



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**Αναερόβια χώνευση αποβλήτων τυπογραφείου
χαρτονομισμάτων**

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Α. ΒΛΥΣΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΦΕΣΑ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΑΘΗΝΑ 2011

Στην οικογένεια μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π έλαβε χώρα, στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας, σειρά πειραμάτων με σκοπό την διαχείριση αποβλήτων του τυπογραφείου χαρτονομισμάτων του Ελληνικού Νομισματοκοπείου με αναερόβιο αντιδραστήρα UASB.

Ολοκληρώνοντας την διπλωματική μου εργασία, θα ήθελα να εκφράσω ειλικρινώς τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της έγκαιρα και υπό τις καλύτερες δυνατές συνθήκες.

Καταρχήν, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα την εργασίας κ. Βλυσίδα Απόστολο, Καθηγητή Ε.Μ.Π. για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η συνεχής συμπαράσταση αλλά και οι πολύτιμες συμβουλές του σε κρίσιμα σημεία για την πορεία των πειραμάτων, συνεισέφεραν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Στην συνέχεια θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους Μάη Σοφία Διδάκτορα Ε.Μ.Π και Σταματόγλου Αιμίλιο, υποψήφιο Διδάκτορα Ε.Μ.Π. Τους ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση, την υπομονή και την αμέριστη βοήθεια που έδειξαν σε όλη την διάρκεια της παρουσίας μου στο εργαστήριο, από την αρχή των πειραμάτων μέχρι και την συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας.

Με εκτίμηση,

Φεσά Χριστίνα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Περίληψη	4
2. Abstract	6
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 Αναερόβια κώνευση	8
3.2 Απόβλητα τυπογραφείου	28
3.3 Απόβλητα νομισματοκοπείου	32
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
4.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης	36
4.2 Μέθοδοι ανάλυσης	
4.2.1 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα	38
4.2.2 Μέτρηση ολικού άνθρακα	44
4.2.3 Μέτρηση αιωρούμενων στερεών	46
4.3 Πειραματική διαδικασία	48
4.4 Μετρήσεις	50
4.5 Επεξεργασία μετρήσεων	55
4.6 Συμπεράσματα	76
5. Βιβλιογραφία	77

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ιστορία εξέλιξης των αναερόβιων κωνευτήρων είναι στενά συνδεδεμένη με την προσπάθεια συσσώρευσης όσο το δυνατόν υψηλότερων συγκεντρώσεων ενεργής αναερόβιας βακτηριακής μάζας μέσα στο κωνευτήρα, έτσι ώστε ο ρυθμός αποδόμησης των οργανικών υποστρωμάτων να μεγιστοποιηθεί και συνεπώς να ελαχιστοποιηθεί το κόστος εφαρμογής της αναερόβιας κώνευσης.

Οι κωνευτήρες UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) αποτελούν την τελευταία εξέλιξη των αναερόβιων κωνευτήρων και έχουν επικρατήσει ιδιαίτερα στην βιομηχανική πρακτική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Όλη η τεχνική των UASB βασίζεται στη συσσωμάτωση της μικροβιακής μάζας δημιουργώντας μία κοκκώδη λάσπη με μεγάλη οριακή ταχύτητα καθίζησης. Η κοκκώδης αυτή λάσπη, λόγω βαρύτητας, συσσωρεύεται στον πυθμένα του κωνευτήρα σχηματίζοντας μία κλίνη λάσπης (Sludge Bed). Το υγρό απόβλητο, με εξαναγκασμένη ανοδική ροή (Upflow), διέρχεται μέσα από τη κλίνη αυτή και αποδομείται.

Οι αντιδραστήρες τύπου UASB έλυσαν πολλά προβλήματα ως προς την τεχνολογική εφαρμογή της αναερόβιας κώνευσης, όμως υπάρχουν ακόμα μερικά ουσιαστικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν στους αντιδραστήρες UASB ώστε η εφαρμογή τους να καταστεί βιώσιμη και ανταγωνιστική των αερόβιων βιολογικών συστημάτων για την επεξεργασία όλων των υγρών αποβλήτων.

Ταυτόχρονα, γίνεται μια προσπάθεια τα τελευταία χρόνια να βρεθεί μια ουσιαστική λύση επεξεργασίας των αποβλήτων τυπογραφείου χαρτονομισμάτων. Γενικά, τα τυπικά απόβλητα των τυπογραφείων διαφέρουν ανάλογα με τη σύσταση των μελανιών, τις διαδικασίες εκτύπωσης και το είδος της εκτύπωσης. Περιέχουν χρωστικές ουσίες και βαφές, μέσα διασποράς, αλκαλικά διαλύματα, γαλακτώματα, χημικά κολλοειδούς διασποράς, πλαστικοποιητές και αντιαφριστικά. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα από την εκτύπωση χαρτονομισμάτων περιέχουν κυρίως απιονισμένο νερό, υδροξείδιο του νατρίου σε ποσότητα περίπου 10g/l, τασιενεργές ουσίες (5g/l) και διασκορπισμένα σωματίδια από το μελάνι. Για να επεξεργαστεί ένα τέτοιο απόβλητο αναπτύχθηκε κυρίως η μέθοδος του υπερφιλτραρίσματος δύο σταδίων. Η συγκέντρωση, η πόλωση, η μακρομοριακή απορρόφηση σωματιδίων στους πόρους είναι σημαντικοί παράγοντες που περιορίζουν την ευρεία χρήση των

διεργασιών με μεμβράνες. Έτσι γεννήθηκε η ανάγκη για να στραφεί το ενδιαφέρον σε άλλες μεθόδους και συγκεκριμένα στη χρήση αναερόβιων χωνευτήρων.

Στη παρούσα εργασία τροφοδοτήθηκε αναερόβιος αντιδραστήρας UASB με υγρό απόβλητο από το νομισματοκοπείο Αθηνών, μετά από κροκίδωση και αποχρωματισμό. Στόχος ήταν να εξεταστεί κατά πόσον μια τέτοια μέθοδος θα ήταν αποτελεσματική πρώτα σε πιλοτική μονάδα και κατά συνέπεια ως κανονική εγκατάσταση. Επίσης, η προσαρμογή της αναερόβιας λάσπης στο συγκεκριμένο απόβλητο και η μελέτη της συμπεριφοράς της σε διάφορες φορτίσεις.

Συμπερασματικά, προέκυψε από την παρούσα διπλωματική εργασία πως αναμένεται μια εγκατάσταση πλήρους μεγέθους να επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αυτό φάνηκε από τη βελτιωτική τάση που έδειχναν τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

2. ABSTRACT

The anaerobic digester evolution is closely related to the effort of maximizing biomass retention time, since the higher the biomass retention time, the higher the digestion rate and the minimum the treatment cost.

The last version of anaerobic configurations is the UASB reactor (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). It is the most widely used anaerobic bioreactor for wastewater treatment. The operation of UASB reactors is based on the granulation of biomass. Thus, the anaerobic sludge obtains and maintains superior settling characteristics. The granular sludge, due to gravity, accumulates at the bottom of the reactor, forming a well established sludge bed.

The UASB reactors faced a lot of technical problems. Nevertheless there are a few more limitations of anaerobic digestion that should be overcome, in order to render its application competitive to aerobic biological systems and a sustainable wastewater treatment method.

In the meantime, serious attempts are made to find solution on the treatment of banknote printers. Generally, printing wastewaters differ based on the ink concentration and the printing methods. They consist of colorants, vehicles, colloidal dispersion chemistries, plasticizers and defoamers. Specifically for banknote printing wastewater contain de-ionized water, sodium hydroxide (10g/l), surfactants (5g/l) and dispersed printing ink particles. To treat this type of wastewater a two stage ultrafiltration method was developed. Concentration, polarization and fouling are important factors that limit the wide application of membrane process. Thus, the need for other methods came up and especially using anaerobic bioreactors.

In this thesis a UASB reactor was stocked with wastewater from Athens banknote printing facility after coagulation and discoloration. The aim was to examine whether this method would be effective in a pilot plant and then in a real size reactor. Also, as a goal was the adaption of the anaerobic sludge in this type of waste.

