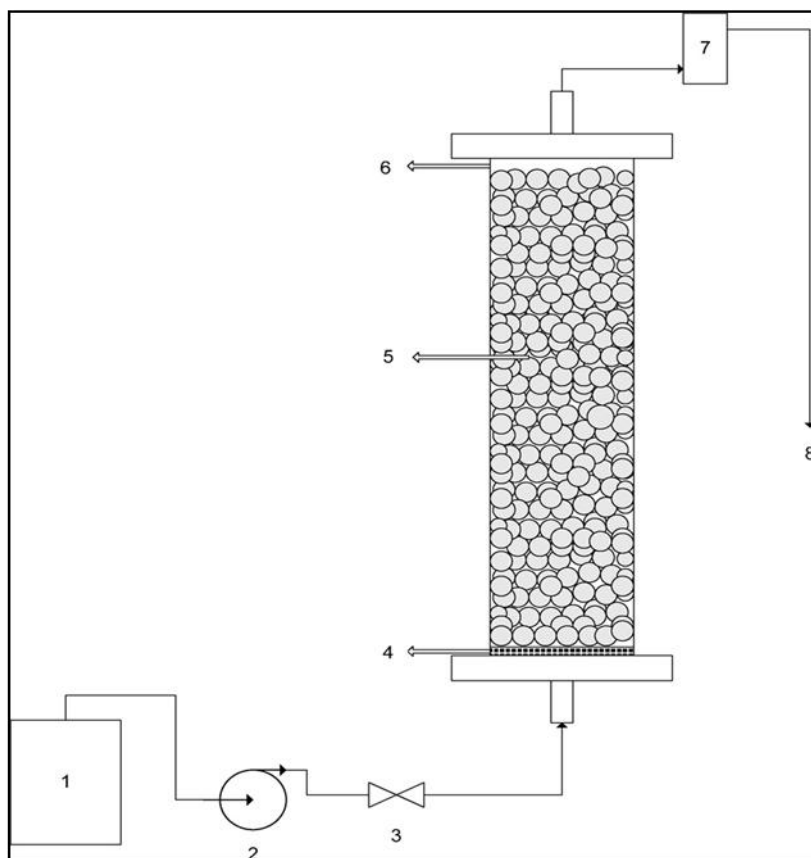
υδατικά διαλύματα 320ppm των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου ξεχωριστά, ποσότητας 20lt. Για το σκοπό αυτό προστέθηκαν σε απιονισμένο νερό μέχρι να πληρωθούν τα 20 lt, 640ml από τα αρχικά διαλύματα των μετάλλων, συγκέντρωσης 10000ppm.

Για τη διεργασία της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε στήλη από Plexiglas μήκους **70 cm** και εσωτερικής **διαμέτρου 2 cm** όγκου **Νστήλης = 219.8 ml, 14.7 BV/h (53.9 ml/min)**, όπου BV είναι ο όγκος του υγρού, ίσος με τον όγκο της άδειας στήλης.

Η είσοδος του διαλύματος στη στήλη έγινε με σταθερή ροή (Q) και συγκέντρωση (C=320 ppm) χρησιμοποιώντας περισταλτική αντλία με ροή μιας φοράς προκειμένου να εξασφαλιστεί η ύγρανση όλων των μορίων του πληρωτικού υλικού.

Μεγάλη προσοχή δίνεται στην πάχτωση της κλίνης με το προσροφητικό υλικό, έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα σχάσεων. Η πειραματική διάταξη, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.1., αποτελείται από:

- (1) Δοχείο μεταλλικού διαλύματος
- (2) Περισταλτική αντλία
- (3) Βαλβίδα
- (4) Πλαστικό κόσκινο
- (5) Πληρωτικό υλικό
- (6) Στήλη από Plexiglas
- (7) Δοχείο δειγματοληψίας
- (8) Έξοδος



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ροής της διεργασίας ιοντοεναλλαγής.

Η στήλη πληρώθηκε με “κόμποστ” το οποίο ήταν ήδη εμπλουτισμένο με πριονίδι για να αυξηθεί το πορώδες του, κοκκομετρίας 1,0 - 1,4 mm και συνδέθηκε στην κάθοδό της με το υδατικό διάλυμα του μετάλλου το οποίο κατά τη διάρκεια του πειράματος την τροφοδοτούσε με αντίθετη της βαρύτητας ροή, με τη βοήθεια αντλίας, και στην άνοδό της - την έξοδο δηλαδή, προσαρμόστηκε σε κοντινή απόσταση, πλαστικό δοχείο συλλογής του ‘καθαρού’ από μέταλλα υγρού απόβλητου για ελεγχόμενη δειγματοληψία. Κατασκευάστηκε έτσι, ώστε να έχει όγκο ίσο με την παροχή ανά λεπτό.

Η παροχή ρυθμίστηκε από τις στροφές της περισταλτικής αντλίας στα 53,9 ml/min. Για τη λειτουργία της στήλης χρησιμοποιείται η έννοια της σχετικής παροχής (Q_{rel}), που εκφράζεται σε όγκους κλίνης ανά ώρα (BV/h) και βρίσκεται από τη σχέση:

$$Q_{rel} = \frac{Q}{V_{κλ}} \cdot 60$$

όπου:

(**Q**) η παροχή που δίνει η αντλία, σε (ml/min)

($V_{κλ}$) ο όγκος της κλίνης, (219,8 ml)

Να σημειωθεί ότι και στα σχηματιζόμενα υδατικά διαλύματα των μετάλλων (20 lt) έγινε ρύθμιση του pH στο 4 με χρήση διαλύματος HNO_3 .

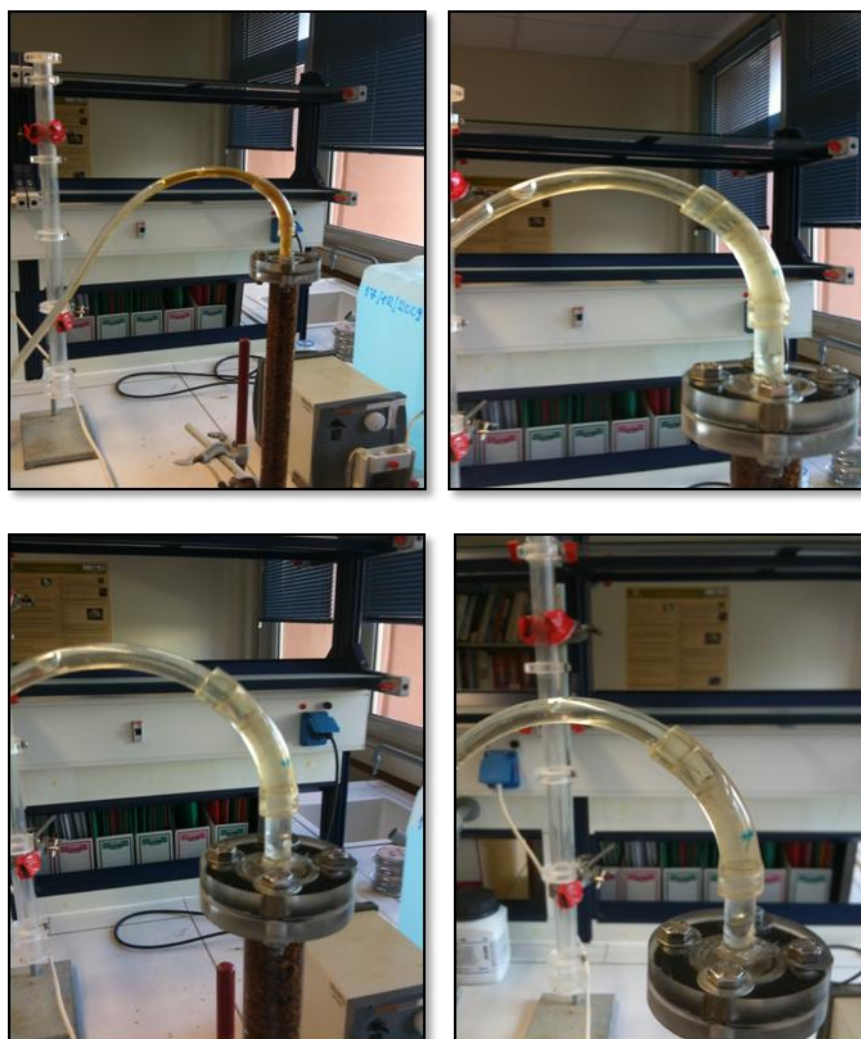
Η εργαστηριακή κατασκευή φαίνεται στις παρακάτω εικόνες. Η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος ήταν αυτή του δωματίου (περίπου 25 °C).



Εικόνα 7.3.: Πειραματική διάταξη στηλών σταθερής ροής με πληρωτικό υλικό “κόμποστ” με πριονίδι.

Αφού συνδέθηκαν όλα τα στοιχεία της πειραματικής διάταξης, μηδενίστηκε το χρονόμετρο και ενεργοποιήθηκε η αντλία παροχέτευσης υδατικού διαλύματος μετάλλου στη στήλη. Μέχρι να εμφανιστεί το πρώτο ‘διηθημένο’ - ‘καθαρό’ από τους κόκκους του “κόμποστ” διάλυμα στην έξοδο, το χρονόμετρο κατέγραψε μια καθυστέρηση σχεδόν τριών λεπτών. Από τη χρονική αυτή στιγμή που ξανά-ορίστηκε η έναρξη ($t=0$) του πειράματος, ξεκίνησε η δειγματοληψία, η οποία διήρκησε κάποιες ώρες, μέχρι δηλαδή να επέλθει ισορροπία στο σύστημα.

Στις ακόλουθες εικόνες, φαίνεται το διαδοχικό καθάρισμα του εξαγόμενου από τη στήλη υγρού κατά τη διάρκεια του πειράματος. Κατανοεί κατ’ αυτόν τον τρόπο κανείς, τη σταδιακή απομάκρυνση του μετάλλου μέσω της διέλευσης του υδατικού διαλύματός του από την πληρωμένη με “κόμποστ” στήλη και τη μείωση της εξαγόμενης συγκέντρωσής του.



Εικόνα 7.4.: Σταδιακό ‘καθάρισμα’ του λύματος μέσω της στήλης.

Η λήψη δειγμάτων γινόταν από την εκροή της στήλης σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα: 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 30,, 70, 90, 110,κοκ. ανά 20 min.

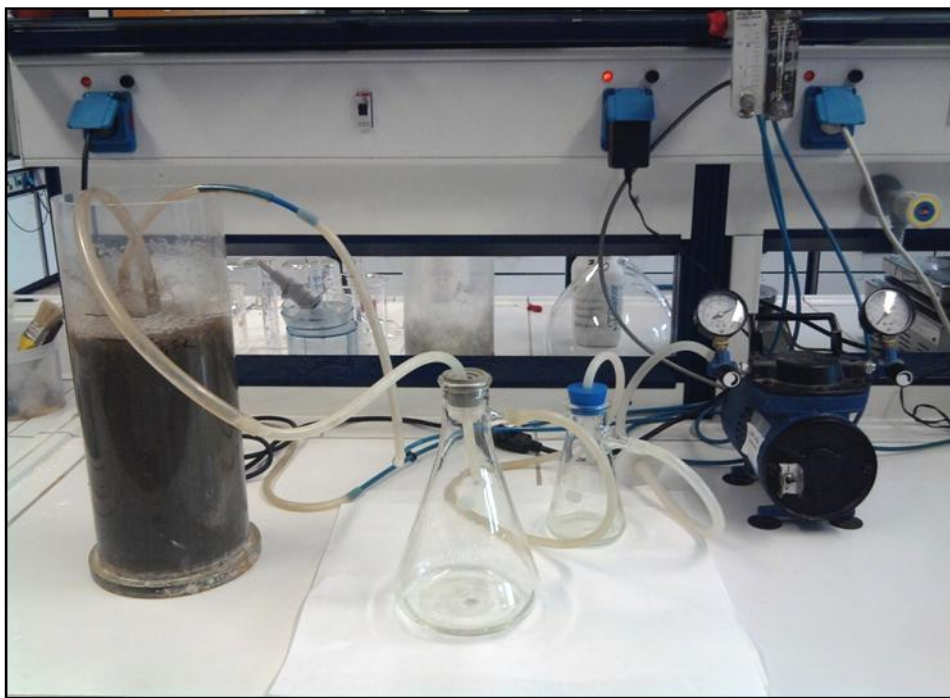
Τα δείγματα, ακολούθως, αφού αραιώθηκαν κατάλληλα, αναλύθηκαν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και δημιουργήθηκαν διαγράμματα της συγκέντρωσης εξόδου του μετάλλου σε συνάρτηση με το χρόνο για περαιτέρω ανάλυση.

Σημειώνεται ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος έγινε τακτικός έλεγχος της ροής ώστε να διασφαλιστεί η αξιοπιστία των αρχικών ρυθμίσεων και να αποφευχθούν τυχόν απώλειες και παρεκκλίσεις. Διαπιστώθηκε σε κάθε περίπτωση η πιστή τήρηση των αρχικών ρυθμίσεων της λειτουργίας της πειραματικής διάταξης.

7. 4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

7. 4. 1 Πειραματική διάταξη

Στην πλειοψηφία των πειραμάτων με αντιδραστήρα μεμβρανών υπερδιήθησης χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω πειραματική διάταξη:



Εικόνα 7.5: Εργαστηριακή Φωτογραφία της Πειραματικής Διάταξης.

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

Κυλινδρικό δοχείο τροφοδοσίας (module): Το δοχείο αυτό είχε βάθος 280mm και εσωτερική διάμετρο 143mm. Ήταν κατασκευασμένο από Plexiglas και κατασκευάστηκε στο Μηχανουργικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Ο συνολικός ωφέλιμος όγκος του δοχείου ήταν περίπου πέντε λίτρα. Στον πυθμένα του δοχείου είχαν κατασκευαστεί οπές διαμέτρου 2mm. Στις οπές αυτές τοποθετήθηκαν μικροί διαχυτήρες ενυδρείου. Μέσα από αυτό το σύστημα πραγματοποιούνταν η εμφύσηση αέρα. Ο αέρας εισερχόταν μέσα από ένα αγωγό μήκους 1cm και εσωτερικής διαμέτρου 6mm.

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

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

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

Όργανα μέτρησης: Χρησιμοποιήθηκε αναλογικό θερμόμετρο για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δυο ζυγοί, ένας ηλεκτρονικός για τη μέτρηση του βάρους του συλλεγμένου διηθήματος τύπου Sartorius BL 1500S με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 1500g και ένας αναλυτικός τύπου Mettler Toledo PB303-S της εταιρείας Hellamco A.E με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 310g και ελάχιστο 0.02g

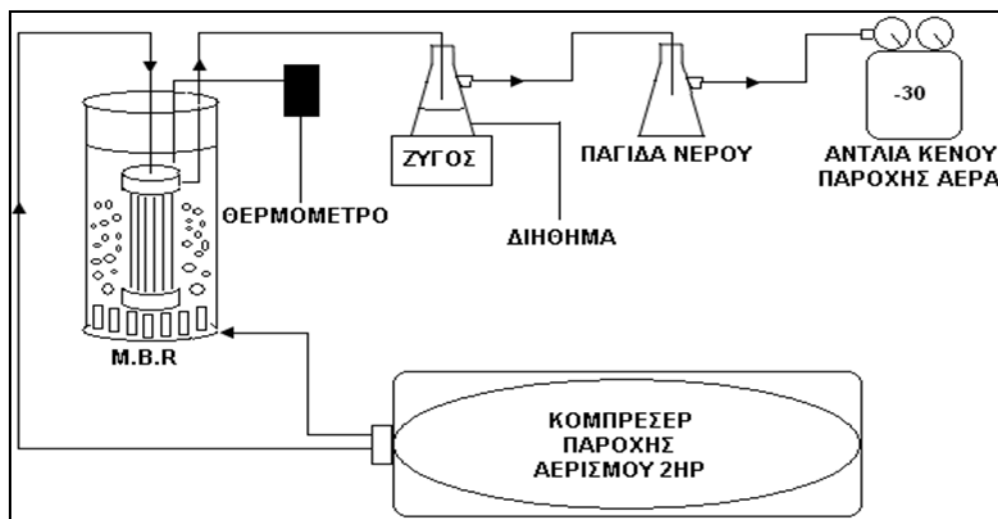
Αναδευτήρας : Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Hellamco A.E. και είναι τύπου Heidolph R2R 2041.

Φούρνος: Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Hellamco A.E. και η μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία είναι 250 °C και η ελάχιστη 40 °C

Διηθητικά φίλτρα τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm.



Εικόνα 7.6:Αναδευτήρας τύπου Heidolph R2R 2041 κατά την ανάδευση του λύματος.



Σχήμα 7.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής παρουσιάζονται παρακάτω.:

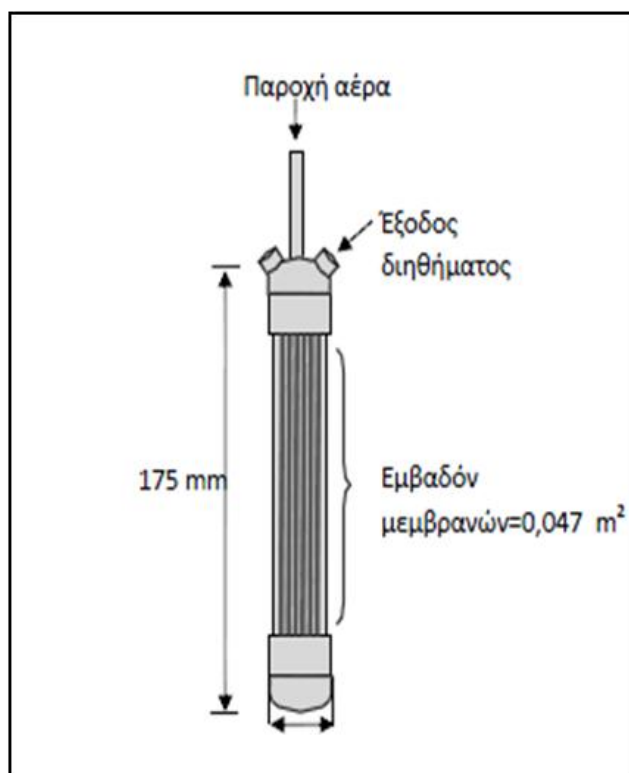
Πίνακας 7.2: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης (MBR).

Εξεταζόμενη παράμετρος	Αντιδραστήρες Μεμβρανών Υπερδιήθηση (MBR-UF)
Αρχική συγκέντρωση Cu(II) και Zn(II) [mg/L]	50, 100, 200, 320, 400, 500
Υπόστρωμα	Υδατικά διαλ/τα μετάλλων, διαλ/τα μετάλλων με βιομάζα, διαλ/τα μετάλλων με πρωτοβάθμιο λύμα
Προσοφητικό υλικό	“κόμποστ” με πριονίδι
Δόση Προσοφητικό υλικό [g/L]	10
Κοκκομετρία ορυκτού [mm]	1,0 - 1,4
pH	4, 6, 8, 9
Θερμοκρασία [°C]	25
Ταχύτητα ανάδευσης [rpm]	800

7.4.2 Χαρακτηριστικά Μembrάνης Υπερδιήθησης

Στον κυλινδρικό αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης ZW-1 (Σχήμα 7.3), η οποία προμηθεύτηκε από την εταιρία GE Water & Process Technologies.

Η μονάδα μεμβρανών είναι κοίλων ινών και το ενεργό εμβαδόν της είναι $0,047 \text{ m}^2$. Το υλικό παρασκευής των μεμβρανών είναι πολυμερές (PVDF) και η διάμετρος των πόρων τους είναι $0.04 \text{ }\mu\text{m}$ (ονομαστικό σημείο αποκοπής). Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών που επιτυγχάνεται από την αντλία διήθησης.



Σχήμα 7.3: Λεπτομερής απεικόνιση της μονάδας μεμβρανών

Πίνακας 7.3: Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης.

Μοντέλο	ZW-1, εμβυθιζόμενη μονάδα
Διάταξη	Τριχοειδών κοίλων ινών
Ενεργή επιφάνεια μεμβράνης	0,047 m ²
Τύπος μεμβράνης	Zenon Proprietary
Όγκος κατακρατούμενου διηθήματος	10 ml
Ονομαστική διάμετρος πόρων (μm)	0.04
Ολική χωρητικότητα δεξαμενής	5 L
Όγκος εργασίας δεξαμενών διαδικασίας, ονομαστικός	2 με 4 L
Ονομαστική ροή διηθήματος στα 20 LMH	15 millilitres/minute
Προτεινόμενος ρυθμός άντλησης	0 to 100 milliliters/minute
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση (ΔΜΠ)	62 kPa (9.0 psi)
Τυπική διαμεμβρανική πίεση (kPa)	10-50 (1.0-7.0 psi)
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας (kPa)	62
Πεδίο τιμών pH λειτουργίας	5-9
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας	40°C (104°F)
Πεδίο τιμών pH καθαρισμού	2-10,5
Μέγιστη OCI- έκθεση	1000 mg/L
Μέγιστη ΔΜΠ έκπλυσης (backwash)	55 kPa (8.0 psi)
Μέγιστη ροή αερισμού ανά μονάδα	1,8 m ³ /h (1 scfm)

7. 4. 3 Γενική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Τα υγρά αστικά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια των ακόλουθων πειραμάτων προήλθαν από δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Δ.Π.Κ) του ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) στη Μεταμόρφωση Αττικής. Σε αυτό το ερευνητικό κέντρο έχει εγκατασταθεί ένα πιλοτικό σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβράνης ZW-10 ίδιου ακριβώς τύπου με αυτή του εργαστηρίου, αλλά μεγαλύτερης κλίμακας.

Πριν τη διεξαγωγή κάθε πειραματικού κύκλου προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά των υγρών αστικών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν MLSS-TSS.

Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση των ακόλουθων παραμέτρων στην απομάκρυνση των ιόντων Cu(II), Zn(II) από υγρά απόβλητα:

- (1) χημικής κατακρήμνισης/ συμπλοκοποίησης (pH λύματος = 6),
- (2) σύστασης/αρχικών χαρακτηριστικών του λύματος,
- (3) προσρόφησης των μετάλλων στο “κόμποστ”-χρόνος επαφής

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

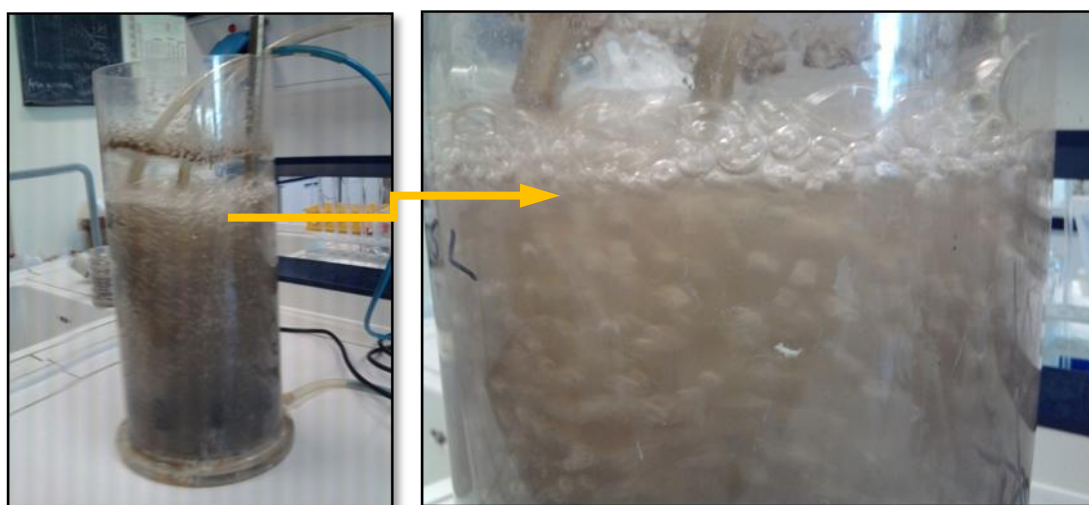
Σε κυλινδρικό αντιδραστήρα όγκου 5 λίτρων τοποθετήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης ZW-1. Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών που επιτυγχάνεται από αντλία κενού, η οποία έχει συνδεθεί με την έξοδο του διηθήματος. Με την αντλία παρέχεται η κατάλληλη υποπίεση για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της διήθησης με αποτέλεσμα το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο να διαπερνά τους πόρους της μεμβράνης ενώ το λύμα να παραμένει στο εξωτερικό μέρος των μεμβρανών και μέσα στον αντιδραστήρα. Το διήθημα συλλέγεται σε κωνική φιάλη του ενός λίτρου η οποία είναι τοποθετημένη σε ζυγό, ώστε να μετράται η μάζα του διηθήματος ανά μονάδα χρόνου.

Κατά το πρώτο πείραμα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με 3,5 λίτρα διαλύματος στο οποίο έχουν προστεθεί 320ppm διαλύματος Cu(II) και Zn(II) αντίστοιχα, όπως και 10g/l “κόμποστ” και πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH του ‘λύματος’ (pH =4). Στο πείραμα αυτό προσδιορίζεται η ποσότητα του μετάλλου που απομακρύνεται, λόγω της διήθησης του υδατικού διαλύματος των μετάλλων

διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης, που είναι φορτισμένο με Cu(II), Zn(II), χωρίς τη προσθήκη λύματος.

Στα επόμενα δύο πειράματα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με 3,5 λίτρα πρωτοβάθμιου λύματος και βιομάζας, στο οποίο έχει προστεθεί διάλυμα Cu(II), Zn(II) διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 320 ppm και 400ppm. Πραγματοποιείται ρύθμιση του pH του λύματος στην τιμή 6 και στη συνέχεια ακολουθεί μηχανική ανάδευση του μίγματος για 30 λεπτά σε 800rpm, ώστε να πραγματοποιηθεί η διεργασία της ιοντοεναλλαγής. Ακολουθεί προσθήκη του λύματος στον κυλινδρικό αντιδραστήρα και διήθησης αυτού διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης. Σημειώνεται ότι η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και με προσθήκη κόμποστ αναλογίας 10gr/l.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρέχεται σταθερός αερισμός τόσο στη μονάδα των μεμβρανών για το περιορισμό της έμφραξης αυτών (7 l/min) όσο και στο λύμα (7 l/min), διατηρώντας το ανάμικτο υγρό υπό συνεχή ανάδευση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η παροχή αέρα ελέγχεται με δύο ροόμετρα τύπου EK-3NR. Ο περιορισμός της έμφραξης επιτυγχάνεται με την εμφύσηση αέρα μέσα από αγωγό, ο οποίος διατρέχει κάθετα τις μεμβράνες και καταλήγει στο κάτω άκρο της μονάδας. Ο αέρας εξέρχεται από το κάτω άκρο της μονάδας και καθώς κινείται κατά μήκος της επιφάνειας των μεμβρανών εισάγει διαμητικές τάσεις στην επιφάνεια των ινών των μεμβρανών. Καθώς οι φυσαλίδες του αέρα ρέουν προς τα πάνω και κατά μήκος των μεμβρανών, μαζί με το ανάμικτο υγρό πραγματοποιείται μετακίνηση των συσσωρευμένων σωματιδίων προς την αντίθετη κατεύθυνση (back-transport)(εικόνα 7.7.).



Εικόνα 7.7: Ροή φυσαλίδων αέρα μέσα στον κυλινδρικό αντιδραστήρα του συστήματος MBR.

Πραγματοποιείται διήθηση του λύματος υπό σταθερή υποπίεση (-30 kPa) για ακριβώς 60 λεπτά. Ανά 15 λεπτά η πειραματική διαδικασία διακόπτεται για μερικά δευτερόλεπτα, ώστε το διηθήμα που έχει συλλεχθεί να ζυγιστεί, ώστε να μετρηθεί η μάζα του διηθήματος και επομένως ο όγκος του ανά μονάδα χρόνου, και επιστρέφεται πίσω στο ανάμικτο υγρό. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του λύματος κατά τη διάρκεια του πειράματος. Σε κάθε εργαστηριακή ημέρα συλλέγονται δείγματα του διηθήματος στα 20, 40 και 60 λεπτά σε κυλινδρικά φιαλίδια για το καθένα από τα πειράματα και αποθηκεύονται στους 4 °C καλά σφραγισμένα προκειμένου να μετρηθούν στο AAS για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα του διηθήματος σε χαλκό και ψευδάργυρο.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ Απομάκρυνση} = [(C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}) / C_{\text{αρχ}}] \times 100$$

$C_{\text{αρχ}} =$ αρχική συγκέντρωση μετάλλου, εδώ ίση με 320 ppm

$C_{\text{τελ}} =$ τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διηθήμα

Στα δύο πειράματα του ίδιου κύκλου που ακολουθούν, εφαρμόζεται η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, με τη μόνη διαφορά ότι αντιδραστήρας τροφοδοτείται με 3,5 λίτρα λύματος στο οποίο έχουν προστεθεί 320ppm διαλύματος Cu(II), Zn(II) με κατάλληλη ρύθμιση του pH = 6. Κατά τη διάρκεια της δίωρης τώρα ανάδευσης του λύματος -το λύμα είναι είτε βιομάζα, είτε πρωτοβάθμιο-, συλλέγονται δείγματα με σκοπό να παρατηρηθεί η κινητική του.

Στη συνέχεια των πειραμάτων, επαναλαμβάνονται κατά απόλυτη αναλογία και σειρά, τα δύο προαναφερθέντα πειράματα Cu και Zn με προσθήκη 10 g/l προσροφητικού υλικού, “κόμποστ” στα λύματα βιομάζας με 320ppm διαλύματος Cu(II), Zn(II) και πρωτοβάθμιου λύματος με 320ppm διαλύματος Cu(II), Zn(II) αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση, λαμβάνονται δείγματα κατά την ανάδευση, για την κινητική μελέτη του μίγματος. Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C.

Τέλος εφαρμόζεται μια σειρά πειραμάτων συνδυασμού των τεχνολογιών αντιδραστήρων διαλείποντος έργου και μεμβρανών υπερδιήθησης. Σε τέσσερα δοχεία (batch) προστέθηκαν 100 ml διαλύματος βιομάζας ή πρωτοβάθμιου λύματος με 320ppm συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Zn(II). Το pH ρυθμίστηκε για κάθε ένα δοχείο στην τιμή 4, 6, 8, 9 με χρήση διαλυμάτων HNO₃ και NaOH. Προστέθηκε “κόμποστ” συγκέντρωσης 10 g/l και τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς

αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών. Η ανάδευση διήρκησε 2 ώρες και έπειτα με χρήση αντλίας κενού παροχής αέρα της εταιρεία Millipore, τύπου WP6122050 230V, 50Hz και 1.7A η πίεση της οποίας ρυθμίστηκε στα -30kPa, και διηθητικά φίλτρα τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm, έγινε η υπερδιήθηση.

Η ίδια διαδικασία σε δύο στάδια, πραγματοποιήθηκε με σκοπό τα συγκριτικά αποτελέσματα των δύο τεχνολογιών. Έτσι, σε τέσσερα δοχεία (batch) προστέθηκαν 100 ml διαλύματος βιομάζας ή πρωτοβάθμιου λύματος με 320rpm συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Zn(II), **χωρίς** “κόμποστ”. Το pH ρυθμίστηκε για κάθε ένα δοχείο στην τιμή 4, 6, 8, 9 με χρήση διαλυμάτων HNO₃ και NaOH και τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών. Η ανάδευση διήρκησε 2 ώρες και έπειτα με χρήση αντλίας κενού παροχής αέρα της εταιρεία Millipore, τύπου WP6122050 230V, 50Hz και 1.7A η πίεση της οποίας ρυθμίστηκε στα -30kPa, και διηθητικά φίλτρα τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm, έγινε η υπερδιήθηση. Συλλέχτηκαν έτσι δείγματα αλλά και 50ml διηθήματος για κάθε pH και για διαφορετικό είδος λύματος. Εν συνεχεία, επαναρυθμίστηκαν τα pH των τεσσάρων διηθημάτων ποσότητας 50 ml και προστέθηκε σε κάθε δοχείο “κόμποστ” συγκέντρωσης 10 g/l. Επαναλήφθηκε η διαδικασία ανάδευσης και διήθησης και λήφθηκαν τα τελικά δείγματα τα οποία συντηρήθηκαν στους 4 °C καλά σφραγισμένα, προκειμένου να μετρηθούν στο AAS για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητά τους σε χαλκό και ψευδάργυρο.

7. 4. 4 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης

Σκοπός αυτού του πειράματος είναι να γίνει ένας πρωτοβάθμιος έλεγχος της τεχνολογίας των μεμβρανών υπερδιήθησης με κριτήριο την αποδοτικότητά τους στην απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα των μετάλλων συγκέντρωσης 320mg/l με τη χρήση 112ml από τα πρωταρχικά διαλύματά τους των 10000rpm, αραιωμένα σε απιονισμένο νερό όγκου 3,5 λίτρων.

Εν συνεχεία, ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 4 με χρήση διαλύματος HNO₃ και προστέθηκε “κόμποστ” με πριονίδι, σε αναλογία 10g/l, δηλαδή 35 g συνολικά. Το διάλυμα αναδευτήκε για 2 ώρες στις 800rpm και έπειτα τοποθετήθηκε στον κυλινδρικό αντιδραστήρα της διάταξης του σχήματος 7.2. όπου προσαρτήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης ZW-1.

Η διήθηση του ‘λύματος’- υδατικού διαλύματος των μετάλλων με “κόμποστ”, πραγματοποιήθηκε υπό σταθερή υποπίεση (-30 kPa) για ακριβώς 60 λεπτά. Ανά 15 λεπτά γινόταν διακοπή της πειραματικής διαδικασίας για μερικά δευτερόλεπτα, ώστε από το διήθημα που έχει συλλεχθεί να γίνει δειγματοληψία. Αμέσως επιστρεφόταν πίσω στο ανάμικτο υγρό ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του λύματος κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Συλλέχθηκαν δείγματα του διηθήματος στα 0, 15, 30, 45, και 60 λεπτά αντίστοιχα, τα οποία με κατάλληλη αραιώση και με τη βοήθεια της ατομικής απορρόφησης AAS, έδωσαν αποτελέσματα για την περιεκτικότητα του διηθήματος σε χαλκό και ψευδάργυρο.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα υπολογίζεται ξανά από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ Απομάκρυνση} = [(C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}) / C_{\text{αρχ}}] \times 100$$

$C_{\text{αρχ}} =$ αρχική συγκέντρωση μετάλλου, εδώ ίση με 320 ppm

$C_{\text{τελ}} =$ τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα

Η ποσότητα των μετάλλων που προσροφώνται ανά g του προστιθέμενου στο υγρό απόβλητο “κόμποστ” q (mg/g) προσδιορίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$q = [(C_{\text{διαθ}} - C_{\text{τελ}}) / W] \times V$$

όπου:

$C_{\text{διαθ}} =$ η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων που παραμένει στο υγρό απόβλητο για τη διεργασία της προσρόφησης μετά την επίδραση της χημικής κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης με τα συστατικά του αποβλήτου

$C_{\text{τελ}} =$ η συγκέντρωση των μετάλλων που ανιχνεύεται στα διηθήματα που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της ανάδευσης

$V =$ ο συνολικός όγκος του διαλύματος

$W =$ ποσότητα του “κόμποστ” που προστίθεται στο υγρό απόβλητο σε g

7. 4. 5 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης α) χωρίς “κόμποστ”, β) με “κόμποστ”

α) χωρίς “κόμποστ”

Σε αυτό το πείραμα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με 3,5 λίτρα πρωτοβάθμιου λύματος και έπειτα βιομάζας, στο οποίο έχει προστεθεί διάλυμα Cu(II), Zn(II) διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 320 ppm και 400ppm. Για να επιτευχθεί αυτό, προστέθηκαν αντίστοιχα 17,5ml ,35 ml, 70 ml, 112 ml και 140 ml από τα πρωταρχικά διαλύματα των μετάλλων, συγκέντρωσης 10000ppm.

Πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του λύματος στην τιμή 6 και στη συνέχεια ακολούθησε μηχανική ανάδευση του μίγματος για 30 λεπτά σε 800rpm. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν η προσθήκη του ήδη αναδεμένου μίγματος στον κυλινδρικό αντιδραστήρα και η διήθησή του διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.

Η δειγματοληψία κατά τη διάρκεια της διήθησης έγινε ανά 20 λεπτά, ενώ ο συνολικός χρόνος διήθησης ήταν 1 ώρα (δείγματα για $t = 0, 20, 40, 60$).

β) με “κόμποστ”

Σε αυτό το πειραματικό στάδιο, επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία μόνο που προστέθηκε και “κόμποστ” πριν την ανάδευση του μίγματος με συγκέντρωση 10g/l (δηλαδή συνολικά 35gr).

7. 4. 6 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης, α) χωρίς “κόμποστ”, β) με “κόμποστ”

α) Χωρίς “κόμποστ”

Σε αυτά τα δύο πειράματα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με 3,5 λίτρα πρωτοβάθμιου λύματος και έπειτα βιομάζας, στο οποίο έχει προστεθεί διάλυμα Cu(II), Zn(II) αρχικής συγκέντρωσης 320 ppm. Δηλαδή το λύμα εμπλουτίστηκε με 112ml διαλύματος μετάλλου από το αρχικό διάλυμα των 10000ppm.

Το pH του μίγματος είχε ήδη ρυθμιστεί στην τιμή 6 με χρήση διαλύματος HNO_3 και αναδευτεί για 2 ώρες στις 800rpm. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης λήφθηκαν δείγματα με σκοπό να μελετηθεί η κινητική του λύματος.

Ακολούθησε η διήθηση του λύματος με χρήση του συστήματος μεμβράνης υπερδιήθησης από όπου προέκυψαν και τα δείγματα του διηθήματος στα 20, 40 και 60 λεπτά και μετρήθηκε η απορρόφηση των μετάλλων με χρήση AAS.

β) Με “κόμποστ”

Τόσο η πειραματική διάταξη, όσο και η πειραματική διαδικασία και για τα επόμενα δύο πειράματα με βιομάζα και πρωτοβάθμιο λύμα είναι πανομοιότυπες με της προηγούμενης παραγράφου. Η διαφορά έγκειται στην προσθήκη “κόμποστ” συγκέντρωσης 10g/l, (35g). Η τιμή του pH ρυθμίζεται και πάλι στο 6. Από τα εξαγόμενα των δύο ομάδων πειραμάτων, με ή χωρίς “κόμποστ” φαίνεται η επίδραση του προσροφητικού μέσου (“κόμποστ”) στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Επίσης διακρίνεται η διαφορά στη χρήση του “κόμποστ” σε κάθε είδος λύματος. Στο Πρωτοβάθμιο λύμα, η χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης όπως και η δράση του “κόμποστ” έχουν διαφορετική δυναμική και απόδοση από την εφαρμογή της τεχνολογίας MBR + “κόμποστ” στην ενεργό ιλύ. Και οι δύο όμως εφαρμογές της μεθόδου “κόμποστ”, στοχεύουν σε μια προεπεξεργασία των αποβλήτων (pre treatment), από την οποία θα προκύψει σημαντική μείωση του ρυπαντικού φορτίου των βαρέων μετάλλων Cu(II), Zn(II).

Έτσι για παράδειγμα κατά την εφαρμογή της περιγραφόμενης τεχνολογίας MBR+“κόμποστ” σε πρωτοβάθμιο λύμα, ανοίγονται δύο εναλλακτικές στη μετέπειτα πορεία των λυμάτων. Είτε επιτυγχάνεται αμέσως τέτοια μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, ώστε να είναι σύμφωνα με τα όρια της CPA - US EPA και τα καθαρά λύματα περνούν στο αποχετευτικό σύστημα, είτε η ήδη ελαττωμένη συγκέντρωση του ρυπαντικού φορτίου ακολουθεί μια βιολογική επεξεργασία όπου έχοντας το πλεονέκτημα της μικρής περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα, δεν κινδυνεύουν οι οργανισμοί της βιομάζας να πεθάνουν λόγω τοξικότητας και έτσι ολοκληρώνουν τον καθαρισμό του αποβλήτου.

7. 4. 7 Συνδυαστική τεχνολογία (two stage process) απομάκρυνσης μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος - επίδραση του pH.

α) One stage process - Batch + MBR

Στα τελευταία πειράματα αυτού του πειραματικού κύκλου, εφαρμόστηκε συνδυασμός των τεχνολογιών αντιδραστήρων διαλείποντος έργου και μεμβρανών υπερδιήθησης. Σε τέσσερα δοχεία (batch) προστέθηκαν 100 ml διαλύματος βιομάζας ή πρωτοβάθμιου λύματος με 320ppm συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Zn(II), δηλαδή προστέθηκαν 3,2 ml από τα αρχικά διαλύματα των μετάλλων των 10000ppm . Το pH ρυθμίστηκε για κάθε ένα δοχείο στην τιμή 4, 6, 8, 9 με χρήση διαλυμάτων HNO₃ και NaOH.

Προστέθηκε “κόμποστ” συγκέντρωσης 10 g/l (1 gr σε κάθε batch) και τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών. Η ανάδευση διήρκεσε 2 ώρες και έπειτα με χρήση αντλίας κενού παροχής αέρα της εταιρείας Millipore, τύπου WP6122050 230V, 50Hz και 1.7A η πίεση της οποίας ρυθμίστηκε στα -30kPa, και διηθητικά φίλτρα τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm, έγινε η υπερδιήθηση.

β) Two stage process - Batch + MBR UF

Η ίδια διαδικασία σε δύο στάδια, πραγματοποιήθηκε με σκοπό τα συγκριτικά αποτελέσματα των δύο τεχνολογιών. Καταυτόν τον τρόπο, σε τέσσερα δοχεία (batch) προστέθηκαν 100 ml διαλύματος βιομάζας ή πρωτοβάθμιου λύματος με 320ppm συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Zn(II), **χωρίς** “κόμποστ”.

Το pH ρυθμίστηκε για κάθε ένα δοχείο στην τιμή 4, 6, 8, 9 με χρήση διαλυμάτων HNO₃ και NaOH και τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών. Η ανάδευση διήρκεσε 2 ώρες και έπειτα με χρήση αντλίας κενού παροχής αέρα της εταιρείας Millipore, τύπου WP6122050 230V, 50Hz και 1.7A η πίεση της οποίας ρυθμίστηκε στα -30kPa, και διηθητικά φίλτρα τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm, έγινε η υπερδιήθηση.

Συλλέχτηκαν έτσι δείγματα της πρώτης πειραματικής φάσης αλλά και 50ml διηθήματος για κάθε pH και για διαφορετικό είδος λύματος. Τα 50ml της κάθε διήθησης (pH 4, 6, 8, 9) και του κάθε είδους λύματος τοποθετήθηκαν σε τέσσερα νέα δοχεία. Εν συνεχεία, ρυθμίστηκαν εκ νέου τα pH στις τιμές 4, 6, 8, 9 με χρήση

διαλυμάτων HNO_3 και NaOH και προστέθηκε σε κάθε δοχείο με 50 ml διήθημα, “κόμποστ” συγκέντρωσης 10 g/l (0,5gr).

Επαναλήφθηκε η διαδικασία της δίκωρης ανάδευσης και διήθησης με χρήση διηθητικών φίλτρων τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm και λήφθηκαν τα τελικά δείγματα τα οποία συντηρήθηκαν στους 4 °C, προκειμένου να μετρηθούν στο AAS για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητά τους σε χαλκό και ψευδάργυρο.

Τα συγκριτικά αποτελέσματα, όπως και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων όλων των πειραματικών κύκλων, παρουσιάζονται και αναλύονται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

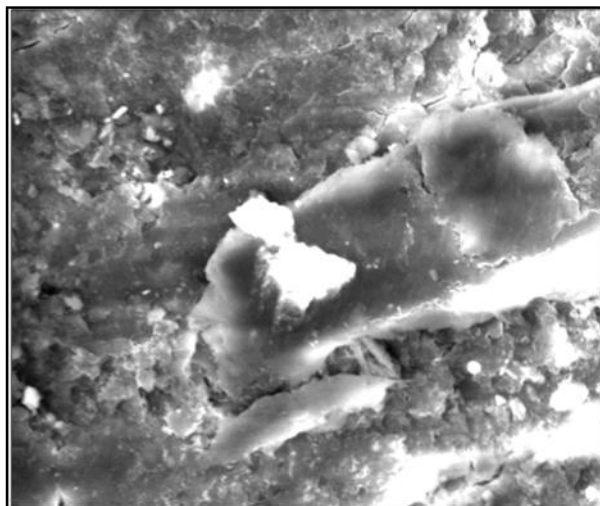
8.1 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΣΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Στο σημείο αυτό, γίνεται μια ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών του μέσου προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτής της εργασίας.

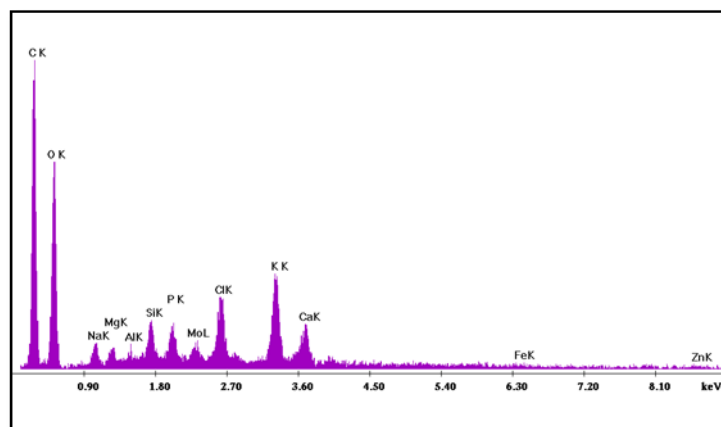
Για το σκοπό αυτό έγινε στοιχειακή ανάλυση (EDAX) και βρέθηκε η σύσταση του “κόμποστ”. Επίσης με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (S.E.M.), φωτογραφήθηκε το “κόμποστ” καθώς και τα πρόσθετά του και αποκαλύφθηκε ανάλογα τη μεγέθυνση, το μέγεθος των πόρων της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου πάνω στους οποίους έγινε η απορρόφηση των μεταλλικών ιόντων χαλκού και ψευδαργύρου.

Τόσο η φωτογραφική απεικόνιση όσο και τα συστατικά για κάθε είδος μέσου προσρόφησης, παρουσιάζονται παρακάτω.

8.1.1 “κόμποστ” με πριονίδι



Εικόνα 8.1 : Φωτογραφία SEM “κόμποστ” με πριονίδι.



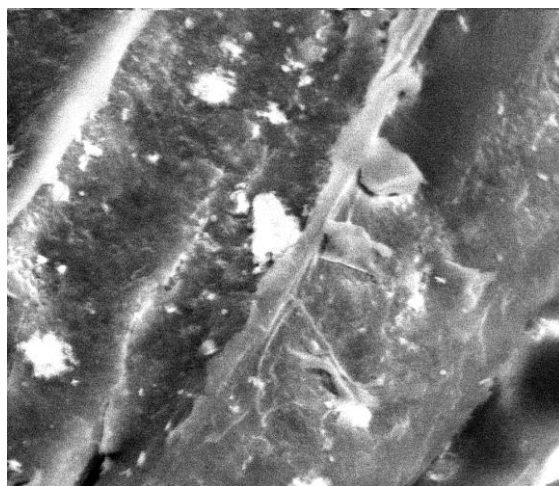
Εικόνα 8.2 : Στοιχεική Ανάλυση EDAX “κόμποστ” με πριονίδι.

Πίνακας 8.1: Στοιχεική Ανάλυση “κόμποστ” με πριονίδι.

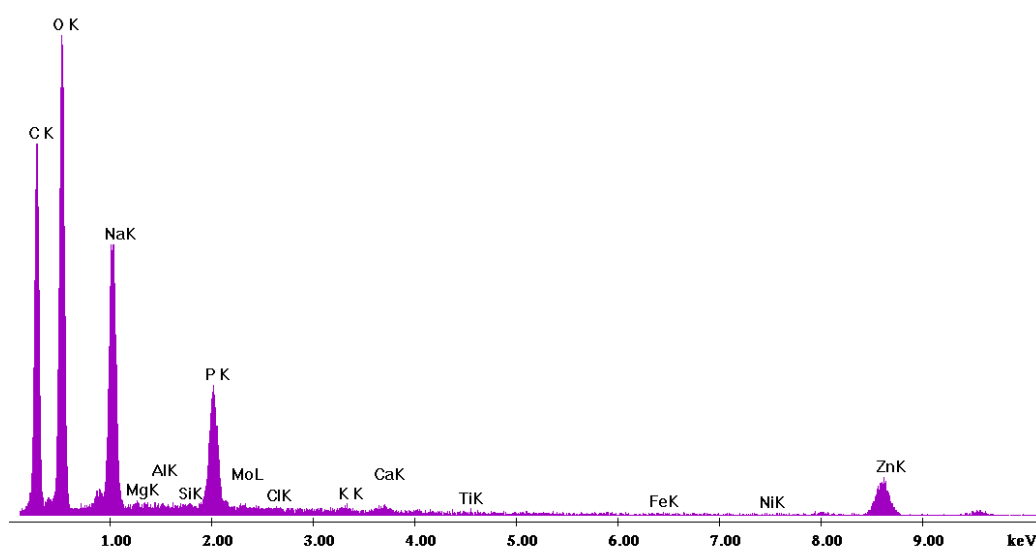
Στοιχείο	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	47.58	58.70	0.1581	1.0190	0.3259	1.0003
O K	38.19	35.37	0.0662	1.0035	0.1728	1.0001
NaK	1.34	0.86	0.0040	0.9414	0.3148	1.0008
MgK	0.66	0.40	0.0028	0.9657	0.4433	1.0013
AlK	0.29	0.16	0.0016	0.9380	0.5906	1.0025
SiK	1.31	0.69	0.0093	0.9659	0.7288	1.0035
P K	0.97	0.46	0.0075	0.9346	0.8219	1.0051
MoL	1.07	0.17	0.0099	0.7995	1.1525	1.0059
ClK	2.45	1.03	0.0211	0.9077	0.9411	1.0067
K K	3.74	1.42	0.0337	0.9117	0.9832	1.0035
CaK	1.20	0.44	0.0109	0.9354	0.9756	1.0007
FeK	0.52	0.14	0.0046	0.8582	1.0201	1.0035
ZnK	0.66	0.15	0.0056	0.8309	1.0181	1.0000

8.1.2 “κόμποστ” με Ψευδάργυρο

Παρουσιάζονται η εικόνα S.E.M. στην οποία φαίνεται η απορρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου από τα φωτεινά σημεία της και η στοιχειακή ανάλυση EDAX για “κόμποστ” με ψευδάργυρο:



Εικόνα 8.3: Φωτογραφία SEM “κόμποστ” με ψευδάργυρο.



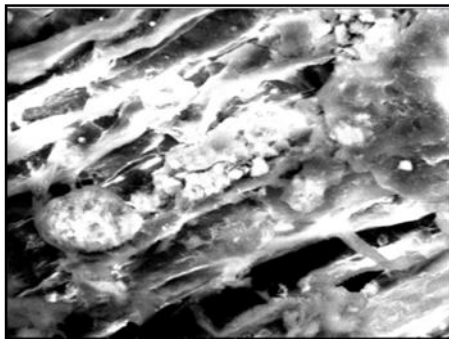
Εικόνα 8.4: Στοιχειακή Ανάλυση EDAX “κόμποστ” με ψευδάργυρο.

Πίνακας 8.2 : Στοιχειακή Ανάλυση “κόμποστ” με ψευδάργυρο.

Στοιχείο	Wt%	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	37.41	49.85	0.1084	10.339	0.2800	10.004
O K	39.13	39.15	0.1013	10.167	0.2546	10.004
NaK	9.08	6.32	0.0313	0.9517	0.3615	10.003
MgK	0.14	0.09	0.0006	0.9756	0.4113	10.006
AlK	0.05	0.03	0.0003	0.9470	0.5532	10.011
SiK	0.08	0.04	0.0005	0.9748	0.6845	10.019
P K	3.63	1.88	0.0269	0.9374	0.7902	10.003
MoL	0.20	0.03	0.0016	0.7678	10.038	10.002
ClK	0.04	0.02	0.0004	0.9155	0.8990	10.004
K K	0.14	0.06	0.0013	0.9230	0.9692	10.008
CaK	0.24	0.10	0.0023	0.9450	0.9874	10.029
TiK	0.09	0.03	0.0008	0.8629	10.065	10.079
FeK	0.13	0.04	0.0012	0.8580	10.153	10.511
ZnK	0.14	0.04	0.0013	0.8700	10.142	11.170
ZnK	9.49	2.32	0.0795	0.8277	10.123	10.000

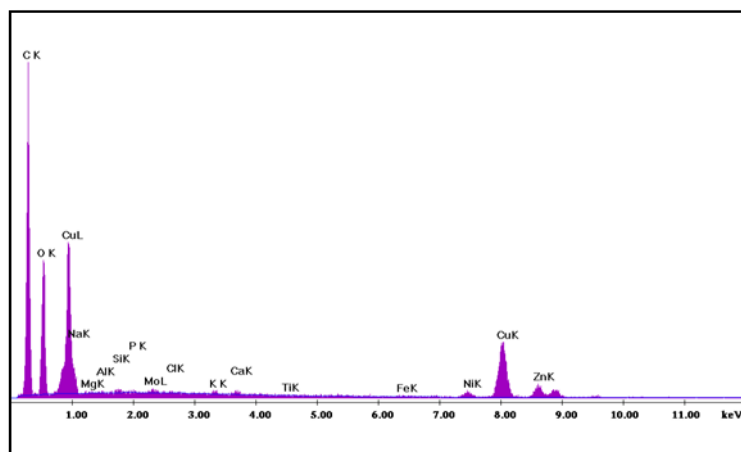
8.1.3 “κόμποστ” με Χαλκό

Εικόνα S.E.M. στην οποία φαίνεται η απορρόφηση των ιόντων χαλκού από τα φωτεινά σημεία της:



Εικόνα 8.5 : Φωτογραφία SEM “κόμποστ” με χαλκό.

Στοιχειακή ανάλυση EDAX για “κόμποστ” με χαλκό:



Εικόνα 8.6: Στοιχειακή Ανάλυση EDAX “κόμποστ” με χαλκό.

Πίνακας 8.3: Στοιχειακή Ανάλυση “κόμποστ” με χαλκό.

Στοιχείο	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	48.06	68.16	0.1470	1.0526	0.2905	1.0002
O K	21.25	22.63	0.0469	1.0349	0.2130	1.0006
NaK	1.58	1.17	0.0043	0.9686	0.2815	1.0001
MgK	0.10	0.07	0.0004	0.9930	0.3631	1.0001
AlK	0.07	0.04	0.0003	0.9638	0.4967	1.0002
SiK	0.20	0.12	0.0013	0.9919	0.6273	1.0003
P K	0.05	0.03	0.0003	0.9564	0.7377	1.0004
MoL	0.38	0.07	0.0030	0.7846	0.9838	1.0004
ClK	0.10	0.05	0.0008	0.9350	0.8857	1.0007
K K	0.26	0.11	0.0024	0.9412	0.9598	1.0051
CaK	0.30	0.13	0.0028	0.9634	0.9793	1.0089
FeK	0.21	0.06	0.0022	0.8760	1.0129	1.1565
TiK	0.08	0.03	0.0007	0.8798	1.0011	1.0248
ZnK	1.58	0.46	0.0150	0.8889	1.0125	1.0506
ZnK	5.33	1.39	0.0455	0.8464	1.0097	1.0000
CuK	20.44	5.48	0.1750	0.8463	1.0120	1.0000

Παρακάτω παρουσιάζεται σε πίνακα το οργανικό και ανόργανο φορτίο του “κόμποστ” σε άνθρακα. Όπως φαίνεται, το μέσο προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα, αποτελείται στην συντριπτική του πλειοψηφία από οργανικό άνθρακα, γι’ αυτό και η τιμή του ανόργανου (IC) είναι μηδενική. Ο λόγος είναι επειδή το “κόμποστ” που αναλώθηκε στα πειράματα, προέρχεται από

οργανικά οικιακά υπολείμματα και έτσι είναι επόμενο, το ανόργανο φορτίο του σε άνθρακα να είναι μηδέν και το TOC αρκετά αυξημένο.

Πίνακας 8.4: Οργανικός άνθρακας “κόμποστ”.

	TC m[mg]	IC m[mg]	TC mg/l	IC mg/l	TC %	IC %	TOC %
“κόμποστ”	53,8	46,9	24,68	0	45,87361	0	45,87361

8. 2 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΟΥ ΛΥΜΑΤΟΣ

Τα υγρά αστικά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια των πειραμάτων προήλθαν από την υπερχείλιση της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης και τη δεξαμενή αερισμού του ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) στη Μεταμόρφωση Αττικής. Μετά από ανάλυσή τους προέκυψαν τα παρακάτω συγκεντρωτικά αποτελέσματα του πίνακα 8.5. για τη σύσταση του πρωτοβάθμιου λύματος και του πίνακα 8.6. για τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά της βιομάζας. Ο προσδιορισμός των παραπάνω παραμέτρων πραγματοποιήθηκε από την ομάδα της Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας (ΜΠΕΤ, 2010).

Πίνακας 8.5: Σύσταση πρωτοβάθμιου λύματος

Σύσταση λύματος Μεταμόρφωσης		
pH	7,16 στους 20,4 °C	
conductivity	1.310 στους 20,3 °C	mS/cm
COD	374	mg/l
TC	259.3	mg/l
IC – CO₃²⁻	118.95	mg/l
TOC	140.35	mg/l
DTC	213.4	mg/l
DIC	120.6	mg/l

DOC	92.82	mg/l
Phenols	1.01	mg/l
NH₄-N	53.9	mg/l
NO₂-N	0.02	mg/l
NO₃-N	4.9	mg/l
TN	64.5	mg/l
DTN	57.05	mg/l
N_{orgaZnc}	5.68	mg/l
PO₄³⁻	8.52	mg/l
P	9.10	mg/l
SO₄²⁻	42	mg/l
S²⁻	<0.020	mg/l
Cl⁻	115	mg/l

Πίνακας 8.6: Χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος.

Παράμετρος	Κύριες Τιμές	Παραλλαγές
pH	7.32	6.9 – 7.8
MLSS (g/l)	4.8	3.7 – 5.9
MLVSS (g/l)	4.3	3.4 – 5.1
Colloidal matter COD (mg/l)	25.3	20.8 – 33.2
NO₃⁻-N (mg/l)	53.6	49 - 65
NH₄⁺-N (mg/l)	< 0.5	-

8.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH REACTORS)

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, καθόρισαν τις συνθήκες και των επόμενων πειραματικών κύκλων.

Αναλυτικά μελετήθηκαν:

- η αρχική δόση προσροφητικού μέσου (“κόμποστ” με πριονίδι, με βερμικουλίτη, με ζεόλιθο)
- το pH
- η ταχύτητα ανάδευσης
- η αρχική συγκέντρωση Cu(II) και Zn(II)
- η θερμοκρασία,

στο ποσοστό αλλά και στον τρόπο που η καθεμία επηρεάζει την ικανότητα απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα.

Έγινε σύγκριση των ευρημάτων για κάθε είδος “κόμποστ”, κάθε διαφορετική αρχική δόση “κόμποστ” ή μετάλλου στο διάλυμα, για κάθε μια τιμή pH όπως και για τιμή θερμοκρασίας 60°C.

Οι τιμές των παραμέτρων οι οποίες συγκέντρωσαν τα περισσότερα πλεονεκτήματα στην απομάκρυνση των δύο υπό έρευνα μετάλλων, είναι οι:

- a) συγκέντρωση “κόμποστ”: **20g/l**
- b) **pH = 4**
- c) αρχική συγκέντρωση Cu(II) και Zn(II): **320 mg/l**
- d) ταχύτητα ανάδευσης: **800rpm**
- e) θερμοκρασία περιβάλλοντος :**25°C**

Στον πίνακα 8.7. συγκεντρώνονται οι παραπάνω παράμετροι και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Επίσης στον πίνακα 8.8. παρουσιάζεται η % χημική σύσταση των ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν μετά από ανάλυση με XRF.

Πίνακας 8.7: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors).

Εξεταζόμενη παράμετρος	Batch Reactors
Αρχική συγκέντρωση Cu(II) και Zn(II) [mg/L]	100, 200, 320, 400, 500, 600, 700
Προσροφητικό υλικό	“κόμποστ” με πριονίδι, με ζεόλιθο, με βερμικουλίτη
Δόση Προσροφητικού υλικού [g/L]	5, 10, 15, 20, 30, 50
Κοκκομετρία ορυκτού [mm]	1,0 - 1,4
pH	2, 3, 4, 5, 6
Θερμοκρασία [°C]	25, 60
Ταχύτητα ανάδευσης [rpm]	0, 200, 500, 800

8. 3. 1 Εύρεση αρχικής δόσης “κόμποστ” (g/l)

Σε αυτό το πείραμα, μελετήθηκε η επίδραση της διαφορετικής δόσης-αρχικής συγκέντρωσης “κόμποστ” στην απομάκρυνση ιόντων μετάλλου Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα.

Έγινε ακόμα μια σύγκριση των εξαγόμενων τόσο για κάθε είδος “κόμποστ” όσο και για κάθε μέταλλο. Τέλος επιλέχθηκε η συγκέντρωση “κόμποστ” 20g/l ως η βέλτιστη για την απομάκρυνση και των δύο μετάλλων, όπως άλλωστε διαφαίνεται στα επακόλουθα συγκριτικά διαγράμματα.

Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης. Τα ορυκτά αυτά χρησιμοποιήθηκαν στη φυσική τους μορφή. Ο φυσικός ζεόλιθος προμηθεύτηκε από την S&B Industrial Minerals S.A., ενώ ο βερμικουλίτης προμηθεύτηκε από τη Mathios Refractories S.A.

Στον πίνακα 8.8. παρουσιάζεται η χημική σύσταση των ορυκτών που βρέθηκε μέσω ανάλυσης με φθορισμό ακτινών X (XRF) και μέσω υγρής χημικής ανάλυσης (LOI είναι η απώλεια μάζας που προκύπτει λόγω θέρμανσης στους 1100 °C).

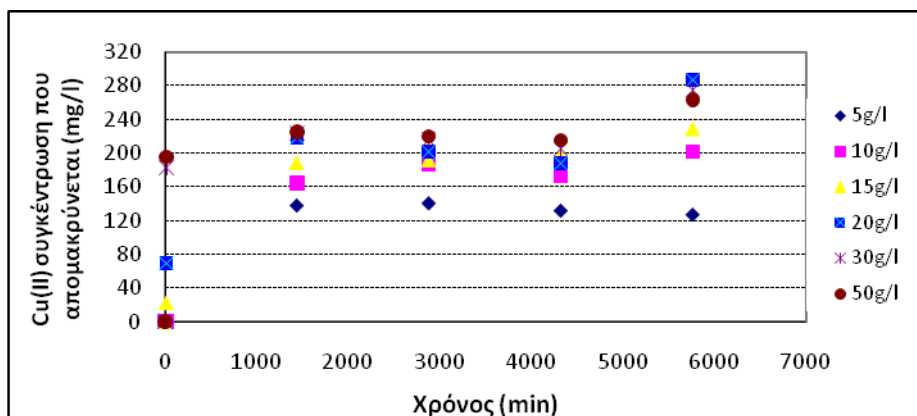
Πίνακας 8.8 : Χημική σύνθεση ορυκτών (%w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Ζεόλιθος	70,08	11,72	0,14	0,67	0,71	3,18	0,55	3,50	9,45
Βερμικουλίτης	37,35	12,32	0,30	4,84	25,64	3,26	0,06	0,29	15,28

Είναι φανερό από τα επόμενα διαγράμματα, στα οποία απεικονίζεται η συμπεριφορά των διαφορετικών δόσεων του προσροφητικού υλικού με το χρόνο, πως με αύξηση της συγκέντρωσης του “κόμποστ”, αυξάνεται η ποσότητα του Cu(II) και Zn(II) που προσροφάται στην επιφάνεια των ορυκτών. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο πολύ “κόμποστ” έχουμε στο διάλυμα, τόσο αυξάνονται οι θέσεις για προσρόφηση του μετάλλου από αυτό. Άρα, τόσο μεγαλύτερη απομάκρυνση θα παρατηρηθεί για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις “κόμποστ” στο διάλυμα-λύμα και αντιστρόφως ανάλογα, και τόσο μικρότερη προσροφητική ικανότητα στις συγκεντρώσεις αυτές ακριβώς λόγω τις ‘περίσσειας’ του προσροφητικού υλικού.

Στις μικρότερες συγκεντρώσεις “κόμποστ”, παρατηρείται μικρότερη απορρόφηση ιόντων μετάλλου πιθανώς λόγω του κορεσμού του προσροφητικού υλικού, οπότε μπορεί να κάνει πλέον εκρόφηση. Αντίστοιχα, η προσροφητική ικανότητα των μικρότερων συγκεντρώσεων είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες.

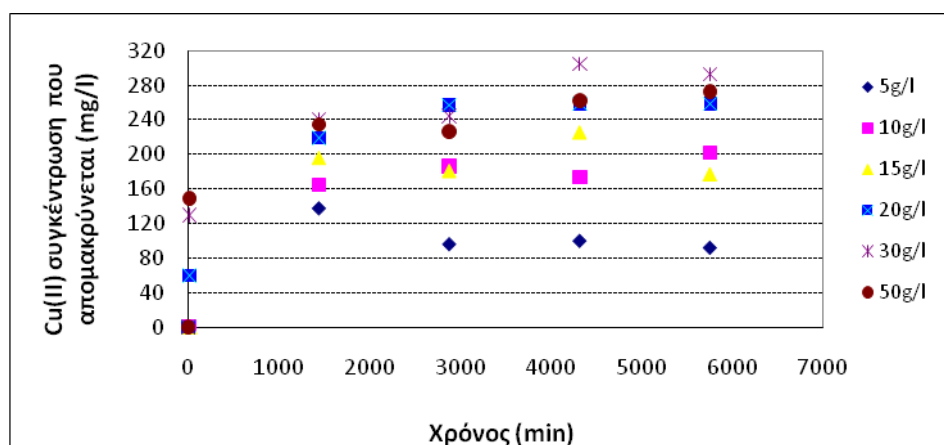
Για τον χαλκό τα ακόλουθα διαγράμματα αποτυπώνουν την αυξητική τάση στην απομάκρυνση του μετάλλου με την ταυτόχρονη αύξηση της αρχικής δόσης “κόμποστ”. Σημειώνεται ότι έγινε σύγκριση των πρώτων εξαγόμενων με τα αντίστοιχα αποτελέσματα κατά την χρήση και πρόσθετου ορυκτού βερμικουλίτη στο “κόμποστ” όπως και με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το ψευδάργυρο.



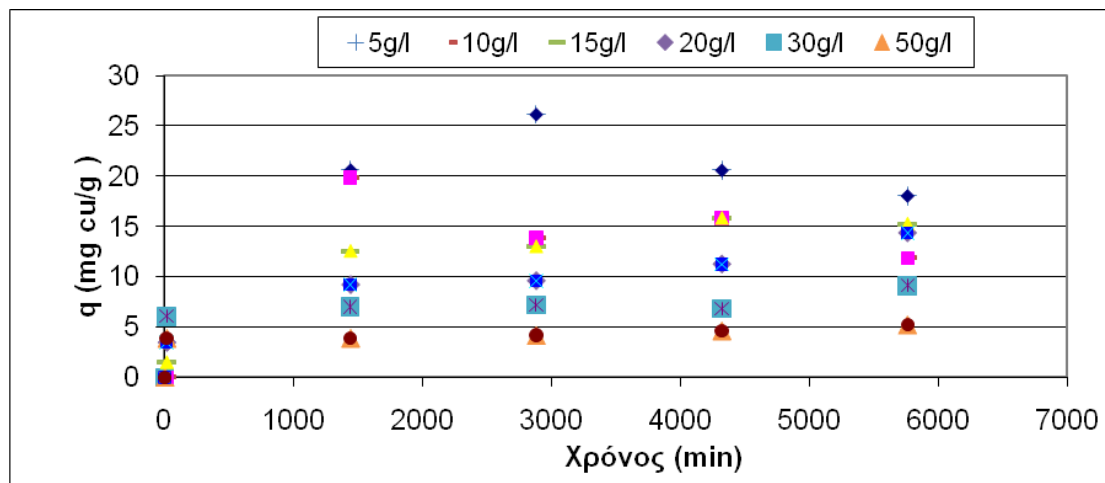
Διάγραμμα 8.1.: Συγκέντρωση του χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις “κόμποστ” με πριονίδι.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η συγκέντρωση του χαλκού που απομακρύνεται, σε υδατικό διάλυμα του ίδιου μετάλλου με χρήση διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων-δόσεων “κόμποστ”, ως μέσου προσρόφησης κατά τη διάρκεια του χρόνου δειγματοληψίας. Φαίνεται καθαρά πως μετά από σχεδόν 15 λεπτά το σύστημα για κάθε συγκέντρωση έχει φτάσει σε ισορροπία στο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χαλκού.

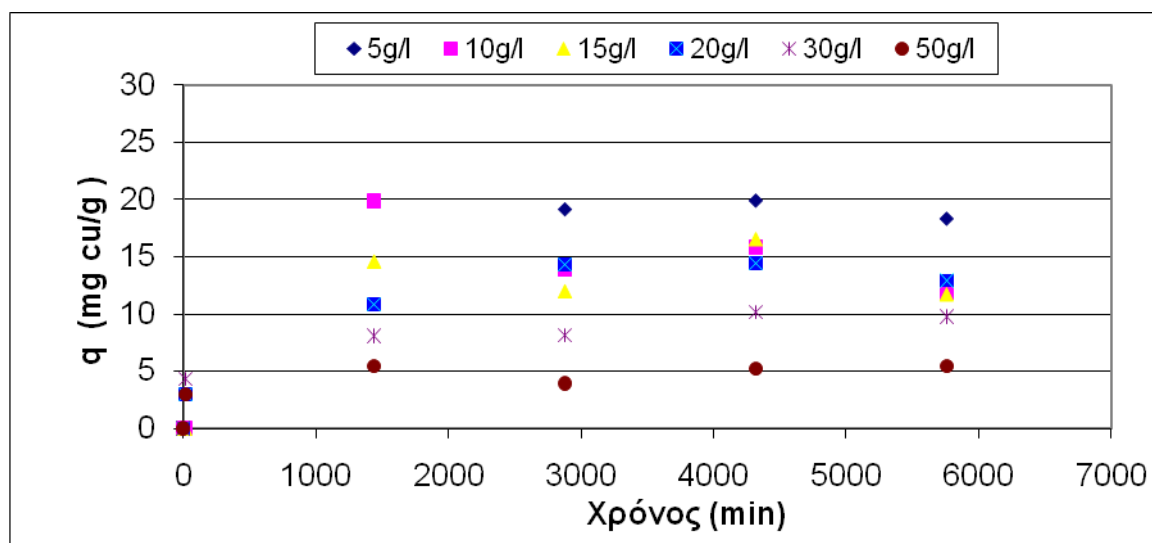
Το ίδιο παρατηρείται και στο επόμενο διάγραμμα, μόνο που το προσροφητικό μέσο είναι “κόμποστ” με προσθήκη βερμικουλίτη το οποίο ως πυριτικό ορυκτό κάνει φυσική προσρόφηση σε αντίθεση με το “κόμποστ” που κάνει προσρόφηση. Εδώ οι απομακρύνσεις μπορεί να είναι λίγο μεγαλύτερες, αλλά στις μεγάλες συγκεντρώσεις κόμποστ (20,30,40,50g/l)τα αποτελέσματα σχεδόν ταυτίζονται με την πάροδο του χρόνου.



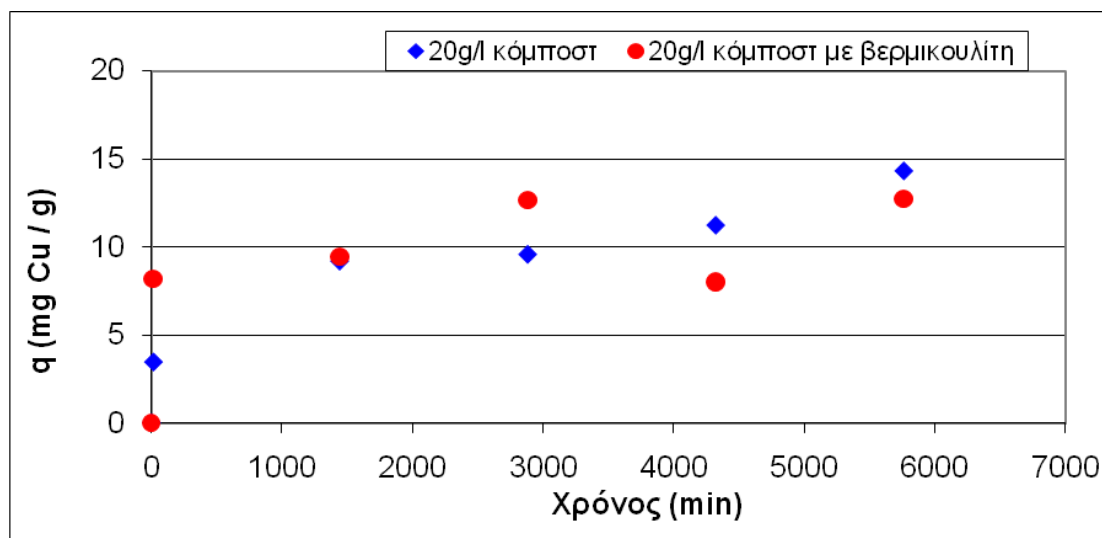
Διάγραμμα 8.2: Συγκέντρωση του χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις “κόμποστ” με βερμικουλίτη.



Διάγραμμα 8.3 : Ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων από ένα γραμμάριο “κόμποστ” με πριονίδι για διαφορετικές δόσεις του στο διάλυμα.



Διάγραμμα 8.4 : Ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων από ένα γραμμάριο “κόμποστ” με βερμικουλίτη για διαφορετικές δόσεις του στο διάλυμα.



Διάγραμμα 8.5 : Ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων ανά gr “κόμποστ” για αρχική δόση 20g/l συγκριτικά “κόμποστ” σκέτο-“κόμποστ” με βερμικουλίτη.

Στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται μια συσχέτιση των mg μετάλλου Cu που απορροφώνται σε κάθε ένα g προσροφητικού μέσου (q mg/g) για, α) “κόμποστ” σκέτο με πριονίδι, β) “κόμποστ” με βερμικουλίτη.

Συνάγεται εύκολα το συμπέρασμα ότι η προσροφητική ικανότητα του απλού “κόμποστ” με πριονίδι για τα 20g/l είναι χαρακτηριστικά καλύτερη από την αντίστοιχη για “κόμποστ” με προσθήκη βερμικουλίτη.

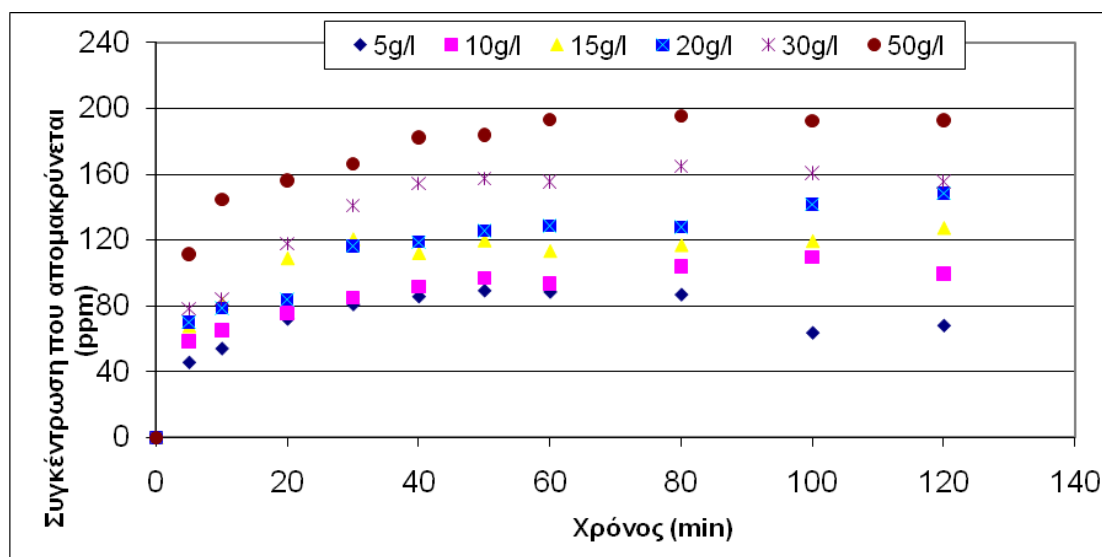
Η συγκέντρωση αυτή 20g/l επιλέχθηκε ως η συγκέντρωση του “κόμποστ” η οποία θα χρησιμοποιηθεί και στα επόμενα πειράματα, μιας και δεν παρατηρείται σημαντική περεταίρω αύξηση της απομάκρυνσης μετάλλου με το χρόνο και σχεδόν τα αποτελέσματα για τις μεγάλες συγκεντρώσεις ταυτίζονται όπως θα διαπιστωθεί και στα επόμενα διαγράμματα του ψευδαργύρου.

Στον επόμενο πίνακα συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα για την % απομάκρυνση, την προσροφητική ικανότητα και την εναπομένουσα συγκέντρωση στο διάλυμα του χαλκού, για “κόμποστ” απλό και “κόμποστ” με βερμικουλίτη ίδιας αρχικής συγκέντρωσης και γίνεται σαφές ότι το ορυκτό δεν συνεισφέρει επιπλέον στη απομάκρυνση του μετάλλου. Έτσι, δεν θα χρησιμοποιηθεί στα επόμενα πειράματα, μιας και ακριβό είναι ως πρόσθετο, αλλά και δύσκολα εφαρμόσιμο στην οικιακή κομποστοποίηση από την οποία προήλθε το “κόμποστ”.

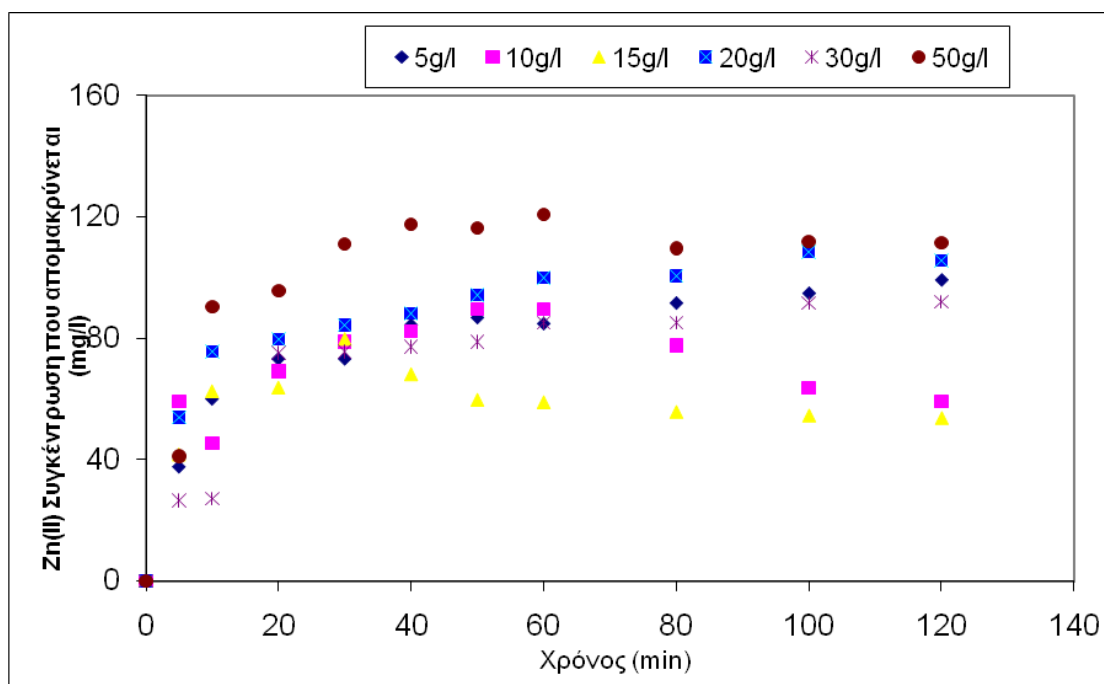
Πίνακας 8.9: Συγκριτικά στοιχεία χαλκού για “κόμποστ” απλό και “κόμποστ” με βερμικουλίτη για τη συγκέντρωση 20 g/l.

Cu (20g/l)	“κόμποστ” με πριονίδι	“κόμποστ” με βερμικουλίτη
max % απομάκρυνση	89,66	90,09
qmax(mg/g)	14,345	14,415
Συγκέντρωση που παραμένει (mg/l)	33,1	31,7

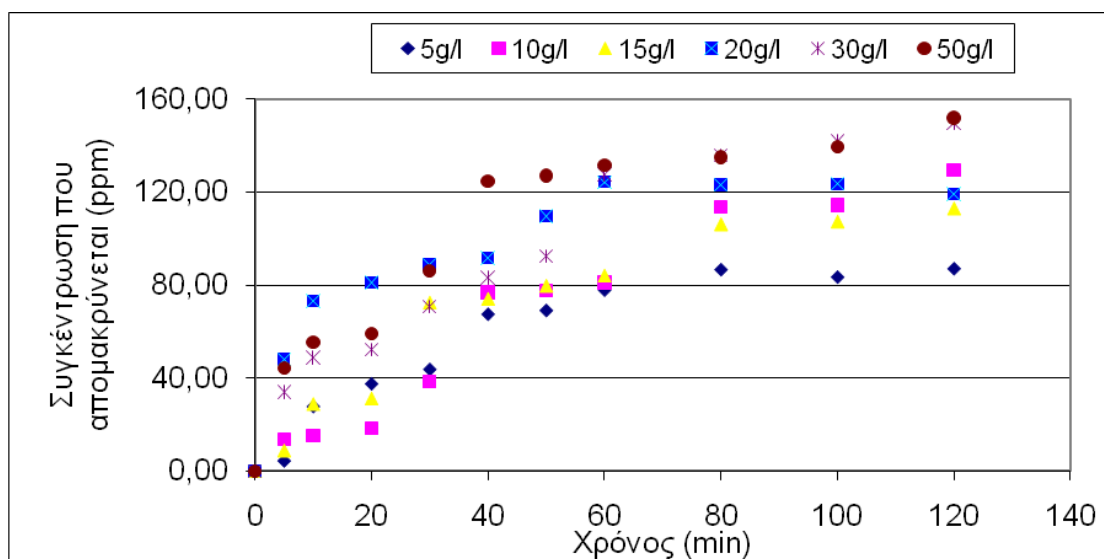
Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τον ψευδάργυρο, όπου η μεταβολή της δόσης “κόμποστ” συνεπάγεται και ανάλογη μεταβολή της απομάκρυνσης του μετάλλου από το υδατικό διάλυμα και μετά το 20-λεπτο της πειραματικής διαδικασίας επιτυγχάνεται σταδιακή ισορροπία στο σύστημα είτε χρησιμοποιείται απλό “κόμποστ”, είτε με προσθήκη βερμικουλίτη ή ζεόλιθου. Εδώ που το υπό μελέτη στοιχείο είναι ο ψευδάργυρος, παρατηρούνται σαφώς μικρότερες απομακρύνσεις σε σχέση με το χαλκό.



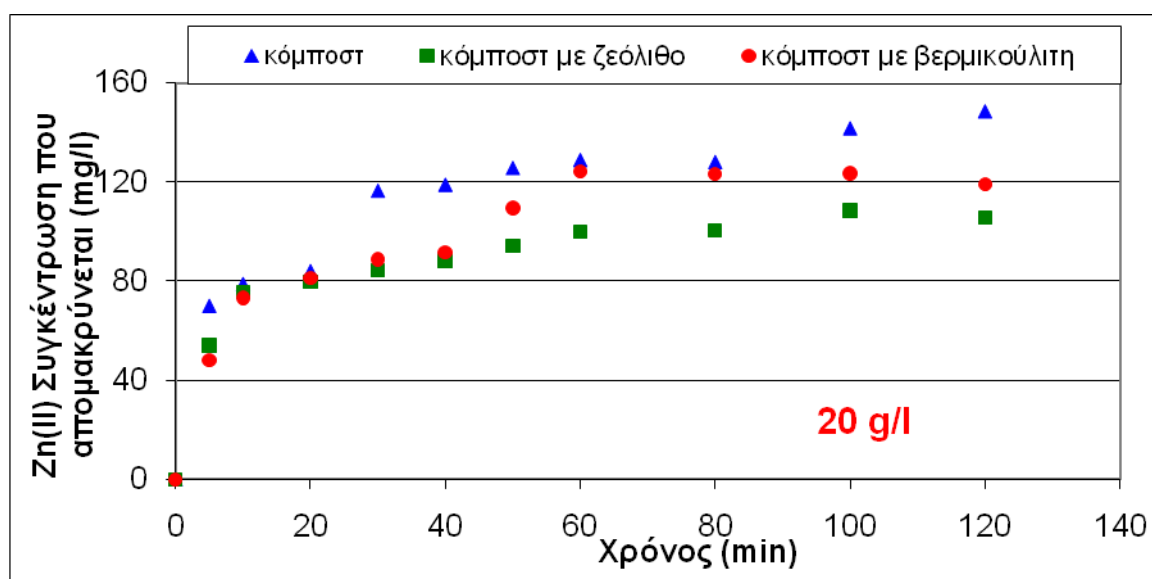
Διάγραμμα 8.6: Συσχέτιση της συγκέντρωσης Zn που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετική δόση “κόμποστ” με πριονίδι.



Διάγραμμα 8.7: Συσχέτιση της συγκέντρωσης Ζη που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετική δόση “κόμποστ” με ζεόλιθο.



Διάγραμμα 8.8: Συσχέτιση της συγκέντρωσης Ζη που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετική δόση “κόμποστ” με βερμικουλίτη.



Διάγραμμα 8.9 : Σύγκριση συγκεντρώσεων μετάλλου Zn που απομακρύνονται για δόση “κόμποστ” 20gr/l και για κάθε τύπο “κόμποστ”.

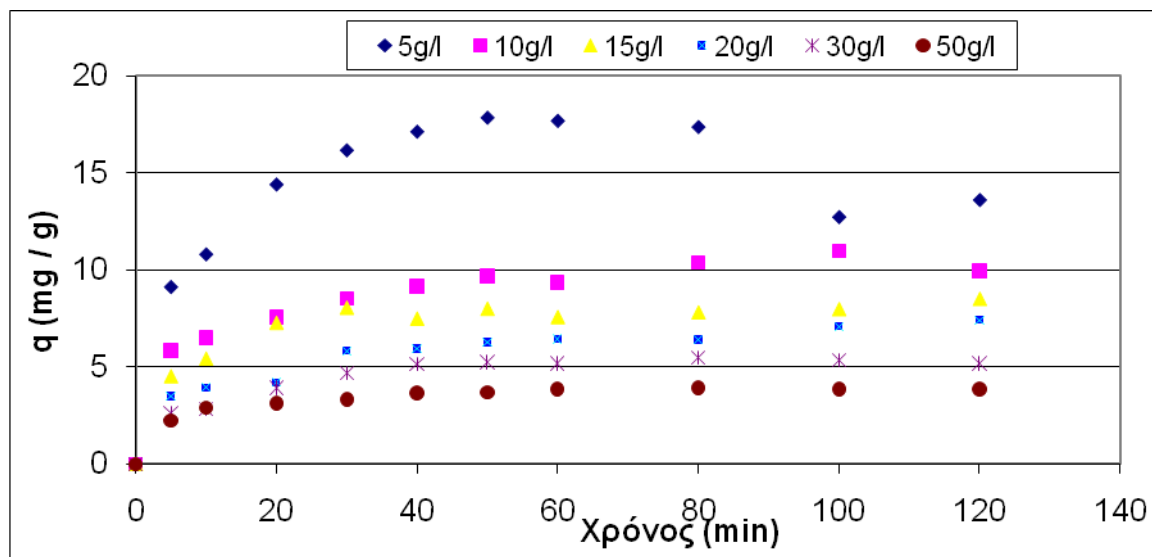
Από τα παραπάνω τρία διαγράμματα, διαφαίνεται η καλύτερη δράση του απλού “κόμποστ” στην απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου. Ιδιαίτερα για τη συγκέντρωση 20g/l οι διαφορές είναι θεαματικές, μιας και το απλό “κόμποστ” με πριονίδι δίνει κατά μέσο όρο μεγαλύτερη απομάκρυνση σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα με χρήση πρόσθετου ζεόλιθου ή βερμικουλίτη.

Στον πίνακα 8.10. η σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών προσροφητικών μέσων για την ίδια αρχική συγκέντρωση, δίνει σαφή εικόνα για την υπερέγερση του απλού “κόμποστ” έναντι των υπόλοιπων τύπων.

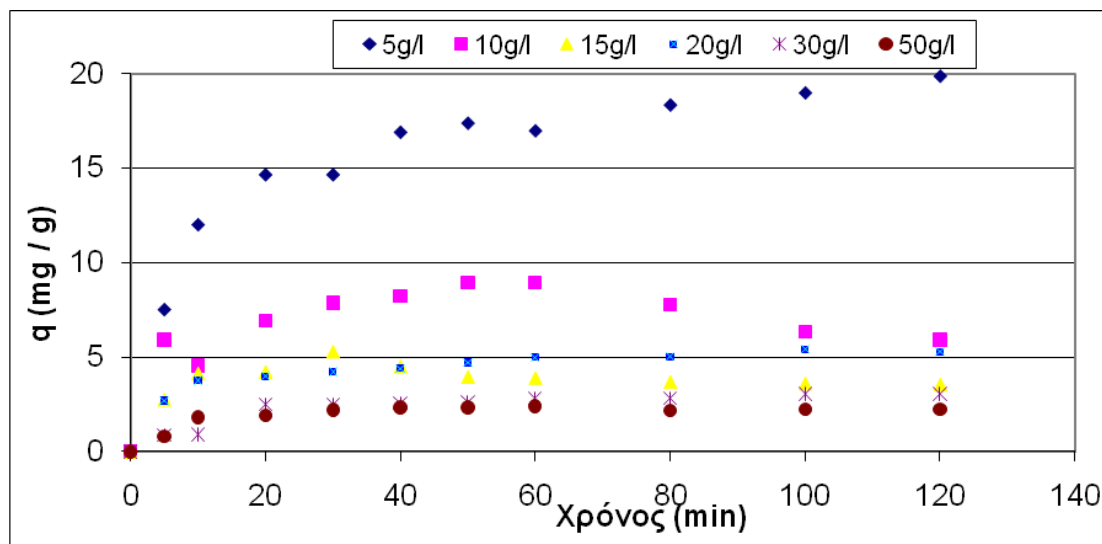
Πίνακας 8.10: Συγκριτικά στοιχεία ψευδαργύρου για “κόμποστ” απλό και “κόμποστ” με ορυκτό (βερμικουλίτη ή ζεόλιθο) για συγκέντρωση 20 (g/L)

Zn 20(g/L)	“κόμποστ”	“κόμποστ” με ζεόλιθο	“κόμποστ” με βερμικουλίτη
% max απομάκρυνση	46,38	33,88	38,88
q max (mg/g)	7,42	5,42	6,22
Συγκέντρωση που παραμένει (mg/l)	171,6	211,6	195,6

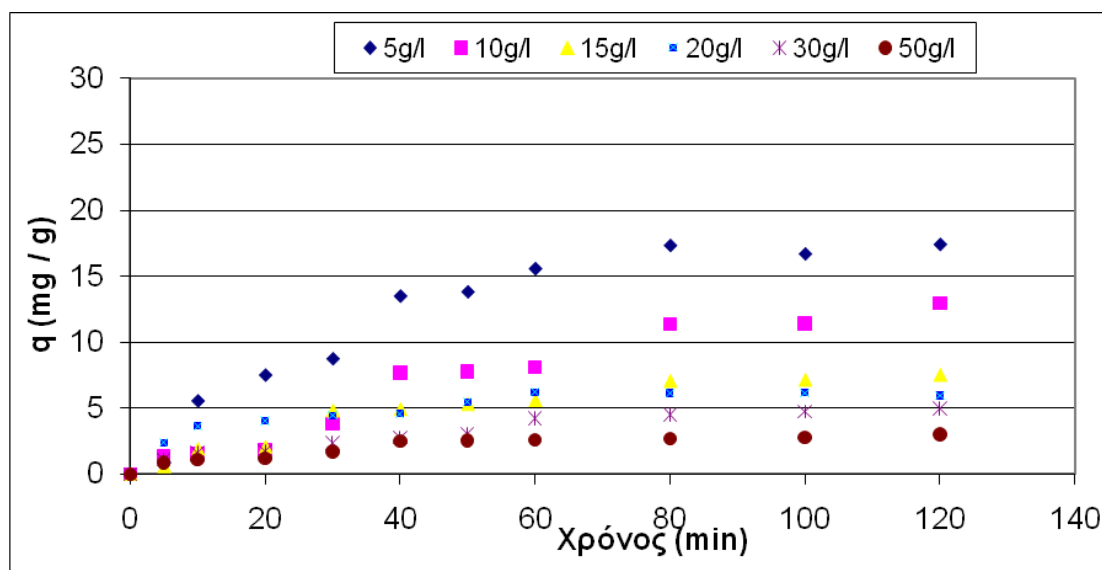
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα για την προσροφητική ικανότητα των διαφορετικών ειδών κόμποστ για κάθε συγκέντρωσή του στο υδατικό διάλυμα του ψευδαργύρου.



Διάγραμμα 8.10: Προσροφητική ικανότητα “κόμποστ” με πριονίδι για τον ψευδάργυρο με το χρόνο.

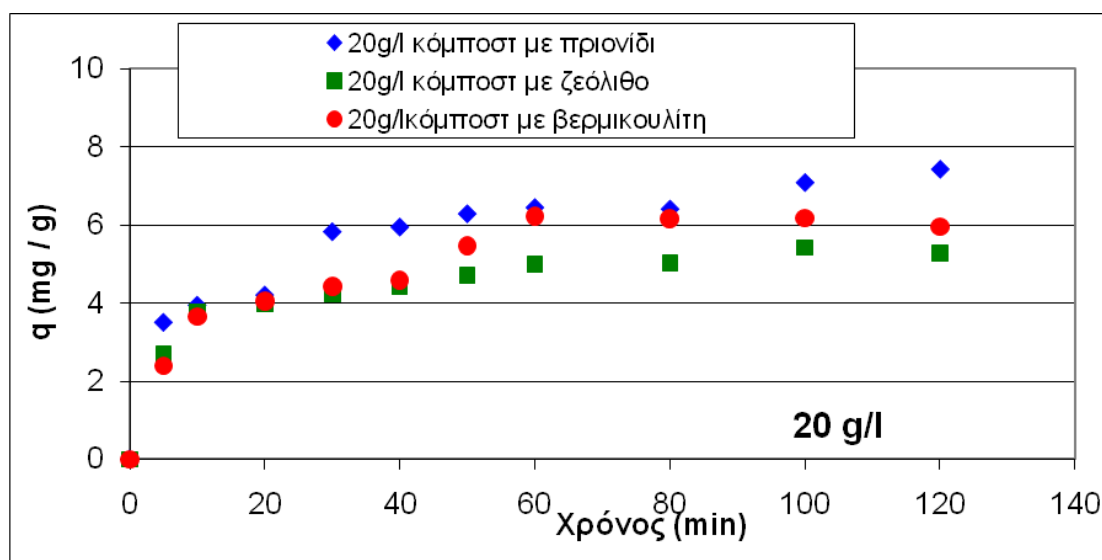


Διάγραμμα 8.11: Προσροφητική ικανότητα “κόμποστ” με ζεόλιθο για τον ψευδάργυρο, με το χρόνο.



Διάγραμμα 8.12: Προσροφητική ικανότητα “κόμποστ” με βερμικουλίτη για τον ψευδάργυρο, με το χρόνο.

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα 8.13 είναι χαρακτηριστικό της βέλτιστης απόδοσης-ικανότητας προσρόφησης ιόντων ψευδαργύρου από το κόμποστ με προσθήκη πριονιδιού.



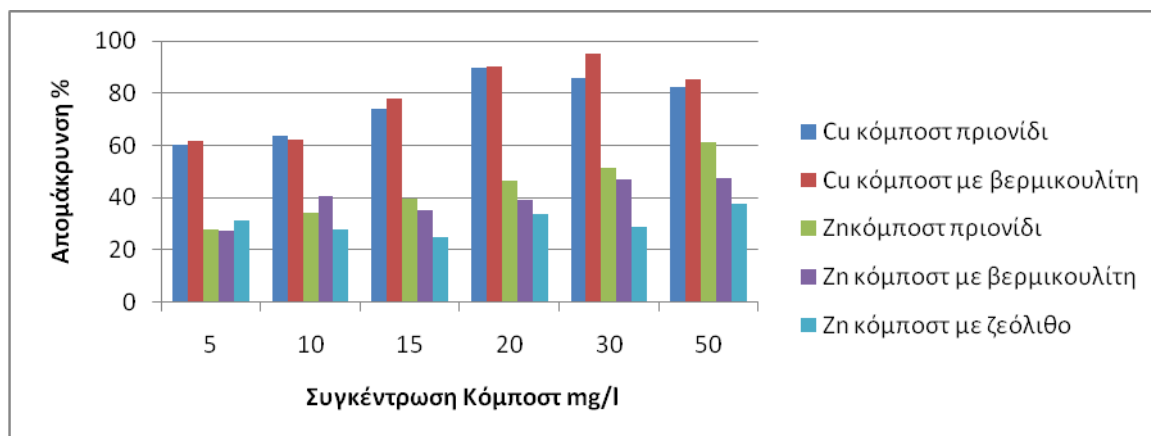
Διάγραμμα 8.13: Συσχέτιση των mg μετάλλου Zn που απορροφώνται σε κάθε ένα γραμμάριο προσροφητικού μέσου (q mg/g) για “κόμποστ” με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο το χρόνο.

Πίνακας 8.11: Συγκριτικά αποτελέσματα για το χαλκό και τον ψευδάργυρο για κάθε είδος “κόμποστ” και κάθε συγκέντρωσή του στο διάλυμα του μετάλλου.

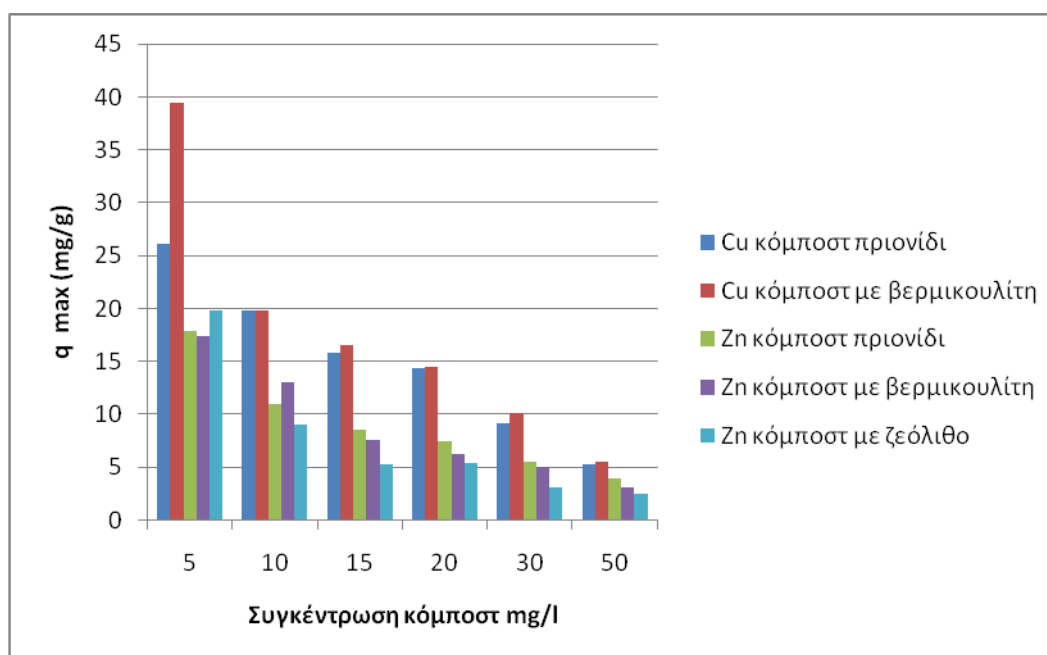
Cu		Συγκέντρωση “κόμποστ” (g/l)					
Παράμετρος	Πρόσθετο	5	10	15	20	30	50
% max απομάκρυνση	πριονίδι	60,35	63,84	74,1	89,65	85,65	82,26
	βερμικουλίτης	61,59	62,07	77,76	90,09	95,17	85,15
q max (mg/g)	Σκέτο “κόμποστ”	26,16	19,78	15,81	14,34	9,13	5,25
	βερμικουλίτης	39,42	19,865	16,59	14,415	10,15	5,45
Συγκέντρωση παραμένει (mg/l)	Σκέτο “κόμποστ”	126,85	115,7	82,8	33,1	45,9	56,75
	βερμικουλίτης	122,9	121,35	71,15	31,7	15,45	47,5
Zn							
% max απομάκρυνση	πριονίδι	27,88	34,25	39,75	46,38	51,5	61,13
	βερμικουλίτης	27,25	40,5	35,25	38,88	46,81	47,5
	ζεόλιθος	31	28	24,88	33,88	28,75	37,75
q max (mg/g)	πριονίδι	17,84	10,96	8,48	7,42	5,49	3,91
	βερμικουλίτης	17,44	12,96	7,52	6,22	4,99	3,04
	ζεόλιθος	19,84	8,96	5,31	5,42	3,07	2,42
Συγκέντρωση παραμένει (mg/l)	πριονίδι	230,8	210,4	192,8	171,6	155,2	124,4
	βερμικουλίτης	232,8	190,4	207,4	195,6	170,2	168
	ζεόλιθος	220,8	230,4	240,4	211,6	228	199,2

Ο πίνακας 8.11. παραθέτει τις τιμές-αποτελέσματα τις επεξεργασίας των μετρήσεων της ατομικής απορρόφησης για τα δύο μέταλλα. Τα ακόλουθα διαγράμματα αποτυπώνουν και σχηματικά τις διαφορές στις απομακρύνσεις, στις προσροφητικές ικανότητες και τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που παραμένουν στο διάλυμα ώστε να συγκριθούν με τα όρια της US EPA για άρδευση ή εναπόθεση στους υπονόμους.

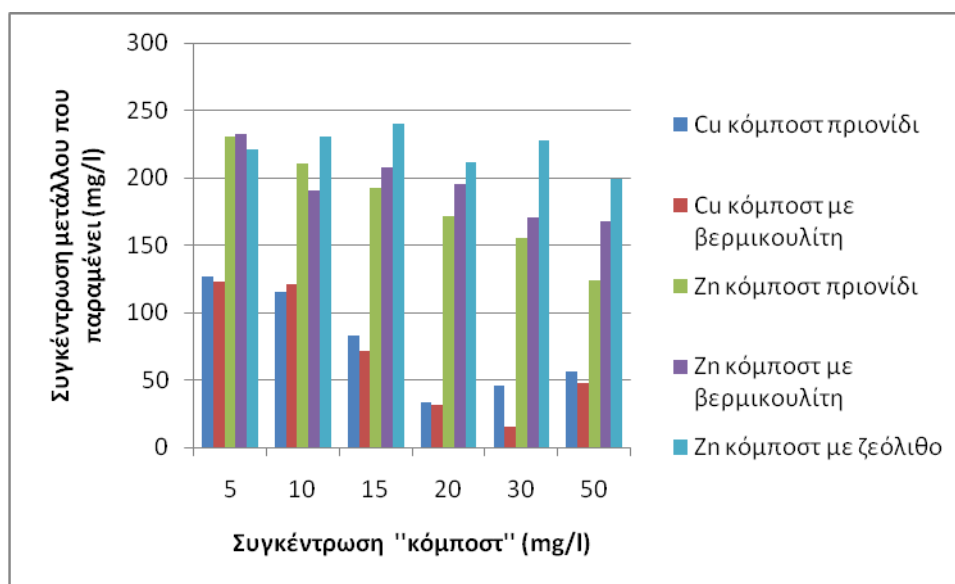
Παρατηρείται ότι αυτή η τεχνολογία δεν δίνει μικρές συγκεντρώσεις στο εναπομείναν διάλυμα, οπότε δεν μπορεί να δώσει επαναχρησιμοποιούμενο ή απορριπτόμενο νερό.



Διάγραμμα 8.14: Συσχέτιση της % max απομάκρυνσης των Zn και Cu για “κόμποστ” με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο για κάθε συγκέντρωσή τους.



Διάγραμμα 8.15: Συσχέτιση της max προσροφητικής ικανότητας των Zn και Cu για “κόμποστ” με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο για κάθε συγκέντρωσή τους.



Διάγραμμα 8.16: Συσχέτιση της *min* συγκέντρωσης που παραμένει στο διάλυμα των Zn και Cu για “κόμποστ” με πριονίδι, με βερμικουλίτη και με ζεόλιθο για κάθε συγκέντρωσή τους.

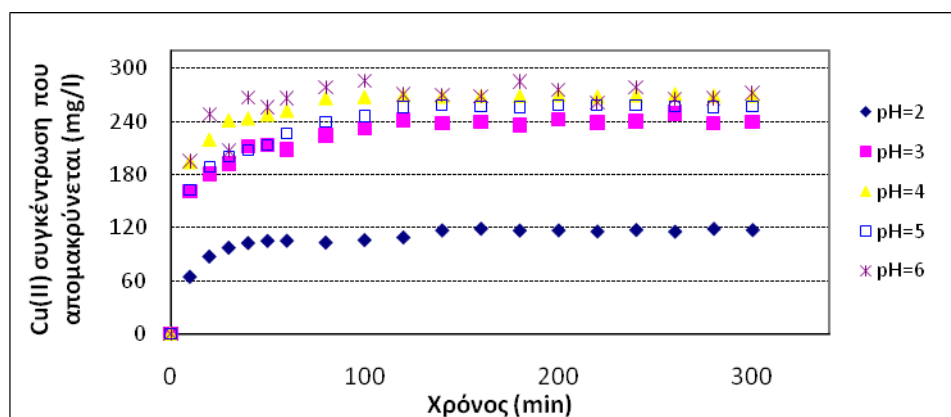
8. 3. 2 Επίδραση pH

Σε αυτό το πείραμα, εξετάστηκε η επίδραση της τιμής του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II) και Zn(II) από υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 320mg/l, δηλαδή το φαινόμενο-επίδραση της χημικής κατακρήμνισης και του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση.

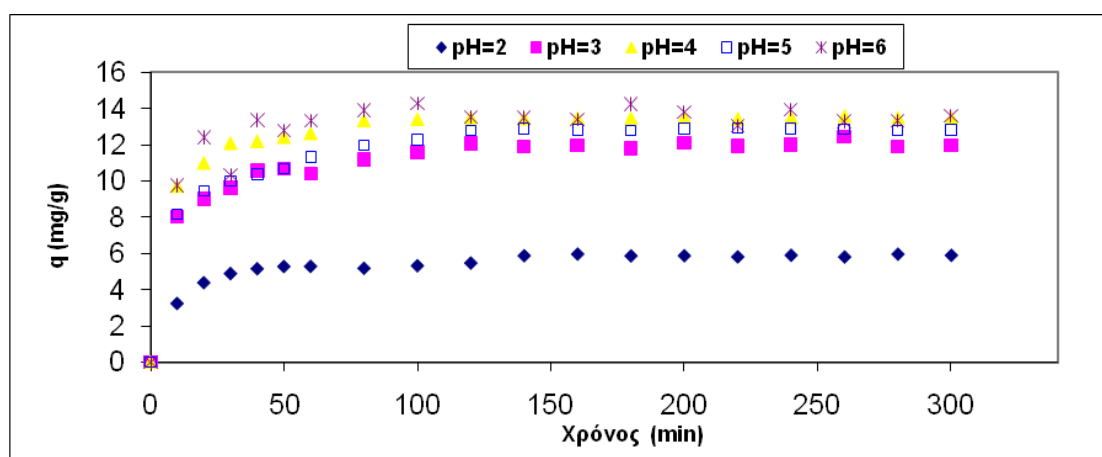
Το pH ενός υδατικού διαλύματος αποτελεί πολλή σημαντική παράμετρο, που ελέγχει την προσρόφηση του μετάλλου στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, όπως επίσης και την ιοντοεναλλαγή των κατιόντων. Έχει διαπιστωθεί πως η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται με αύξηση του pH του διαλύματος.

Η συγκέντρωση “κόμποστ” που επιλέχθηκε παραπάνω ως η προτιμώμενη (20 g/l) χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την πειραματική διεργασία και τα αποτελέσματα για τα δύο μέταλλα έδειξαν την αναμενόμενη αναλογική αύξηση της απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων με την αύξηση της τιμής του pH.

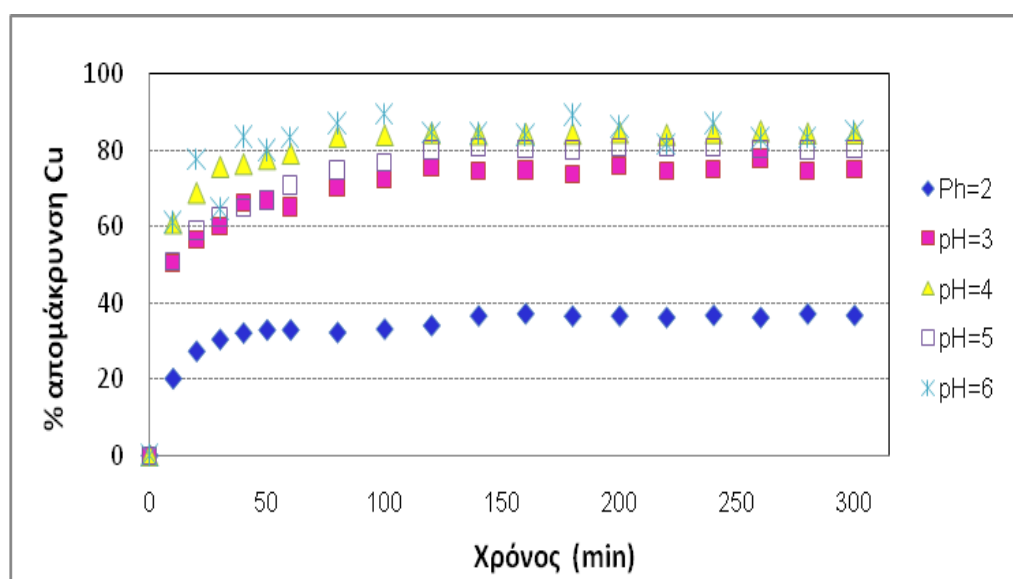
Τα εξαγόμενα για τον χαλκό ακολουθούν στα διαγράμματα 8.17. με 8.22.



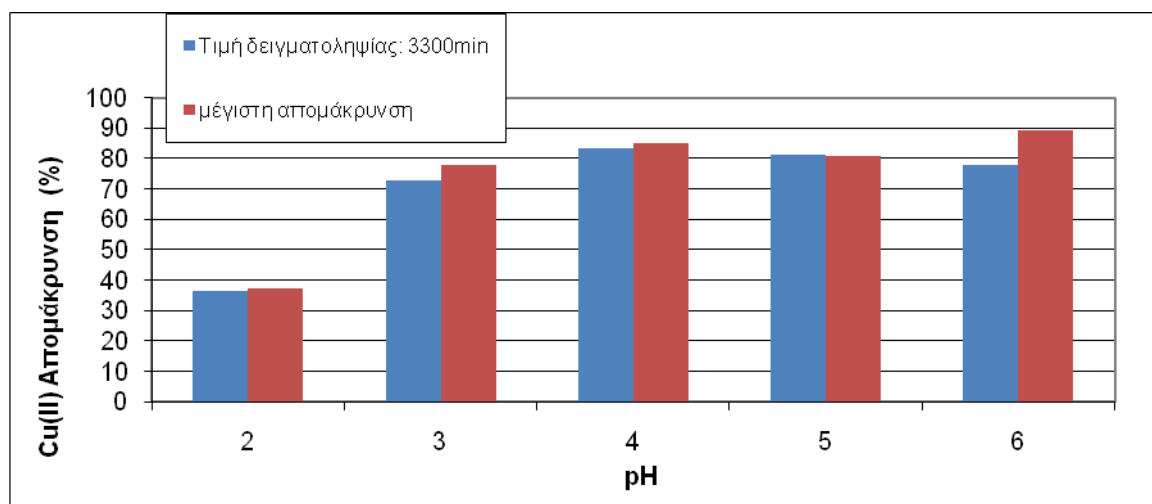
Διάγραμμα 8.17: Απομάκρυνση συγκέντρωσης χαλκού με το χρόνο για διαφορετικά pH.



Διάγραμμα 8.18: Συσχέτιση των mg μετάλλου χαλκού που απορροφώνται σε κάθε ένα gr προσροφητικού μέσου (q mg/g), με το χρόνο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).



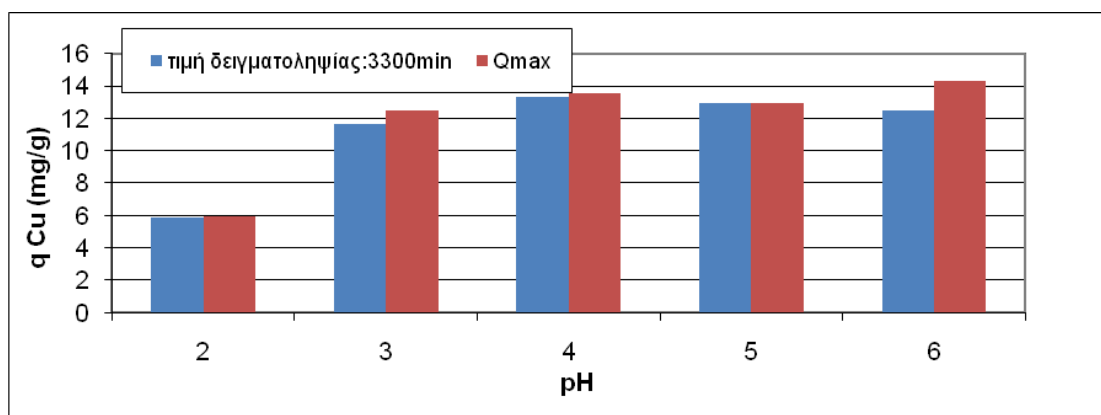
Διάγραμμα 8.19: % Απομάκρυνση χαλκού με το χρόνο για διαφορετικά pH.



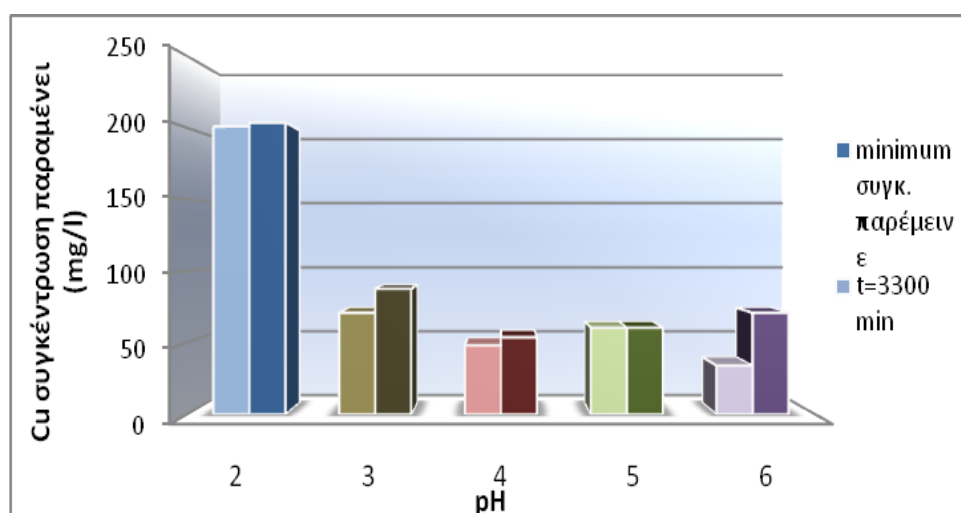
Διάγραμμα 8.20: Αποτύπωση της μέγιστης % απομάκρυνσης του χαλκού με το χρόνο άλλα και της απομάκρυνσης για $t=3300\text{min}$ (τελευταία μέτρηση) για τις διαφορετικές τιμές pH.

Πίνακας 8.12: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης για το χαλκό σε pH 2,3,4,5,6.

Cu pH	Απομάκρυνση (%) (3300 min)	q (mg/g)(3300 min)	Συγκ.Παραμένει (3330min) (mg/l)	Μέγιστη απομάκρυνση %	qmax(mg/g)	min Συγκ. Παραμένει(mg/l)
2	36,47	5,84	203,30	37,28	5,97	200,70
3	72,59	11,62	87,70	77,84	12,46	70,90
4	83,19	13,31	53,80	84,91	13,59	48,30
5	81,09	12,98	60,50	80,69	12,91	60,50
6	77,84	12,46	70,90	89,34	14,30	34,10



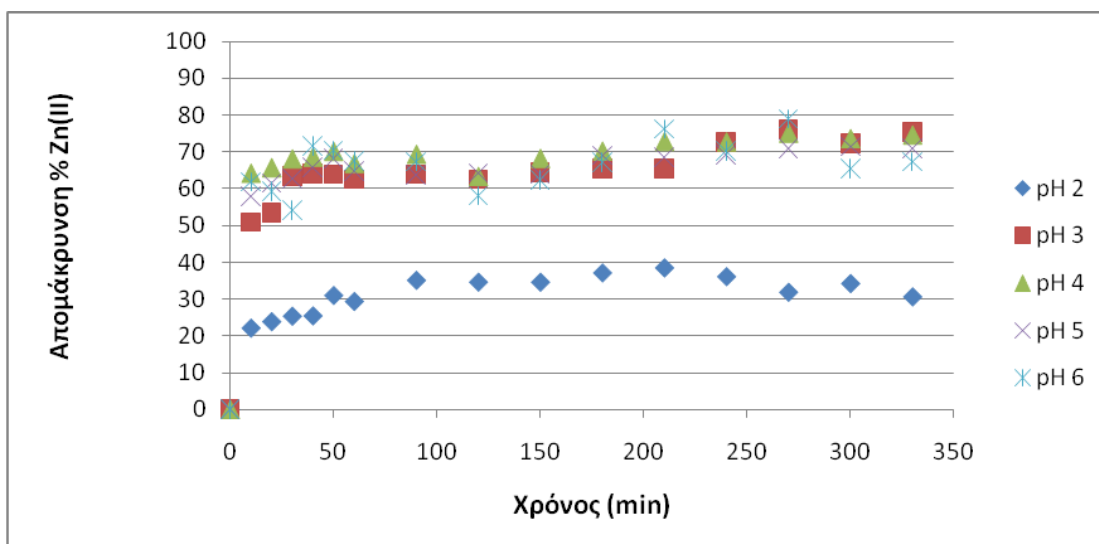
Διάγραμμα 8.21: Αποτύπωση της μέγιστης προσρόφησης (q mg/g) αλλά και της απορρόφησης για $t=3300$ min, των mg του χαλκού ανά γραμμάριο “κόμποστ”, για τις διαφορετικές τιμές pH.



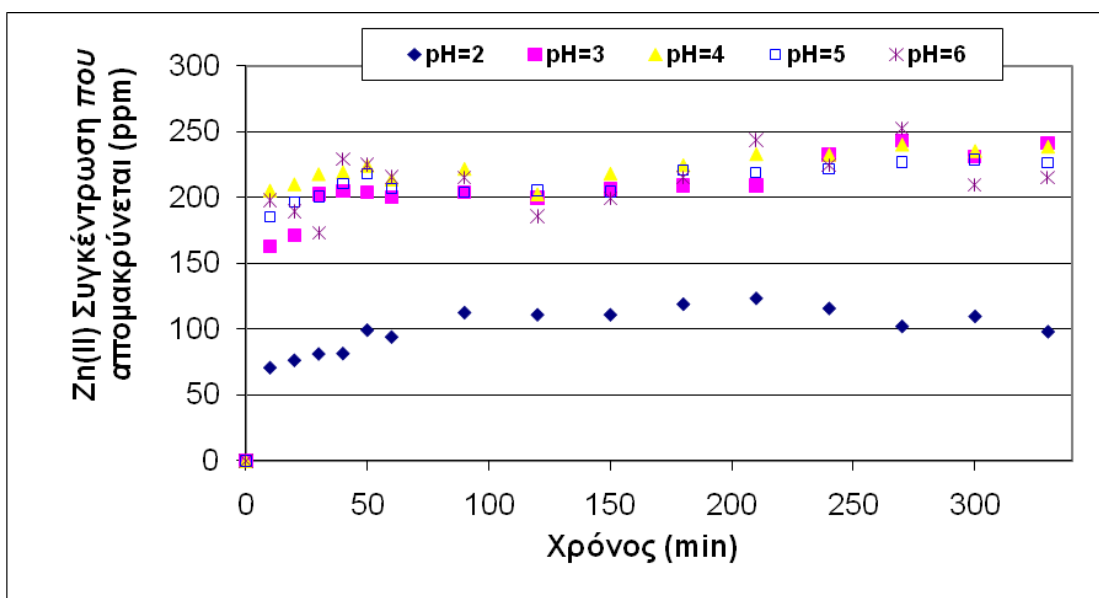
Διάγραμμα 8.22: Αποτύπωση της min Συγκέντρωσης που παραμένει αλλά και για $t=3300$ min συγκέντρωσης χαλκού που παραμένει, για τις διαφορετικές τιμές pH.

Από τα γραφόμενα του πίνακα 8.12. συμπεραίνει κανείς εύκολα για τα pH 3,4,5 και 6 οι απομακρύνσεις όπως και η ικανότητα προσρόφησης ιόντων χαλκού, είναι σχεδόν ίδιες. Ο ρόλος της χημικής κατακρήμνισης φαίνεται σε διαφορά για το pH 2 όπου το όξινο περιβάλλον δεν βοηθά στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων. Η διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου είναι σχεδόν ίδια για τα pH 3,4,5,6 όπου παρατηρείται συνδυασμένο φαινόμενο προσρόφησης και καθίζησης. Σαφώς και δεν επιλέχθηκε τιμή pH μεγαλύτερη από 6, γιατί τότε το μέταλλο θα έπεφτε σαν ίζημα.

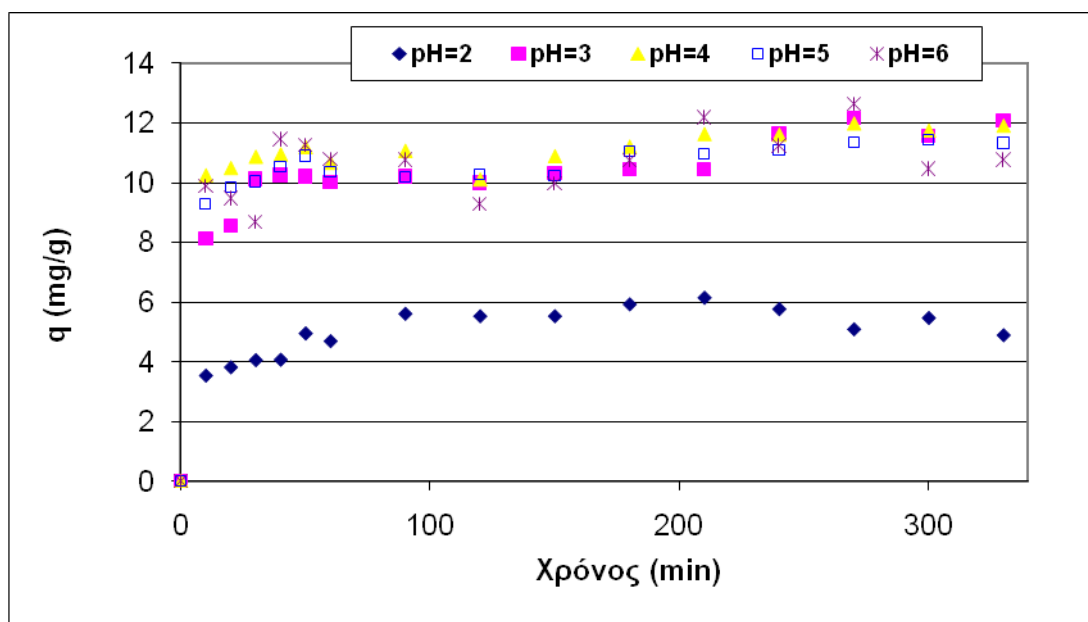
Για τον Zn, τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεων της ατομικής απορρόφησης έδωσαν αντίστοιχα στοιχεία για τη συμπεριφορά της απομάκρυνσης των ιόντων του σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος, με τη μόνη διαφορά ότι οι απομακρύνσεις στο εν λόγω μέταλλο είναι χαρακτηριστικά μικρότερες απ’ ότι στο χαλκό. (διαγράμματα 8.23. με 8.28.)