In conclusion, it is estimated that a full scale plant will meet any expectations. This is particularly shown by the improvement of the reactor's characteristics.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αναερόβια Χώνευση

3.1.1 Διεργασία αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση (anaerobic digestion) αποτελεί μια μέθοδο βιολογικής οξείδωσης αποβλήτων στην οποία πραγματοποιείται μια σειρά πολύπλοκων βιοχημικών αντιδράσεων, με τις οποίες αποικοδομούνται και οξειδώνονται οι διάφορες οργανικές ουσίες των αποβλήτων. Αυτή ή βιολογική μετατροπή του οργανικού υλικού παράγει μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) υπό αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου). Έτσι επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού που είναι και ο κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης. Ταυτόχρονα μειώνονται οι οσμές, η συγκέντρωση των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. [1]

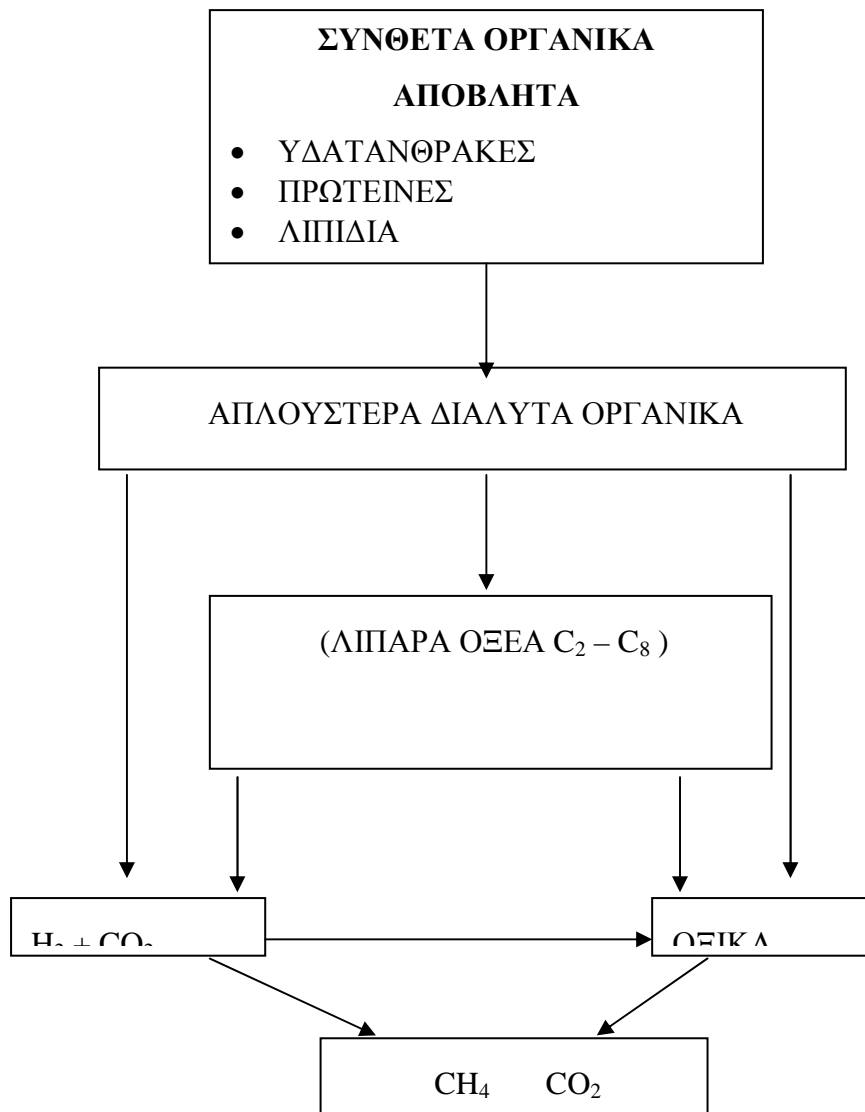
Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι:

- Τα υδρολυτικά και οξυγενή βακτήρια, τα οποία μετατρέπουν τις πολύπλοκες οργανικές ενώσεις σε πτητικά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και υδρογόνο.
- Τα οξικογενή βακτήρια που μετατρέπουν τα προϊόντα των υδρολυτικών μικροοργανισμών σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και οξικό οξύ.
- Οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί που μετατρέπουν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα ή το οξικό οξύ σε μεθάνιο. [2]

Η αναερόβια υποβάθμιση του οργανικού υλικού φαίνεται σχηματικά στο ακόλουθο διάγραμμα (Σχήμα 1)

Το ενδιαφέρον που προσέλκυσε η διεργασία αυτή τα τελευταία χρόνια δεν προέρχεται μόνο λόγω της καλής εκτέλεσης του βασικού της σκοπού αλλά και από παράπλευρα πλεονεκτήματα που προσφέρει. Η αναερόβια επεξεργασία εκτός από διεργασία σταθεροποίησης οργανικού υλικού είναι και διεργασία παραγωγής ενέργειας λόγω της παραγωγής του βιοαερίου με υψηλή περιεκτικότητα μεθανίου. Η χρήση του μεθανίου για παραγωγή ενέργειας αποδίδει πάνω από 90% της θερμιδικής αξίας των υποστρωμάτων που έχουν αποδομηθεί αναερόβια. Επιπλέον στους σύγχρονους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες η ενεργειακή απαίτηση για μηχανική ανάδευση είναι πολύ περιορισμένη. Αντίθετα κατά την αερόβια επεξεργασία υποστρωμάτων, το

μεγαλύτερο ποσοστό της θερμιδικής τους αξίας διαφεύγει ως μη ανακτήσιμη θερμότητα. Οι αερόβιοι βιοαντιδραστήρες έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, για να επιτευχθεί ο αερισμός τους. [3,4]



Σχήμα 1:Υποβάθμιση οργανικού υλικού κατά την αναερόβια χώνευση

Η παραγωγή περίσσειας βιομάζας ανά μονάδα οργανικού υποστρώματος που αποδομείται για την αναερόβια χώνευση είναι κατά 80% μικρότερη από την αντίστοιχη των αερόβιων διεργασιών. Το γεγονός αυτό συνιστά πολύ σημαντικό

πλεονέκτημα της αναερόβιας επεξεργασίας, δεδομένου ότι η επεξεργασία και η διάθεση της περίσσειας των βιολογικών ιλύων αποτελεί το 50% του συνολικού κόστους κάθε βιολογικής επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό ενδυναμώνεται, λαμβάνοντας υπόψη ότι η παραγόμενη περίσσεια βιομάζας είναι υψηλά σταθεροποιημένη με αποτέλεσμα να μην απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία και η αφύγρανση της να είναι ευκολότερη. [3]

Όλα τα είδη των μικροοργανισμών έχουν απαιτήσεις θρεπτικών συστατικών όπως άζωτο, φώσφορο, θείο και άλλα. Εφόσον οι απαιτήσεις αυτές δεν καλύπτονται από το τροφοδοτούμενο στο βιοαντιδραστήρα υπόστρωμα, θα πρέπει να τροφοδοτούνται εξωγενώς. Η ποσότητα της εξωτερικής τροφοδοσίας των θρεπτικών είναι ανάλογη της παραγόμενης βιομάζας. Για το λόγο αυτό οι απαιτήσεις των αναερόβιων συστημάτων είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των αερόβιων. [3]

Παρά το χαμηλό ρυθμό παραγωγής βιομάζας, στους σύγχρονους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες επιτυγχάνεται πολύ υψηλή συγκέντρωση βιομάζας. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των χωρο-χρονικών απαιτήσεων επεξεργασίας των υποστρωμάτων. Με τον τρόπο αυτό γίνεται εφικτή η επιβολή υψηλών οργανικών φορτίσεων στα αναερόβια συστήματα υπό τις κατάλληλες πάντα συνθήκες. [3]

Η αναερόβια βιομάζα μπορεί να διατηρηθεί ενεργή για αρκετούς μήνες χωρίς να τροφοδοτείται με υπόστρωμα. Σύμφωνα με έρευνες έχει βρεθεί ότι η αναερόβια λάσπη και μάλιστα σε μορφή κόκκων διατηρεί τα χαρακτηριστικά της, ακόμη και τη δομή των κόκκων όταν έχει αποθηκευθεί στους 4°C. [3]

Ωστόσο, ο χαμηλός ρυθμός παραγωγής βιομάζας ανά μονάδα αποδομούμενου υποστρώματος είναι πλεονέκτημα υπό το πρίσμα της διάθεσης της περίσσειας βιολογικής ιλύος, αλλά μετατρέπεται σε μειονέκτημα υπό το πρίσμα του χρόνου που απαιτείται για την εκκίνηση ενός αναερόβιου βιολογικού συστήματος επεξεργασίας. Ο χρόνος εκκίνησης μπορεί να ανέλθει και σε μερικούς μήνες εάν δεν είναι διαθέσιμη αναερόβια βιολογική λάσπη σε επαρκείς ποσότητες. [3]

Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί εμφανίζουν υψηλή «εξειδίκευση», δηλαδή συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών αποδομούν συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις. Για το λόγο αυτό, όταν ένας αναερόβιος αντιδραστήρας εμβολιάζεται με βιολογική λάσπη από αντιδραστήρα που επεξεργάζεται διαφορετικό υπόστρωμα,

απαιτείται πάνω από ένας μήνας για τον εγκλιματισμό της λάσπης στο νέο υπόστρωμα. Επίσης, μεγάλο χρονικό διάστημα απαιτείται για την επανεκκίνηση των αναερόβιων συστημάτων μετά από κάθε λειτουργική αστοχία. [3]

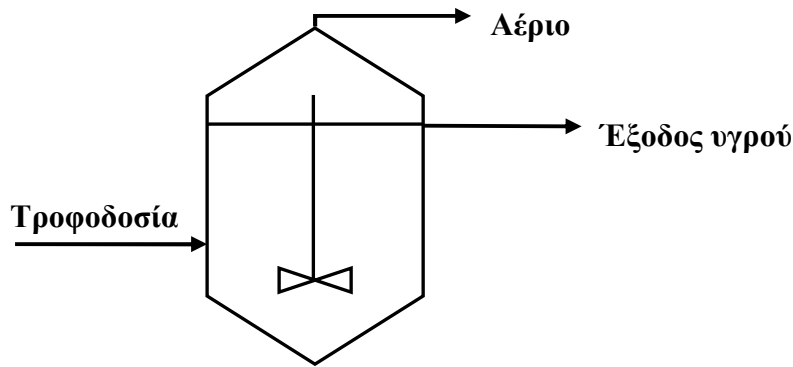
Η εκροή των αναερόβιων συστημάτων έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις COD σε σύγκριση με την αντίστοιχη των αερόβιων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τελική εκροή των αναερόβιων συστημάτων να απαιτεί και περαιτέρω επεξεργασία πριν την τελική της διάθεση. [3]