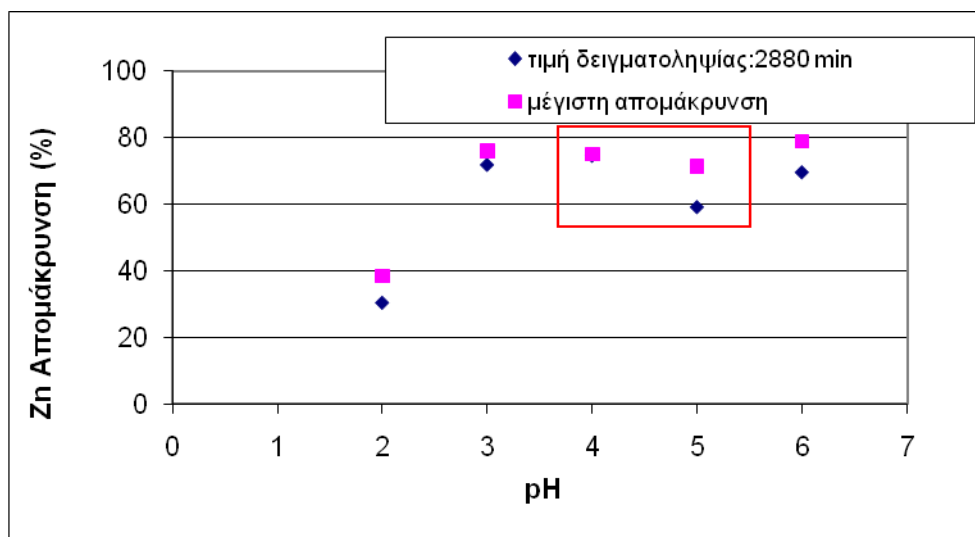
Διάγραμμα 8.23: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο για διαφορετικά pH



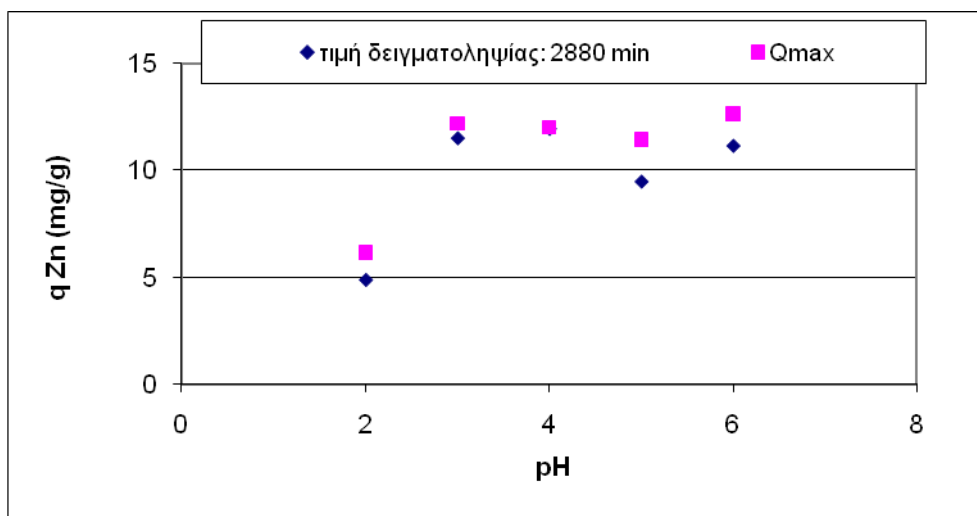
Διάγραμμα 8.24 : Συγκέντρωση ψευδαργύρου που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).



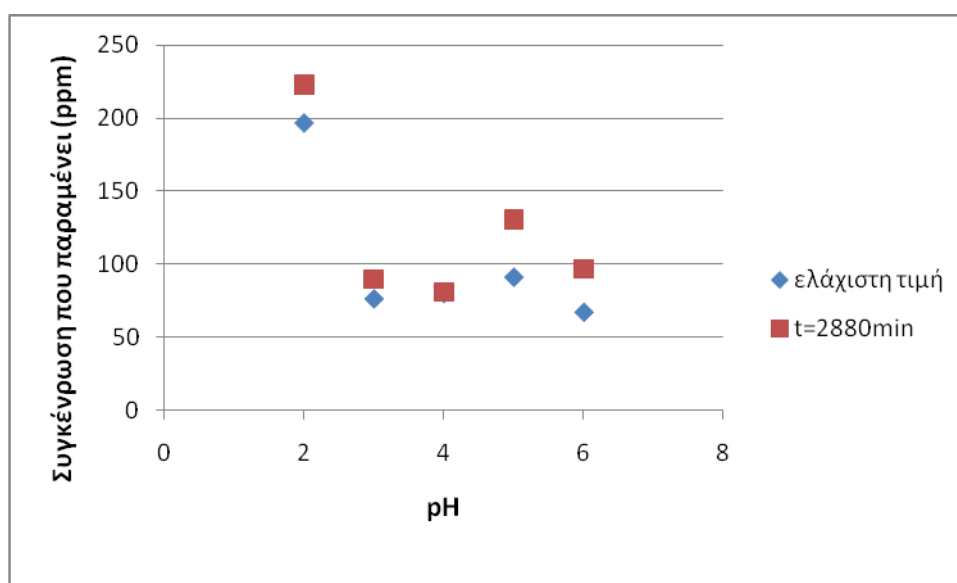
Διάγραμμα 8.25: Συσχέτιση των mg μετάλλου ψευδαργύρου που απορροφούνται σε κάθε ένα gr προσροφητικού μέσου (q mg/g), με το χρόνο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).



Διάγραμμα 8.26: Αποτύπωση της μέγιστης %απομάκρυνσης αλλά και της % απομάκρυνσης για t=2880min, ψευδαργύρου, για τις διαφορετικές τιμές pH.



Διάγραμμα 8.27: Αποτύπωση της μέγιστης προσρόφησης ανά g αλλά κ της απορρόφησης για t=2880min, ψευδαργύρου, για τις διαφορετικές τιμές pH.



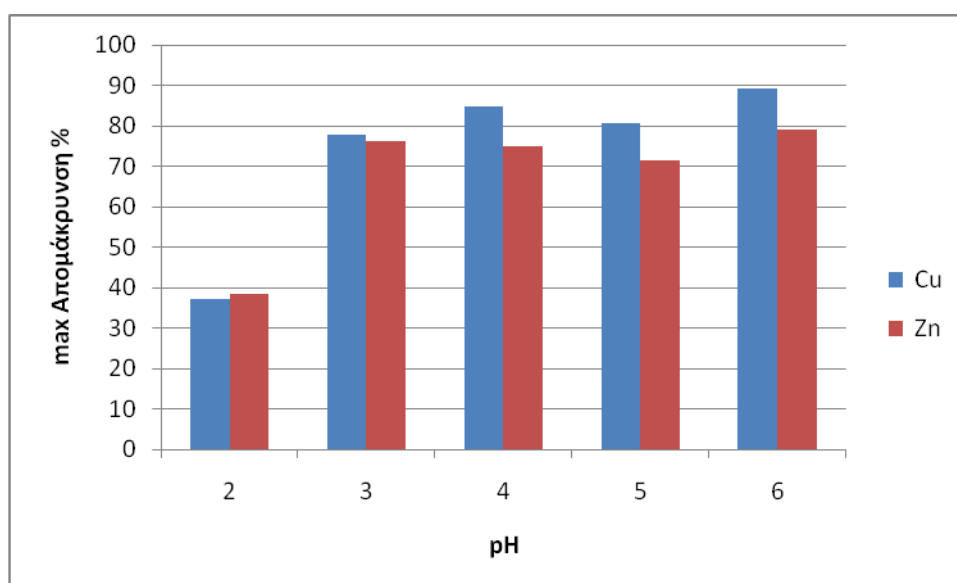
Διάγραμμα 8.28: Αποτύπωση της min Συγκέντρωσης που παραμένει αλλά και για t=2880min συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει, για τις διαφορετικές τιμές pH.

Πίνακας 8.13: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης για τον ψευδάργυρο σε pH 2,3,4,5,6.

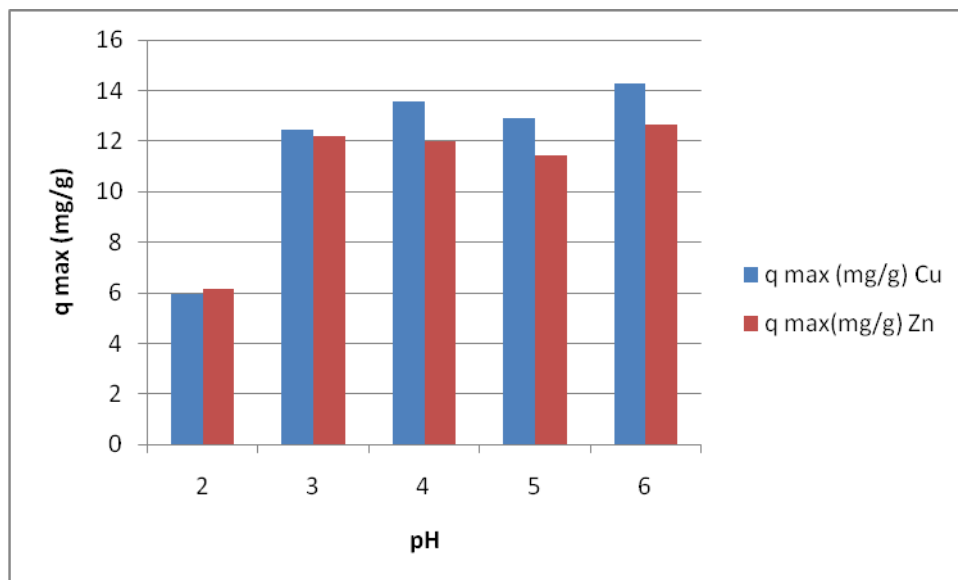
Zn pH	Απομάκρυνση (%) (2880 min)	q (mg/g) (2880 min)	Συγκ.Παραμένει(mg/l) (2880 min)	Max (%) Απομάκρυνση	qmax (mg/g)	MinΣυγκ. Παραμένει(mg/l)
2	30,38	4,86	222,8	38,5	6,16	196,8
3	72	11,52	89,6	76,125	12,18	76,4
4	74,75	11,96	80,8	75	12	80
5	59,25	9,48	130,4	71,5	11,44	91,2
6	69,75	11,16	96,8	79	12,64	67,2

Ο πίνακας 8.13. παρουσιάζει τις τιμές στην απομάκρυνση, στην προσροφητική ικανότητα και την εναπομένουσα συγκέντρωση των υδατικών διαλυμάτων ψευδαργύρου για διαφορετική τιμή pH. Και σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ο ρόλος της χημικής κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων μιας και για την τιμή 2 όπου το περιβάλλον είναι αρκετά όξινο, τα αποτελέσματα μειονεκτούν έναντι των άλλων μεγαλύτερων τιμών pH.

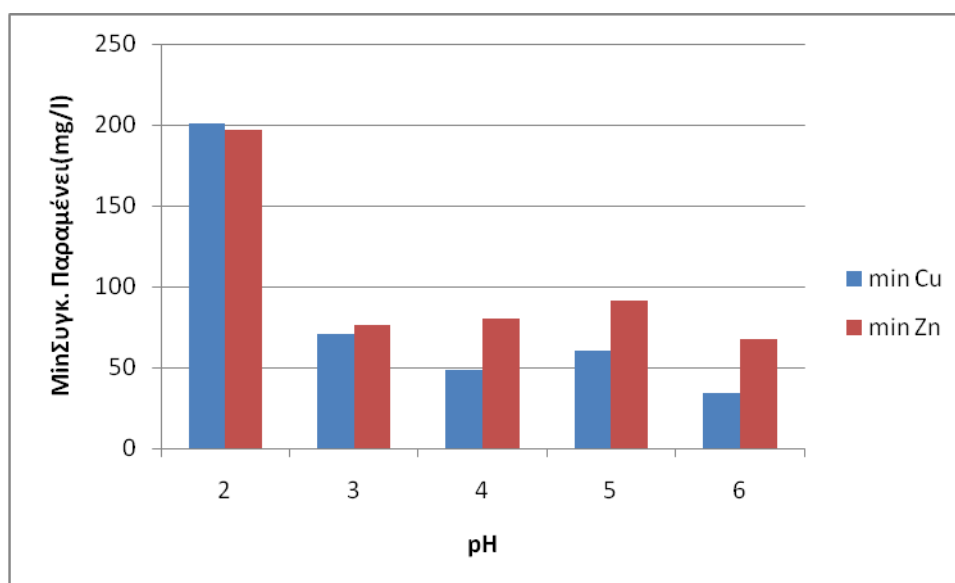
Παρακάτω επιτελείται μια σύγκριση μεταξύ των μέγιστων αποδόσεων των δύο μετάλλων για τα διαφορετικά pH. Επαληθεύεται ξανά η μεγαλύτερη απομάκρυνση των ιόντων χαλκού σε σχέση με αυτά του ψευδαργύρου.



Διάγραμμα 8.29: % μέγιστη απομάκρυνση ψευδαργύρου και χαλκού για διαφορετικά pH.



Διάγραμμα 8.30: Συσχέτιση των mg μετάλλου ψευδαργύρου που απορροφώνται σε κάθε ένα γραμμαρίου προσροφητικού μέσου (q mg/g), για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).



Διάγραμμα 8.31: Συσχέτιση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει στο για διαφορετικά pH (2,3,4,5,6).

8. 3. 3 Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης

Ο παράγοντας που μελετήθηκε στο τρέχον πείραμα, για την επίδρασή του στην απομάκρυνση ιόντων χαλκού (Cu^{2+}) και ψευδαργύρου (Zn^{2+}), από τα υδατικά διαλύματα είναι η ταχύτητα ανάδευσης (στάσιμο, 200 rpm, 500 rpm, 800 rpm).

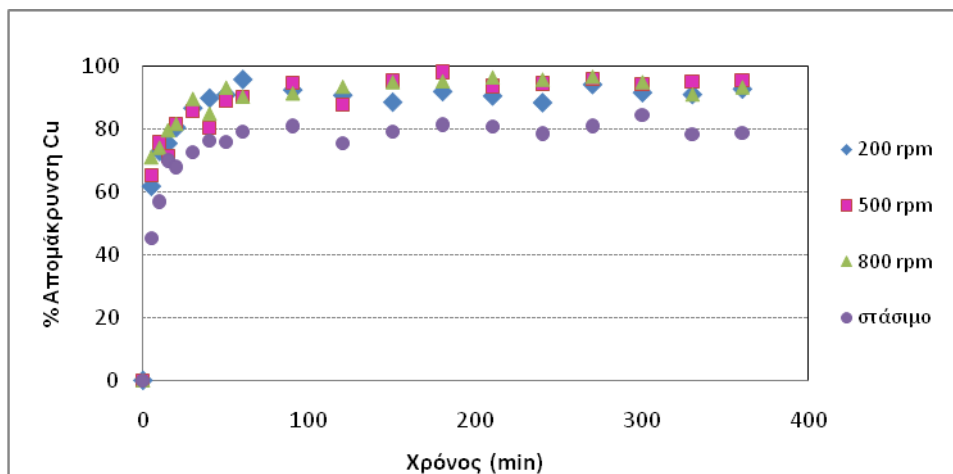
Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 4, όπως προσδιορίστηκε από το παραπάνω πείραμα, ώστε να αποφεύγονται τυχόν καταβυθίσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου και να απομακρύνονται ως ίζημα, με προσθήκη διαλύματος HNO_3 . Προστέθηκε “κόμποστ” με πριονίδι συγκέντρωσης 20g/l.

Τα ευρήματα έδειξαν μια διαφορά στις απομακρύνσεις των μετάλλων με ή χωρίς ανάδευση των μιγμάτων με “κόμποστ” η οποία εξασθενεί μεταξύ των διαφορετικών ρυθμών ανάδευσης. Έτσι καθαρά διαπιστώθηκε πως η ανάδευση βοηθά στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υδατικά τους διαλύματα επηρεάζοντας την προσροφητική ικανότητα του κόμποστ.

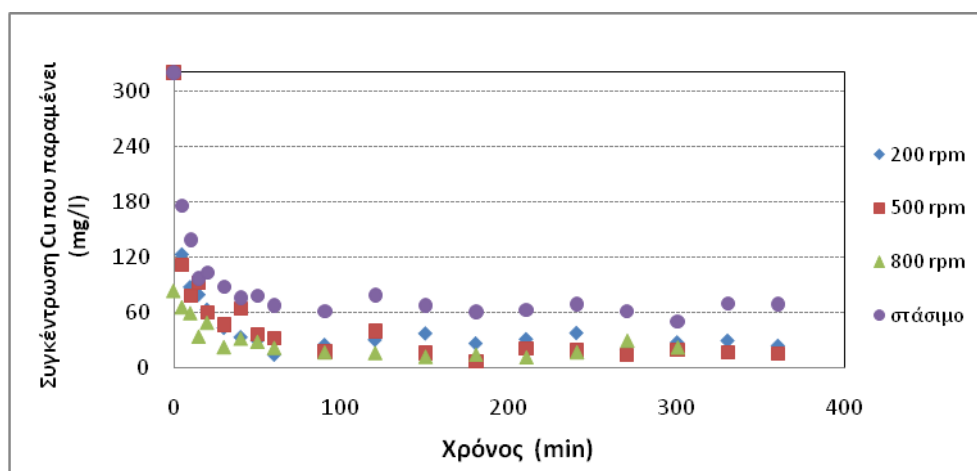
Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα μεταλλικά ιόντα κατά τη μεταφορά τους στη στερεή φάση του “κόμποστ” συναντούν αντίσταση στην υγρή φάση μέσω του οριακού στρώματος. Μάλιστα, με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης μειώνεται το πάχος του οριακού στρώματος και κατ’ επέκταση μειώνεται η αντίσταση στη μεταφορά των ιόντων Zn^{2+} και Cu^{2+} και αυξάνεται η κινητικότητά τους. Δηλαδή, αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων και έτσι ο ρυθμός προσρόφησης του μετάλλου στο “κόμποστ”.

Επίσης θεωρείται σκόπιμο να επισημανθεί το γεγονός ότι, σε περίπτωση που ο αριθμός των περιστροφών με το χρόνο ξεπεράσει ένα άνω φράγμα, όπως και εδώ φαίνεται, δεν συνδράμει εν τέλει στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων, αλλά μπορεί και να φέρει αντίθετα αποτελέσματα.

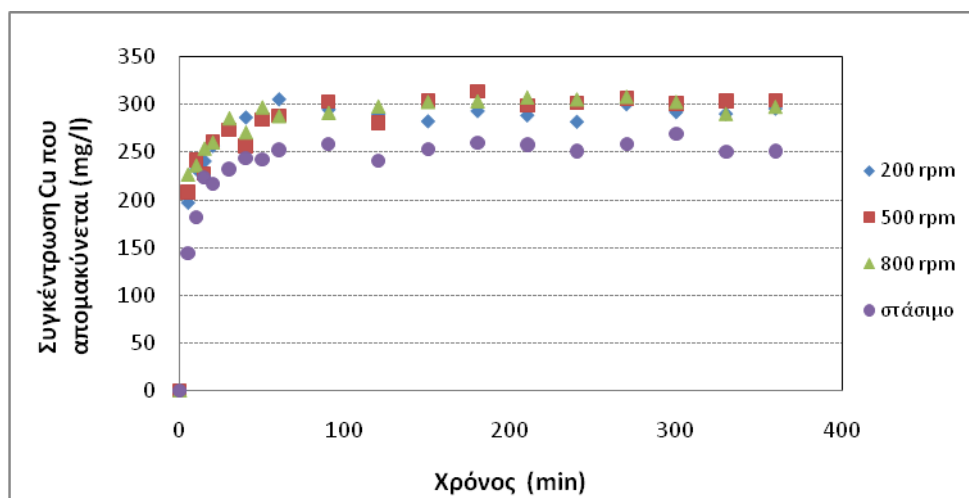
Ακολουθούν τα ευρήματα για την επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απομάκρυνση του χαλκού (διαγράμματα 8.32 - 8.38). Η διαφορά μεταξύ στάσιμου και αναδεμένου διαλύματος φαίνεται καθαρότερα και στον συγκριτικό πίνακα 8.14. όπου από την τιμή 84% της μέγιστης απομάκρυνσης για το στάσιμο, εκτινασσόμαστε στην τιμή 98% για ανάδευση στις 500 στροφές το λεπτό.



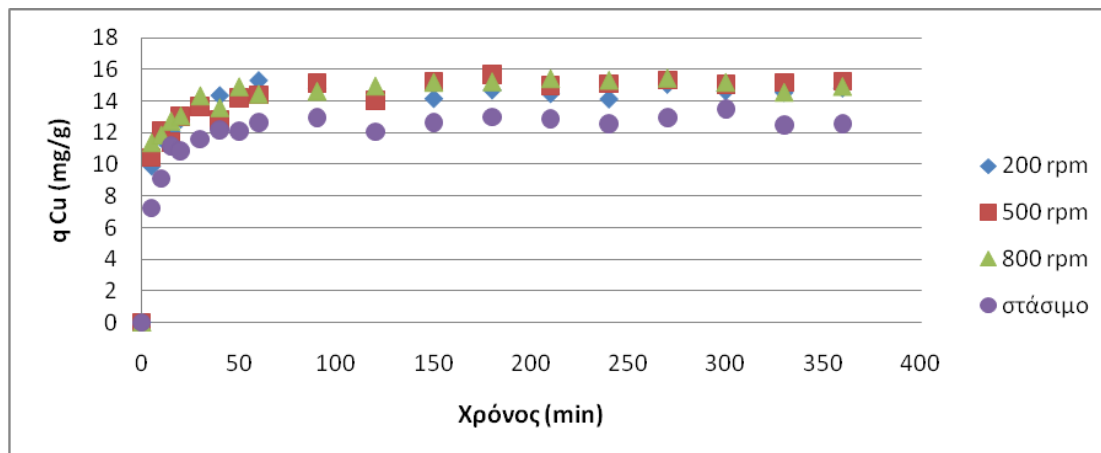
Διάγραμμα 8.32: % Απομάκρυνση του χαλκού με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.



Διάγραμμα 8.33: Συγκέντρωση (mg/l) του χαλκού που παραμένει στο διάλυμα, με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.



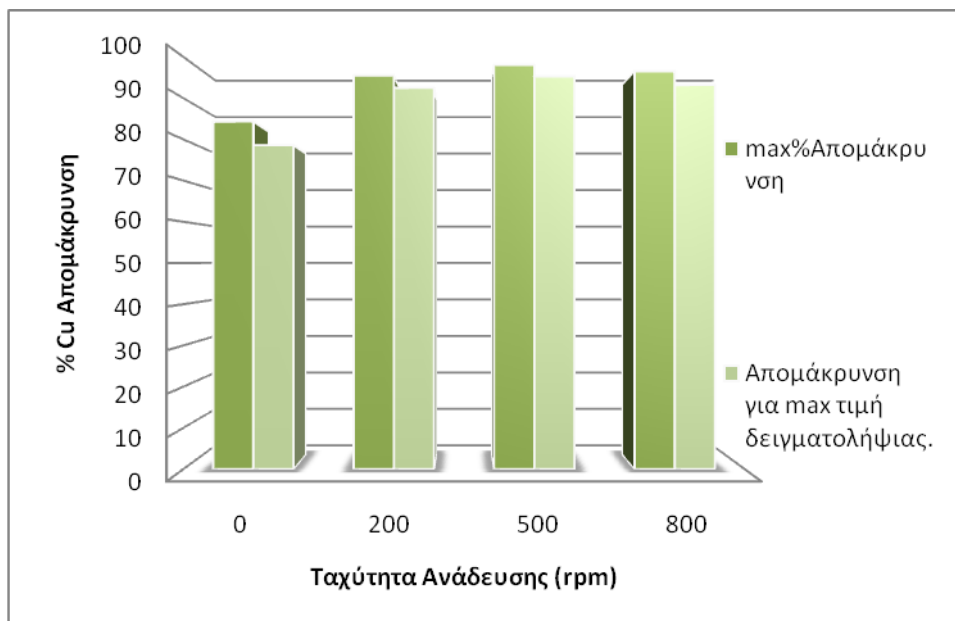
Διάγραμμα 8.34: Συγκέντρωση (mg/l) χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης



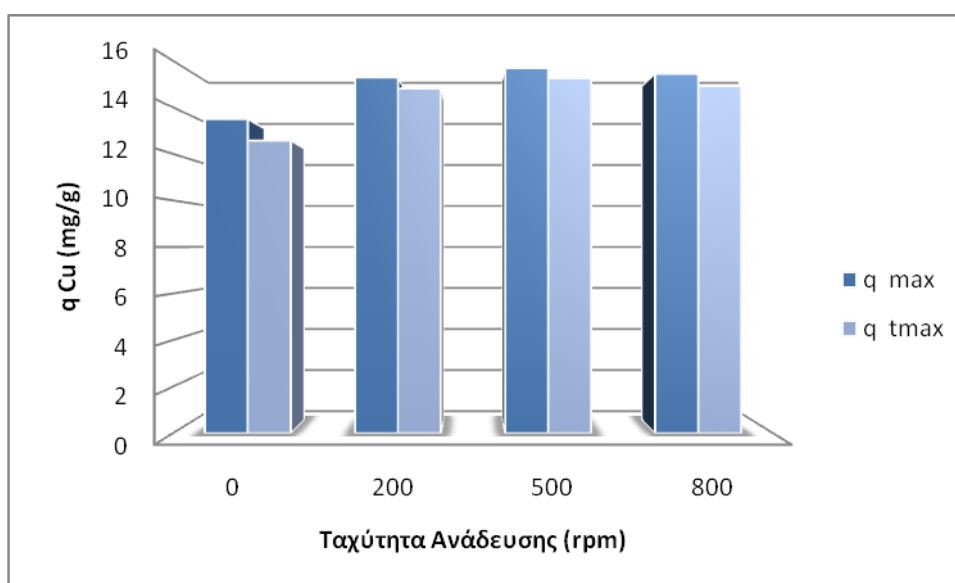
Διάγραμμα 8.35 : Προσοφητική ικανότητα του χαλκού με το χρόνο για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης

Πίνακας 8.14: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης($t=360\text{min}$) για το χαλκό για κάθε ταχύτητα ανάδευσης.

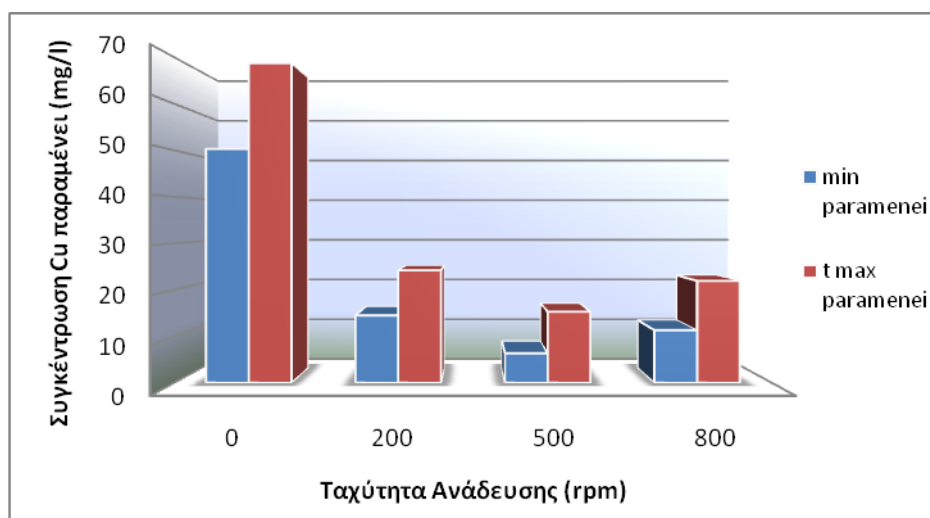
Cu Ταχύτητα Ανάδευσης(rpm)	% max Απομάκρυνση	qmax (mg/g)	Min Συγκέντρωση Παραμένει (mg/l)	% max Απομάκρυνση (360min)	q (mg/g) (1960 min)	Συγκ. Παραμένει (mg/l)(1960 min)
0	84,28	13,48	50,3	78,53	12,56	68,70
200	95,47	15,27	14,49	92,45	14,79	24,16
500	98,02	15,68	6,336	95,23	15,24	15,26
800	96,47	15,43	11,29	93,15	14,90	21,92



Διάγραμμα 8.36: Μέγιστη %απομάκρυνση του χαλκού για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο $t=1960\text{min}$.

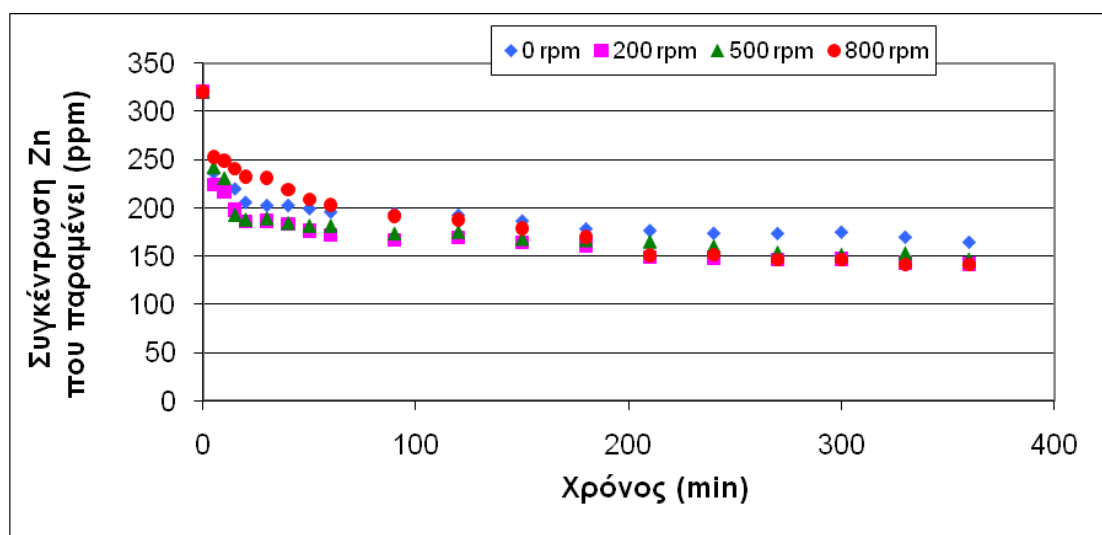


Διάγραμμα 8.37: Μέγιστη προσροφητική ικανότητα του χαλκού για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο $t=1960\text{min}$.

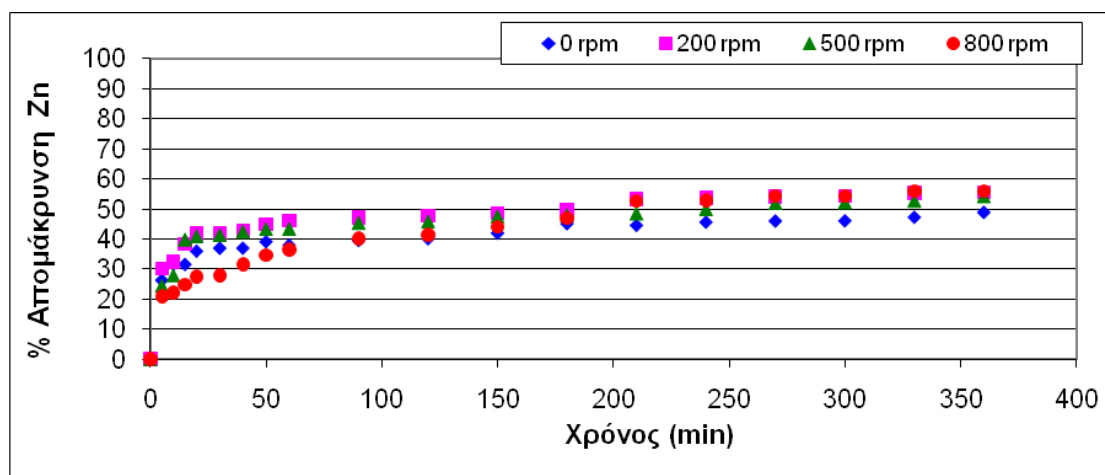


Διάγραμμα 8.38: Min συγκέντρωση χαλκού που παραμένει για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο $t=1960\text{min}$.

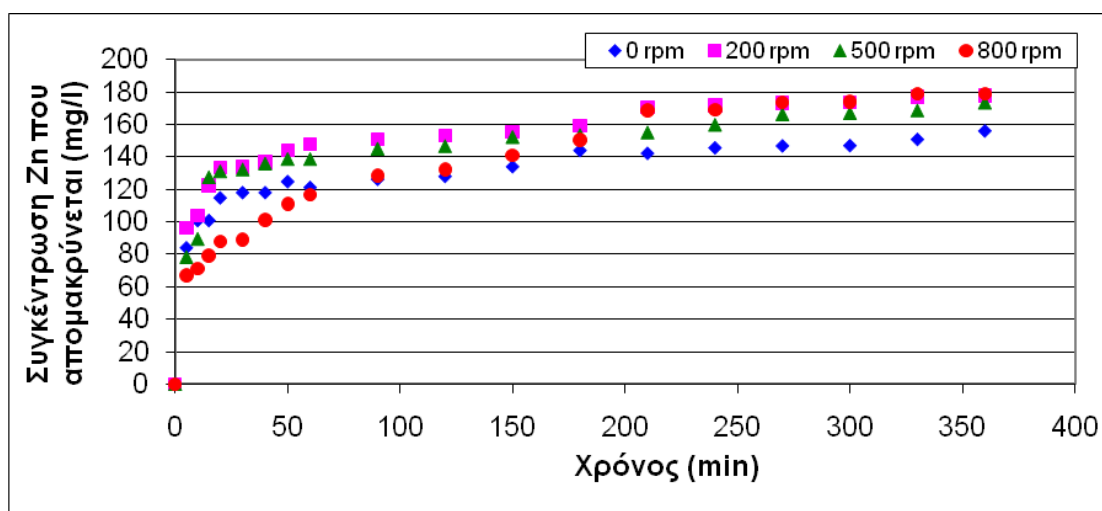
Για τον ψευδάργυρο, ακολουθούν τα επόμενα διαγράμματα για την εξάρτηση της απομάκρυνσης με την ταχύτητα ανάδευσης. (διαγράμματα 8.39.-8.45.). Ακολουθούν και αυτά τα εξαγόμενα του χαλκού με τη διαφορά ότι οι απομακρύνσεις του ψευδαργύρου είναι μικρότερες. Φαίνεται επίσης πως ο χρόνος που μεσολαβεί για να έρθει σε ισορροπία το σύστημα από το ξεκίνημα της πειραματικής διαδικασίας είναι αρκετά σύντομος και αποδεικνύει την μικρή επίδραση του χρόνου επαφής στην διεργασία καθαρισμού των ρυπογόνων λυμάτων από τα βαρέα μέταλλα.



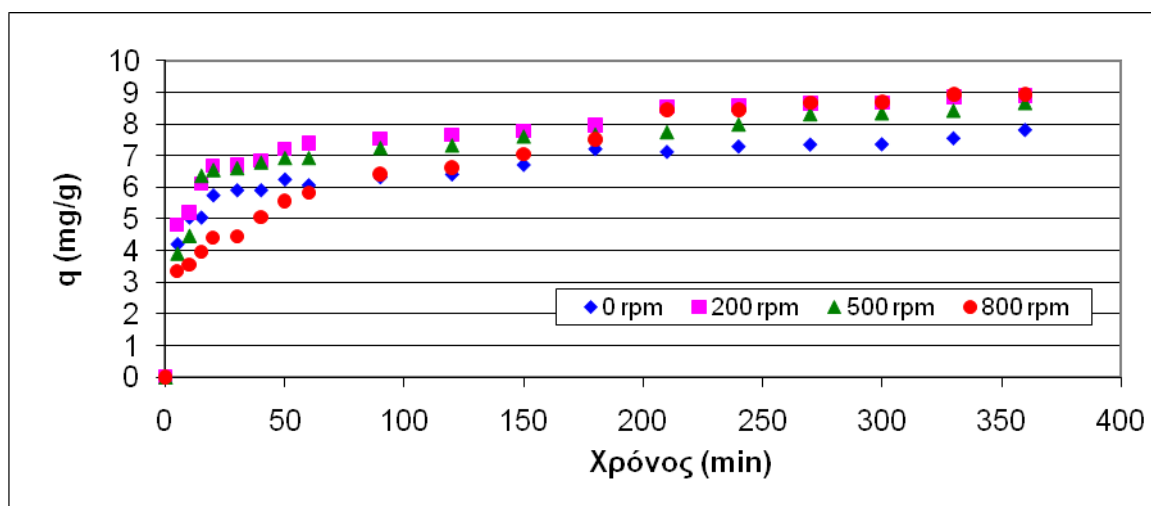
Διάγραμμα 8.39: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που ανιχνεύεται στο διάλυμα με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm).



Διάγραμμα 8.40: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm).



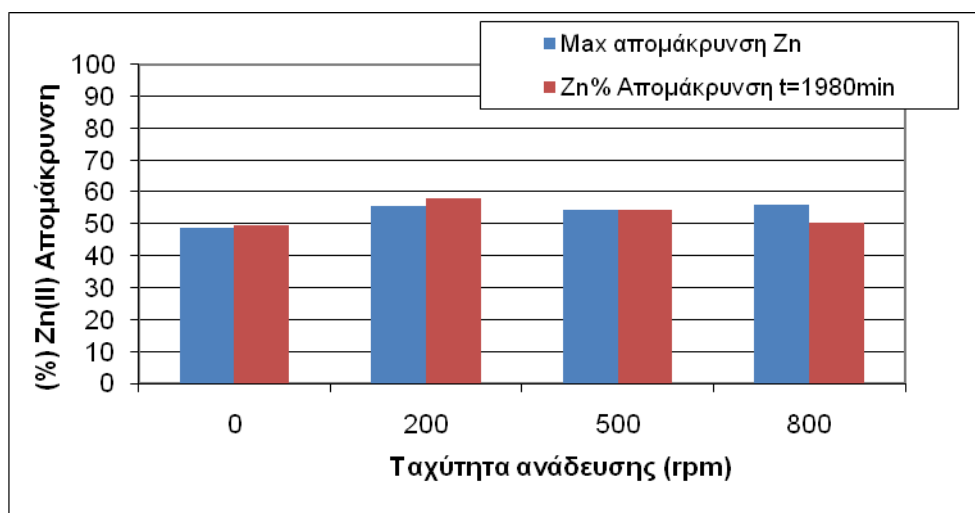
Διάγραμμα 8.41: Συγκέντρωση (mg/l) Ψευδαργύρου που απομακρύνεται από το διάλυμα με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm)



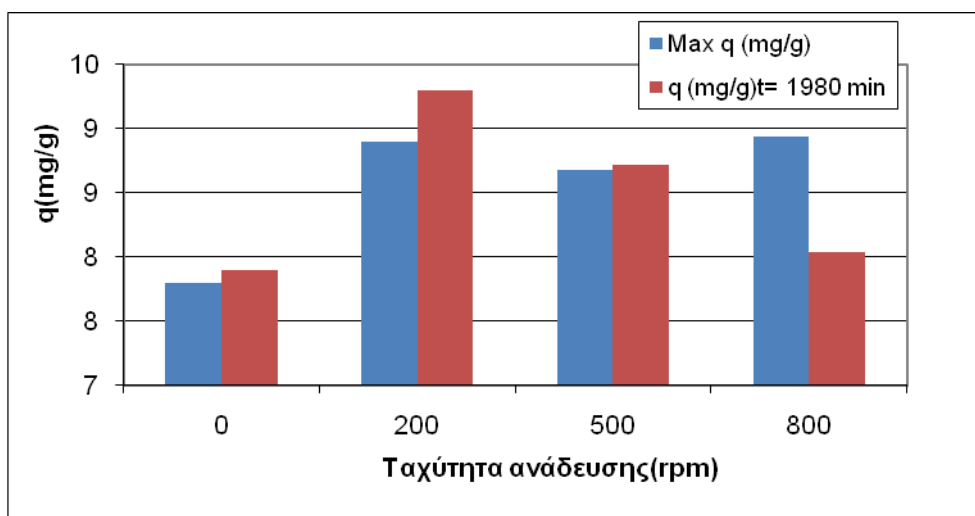
Διάγραμμα 8.42: Προσροφητική ικανότητα ψευδαργύρου με το χρόνο, για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. (στάσιμο, 200rpm, 500rpm, 800rpm).

Πίνακας 8.15: Σύγκριση αποτελεσμάτων για μέγιστες τιμές και τιμές της τελευταίας μέτρησης (t=1980min) για τον ψευδάργυρο για κάθε ταχύτητα ανάδευσης.

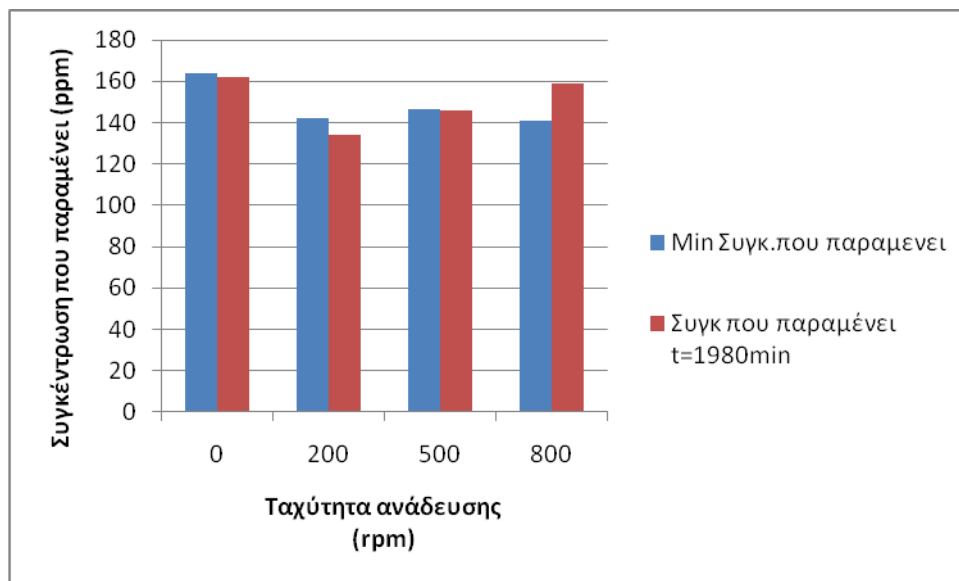
Zn Ταχύτητα Ανάδευσης (rpm)	Απομάκρυνση (%) (1980 min)	q (mg/g) (1980 min)	Συγκ. Παραμένει (mg/l) (1980 min)	Max Απομάκρυνση (%)	q _{max} (mg/g)	Min Συγκ. Παραμένει (mg/l)
0	49,38	7,9	162	48,75	7,8	164
200	58,13	9,3	134	55,63	8,9	142
500	54,5	8,72	145,6	54,25	8,68	146,4
800	50,25	8,04	159,2	55,88	8,94	141,2



Διάγραμμα 8.43: Συσχέτιση μέγιστου ποσοστού% απομάκρυνσης ψευδαργύρου για διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης με το αντίστοιχο για χρόνο t=1980min.



Διάγραμμα 8.44: Συσχέτιση μέγιστου ποσού απορρόφησης mg ψευδαργύρου ανά γραμμάριο “κόμποστ” με την ταχύτητα ανάδευσης και για χρόνο t=1980min. (q mg/g).



Διάγραμμα 8.45: Min συγκέντρωση ψευδαργύρου που παραμένει για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και για χρόνο t=1980min.

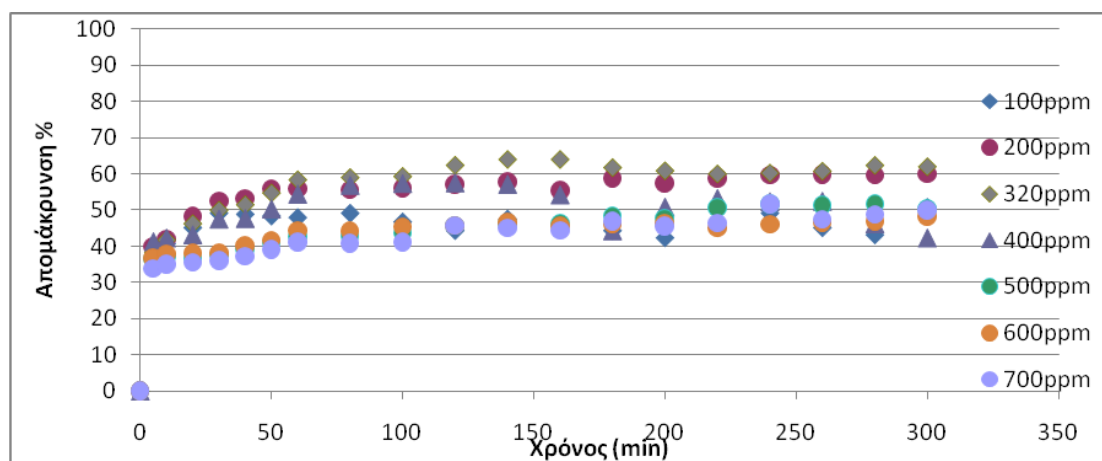
8. 3. 4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου

Σε αυτό το πείραμα, διερευνήθηκε ο τρόπος που επιδρά η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στην απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα με τη χρήση σταθερής-κοινής ποσότητας κόμποστ 20 g/l, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (22-23°C), pH 4 και σε σταθερή ταχύτητα ανάδευσης. Με άλλα λόγια, η αλληλεπίδραση των ιόντων χαλκού (Cu^{2+}) και ψευδαργύρου (Zn^{2+}) και του μέσου προσρόφησης.

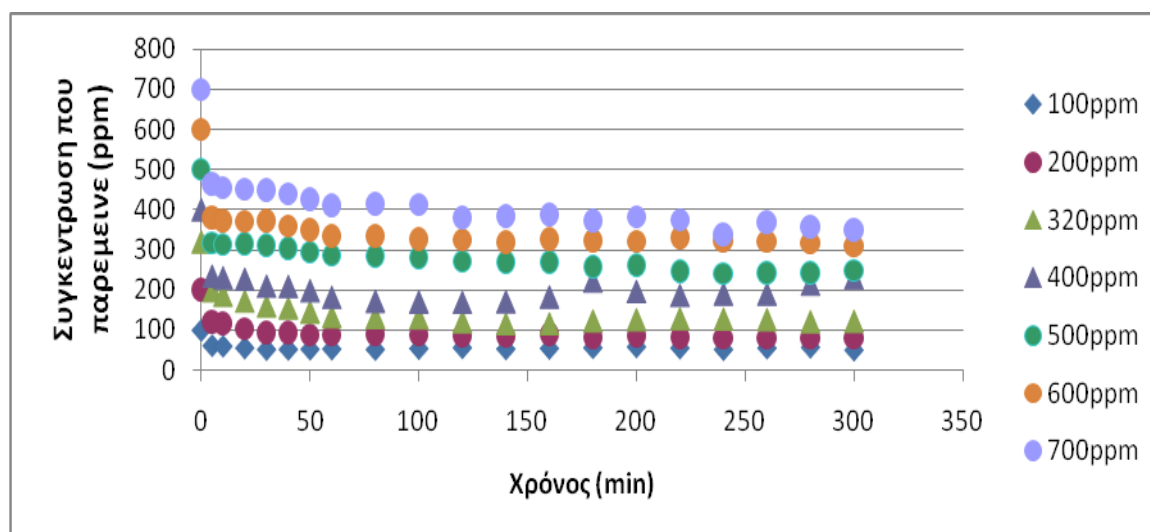
Όταν η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου είναι σταθερή, υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης πάνω στο κόμποστ. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του χαλκού (Cu^{2+}) και ψευδαργύρου (Zn^{2+}) στο διάλυμα, δηλαδή το ποσό των Cu(II) και Zn(II) ανά μονάδα όγκου του διαλύματος, η αναλογία ιόντων Cu(II) και Zn(II) προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης επίσης αυξάνεται και περισσότερα ιόντα των μετάλλων στο διάλυμα είναι δυνατό να απορροφηθούν πάνω στο “κόμποστ” οδηγώντας σε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης. Όμως με αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, οι υψηλότερα ενεργές θέσεις υπόκεινται γρήγορα σε κορεσμό και τα μεταλλικά ιόντα καταλαμβάνουν σταδιακά χαμηλότερα ενεργές θέσεις οδηγώντας σε συνεχή αύξηση του ποσού που προσροφάται ανά γραμμάριο “κόμποστ” μέχρι να καλυφθούν όλες οι θέσεις προσρόφησης.

Σημειώνεται πως με τη λήψη δειγμάτων μετά από 24 ώρες χρόνου επαφής του διαλύματος με το στερεό, οι απομακρύνσεις και ποσότητες προσρόφησης έμειναν σχεδόν αμετάβλητες.

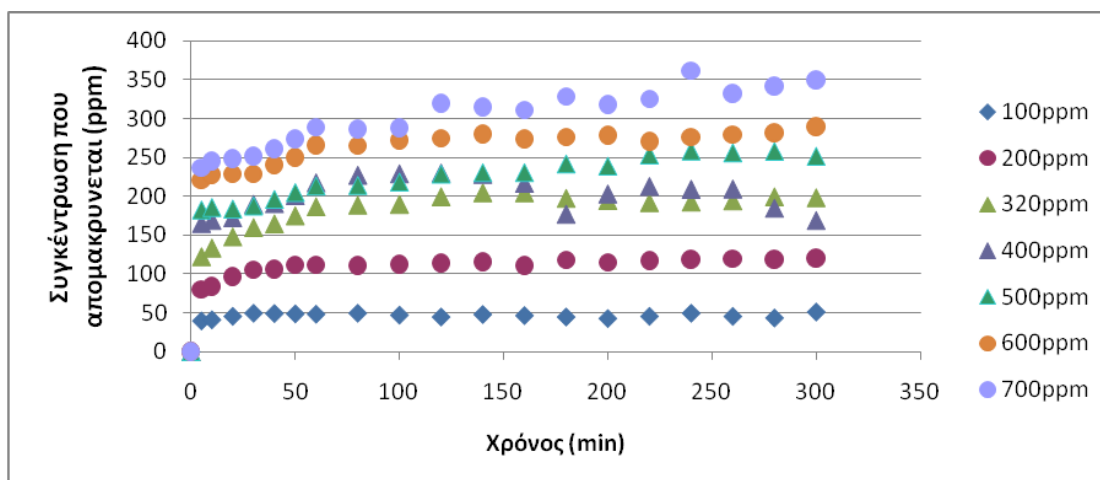
Στα επόμενα διαγράμματα, απεικονίζεται η μεταβολή με το χρόνο της % απομάκρυνσης, της συγκέντρωσης που τελικά παραμένει στο διάλυμα και της προσροφητικής ικανότητας στην απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης. (διαγράμματα 8.46- 8.50).



Διάγραμμα 8.46: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο διάλυμα (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.



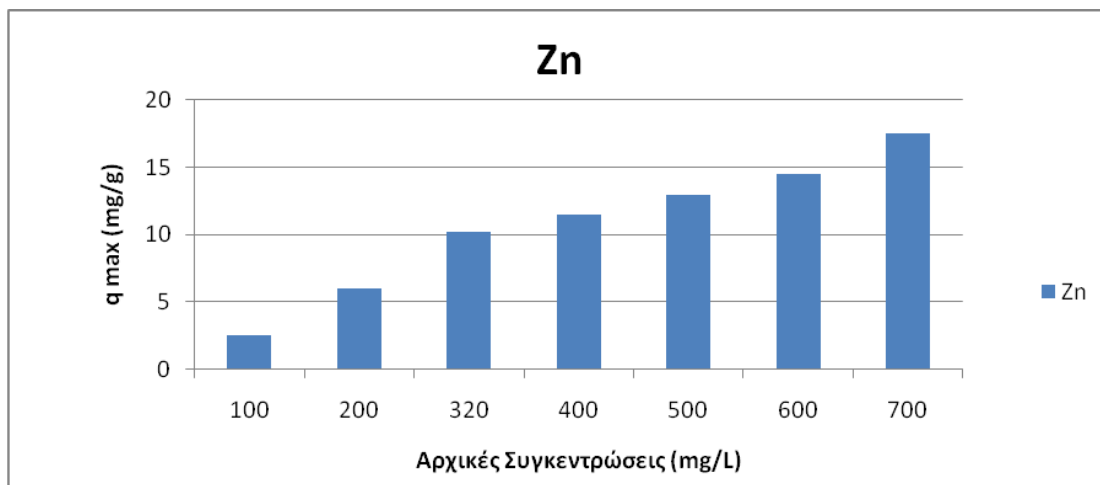
Διάγραμμα 8.47: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που παραμένει στο διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.



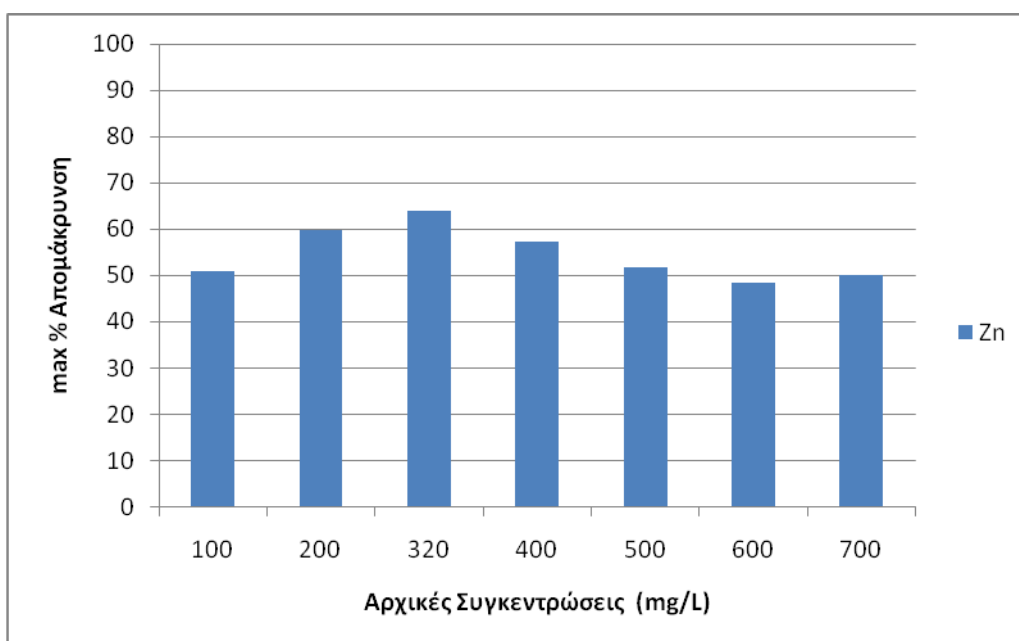
Διάγραμμα 8.48: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που απομακρύνεται από το διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.

Πίνακας 8.16: Αποτελέσματα για μέγιστες τιμές για τον ψευδάργυρο για κάθε αρχική συγκέντρωση.

Zn (mg/l)	q _{max} (mg/g)	% _{max} Απομάκρυνση	Min. Συγκ. Παραμένει (mg/l)
100	2,54	50,8	49,2
200	5,99	59,9	80,2
320	10,24	64	115,2
400	11,48	57,4	170,2
500	12,94	51,76	241,2
600	14,5	48,3	310
700	17,5	50	350

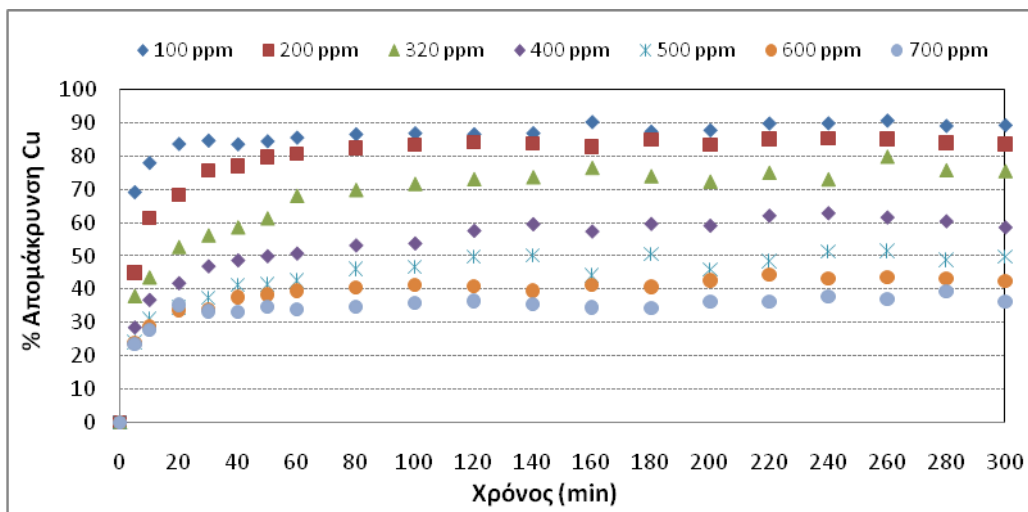


Διάγραμμα 8.49: Μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ψευδαργύρου για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

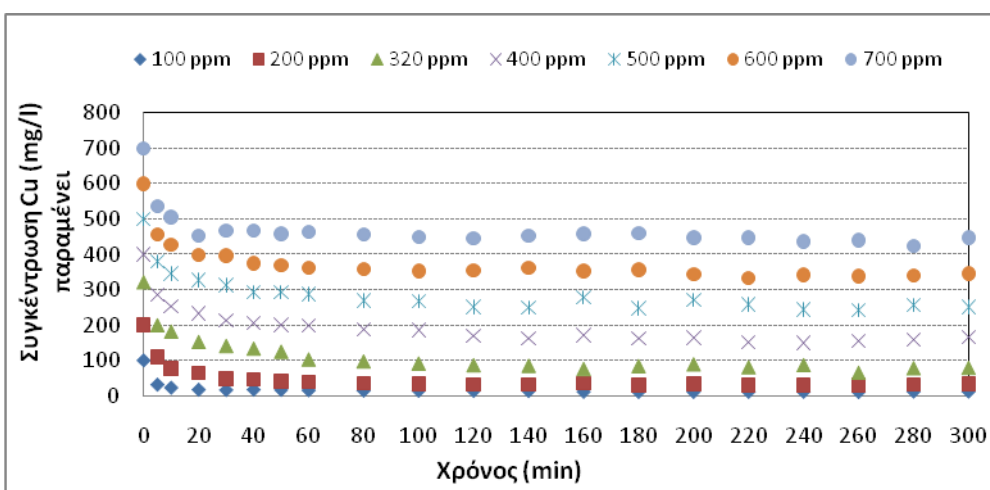


Διάγραμμα 8.50: Μεγίστη %απομάκρυνση του ψευδαργύρου για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

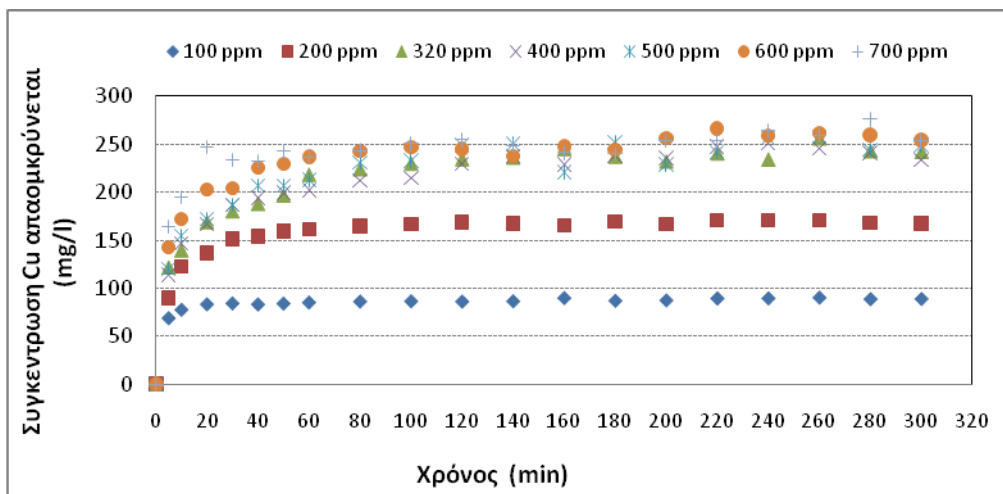
Ακολουθούν τα αποτελέσματα για το χαλκό όπου επαληθεύεται η μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του από την προσρόφηση του κόμποστ. (διαγράμματα 8.51 με 8.56)



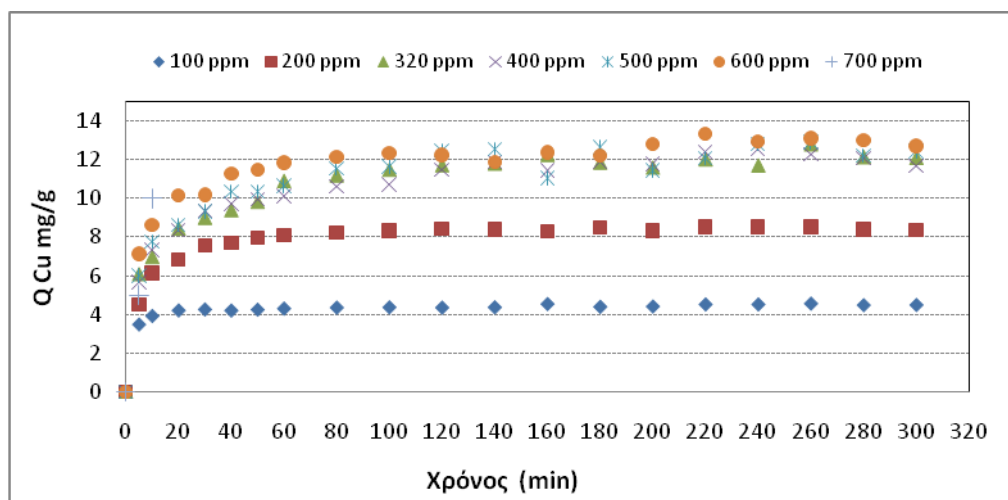
Διάγραμμα 8.51 : % Απομάκρυνση χαλκού με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο διάλυμα (100-200-320-400-500-600-700ppm)



Διάγραμμα 8.52 : Συγκέντρωση χαλκού που παραμένει στο διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου (100-200-320-400-500-600-700ppm) με το χρόνο.



Διάγραμμα 8.53: Συγκέντρωση χαλκού που απομακρύνεται από το διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου (100-200-320-400-500-600-700 ppm) με το χρόνο.

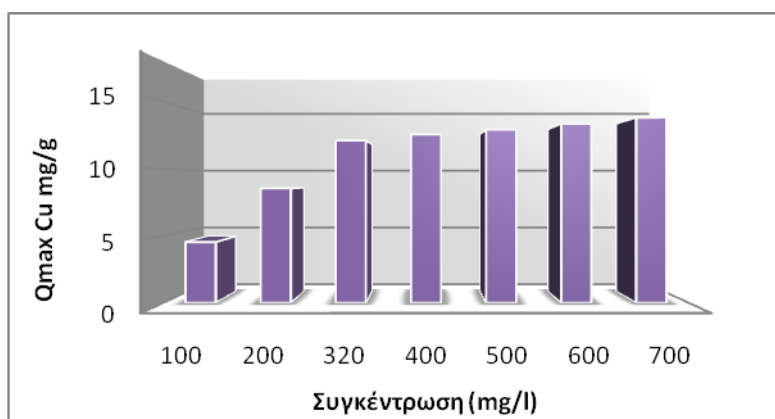


Διάγραμμα 8.54: Ποσότητα μετάλλου χαλκού που απορροφάται ανά ένα γραμμάριο κόμποστ με το χρόνο, για διαφορετική αρχική συγκέντρωση.

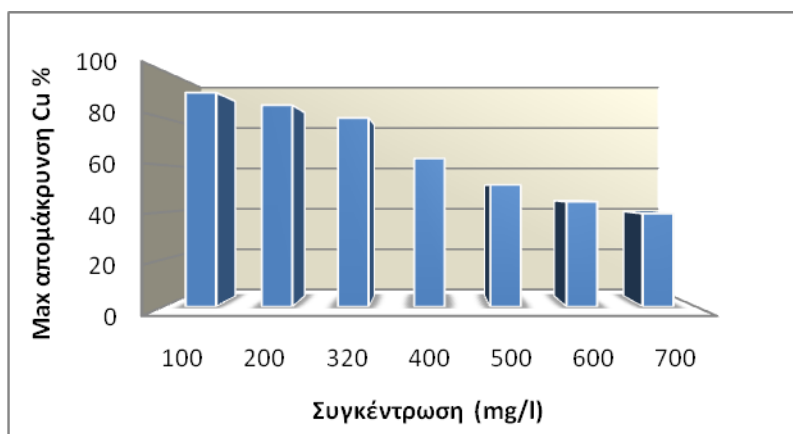
Πίνακας 8.17: Αποτελέσματα για μέγιστες τιμές για το χαλκό για κάθε αρχική συγκέντρωση.

Cu (mg/l)	q _{max} (mg/g)	% Απομάκρυνση max	Min. Συγκ. Παραμένει (mg/l)
100	4,53	90,60	9,40
200	8,53	85,30	29,40

320	12,09	79,91	64,30
400	12,55	62,73	149,10
500	12,91	51,62	241,90
600	13,34	44,45	333,30
700	13,80	39,41	424,10

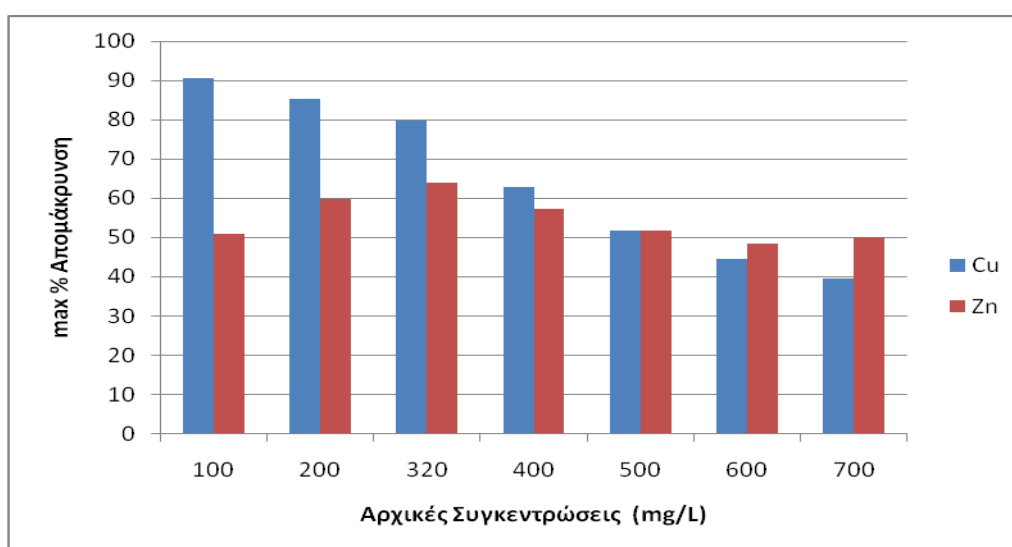


Διάγραμμα 8.55: Συσχέτιση μέγιστου ποσού απορρόφησης mg χαλκού ανά γραμμάριο κόμποστ, για αρχική συγκέντρωση. (qmax mg/g).

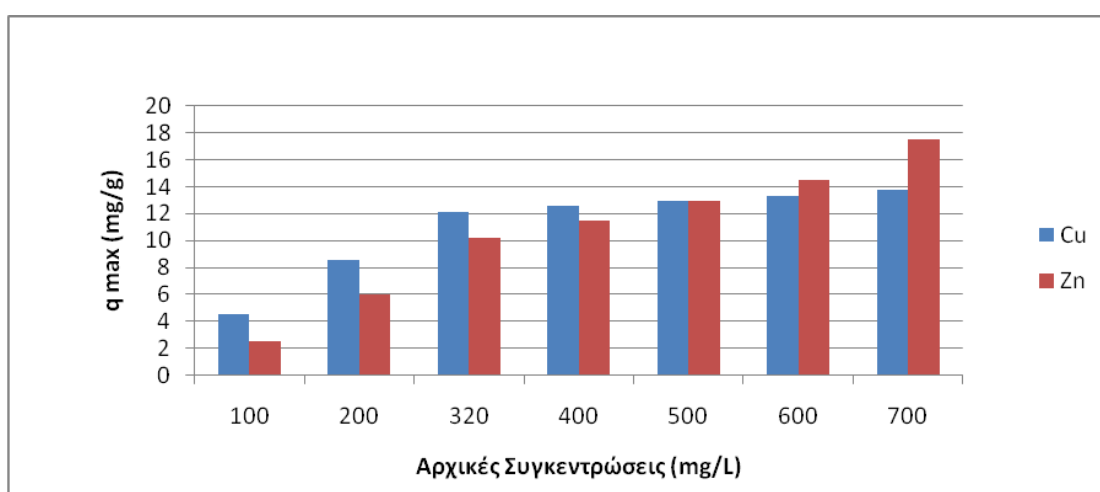


Διάγραμμα 8.56 : Συσχέτιση μέγιστου ποσοστού% απομάκρυνσης χαλκού για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

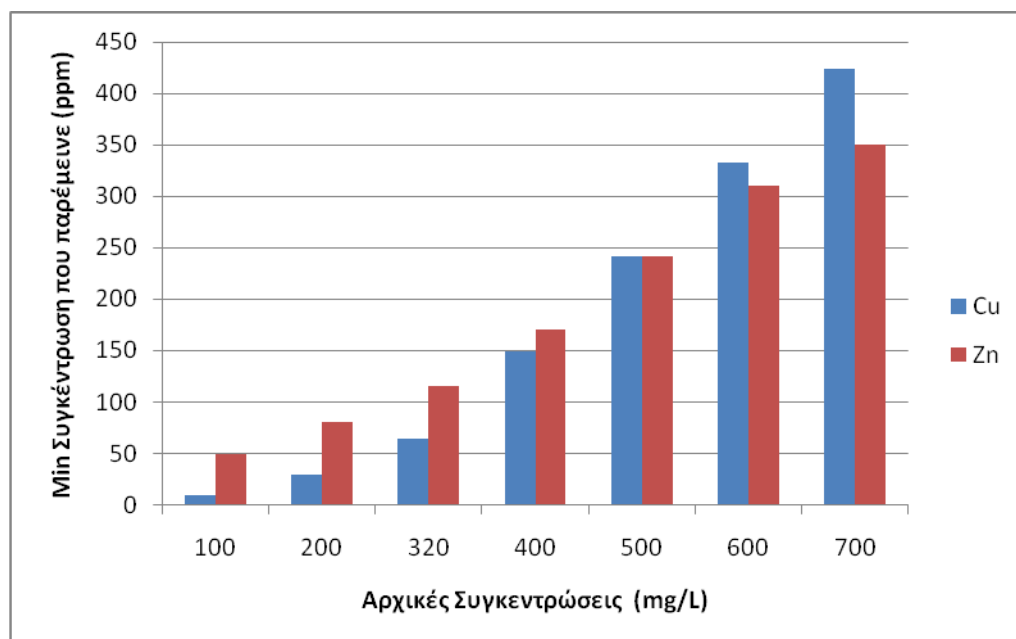
Τέλος παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα μεταξύ χαλκού και ψευδαργύρου για καθεμία αρχική τους συγκέντρωση στο διάλυμα (διαγράμματα 8.57. με 8.59.). Σημειώνεται πως η συγκέντρωση 320mg/l η οποία έχει επιλεγεί σαν συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στα διαλύματα των λυμάτων, δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα απομακρύνσεων για κάθε μέταλλο. Επίσης η τιμή της είναι αρκετά υψηλή διότι επιτυγχάνεται έτσι αφενός καλύτερη προσομοίωση με τα πραγματικά υγρά βιομηχανικά απόβλητα και αφετέρου αποτελεί σταθερό σημείο αναφοράς για σύγκριση μεταξύ των τεχνολογιών αντιρρύπανσης που ερευνώνται στην παρούσα εργασία.



Διάγραμμα 8.57 : Σύγκριση μέγιστου ποσοστού% απομάκρυνσης χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 8.58 : Σύγκριση μέγιστης ικανότητας προσρόφησης χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 8.59 : Σύγκριση ελάχιστης συγκέντρωσης χαλκού και ψευδαργύρου που παραμένει στο διάλυμα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

8. 3. 5 Επίδραση της θερμοκρασίας

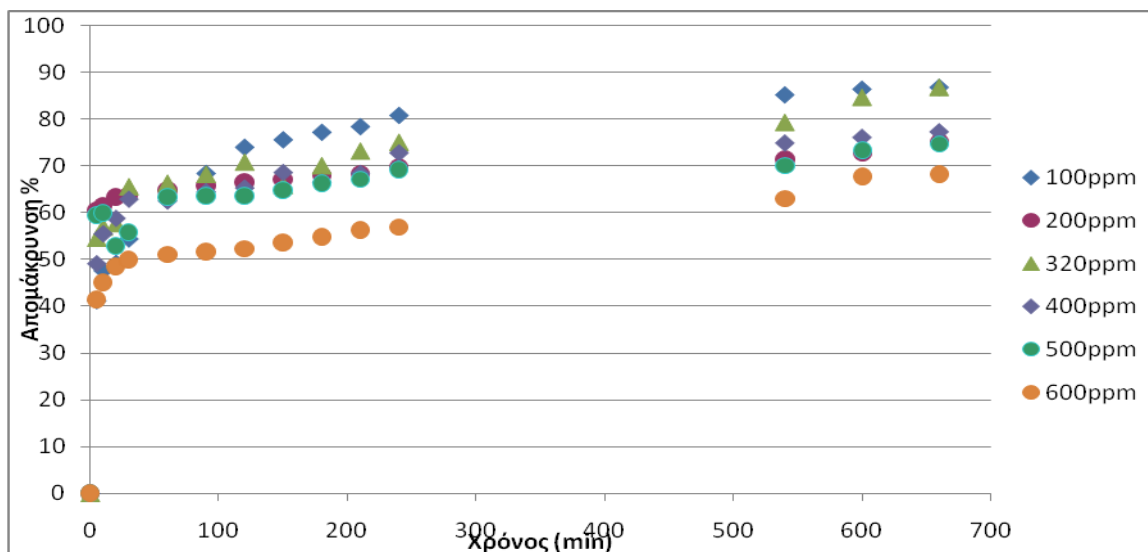
Στο τελευταίο πείραμα αυτού του κύκλου, μελετήθηκε ο τρόπος που επηρεάζει η θερμοκρασία την απορρόφηση των ιόντων του χαλκού και ψευδαργύρου με τη χρήση “κόμποστ” ως μέσω προσρόφησης τους. Η θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε το εν λόγω πείραμα ρυθμίστηκε στους 60 °C.

Γενικά, η απομάκρυνση των μετάλλων ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, επειδή οι υψηλότερες θερμοκρασίες ενεργοποιούν τα ιόντα οδηγώντας τα σε μεγαλύτερες προσροφήσεις στις διαθέσιμες θέσεις των ορυκτών. Επίσης, αυξάνεται η κινητικότητα των κατιόντων με αύξηση της θερμοκρασίας. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως οι ειδικές και ηλεκτροστατικές δυνάμεις γίνονται ασθενέστερες και τα ιόντα γίνονται μικρότερα, επειδή η διάλυση μειώνεται.

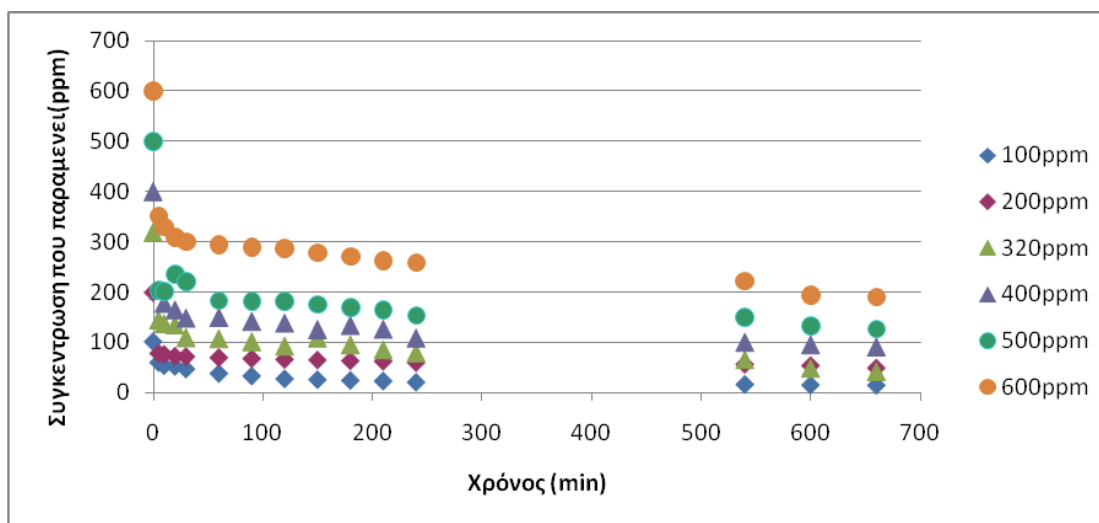
Εντούτοις εδώ δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη μεταβολή των τελικών αποτελεσμάτων για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλων με την άνοδο της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων. Χαρακτηριστικό είναι και για τα δύο μέταλλα το γεγονός, ότι με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται μια ελαφρώς πτωτική τάση στις κινητικές καμπύλες τους αφού έχει επιτευχθεί ισορροπία στο σύστημα.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν την μεταβολή της

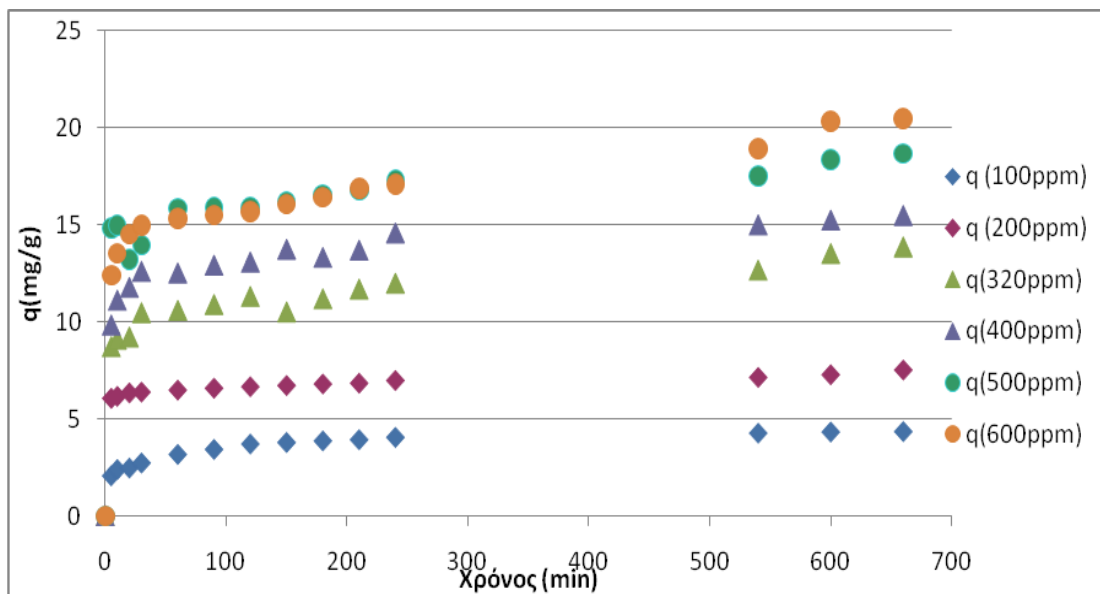
συγκέντρωσης ψευδαργύρου που απομακρύνεται, που παραμένει στο διάλυμα και της προσροφητικής ικανότητας του “κόμποστ” σε κάθε περίπτωση συγκέντρωσής του στο διάλυμα-λύμα (διαγράμματα 8.60. με 8.64.).



Διάγραμμα 8.60: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου με το χρόνο, για $T=60^{\circ}\text{C}$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.



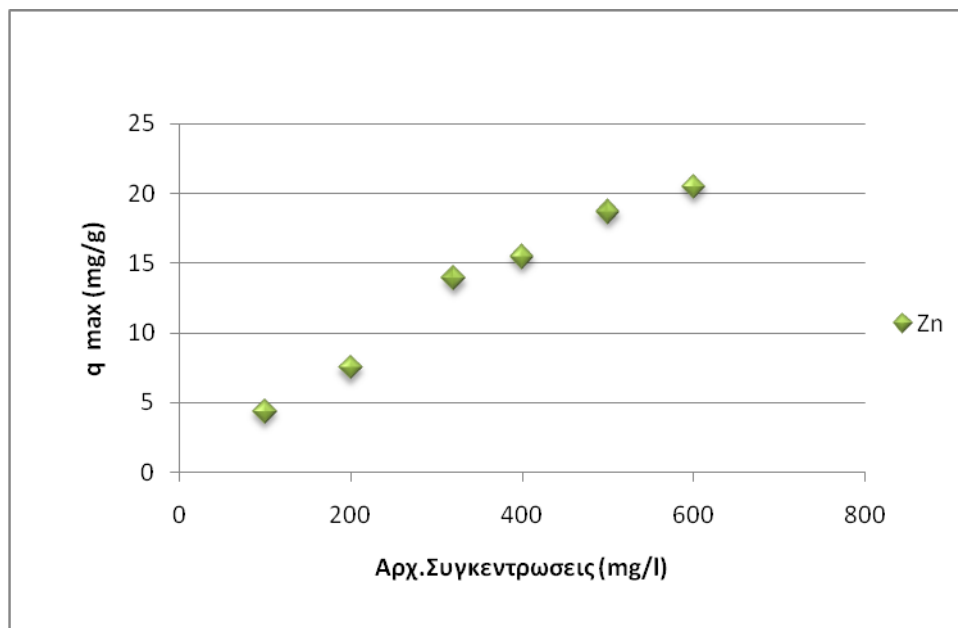
Διάγραμμα 8.61 : Ποσότητα (mg/l) ψευδαργύρου που παραμένει με το χρόνο, για $T=60^{\circ}\text{C}$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.



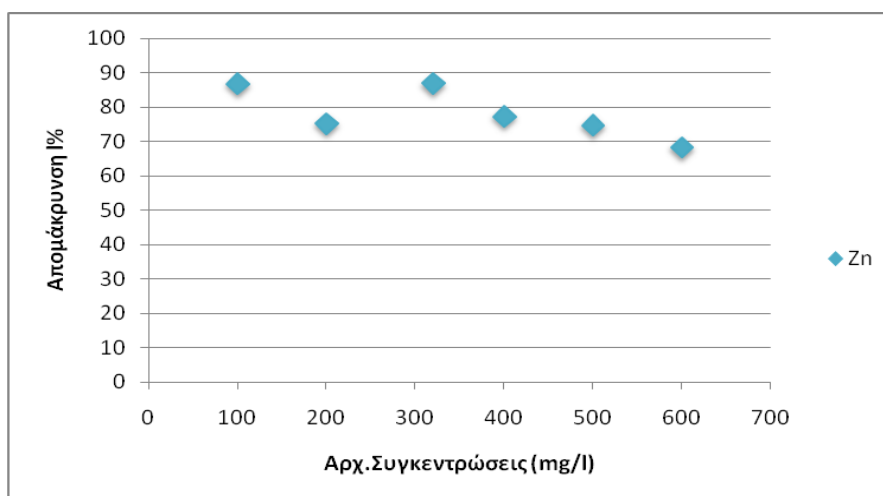
Διάγραμμα 8.62: Συσχέτιση του ποσού σε mg μετάλλου Zn που απορροφάται ανά γραμμάριο “κόμποστ”, σε θερμοκρασία $T=60^{\circ}\text{C}$ με το χρόνο, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις “κόμποστ”. (q mg/g).

Πίνακας 8.18: Αποτελέσματα για μέγιστες-ελάχιστες τιμές του ψευδαργύρου για κάθε συγκέντρωση μετάλλου σε $T=60^{\circ}\text{C}$.

Zn (mg/l)	q_{\max} (mg/g)	%max Απομάκρυνση	Min.Συγκ.Παραμ.(mg/g)
100	4,34	86,80	13,20
200	7,52	75,2	49,6
320	13,9	86,875	42
400	15,46	77,3	90,8
500	18,68	74,72	126,4
600	20,48	68,27	190,4

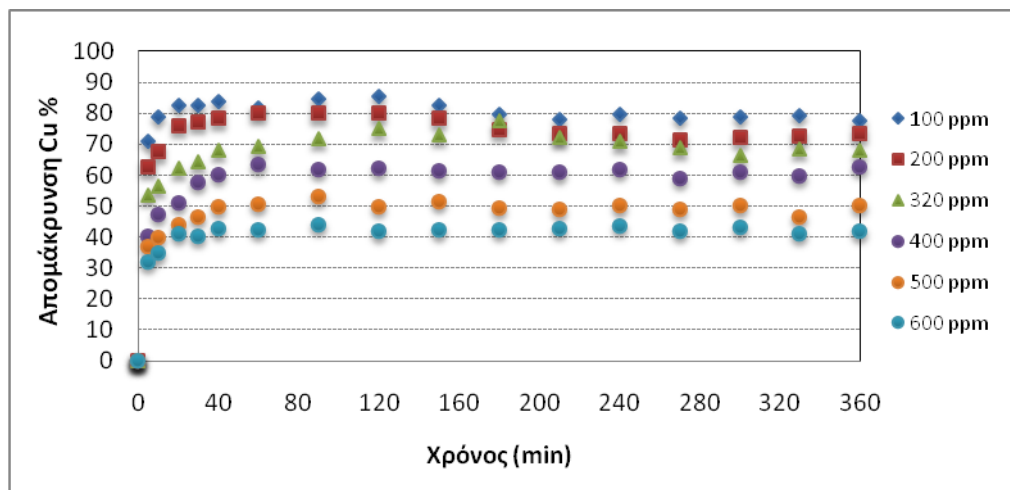


Διάγραμμα 8.63: Μέγιστη προσροφητική ικανότητα “κόμποστ” για T=60°C για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου.

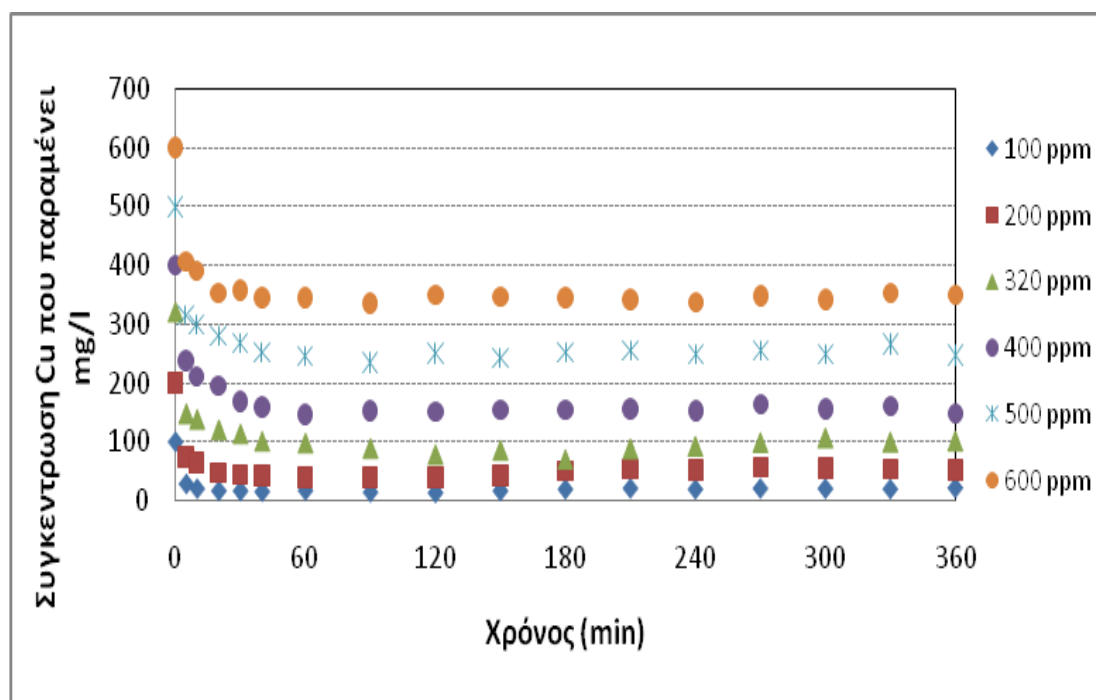


Διάγραμμα 8.64: Μέγιστη %απομάκρυνση ψευδαργύρου με “κόμποστ” για T=60°C για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

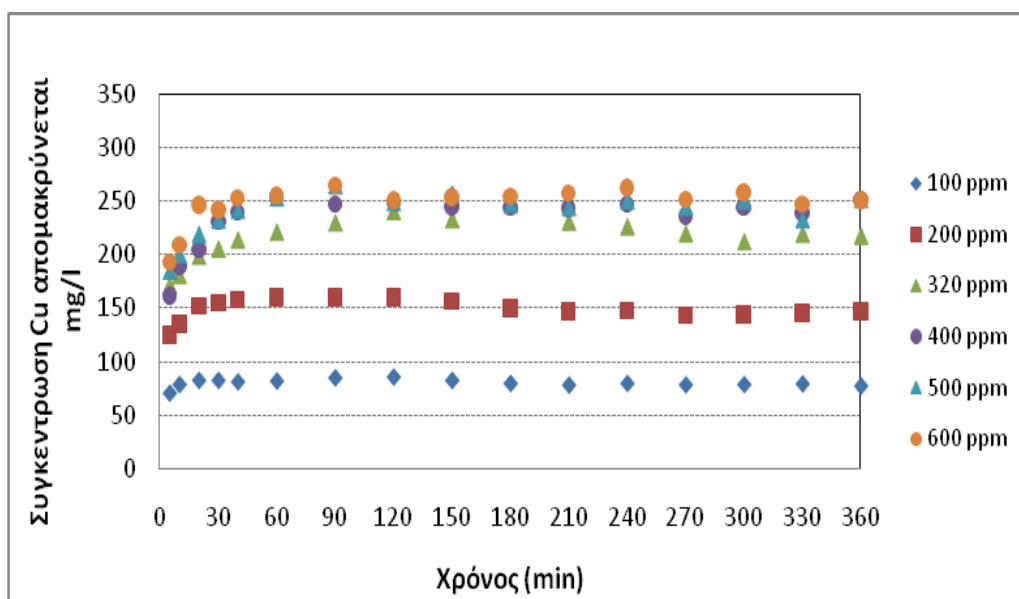
Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα κινητικών του χαλκού, για τη συμπεριφορά του στη μεταβολή της θερμοκρασίας (διαγράμματα 8.65 ως 8.70.)



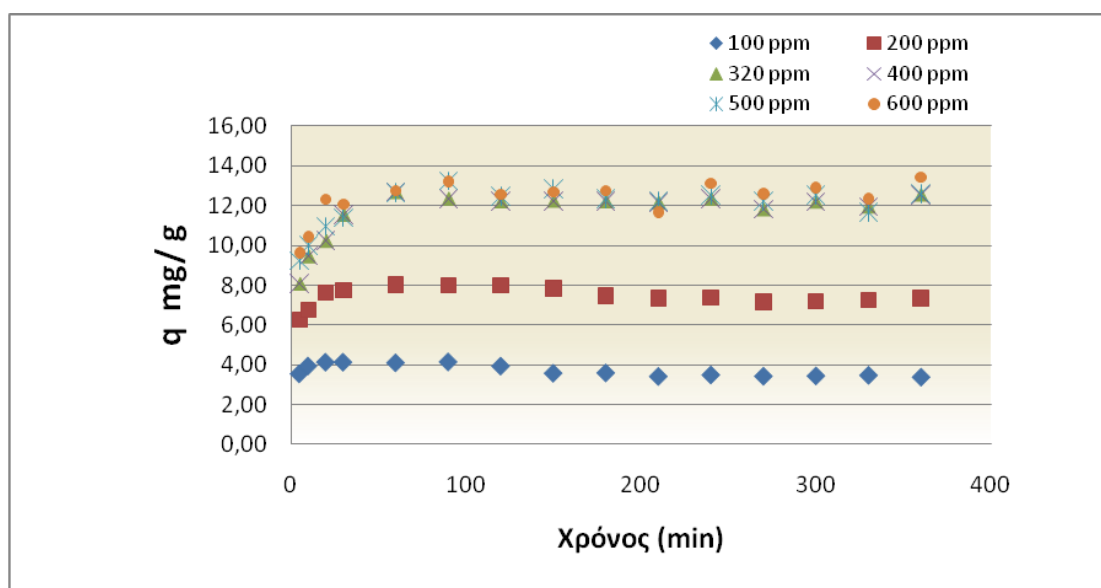
Διάγραμμα 8.65 : % Ποσοστό Cu που απομακρύνεται με το χρόνο, για T=60°C για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου..



Διάγραμμα 8.66: Ποσό (mg/l) Cu που παραμένει με το χρόνο, για T=60°C για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου..



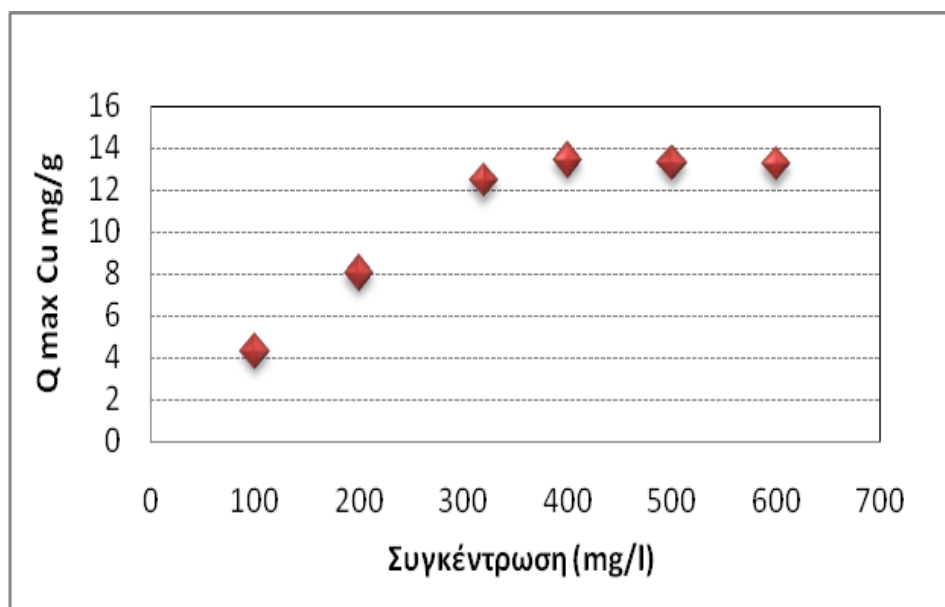
Διάγραμμα 8.67: Συγκέντρωση (mg/l) χαλκού που απομακρύνεται με το χρόνο, για T=60°C για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου.



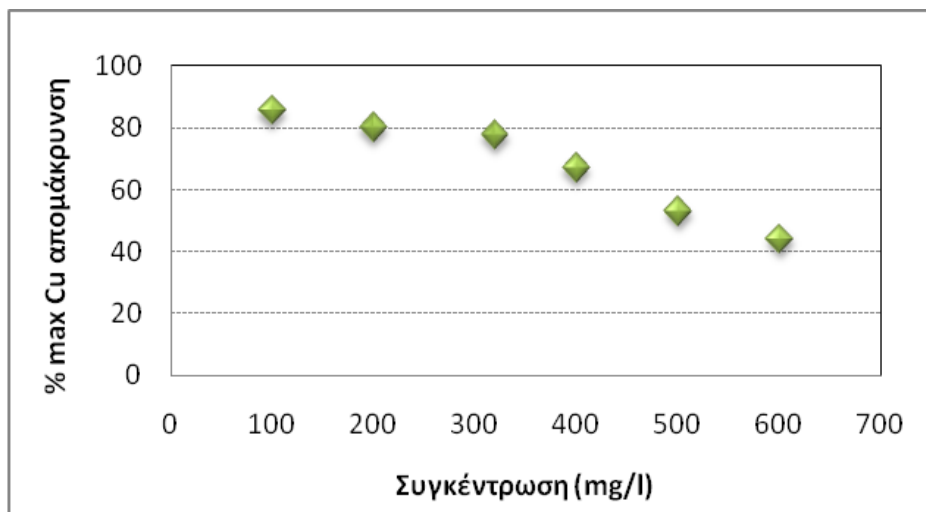
Διάγραμμα 8.68: Συσχέτιση του ποσού σε mg μετάλλου χαλκού που απορροφάται ανά γραμμάριο “κόμποστ”, σε θερμοκρασία T=60°C με το χρόνο, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις “κόμποστ”.

Πίνακας 8.19: Αποτελέσματα για μέγιστες-ελάχιστες τιμές του χαλκού για κάθε συγκέντρωση μετάλλου σε T=60°C.

Cu (mg/l)	max% Απομάκρυνση	q _{max} (mg/g)	minΣυγκ.Παραμένει (mg/l)
100	82,80	4,14	17,20
200	80,20	8,02	39,60
320	75,22	12,04	79,30
400	77,08	15,42	91,70
500	53,02	13,26	234,90
600	44,83	13,45	331,00

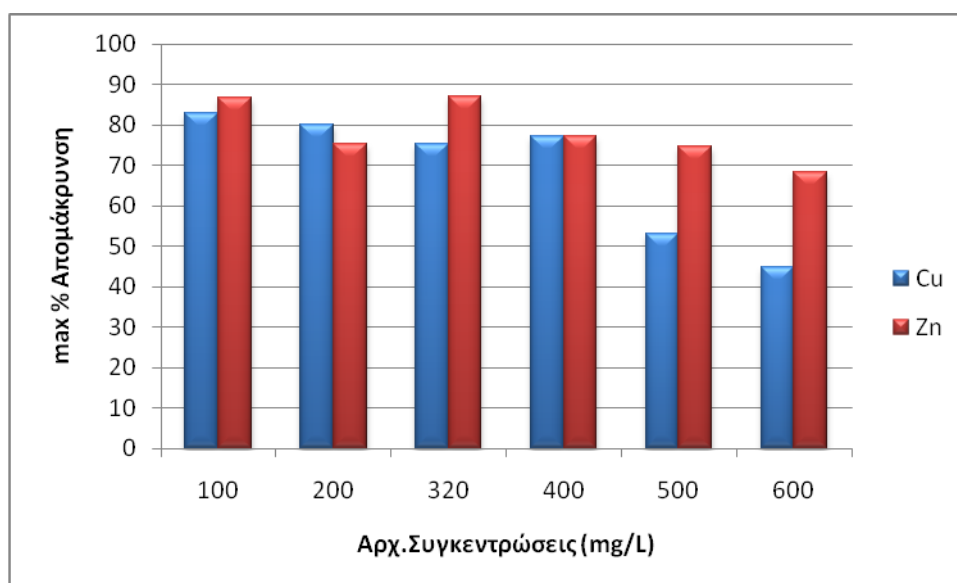


Διάγραμμα 8.69 : Μέγιστες τιμές της προσροφητικής ικανότητας του “κόμποστ” στη θερμοκρασία T=60°C για κάθε συγκέντρωση.

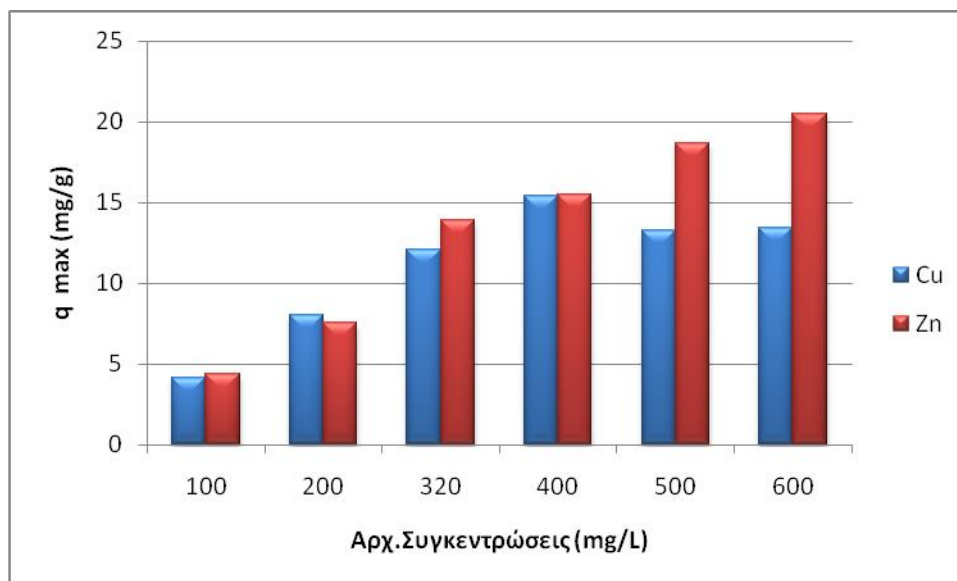


Διάγραμμα 8.70: Μείγιστες τιμές για την %απομάκρυνση χαλκού με “κόμποστ” στη θερμοκρασία T=60°C για κάθε συγκέντρωση.

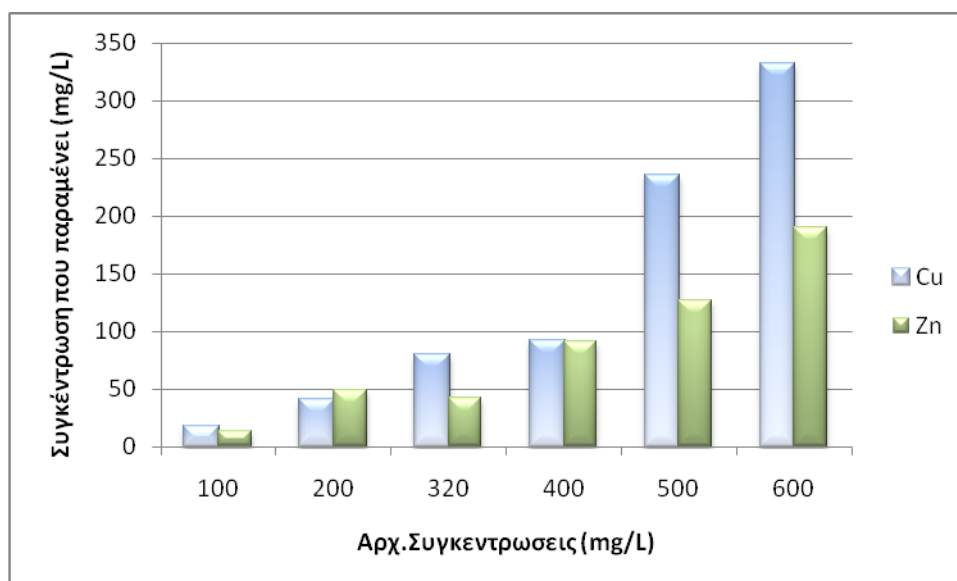
Στο σημείο αυτό γίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στα αποτελέσματα των δύο μετάλλων σε ότι αφορά στην μέγιστη % απομάκρυνσή τους από τα διαλύματά τους, την μέγιστη προσροφητική ικανότητα του “κόμποστ” σε καθένα από αυτά και την ελάχιστη ποσότητα μετάλλου που παραμένει στο διάλυμα και η οποία παρά τις καλές απομακρύνσεις που δίνει έστω ο χαλκός δεν πλησιάζει καν τα όρια της US EPA.



Διάγραμμα 8.71: Σύγκριση της % απομάκρυνσης των Cu και Zn στη θερμοκρασία T=60°C για κάθε συγκέντρωση.



Διάγραμμα 8.72: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του “κόμποστ” στη θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ για κάθε συγκέντρωση των Cu και Zn.



Διάγραμμα 8.73: Σύγκριση της συγκέντρωσης των Cu και Zn που παραμένει στο διάλυμα στη θερμοκρασία $T=60^{\circ}C$ για κάθε συγκέντρωση.

8.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΛΙΝΩΝ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΡΟΗΣ

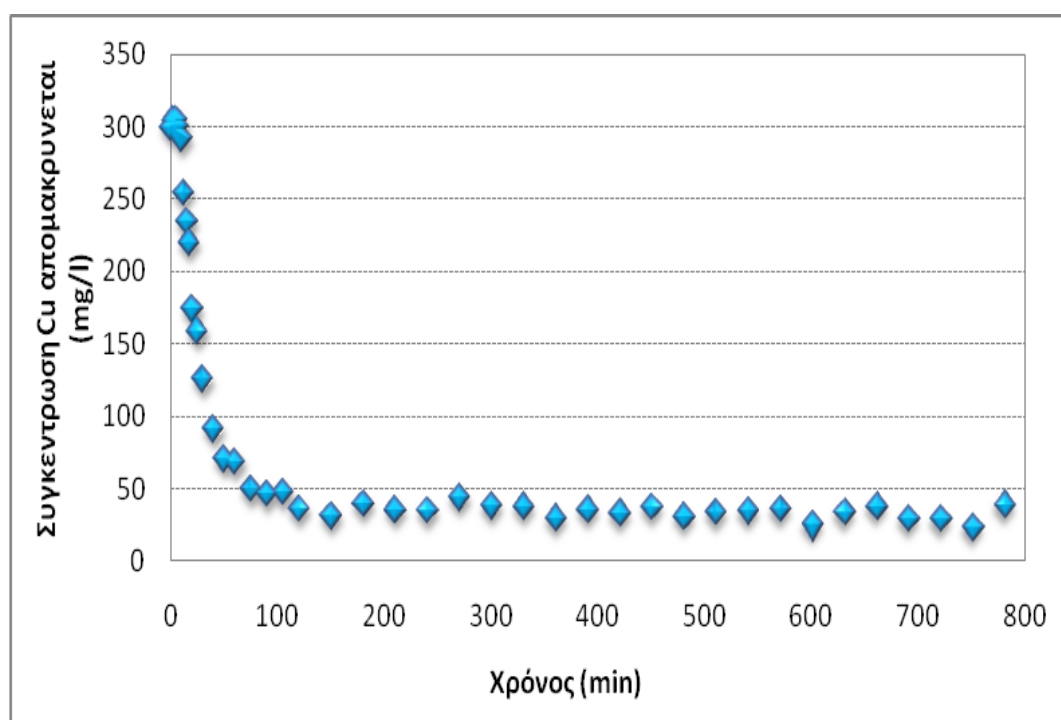
Για τη διεργασία της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε στήλη από Plexiglas μήκους 70 cm και εσωτερικής διαμέτρου 2 cm **Νοστήλης = 219.8 ml, 14.7 BV/h (53.9 ml/min)**, όπου BV είναι ο όγκος του υγρού, ίσος με τον όγκο της άδειας στήλης.

Η είσοδος του διαλύματος στη στήλη έγινε με σταθερή ροή (Q) και συγκέντρωση ($C=320$ ppm) χρησιμοποιώντας περισταλτική αντλία με ροή μιας φοράς προκειμένου να εξασφαλιστεί η ύγρανση όλων των μορίων του πληρωτικού υλικού.

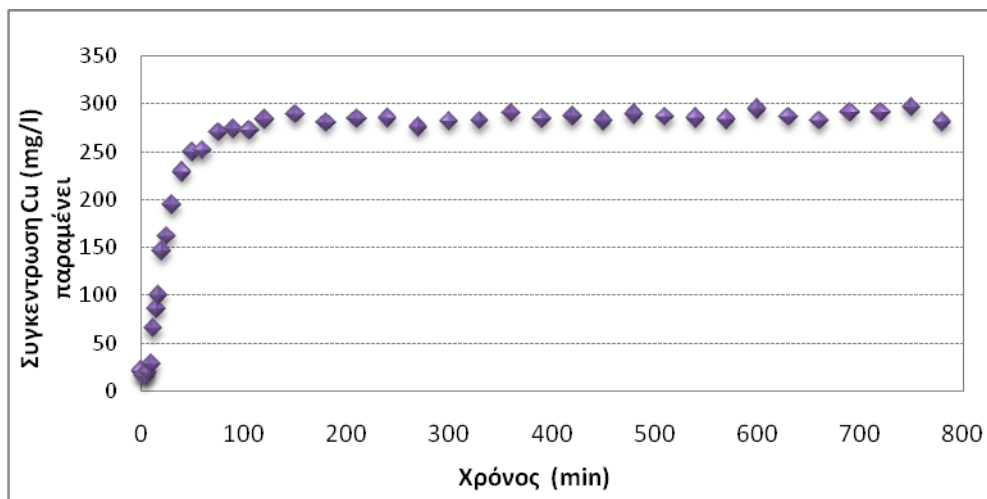
Η στήλη πληρώθηκε με “κόμποστ” το οποίο ήταν ήδη εμπλουτισμένο με πριονίδι για να αυξηθεί το πορώδες του, κοκκομετρίας 1,0 - 1,4 mm και η παροχή ρυθμίστηκε από τις στροφές της περισταλτικής αντλίας στα 53,9 ml/min.

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν ύστερα από μέτρηση των δειγμάτων που λήφθηκαν από την εκροή της στήλης, παρατίθενται στα επόμενα διαγράμματα.

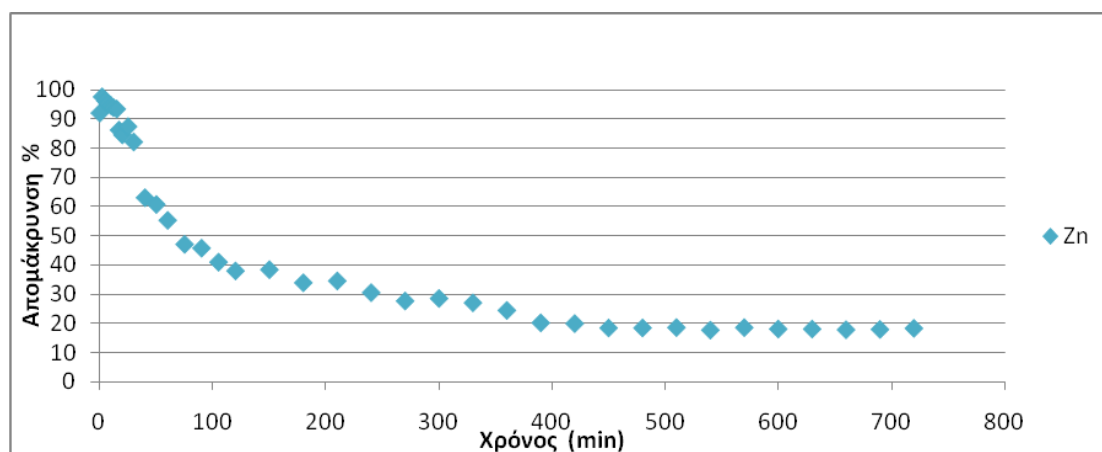
Παρατηρείται γενικά μια σταθεροποίηση στην ποσότητα μετάλλου που απομακρύνεται μέσω της στήλης, έπειτα από σχεδόν 50 λεπτά λειτουργίας της διάταξης, οπότε και επιτυγχάνεται μια κατάσταση ισορροπίας-κορεσμού του συστήματος για το χαλκό ενώ για τον ψευδάργυρο έπειτα από περίπου 200 λεπτά. Αυτό συμβαίνει διότι στον ψευδάργυρο το “κόμποστ” έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.



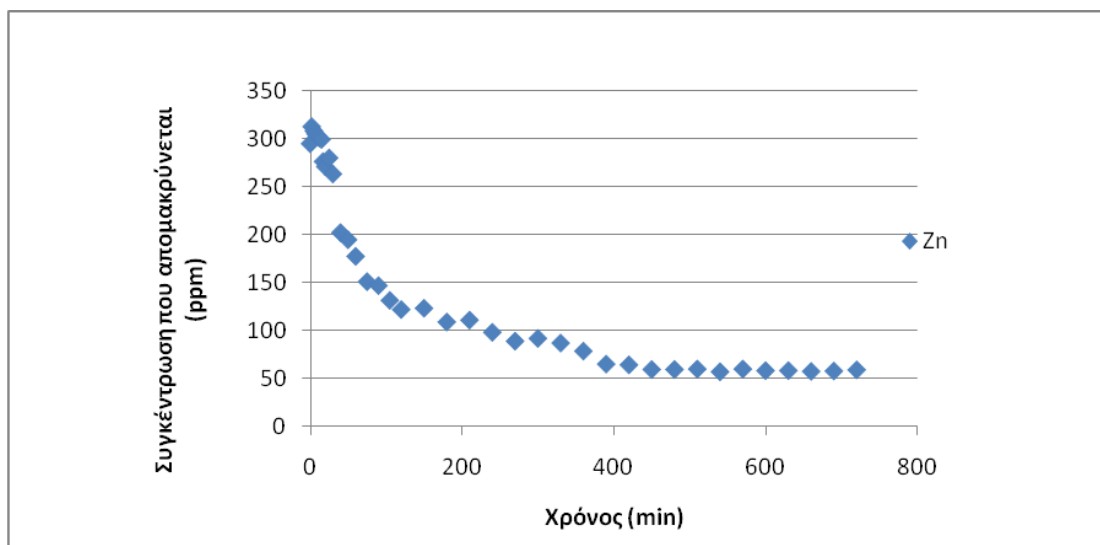
Διάγραμμα 8.74: Συσχέτιση της συγκέντρωσης (mg/l) του χαλκού που απομακρύνεται από τη στήλη με το χρόνο.



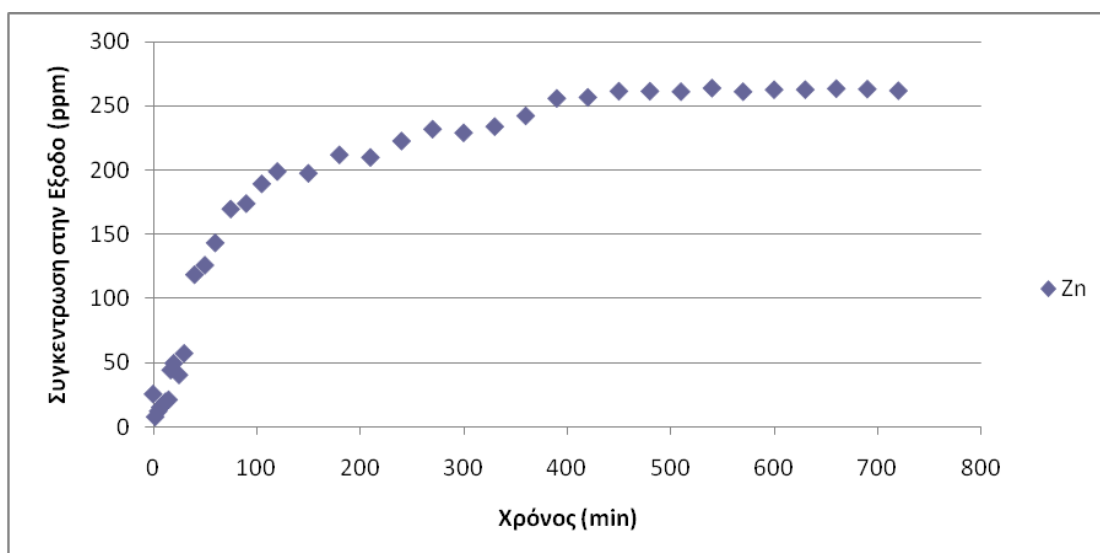
Διάγραμμα 8.75: Συσχέτιση της συγκέντρωσης (mg/l) του χαλκού που παραμένει στη στήλη με το χρόνο.



Διάγραμμα 8.76: Συσχέτιση % απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από τη στήλη με το χρόνο.



Διάγραμμα 8.77 : Συσχέτιση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (mg/l) που απομακρύνεται από τη στήλη με το χρόνο

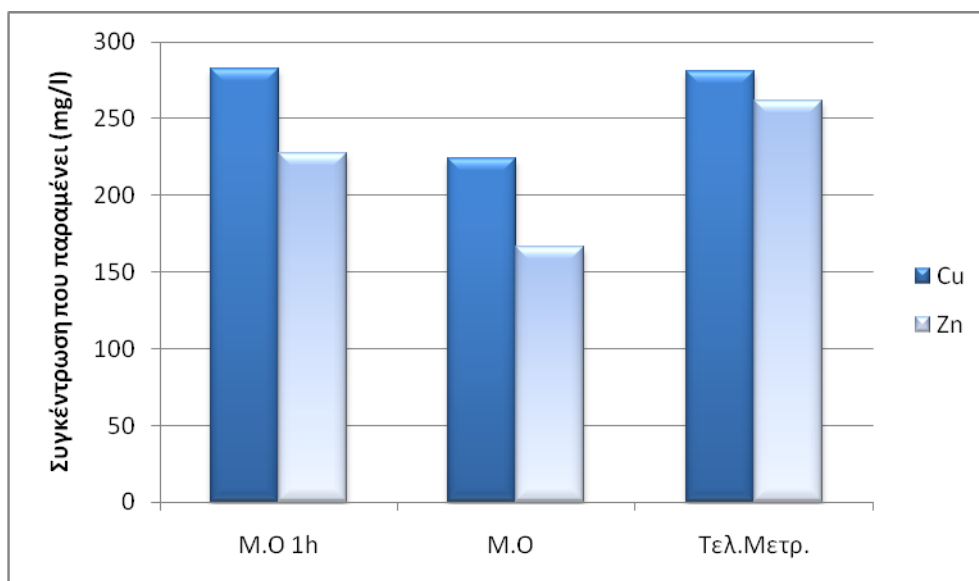


Διάγραμμα 8.78: Συσχέτιση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (mg/l) που παραμένει από τη στήλη με το χρόνο.

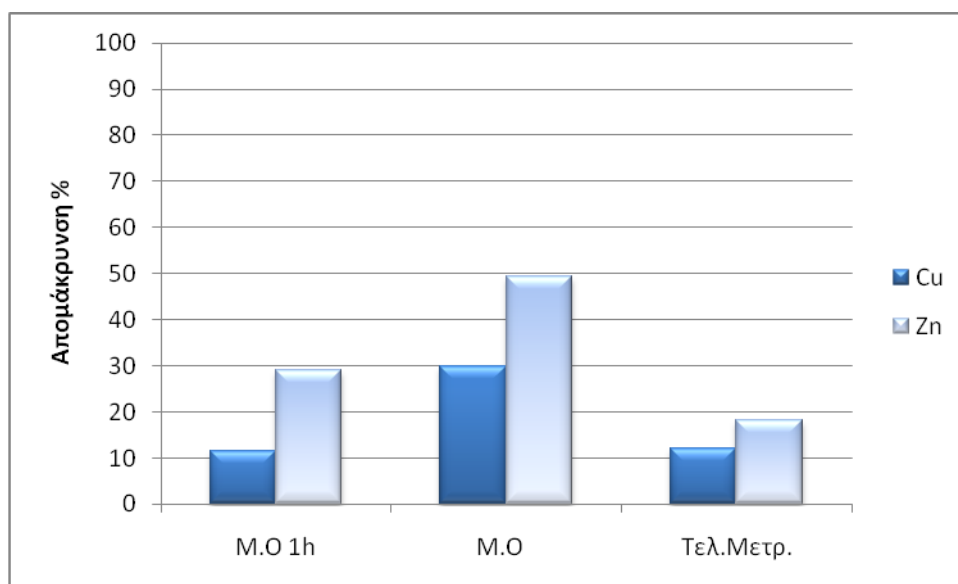
Πίνακας 8.20: Αποτελέσματα για τιμές μέσων όρων της % απομάκρυνσης και της συγκέντρωσης που παραμένει, για χαλκό και ψευδάργυρο, από τη 1 ώρα και μετά, και σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, όπως και η τελευταία μέτρησή τους.

Μέταλλο/χρόνος	Συγκέντρωση Παραμένει (mg/l)	% απομάκρυνση
Zn M.O. 1h	227,23	28,99

Zn M.O.	166,65	49,26
Zn Τελ.Μετρ.	261,6	18,25
Cu M.O. 1h	282,9	11,59
Cu M.O.	224,24	29,92
Cu Τελ.Μετρ.	281,1	12,16



Διάγραμμα 8.79: Σύγκριση M.O. συγκέντρωσης Cu και Zn που παραμένει στη στήλη από τη 1 ώρα και μετά, και σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, όπως και η τελευταία μέτρησή τους.



Διάγραμμα 8.80 : Σύγκριση % απομάκρυνσης Cu και Zn από τη 1 ώρα και μετά, και σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, όπως και η τελευταία μέτρησή τους.

8.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών υπερδιήθησης με προσροφητικό μέσο “κόμποστ” για πρωτοβάθμιο λύμα, βιομάζα και υδατικό διάλυμα.

Ειδικότερα, εξετάζεται η επίδραση των ακόλουθων παραμέτρων στην απομάκρυνση των ιόντων Cu(II), Zn(II) από τα υγρά απόβλητα:

- (1) χημικής κατακρήμνισης/ συμπλοκοποίησης (pH λύματος = 6),
- (2) σύστασης/αρχικών χαρακτηριστικών του λύματος,
- (3) προσρόφησης των μετάλλων στο “κόμποστ”

Στόχος της παρούσης ενότητας είναι να ερευνηθεί η χρήση των διεργασιών υπερδιήθησης (**Ultra Filtration**), σε συνδυασμό με “κόμποστ” ως μέσου προσρόφησης για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με στόχο τη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα. Τα εξεταζόμενα δείγματα περιείχαν αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων 320g/l. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι άλλωστε, να μειωθούν οι συγκεντρώσεις αυτές σε χαμηλά επίπεδα

ούτως ώστε είτε να λάβει χώρα στη συνέχεια η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων χωρίς προβλήματα αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας της ενεργού ιλύος λόγω της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων είτε να πραγματοποιηθεί απόρριψη των κατάλληλα επεξεργασμένων αποβλήτων στα αποχετευτικά συστήματα, κατόπιν ικανοποίησης των συνιστώμενων ορίων διάθεσης.

Μια πλήρης περιγραφή και αξιολόγηση των υφιστάμενων οδηγιών και κανονισμών επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, σε παγκόσμιο επίπεδο, έγινε πρόσφατα από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (US EPA). Η EPA θέσπισε προτεινόμενα κριτήρια για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για άρδευση. Αυτά τα κριτήρια αναφέρονται στη συγκέντρωση χημικών ουσιών στο ανακτημένο νερό με έμφαση στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων.

Στον Πίνακα 8.21. παρουσιάζονται τα προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για την απόρριψη των υγρών αποβλήτων σε σύστημα υπονόμων και για επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς άρδευσης ύστερα από επεξεργασία σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (US EPA, 2005).

Πίνακας 8.21: Όρια US EPA για επαναχρησιμοποίηση Cu και Zn για άρδευση ή για απόρριψη αποβλήτων σε υπονόμους.

Μέταλλο		Συγκέντρωση (mg/l)	
		Μακροχρόνια χρήση (1)	Βραχυχρόνια χρήση (2)
EPA Όρια σε υπονόμους	Χαλκός	2.07	3.38
	Ψευδάργυρος	1.48	2.61
EPA Όρια για άρδευση	Χαλκός	0.20	5.00
	Ψευδάργυρος	2.00	10.00

(1) Μέγιστο για κάθε μία μέρα, (2) Ο μηνιαίος μέσος όρος δεν θα υπερβεί.

Τα λύματα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης αλλά και από τη δεξαμενή αερισμού της μονάδας βιολογικού καθαρισμού, εμπλουτισμένα με σταθερές αρχικές συγκεντρώσεις (320 mg/l) με καθένα από τα μέταλλα: Zn(II) και Cu(II). Η απομάκρυνση των μετάλλων που παρατηρήθηκε οφείλεται:

- στη χημική κατακρήμνιση και συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων,
- στην προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στο “κόμποστ”,
- στον αποκλεισμό λόγω μεγέθους των μετάλλων που δεν ήταν σε διαλυτή μορφή/σύμπλοκα από τις μεμβράνες υπερδιήθησης UF.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι μεμβράνες UF ήταν το “εμπόδιο”, το οποίο κράτησε τα ιόντα μετάλλων που προσροφήθηκαν στις κolloειδείς ουσίες που περιέχονταν στο λύμα, τα ιόντα μετάλλων που βρίσκονται στα σύμπλοκα και τα κατακρημνισμένα μέταλλα που είναι ακόμα σε αιώρηση.

Πίνακας 8.22: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης (UF-MBR).

Εξεταζόμενη παράμετρος	Αντιδραστήρες Μεμβρανών Υπερδιήθησης (MBR-UF)
Αρχική συγκέντρωση Cu(II) και Zn(II) [mg/L]	50, 100, 200, 320, 400, 500
Υπόστρωμα	Υδατικά διαλ/τα μετάλλων, διαλ/τα μετάλλων με βιομάζα, διαλ/τα μετάλλων με πρωτοβάθμιο λύμα
Προσροφητικό υλικό	“κόμποστ” με πριονίδι
Δόση Προσροφητικό υλικό [g/L]	10
Κοκκομετρία ορυκτού [mm]	1,0 - 1,4
pH	4, 6, 8, 9
Θερμοκρασία [°C]	22 - 23
Ταχύτητα ανάδευσης [rpm]	0, 800

8. 5. 1 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης

Στο πείραμα αυτό εξετάζεται η απόδοση του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης στην απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από τα υδατικά τους διαλύματα. Η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων που είχε προεπιλεγεί για να μπορούμε να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα, είναι και εδώ τα 320 mg/l . Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 4 και προστέθηκε “κόμποστ” με πριονίδι, σε αναλογία 10g/l, δηλαδή 35 g συνολικά και το διάλυμα το οποίο παρασκευάστηκε συνολικού όγκου 3,5 l αναδεύτηκε για 2 ώρες στις 800rpm και έπειτα τοποθετήθηκε στον κυλινδρικό αντιδραστήρα όπου προσαρτήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης ZW-1.