Από όλα όσα έχουν αναφερθεί είναι φανερό ότι τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων υπερέχουν των λειτουργικών περιορισμών της. Το κύριο εμπόδιο στην εφαρμογή της αναερόβιας διεργασίας είναι η δυσκολία να καταστεί μια μέθοδος σταθερής και απλής λειτουργίας. Ωστόσο βέβαια τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σημαντική πρόοδος. [3,4]

3.1.2 Αναερόβιοι Χωνευτήρες

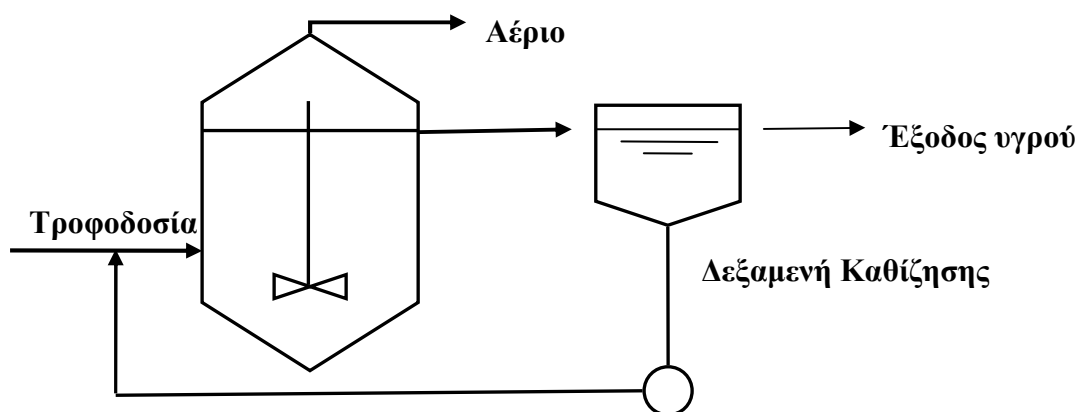
Η ιστορία εξέλιξης των αναερόβιων χωνευτήρων είναι στενά συνδεδεμένη με την προσπάθεια συσσώρευσης όσο το δυνατόν υψηλότερων συγκεντρώσεων ενεργής αναερόβιας βακτηριακής μάζας μέσα στον χωνευτήρα, έτσι ώστε ο ρυθμός αποδόμησης των οργανικών υποστρωμάτων να μεγιστοποιηθεί και συνεπώς να ελαχιστοποιηθεί το κόστος εφαρμογής της αναερόβιας χώνευσης. Στόχος ήταν να σχεδιαστούν αντιδραστήρες όπου ο χρόνος παραμονής της βιομάζας να μην ελέγχεται από το χρόνο παραμονής του αποβλήτου. [4]

Χρονολογικά, αρχικά αναπτύχθηκαν αναερόβιες δεξαμενές πλήρους ανάδευσης (Σχήμα 1.2) οι οποίες μπορούν να επεξεργαστούν απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις στερεών αλλά απαιτούσαν μεγάλους χρόνους παραμονής άρα δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε απόβλητα χαμηλού ρυπαντικού φορτίου. [3,4]



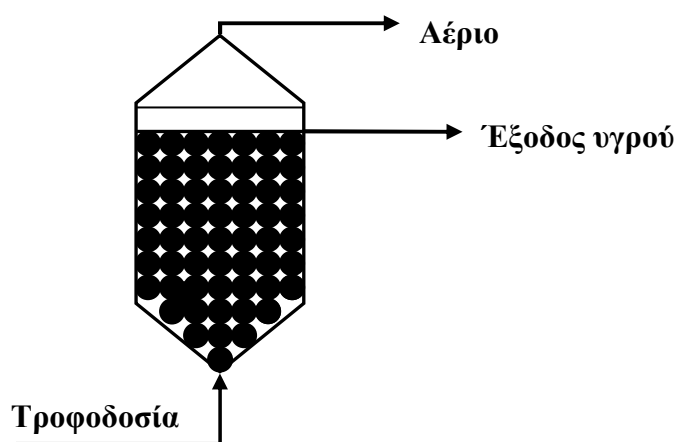
Σχήμα2: Αναερόβιος χωνευτήρας πλήρους ανάδευσης

Για να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής των στερεών ανεξάρτητα από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, οι πλήρους ανάδευσης αντιδραστήρες εξελίχθηκαν σε αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης με ανακυκλοφορία της λάσπης (Anaerobic contact process) (Σχήμα 1.3). Η βιολογική λάσπη που απομακρύνεται μαζί με το επεξεργασμένο απόβλητο διαχωρίζεται σε δεξαμενή καθίζησης και επιστρέφει στον κύριο αναερόβιο χωνευτήρα. Παρά τις προσπάθειες αυτές η μέγιστη συγκέντρωση βιομάζας που μπορεί να επιτευχθεί στα συστήματα αυτά είναι 4-6 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, έτσι δημιουργούνται προβλήματα κατά την καθίζηση λόγω του σχηματιζόμενου βιοαερίου στη δεξαμενή καθίζησης. Συνεπώς, το κύριο πρόβλημα της εφαρμογής της τεχνολογίας αυτής ήταν να βρεθεί κατάλληλος τρόπος διαχωρισμού της λάσπης από το επεξεργασμένο απόβλητο. Παρ' όλα αυτά παραμένει μια ικανοποιητική λύση για απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών και/ ή λιπών.[3]



Σχήμα3: Αναερόβιος χωνευτήρας πλήρους ανάδευσης με ανακυκλοφορία της λάσπης

Το επόμενο μοντέλο αναερόβιου αντιδραστήρα, που εμφανίστηκε είναι το αναερόβιο φίλτρο (Anaerobic Filter Process) (Σχήμα 1.4). Το αναερόβιο φίλτρο είναι μια στήλη σταθερής κλίνης πληρωμένη με διαφόρων τύπων στερεά μέσα με μεγάλη ειδική επιφάνεια, τα οποία αποτελούν χώρο ανάπτυξης της βιομάζας ή περιορίζουν την αιώρηση της. Σε υψηλούς όμως υδραυλικούς χρόνους παραμονής η βιομάζα που βρίσκεται σε αιώρηση παρασύρεται και απομακρύνεται από το σύστημα. Λόγω όμως της διαμόρφωσης του φίλτρου, αυτός ο τύπος αντιδραστήρα έχει τη δυνατότητα να επεξεργάζεται μόνο διαλυτά απόβλητα απαλλαγμένα από κάθε είδους στερεό. Επίσης, ένας άλλος λειτουργικός περιορισμός των αναερόβιων φίλτρων είναι ότι το υδρόθειο, που σχηματίζεται κατά την αναερόβια χώνευση και αποτελεί μικρό ποσοστό του βιοαερίου, προκαλεί έντονες διαβρώσεις στο πληρωτικό υλικό του αντιδραστήρα. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο σχεδιασμό του επόμενου μοντέλου αναερόβιου αντιδραστήρα, που είναι τύπου ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized Bed Reactor). [2,4]



Σχήμα 4: Αναερόβιο βιολογικό φίλτρο

Σε έναν αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης το απόβλητο τροφοδοτείται με ανοδική ροή διαμέσου ενός στρώματος κατάλληλου μέσου (π.χ. άμμος, κάρβουνο), πάνω στο οποίο αναπτύσσονται μικροοργανισμοί. Το στρώμα του μέσου πρέπει να διατηρείται σε αιώρηση. Σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα

σταθερής κλίνης σ' αυτό τον τύπο αντιδραστήρα το πληρωτικό υλικό μπορεί να αναπληρωθεί ευκολότερα. Όμως η συχνότητα αλλαγής είναι μεγάλη με αποτέλεσμα να καθίσταται η μέθοδος αντιοικονομική. [1,3]

Στα συστήματα τόσο σταθερής όσο και ρευστοστερεάς κλίνης ο έλεγχος της ποσότητας αλλά και της ποιότητας της βιομάζας που αναπτύσσεται είναι πολύ δύσκολος. Επιπλέον, ο όγκος που καταλαμβάνει το πληρωτικό μέσο μέσα στον αντιδραστήρα μειώνει τον ωφέλιμο όγκο του αντιδραστήρα, με συνακόλουθο αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα επεξεργασίας μεγάλων όγκων αποβλήτων. Τέλος τα συστήματα αυτά έχουν μεγάλη αδράνεια προσαρμογής σε τυχόν μεταβολή των χαρακτηριστικών του οργανικού υποστρώματος. Σε περίπτωση δε «δηλητηρίασης» των βακτηριακών καλλιιεργειών από κάποια τοξικότητα, απαιτείται επανέναρξη της διεργασίας με νέο αδρανές υλικό, καθιστώντας την αναερόβια διεργασία οικονομικά ασύμφορη σε σχέση με άλλες τεχνικές σταθεροποίησης των υποστρωμάτων (π.χ την αερόβια χώνευση). [3]