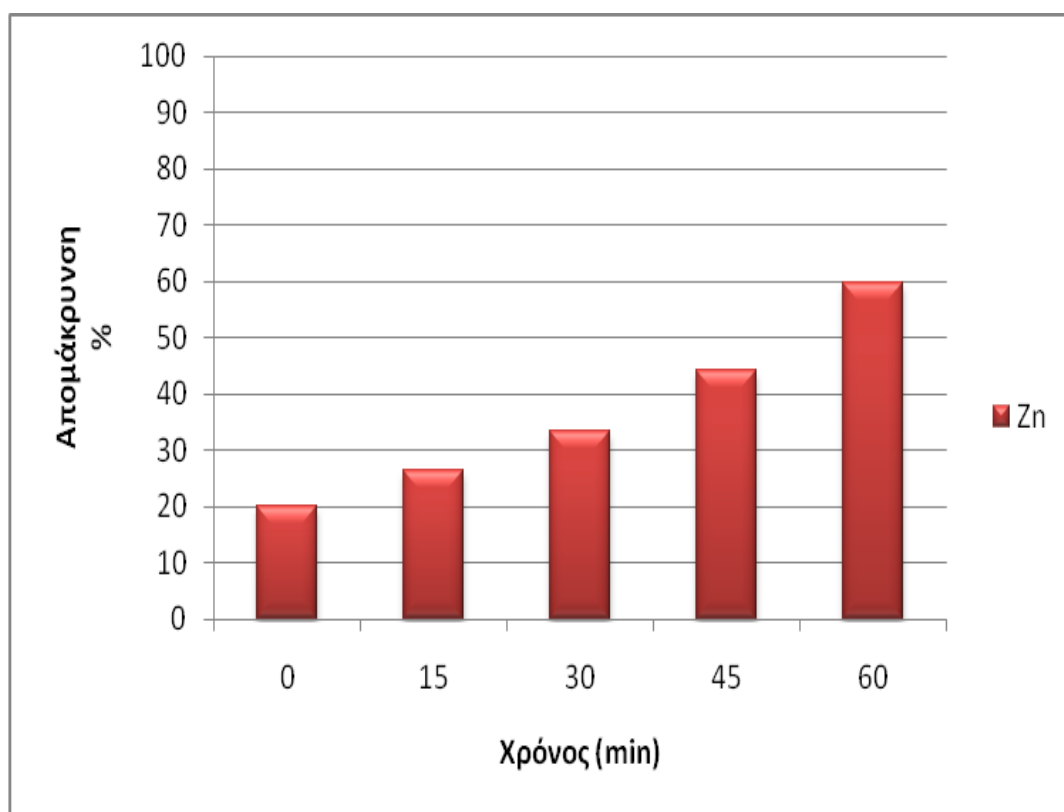
Τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της διήθησης αραιώθηκαν και μετρήθηκαν από μηχανήμα ατομικής απορρόφησης έδωσαν μια σαφή εικόνα της χρήσης της τεχνολογίας μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) μιας και πέτυχαν απομακρύνσεις για τον ψευδάργυρο της τάξης του 60% και για το χαλκό της τάξης του 57%. Τα αποτελέσματα αυτά αποτέλεσαν σημείο αναφοράς στην παραπέρα εξέταση της απόδοσης του συστήματος MBR-UF κατά την απομάκρυνση των υπό εξέταση μετάλλων από πρωτοβάθμιο λύμα (υπερχείλιση της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης) και ενεργό ιλύ (της δεξαμενής αερισμού). Η % συνολική απομάκρυνση στα υδατικά διαλύματα των μετάλλων, είναι το αποτέλεσμα της χημικής κατακρήμνισης λόγω pH, της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στο “κόμποστ” και της αναχαιτιστικής δράσης της μεμβράνης υπερδιήθησης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα της % απομάκρυνσης, της προσροφητικής ικανότητας του “κόμποστ” στο υδατικό διάλυμα του κάθε μέταλλου και της συγκέντρωσης που παραμένει μετά την εφαρμογή της τεχνολογίας MBR-UF η οποία και ελέγχεται στο βαθμό που προσεγγίζει τα όρια της US EPA για την επαναχρησιμοποίηση (για άρδευση) αλλά και απόρριψη (σε υπονόμους) των βαρέων μετάλλων.

Στους παρακάτω πίνακες 8.23. και 8.24. συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα της διήθησης για τον ψευδάργυρο και το χαλκό αντίστοιχα. Στον χρόνο $t=0$ αντιστοιχεί ουσιαστικά το δείγμα που λήφθηκε με το πέρας της ανάδευσης.

Πίνακας 8.23: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο.

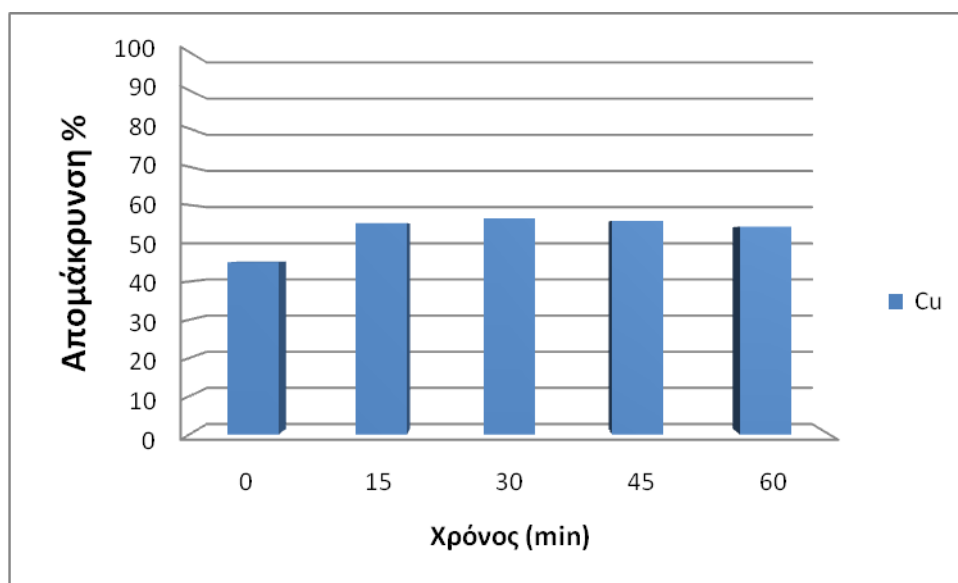
t (min)	Συγκέντρωση Παραμένει (mg/l)	% Απομάκρυνση	Συγκέντρωση Απομακρύνεται (mg/l)	q(mg/g)
0	312,4	19,9	77,6	7,76
15	287,2	26,36	102,8	10,28
30	260	33,33	130	13
45	218	44,1	172	17,2
60	156,8	59,79	233,2	23,32



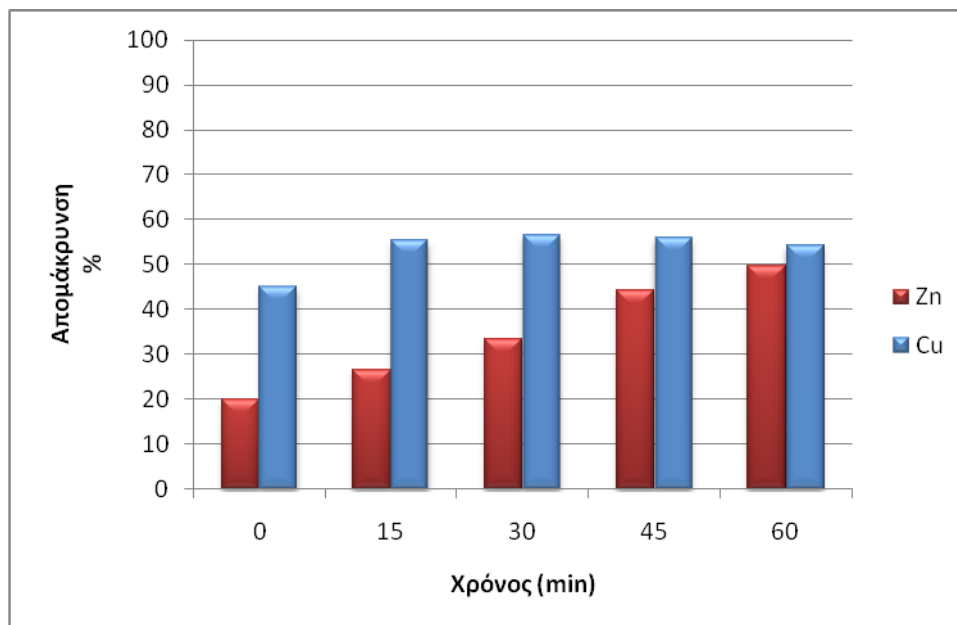
Διάγραμμα 8.81: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου από υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.

Πίνακας 8.24: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό.

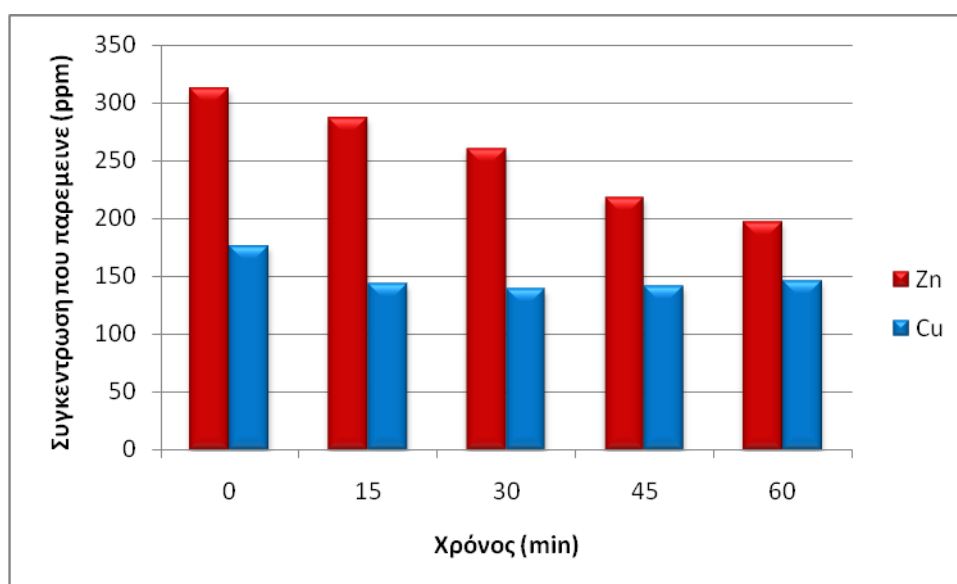
t (min)	Συγκέντρωση Παραμένει (mg/l)	% Απομάκρυνση	Συγκέντρωση Απομακρύνεται (mg/l)	q (mg/g)
0	175,9	45,03	103,57	14,41
15	143,1	55,28	127,15	19,69
30	139,1	56,53	130,02	18,09
45	141,2	55,88	128,51	16,88
60	146,1	54,34	124,99	17,39



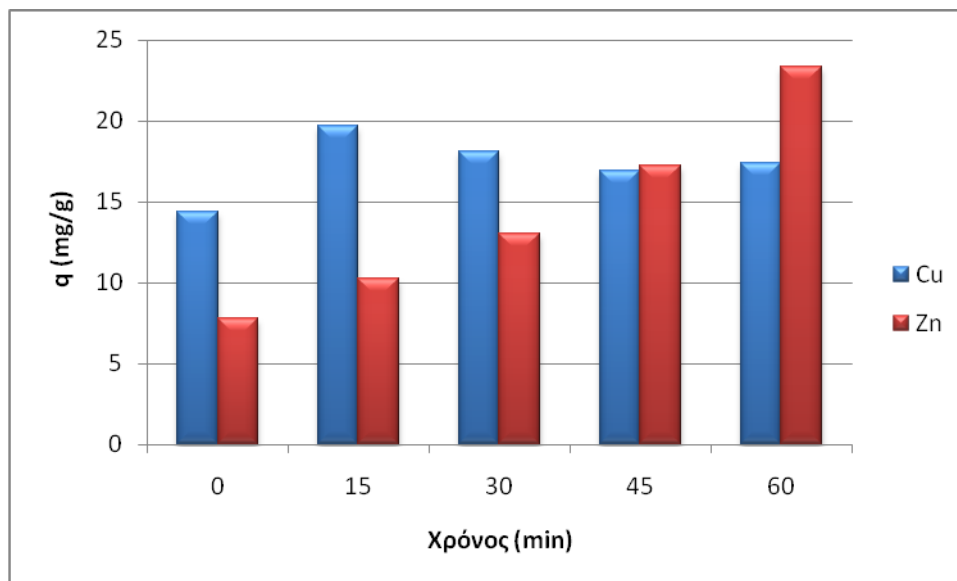
Διάγραμμα 8.82 : % Απομάκρυνση του χαλκού από υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.



Διάγραμμα 8.83: Σύγκριση % απομάκρυνσης του ψευδαργύρου και χαλκού από υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.



Διάγραμμα 8.84: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου και χαλκού που παραμένει σε υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.



Διάγραμμα 8.85: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης ψευδαργύρου και χαλκού σε υδατικό διάλυμα με το χρόνο με χρήση UF.

Παρατηρείται από τα εξαγόμενα ότι η συγκέντρωση ψευδαργύρου και χαλκού που παραμένει μετά τη διήθηση απέχουν κατά πολύ από τα όρια για επαναχρησιμοποίηση και απόρριψη της US EPA μιας και οι αντίστοιχες ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων που παραμένουν στο διήθημα είναι 156,8 mg/l και 139,1 mg/l αντίστοιχα.

8. 5. 2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης α)χωρίς “κόμποστ”, β)με “κόμποστ”

Σε αυτό το πείραμα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με 3,5 λίτρα πρωτοβάθμιου λύματος και βιομάζας, στο οποίο έχει προστεθεί διάλυμα Cu(II), Zn(II) διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/l, 100 mg/l, 200 mg/l, 320 mg/l και 400 mg/l. Οπότε και προστέθηκαν αντίστοιχα 17,5ml ,35 ml, 70 ml, 112 ml και 140 ml από τα πρωταρχικά διαλύματα των μετάλλων, συγκέντρωσης 10000ppm.

Πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του λύματος στην τιμή 6 και στη συνέχεια ακολούθησε μηχανική ανάδευση του μίγματος για 30 λεπτά σε 800rpm. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν η προσθήκη του αναδεμένου μίγματος στον κυλινδρικό αντιδραστήρα και η διήθησή του διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.

Και σε αυτή την περίπτωση, απομάκρυνση των μετάλλων που παρατηρήθηκε οφείλεται: (α) στη χημική κατακρήμνιση και συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων σε $pH = 6$, (β)στη συμπλοκοποίηση των μετάλλων με τα συστατικά του πρωτοβάθμιου λύματος, (γ)στην προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στο “κόμποστ”, (δ) στον αποκλεισμό λόγω μεγέθους των μετάλλων που δεν ήταν σε διαλυτή μορφή από τις μεμβράνες υπερδιήθησης UF.(ε) στη βιοπροσρόφηση από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στη βιομάζα.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εκροή του συστήματος συγκρίνονται με τα όρια επαναχρησιμοποίησης αποβλήτων για τη βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη άρδευση (US EPA, 2005).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ Απομάκρυνση} = [(C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}) / C_{\text{αρχ}}] \times 100$$

Όπου:

$C_{\text{αρχική}}$ = αρχική συγκέντρωση μετάλλου

$C_{\text{τελική}}$ = τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα

Η ποσότητα των μετάλλων που προσροφώνται ανά g του προστιθέμενου στο υγρό απόβλητο “κόμποστ”, q (mg/g) προσδιορίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$q = [(C_{\text{διαθ}} - C_{\text{τελ}}) / W] \times I$$

όπου:

$C_{\text{διαθεσιμη}}$ = η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων που παραμένει στο υγρό απόβλητο για τη διεργασία της προσρόφησης μετά την επίδραση της χημικής κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης με τα συστατικά του αποβλήτου

$C_{\text{τελική}}$ = η συγκέντρωση των μετάλλων που ανιχνεύεται στα διηθήματα που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της ανάδευσης

I= ο συνολικός όγκος του διαλύματος,

w= ποσότητα του ορυκτού που προστίθεται στο λύμα σε g

Παρακάτω αναπτύσσονται οι σχέσεις απόδοσης του συστήματος MBR UF στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου για κάθε μια από τις αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο λύμα (βιομάζα - πρωτοβάθμιο λύμα).

Παρατηρείται η συμπεριφορά των δύο λυμάτων να είναι εντελώς διαφορετική στην απομάκρυνση των μετάλλων. Σε ότι αφορά στο πρωτοβάθμιο λύμα, η περιεκτικότητά του σε οργανικά, κολλοειδή και διάφορες άλλες ουσίες το καθιστούν πιο ανταγωνιστικό από το υδατικό διάλυμα, στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων μιας και δρουν **συνεργατικά** οι διεργασίες της συμπλοκοποίησης-ιζηματοποίησης και της χημικής κατακρήμνισης. Οπότε αναμένεται μεγαλύτερη % συνολική απομάκρυνση σε σχέση με τις απομακρύνσεις του υδατικού διαλύματος αλλά μικρότερη προσροφητική ικανότητα του “κόμποστ” μιας και στο πρωτοβάθμιο λύμα ένα μέρος των μετάλλων δεσμεύεται από τις οργανικές ουσίες του λύματος και έτσι δεν είναι διαθέσιμη όλη η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου για τη διεργασία της προσρόφησης στο “κόμποστ”.

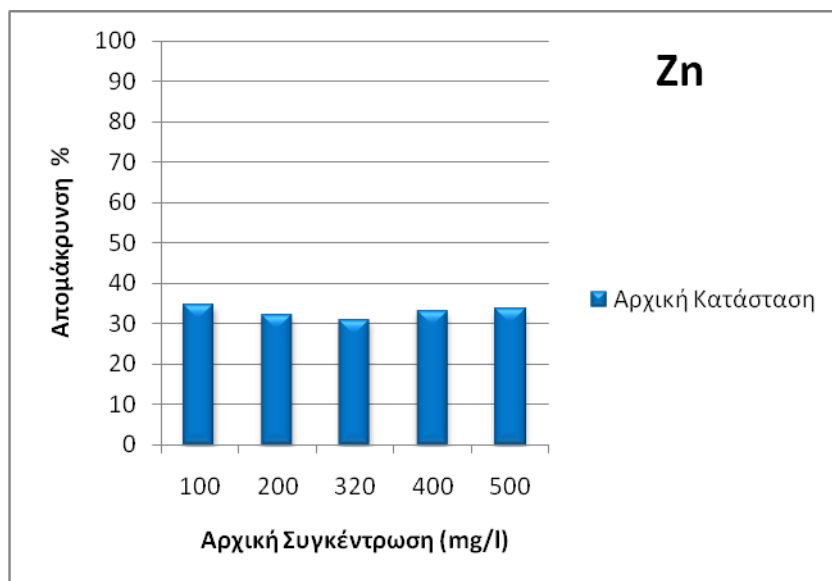
Στην συνολική απομάκρυνση για το πρωτοβάθμιο λύμα, συνεισφέρουν οι μηχανισμοί της προσρόφησης του βαρέως μετάλλου από το “κόμποστ”, η χημική κατακρήμνιση-συμπλοκοποίηση με τις ουσίες του λύματος με ταυτόχρονη δέσμευση του μετάλλου και τέλος της κατακράτησης των συμπλόκων αυτών αλλά και του “κόμποστ” από την μεμβράνη υπερδιήθησης.

Τα αποτελέσματα για τη λάσπη-ενεργό ιλύ διαφέρουν κατά πολύ μιας και στην ενεργό ιλύ υπάρχουν μικροοργανισμοί οι οποίοι κάνουν βιοπροσρόφηση των μετάλλων και δημιουργούν βιοκροκίδες οι οποίες εύκολα κατακρατούνται από τους πόρους της μεμβράνης υπερδιήθησης. Σε αυτή την περίπτωση, λειτουργεί ο μηχανισμός απορρόφησης-προσρόφησης του “κόμποστ” σε συνεργασία με την βιοπροσρόφηση της λάσπης, την χημική κατακρήμνιση λόγω $pH=6$ και την αναχαιτιστική δράση των πόρων της μεμβράνης υπερδιήθησης.

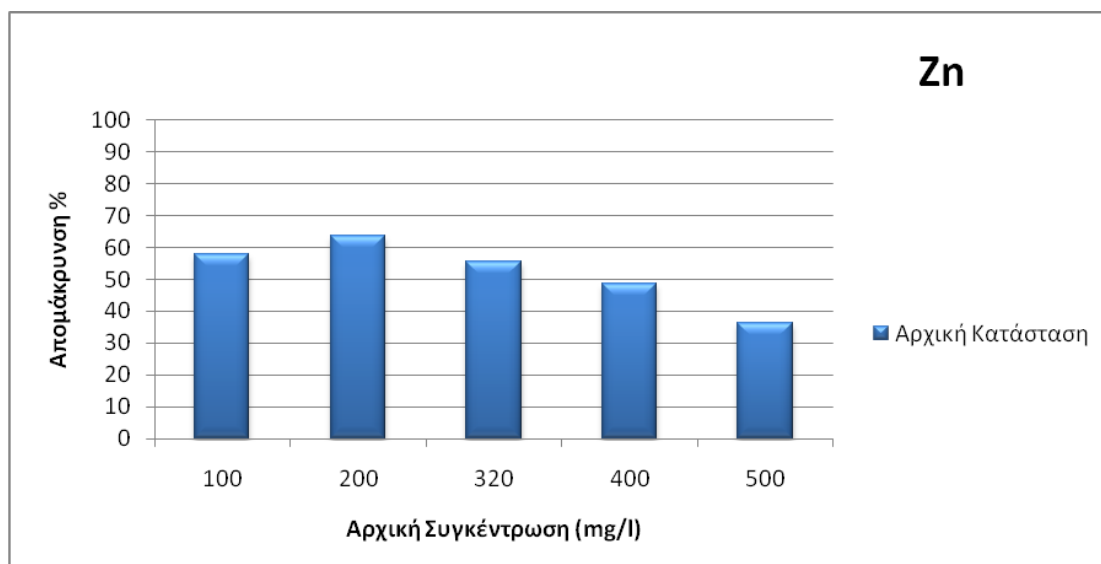
Ως εκ τούτου, στη βιομάζα συνυπάρχουν δύο προσροφητές, το “κόμποστ” και οι μικροοργανισμοί της λάσπης οι οποίοι έχουν διαφορετική συμπεριφορά στην βιοπροσρόφηση των μεταλλικών ιόντων όταν βρεθούν στο ίδιο περιβάλλον. Έτσι, η προσροφητική ικανότητα της λάσπης q (mg/g) μειώνεται όταν στο ίδιο μέσο υπάρχει “κόμποστ”. Αντίθετα, η συνολική % απομάκρυνση του συστήματος λάσπης-“κόμποστ” αυξάνεται κατά πολύ ακριβώς, λόγω της συνδρομής και των δύο προσροφητών. Βέβαια, το γεγονός ότι η προσροφητική ικανότητα του κάθε βιοπροσροφητή εξαρτάται άμεσα από τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα για αυτή τη διεργασία. Έτσι όσο μεγαλύτερη η αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου τόσο μεγαλύτερη και η ικανότητα της βιοπροσρόφησης.

Σε ότι αφορά τη δράση των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλου στο διάλυμα, θα πρέπει να τονιστεί ότι παρατηρείται ελάττωση της απομάκρυνσης του μετάλλου και για τους δύο τύπους λυμάτων με την αύξηση της συγκέντρωσης.

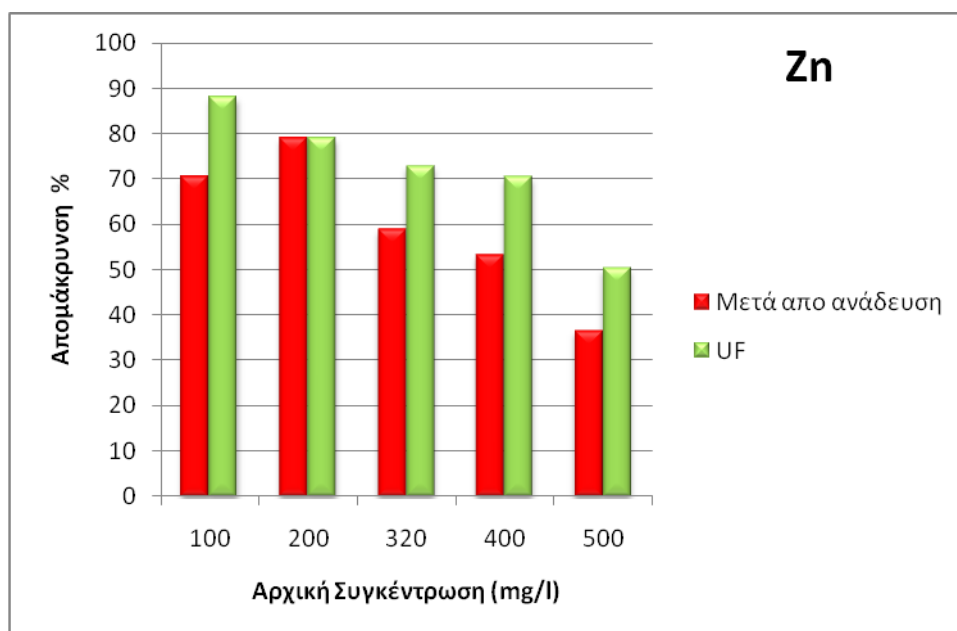
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεων της ατομικής απορρόφησης για τον ψευδάργυρο σε κάθε λύμα και επιχειρείται μια σύγκριση των εξαγόμενων με τα αντίστοιχα του χαλκού τόσο μετά την ανάδευση όσο και μετά τη διήθηση των διαλυμάτων.



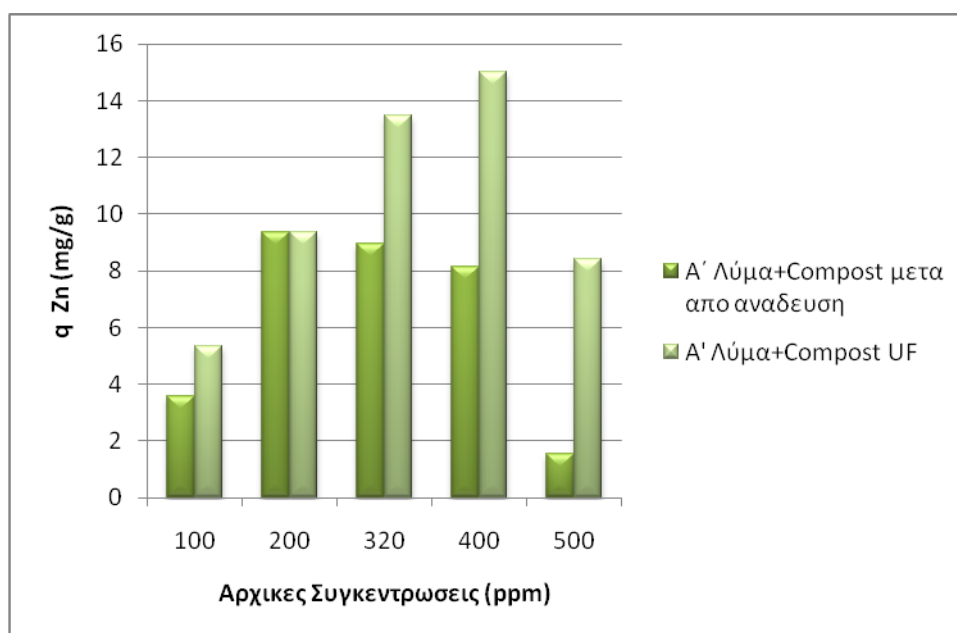
Διάγραμμα 8.86 : % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις για το α' λύμα.



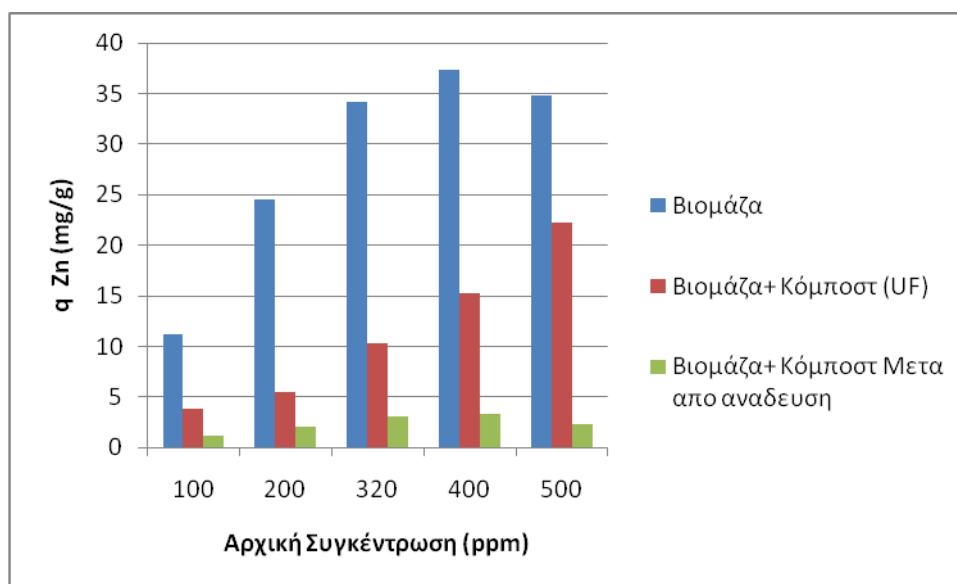
Διάγραμμα 8.87: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στη βιομάζα.



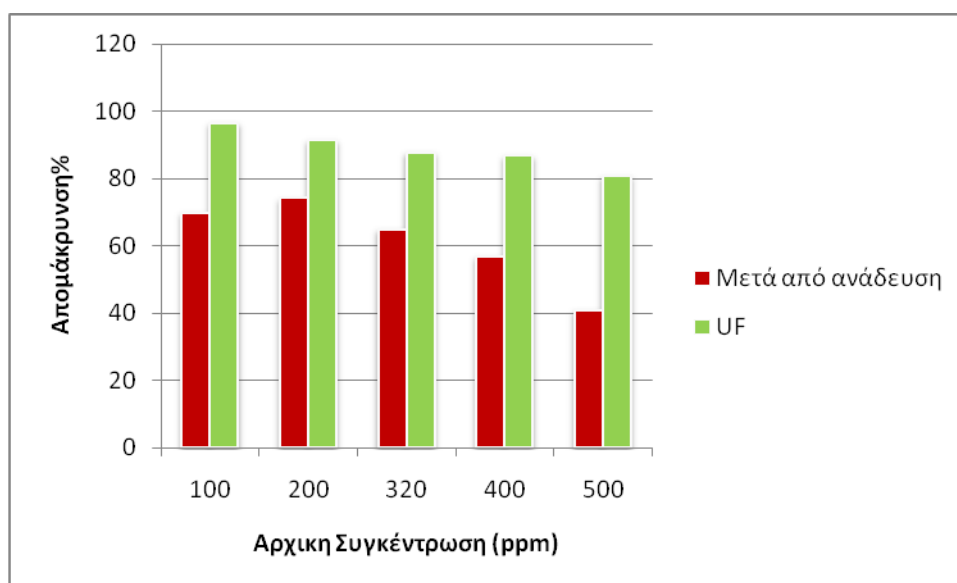
Διάγραμμα 8.88: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις για το α' λύμα μετά τη διήθηση και μετά την ανάδευση.



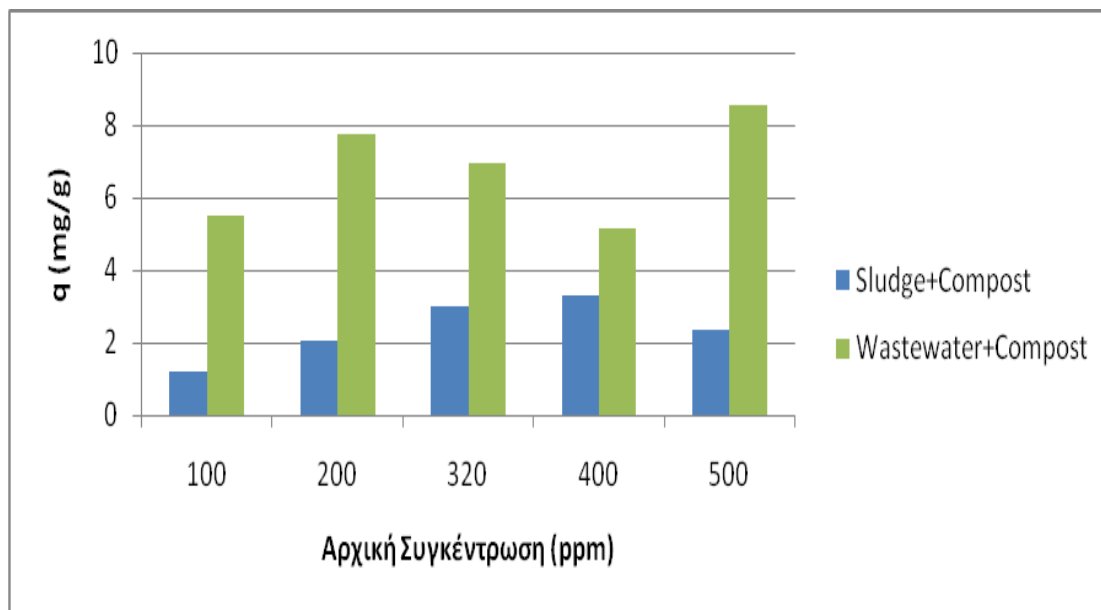
Διάγραμμα 8.89: Μεταβολή του ποσού «απορρόφησης» mg ψευδαργύρου από τα γραμμάρια του “κόμποστ” για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο α' λύμα.



Διάγραμμα 8.90: Προσροφητική ικανότητα “κόμποστ” κ βιομάζας για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά την ανάδευση και μετά τη διήθηση.



Διάγραμμα 8.91: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα μετά την ανάδευση και μετά τη διήθηση.



Διάγραμμα 8.92 : Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας “κόμποστ” σε περιβάλλον λάσπης και α’ λύματος για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μετά την ανάδευση του μίγματος .

Παρατηρείται με βάση τους πίνακες 8.25. και 8.26. μια όχι και τόσο απότομη πτώση της % απομάκρυνσης του ψευδαργύρου στη βιομάζα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης σε σχέση με το πρωτοβάθμιο λύμα. Επίσης το q (mg/g) (η προσροφητική ικανότητα) για το πρωτοβάθμιο είναι μεγαλύτερη από ότι για τη βιομάζα λόγω του ανταγωνισμού του “κόμποστ” (προσροφητικό μέσο) και μικροοργανισμών βιομάζας (βιοπροσροφητικό) μέσο, οπότε όλα τα ιόντα του μετάλλου πάνε στο “κόμποστ” για το περιβάλλον πρωτοβάθμιου λύματος. Για τον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας της λάσπης χρησιμοποιήθηκαν τα μετρούμενα MLSS τα οποία ήταν ίσα με 5,2g/l.

Τέλος γίνεται σαφές από τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου που παραμένουν για κάθε είδος λύματος ότι δεν πληρούνται τα όρια της US EPA όπως αυτά φαίνονται στον πίνακα 8.21. για την επαναχρησιμοποίηση και την απόρριψη των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Πίνακας 8.25: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε πρωτοβάθμιο λύμα

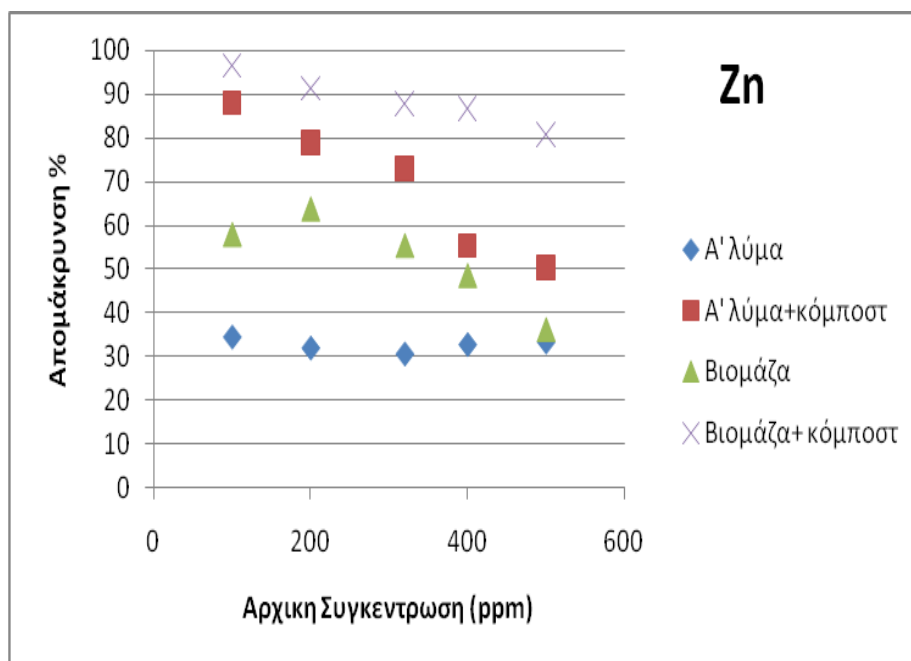
Αρχική Συγκέντρωση (ppm)	Removal ολική (%)	Συγκέντρωση που παραμένει στο διήθημα της UF membrane με “κόμποστ” (mg/l)	q(mg/g) “κόμποστ” σε α’ λύμα που δεν υπάρχει άλλο μέσο προσρόφησης	(%) removal Zn μόνο σε α’ λύμα	Συγκέντρωση α’ λύμα μόνο, που παραμένει στο διήθημα (mg/l)
100	88	12	7,24	34,6	65,4
200	79	42	7,78	32,1	135,8
320	72,875	86,8	11,48	30,75	221,6
400	55,4	118,4	12	32,9	268,4
500	50,3	248,5	15,4	33,5	332,5

Πίνακας 8.26: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε βιομάζα.

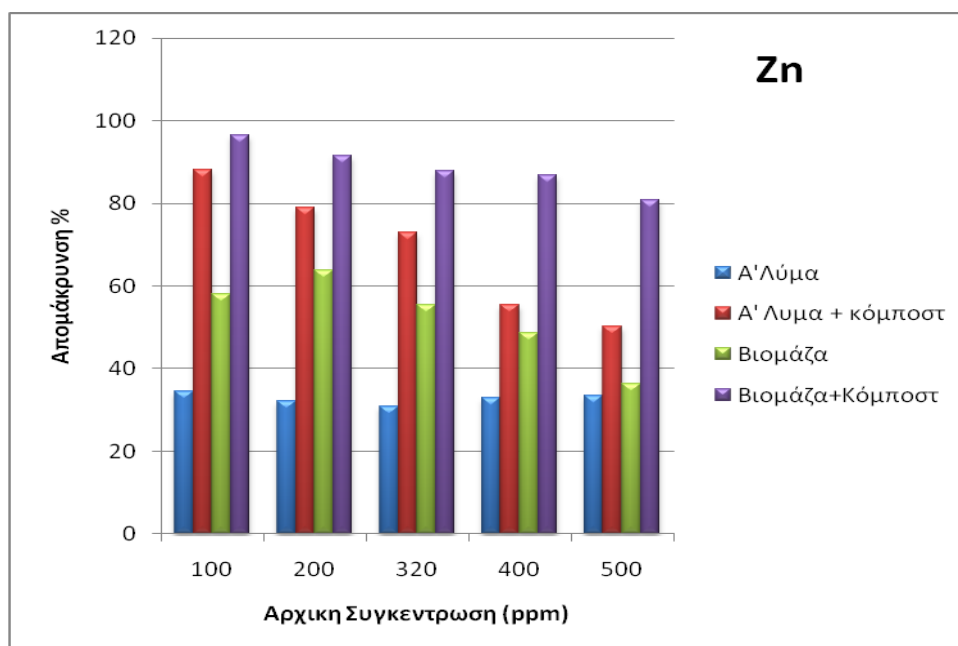
Αρχική Συγκέντρωση (ppm)	Removal ολική (%)	Συγκέντρωση που παραμένει στο διήθημα της UF membrane με “κόμποστ” (mg/l)	q(mg/g) “κόμποστ” σε περιβάλλον λάσπης	q(mg/g) λάσπης σκέτης	(%) removal Zn σε λάσπη μόνο	Συγκέντρωση λάσπης μόνο που παραμένει στο διήθημα (mg/l)
100	96,5	3,5	3,855	11,14423	57,95	42,05
200	91,4	17,2	5,53	24,51923	63,75	72,5
320	87,75	39,2	10,34	34,11538	55,4375	142,6
400	86,7	53,2	15,24	37,38462	48,6	205,6
500	80,72	96,4	22,23	34,86538	36,26	318,7

Είναι απαραίτητο να τονιστεί το γεγονός ότι οι αποδόσεις της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου αυξάνονται μετά τη διήθηση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες της ανάδευσης, στοιχείο το οποίο επαναλαμβάνεται και στα αποτελέσματα του χαλκού.

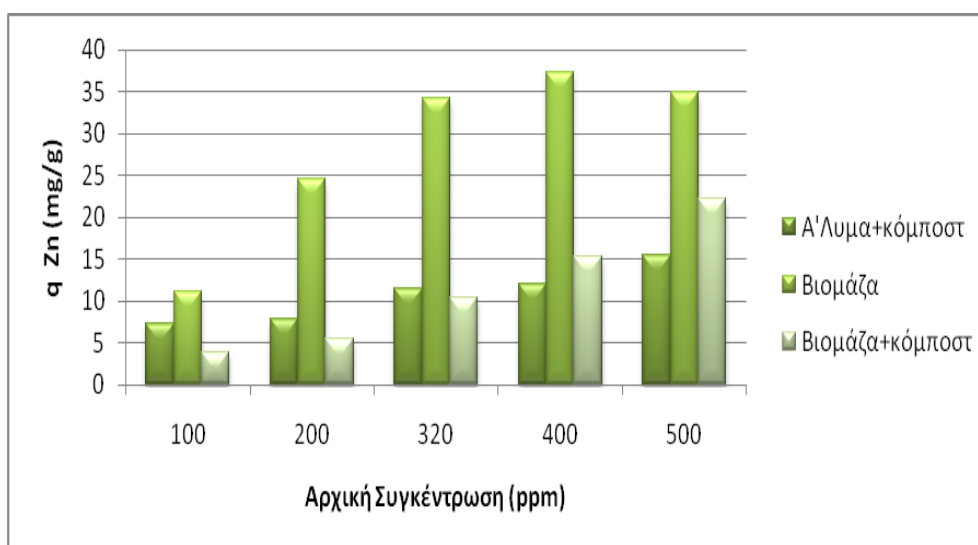
Στη συνέχεια παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα των διαφορετικών ειδών λύματος για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου, την συγκέντρωση που παραμένει σε κάθε περίπτωση και την προσροφητική ικανότητα των λυμάτων και του “κόμποστ” σε αυτά.



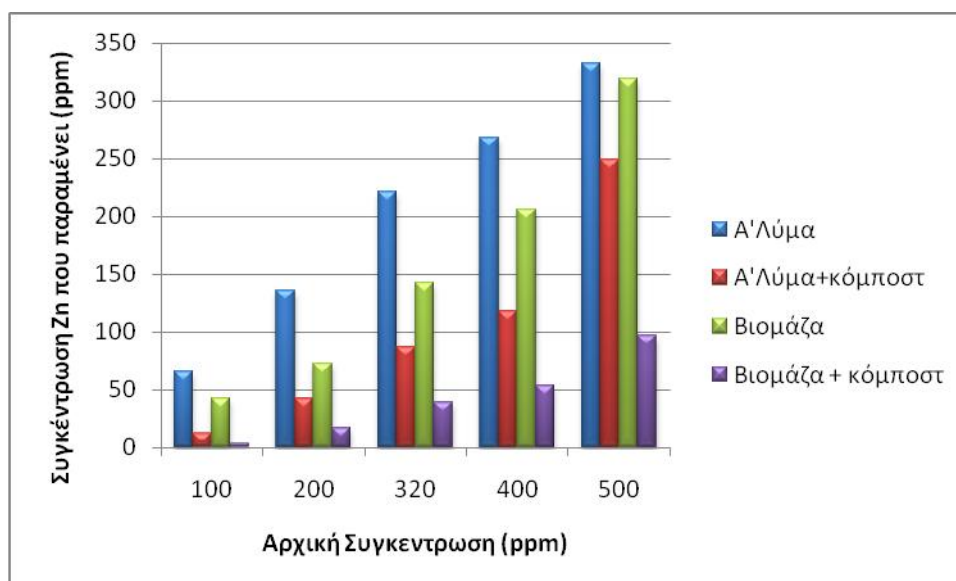
Διάγραμμα 8.93: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα ή α' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ”.



Διάγραμμα 8.94: % Απομάκρυνση του ψευδαργύρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα ή α' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ”.



Διάγραμμα 8.95: Μεταβολή του ποσού «απορρόφησης» mg ψευδαργύρου από τα gr της βιομάζας ή του α' λύματος για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο λύμα. Σύγκριση της ίδιας ικανότητας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου με προσθήκη “κόμποστ” (q mg/g) στα δύο λύματα.



Διάγραμμα 8.96: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που παραμένει μετά τη διήθηση για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων του χαλκού όπως αυτά εξάγονται από τις τιμές του πίνακα 8.27. και 8.28.

Πίνακας 8.27: Πίνακας τελικών αποτελεσμάτων για το χαλκό σε πρωτοβάθμιο λύμα.

Συγκ. Μετά διήθηση(ppm)	Απομάκρυνση ολική (%)	Συγκέντρωση που παραμένει στο διήθημα της UF membrane με κόμποστ (mg/l)	α(mg/g) “κόμποστ” σε α’ λύμα που δεν υπάρχει άλλο μέσο προσρόφησης	(%) Απομακρ. Cu μόνο σε α’ λύμα	Συγκέντρωση α’ λύμα μόνο, που παραμένει στο διήθημα (mg/l)
100	99,3	0,7	0,23	97,01	2,99
200	99,8	0,4	0,47	97,44	5,12
320	98,65	4,3	1,07	95,32	14,976
400	95,675	17,3	0,99	93,2	27,2
500	92,75	36,25	2,37	88,01	59,95

Πίνακας 8.28: Πίνακας τελικών αποτελεσμάτων για το χαλκό σε ενεργό ιλύ.

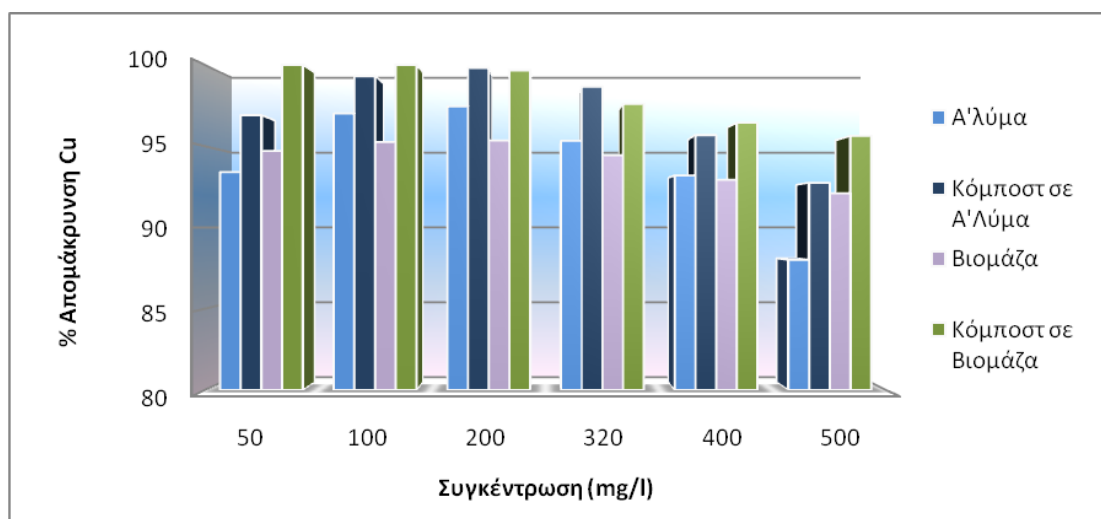
Συγκ. Μετά διήθηση (ppm)	Απομάκρυνση ολική (%)	Συγκέντρωση που παραμένει στο διήθημα της UF membrane με κόμποστ (mg/l)	q(mg/g) “κόμποστ” σε περιβάλλον λάσπης	q(mg/g) λάσπης σκέτης	(%) Απομακρ. Cu σε λάσπη μόνο	Συγκέντρωση λάσπης μόνο που παραμένει στο διήθημα (mg/l)
100	100	0	0,475	18,3	95,25	4,75
200	99,66	0,68	0,862	36,67	95,35	9,3
320	97,59375	7,7	1,01	58,115	94,4375	17,8
400	96,44	14,24	1,406	71,48	92,925	28,3
500	95,625	21,875	1,7625	88,56	92,1	39,5

Εδώ, τα όρια της US EPA για τις συγκεντρώσεις 100, 200, mg/l που παραμένουν στο διήθημα σε περιβάλλον πρωτοβάθμιου λύματος φαίνεται να πληρούν τα όρια της βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας χρήσης για απόρριψη στους υπονόμους (3.38 mg/l, 2,07) αντίστοιχα, ενώ οι απομακρύνσεις για συγκέντρωση 320 mg/l πληρούν τα όρια για την βραχυχρόνια χρήση για άρδευση που αντιστοιχούν σε 5.0 mg/l . Στα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη δράση της βιομάζας σε συνεργασία με την προσροφητική ικανότητα του “κόμποστ”, τα εξαγόμενα είναι εξαιρετικά, μιας και επιτυγχάνονται απομακρύνσεις της τάξης του 100% για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100 ppm αλλά και της τάξεως του 99% για τη συγκέντρωση 200 ppm. Και εδώ τα όρια της US EPA για την συγκέντρωση 100 ppm επαληθεύονται τόσο για την επαναχρησιμοποίηση όσο και για την απόρριψη των υπολειμμάτων στους υπονόμους για βραχυχρόνια και για μακροχρόνια χρήση, ενώ για τη συγκέντρωση 200 ppm επιτυγχάνονται τα ίδια όρια για βραχυχρόνια χρήση και για μακροχρόνια χρήση μόνο όμως για άδρευση στους υπονόμους.

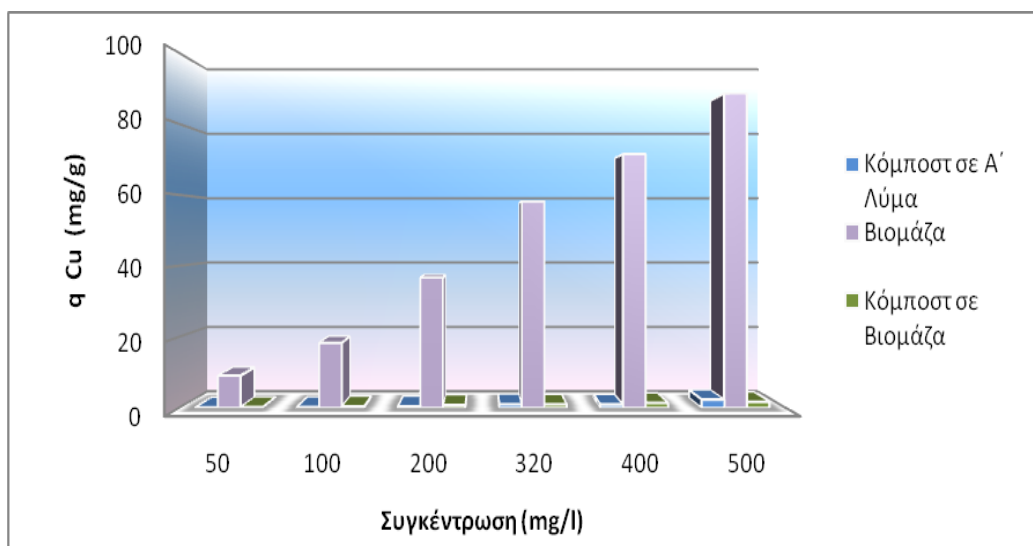
Τέλος τα συνολικά εξαγόμενα για τον χαλκό παρουσιάζουν πολύ μεγάλες τιμές απομακρύνσεων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ψευδαργύρου και για τα δύο λύματα. Χαρακτηριστική είναι η ολοκληρωτική απομάκρυνση που παρατηρείται στις

χαμηλές συγκεντρώσεις για τη βιομάζα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αλλά και τα γενικότερα υψηλά ποσοστά για όλες τις υπόλοιπες αρχικές συγκεντρώσεις.

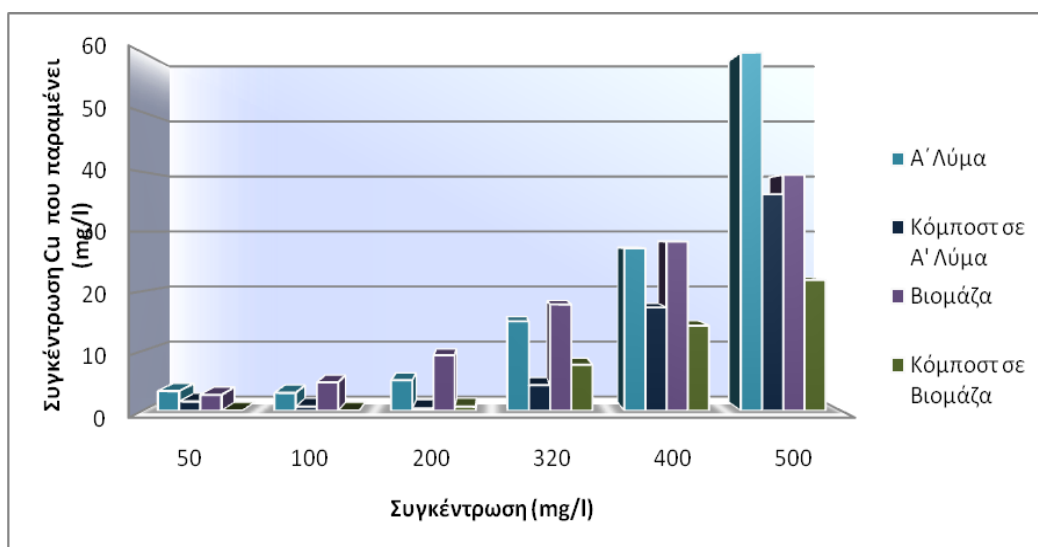
Το αποτέλεσμα αυτό για το χαλκό είναι αρκετά ικανοποιητικό μιας και δίνει τη δυνατότητα μέσω της τεχνολογίας MBR UF να απαλλαγεί σχεδόν από όλο το ρυπαντικό φορτίο το λύμα και να μειώσει χαρακτηριστικά την τοξικότητά του.



Διάγραμμα 8.97: % Απομάκρυνση του χαλκού για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε βιομάζα ή α' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ”.



Διάγραμμα 8.98: Μεταβολή του ποσού «απορρόφησης» mg χαλκού από τα gr της βιομάζας ή του α' λύματος για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο λύμα. Σύγκριση της ίδιας ικανότητας απομάκρυνσης του χαλκού με προσθήκη “κόμποστ” (q mg/g) στα δύο λύματα.



Διάγραμμα 8.99: Συγκέντρωση χαλκού που παραμένει μετά τη διήθηση για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

8. 5. 3 Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης, με ή χωρίς “κόμποστ”.

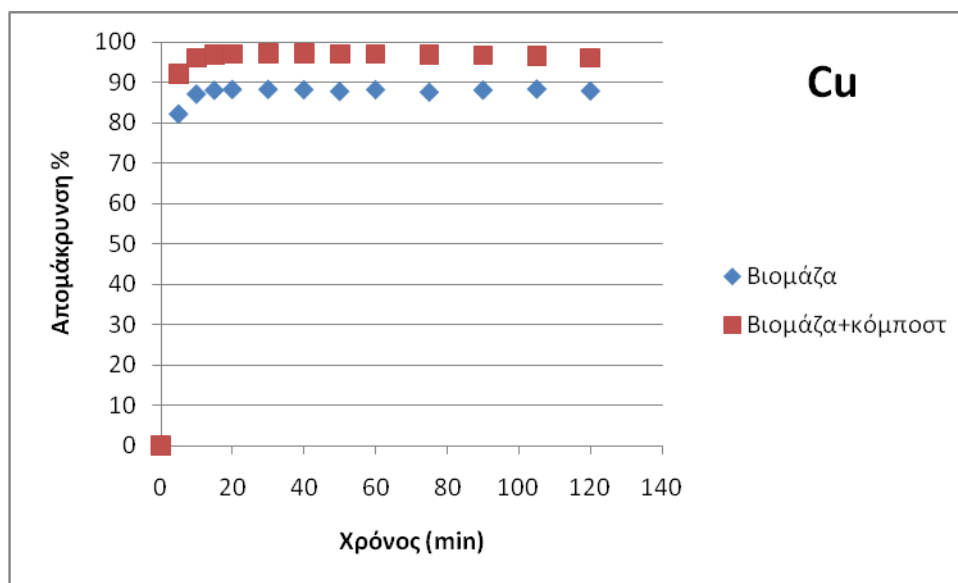
Σε αυτά τα δύο πειράματα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με 3,5 λίτρα πρωτοβάθμιου λύματος και έπειτα βιομάζας, στο οποίο έχει προστεθεί διάλυμα Cu(II), Zn(II) αρχικής συγκέντρωσης 320 ppm. Δηλαδή το λύμα εμπλουτίστηκε με 112ml διαλύματος μετάλλου από το αρχικό διάλυμα των 10000ppm.

Το pH του μίγματος ρυθμίστηκε στην τιμή 6 με χρήση διαλύματος HNO₃ και αναδεύτηκε για 2 ώρες στις 800rpm. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης λήφθηκαν δείγματα με σκοπό να μελετηθεί η κινητική του λύματος.

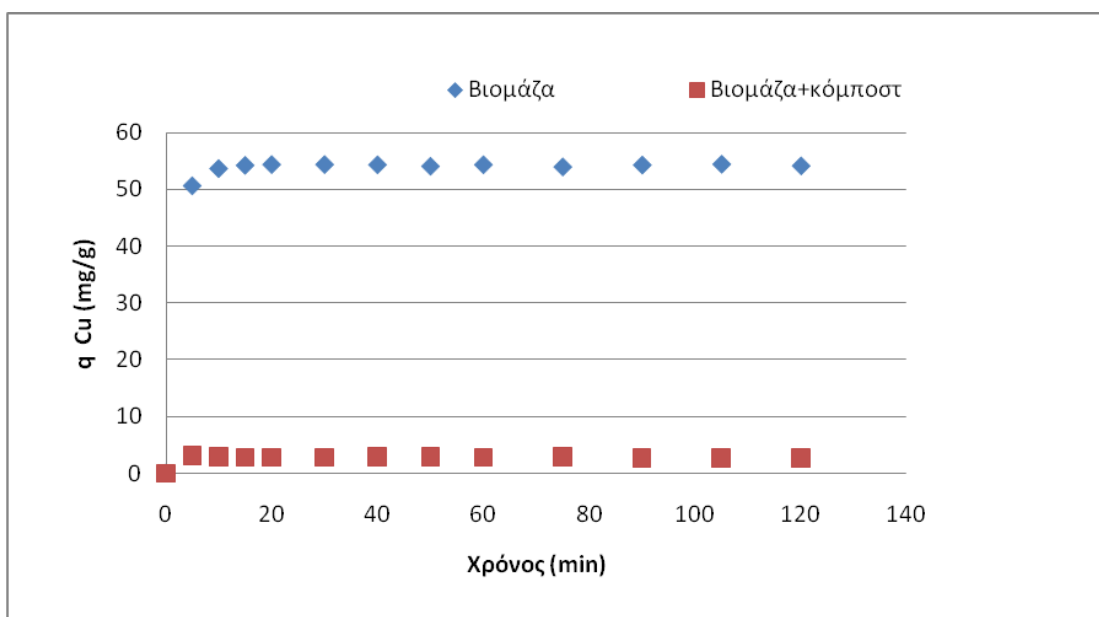
Ακολούθησε η διήθηση του λύματος με χρήση του συστήματος μεμβράνης υπερδιήθησης από όπου προέκυψαν και τα δείγματα του διηθήματος στα 20, 40 και 60 λεπτά και μετρήθηκε η απορρόφηση των μετάλλων με χρήση AAS.

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε με προσθήκη “κόμποστ” συγκέντρωσης 10g/l (35 g στο σύνολο).

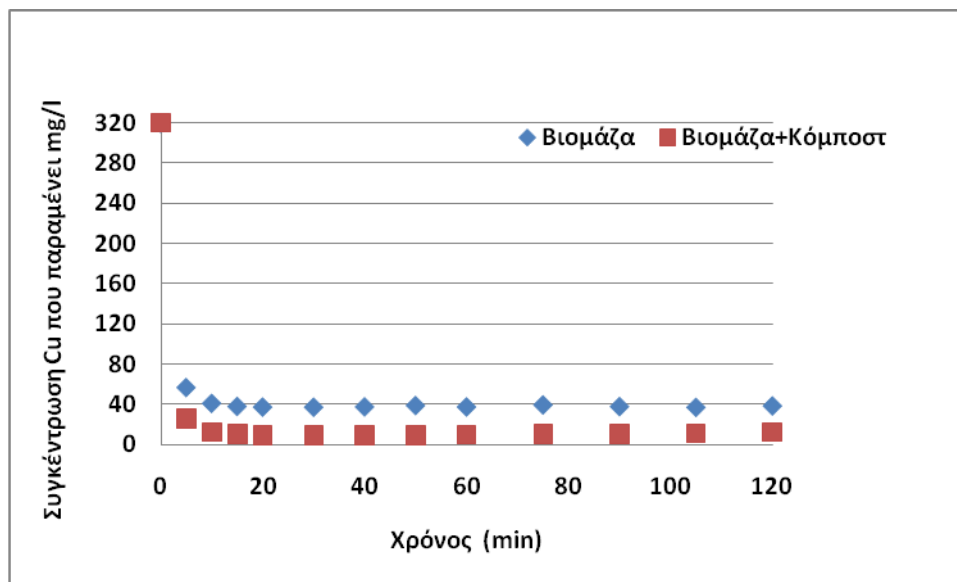
Τα εξαγόμενα τόσο για την κινητική συμπεριφορά του χαλκού σε διάλυμα βιομάζας ή πρωτοβάθμιου λύματος όσο και για τις απομακρύνσεις κατά τη διήθηση αποτυπώνονται στα κάτωθι διαγράμματα 8.99. με 8.113.



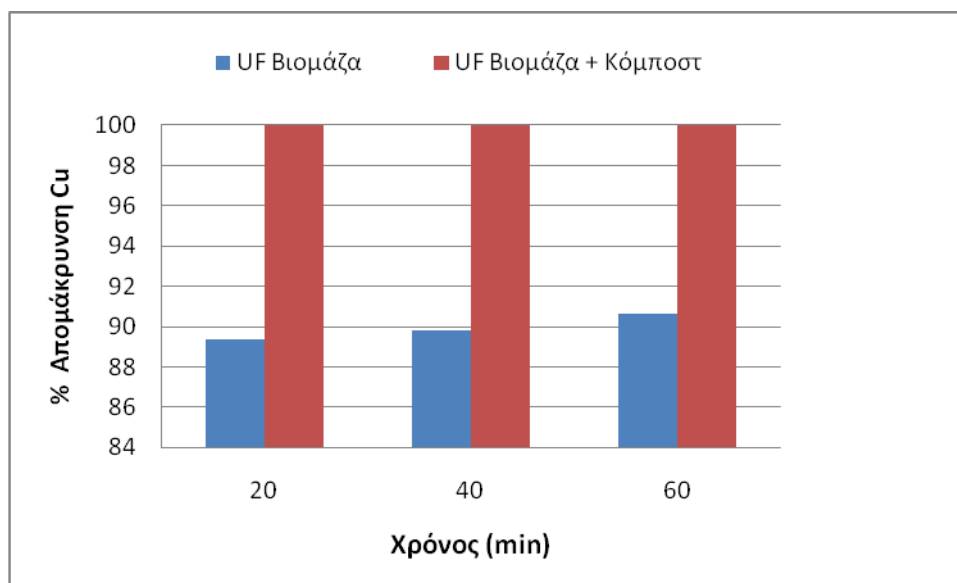
Διάγραμμα 8.100: % Απομάκρυνση Cu από βιομάζα με ή χωρίς “κόμποστ” με το χρόνο (κινητικές).



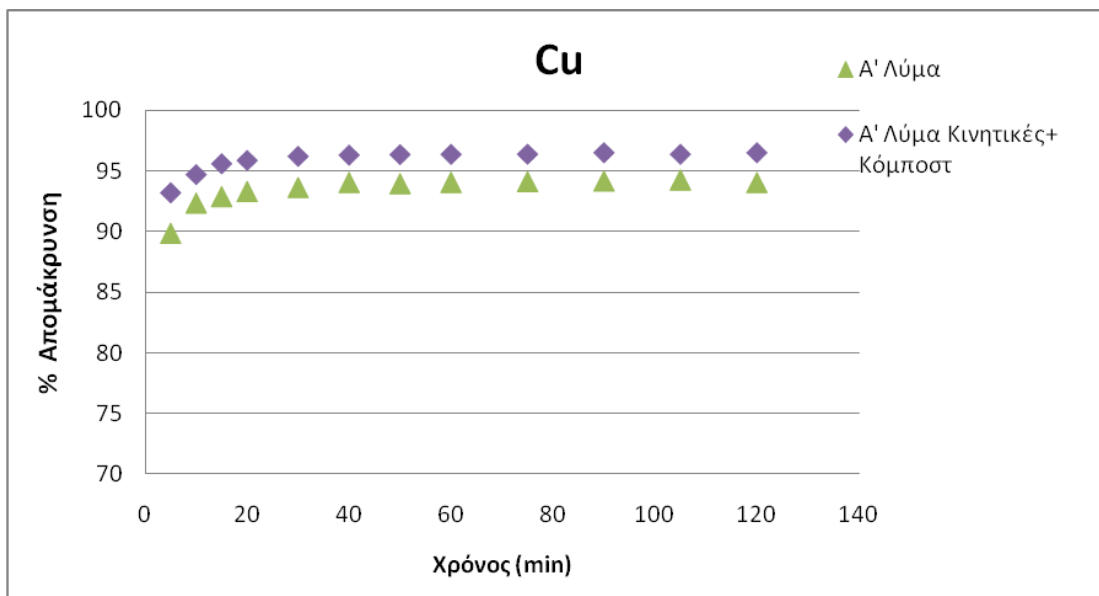
Διάγραμμα 8.101: Προσροφητική ικανότητα του “κόμποστ” και της βιομάζας στην απομάκρυνση Cu με το χρόνο.



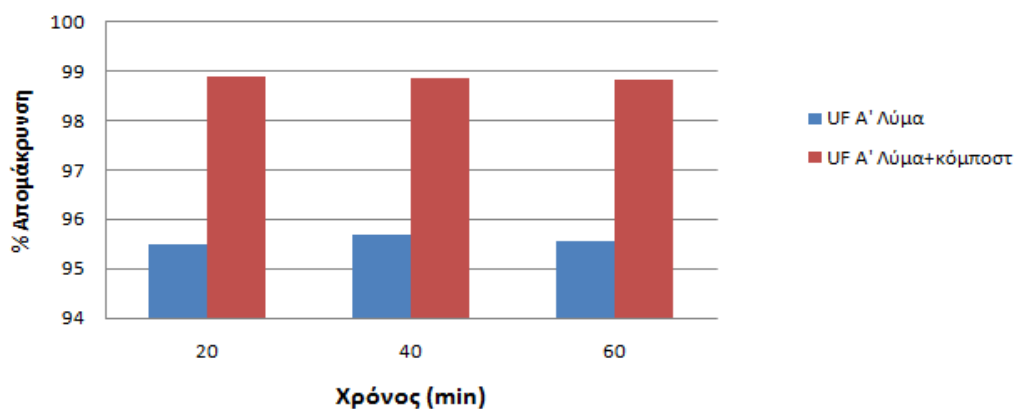
Διάγραμμα 8.102: Συγκέντρωση Cu που παραμένει σε διάλυμα βιομάζας με ή χωρίς “κόμποστ” με το χρόνο.



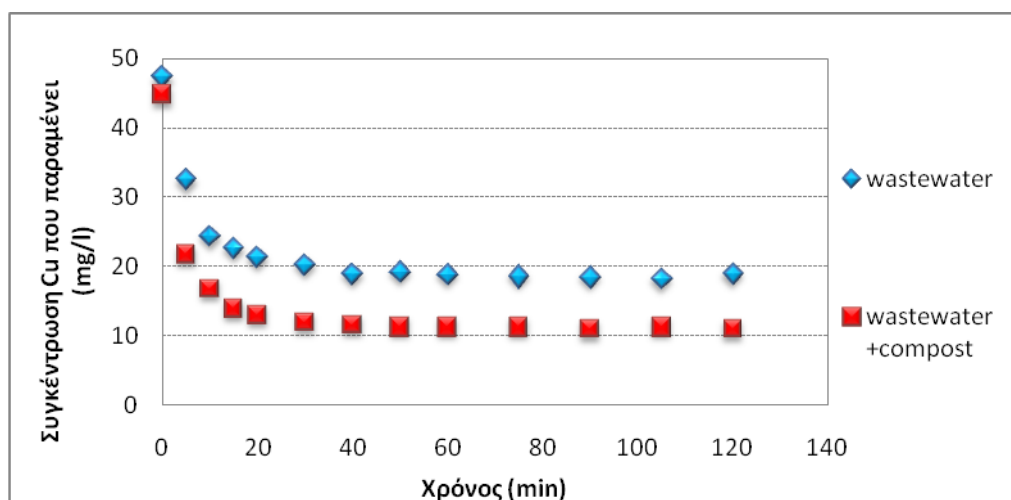
Διάγραμμα 8.103: % Απομάκρυνση Cu από βιομάζα με ή χωρίς “κόμποστ” κατά τη διήθηση από UF.



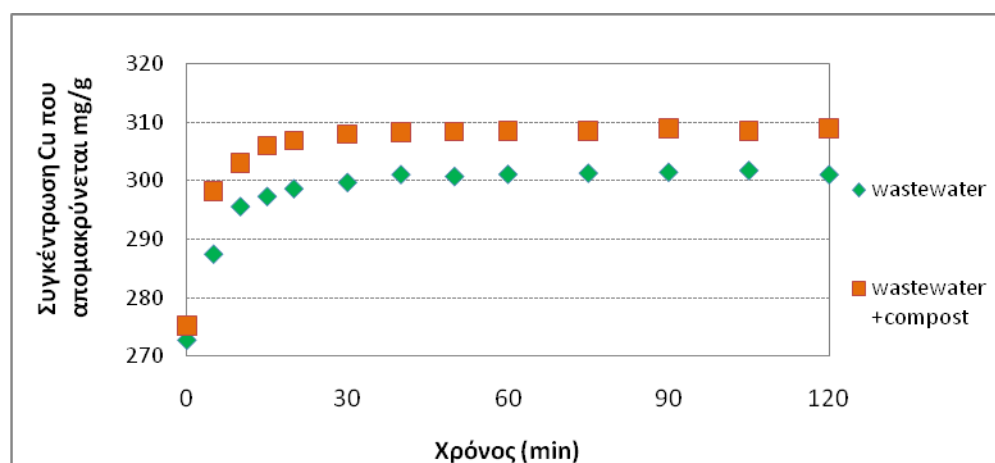
Διάγραμμα 8.104: %Απομάκρυνση Cu από A' Λύμα με ή χωρίς “κόμποστ” με το χρόνο.



Διάγραμμα 8.105: % Απομάκρυνση Cu από A' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ” κατά τη διήθηση από MBR UF.



Διάγραμμα 8.106: Συγκέντρωση Cu που παραμένει σε διάλυμα α' λύματος με ή χωρίς “κόμποστ” με το χρόνο.



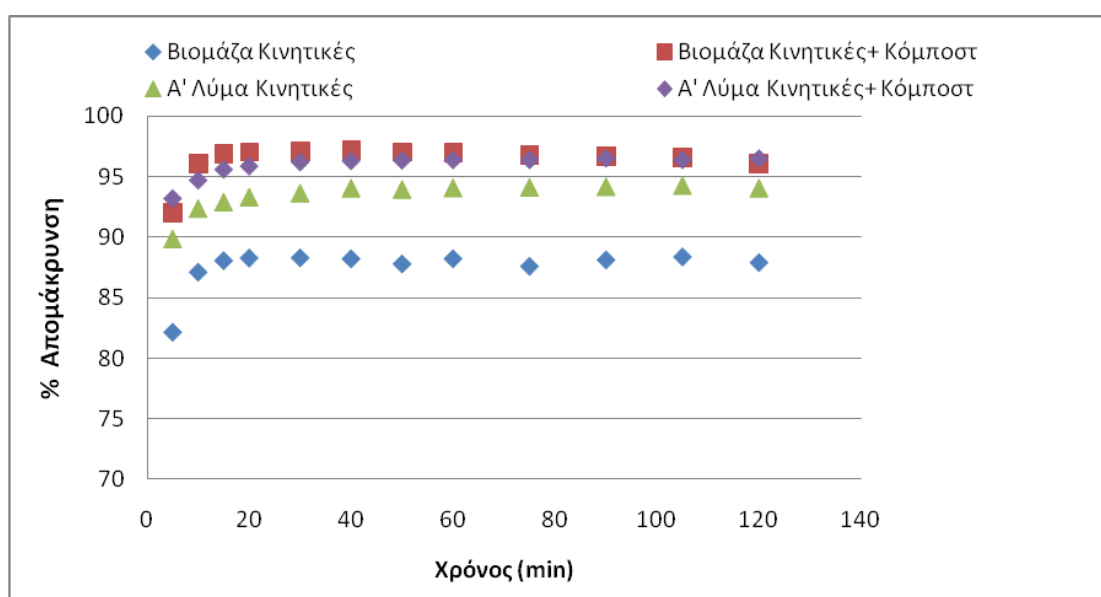
Διάγραμμα 8.107: Συγκέντρωση Cu που απομακρύνεται από α' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ” με το χρόνο.

Από τα διαγράμματα που προηγήθηκαν, στα οποία παρουσιάζεται η συμπεριφορά του χαλκού σε πρωτοβάθμιο λύμα και σε βιομάζα, εξάγονται πολύτιμα συμπεράσματα. Καταρχάς διαπιστώνεται η μεγάλη δυνατότητα απομάκρυνσης του εν λόγω μετάλλου και από τα δύο είδη λυμάτων. Ειδικότερα, παρατηρείται αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης των ιόντων του χαλκού με ανάλογη σειρά στα διαλύματα λάσπης 90,6%, πρωτοβάθμιου λύματος 95,69%, α' βάρθμιου λύματος με προσθήκη κόμποστ 98,8% και βιομάζας με προσθήκη κόμποστ 100%. Οι εντυπωσιακές αυτές τιμές απομάκρυνσης δίνουν σύμφωνα με τον πίνακα 8.29. μικρές εναπομείνουσες συγκεντρώσεις του χαλκού στο τελικό διήθημα και δυνατότητα μακροχρόνιας χρήσης του για άρδευση στις περιπτώσεις συνδυαστικής δράσης “κόμποστ” σε βιομάζα και πρωτοβάθμιο λύμα αντίστοιχα, σύμφωνα με τα όρια της US EPA. Σε ότι αφορά τις αποδόσεις του συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβράνης

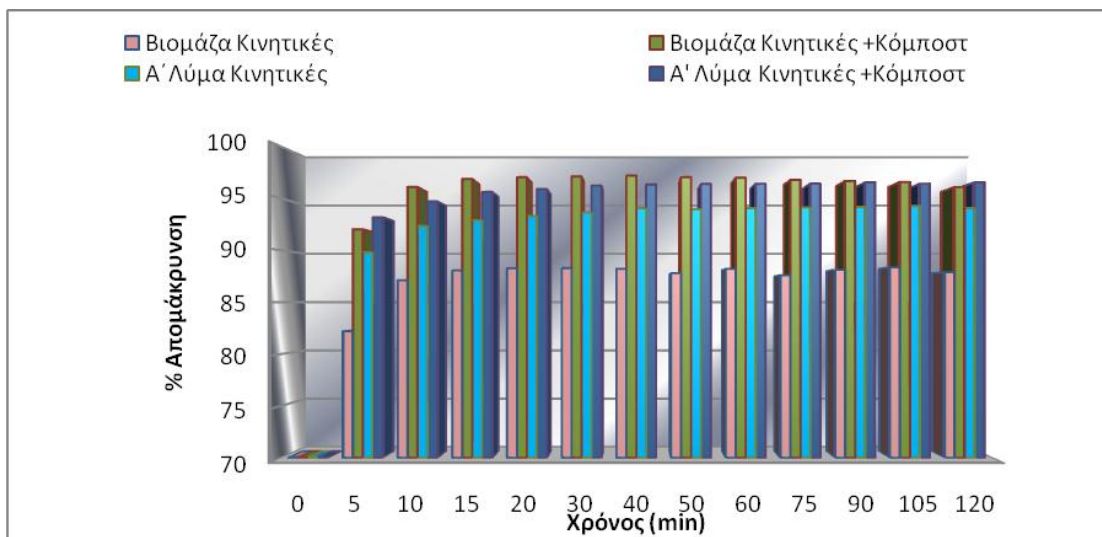
υπερδιήθησης με “κόμποστ” σε βιομάζα, το διήθημα μπορεί να απορριφθεί και στους υπονόμους τόσο για βραχυχρόνια όσο και για μακροχρόνια χρήση.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας τόσο του “κόμποστ” στα διαφορετικά λύματα όσο και της βιομάζας ξεχωριστά. Φαίνεται ότι η προσροφητική δράση του “κόμποστ” σε συνδυασμό με αυτή της βιομάζας στο ίδιο διάλυμα δίνουν μικρό $q=3,005$ (mg/g) ικανότητα προσρόφησης των ιόντων του χαλκού από τους δύο προσροφητές, λόγω της ανταγωνιστικής σχέσης μεταξύ μικροοργανισμών βιομάζας και “κόμποστ”. Το ίδιο συμβαίνει και στην προσροφητική ικανότητα διαλύματος πρωτοβάθμιου λύματος και “κόμποστ” $q=1,045$ (mg/g) με τη διαφορά ότι στο πρωτοβάθμιο λύμα δρουν καταλυτικά στην απομάκρυνση οι οργανικές ουσίες και τα κολλοειδή που περιέχει λόγω της διεργασίας της συμπλοκοποίησης - ιζηματοποίησης. Τεράστια ικανότητα απορρόφησης των μεταλλικών ιόντων παρουσιάζει η βιομάζα στην μεμονωμένη δράση της (βιοπρορόφηση) με $55,76$ mg Cu να απορροφώνται ανά 1g αιωρούμενων στερεών (MLSS = $5,2$ mg/l).

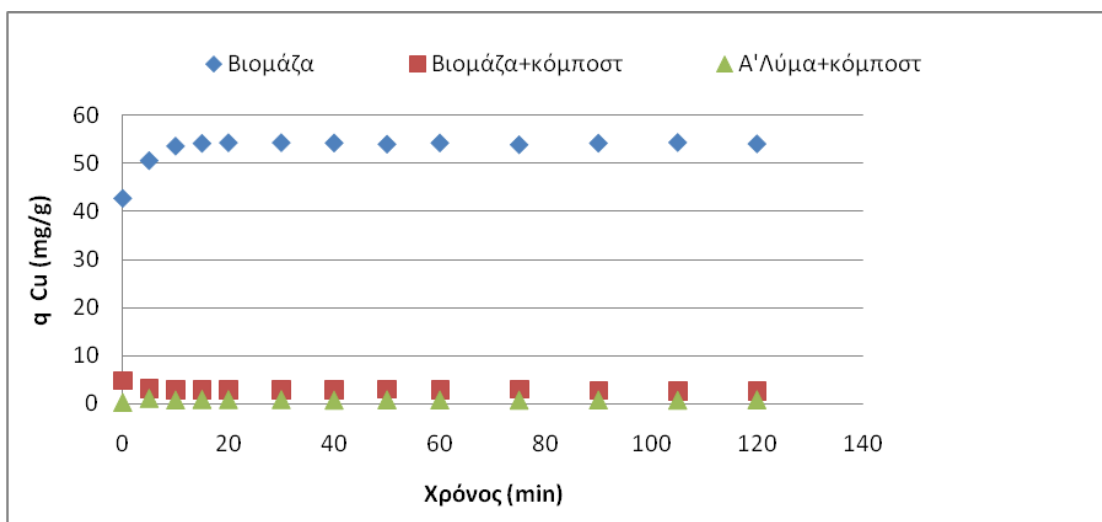
Στα επόμενα διαγράμματα γίνεται σύγκριση των μετρούμενων τιμών των παραμέτρων που εξετάστηκαν για το χαλκό σε περιβάλλον πρωτοβάθμιου λύματος ή βιομάζας με “κόμποστ” αλλά και σε διάλυμα καθενός λύματος ξεχωριστά.



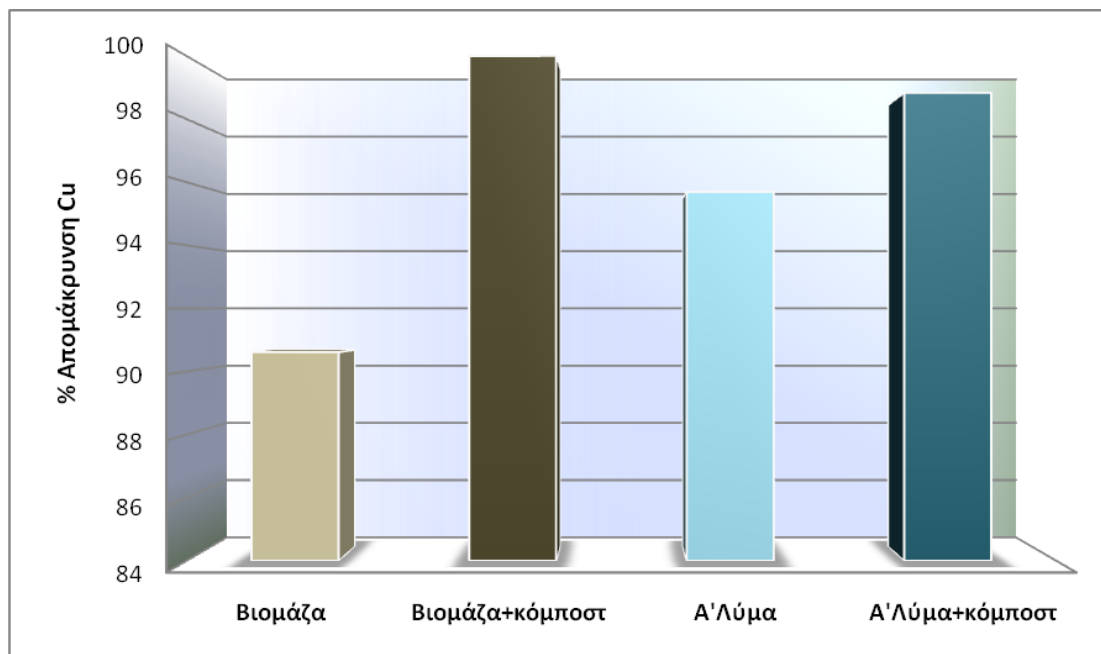
Διάγραμμα 8.108: Σύγκριση % απομάκρυνσης Cu σε περιβάλλον α' λύματος ή βιομάζας με ή χωρίς “κόμποστ”.



Διάγραμμα 8.109: Σύγκριση % απομάκρυνσης Cu σε περιβάλλον α' λύματος ή βιομάζας με ή χωρίς “κόμποστ”.



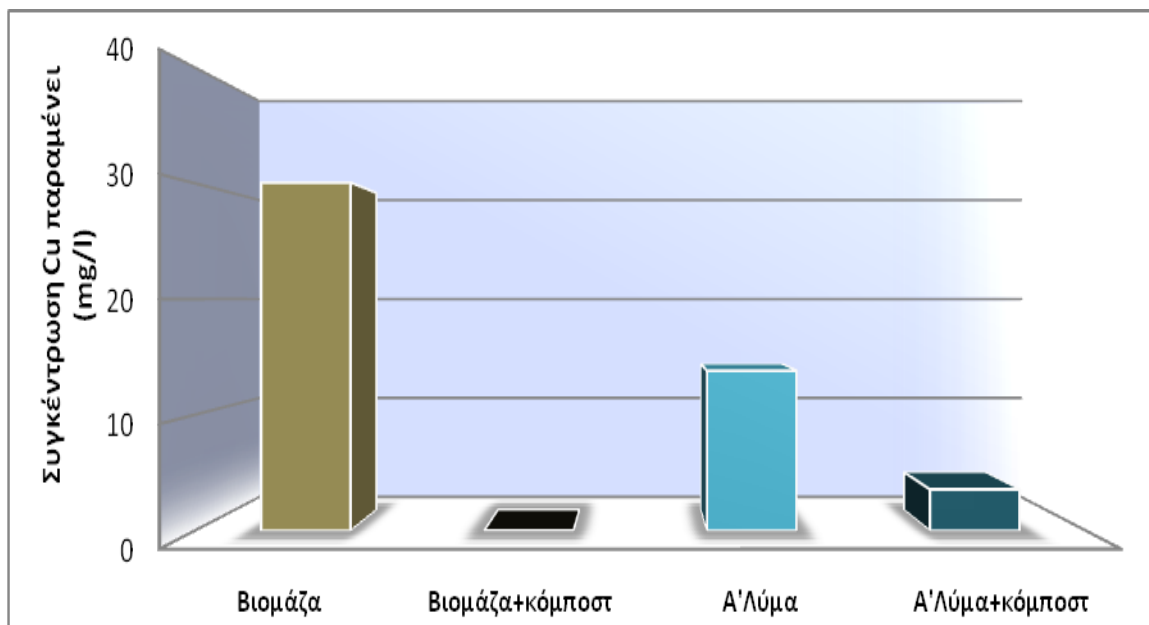
Διάγραμμα 8.110: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας “κόμποστ” σε α' λύμα και βιομάζα για τον χαλκό με το χρόνο.



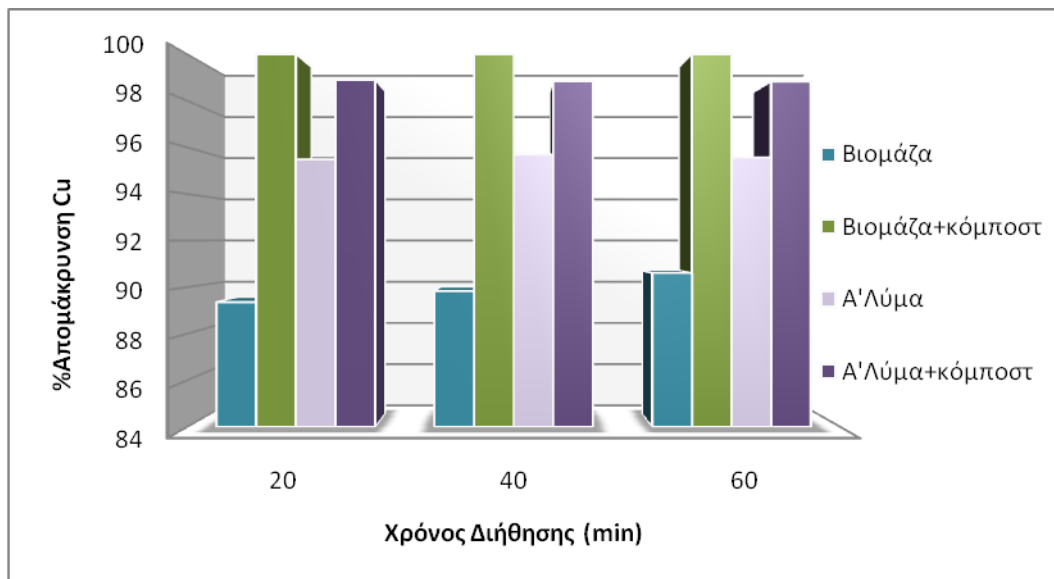
Διάγραμμα 8.111: Σύγκριση τελικών απομακρύνσεων, στα 60 min διήθησης χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.

Πίνακας 8.29: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) στα 60 min διήθησης.

Cu	% Απομάκρυνση	q (mg/g)	Συγκέντρωση που παραμένει (mg/l)
βιομάζα	90,609	55,76	30,05
βιομάζα+“κόμποστ”	100	3,005	0
Πρωτοβάθμιο Λύμα	95,687	--	13,8
Πρωτοβάθμιο Λύμα+“κόμποστ”	98,8281	1,045	3,55



Διάγραμμα 8.112: Σύγκριση της συγκέντρωσης που παραμένει, στα 60 min διήθησης χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.

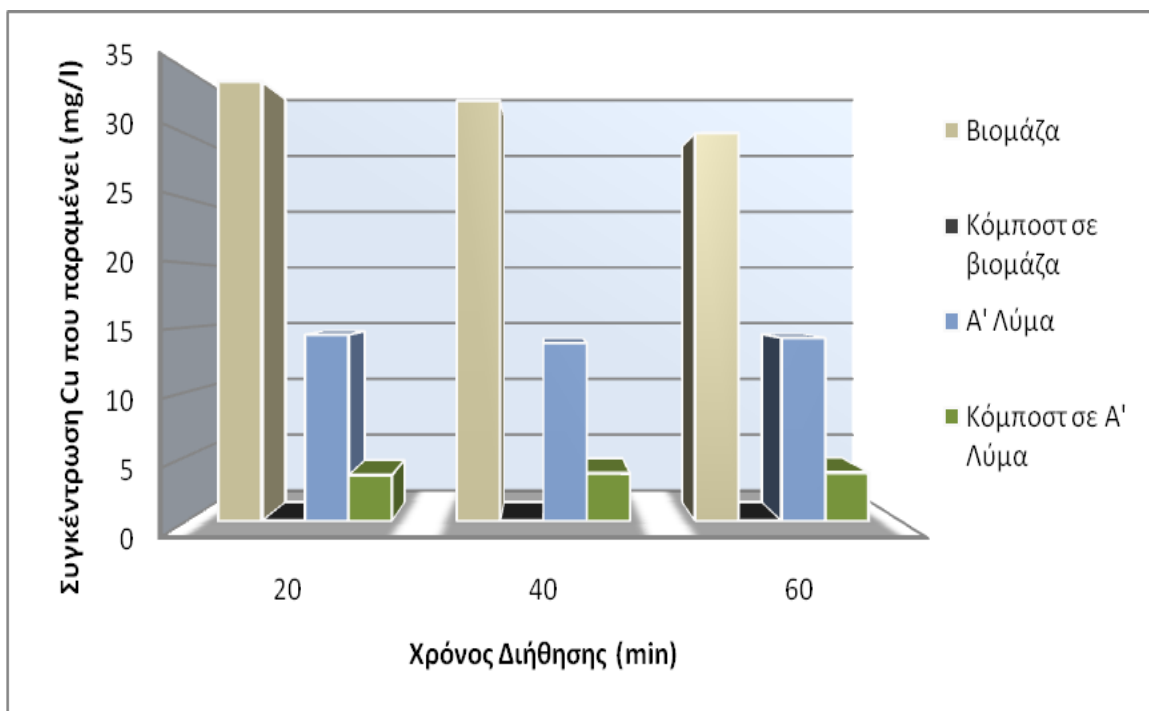


Διάγραμμα 8.113: Σύγκριση % απομάκρυνσης κατά τη διήθηση χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.

Πίνακας 8.30: Πίνακας % απομάκρυνσης για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.

Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα

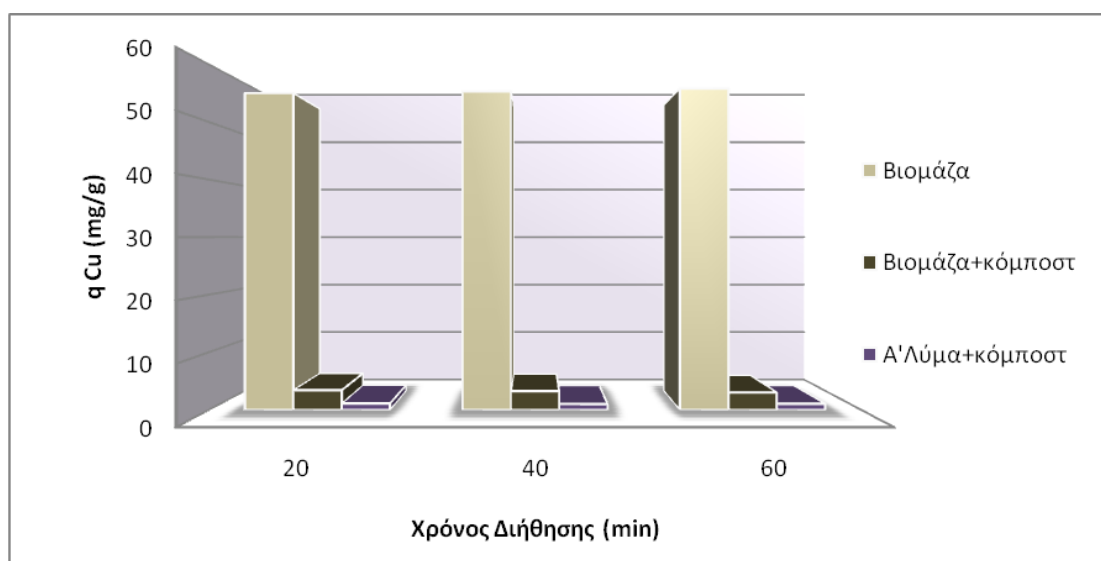
Cu	% Απομάκρυνση			
	Χρόνος(min)	Βιομάζα	Βιομάζα+κόμποστ	Α' Λύμα
20	89,359	100	95,4843	98,890
40	89,828	100	95,687	98,843
60	90,609	100	95,562	98,828



Διάγραμμα 8.114: Σύγκριση της συγκέντρωσης που παραμένει κατά τη διήθηση χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.

Πίνακας 8.31: Πίνακας συγκέντρωσης που παραμένει για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.

Cu	Συγκέντρωση που παραμένει (mg/l)			
	Χρόνος(min)	βιομάζα	βιομάζα+“κόμποστ”	Πρωτοβάθμιο Λύμα Πρωτοβάθμιο Λύμα+“κόμποστ”
	20	34,051	0	14,45 3,55
	40	32,55	0	13,8 3,7
	60	30,05	0	14,2 3,75

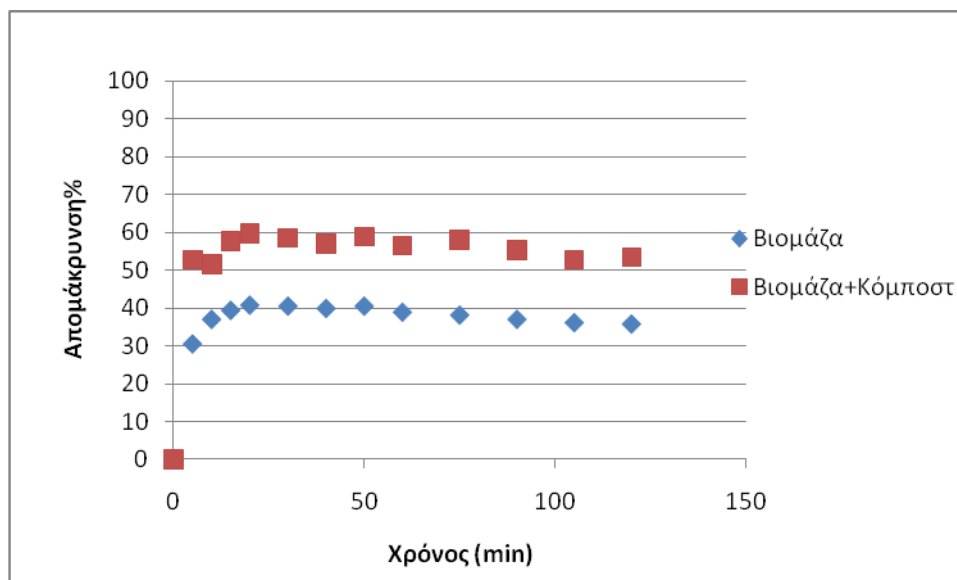


Διάγραμμα 8.115: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας κατά τη διήθηση χαλκού, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.

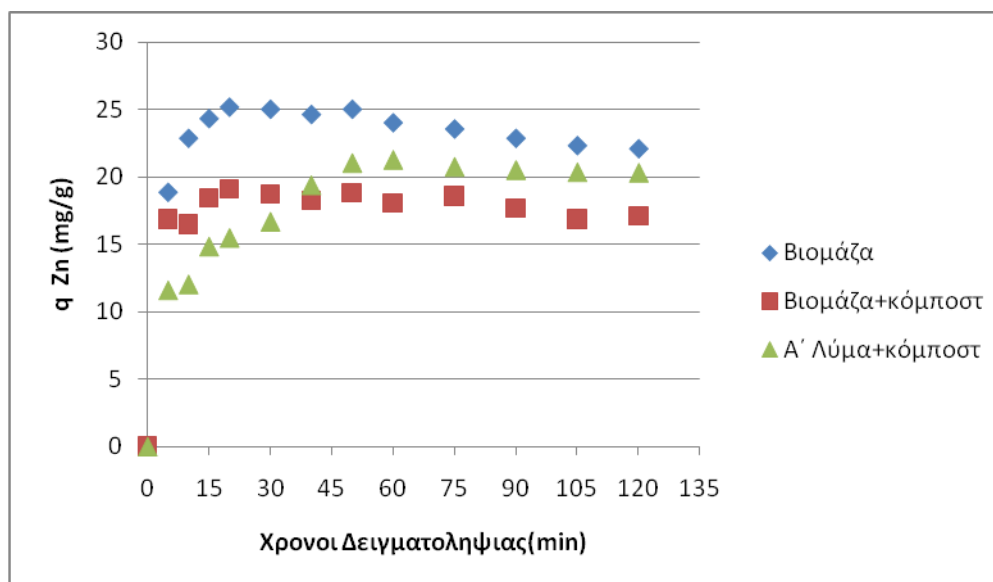
Πίνακας 8.32: Πίνακας προσροφητικής ικανότητας για το χαλκό σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.

Cu	q (mg/g)		
	Χρόνος(min)	βιομάζα	βιομάζα+“κόμποστ” Πρωτοβάθμιο Λύμα+“κόμποστ”
	20	54,99	3,401 1,09
	40	55,28	3,255 1,01
	60	55,76	3,005 1,045

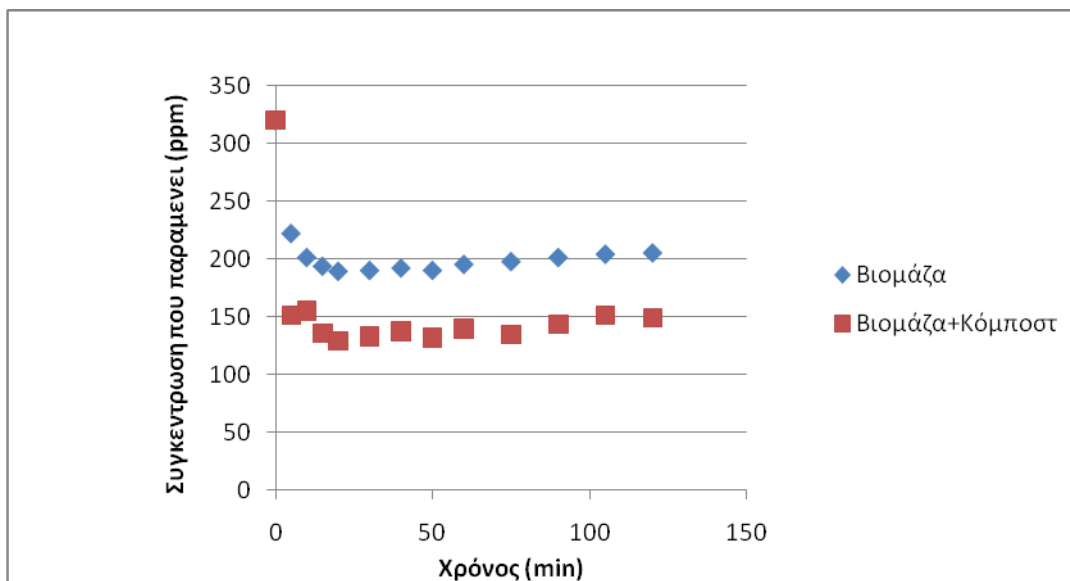
Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεων της ατομικής απορρόφησης για τον ψευδάργυρο σε αντιστοιχία με εκείνα του χαλκού.



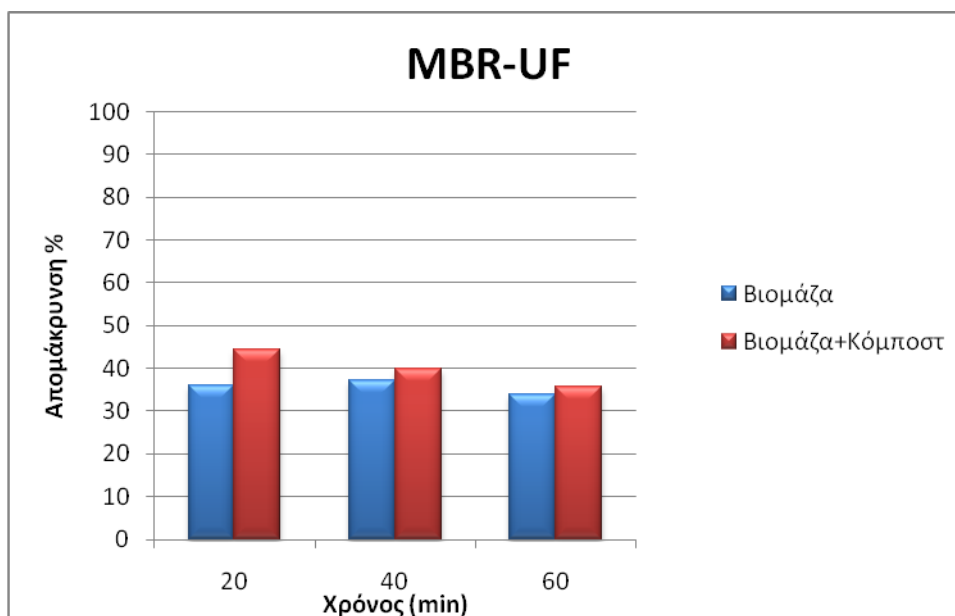
Διάγραμμα 8.116: % Απομάκρυνση Zn από βιομάζα σκέτη με ή χωρίς “κόμποστ” με το χρόνο.



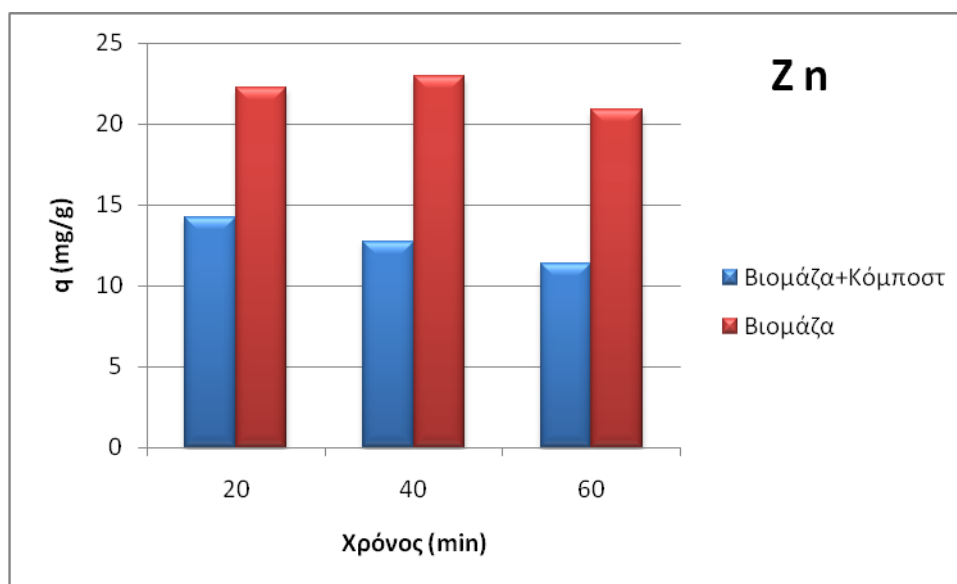
Διάγραμμα 8.117: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας (mg/g) “κόμποστ” σε α’ λύμα και βιομάζα για τον ψευδάργυρο με το χρόνο.



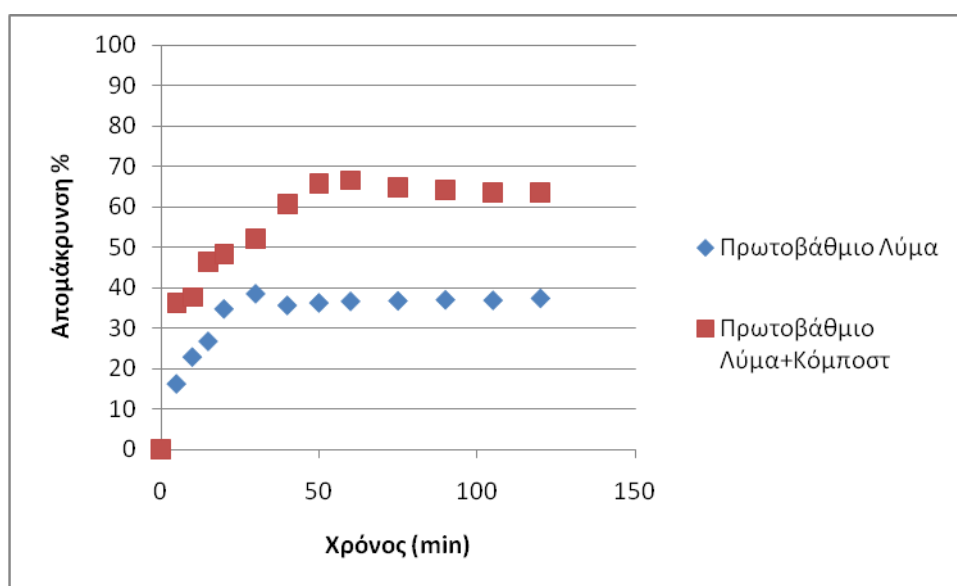
Διάγραμμα 8.118: Συγκέντρωση (mg/l) ψευδαργύρου που παραμένει σε διάλυμα βιομάζας με ή χωρίς “κόμποστ” με το χρόνο.



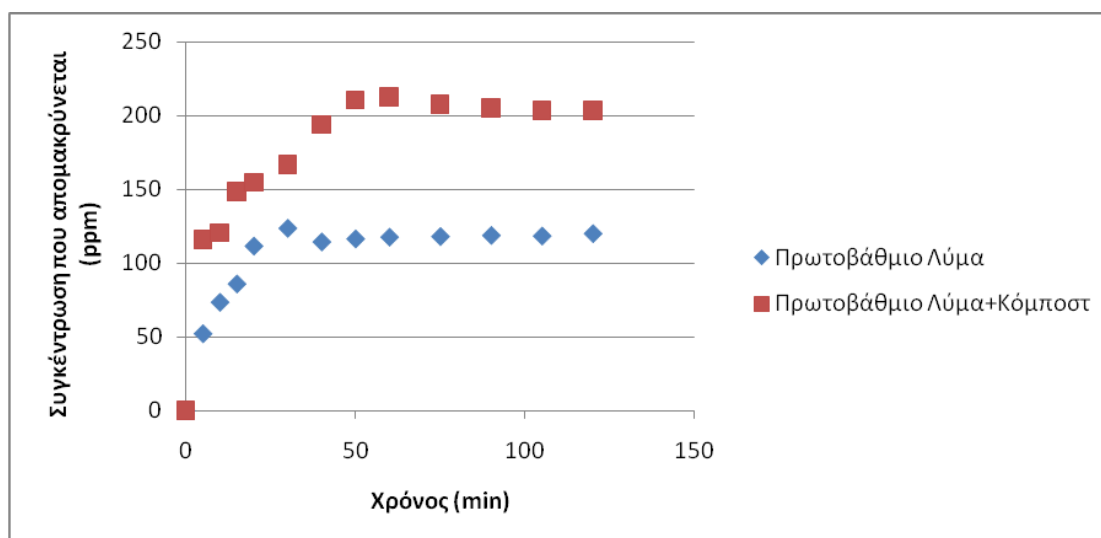
Διάγραμμα 8.119: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου από βιομάζα με ή χωρίς “κόμποστ” κατά τη διήθηση από MBR UF.



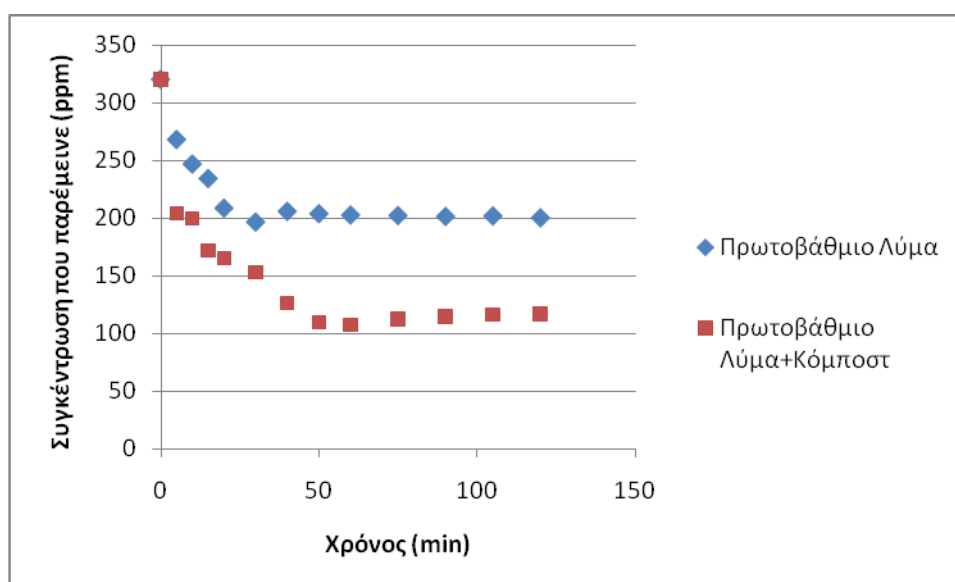
Διάγραμμα 8.120: Προσροφητική ικανότητα βιομάζας και “κόμποστ” για τον ψευδάργυρο κατά τη διήθηση από MBR UF.



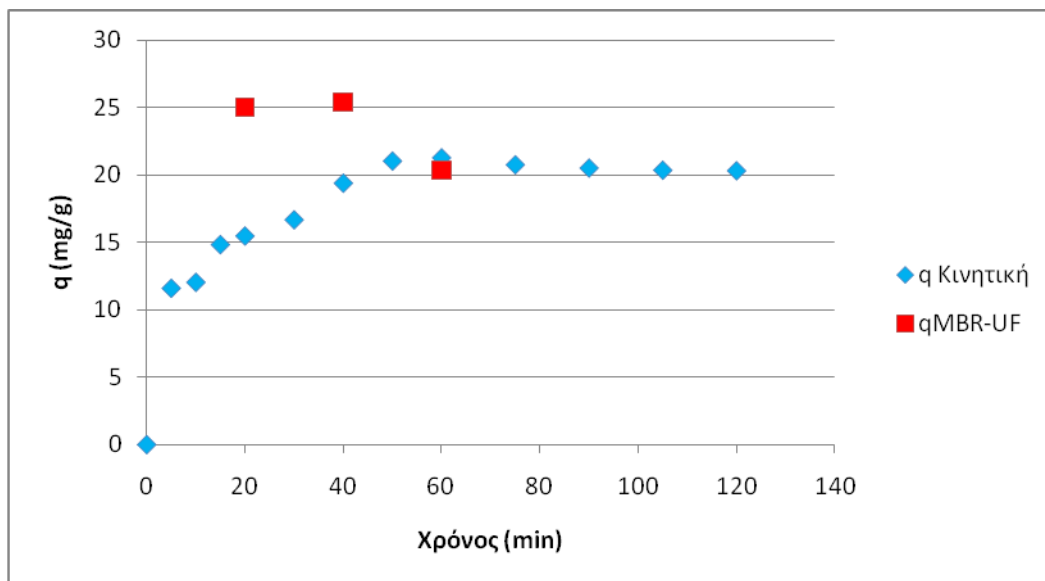
Διάγραμμα 8.121: % Απομάκρυνση Zn από Α' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ”, με το χρόνο.



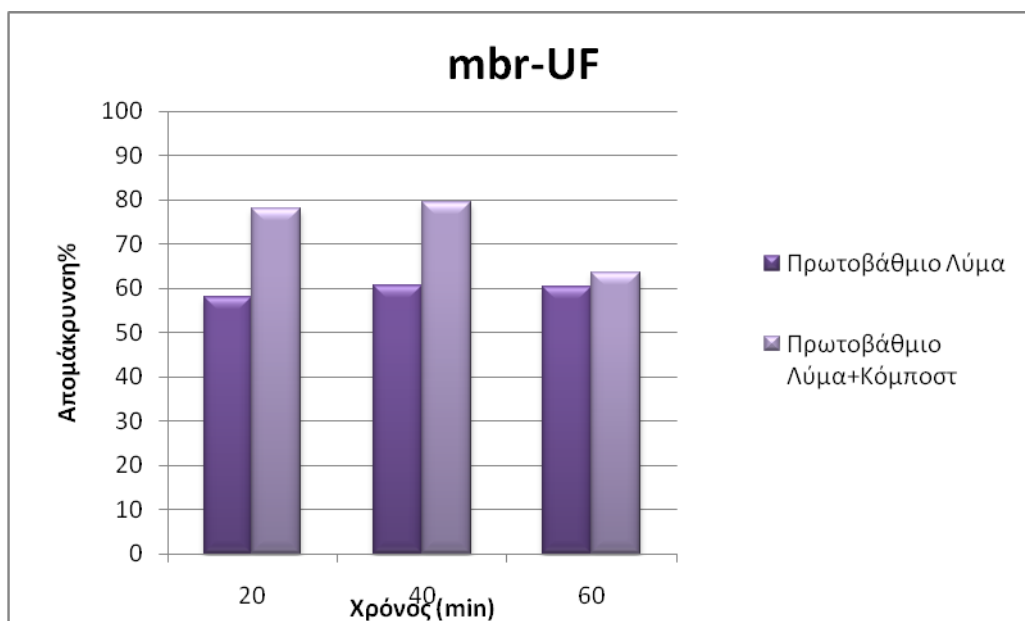
Διάγραμμα 8.122: Συγκέντρωση Zn που απομακρύνεται από Α' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ”, με το χρόνο.



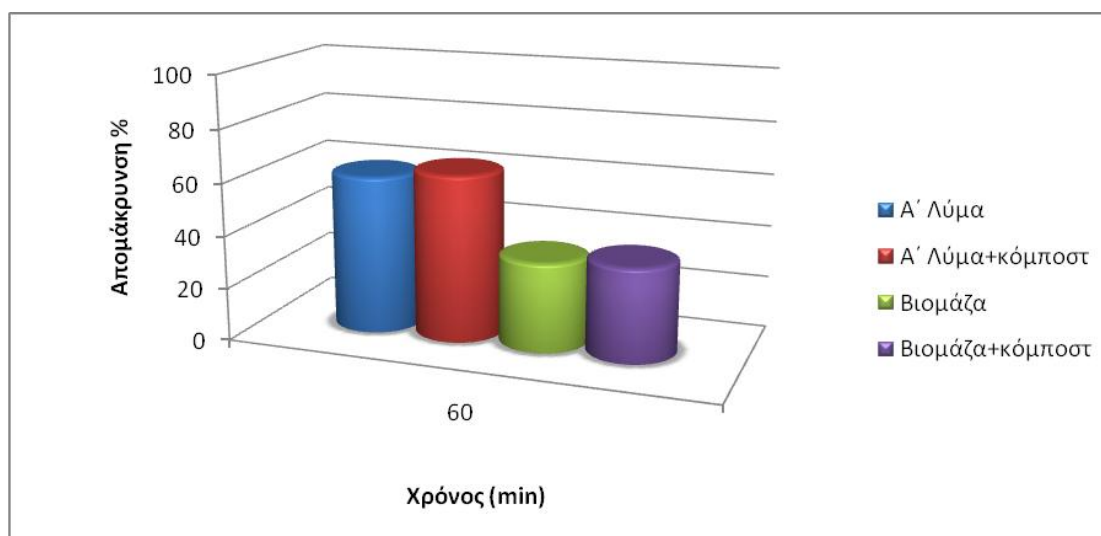
Διάγραμμα 8.123: Συγκέντρωση Zn που παραμένει σε Α' λύμα με ή χωρίς “κόμποστ”, με το χρόνο.



Διάγραμμα 8.124: Προσροφητική ικανότητα Zn του “κόμποστ” σε περιβάλλον α’ λύματος κατά την ανάδευση με το χρόνο και για τους χρόνους διήθησης(MBR).



Διάγραμμα 8.125: % Απομάκρυνση Zn από Α’ λύμα σκέτο αλλά και με “κόμποστ” για τους χρόνους της διήθησης μετά την ανάδευση.

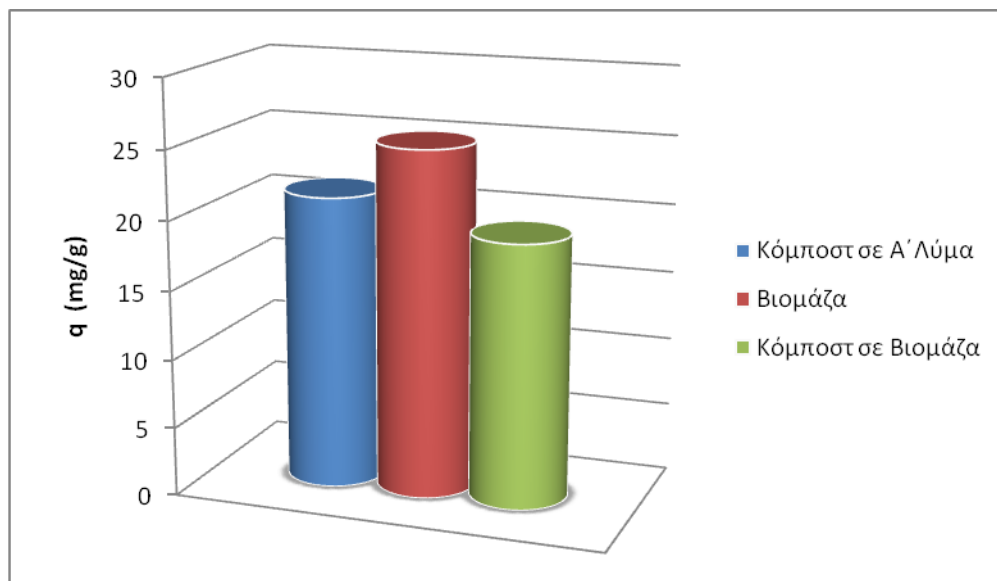


Διάγραμμα 8.126: Σύγκριση τελικών απομακρύνσεων, στα 60 min διήθησης ψευδαργύρου, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.

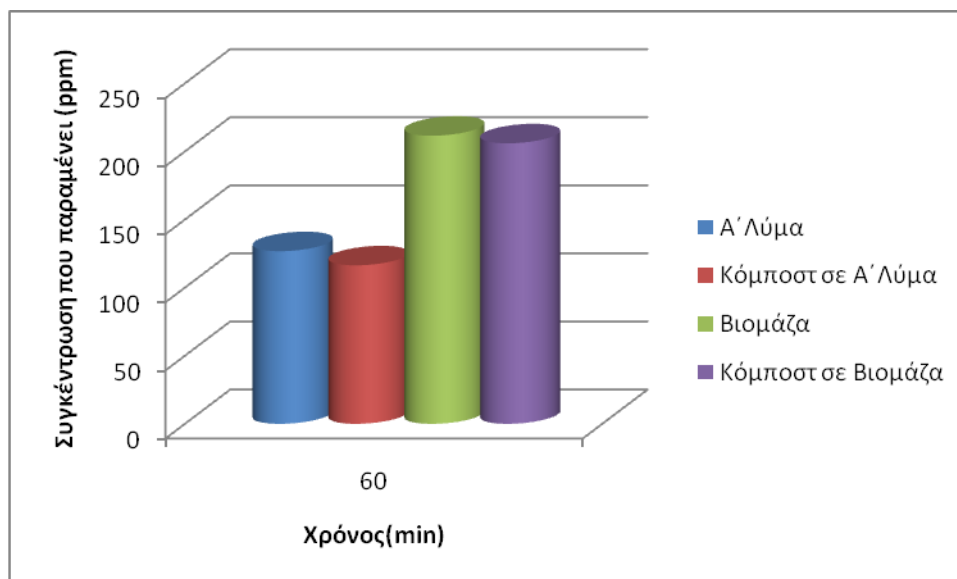
Πίνακας 8.33: Πίνακας max-min αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l).

Zn	% απομάκρυνση	q (mg/g)	Συγκέντρωση παραμένει (mg/l)
βιομάζα	40,8	25,15	189,2
“κόμποστ” σε βιομάζα	59,75	19,12	128,8
Πρωτοβάθμιο Λύμα	38,5	---	196,8
“κόμποστ” σε Πρωτοβάθμιο Λύμα	66,5	21,28	107,2

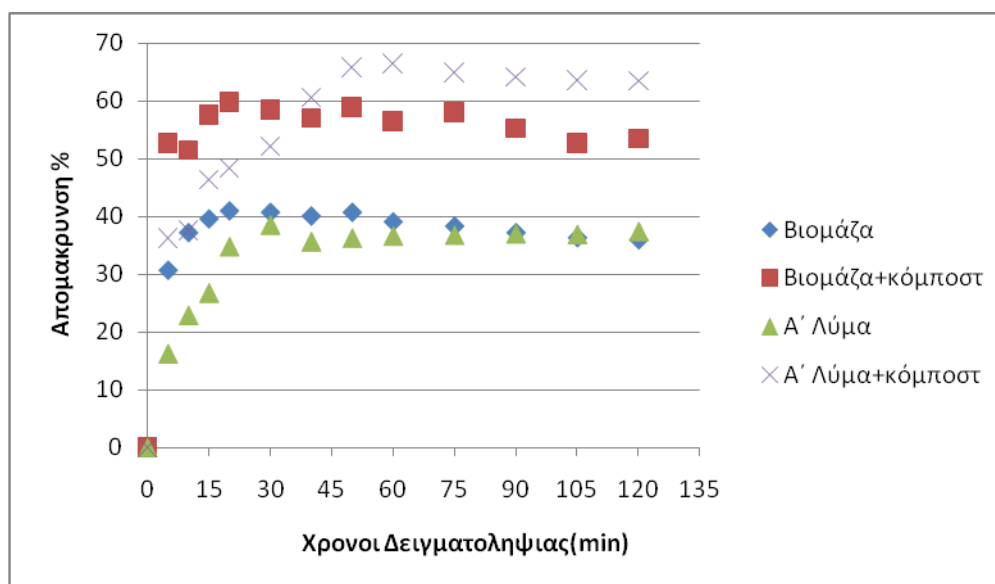
Είναι άξια προσοχής τα συγκριτικά αποτελέσματα των απομακρύνσεων του ψευδαργύρου σε διάλυμα πρωτοβάθμιου λύματος με “κόμποστ” όπου επιτυγχάνεται 66,5% καθάρισμα της αρχικής συγκέντρωσης του λύματος από το εν λόγω μέταλλο. Δυστυχώς τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη συγκέντρωση που παραμένει στο διήθημα μετά από κάθε διεργασία δεν επαληθεύουν τα όρια τόσο για μακροχρόνια όσο και για βραχυχρόνια άρδευση ή απόρριψη στους υπονόμους, όπως αυτά υπαγορεύονται από την US EPA.



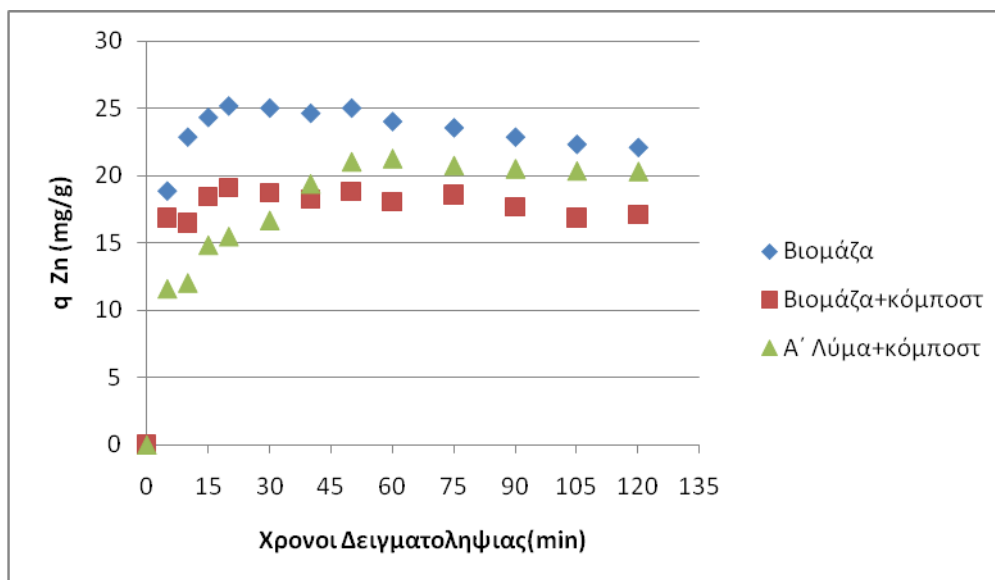
Διάγραμμα 8.127 : Σύγκριση της max προσροφητικής ικανότητας ψευδαργύρου, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.



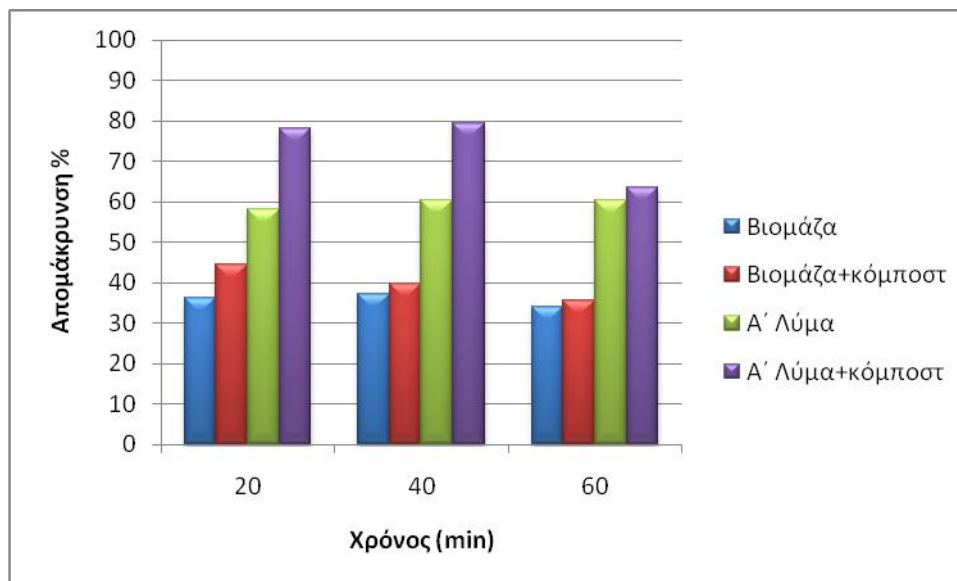
Διάγραμμα 8.128: Σύγκριση της συγκέντρωσης που παραμένει, στα 60 min διήθησης ψευδαργύρου, μεταξύ των ειδών λύματος με ή χωρίς “κόμποστ”.



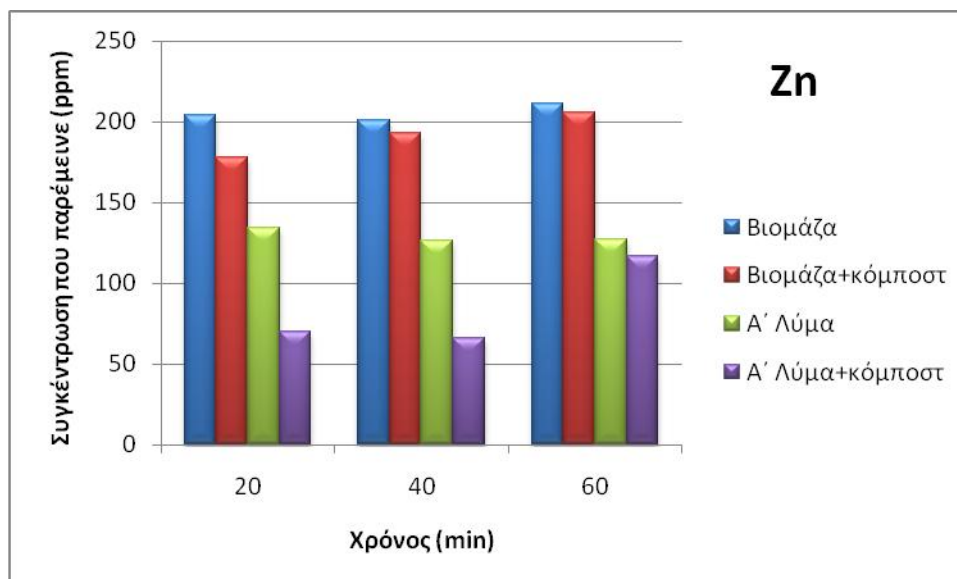
Διάγραμμα 8.129: Όλα τα είδη λυμάτων για την % απομάκρυνση Zn με το χρόνο με ή χωρίς “κόμποστ”.



Διάγραμμα 8.130: Σύγκριση α-ικανότητας απορρόφησης mg Zn σε 1g “κόμποστ” για διαφορετικό λύμα.



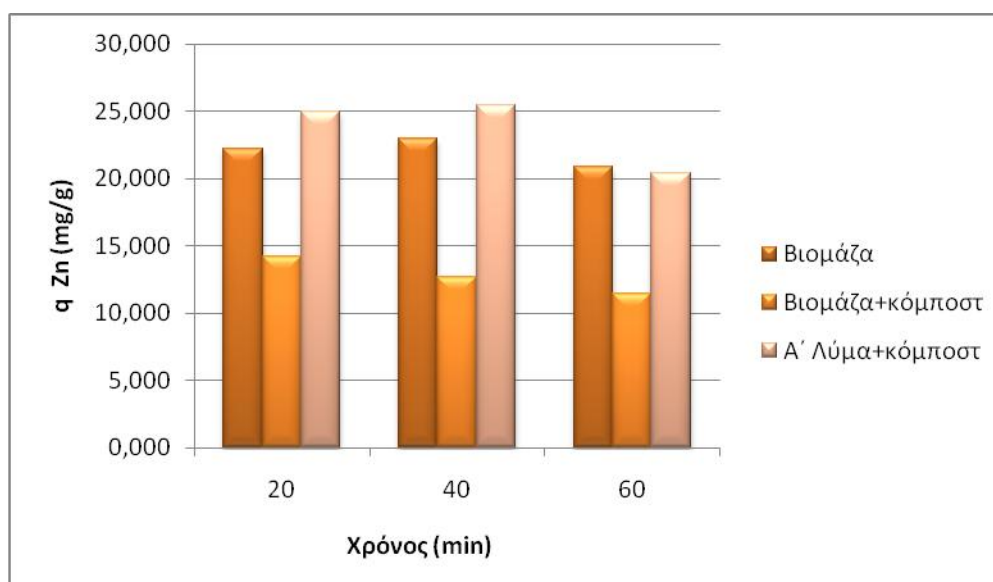
Διάγραμμα 8.131: Σύγκριση % απομάκρυνσης Zn για διαφορετικό λύμα κατά τη διήθηση.



Διάγραμμα 8.132: Σύγκριση συγκεντρώσεων που παραμένουν μετά τη διήθηση για διαφορετικό είδος λύματος.

Πίνακας 8.34: Πίνακας συγκέντρωσης που παραμένει για τον ψευδάργυρο σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης.

Zn	Συγκέντρωση παραμένει (mg/l)			
Χρόνος(min)	βιομάζα	βιομάζα+“κόμποστ”	Πρωτοβάθμιο Λύμα	Πρωτοβάθμιο Λύμα +“κόμποστ”
20	204,4	177,6	134	70
40	200,8	192,8	126,4	66
60	211,6	206	126,8	116,4



Διάγραμμα 8.133: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας λάσπης και “κόμποστ” μετά τη διήθηση για διαφορετικό είδος λύματος.

Πίνακας 8.35: Πίνακας προσροφητικής ικανότητας για τον ψευδάργυρο σε ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμιο λύμα για τη συγκέντρωση 320(mg/l) για τους χρόνους διήθησης

Zn	q (mg/g)		
Χρόνος(min)	βιομάζα	βιομάζα+“κόμποστ”	Α' Λύμα+“κόμποστ”
20	22,231	14,24	25
40	22,923	12,72	25,4
60	20,846	11,4	20,36

8. 5. 4 Συνδυαστική τεχνολογία (two stage process) απομάκρυνσης μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος - επίδραση του pH.

Στα τελευταία πειράματα αυτού του πειραματικού κύκλου, εφαρμόστηκε συνδυασμός των τεχνολογιών αντιδραστήρων διαλείποντος έργου και μεμβρανών υπερδιήθησης. Σε τέσσερα δοχεία (batch) προστέθηκαν 100 ml διαλύματος βιομάζας ή πρωτοβάθμιου λύματος με 320ppm συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Zn(II) και το pH ρυθμίστηκε για κάθε ένα δοχείο στην τιμή 4, 6, 8, 9 με χρήση διαλυμάτων HNO₃ και NaOH. Προστέθηκε “κόμποστ” συγκέντρωσης 10 g/l (1 gr σε κάθε batch) και τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών. Η ανάδευση διήρκεσε 2 ώρες και έπειτα με χρήση αντλίας κενού παροχής αέρα της εταιρεία Millipore, τύπου WP6122050 230V, 50Hz και 1.7A η πίεση της οποίας ρυθμίστηκε στα -30kPa, και διηθητικά φίλτρα τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm, έγινε η υπερδιήθηση.

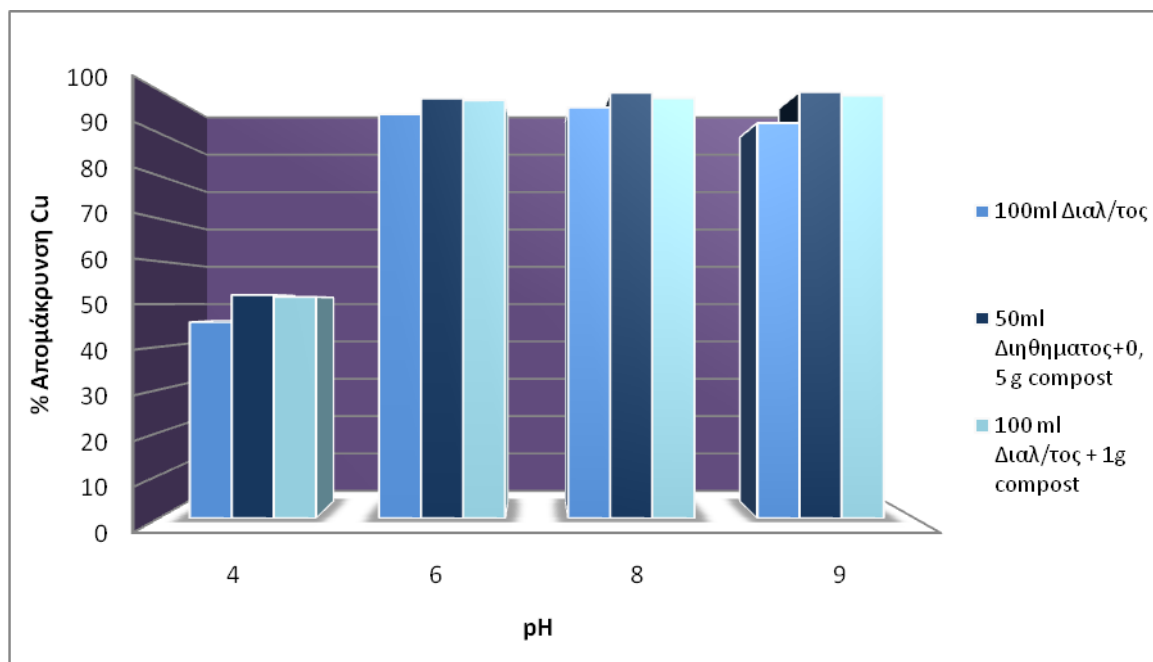
Αντίστοιχα σε τέσσερα άλλα δοχεία (batch) προστέθηκαν 100 ml διαλύματος βιομάζας ή πρωτοβάθμιου λύματος με 320ppm συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Zn(II), χωρίς “κόμποστ”. Το pH ρυθμίστηκε για κάθε ένα δοχείο στην τιμή 4, 6, 8, 9 με χρήση διαλυμάτων HNO₃ και NaOH και τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες με σταθερό αριθμό στροφών για 2 ώρες και έπειτα με χρήση της αντλίας κενού παροχής η πίεση της οποίας ρυθμίστηκε στα -30kPa, και διηθητικά φίλτρα τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm, έγινε η υπερδιήθηση.

Συλλέχθηκαν έτσι δείγματα της πρώτης πειραματικής φάσης αλλά και 50ml διηθήματος για κάθε pH και για διαφορετικό είδος λύματος. Τα 50ml από την κάθε διήθηση με pH 4, 6, 8, 9 όπως και του κάθε είδους λύματος τοποθετήθηκαν σε τέσσερα νέα δοχεία. Εν συνεχεία, ρυθμίστηκαν εκ νέου τα pH στις τιμές 4, 6, 8, 9 με χρήση διαλυμάτων HNO₃ και NaOH και προστέθηκε σε κάθε δοχείο με 50 ml διήθημα, “κόμποστ” συγκέντρωσης 10 g/l (0,5gr).

Επαναλήφθηκε η διαδικασία της δίωρης ανάδευσης και διήθησης με χρήση διηθητικών φίλτρων τύπου Whatman με διάμετρο πόρου 45mm και λήφθηκαν τα τελικά δείγματα.

Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεων της ατομικής απορρόφησης συμβαδίζουν με τα ήδη αναλυμένα αποτελέσματα για τη συμπεριφορά των μετάλλων στα διαλύματα των αποβλήτων για το pH=6. Στα μεγαλύτερα pH παρουσιάστηκε

τεράστια απομάκρυνση των ιόντων χαλκού και ψευδαργύρου από το πρώτο κιόλας στάδιο της διαδικασίας, με ακόμα καλύτερα αποτελέσματα για τη διπλή διήθηση.



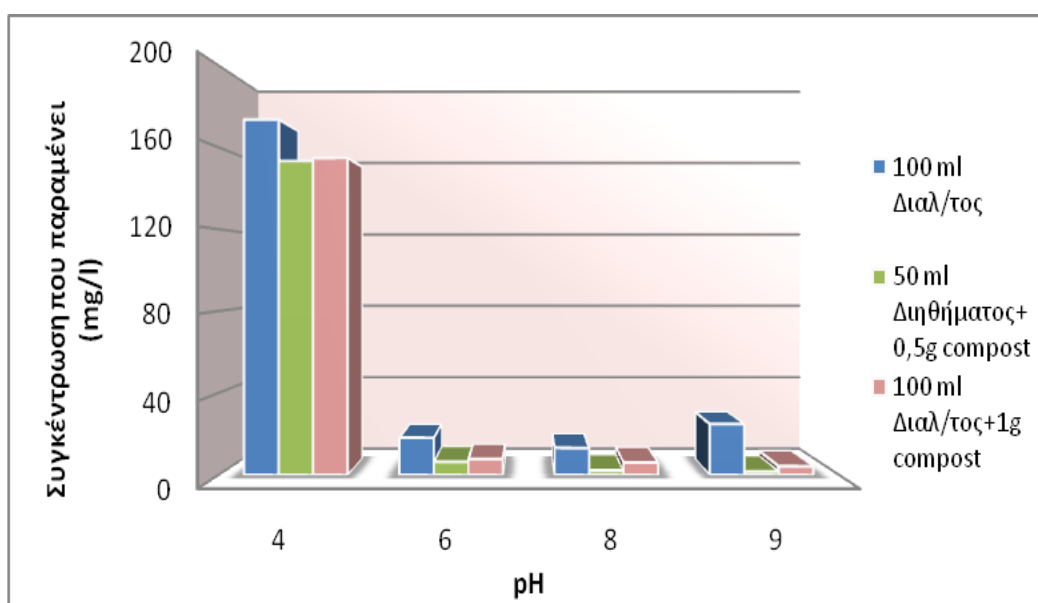
Διάγραμμα 8.134: % Απομάκρυνση χαλκού σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε α' λύμα για διαφορετικά pH.

Πίνακας 8.36: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό στο πρωτοβάθμιο λύμα για διαφορετικά pH

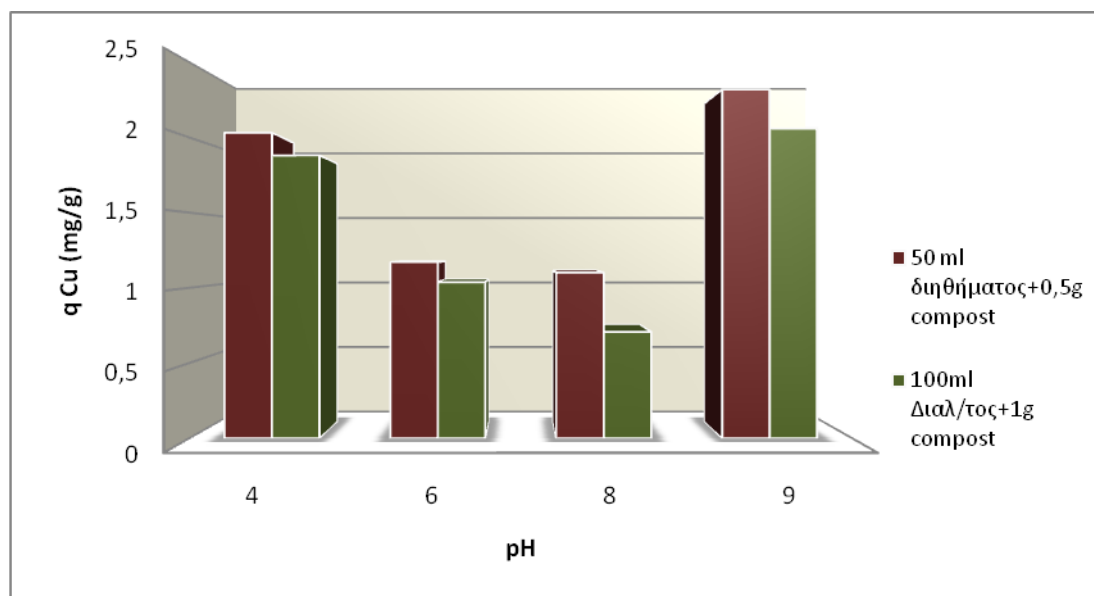
A' και B' Στάδιο	pH	Συγκέντρωση Παρέμεινε (ppm)	Απομάκρυνση%	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	q (mg/g) Α'Λύμα+- "κόμποστ"
100ml Διαλύματος	4	173,5	45,78125	146,5	---
	6	18,126	94,335625	301,874	---
	8	13,17	95,884375	306,83	---
	9	24,8	92,25	295,2	---
50ml Διηθήματος + 0,5g "κόμποστ"	4	153,2	52,125	166,8	2,03
	6	6,42	97,99375	313,58	1,1706
	8	2,15	99,328125	317,85	1,102
	9	1,63	99,490625	318,37	2,317

Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα

100 ml Διαλύτος + 1g “κόμποστ”	4	154,7	51,65625	165,3	1,88
	6	7,75	97,578125	312,25	1,0376
	8	6,1	98,09375	313,9	0,707
	9	4,22	98,68125	315,78	2,058



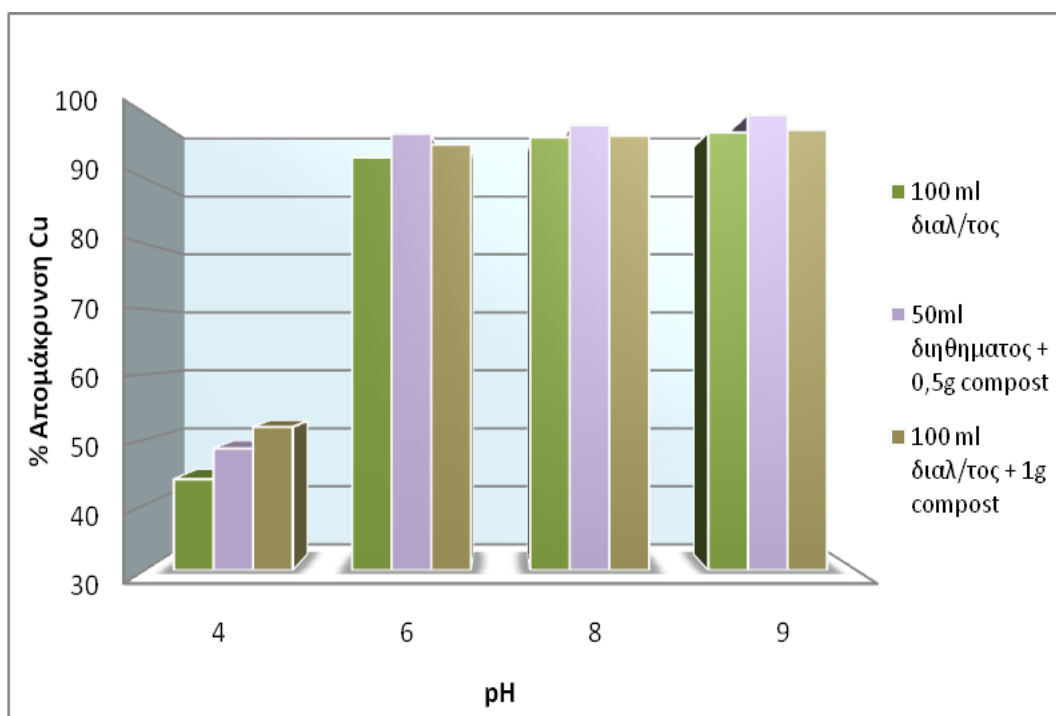
Διάγραμμα 8.135: Σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου για τη συγκέντρωση χαλκού που παραμένει σε α' λύμα, για διαφορετικά pH.



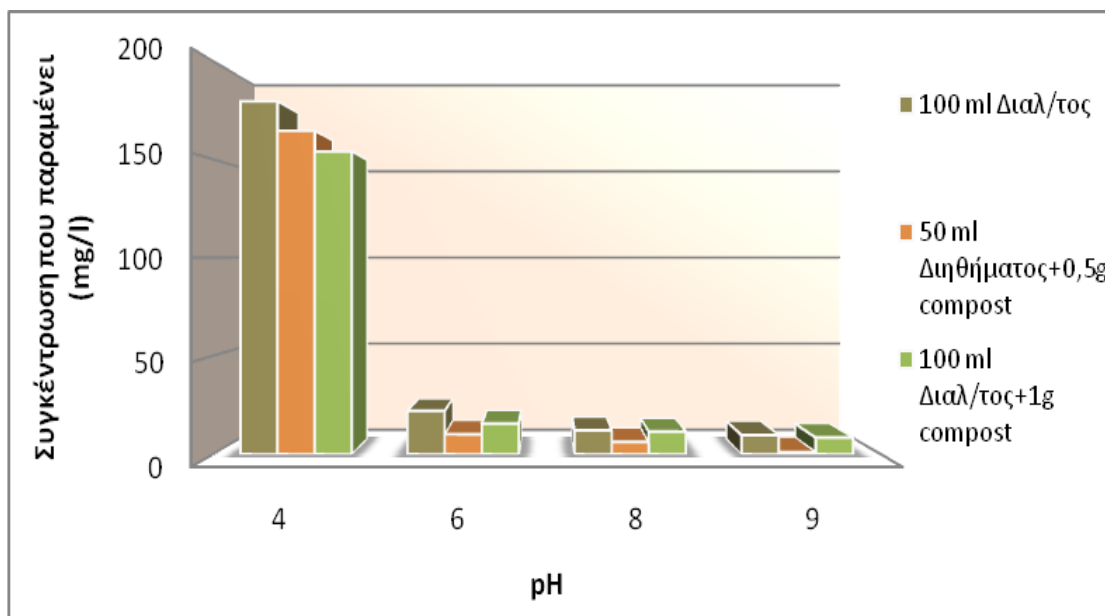
Διάγραμμα 8.136: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) χαλκού σε α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.

Πίνακας 8.36: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό σε βιομάζα για διαφορετικά pH

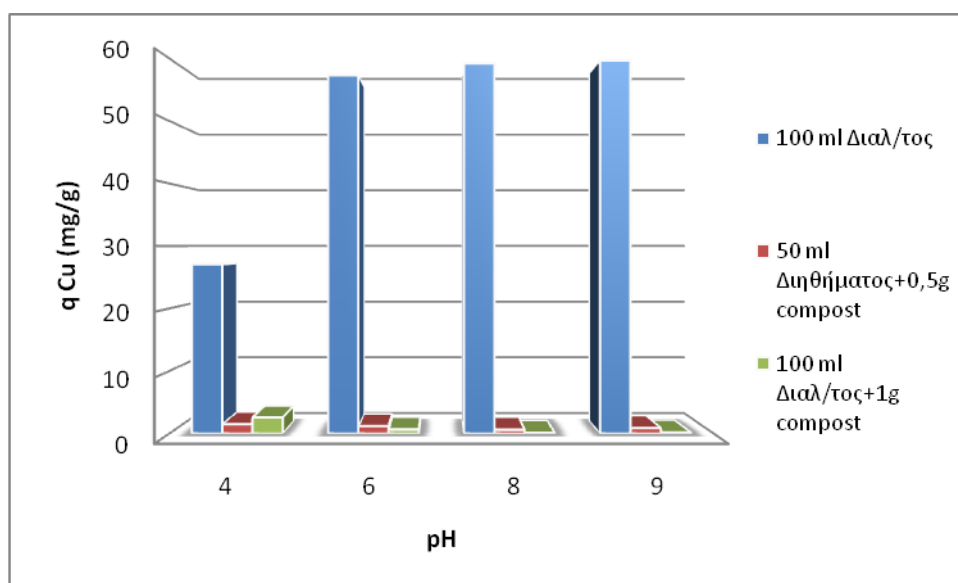
A' και B' Στάδιο	pH	Συγκέντρωση Παρέμεινε (ppm)	Απομάκρυνση%	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	q (mg/g) βιομάζα+ “κόμποστ”
100ml Διαλύματος	4	179,4	43,9375	140,6	27,03846
	6	22,011	93,12156	297,989	57,30558
	8	12,1	96,21875	307,9	59,21154
	9	9,71	96,96563	310,29	59,67115
50ml Διηθήματος + 0,5g “κόμποστ”	4	164,4	48,625	155,6	1,5
	6	10,18	96,81875	309,82	1,1831
	8	6,204	98,06125	313,796	0,5896
	9	1,03	99,67813	318,97	0,868
100 ml Διαλύτος + 1g “κόμποστ”	4	153,8	51,9375	166,2	2,56
	6	15,62	95,11875	304,38	0,6391
	8	11,42	96,43125	308,58	0,068
	9	8,42	97,36875	311,58	0,129



Διάγραμμα 8.137: % Απομάκρυνση χαλκού σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε βιομάζα για διαφορετικά pH.



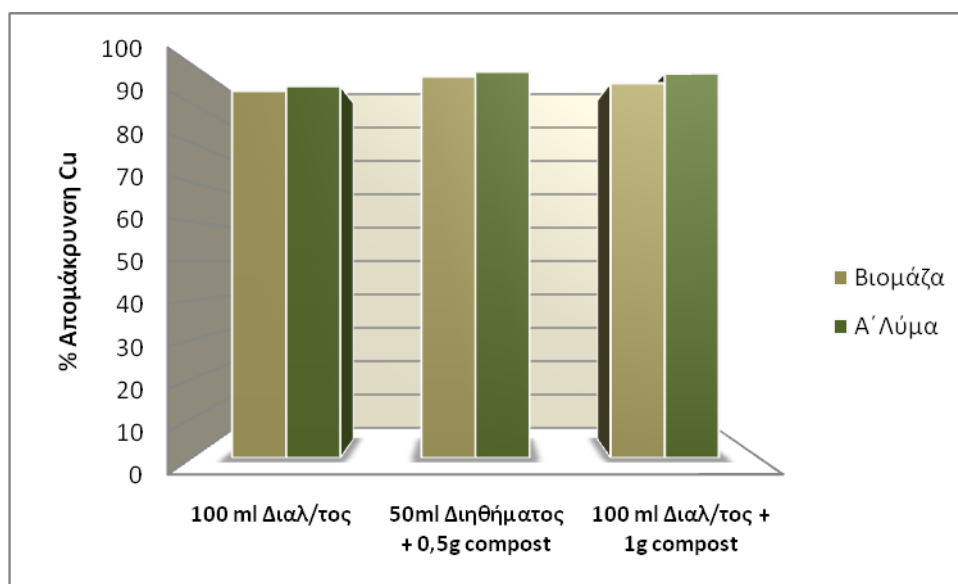
Διάγραμμα 8.138: Σύγκριση συγκέντρωσης χαλκού που παραμένει, σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.



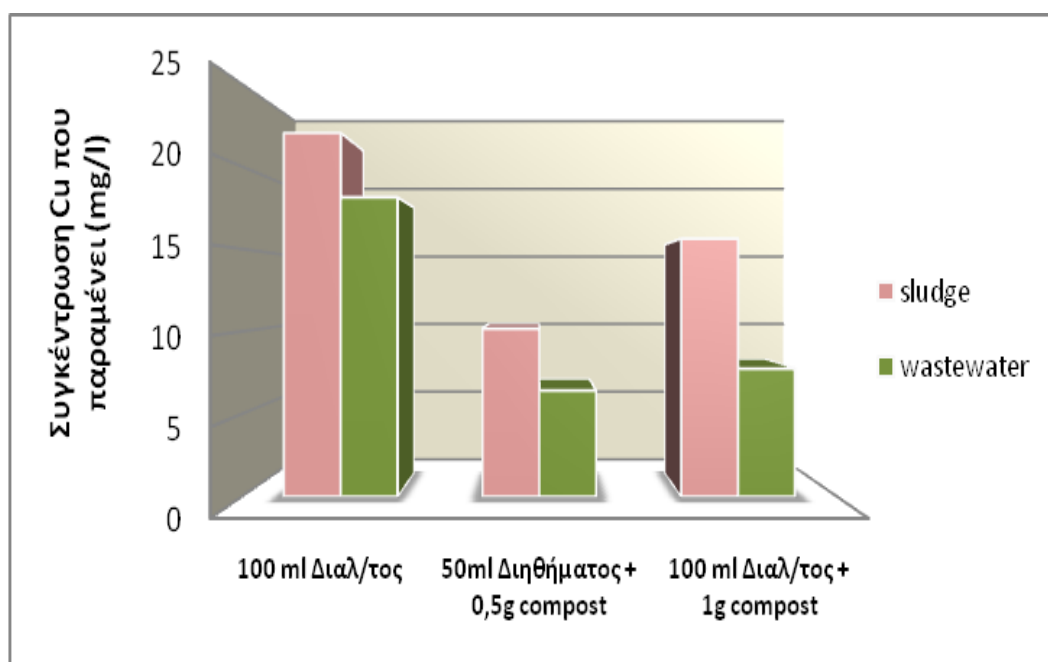
Διάγραμμα 8.139: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) χαλκού σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.

Πίνακας 8.37: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό με pH 6 σε ενεργό ιλύ.

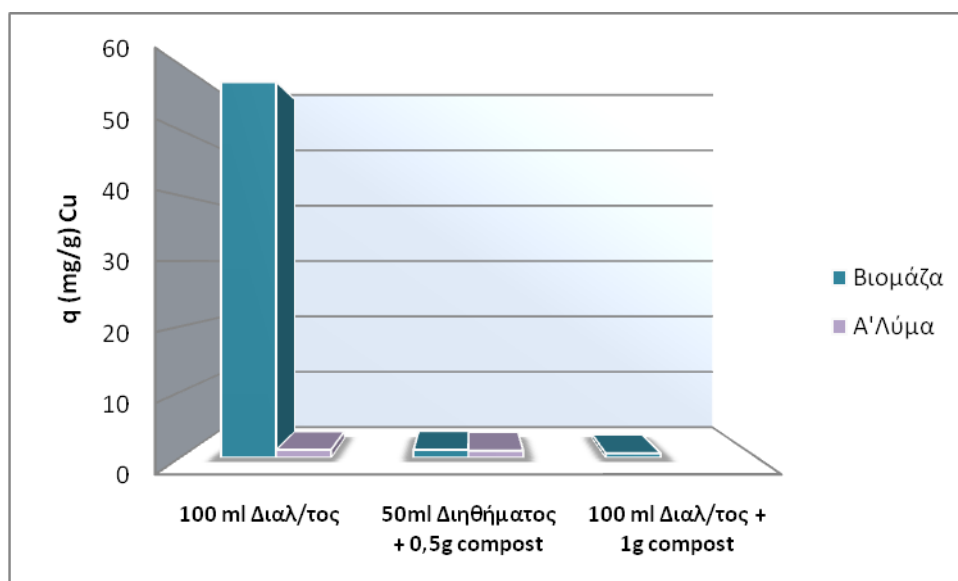
pH 6	Συγκέντρωση παρέμεινε (ppm)	Απομάκρυνση %	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	q (mg/g) βιομάζα+κόμποστ
100 ml Διαλ/τος	22,011	93,12	297,99	57,305
50ml Διηθήματος + 0,5g “κόμποστ”	10,18	96,818	309,82	1,1831
100 ml Διαλ/τος + 1g “κόμποστ”	15,62	95,118	304,38	0,6391



Διάγραμμα 8.140: Σύγκριση % απομάκρυνσης χαλκού σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.



Διάγραμμα 8.141: Σύγκριση συγκέντρωσης χαλκού που παραμένει Q(mg/g) σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.

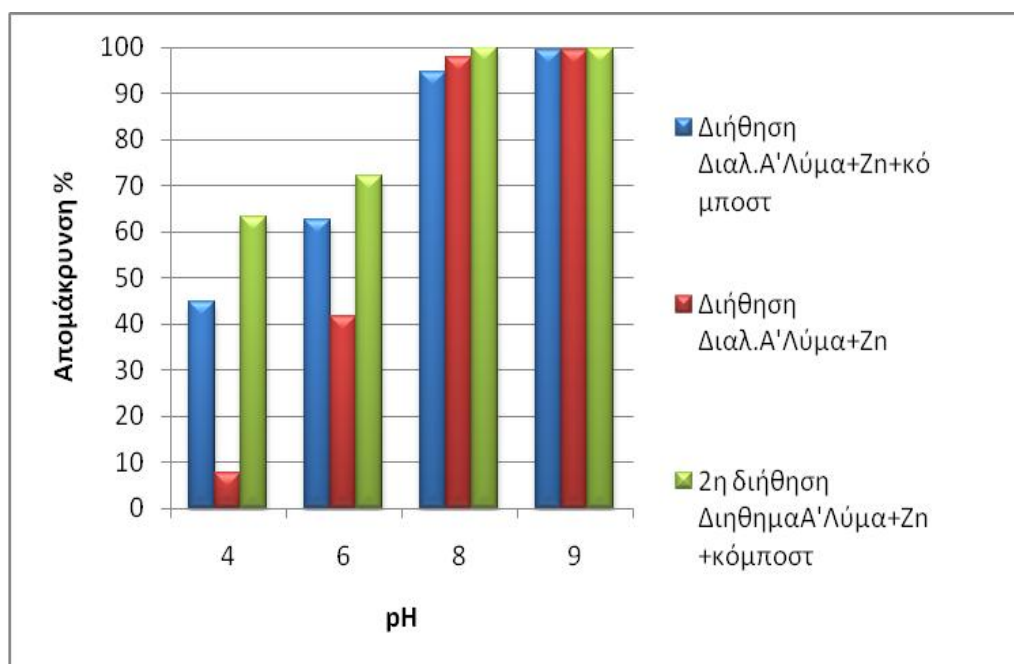


Διάγραμμα 8.142: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q (mg/g) χαλκού σε βιομάζα ή α'λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.

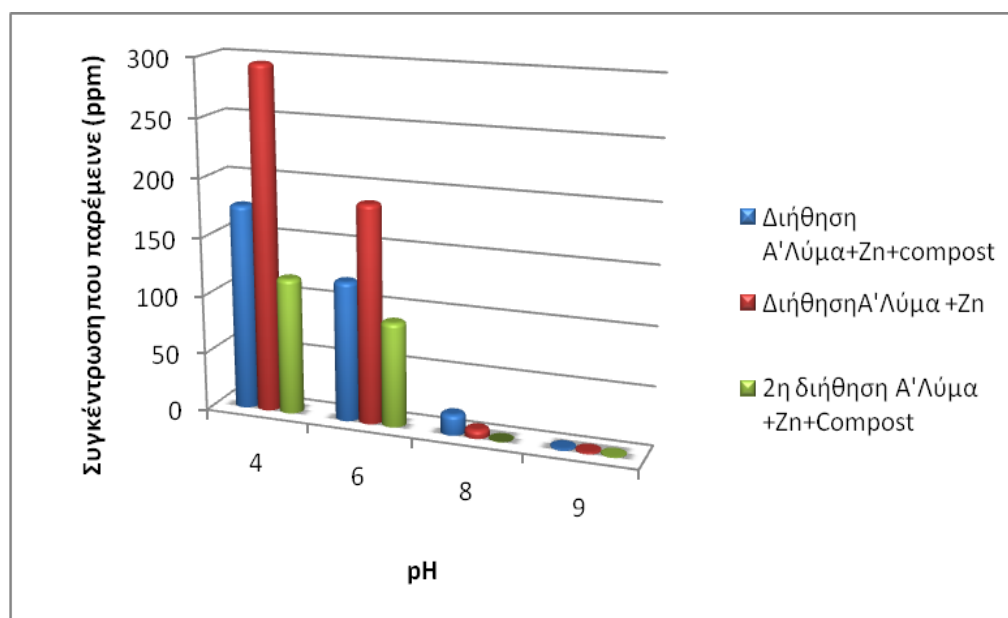
Πίνακας 8.38: Πίνακας αποτελεσμάτων για το χαλκό με pH 6 σε πρωτοβάθμιο λύμα.

pH 6	Συγκέντρωση παρέμεινε (ppm)	Απομάκρυνση %	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	q (mg/g) α'λύμα+-'κόμποστ'
100 ml Διαλ/τος	18,126	94,3356	301,874	----
50ml Διηθήματος + 0,5g 'κόμποστ'	6,42	97,9937	313,58	1,1706
100 ml Διαλ/τος + 1g 'κόμποστ'	7,75	97,578	312,25	1,0376

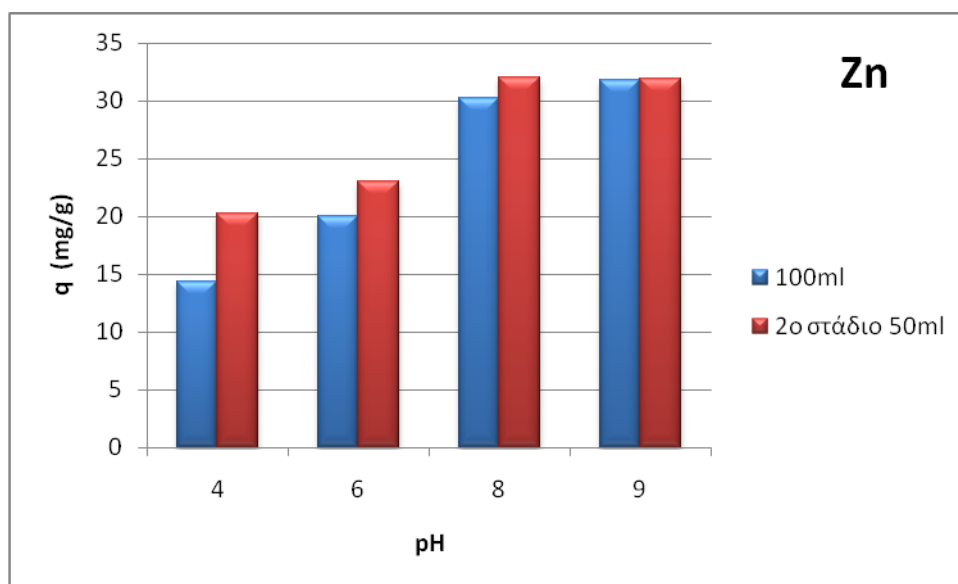
Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα



Διάγραμμα 8.143: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε α' λύμα για διαφορετικά pH.



Διάγραμμα 8.144: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει, σε α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.



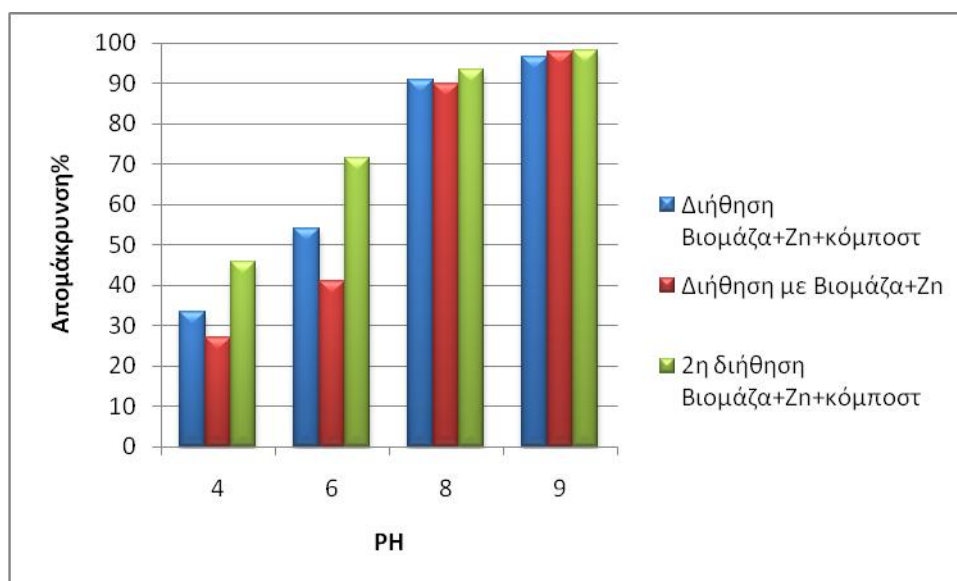
Διάγραμμα 8.145: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q (mg/g) ψευδαργύρου σε α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.

Πίνακας 8.39: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε πρωτοβάθμιο λύμα για διαφορετικά pH.

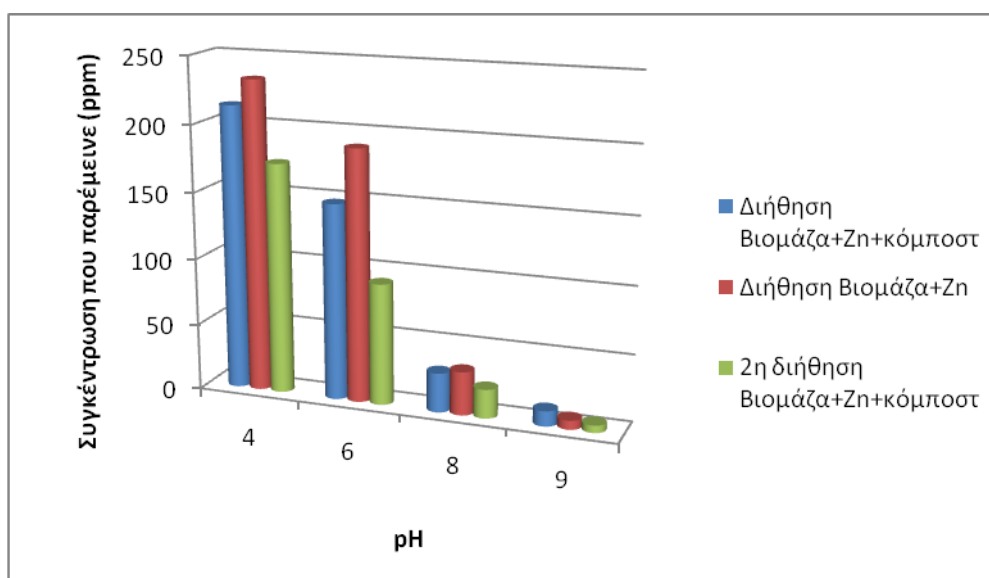
A' και B' Στάδιο	pH	Συγκέντρωση Παρέμεινε (ppm)	Απομάκρυνση%	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	q (mg/g) “κόμποστ”
100ml Διαλύματος	4	295,2	7,75	24,8	---
	6	186,8	41,625	133,2	---
	8	7,2	97,75	312,8	---
	9	1,55	99,52	318,45	---
50ml Διηθήματος + 0,5g “κόμποστ”	4	117,2	63,375	202,8	20,28
	6	89,6	72	230,4	23,04
	8	0	100	320	32
	9	0,6	99,81	319,4	31,94

Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα

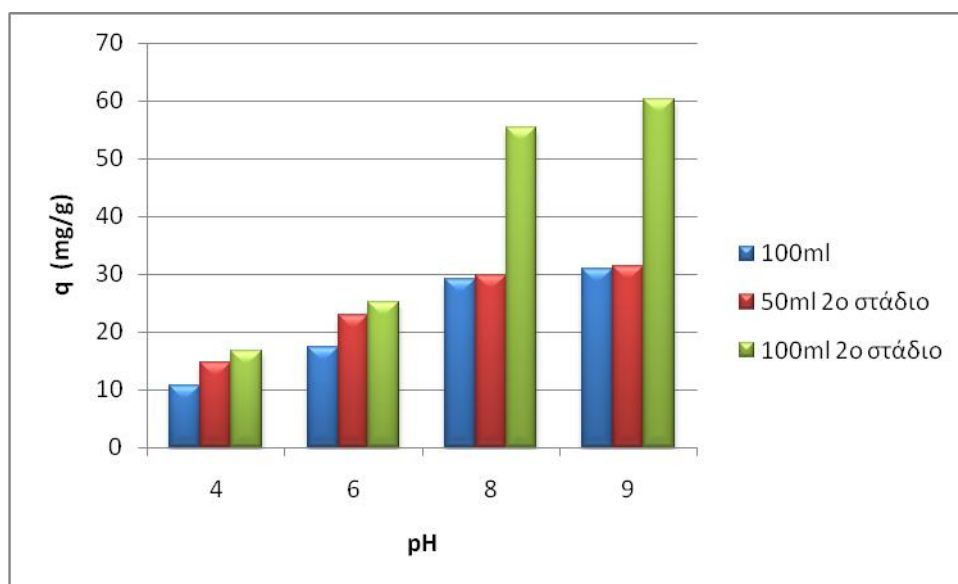
100 ml Διαλύτος + 1g “κόμποστ”	4	176,4	44,875	143,6	14,36
	6	120	62,5	200	20
	8	17,5	94,54	302,5	30,25
	9	1,7	99,47	318,3	31,83



Διάγραμμα 8.146: % Απομάκρυνση ψευδαργύρου σε σύγκριση τεχνολογιών α' και β' σταδίου σε βιομάζα για διαφορετικά pH.



Διάγραμμα 8.147: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει, σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.



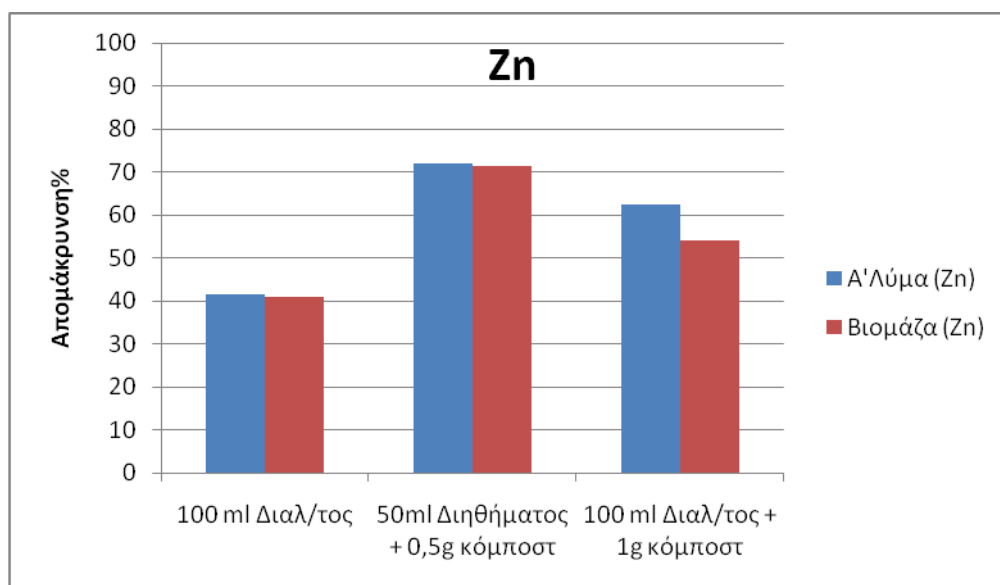
Διάγραμμα 8.148: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου σε βιομάζα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου, για διαφορετικά pH.

Πίνακας 8.40: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο με pH 6 σε πρωτοβάθμιο λύμα.

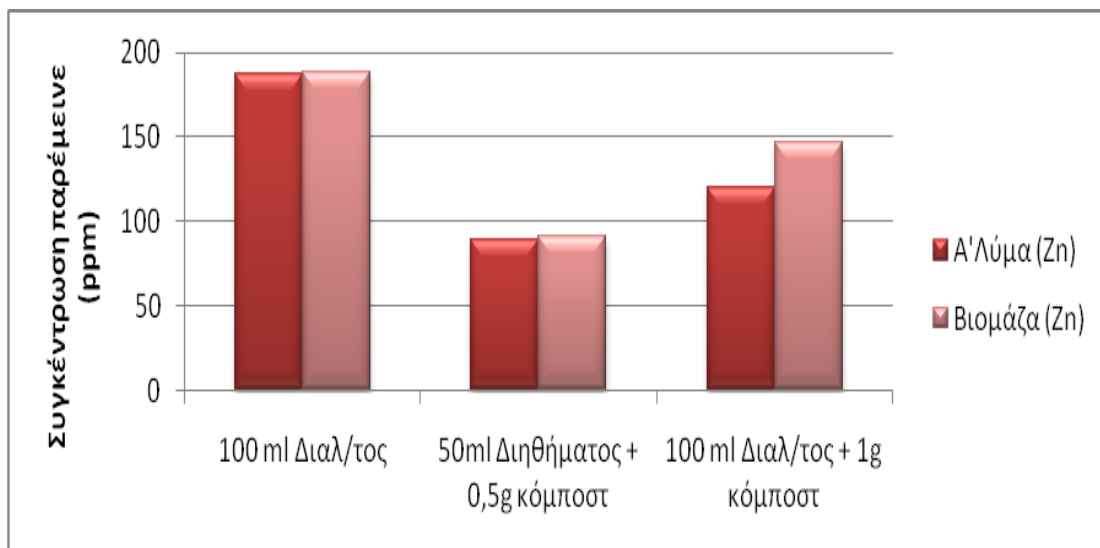
pH 6	Συγκέντρωση παρέμεινε (ppm)	Απομάκρυνση %	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	q (mg/g) α λύμα+ 'κόμποστ'
100 ml Διαλ/τος	186,8	41,625	133,2	---
50ml Διηθήματος + 0,5g 'κόμποστ'	89,6	72	230,4	23,04
100 ml Διαλ/τος + 1g 'κόμποστ'	120	62,5	200	20

Πίνακας 8.41: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο με pH 6 σε βιομάζα

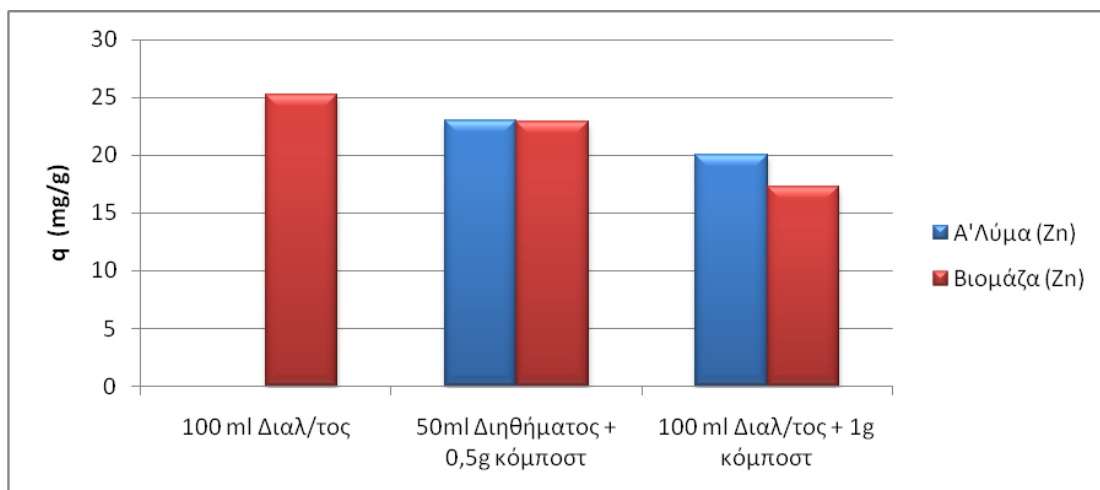
pH 6	Συγκέντρωση παρέμεινε (ppm)	Removal %	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	q (mg/g) Βιομάζα+ “κόμποστ”
100 ml Διαλ/τος	188,8	41	131,2	25,231
50ml Διηθήματος + 0,5g “κόμποστ”	91,2	71,5	228,8	22,88
100 ml Διαλ/τος + 1g “κόμποστ”	147,2	54	172,8	17,28



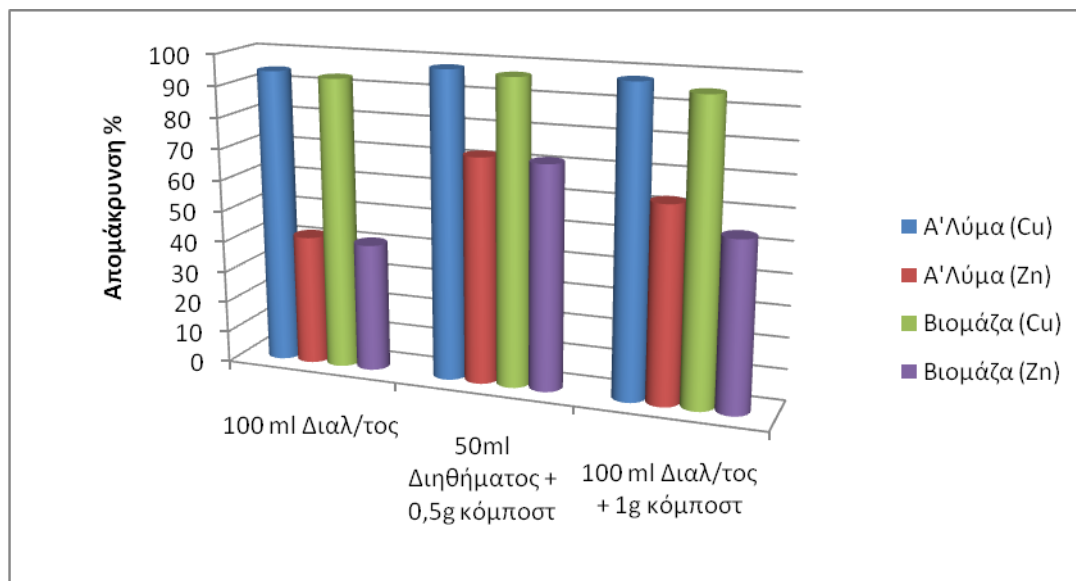
Διάγραμμα 8.149: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.



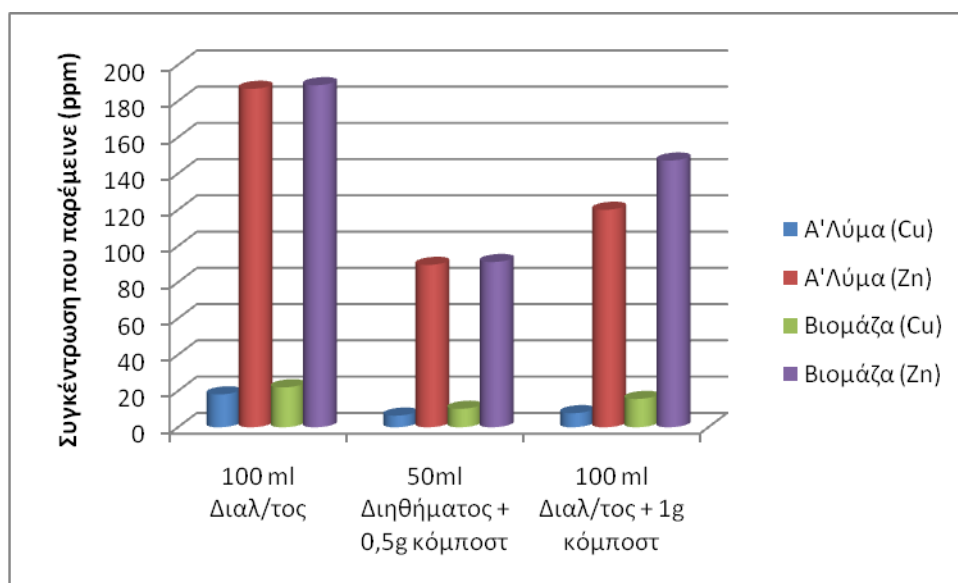
Διάγραμμα 8.150: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου που παραμένει (mg/l) σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.



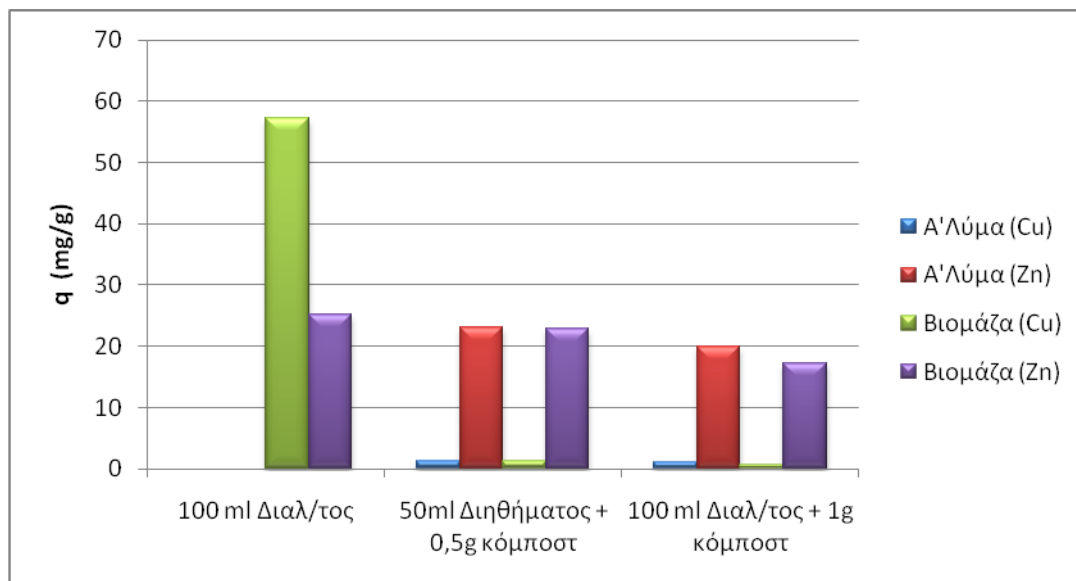
Διάγραμμα 8.151: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου σε βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.



Διάγραμμα 8.152: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.



Διάγραμμα 8.153: Σύγκριση συγκέντρωσης ψευδαργύρου και χαλκού που παραμένει q(mg/g) σε διάλυμα με βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για pH=6.



Διάγραμμα 8.154: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης $q(\text{mg/g})$ ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα ή α' λύμα για τεχνολογίες α' και β' σταδίου για $\text{pH}=6$.

Πίνακας 8.42: Πίνακας αποτελεσμάτων για τον ψευδάργυρο σε βιομάζα για διαφορετικά pH .

A' και B' Στάδιο	pH	Συγκέντρωση Παρέμεινε (ppm)	Απομάκρυνση%	Συγκέντρωση απομακρύνθηκε (ppm)	$q (\text{mg/g})$ “κόμποστ”
100ml Διαλύματος	4	233,2	27,125	86,8	16,69
	6	188,8	41	131,2	25,23
	8	32,6	89,81	287,4	55,27
	9	6,75	97,89	313,25	60,24
50ml Διηθήματος + 0,5g “κόμποστ”	4	173,2	45,875	146,8	14,68
	6	91,2	71,5	228,8	22,88
	8	21,7	93,22	298,3	29,83
	9	5,55	98,27	314,45	31,445

100 ml + 1g “κόμποστ”	4	213,6	33,25	106,4	10,64
	6	147,2	54	172,8	17,28
	8	29,4	90,81	290,6	29,06
	9	11,35	96,45	308,65	30,865

Η επίδραση της χημικής κατακρήμνισης στη διεργασία της διπλής διήθησης είναι καταλυτική μιας και όσο αυξάνεται η τιμή του pH τόσο αυξάνεται η απομάκρυνση των μετάλλων. Αυτές οι υψηλές απομακρύνσεις των ιόντων Cu (II) και Zn(II), οφείλονται στο γεγονός ότι σε χαμηλό pH τα δύο αυτά μέταλλα είναι σχεδόν τελείως διαλυτά στο υγρό απόβλητο. Η καθίζηση επιτυγχάνεται σε τιμές pH > 7. Όταν έχουμε αλκαλικό περιβάλλον, υποβοηθείται και η προσρόφηση, η οποία αναμένεται να αυξήσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα του όλου συστήματος που αφορά την απομάκρυνση των ιόντων Cu(II) και Zn(II) και επομένως η τελική συγκέντρωσή τους στην εκροή των μεμβρανών είναι πολύ μικρή.

Έτσι, για pH 8, 9 οι απομακρύνσεις αγγίζουν το 99,3% και 99,5% για τη διπλοδιήθηση του χαλκού σε περιβάλλον πρωτοβάθμιου λύματος με “κόμποστ” όπως και τις τιμές 98% και 99,67% σε περιβάλλον βιομάζας και “κόμποστ”. Για τον ψευδάργυρο, τα εξαγόμενα ακολουθούν τη γενικότερη τάση απομάκρυνσης όπως αυτή έχει διαπιστωθεί κατά τη χρήση της τεχνολογίας βιοαντιδραστήρων μεμβρανών υπερδιήθησης σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο. Συνεπακόλουθα, πιο μεγάλες απομακρύνσεις αφορούν στις υψηλότερες τιμές pH (8,9) τόσο σε διάλυμα πρωτοβάθμιου λύματος με “κόμποστ” (100%,99,8%)(πίνακας 8.39) όσο και σε διάλυμα βιομάζας με “κόμποστ” (93,22% και 98,27%)(πίνακας 8.42.)

Θα πρέπει να υπογραμμιστεί το γεγονός ότι τα αποτελέσματα της διπλής διήθησης είναι αξιολογότερα τόσο για το χαλκό όσο και για τον ψευδάργυρο, από τα αντίστοιχα της μονής διήθησης.

Τα όρια της US EPA για άδρευση ή απόρριψη στους υπονόμους, αυτά επαληθεύονται για τις περιπτώσεις της διπλοδιήθησης (δεύτερο στάδιο) του χαλκού σε pH 9, για βιομάζα και “κόμποστ” και σε pH 8 και pH 9 για πρωτοβάθμιο λύμα, όχι όμως για μακροχρόνια χρήση όσον αφορά την άδρευση. Για τον ψευδάργυρο τα όρια της US EPA για άδρευση ή απόρριψη στους υπονόμους, επαληθεύονται για τις παρακάτω περιπτώσεις: για τη διπλή διήθηση ψευδαργύρου (στο δεύτερο στάδιο)

Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα

για pH:8 και pH:9 για πρωτοβάθμιο λύμα. Στη βιομάζα και για τη διπλή διήθηση (και στα δύο στάδια) Zn για pH:9 έχουμε απομακρύνσεις, που επαληθεύουν τα όρια για άδρευση για βραχυχρόνια χρήση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που εξάγονται βάσει των αποτελεσμάτων που αναπτύχθηκαν και αναλύθηκαν στο όγδοο κεφάλαιο της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

9.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

9.1.1 Εύρεση αρχικής δόσης “κόμποστ” (g/l)

Η αρχική δόση του μέσου προσρόφησης επιδρά σημαντικά στην απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από τα υδατικά διαλύματά τους. Όπως διαπιστώθηκε από τα διαγράμματα της ενότητας 8.3.1 του προηγούμενου κεφαλαίου, αύξηση της δόσης “κόμποστ” συνεπάγεται περισσότερες θέσεις για προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων, οπότε και μεγαλύτερες αναλογικά απομακρύνσεις τους από το διάλυμα αλλά αντιστρόφως ανάλογα ελαττούμενη προσροφητική ικανότητα λόγω ακριβώς αυτής της ‘περίσσειας’ του προσροφητικού υλικού.

Εξάγεται επίσης ότι, για τα διαφορετικά είδη “κόμποστ”, με πρόσθετο πριονίδι, βερμικουλίτη ή ζεόλιθο, τα συγκριτικά αποτελέσματα δίνουν μικρές αποκλίσεις των αποδόσεων απομάκρυνσης και άρα θεωρείται περισσότερο συμφέρον τόσο οικονομικά όσο και πρακτικά κατά την διαδικασία της οικιακής κομποστοποίησης, η χρήση απλού “κόμποστ” και για τις δύο περιπτώσεις μετάλλων όπως προκύπτει από τα διαγράμματα 8.1 με 8.3 για το χαλκό και 8.6 με 8.8 για τον ψευδάργυρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο βερμικουλίτης προσροφά Cu με αποτέλεσμα το “κόμποστ” που έχει βερμικουλίτη να συμβάλλει σε παραπάνω δέσμευση μετάλλου. Δεν παρατηρείται το ίδιο για τον Zn. Μάλιστα για τον ψευδάργυρο η απομάκρυνση λόγω σκέτου “κόμποστ” είναι κατά πολύ καλύτερη, 46,38%, σε σχέση με τις αντίστοιχες των άλλων δύο τύπων κόμποστ με πυριτικά ορυκτά ζεόλιθο 33,88% και βερμικουλίτη 38,88%. Ακόμα και για το Cu οι διαφορές είναι μικρές. Γι’ αυτό το λόγο προτιμάται η χρήση “κόμποστ” με πριονίδι χωρίς βερμικουλίτη, ώστε να απλοποιηθεί η διεργασία.

Τέλος η δόση των 20 g/l κόμποστ με πριονίδι και για τα δύο μέταλλα συγκεντρώνει μια καλή απόδοση απομακρύνσεων η οποία ανταγωνίζεται τις αντίστοιχες των δόσεων 30 g/l και 50 g/l. Επίσης όπως συνάγεται και από τα διαγράμματα 8.5 και 8.13 για το χαλκό και τον ψευδάργυρο, ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων ανά γραμμάριο “κόμποστ” με πριονίδι είναι χαρακτηριστικά ανώτερη αυτής των “κόμποστ” με πρόσθετο ορυκτό. Έτσι η δόση των 20 g/l επιλέχθηκε ως η συγκέντρωση του κόμποστ με την οποία πραγματοποιήθηκαν τα επόμενα

πειράματα.

9. 1. 2. Επίδραση pH

Το pH ενός υδατικού διαλύματος αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο, που ελέγχει την προσρόφηση του μετάλλου στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, όπως επίσης και την ιοντοεναλλαγή των κατιόντων. Έχει διαπιστωθεί πως η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται με αύξηση του pH του διαλύματος.

Και σε αυτήν την περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων των δύο μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου επαληθεύτηκε η παραπάνω πρόταση. Συγκεκριμένα για τα pH 3,4,5 και 6 οι απομακρύνσεις όπως και η ικανότητα προσρόφησης ιόντων χαλκού, κυμαίνονται σε κοντινά επίπεδα περίπου στο 80% και τα 13 mg μέταλλου ανά g “κόμποστ” αντιστοίχως. Ο ρόλος της χημικής κατακρήμνισης φαίνεται έντονα στα αποτελέσματα για pH υδατικού διαλύματος 2, όπου το πολύ όξινο περιβάλλον δεν βοηθά στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων (Απομ.=36,5% και q=6mg/g). Η διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου είναι σχεδόν ίδια για τα pH 3,4,5,6 όπου παρατηρείται συνδυασμένο φαινόμενο προσρόφησης και καθίζησης.

Για τον Zn, τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεων της ατομικής απορρόφησης έδωσαν αντίστοιχα στοιχεία για τη συμπεριφορά της απομάκρυνσης των ιόντων του σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος, με τη διαφορά ότι οι απομακρύνσεις στο εν λόγω μέταλλο είναι χαρακτηριστικά μικρότερες απ’ότι στο χαλκό. (pH=2 Απομακρ=38,5% q=6,16mg/g -- pH=3,4,5,6 Απομακρ = 76,125%, 75%, 71,5%, 79% και το q=12,18 – 12 – 11,44 - 12,64 mg/g)

Τελικά, η τιμή pH 4, ως ρυθμιστική παράμετρος των υδατικών διαλυμάτων, θεωρήθηκε αρκετά ικανοποιητική για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων της συμπεριφοράς αυτών των διαλυμάτων στην διεργασία απομάκρυνσης μετάλλων με χρήση “κόμποστ”, μιας και για pH μεγαλύτερα από 6, ελλοχεύει ο κίνδυνος το μέταλλο να πέσει σαν ίζημα.

9. 1. 3. Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης

Η ταχύτητα ανάδευσης αποτελεί μια παράμετρο η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Μάλιστα όσο αυξάνεται ο αριθμός στροφών ανά λεπτό τόσο αυξάνεται η % απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων.

Τα ευρήματα αυτού του πειράματος έδειξαν μια σαφή διαφορά στις απομακρύνσεις των μετάλλων με ή χωρίς ανάδευση των ‘μιγμάτων’ με “κόμποστ” η οποία εξασθενεί μεταξύ των μεγαλύτερων ρυθμών ανάδευσης. Έτσι καθαρά διαπιστώθηκε πως η ανάδευση βοηθά στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υδατικά τους διαλύματα επηρεάζοντας την προσροφητική ικανότητα του “κόμποστ”.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα μεταλλικά ιόντα κατά τη μεταφορά τους στη στερεή φάση του “κόμποστ” συναντούν αντίσταση στην υγρή φάση μέσω του οριακού στρώματος. Μάλιστα, με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης μειώνεται το πάχος του οριακού στρώματος και κατ’ επέκταση μειώνεται η αντίσταση στη μεταφορά των ιόντων Zn^{2+} και Cu^{2+} και αυξάνεται η κινητικότητά τους. Δηλαδή, αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων και έτσι ο ρυθμός προσρόφησης του μετάλλου στο “κόμποστ”.

Σε ότι αφορά στον χαλκό η διαφορά μεταξύ στάσιμου και αναδεδυμένου διαλύματος φαίνεται καθαρότερα και στον συγκριτικό πίνακα 8.14. όπου από την τιμή 84% της μέγιστης απομάκρυνσης για το στάσιμο διάλυμα, για την ανάδευση στις 500 στροφές το λεπτό, φτάνει την τιμή 98% και πέφτει ελάχιστα στην τιμή 96,47% για τις 800 στροφές το λεπτό.

Στο σημείο αυτό θεωρείται σκόπιμο να επισημανθεί το γεγονός ότι, σε περίπτωση που ο αριθμός των περιστροφών με το χρόνο ξεπεράσει ένα άνω φράγμα, όπως και εδώ φαίνεται (πάνω από 800 rpm), δεν συνδράμει εν τέλει στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων, αλλά μπορεί και να φέρει αντίθετα αποτελέσματα.

Τα ευρήματα για τον ψευδάργυρο ακολουθούν την παραπάνω συμπεριφορά με μικρότερες αποδόσεις σε κάθε τιμή ταχύτητας ανάδευσης (αυξητική με τις στροφές ανά λεπτό: 48,75% - 55,63% - 54,25% - 55,88%) όπως συνάγεται από τα αναρτώμενα του πίνακα 8.15.

9. 1. 4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων χαλκού (Cu^{2+}), ψευδαργύρου (Zn^{2+}) και του μέσου προσρόφησης είναι καθοριστική στην διαδικασία καθαρισμού των λυμάτων από τα βαρέα μέταλλα. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του χαλκού (Cu^{2+}) και ψευδαργύρου (Zn^{2+}) στο διάλυμα, δηλαδή το ποσό των $Cu(II)$ και $Zn(II)$ ανά μονάδα

όγκου του διαλύματος, η αναλογία ιόντων Cu(II) και Zn(II) προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης επίσης αυξάνεται και περισσότερα ιόντα των μετάλλων στο διάλυμα είναι δυνατό να προσροφηθούν πάνω στο “κόμποστ” οδηγώντας σε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης. Όμως με αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, οι υψηλότερα ενεργές θέσεις υπόκεινται γρήγορα σε κορεσμό και τα μεταλλικά ιόντα καταλαμβάνουν σταδιακά χαμηλότερα ενεργές θέσεις οδηγώντας σε συνεχή αύξηση του ποσού που προσροφάται ανά g “κόμποστ” μέχρι να καλυφθούν όλες οι θέσεις προσρόφησης.

Κατ’ αυτόν τον τρόπο, οι απομακρύνσεις του ψευδαργύρου σταδιακά από τα 100 mg/l έως τα 700 mg/l μειώνουν τις αποδόσεις τους σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 8.16.

Το ίδιο μοτίβο ακολουθείται και στη συμπεριφορά των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων στην απομάκρυνση των ιόντων χαλκού από υδατικό διάλυμά του με χρήση “κόμποστ”, όπως εξάγεται από τις τιμές του πίνακα 8.17. Μάλιστα στο υδατικό διάλυμα του χαλκού παρατηρείται περισσότερη μείωση της % απομάκρυνσης του μετά τα 400 mg/L σε σχέση με το διάλυμα του ψευδαργύρου.

9. 1. 5. Επίδραση της θερμοκρασίας

Γενικά, η απομάκρυνση των μετάλλων ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, επειδή οι υψηλότερες θερμοκρασίες ενεργοποιούν τα ιόντα οδηγώντας τα σε μεγαλύτερες προσροφήσεις στις διαθέσιμες θέσεις των ορυκτών. Επίσης, αυξάνεται η κινητικότητα των κατιόντων με αύξηση της θερμοκρασίας. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως οι ειδικές και ηλεκτροστατικές δυνάμεις γίνονται ασθενέστερες και τα ιόντα γίνονται μικρότερα, επειδή η διάλυση μειώνεται.

Εντούτοις εδώ δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη μεταβολή των τελικών αποτελεσμάτων για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλων με την άνοδο της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων. Χαρακτηριστικό είναι και για τα δύο μέταλλα το γεγονός, ότι με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται μια ελαφρώς πτωτική τάση στις κινητικές καμπύλες τους αφού έχει επιτευχθεί ισορροπία στο σύστημα.

Οι πίνακες 8.18. και 8.19. αποτυπώνουν συμπεριφορά των μεταλλικών κατιόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος διαλύματος.

9. 1. 6. Αξιολόγηση της μεθόδου

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων Zn(II) και Cu(II) σε χαμηλά επίπεδα ούτως ώστε είτε να λάβει χώρα στη συνέχεια η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων χωρίς προβλήματα αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας της ενεργού ιλύος λόγω της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων είτε να πραγματοποιηθεί απόρριψη των κατάλληλων επεξεργασμένων αποβλήτων στην αποχέτευση, κατόπιν ικανοποίησης των συνιστώμενων ορίων που τίθενται [συνήθως προτεινόμενα όρια από την US EPA (2005)].

Τα αποτελέσματα της μεθόδου των συστημάτων διαλείποντος έργου δεν εναρμονίζονται με τα όρια αυτά, γι' αυτό η μέθοδος θεωρείται αναποτελεσματική στον καθαρισμό των λυμάτων (εδώ υδατικών διαλυμάτων) από τα βαρέα μέταλλα τα οποία κατά την απόρριψή τους στο περιβάλλον προκαλούν ανεπανόρθωτες βλάβες στο οικοσύστημα και κατά προέκταση στον ίδιο άνθρωπο ως κομμάτι της βιολογικής αλυσίδας.

9.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΩΝ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΡΟΗΣ

Η μέθοδος των στηλών σταθερής ροής δίνει σχετικά μικρές απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου με χρήση “κόμποστ” ως πληρωτικού υλικού.

Ως εκ τούτου, δεν αποτελεί συμφέρουσα και αποτελεσματική λύση-τεχνολογία για τον καθαρισμό των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων από βαρέα μέταλλα. Επίσης δίνει συγκεντρώσεις μεταλλικών κατιόντων στο παραμένον διήθημα αρκετά μεγάλες σε σύγκριση με τα όρια της US EPA.

9.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

9. 3. 1. Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης

Η % συνολική απομάκρυνση στα υδατικά διαλύματα των μετάλλων, οφείλεται στη δράση της διεργασίας της χημικής κατακρήμνισης λόγω pH, της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στο “κόμποστ” και της αναχαιτιστικής δράσης της μεμβράνης

υπερδιήθησης.

Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση ψευδαργύρου και χαλκού που παραμένει μετά τη διήθηση δεν πληρούν τα όρια για επαναχρησιμοποίηση ή απόρριψη της US EPA μιας και οι αντίστοιχες ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων που παραμένουν στο διήθημα είναι 156,8 mg/l και 139,1 mg/l αντίστοιχα. Αντίστοιχα η μέγιστη τιμή ποσοστιαίας απομάκρυνσης αγγίζει το 59,7% για τον ψευδάργυρο και το 56,53% για τον χαλκό.

Συγκρίνοντας τις τιμές των πινάκων 8.23. και 8.24 παρατηρούμε στην περίπτωση του χαλκού μία ελαφρά μείωση της απομάκρυνσης μετά απο τα 15 πρώτα λεπτά Αυτό μπορεί να οφείλεται στο φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών κατά το οποίο μειώνεται η διαπερατότητα των πόρων τους . Στον ψευδάργυρο η πειραματική διαδικασία προχωράει ομαλά.

9. 3. 2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και Πρωτοβάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης α)χωρίς “κόμποστ”, β)με “κόμποστ”

Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο λύμα αποτελεί κρίσιμο παράγοντα στην επιτυχία του αποτελεσματικού καθαρισμού του, μιας και αύξησή της σημαίνει μεγαλύτερη αναλογία ιόντων Cu(II) και Zn(II) προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Άρα παρατηρούνται όλο και περισσότερα ιόντα των μετάλλων στο διάλυμα τα οποία είναι δυνατό να προσροφηθούν πάνω στο “κόμποστ” οδηγώντας σε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης. Όμως με αύξηση του ποσού μεταλλικών ιόντων ανά μονάδα όγκου του διαλύματος, οι υψηλότερα ενεργές θέσεις υπόκεινται γρήγορα σε κορεσμό και τα μεταλλικά ιόντα καταλαμβάνουν σταδιακά χαμηλότερα ενεργές θέσεις οδηγώντας σε συνεχή αύξηση του ποσού που προσροφάται ανά g “κόμποστ” μέχρι να καλυφθούν όλες οι θέσεις προσρόφησης.

Έτσι τόσο στο πρωτοβάθμιο λύμα όσο και στη βιομάζα παρατηρείται μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης των μεταλλικών κατιόντων με την παράλληλα αύξηση της αρχικής δόσης τους στο λύμα.

Ειδικότερα για το χαλκό, τα ποσοστά απομακρύνσεων με βάση τον πίνακα 8.28. για την ενεργό ιλύ με “κόμποστ” κυμαίνονται από 100% για την συγκέντρωση 100mg/l εως 95,625% για συγκέντρωση 500 mg/l, ενώ για το πρωτοβάθμιο λύμα

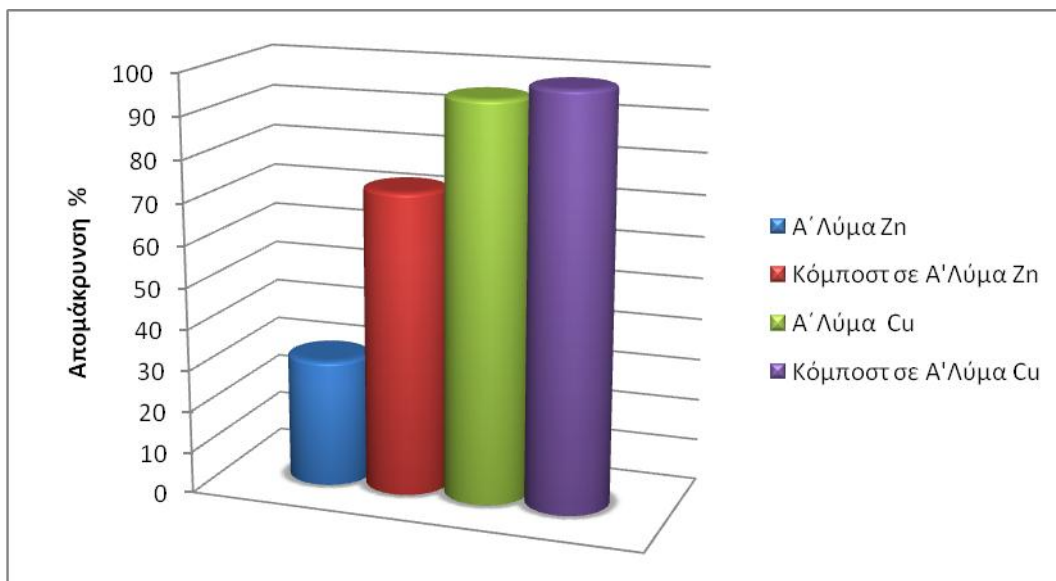
από 99,3% μέχρι 92,75% αντίστοιχα(πίνακας 8.27). Υπογραμμίζεται το γεγονός ότι ο συνδυασμός λάσπης και “κόμποστ” πετυχαίνει καλύτερες απομακρύνσεις από ότι το πρωτοβάθμιο λύμα με “κόμποστ” για όλες τις συγκεντρώσεις, γεγονός που δεν επαληθεύεται για την μεμονωμένη απόδοση των δύο λυμάτων, όπου τα αποτελέσματα για το πρωτοβάθμιο λύμα ξεπερνούν αυτά της βιομάζας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο πρωτοβάθμιο λύμα δρουν μέσω της διεργασίας της συμπλοκοποίησης και χημικής κατακρήμνισης οι οργανικές ουσίες που περιέχονται σε αυτό, ενώ αντίθετα στην ενεργό ιλύ παρατηρείται το φαινόμενο της βιοπροσρόφησης των μεταλλικών ιόντων από τους περιεχόμενους μικροοργανισμούς της, με εμφανώς μικρότερη απόδοση.

Αντίστοιχα για τον ψευδάργυρο δρα η αύξηση της αρχικής δόσης μετάλλου, με μέγιστα απομακρύνσεων στη συνδυαστική δράση βιομάζας και “κόμποστ” όπου τα αποτελέσματα είναι εντυπωσιακά.Ιδιαίτερα για την συγκέντρωση 320 mg/l η οποία αποτελεί και συγκέντρωση αναφοράς για την παρούσα εργασία, τα συγκριτικά αποτελέσματα των αποδόσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1. βάση του οποίου παρήχθησαν τα ακόλουθα διαγράμματα (9.1 με 9.6).

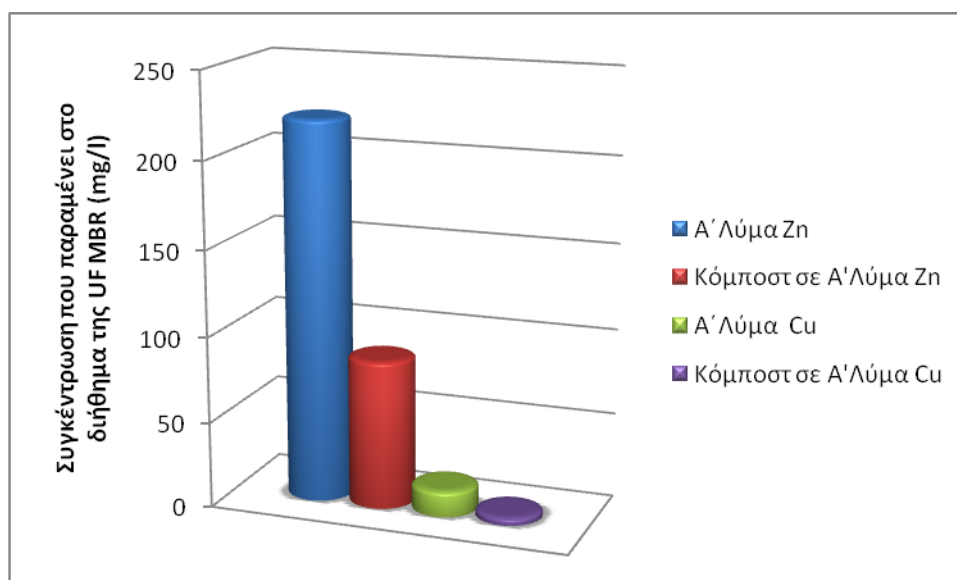
Αξίζει να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι μέσω της διεργασίας την υπερδιήθησης σε συνεργασία με την εφαρμογή “κόμποστ”, επιτυγχάνονται συγκεντρώσεις που παραμένουν στο τελικό διήθημα τόσο μικρές ώστε να ικανοποιούν τα όρια της US EPA. Συγκεκριμένα για τις συγκεντρώσεις 100, 200 mg/l χαλκού σε βιομάζα ή πρωτοβάθμιο λύμα με “κόμποστ” πληρούνται τα όρια για μακροχρόνια χρήση για άρδευση καθώς και για την συγκεντρώση 100mg/l τα όρια για βραχυχρόνια χρήσης για απόρριψη στους υπονόμους σε περιβάλλον λάσπης σκέτης ή α' βάθμιου λύματος μόνο. Η συγκέντρωση 320 mg/l παρουσιάζει τιμή εντός ορίων US EPA για βραχυχρόνια χρήση για άρδευση σε περιβάλλον πρωτοβάθμιου λύματος με προσθήκη “κόμποστ”.

Πίνακας 9.1: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης 320 mg/l για το χαλκό και Ψευδάργυρος.

	Απομάκρυνση %	Συγκέντρωση που παραμένει στο διήθημα της UF MBR (mg/l)	q (mg/g)
Πρωτοβάθμιο Λύμα Zn	30,75	221,6	----
“κόμποστ” σε Πρωτοβάθμιο Λύμα Zn	72,875	86,8	11,48
Πρωτοβάθμιο Λύμα Cu	95,32	14,976	----
“κόμποστ” σε Πρωτοβάθμιο Λύμα Cu	98,656	4,3	1,0676
βιομάζα Cu	94,438	17,8	58,115
“κόμποστ” σε βιομάζα Cu	97,59	7,7	1,01
βιομάζα Zn	55,4375	142,6	34,11538
“κόμποστ” σε βιομάζα Zn	87,75	39,2	10,34

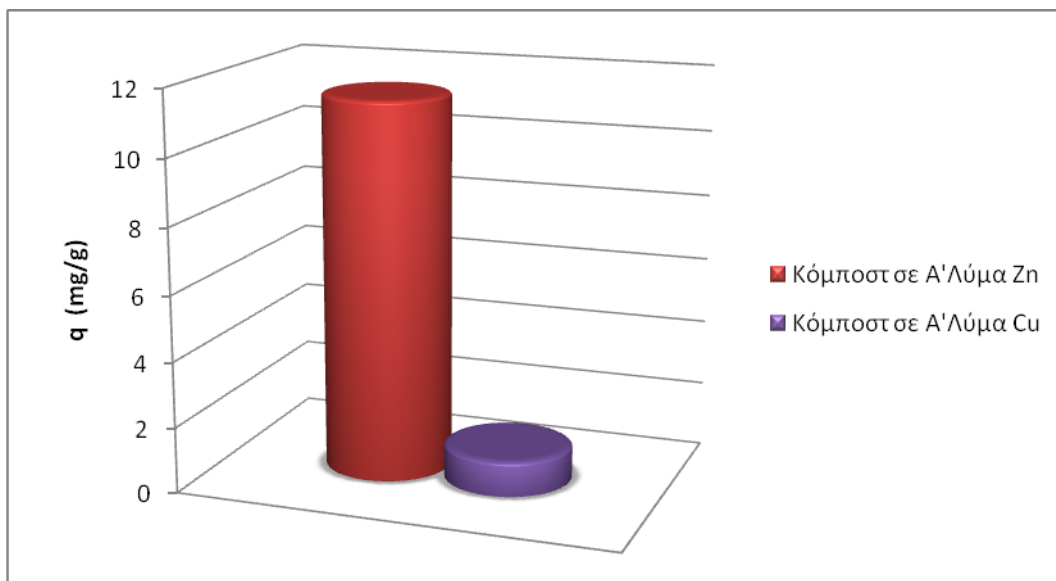


Διάγραμμα 9.1: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα συγκέντρωσης 320mg/l και pH=6.

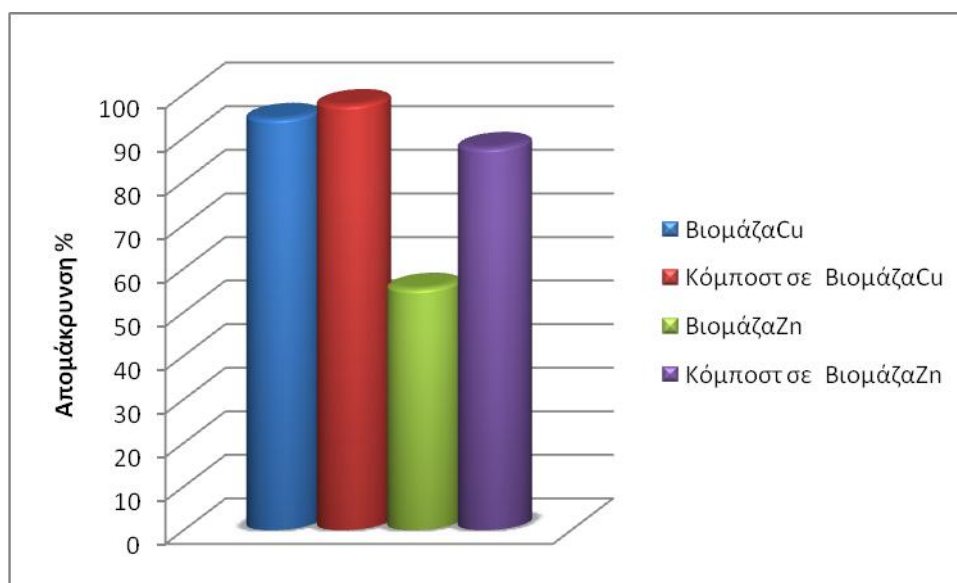


Διάγραμμα 9.2: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.

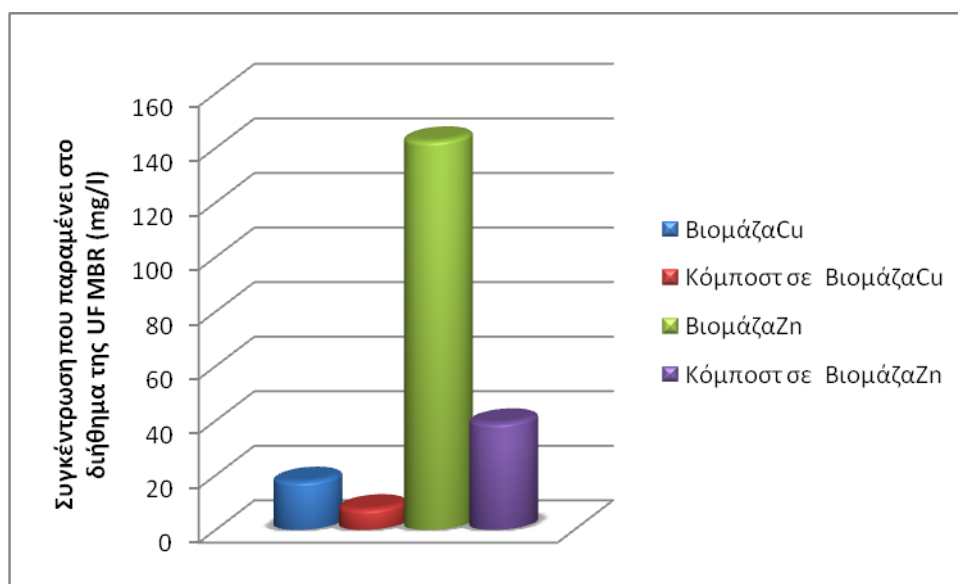
Διερεύνηση της εφαρμογής “κόμποστ” για την απομάκρυνση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα



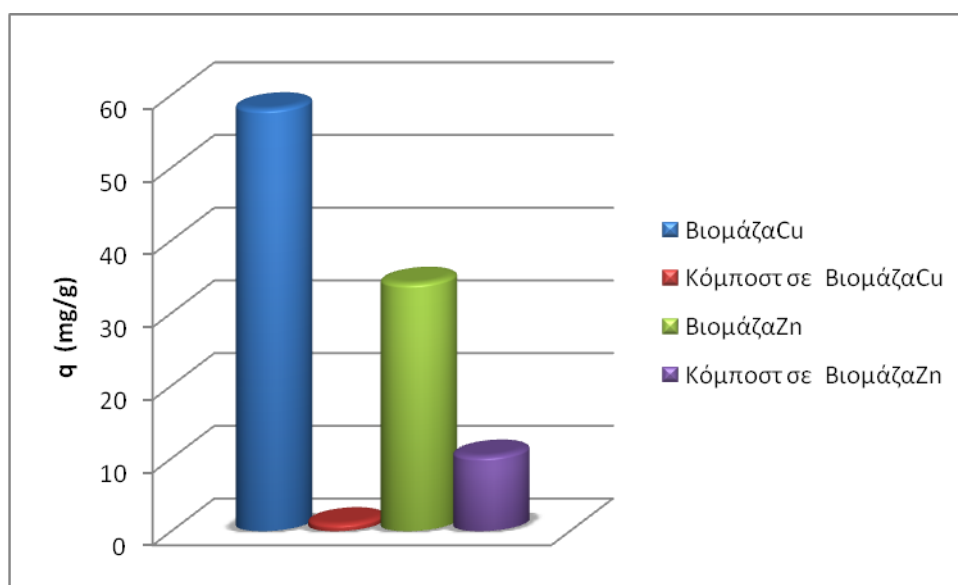
Διάγραμμα 9.3: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε ή α' λύμα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.



Διάγραμμα 9.4: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.



Διάγραμμα 9.5: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.



Διάγραμμα 9.6: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.

9. 3. 3. Απομάκρυνση μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και Α' Βάθμιου λύματος σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης, με ή χωρίς “κόμποστ”

Η εξέταση της κινητικής συμπεριφοράς των μετάλλων σε διαφορετικά περιβάλλοντα λύματος κατά την ανάδευση, όπως και η επιλογή της τεχνολογίας

μεμβρανών υπερδιήθησης ως του μέσου-φίλτρου για την κατακράτηση των πληρωμένων με μεταλλικά κατιόντα κόκκων “κόμποστ”, αποτελούν σημαντική πηγή πληροφοριών των αποδόσεων και απομακρύνσεων αυτών.

Έτσι για το χαλκό, παρατηρήθηκε αύξηση της απομάκρυνσης των ιόντων του, κατά σειρά στα διαλύματα λάσπης 90,6%, α' βάθμιου λύματος 95,69%, α' βάθμιου λύματος με προσθήκη “κόμποστ” 98,8% και βιομάζας με προσθήκη “κόμποστ” 100%, μετά την διήθηση του ήδη αναδεμένου για 2 ώρες λύματος.

Σύμφωνα με τον πίνακα 8.29. μικρές εναπομείνουσες συγκεντρώσεις του χαλκού στο τελικό διήθημα και δυνατότητα μακροχρόνιας χρήσης του για άρδευση στις περιπτώσεις συνδυαστικής δράσης “κόμποστ” σε βιομάζα και πρωτοβάθμιο λύμα αντίστοιχα, σύμφωνα με τα όρια της US EPA. Σε ότι αφορά τις αποδόσεις του συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης με “κόμποστ” σε βιομάζα, το διήθημα μπορεί να απορριφθεί και στους υπονόμους τόσο για βραχυχρόνια όσο και για μακροχρόνια χρήση.

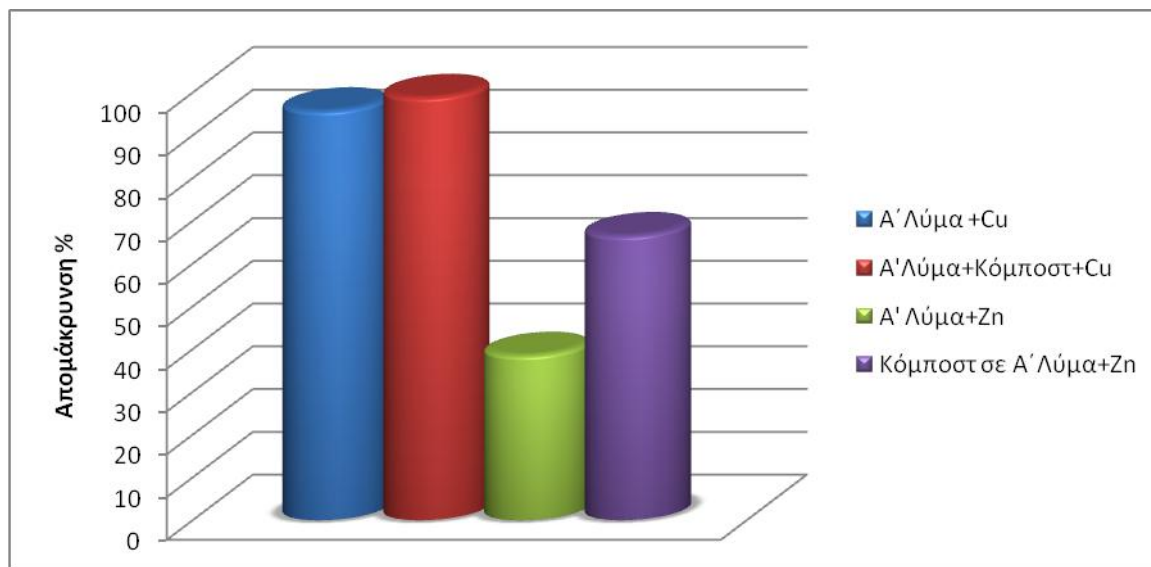
Η προσροφητική δράση του “κόμποστ” σε συνδυασμό με αυτή της βιομάζας στο ίδιο διάλυμα δίνουν μικρό $q=3,005$ (mg/g) ικανότητα προσρόφησης των ιόντων του χαλκού από τους δύο προσροφητές, λόγω της ανταγωνιστικής σχέσης μεταξύ μικροοργανισμών βιομάζας και “κόμποστ”. Το ίδιο συμβαίνει και στην προσροφητική ικανότητα διαλύματος πρωτοβάθμιου λύματος και “κόμποστ” $q=1,045$ (mg/g) με τη διαφορά ότι στο πρωτοβάθμιο λύμα δρουν καταλυτικά στην απομάκρυνση οι οργανικές ουσίες και τα κολλοειδή που περιέχει λόγω της διεργασίας της συμπλοκοποίησης - ιζηματοποίησης. Τεράστια ικανότητα απορρόφησης των μεταλλικών ιόντων παρουσιάζει η βιομάζα στην μεμονωμένη δράση της με 55,76 mg Cu να απορροφώνται ανά 1g αιωρούμενων στερεών (MLSS = 5,2mg/l).

Σε ότι αφορά τον ψευδάργυρο, η ποσοστιαία απομάκρυνση σε διάλυμα πρωτοβάθμιου λύματος με “κόμποστ” αντιστοιχεί στα 66,5% και είναι και η μεγαλύτερη. Ακολουθούν η απόδοση του “κόμποστ” σε βιομάζα με 59,75%, της σκέτης βιομάζας με 40,8% και τελικά του σκέτου πρωτοβάθμιου λύματος με 38,5%. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη συγκέντρωση που παραμένει στο διήθημα μετά από κάθε διεργασία δεν επαληθεύουν τα όρια τόσο για μακροχρόνια όσο και για βραχυχρόνια άρδευση ή απόρριψη στους υπονόμους, όπως αυτά υπαγορεύονται από την US EPA.

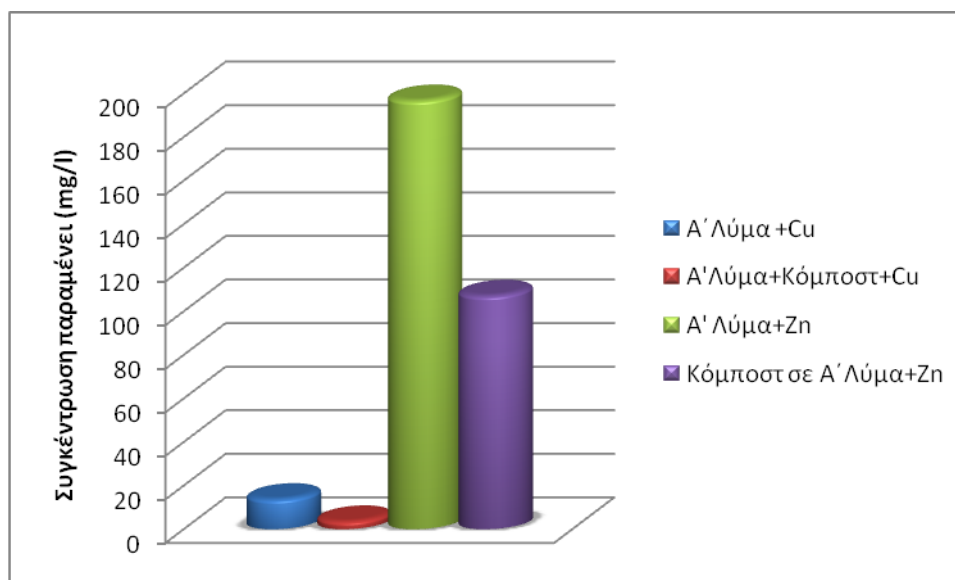
Επιπλέον το q , δηλαδή τα mg του μετάλλου που προσροφώνται σε 1g “κόμποστ”, φτάνουν στην μέγιστη τιμή τους για τη συνύπαρξη “κόμποστ” σε πρωτοβάθμιο λύμα

με 21,28 mg/g και τα 19,12mg/g για την συνδυαστική δράση κόμποστ και ενεργού ιλύος.

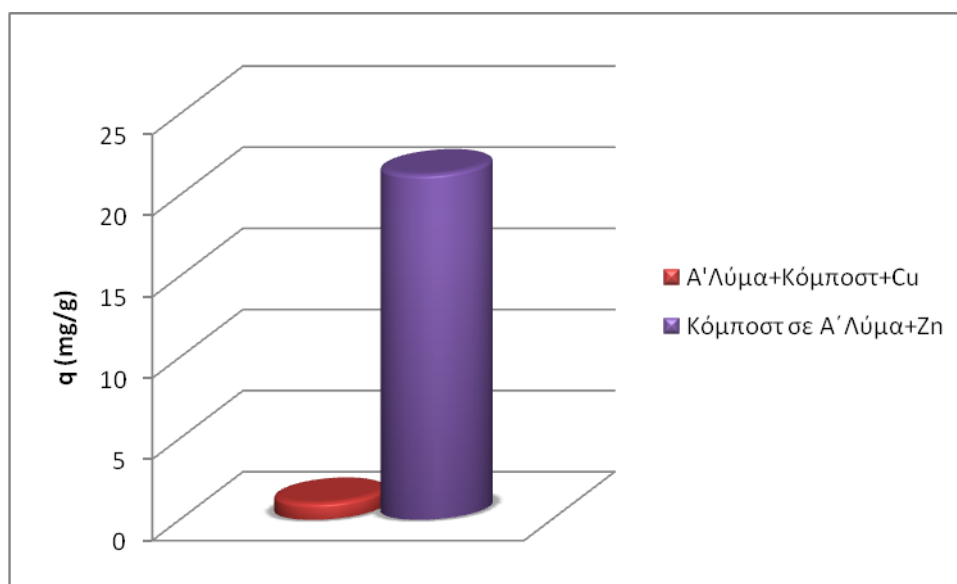
Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται τα συγκριτικά τελικά αποτελέσματα για τα δύο μέταλλα Cu και Zn, για κάθε μια εξεταζόμενη παράμετρο σε κάθε είδος λύματος.



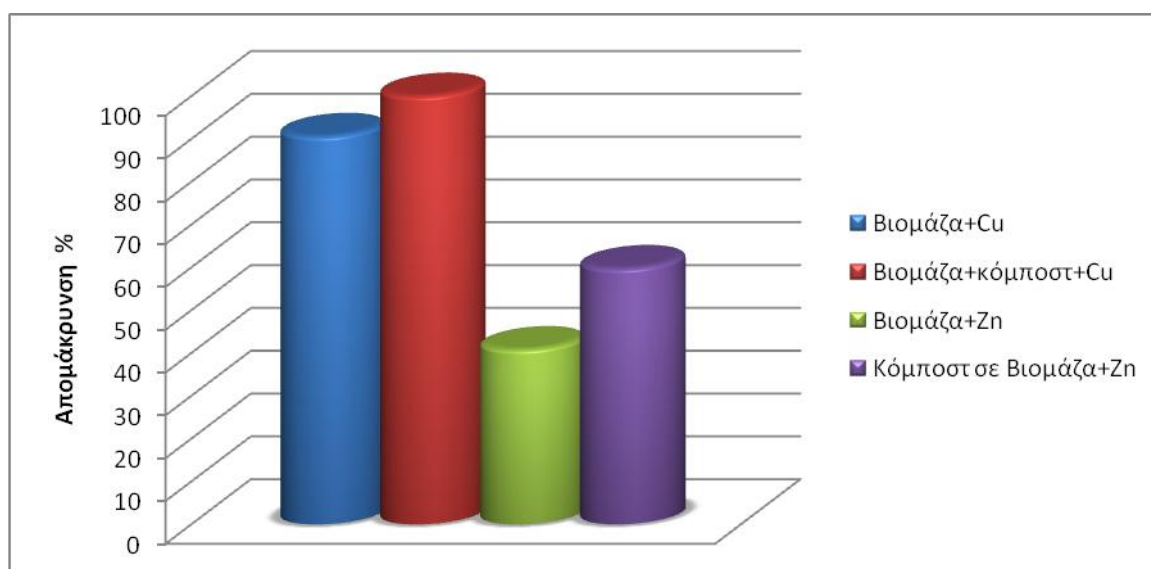
Διάγραμμα 9.7: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα συγκέντρωσης 320mg/l και pH=6.



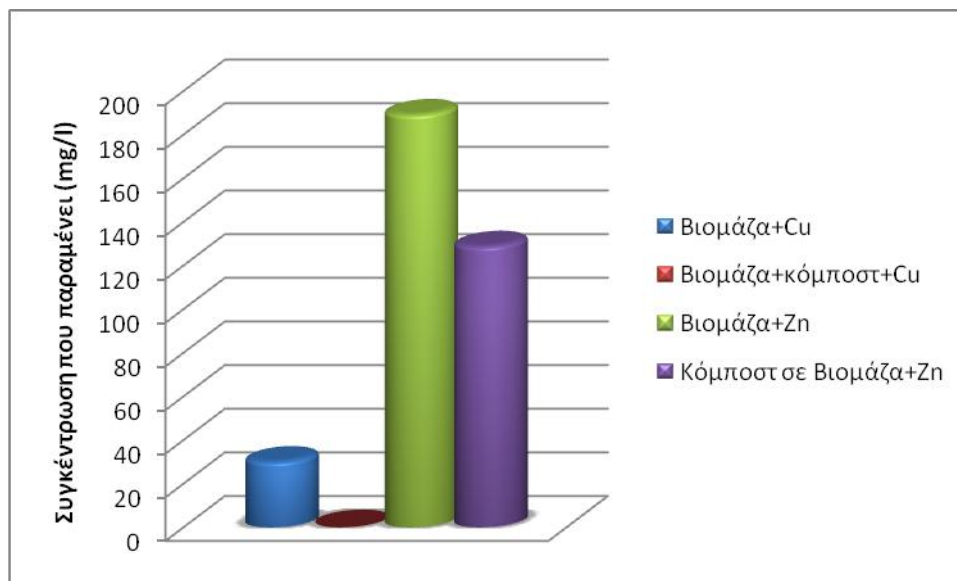
Διάγραμμα 9.8: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.



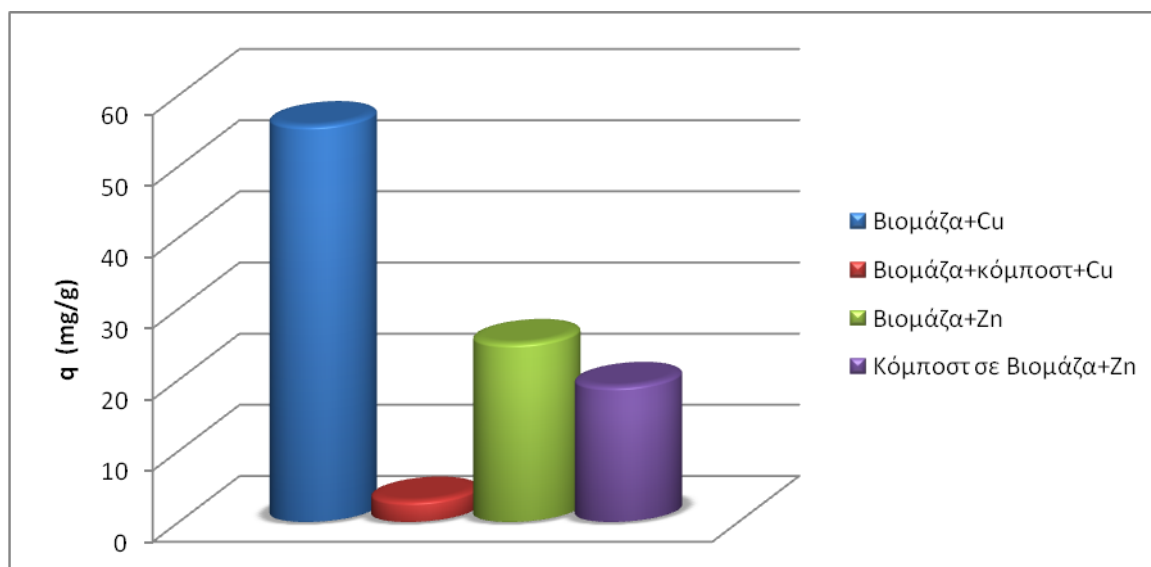
Διάγραμμα 9.9: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q (mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε α' λύμα για συγκέντρωση 320mg/l και $pH=6$.



Διάγραμμα 9.10: Σύγκριση % απομάκρυνσης ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα συγκέντρωσης 320mg/l και $pH=6$.



Διάγραμμα 9.11: Σύγκριση συγκέντρωσης που παραμένει στο διήθημα ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα, για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.



Διάγραμμα 9.12: Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης q(mg/g) ψευδαργύρου και χαλκού σε βιομάζα για συγκέντρωση 320mg/l και pH=6.

9. 3. 4 Συνδυαστική τεχνολογία (two stage process) απομάκρυνσης μετάλλων Cu(II), Zn(II) από διαλύματα βιομάζας και πρωτοβάθμιου λύματος - επίδραση του pH.

Η διαδικασία της διπλής διήθησης (two stage process) εφαρμόζεται με σκοπό τον καλύτερο καθαρισμό των λυμάτων από τα μεταλλικά κατιόντα και την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων.

Η επίδραση της χημικής κατακρήμνισης σε αυτή τη διεργασία είναι καταλυτική μιας και όσο αυξάνεται η τιμή του pH τόσο επικουρείται η απομάκρυνση των μετάλλων. Αυτές οι υψηλές απομακρύνσεις των ιόντων Cu (II) και Zn(II), οφείλονται στο γεγονός ότι σε χαμηλό pH τα δύο αυτά μέταλλα είναι σχεδόν τελείως διαλυτά στο υγρό απόβλητο. Η καθίζηση επιτυγχάνεται σε τιμές pH > 7. Όταν έχουμε αλκαλικό περιβάλλον, υποβοηθείται και η προσρόφηση, η οποία αναμένεται να αυξήσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα του όλου συστήματος που αφορά την απομάκρυνση των ιόντων Cu(II) και Zn(II) και επομένως η τελική συγκέντρωσή τους στην εκροή των μεμβρανών είναι πολύ μικρή.

Τα αποτελέσματα της διπλής διήθησης είναι αξιολογότερα τόσο για το χαλκό όσο και για τον ψευδάργυρο, από τα αντίστοιχα της μονής διήθησης.

Τα όρια της US EPA για άδρευση ή απόρριψη στους υπονόμους, αυτά επαληθεύονται για τις περιπτώσεις της διπλοδιήθησης (δεύτερο στάδιο) του χαλκού σε pH 9, για βιομάζα και “κόμποστ” και σε pH 8 και pH 9 για πρωτοβάθμιο λύμα, όχι όμως για μακροχρόνια χρήση όσον αφορά την άδρευση. Για τον ψευδάργυρο τα όρια της US EPA για άδρευση ή απόρριψη στους υπονόμους, επαληθεύονται για τις παρακάτω περιπτώσεις: για τη διπλή διήθηση ψευδαργύρου (στο δεύτερο στάδιο) για pH:8 και pH:9 για πρωτοβάθμιο λύμα. Στη βιομάζα και για τη διπλή διήθηση (και στα δύο στάδια) Zn για pH:9 έχουμε απομακρύνσεις, που επαληθεύουν τα όρια για άδρευση για βραχυχρόνια χρήση.

9. 3. 5. Αξιολόγηση της μεθόδου

Η τεχνολογία των βιοαντιδραστήρων μεμβρανών υπερδιήθησης (UF-MBR) όπως διαφαίνεται από τα ευρήματα του τρίτου πειραματικού κύκλου, συνεισφέρει σε αποτελεσματικά στη μείωση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων Zn(II) και

Cu(II) σε χαμηλά επίπεδα ούτως ώστε, όπως έχει προαναφερθεί, είτε να λάβει χώρα στη συνέχεια η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων χωρίς προβλήματα αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας της ενεργού ιλύος λόγω της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων είτε να πραγματοποιηθεί απόρριψη των κατάλληλων επεξεργασμένων αποβλήτων στην αποχέτευση, κατόπιν ικανοποίησης των συνιστώμενων ορίων που τίθενται [συνήθως προτεινόμενα όρια από την US EPA (2005)].

Αποτελεί έτσι, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνολογίες την πλέον προτιμώμενη για την απομάκρυνση του μεταλλικού φορτίου από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

1. Andreadakis A., Gavalaki E., Mamais D., Tzimas A., (2003), Πρωτοβάθμιο Λύμα Reuse Criteria in Greece. *Global Nest: the Int. J.* Vol. 5, No 1, pp 9-14
2. Apak, J. Hizal, S. Ustaer, *J Colloid Interface Sci* 211 (1999) 185-192
3. ATDSR, Toxicological Profile for Znckel, 2005
4. ATSDR, Toxicological Profile for Copper, 2004
5. Baker R.W., (2000), *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York
6. Bereket G., Arog A.Z. and Ozel M.Z., (1996), Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentoZnte. *Journal of Colloid and Interface Science*
7. Blöcher C., J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, Hybrid flotation-membrane filtration processes for the removal of heavy metal ions from Πρωτοβάθμιο Λύμα, *Water Res.* 37 (2003) 4018–4026
8. Bradl H. B., *Heavy Metals in the Environment*, Volume 6, Elsevier Academic Press, 2005
9. Casas Jose, Jose Sordo, *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*, Elsevier, 2006
10. Charerntanyarak L., Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Sci. Technol.* 39 (10/11) (1999) 135–138
11. Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., Manem J., (1999), Characterisation and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-βιομάζα system in the treatment of Πρωτοβάθμιο Λύμα containg high-molecular-weight compounds, *Water Environ. Res.*, 71, 64–70
12. *CRC Handbook of Chemistry and Physics Handbook 87th Ed.*, CRC Press, 2006-2007
13. Glen T. Daigger, Poland, (2005), *Membrane Bio-Reactors (MBRs) – The Future of Πρωτοβάθμιο Λύμα Technology*, Science and Economy Aspects

14. David M. Ayres, Allen P. Davis, Paul M. Gietka, Removing Heavy Metals from Πρωτοβάθμιο Λύμα, Engineering Research Center Report, UZniversity of Maryland
15. David R. Lide , Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition 2003-2004, CRC Press
16. Daigger G.T., Poland, (2005), Membrane Bio-Reactors (MBRs) – The Future of Πρωτοβάθμιο Λύμα Technology, Science and Economy Aspects
17. Diamadopoulos E., Benedek A., (1984), The Precipitation of Phosphorous From Πρωτοβάθμιο Λύμα Through pH Variation in The Presence and Absence of Coagulants, Water Research, Vol 18, No 9, pp 1175-1179
18. EC (1975), Council Directive concerZnhg the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States, 75/440/EEC of 16 June 1975
19. E.Malliou, M. Malamis, P.O. Sakellarides, Wat.Sci.Tech., 25, 133 (1992)
20. EPA US (2004). Guidelines for Water Reuse. EPA/625/R-04/108, U.S Agency for Inter. Development, Washington, DC, USA
21. EPA US, (2003), National Drinking Water Standards. Safe Drinking Water Act
22. EPA, TechZncal Factsheet on: Znckel
23. Erdem E., Karapinar N., Donat R., (2004), The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science 280:309–314
24. Eugene R. Weiner, Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide, Second Edition, CRC Press, pp. 114,115
25. Gunder, B., (2001), The Membrane-coupled Activated Βιομάζα Process in ΜυZncipal Πρωτοβάθμιο Λύμα Treatment, Technomic Publishing Co.,Lancaster PA
26. Hammer M., (1986), Water and Πρωτοβάθμιο Λύμα Technology, second edition
27. H.F. van der Roest, D.P. Lawrence, A.G.N. van Bentem, (2002), Membrane Bioreactors for ΜυZncipal Πρωτοβάθμιο Λύμα Treatment: STOWA Report, Utrecht
28. Humphrey, J.M. & Keller II, G.E., (1997), Separation Process Technology: Performance, Selection, Scaleup, McGraw-Hill, New York
29. International Copper Study Group (ICSG), The World Copper factbook, 2007

30. International Lead and Zinc Study Group (2006), Lead and Zinc Statistics. Monthly Bulletin, Vol.46, No2
31. International Lead and Zinc Study Group (ILZSG): End Uses of Lead
32. IPCS, Environmental Health Criteria (EHC) 108, Znckel, 1991
33. IPCS, Environmental Health Criteria (EHC) 200, Copper, Geneva, 1998
34. IPCS, Environmental Health Criteria 3, Lead
35. Jandová J., Maixner J., Grygar T. ,(2002), Reprocessing of zinc galvaZnc waste βιομάζα by selective precipitation, Ceramics-Silikáty, Vol. 46 , pp. 52-55
36. Jelena Pavlovic, Srecko Stopic, Bernd Friedrich and Zeljko Kamberovic, Selective Removal of Heavy Metals from Metal-Bearing Πρωτοβάθμιο Λύμα in a Cascade Line Reactor Environmental Science and Pollution Research, Volume 14, Number 7 / November, 2007
37. Juang R.S., R.C. Shiau, Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, J. Membr. Sci. 165 (2000) 159–167
38. Judd S., (2004), A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment, Water Science and Technology, Vol. 49, No 2, pp. 229-235
39. Kadirvelu K., K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, Removal of heavy metals from industrial Πρωτοβάθμιο Λύμαs by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, Bioresource Technology 76 (2001) 63-65
40. KoZnshi S., Kyoichi S., Furusaki S., Sugo T., (1996), Binary metal-ion sorption during permeation through cheleting porous membranes, Journal of Membrane Science, Vol. 111(1), pp.1-6
41. Kryvoruchko A., L. Yurlova, B. KorZnlovich, Purification of water contaiZnng heavy metal by chelating-enhanced ultrafiltration, Desalination 144 (2002) 243–248
42. K. Anderson, B. Koopman, G. Bitton, Evaluation of int-dehydrogenase assay for heavy metal inhibition of activated βιομάζα, Wat Res 22 (1988) 349-353
43. Kurmac Y., The impact of toxicity of metals on the activity of ureolytic mixed culture during the precipitation of calcium, J Hazard Mater 163 (2009) 1063-1067
44. L. Santos-Juanes, A.M. Amat, A. Arques, A. Bernabeu, M. Silvestre, R. Vicente, E. Ano, Activated βιομάζα respirometry to assess solar detoxification of a metal fiZnshing effluent, J Hazard Mater 153 (2008) 905-910

45. Lazaridis N.K., Blöcher C., Dorda J., Matis K.A., (2003), A hybrid MF process based on flotation. *Journal of Membrane Science*, 228, 83–88
46. Le - Clech P., Chen V., Fane T., (2006), Fouling in membrane bioreactors used in Πρωτοβάθμιο Λύμα treatment, *Journal of membrane Science*, 284, 17-53
47. Liu R., Chen L., Wen X. & Qian Y., (2004), Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Πρωτοβάθμιο Λύμα, *Process Biochemistry*, In Press
48. Li X.-Y., Wang X.-M., (2006), Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.*, 278, 151–161
49. Li Y.J., X.P. Zeng, Y.F. Liu, S.S. Yan, Z.H. Hu, Ya-Ming, Study on the treatment of copper-electroplating Πρωτοβάθμιο Λύμα by chemical trapping and flocculation, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 91–95
50. Liu Yong, Dan Xiao, Hui Li, Kinetics and Thermodynamics of Lead (II) Adsorption on Vermiculite, *Separation Science and Technology*, 42: 185–202, 2007
51. Mavrov V., T. Erwe, C. Blöcher, H. Chmiel, Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from Πρωτοβάθμιο Λύμα, *Desalination* 157 (2003) 97–104
52. Mark M. Benjamin, *Water chemistry*, McGraw-Hill Book Company, pp. 363-366, 374, 375
53. Melin T., Jefferson B., Bixio D., Thoeye C., De Wilde W., De Koening J., van der Graaf J. & Wintgens T., (2006), Membrane Bioreactor Technology for Πρωτοβάθμιο Λύμα Treatment and Reuse, *Desalination*, Vol. 187, pp. 271-282
54. Metcalf & Eddy, Inc., (2003), Πρωτοβάθμιο Λύμα Engineering: Treatment and Reuse, 4thed., McGraw-Hill Companies, Inc., New York
55. Qin J.J., M.N. Wai, M.H. Oo, F.S. Wong, A feasibility study on the treatment and recycling of a Πρωτοβάθμιο Λύμα from metal plating, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 213–221
56. Qiu Wei, Ying Zheng. (2008). "Removal of lead, copper, Nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash." *Chemical Engineering Journal*
57. Rubio J., F. Tessele, Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation, *Min. Eng.* 10 (7) (1997) 671–67

58. Schnoor J. L., (2003) Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
59. S. Malamis, E. Katsou, M. Stylianos, K. J Haralambous, M. Loizidou, Copper Removal from Βιομάζα Permeate with Ultrafiltration Membranes Using Zeolite, Bentonite and Vermiculite as Adsorbents, Water Sci. Technol. (2009) Accepted
60. S-J. You, Y-P. Tsai, R-Y. Huang, Effect of heavy metals on nitrification performance in different activated βιομάζα processes, J Hazard Mater 165 (2009) 987-994
61. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, L.S. Clesceri - A.E. Greenberg - A.D. Eaton, 20th Edition 1998
62. Stephenson T., Judd, S., Jefferson, B. & Brindle, K., (2000), Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, UK
63. S.R. Juliastuti, J. Baeyens, C. Creemers, D. Bixio, E. Lodewyckx, The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth of the autotrophic biomass in activated βιομάζα, J Hazard Mater B100 (2003) 271-283
64. R.M. Sterritt, M.J. Brown, J.N. Lester, Metal removal by adsorption and precipitation in the activated βιομάζα process, Environ Pollut A 2 (1981) 313-323
65. Stylianos Marinos A., Michalis P. Hadjiconstantinou, Vasilis J. Inglezakis, Konstantinos G. Moustakas, Maria D. Loizidou, Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 575–581
66. Till S. & Mallia H., (2001), Membrane Bioreactors: Wastewater Treatment applications to achieve high quality effluent, Water Industry group – Fisher Stewart, 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Bendigo
67. Tsalakidou I., (2006), Potential of Reactive Filter Materials for Small-Scale Wastewater Treatment in Greece
68. US Environmental Protection Agency, Ground Water & Drinking Water: "Consumer Factsheet on: COPPER"

69. US Environmental Protection Agency, Ground Water & Drinking Water:
"Consumer Factsheet on: ZNCKEL"
70. U.S. Geological Survey, 2006 Minerals Yearbook, Znckel [Advance Release]
71. U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Copper [Advance Release]
72. U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Lead [Advance Release]
73. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009
74. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009, Znckel
75. Van der Roest, H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem A.G.N., (2002), Membrane Bioreactors for Municipal Primary Lyma treatment, IWA Publishing, London, UK
76. Visvanathan C., Ben Aim R. & Parameshwaran K., (2000), Membrane Separation Bioreactors for Primary Lyma Treatment, Critical Review in Environmental Science and Technology, Vol. 30(1), pp. 1-48
77. WHO, (2006), Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
78. WHO, FAO, IAEA, (1996), Trace elements in human health and nutrition. Geneva
79. WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, Geneva, 2008
80. Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. & Engelhardt N, (2003), Modelling of a Membrane Bioreactor System for Municipal Primary Lyma Treatment, Journal of Membrane Science, Vol. 216, pp.55-65
81. Xu, N., Xing, W., Xu, N. & Shi, J., (2003), Study on Ceramic Membrane, Bioreactor with Turbulence Promoter, Separation and Purification Technology, Vol. 32, pp. 403-410
82. Y-M. Lin, X-F. Yang, Y. Liu, Kinetic responses of activated biomass to individual and joint copper and zinc, J Environ Sci Health A38 (2003) 353-360.
83. Yun Liu, Shen Xing, Xian Qiming, Chen Haidong, Zou Huixian , Gao Shixiang, Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4_-methylbenzo-15-crown-5, Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1149–1155
84. Zeman, L.J. & Zydney, A.L., (1996), Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

1. Αγγελάκης Α.Ν., (1995), Υγρά Απόβλητα, Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτηση, Επαναχρησιμοποίηση και Διάθεση Εκρών,- G. Tchobanoglous, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο
2. Ανδρεαδάκης Α., (2007), Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος με τίτλο: Παραγωγή πόσιμου και ανακτημένου νερού. ΔΠΜΣ στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
3. Γκέκας Β., Φρατζεσκάκη Ν., Κατσιβέλα Ε., (2002) Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών Επικίνδυνων Αποβλήτων , Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ
4. Γκίκας Π., (2003), Ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων
5. Δημήτριος Β. Βαγενάς, Αγρίνιο (2003), Διαχείριση υγρών αποβλήτων
6. Θ. Π. Χατζηγιάννου, Κ. Η. Ευσταθίου, Δ. Π. Νικολέλη, Προβλήματα αναλυτικής χημείας, Αθήνα 1996, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, σελ.131,139,140,616-620.]
7. Β.Ιγγλεζάκης, ‘Σχεδιασμός Σταθερών Κλινών Ιοντοεναλλαγής με Φυσικά Μέσα ως Πληρωτικό Υλικό’, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα (2002)
8. Λαμπροπούλου Δ., Λασπάκη Σ., (2008) Αργιλικά ορυκτά και πετρώματα. Ιδιότητες - Χρήσεις - Οικονομικά Στοιχεία
9. Μαλαμής Σ. Α., (2005), Διερεύνηση της χρήσης μεμβρανών στην δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων»
10. Μαρκαντωνάτου Γ., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1990
11. Παρουσίαση καθηγητή Piero M. Armenante, πανεπιστημίου του New Jersey: <http://cpe.njit.edu/dlnotes/CHE685/CIs06-2.pdf>
12. Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Μπεντονίτης. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
13. Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ζεόλιθος. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ.
14. Ρόκος, Δ., (2001), Από τη ‘Βιώσιμη’ ή ‘Αειφόρο’ στην Αξιοβίωτη Ανάπτυξη. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. ΔΠΜΣ ‘Περιβάλλον και Ανάπτυξη’.

ΔΙΑΔΥΚΤΙΟ

1. Hog Producers Sustainable Farming Group (1996), “The “κόμποστ”ing Process”, MiZnstry of Agriculture and Food, British Columbia. Available at:
<http://www.agf.gov.bc.ca/resmgmt/publist/300series/382500-2pdf>
2. ““κόμποστ” manual”, Rancho Mondo. Available at
<http://www.ranchomondo.com/“κόμποστ”.htm>
3. “The Biology of “κόμποστ”ing”, Earthworks Project Inc. 2003, Urban Orchards. Available at
http://www.earthworksboston.org/urbanorchards/replicate/A_“κόμποστ”_Biology.htm
4. Β.Μαρκετάκη (08.10.2005), «Πως τα αποφάγια μας γίνονται λίπασμα», Εφημερίδα Καθημερινή. Διαθέσιμο στην ηλεκτρονική διεύθυνση:
http://www.kathimeriZn.gr/4dcgi/_w_articles_kathcommon_1_08/10/2005_1284643
5. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Cu.htm
6. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Zn.htm
7. [http:// www.webelements.com](http://www.webelements.com)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

AAS	Φαματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
BΦ	Βαφείο - φινιριστήριο
COD	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
TOC	Ολικός Οργανικός Άνθρακας
TC	Ολικός Άνθρακας
IC	Ανόργανος Άνθρακας
TN	Ολικό Άζωτο
Cr	Χρώμιο
C	Συγκέντρωση
Cu	Χαλκός
Ni	Νικέλιο
Zn	Ψευδάργυρος
ΔTK	Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης
ΕΕΛ	Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων
EI	Ενεργός Ιλύς
EPA	Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α.
FAO	Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Η. Εθνών
k	Διαπερατότητα Μembranών
MBR	Βιοαντιδραστήρας Μembrάνης
MLSS	Mixed Liquor Suspended Solids - Αιωρούμενα Στερεά
ppm	mg/l
R	Αντίσταση Μembranών
TSS	Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Ά Λύματος
TDS	Ολικά Διαλυμένα Στερεά
TMP	Διαμεμβρανική Πίεση
UF	Υπερδιήθηση
VSS	Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά
WHO	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας