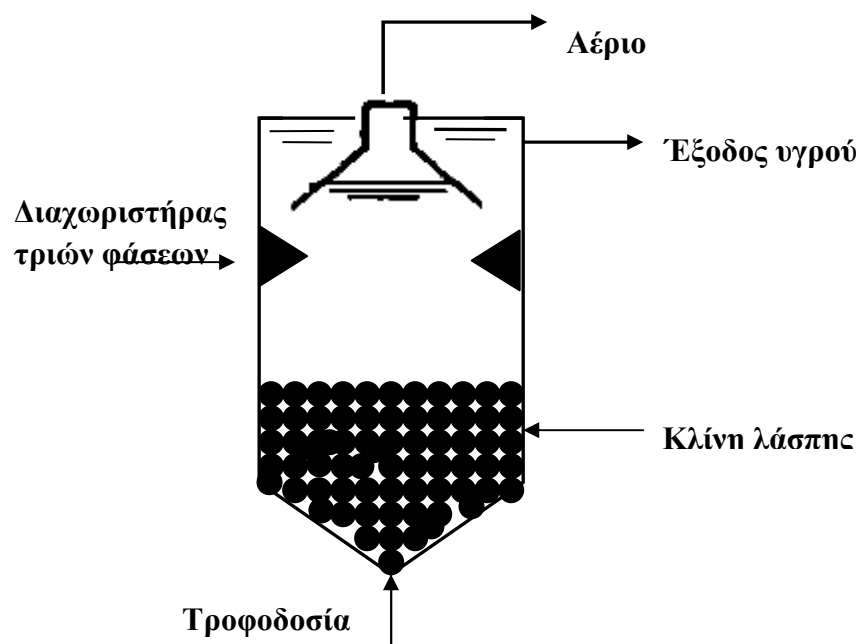
Οι αντιδραστήρες UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) αποτελούν την τελευταία εξέλιξη των αναερόβιων χωνευτήρων και έχουν επικρατήσει ιδιαίτερα στην βιομηχανική πρακτική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια οι αντιδραστήρες που λειτουργούν παγκοσμίως έχουν ξεπεράσει κατά πολύ τις 1000 UASB μονάδες. [3]

3.1.3 Αντιδραστήρας UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

Περιγραφή

Ο αντιδραστήρας UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed) αναπτύχθηκε στην Ολλανδία στα τέλη της δεκαετίας του εβδομήντα (1976-1980) από τον Καθηγητή Gatzze Lettinga στο Πανεπιστήμιο Wageningen.

Ο αντιδραστήρας UASB είναι ένας τύπος αναερόβιου αντιδραστήρα με ανοδική ροή του υγρού (Σχήμα 1.5). Το υγρό απόβλητο εισάγεται στο πυθμένα του αντιδραστήρα και με εξαναγκασμένη ανοδική ροή (Upflow) διέρχεται μέσα από τη λάσπη. Αυτή περιέχει μικτή καλλιέργεια αναερόβιων μικροοργανισμών (αναερόβια βιολογική λάσπη) σε αιώρηση. Η βιολογική λάσπη είναι εκείνη που μετατρέπει το οργανικό υπόστρωμα του αποβλήτου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. [5]



Σχήμα 5: Αναερόβιος κωνευτήρας τύπου UASB

Όλη η τεχνική των UASB βασίζεται στη συσσωμάτωση της μικροβιακής μάζας δημιουργώντας μία κοκκώδη λάσπη με μεγάλη οριακή ταχύτητα καθίζησης σχηματίζοντας μία κλίνη λάσπης (Sludge Bed) στον πυθμένα. Στην κλίνη η συγκέντρωση της λάσπης είναι υψηλή, της τάξης των $80\text{kgSS}\cdot\text{m}^{-3}$ και η συγκέντρωση αυτή δεν μεταβάλλεται για μεγάλο εύρος λειτουργικών συνθηκών. Προκειμένου να επιμηκυνθεί ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου στην κλίνη λάσπης καθώς και να αποφευχθεί η υπερβολική συμπύκνωσή της ($>8\%$), μία ροή του επεξεργασμένου αποβλήτου επιστρέφει στον πυθμένα της δεξαμενής, έτσι ώστε η συνολική ταχύτητα ανοδικής ροής του υγρού να διατηρείται μεταξύ 1 και $2\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Αν η λάσπη έχει ικανοποιητικά κοκκώδη χαρακτηριστικά, τότε δεν παρασύρεται από την ανοδική ροή και παραμένει στον κωνευτήρα. Η νέα μικροβιακή μάζα, που παράγεται κατά την αποδόμηση του οργανικού υποστρώματος, δημιουργεί νέους κόκκους ή ενσωματώνεται στους παλιούς κόκκους αυξάνοντας τη διάμετρό τους. [5]

Ένα από τα ειδικά χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων UASB είναι ο διαχωριστήρας τριών φάσεων. Εγκαθίσταται στην κορυφή του αντιδραστήρα και

αποτελεί κομμάτι ζωτικής σημασίας για τη λειτουργία του, μιας και επιτελεί τις ακόλουθες λειτουργίες:

- Συλλέγει, διαχωρίζει και απομακρύνει το παραγόμενο βιοαέριο.
- Μειώνει τις αναταραχές του υγρού, που προκαλούνται από την παραγωγή του αερίου στην περιοχική καθίζησης.
- Περιορίζει την διαστολή της κλίνης της λάσπης στο κωνευτήρα
- Μειώνει και εμποδίζει την έκπλυση, απομάκρυνση λάσπης από το σύστημα. [5]

Προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη σταθερότητα της διεργασίας με το ελάχιστο κόστος, θα πρέπει ο αντιδραστήρας να έχει τις βέλτιστες διαστάσεις και να λειτουργεί αποδοτικά σε υψηλή οργανική φόρτιση. Οι βέλτιστες διαστάσεις και λειτουργικές συνθήκες μπορούν να υπολογιστούν μέσω εξισώσεων στις οποίες υπεισέρχονται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας μεταξύ λάσπης και υγρού και η κινητική των βιολογικών διεργασιών. Υπό αυτό το πρίσμα τα ακόλουθα σημεία είναι εξέχουσας σημασίας:

- Η ειδική **συγκέντρωση βιομάζας** στον αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη.
- Η **βιολογική ενεργότητα** της λάσπης θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη. Δεδομένου ότι η βιολογική λάσπη είναι μια μικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών, η ενεργότητά της εξαρτάται σημαντικά από την ποσότητα των μικροοργανισμών στη λάσπη, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για την επεξεργασία του εκάστοτε αποβλήτου. Λάσπη υψηλής ενεργότητας μπορεί να προκύψει μόνο μετά από μεγάλους χρόνους εγκλιματισμού (της τάξης του 0,5-1 έτους), μιας και οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν πολύ χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης **Error! Bookmark not defined..**
- Ο **χρόνος παραμονής της λάσπης** θα πρέπει να είναι υψηλός, μιας και η κατάλληλη καλλιέργεια μικροοργανισμών μπορεί να αναπτυχθεί κατά την περίοδο εγκλιματισμού. Για τα μεθανογενή βακτήρια συνήθως απαιτείται χρόνος παραμονής της τάξης των 10 με 20 ημερών. Ο υψηλός χρόνος παραμονής μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αποδοτικής λειτουργίας του διαχωριστήρα τριών φάσεων.
- Ο **χρόνος παραμονής του υγρού** στον αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι ο χαμηλότερος δυνατός. Θα πρέπει όμως στην περίπτωση αυτή να εξασφαλιστεί ικανοποιητική επαφή μεταξύ υποστρώματος και βιομάζας.

Προκειμένου να επιτευχθεί ο ελάχιστος χρόνος παραμονής του υγρού, θα πρέπει να εξασφαλιστούν τα ακόλουθα:

1. Το σύστημα διανομής του υγρού θα πρέπει να σχεδιαστεί, έτσι ώστε όλη η ποσότητα της λάσπης στα χαμηλότερα σημεία της κλίνης να έρχεται σε επαφή με το εισερχόμενο υγρό.
 2. Η λάσπη και το υγρό σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα θα πρέπει να αναδεύονται ικανοποιητικά. Τούτο μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω του παραγόμενου αερίου μιας και οι αντιδραστήρες UASB δε διαθέτουν σύστημα μηχανικής ανάδευσης.
- Η **παραγωγή του αερίου** θα πρέπει να εξασφαλίζει τη βέλτιστη κατανομή της λάσπης τόσο στην κλίνη όσο και στον υπόλοιπο αντιδραστήρα. Η συγκέντρωση της λάσπης στο υπόλοιπο τμήμα του αντιδραστήρα πέρα από την κλίνη αυξάνεται με αύξηση της παραγωγής του αερίου με συνακόλουθη αύξηση της ικανότητας απομείωσης COD στο τμήμα αυτό του αντιδραστήρα. Με βάση τα παραπάνω στόχος είναι η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου.
 - Οι **ιδιότητες καθίζησης της λάσπης** θα πρέπει να είναι βέλτιστες, ώστε να εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη λειτουργία του διαχωριστήρα και η μέγιστη συγκέντρωση λάσπης στον αντιδραστήρα.
 - Για την καλύτερη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων καθίζησης της λάσπης, θα πρέπει η **ροή στον αντιδραστήρα να είναι** ομοιόμορφη. [5]

3.1.4 Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια, ο αριθμός των αναερόβιων αντιδραστήρων παγκοσμίως αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς και περίπου το 72% αυτών βασίζεται στην τεχνολογία UASB.

Γενικά η τεχνολογία UASB παγκοσμίως εφαρμόζεται στις ακόλουθες βιομηχανίες:

- Βιομηχανίες τροφίμων, όπως είναι οι βιομηχανίες ζάχαρης, κονσερβοποιίας, πατάτας, προϊόντων ζάχαρης, αμύλου, φρούτων, μαγιάς, λαχανικών, πηκτίνης, γαλακτοκομικών προϊόντων, κτρικού οξέος και αρτοποιημάτων

- Βιομηχανίες ποτών, όπως είναι οι βιομηχανίες μπύρας, αναψυκτικών, κρασιού και χυμών φρούτων
- Αποστακτήρια αλκοόλης, όπως είναι τα αποστακτήρια ζαχαροκάλαμου, μολασσών ζαχαροκάλαμου, μολασσών ζαχαρότευτλου, σταφυλιών, φρούτων και δημητριακών
- Βιομηχανίες χαρτοπολτού και χαρτιού, όπως είναι οι βιομηχανίες ανακύκλωσης χαρτιού και μηχανικού χαρτοπολτού
- Διάφορες βιομηχανίες, χημικές, φαρμακευτικές, μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, χώροι υγειονομικής ταφής και μονάδες επεξεργασίας εκροών ορυχείων

Οι εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας επεκτείνονται και στην επεξεργασία των εκροών χημικών και πετρελαϊκών βιομηχανιών και των αποβλήτων από υφαντουργεία. Σε πολλές επίσης εφαρμογές συναντούμε απομάκρυνση βαρέων μετάλλων μέσω καταβύθισης τους ως θειούχα ιζήματα. Επίσης ο αντιδραστήρας UASB έχει βρει εφαρμογή και στον αποχρωματισμό αποβλήτων αζωχρωμάτων και στην αποδόμηση οργανοχλωριωμένων ενώσεων.

3.1.5 Κοκκώδης Λάσπη

Είναι σαφές ότι η επιτυχημένη λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB εξαρτάται σημαντικά από τη δημιουργία της κοκκώδους λάσπης, η οποία έχει καλές ιδιότητες καθίζησης και υψηλή ενεργότητα αποδόμησης οργανικών συστατικών. Οι κόκκοι λάσπης συνήθως έχουν σφαιρικό σχήμα με διάμετρο από 0,14 έως 5 mm. Το ανόργανο περιεχόμενό τους ποικίλει από 10 μέχρι 90% του ξηρού βάρους των κόκκων και εξαρτάται από τη σύσταση του τροφοδοτούμενου αποβλήτου. Τα κύρια συστατικά της τέφρας είναι ασβέστιο, κάλιο και σίδηρος. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη δομή των κόκκων λάσπης και μπορεί να ανέρχονται στο 0,6 μέχρι 20% των πιητικών αιωρούμενων στερεών. Απαρτίζονται κυρίως από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες. Γενικά, οι κόκκοι λάσπης βρίσκονται σε δυναμική κατάσταση, δηλαδή αλλάζουν συνεχώς μέγεθος, ενδεχομένως και χημική σύσταση εξαιτίας της ανάπτυξης των μικροοργανισμών και της διάσπασης των μεγαλύτερων κόκκων σε μικρότερους. Έτσι, οι κόκκοι λάσπης δεν μπορούν να προσεγγίσουν μόνιμες συνθήκες.[6]

Ένα συχνό πρόβλημα που εμφανίζεται στους βιομηχανικούς αντιδραστήρες UASB είναι η αποδιοργάνωση της λάσπης και η επακόλουθη έκπλυσή της από το σύστημα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε υδραυλική πίεση-«στρες» των κόκκων. Στους αντιδραστήρες UASB, οι υδραυλικές πιέσεις δημιουργούνται από το εισερχόμενο υγρό και χαρακτηρίζονται από την ταχύτητα ανόδου του υγρού. [6]

3.1.6 Χαρακτηριστικά των κόκκων αναερόβιας λάσπης

Οι κόκκοι αναερόβιας λάσπης μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση τα ακόλουθα, τα οποία τους διαφοροποιούν και από τη συμβατική λάσπη (sludge flocs):

Ενεργότητα

Η μεταβολική ενεργότητα των κόκκων αναερόβιας λάσπης μπορεί να περιγραφεί από την ενεργότητα των μεθανογενών βακτηριδίων τα οποία διαδραματίζουν το πιο σημαντικό ρόλο στη διεργασία. Η μεθανογενής ενεργότητα ορίζεται ως η παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα βιομάζας και χρόνου ή ως η παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα και ανά μονάδα χρόνου. Πρακτικά στις βιομηχανικές εφαρμογές των αντιδραστήρων UASB η μεθανογενής ενεργότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της απόδοσης τους και ως δείκτης τοξικών και παρεμποδιστικών παραγόντων. Η μεθανογενής ενεργότητα είναι δύσκολο να μετρηθεί *in situ*. Η ενεργότητα των κόκκων αναερόβιας λάσπης εμφανίζει σημαντικές διακυμάνσεις ανάλογα με το είδος του αποβλήτου και την οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα.[2,6]

Φαινόμενο χρώμα

Γενικά, οι κόκκοι αναερόβιας λάσπης έχουν μαύρο ή σκούρο καφέ χρώμα στην επιφάνειά τους. Το φαινόμενο χρώμα των κόκκων λάσπης εξαρτάται από την μικροβιακή και τη χημική σύσταση των κόκκων καθώς επίσης και από την τρισδιάστατη δομή τους η οποία σχηματίζεται κάτω από συγκεκριμένες υδροδυναμικές συνθήκες. Αλλαγές στο χρώμα των κόκκων αντικατοπτρίζουν αλλαγές στη σύσταση και στο μεταβολικό «μονοπάτι» των κόκκων λάσπης. [6, 7]

Πυκνότητα και μέγεθος κόκκων αναερόβιας λάσπης

Η πυκνότητα των κόκκων αναερόβιας λάσπης σχετίζεται με το πόσο συμπαγής είναι η μικροβιακή κοινότητα που αποτελεί τον κάθε κόκκο. Κόκκοι υψηλής πυκνότητας παρουσιάζουν και υψηλές ταχύτητες καθίζησης. Το γεωμετρικό σχήμα των κόκκων λάσπης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία και απόδοση ενός αντιδραστήρα UASB. Αν το μέγεθος των κόκκων λάσπης είναι πολύ μικρό, τότε αυξάνεται η πιθανότητα έκπλυσης τους με αποτέλεσμα η λειτουργία του συστήματος να μην είναι σταθερή. Από την άλλη μεριά στους κόκκους μεγάλου μεγέθους περαιτέρω αύξηση τους οδηγεί σε μείωση της μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό τους. Το μέγεθος και η πυκνότητα των κόκκων λάσπης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι οι υδροδυναμικές συνθήκες, η οργανική φόρτιση και τα μικροβιακά είδη που απαρτίζουν τον κόκκο λάσπης. Σε βιομηχανικής κλίμακας συστήματα προτιμάται οι κόκκοι λάσπης να εμφανίζουν μια μικρή κατανομή στο μέγεθός τους και οι μεσαίου μεγέθους κόκκοι λάσπης με διάμετρο 1,0-2,0 mm είναι εκείνοι που θεωρούνται οι πιο κατάλληλοι για τη λειτουργία των συστημάτων αυτών. Σε αντιδραστήρες UASB οι κόκκοι αναερόβιας λάσπης μπορούν να εμφανίσουν ειδική πυκνότητα ίση με 1,033-1,065g.cm⁻³. [3,7]

Μηχανική αντοχή

Η αντοχή των κόκκων επηρεάζει την σταθερότητά τους. Οι κόκκοι λάσπης με υψηλή μηχανική αντοχή έχουν συμπαγή και σταθερή δομή. Αποτελέσματα μελετών απέδειξαν ότι αύξηση της οργανικής φόρτισης προκαλεί γραμμική μείωση της αντοχής των κόκκων αναερόβιας λάσπης. Η αντοχή των κόκκων αναερόβιας λάσπης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η μικροβιακή πυκνότητα, η εφαρμοζόμενη οργανική φόρτιση, το φορτίο των επιφανειών των κόκκων, οι ιδιότητες του τροφοδοτούμενου αποβλήτου, η παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών, οι υδροδυναμικές πιέσεις και η παρουσία πολυμερών ή δισθενών/τριθενών θετικών ιόντων. Είναι φανερό ότι κόκκοι αναερόβιας λάσπης με υψηλή μηχανική αντοχή είναι το ζητούμενο για τη λειτουργία αναερόβιων συστημάτων βιομηχανικής κλίμακας. [6, 7]

3.1.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία κόκκων λάσπης

Ένα μεγάλο πρόβλημα των αντιδραστήρων UASB, όπως έχει ήδη τονιστεί, είναι το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την εκκίνηση της κανονικής λειτουργίας του συστήματος, δηλαδή το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ανάπτυξη των κόκκων της αναερόβιας λάσπης. Κατά την αναζήτηση του τρόπου γρήγορης παραγωγής κόκκων αναερόβιας λάσπης είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστοί οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία σχηματισμού των κόκκων λάσπης. [7]

Ταχύτητα ανόδου και υδραυλικός χρόνος παραμονής

Μετά από μελέτες διαφόρων ερευνητών πιστεύεται πως η υψηλή ταχύτητα ανόδου του υγρού σε συνδυασμό με το μικρό υδραυλικό χρόνο παραμονής ευνοούν το σχηματισμό και την παραγωγή των κόκκων αναερόβιας λάσπης, ενώ αντίθετα σε ήπιες υδροδυναμικές πιέσεις παρατηρείται απουσία κόκκων λάσπης. Ωστόσο, για την πετυχημένη εκκίνηση και τη σταθερή λειτουργία των αντιδραστήρων UASB ο υδραυλικός χρόνος παραμονής τους δεν μπορεί να είναι μικρότερος από μια κρίσιμη τιμή, η οποία ονομάζεται ελάχιστος υδραυλικός χρόνος παραμονής.[6]

Οργανική φόρτιση

Πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν γίνει για την ερμηνεία του ρόλου της οργανικής φόρτισης στη διεργασία σχηματισμού κόκκων αναερόβιας λάσπης, ως μία από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους. Υπό το πρίσμα της μικροβιολογίας, η οργανική φόρτιση περιγράφει το επίπεδο τροφής των μικροοργανισμών σε ένα βιολογικό σύστημα. Η χαμηλή οργανική φόρτιση σημαίνει ότι οι μικροοργανισμοί στον αντιδραστήρα βρίσκονται σε κατάσταση «πεινας»-έλλειψης τροφής, ενώ η υψηλή οργανική φόρτιση εξασφαλίζει τη γρήγορη μικροβιακή ανάπτυξη. Σχετικές έρευνες απέδειξαν πως η επιβαλλόμενη οργανική φόρτιση κατά το σχηματισμό των κόκκων λάσπης είναι υπεύθυνη για τη μηχανική αντοχή των κόκκων και η αύξηση της οργανικής φόρτισης επιτυγχάνει γρήγορη εκκίνηση αναερόβιου αντιδραστήρα με κοκκώδη λάσπη σε τέτοιο επίπεδο, ώστε να επιτυγχάνεται 80% απομείωση COD με ταυτόχρονη παρακολούθηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών που απομακρύνονται από το σύστημα. Ταυτόχρονα αναπτύχθηκε ο δείκτης

μικροβιακής φόρτισης (microbial load index MLI). Ο δείκτης αυτός ορίζεται ως ο λόγος της οργανικής φόρτισης προς την ενεργότητα της λάσπης. Μια τιμή του δείκτη μικροβιακής φόρτισης περίπου 0,8 είναι κατάλληλη για γρήγορη εκκίνηση του αντιδραστήρα UASB και για το σχηματισμό κόκκων λάσπης.[6]

Κατά τη λειτουργία αντιδραστήρων UASB έχει παρατηρηθεί και αρνητική επίδραση της οργανικής φόρτισης. Υψηλή οργανική φόρτιση μπορεί να οδηγήσει σε κόκκους λάσπης μειωμένης αντοχής, οι οποίοι θα χάνουν εύκολα τη δομή τους και τελικά θα οδηγηθούν σε διάσπαση. Επιπλέον, η παραγωγή αερίου είναι ανάλογη της επιβαλλόμενης οργανικής φόρτισης. Μια πολύ υψηλή οργανική φόρτιση κατά την περίοδο εκκίνησης ενός αντιδραστήρα UASB συνοδεύεται από αυξημένη παραγωγή βιοαερίου, η οποία μπορεί να προκαλέσει σοβαρές υδροδυναμικές αναταραχές που με τη σειρά τους θα οδηγήσουν σε έκπλυση της λάσπης του αντιδραστήρα. [7]

Χαρακτηριστικά τροφοδοτούμενου αποβλήτου

Τα χαρακτηριστικά του τροφοδοτούμενου αποβλήτου μπορούν να επηρεάσουν το σχηματισμό, τη σύσταση και τη δομή των κόκκων αναερόβιας λάσπης. Οι εκάστοτε τροφοδοσίες μπορούν να χαρακτηριστούν ως υψηλής ή χαμηλής ενέργειας ανάλογα την ελεύθερη ενέργεια οξειδωσης των οργανικών ενώσεων που τις συνιστούν. Αν ένας αντιδραστήρας UASB κατά τη διάρκεια της εκκίνησής του τροφοδοτείται με υδατάνθρακες υψηλής ενέργειας, τότε παρατηρείται συντήρηση των οξυγενών μικροοργανισμών και ταυτόχρονη παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών. Η δομή των κόκκων της λάσπης σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά του τροφοδοτούμενου αποβλήτου. Όσο πιο πολύπλοκη είναι η σύσταση του τροφοδοτούμενου αποβλήτου, τόσο πιο μεγάλη ποικιλία παρατηρείται στους υποπληθυσμούς των μεθανογενών μικροοργανισμών. Διαφορετικές μικρο-αποικίες έχουν βρεθεί σε κόκκους λάσπης οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί σε διαφορετικά υποστρώματα. [6,7]

Χαρακτηριστικά της λάσπης εμβολιασμού (seed sludge)

Θεωρητικά, οποιοδήποτε διάλυμα περιέχει τις κατάλληλες καλλιέργειες μικροοργανισμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λάσπη εμβολιασμού για την εκκίνηση ενός αντιδραστήρα UASB. Πιθανά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό είναι η κοπριά, λάσπη σηπτικής δεξαμενής, κωνευμένη αστική λάσπη και λάσπη από συστήματα αναερόβιας

επεξεργασίας. Εκτός από τη διαθεσιμότητα και το κόστος, η ποιότητα του κάθε υλικού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λάσπη εμβολιασμού μπορεί να κριθεί από την περιεχόμενη τέφρα, την ενεργότητα και την καθιζησιμότητα της εν λόγω λάσπης. Είναι λογικό ότι οι κόκκοι λάσπης σχηματίζονται με γρήγορους ρυθμούς όταν χρησιμοποιούνται καλλιέργειες εμπλουτισμένες με συντροφικούς μεθανογενείς μικροοργανισμούς. Αντίθετα η παραγωγή τους επιβραδύνεται πολύ όταν οι πρόδρομοι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι συσσωματώματα οξυγενών μικροοργανισμών. Αν και η διαπίστωση αυτή κάνει την εκκίνηση πολύ πιο εύκολη εξακολουθεί να υπάρχει σημαντική έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τα είδη των μικροοργανισμών που πρέπει να υπάρχουν στην λάσπη εμβολιασμού για να προωθήσουν το σχηματισμό κόκκων λάσπης και σχετικά με τον τρόπο που τα είδη αυτά πρέπει να διαχειρίζονται. [7]

Προσθήκη πολυμερών

Ένας σημαντικός παράγοντας που ευνοεί την ανάπτυξη των κόκκων λάσπης είναι η παρουσία πυρήνων από συνθετικά και φυσικά πολυμερή, στους οποίους προσκολλώνται οι μικροοργανισμοί. Η προσθήκη του πολυμερούς Chitosan, σωματίδια ζεόλιθου ή υδρόφιλων πολυμερών βελτίωσε σημαντικά το σχηματισμό των κόκκων αναερόβιας λάσπης σε αντιδραστήρες UASB. αλλάζει τις επιφανειακές ιδιότητες των μικροοργανισμών και υποβοηθά τη συσσωμάτωση των μεμονωμένων κυττάρων. Το πολυμερές μπορεί επίσης να σχηματίσει μια σταθερή τρισδιάστατη μήτρα μέσα στη οποία μπορούν τα βακτήρια να πολλαπλασιάζονται ή τον σχηματισμό ενός πολύπλοκου πλέγματος, που με τη σειρά του παρέχει επιφάνειες ικανές για την προσκόλληση των μικροοργανισμών. [7]

Προσθήκη κατιόντων

Υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις ότι η παρουσία θετικών δισθενών ή τρισθενών ιόντων όπως είναι το Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και Fe^{3+} μπορεί να βοηθήσει στη συνένωση των αρνητικά φορτισμένων κυττάρων και κατά συνέπεια στο σχηματισμό πυρήνων μικροοργανισμών. [7]

Θερμοκρασία του αντιδραστήρα

Η απόδοση ενός αναερόβιου συστήματος σχετίζεται συχνά με τις θερμοκρασιακές εναλλαγές. Τα μεθανογενή βακτήρια, που είναι κύριο συστατικό των κόκκων λάσπης στους αντιδραστήρες UASB, αναπτύσσονται

αργά. Συγκεκριμένα ο χρόνος αναπαραγωγής τους ποικίλει από 3 ημέρες στους 35°C σε 50 ημέρες στους 10°C. Είναι φανερό ότι όταν η θερμοκρασία σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα είναι κάτω από 30°C, η ανάπτυξη των μεθανογενών μικροοργανισμών παρεμποδίζεται σημαντικά. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που οι αντιδραστήρες UASB λειτουργούν στην μεσοφιλική περιοχή σε θερμοκρασίες 30-35°C. Αν και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την ανάπτυξη των κόκκων λάσπης, οι περισσότεροι μικροοργανισμοί θα έχαναν τη μεταβολική τους ενεργότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. [7]

pH του αντιδραστήρα

Γενικά οι οξυγενείς μικροοργανισμοί μπορούν να επιβιώσουν και σε χαμηλό pH, με βέλτιστες τιμές pH 5,0-6,0. Αντίθετα οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα πολύ περιορισμένο εύρος pH, συγκεκριμένα από 6,7 μέχρι 7,4.

Όσον αφορά τον σχηματισμό κόκκων λάσπης σε pH από 5,5 μέχρι 8,0 η δομή των κόκκων παρέμεινε σταθερή χωρίς αλλαγή στην αντοχή των κόκκων λάσπης ενώ με μείωση του pH από 5,0 σε 3,0 προκαλείτε σημαντική μείωση στην αντοχή των κόκκων λάσπης. [7]

3.1.8 Επίδραση μεταλλοκατιόντων

Πολλά ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών, μιας και εμπλέκονται στις ενζυματικές δραστηριότητες των οξυγενών και μεθανογενών βακτηριδίων. Από αναλύσεις μεθανογενών μικροοργανισμών προέκυψε ότι η σειρά της στοιχειακής τους σύνθεσης είναι η ακόλουθη: Fe>Zn>Ni>Co=Mo>Cu>Mn.. Από τους Takashima και Speece (1990) αναφέρονται οι βέλτιστες συγκεντρώσεις των μετάλλων για την ομαλή ανάπτυξη των μεθανογενών μικροοργανισμών. [7]

Η προσθήκη ιόντων αργιλίου σε συγκέντρωση 300 mg·l⁻¹, ασβεστίου Ca²⁺ σε συγκεντρώσεις 80-200mg/1 και μαγνησίου Mg²⁺ σε συγκεντρώσεις 12-120 mg·l⁻¹ σε UASB έχει βρεθεί ότι επιταχύνει το σχηματισμό των κόκκων λάσπης και βοηθά στην συγκράτηση της λάσπης στην κλίση του αντιδραστήρα λόγω δομικών αλλαγών στην επιφάνεια των κυττάρων. Ωστόσο, η προσθήκη των ιόντων

ασβεστίου πραγματοποιείται σε υψηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 500-600mg/l μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στη διεργασία του σχηματισμού κόκκων λάσπης. [7]

Συγκέντρωση κοβαλτίου ίση με 0,1μM εξασφαλίζει υψηλή ενεργότητα των μεθανογενών μικροοργανισμών και δυνατότητα υψηλής φόρτισης του αναερόβιου συστήματος, μιας και η συγκέντρωση αυτή του κοβαλτίου επιτρέπει την ομαλή ανάπτυξη των μεθανογενων βακτηριδίων χωρίς ανταγωνισμό με τα ομοοξικογενή βακτήρια. Η προσθήκη του κοβαλτίου θα πρέπει να γίνεται σταδιακά. [7]

Οι απαιτήσεις των αναερόβιων μικροοργανισμών σε σίδηρο συνοψίζονται στα ακόλουθα: ο σίδηρος είναι στοιχείο σιδηροθειούχων κυτταρικών συμπλεγμάτων, ενζύμων και κυτοχρωμάτων, καθώς επίσης είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά ηλεκτρονίων. [7]

Η προσθήκη σιδήρου ενίσχυσε σημαντικά το βαθμό αποδόμησης της μεθανόλης και σε συγκέντρωση 10μM διπλασίασε σχεδόν την μεθανογενή ενεργότητα της λάσπης. Σε συγκεντρώσεις 300 με 450mg·l⁻¹ βελτιώθηκε ο σχηματισμός κόκκων λάσπης στους αντιδραστήρες UASB, ενώ όταν ο σίδηρος τροφοδοτούνταν σε συγκέντρωση 150mg·L⁻¹ είχε πολύ μικρότερη επίδραση στο σχηματισμό κόκκων λάσπης. Η περιεκτικότητα των κόκκων λάσπης σε σίδηρο ήταν ευθέως ανάλογη με την συγκέντρωση του Fe⁺² στην τροφοδοσία. Η ενεργότητα της λάσπης μειώθηκε όσο αυξανόταν η τροφοδοτούμενη συγκέντρωση σιδήρου. Για τις υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου παρατηρήθηκε σχηματισμός μεγάλων ποσοτήτων ανόργανων ιζημάτων, τα οποία εναποθέτονταν μέσα στους κόκκους λάσπης. Τα κύρια ιζήματα ήταν ο FeS και ενώσεις του σιδήρου με εξωκυτταρικά πολυμερή. Ανόργανα ιζήματα όπως θειούχα και ανθρακούχα, λειτουργούσαν ως πυρήνες για την προσκόλληση της βιομάζας. Ταυτόχρονα με την προσθήκη του σιδήρου μειωνόταν η περιεκτικότητα του νερού στους κόκκους λάσπης. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την πιθανή τοξικότητα των υψηλών συγκεντρώσεων του σιδήρου στο εσωτερικό των κόκκων μπορεί να προκάλεσε τη μείωση της ενεργότητας. [7]

Η αποδόμηση του COD και η ανάπτυξη των μικροοργανισμών περιορίζεται όταν υπάρχει έλλειψη σιδήρου. Τα δισθενή ιόντα διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών. Ο σίδηρος και το κοβάλτιο δημιουργούν δεσμούς με τα εξωκυτταρικά πολυμερή και ενδεχομένως

αυτός να είναι ο μηχανισμός που ενισχύει τη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών.[7]

3.1.9 Προβλήματα

Οι αντιδραστήρες τύπου UASB έλυσαν πολλά προβλήματα ως προς την τεχνολογική εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης όπως π.χ. την ελαχιστοποίηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής του αποβλήτου (12 με 48 h) ή την ικανοποιητική απόδοση της αποδόμησης του οργανικού υποστρώματος (80-85 % απομείωση του COD). Όμως υπάρχουν ακόμα μερικά ουσιαστικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν στους αντιδραστήρες UASB ώστε η εφαρμογή τους να καταστεί βιώσιμη και ανταγωνιστική της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας για την επεξεργασία όλων των υγρών αποβλήτων. Τα προβλήματα αυτά είναι:

- Με αύξηση της διαμέτρου των κόκκων δεν παρατηρείται ανάλογη αύξηση της ενεργότητας της λάσπης. Πολλές φορές παρατηρείται και μείωση αυτής. Έτσι η βελτίωση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των κόκκων δεν συνδέεται με βελτίωση της ικανότητας αποδόμησης οργανικού υποστρώματος. Επομένως, γενικά, η κοκκώδης υφή της λάσπης και η ενεργότητά της είναι δύο ανεξάρτητοι παράγοντες που πολλές φορές η βελτίωση του ενός γίνεται εις βάρος του άλλου. [8]
- Κάθε είδους τοξικότητα που περιέχεται στο οργανικό υπόστρωμα του αποβλήτου πολύ εύκολα αποδιοργανώνει την κοκκώδη μορφή της λάσπης με αποτέλεσμα αυτή να απομακρύνεται με υπερχειλίση. Η απώλεια της βιολογικής λάσπης των αντιδραστήρων UASB είναι το πλέον σύνηθες φαινόμενο αστοχίας στην πράξη. [8]
- Η έναρξη λειτουργίας ενός αντιδραστήρα UASB καθώς και η επαναφορά του μετά από μία αστοχία απαιτεί πολύ χρόνο πολλές φορές και οκτώ μήνες. Με τον φόβο της αποδιοργάνωσης ενός UASB λόγω τοξικότητας, η λειτουργία του ρυθμίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φόρτισης ώστε σε περίπτωση αστοχίας να μπορεί το σύστημα να επανέρχεται σε κανονική λειτουργία σχετικά εύκολα. Έτσι η αναγκαιότητα χαμηλής συγκέντρωσης φόρτισης στην τροφοδοσία του UASB αναιρεί το πλεονέκτημα του μικρού

υδραυλικού χρόνου παραμονής. Σ' αυτό το λόγο οφείλεται το γεγονός ότι η τεχνολογία των UASB μέχρι σήμερα έχει βρει εφαρμογή σε απόβλητα ήπιης τοξικότητας και χαμηλής συγκέντρωσης ρύπων όπως τα απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας, από βιομηχανίες αναψυκτικών κ.ά. [8]

- Η συνήθης πρακτική σε βιομηχανική κλίμακα είναι να χρησιμοποιείται ένας βιοαντιδραστήρας οξυγένεσης σαν απαραίτητο στάδιο προεπεξεργασίας των αποβλήτων, ώστε ο κύριος κωνευτήρας UASB να τροφοδοτείται με ελεγχόμενη συγκέντρωση των λιπαρών πιητικών οξέων. Με τον τρόπο αυτό οι κατασκευαστές των UASB απλοποιούν και ελέγχουν την λειτουργία των κωνευτήρων. Όμως έτσι η λειτουργία του UASB βασίζεται κυρίως στη μεθανογένεση μέσω οξικού οξέος και όχι μέσω και του μοριακού υδρογόνου, δημιουργώντας πρόσθετα προβλήματα αστάθειας λόγω μεγαλύτερης ευαισθησίας σε ακατέργαστο υπόστρωμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις H_2S και H_2 . [8]

3.2 Απόβλητα τυπογραφείου

Τα τυπικά απόβλητα των τυπογραφείων διαφέρουν ανάλογα με τη σύσταση των μελανιών, τις διαδικασίες εκτύπωσης και το είδος της εκτύπωσης. Ωστόσο είναι προφανές ότι περιέχουν χρωστικές ουσίες και βαφές που προσδίδουν το επιθυμητό χρώμα. Ταυτόχρονα όσον αφορά τη σύσταση των μελανιών αποτελούνται επίσης από μέσα διασποράς, τα οποία μπορούν να είναι αλκαλικά διαλύματα, γαλακτώματα, χημικά κολλοειδούς διασποράς κ.ά. Περιέχουν επίσης βοηθητικούς διαλύτες και πρόσθετα, όπως πλαστικοποιητές και αντιαφριστικά [9]. Είναι λοιπόν αναμενόμενο πως τα απόβλητα των εκτυπωτών θα έχουν τα πιο πάνω συστατικά καθώς και απορρυπαντικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τον ξέπλυμα της εγκατάστασης. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πιθανό να υπάρχουν λάδια και λιπαντικά από τον μηχανολογικό εξοπλισμό [11].

Οι τεχνικές επεξεργασίας των αποβλήτων των τυπογραφείων άρχισαν να μελετούνται στη προσπάθεια των βιομηχανιών να συμμορφωθούν με τα περιβαλλοντικά όρια και τη νομοθεσία. Παράλληλα, αποτελούν αισθητική ενόχληση λόγω του έντονου χρώματος και της έντονης οσμής, ενώ δεν βιοδιασπώνται εύκολα [9,10,12]. Τα χαρακτηριστικά αυτών των αποβλήτων κυμαίνονται $pH=7$, $COD=1000-5500\text{ mg/l}$, $SS=200\text{mg/l}$ [10]. Όσον αφορά τις εκπομπές VOCs, έχουν μειωθεί ουσιαστικά στις περιπτώσεις όπου οι οργανικοί διαλύτες των μελανιών έχουν αντικατασταθεί με νερό. Η αντικατάσταση αυτή καθιστά τα μελάνια μη εύφλεκτα και δεν εκπέμπουν δυσάρεστους ατμούς στο χώρο εργασίας και δεν μολύνουν το τελικό προϊόν [10].

Η επιλογή της μεθόδου με την οποία θα επεξεργαστεί το απόβλητο γίνεται βάση της ποιότητας και της ποσότητας του αποβλήτου. Οι κυριότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται σήμερα είναι:

3.2.1 Χημικός διαχωρισμός

Η διεργασία αυτή μπορεί να γίνει είτε συνεχώς είτε διαλειπόμενα. Ρυθμίζεται το pH (6,5-9) ώστε τα στερεά (βαφές και ρητίνες) να κατακάθονται μέσω κροκίδωσης, σχηματίζοντας συσσωματώματα λάσπης. Η λάσπη αυτή διαχωρίζεται από το νερό με διήθηση και στη συνέχεια με μια φιλτρόπρεσα απομακρύνεται ακόμα περισσότερο νερό και τα στερεά απορρίπτονται. Η δυναμικότητα της διεργασίας βρίσκεται ανάμεσα στο $0,1-20\text{ m}^3/\text{d}$ ανάλογα με

το φίλτρο που χρησιμοποιείται. Η επεξεργασία αυτή αποτελεί την φθηνότερη, άμεση και μακροπρόθεσμη λύση [9].

3.2.2 Συνεχής χημική επεξεργασία λυμάτων

Διαδικασία όμοια με την προηγούμενη με δυναμικότητα που φτάνει 15-200m³/d [10].

3.2.3 Μικροφιλτράρισμα, υπερφιλτράρισμα, νανοφιλτράρισμα, αντίστροφη όσμωση

Η διεργασίες αυτές μπορούν να παρομοιαστούν με τη λειτουργία των νεφρών στα θηλαστικά. Ποσότητες, της τάξεως των 0,1- 5000 lt /d επεξεργάζονται καθώς διέρχονται διαμέσου ανόργανων και οργανικών μεμβρανών. Τα μόρια του νερού και όσα μόρια είναι κοντινού μοριακού βάρους διαχωρίζονται από το διάλυμα. Στη συνέχεια είναι δυνατό να τοποθετηθούν φίλτρα άνθρακα για την αφαίρεση της αμμωνίας. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της κατηγορίας επεξεργασίας είναι το ελάχιστο λειτουργικό κόστος μόνο στην αγορά των μεμβρανών. Επίσης, το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να είναι νερό έτοιμο για επαναχρησιμοποίηση [9].

Μικροφιλτράρισμα (0,7- 2,0 μm). Αφαιρεί τις βαφές και τα βακτήρια [9].

Υπερφιλτράρισμα (0,007-0,2μm). Απομακρύνει σωματίδια και μακρομόρια όπως ιούς και carbon black αλλά δεν μπορεί να αποχρωματίσει το ρεύμα [9,11]. Σε πειράματα που έγιναν σε απόβλητα υφαντουργείου, αν και δεν είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικό, μετά το υπερφιλτράρισμα η συγκέντρωση του φωσφόρου μειώθηκε κατά 59%, το TOC και COD μειώθηκαν αντίστοιχα κατά 37% και 42%. Ωστόσο το μόνο που συμμορφώθηκε με τα νομοθετικά όρια ήταν το νιτρικό αμμώνιο που έπεσε κατά 60%, στα 4,6mg/L [11].

Νανοφιλτράρισμα (0,0009- 0,009 μm). Διαχωρίζει τα χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά μόρια, τα σάκχαρα και τις συνθετικές βαφές. Συνήθως, προηγείται του υπερφιλτραρίσματος [9,11].

Αντίστροφη όσμωση (0,00009- 0,002 μm). Απομακρύνει τα υδατοδιαλυτά άλατα και τα μεταλλικά ιόντα. Μέσω της διαδικασίας αυτής το ρεύμα αποχρωματίζεται και αφαιρώνεται σημαντικά. Στο αντίστοιχο πείραμα που αναφέρθηκε και πιο πάνω ο φωσφόρος μειώθηκε κατά 97%, το COD κατά 94% και το TOC 85%.

Για να λειτουργήσουν οι διαδικασίες φιλτραρίσματος πρέπει να διασπαστεί το γαλάκτωμα που σχηματίζεται μεταξύ του νερού, των μελανιών και των καθαριστικών. Αυτό μπορεί να γίνει με:

- Ουδετεροποίηση του pH
- Απορρόφηση επιλεγμένων χημικών ή αιωρούμενων στερεών από το νερό.
- Κροκίδωση
- Συσσωμάτωση. Δηλαδή, μόνιμη παγίδευση χημικών σε στερεή μορφή που μπορεί να απορριφθεί χωρίς κίνδυνο, ως κοινό απόβλητο. [9]

Παρ' όλα αυτά τα πιο πάνω φιλτραρίσματα δεν ικανοποιούν τα περιβαλλοντικά όρια για απόρριψη, αλλά καθαρίζουν το νερό σε τέτοιο σημείο που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. [9]

3.2.4 Βιολογική απορρόφηση

Χρησιμοποιείται κατά την επεξεργασία αυτή ενεργός φαιός άνθρακας (brown carbon). Ένα μέρος ή ακόμα και όλο το ρεύμα αφαλάτωσης και απενεργοποίησης διέρχεται μέσα από τον άνθρακα.[9]

3.2.5 Τεχνολογίες οξείδωσης

Κατασκευάζονται σπονδυλωτά συστήματα που προσφέρουν οξείδωση με όζον, H_2O_2 και UV[9].

3.2.6 Διεργασία Fenton

Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται με ιόντα σιδήρου και H_2O_2 σε όξινες συνθήκες. Με το τρόπο αυτό τα αιρούμενα στερεά δεμεύονται και οι οργανικές ενώσεις διασπώνται. Η απόδοση της εξαρτάται από τις ιδιότητες του αποβλήτου, το pH, τη συγκέντρωση Fe^{2+} , τη δοσολογία του υπεροξειδίου και το χρόνο παραμονής. [10]

Η ανάμιξη των αποβλήτων από το ξέπλυμα των μηχανών εκτύπωσης είναι προτιμότερο να μην αναμειγνύεται με τα κοινά απόβλητα της εγκατάστασης καθώς αυτό μπορεί να οδηγήσει μόνο σε μεγαλύτερους όγκους αποβλήτου προς επεξεργασία. Γενικότερα η χρήση του νερού θεωρείται δεδομένη αλλά με σωστότερη διαχείριση του θα μπορούσαν να μειωθούν σημαντικά τα απόβλητα

προς επεξεργασία, συνεπώς και το κόστος της επεξεργασίας. Προτεινόμενοι τρόποι μείωσης της χρήσης του νερού είναι:

- Κατάστροφη διαγράμματος ροής χρήσης νερού
- Αποσιράγγιση όσο το δυνατόν περισσότερου μελανιού από της μηχανές εκτύπωσης
- Ξύσιμο εξοπλισμού πριν το πλύσιμο
- Έγκαιρο πλύσιμο πριν στεγνώσει το μελάνι
- Πλύσιμο με ψεκασμό, δηλαδή νερό υπό πίεση
- Χρήση βρώμικου νερού για τα πρώτα πλυσίματα [9]

3.3 Απόβλητα νομισματοκοπείου

Τα απόβλητα από την εκτύπωση χαρτονομισμάτων περιέχουν κυρίως απιονισμένο νερό, υδροξείδιο του νατρίου σε ποσότητα περίπου 10g/l, τασιενεργές ουσίες (5g/l) και διασκορπισμένα σωματίδια από το μελάνι. Για να επεξεργαστεί ένα τέτοιο απόβλητο θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οικολογικοί παράγοντες όπως η μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος και η εμπορική του σκοπιμότητα και οικονομική δυνατότητα. Οι παραδοσιακές μέθοδοι όπως η πήξη και κατακάθιση και οι βιολογικές μέθοδοι απαιτούν μεγάλα ποσά οξέως και μεγάλες εγκαταστάσεις. Παράλληλα, τα αποτελέσματα μπορεί να μην είναι ικανοποιητικά λόγω της υψηλής αλκαλικότητας και τις υψηλής συγκέντρωσης σε μελάνι. [13,14,15,16]

Μέχρι σήμερα το υπερφιλτράρισμα (UF) χρησιμοποιήθηκε πολύ στη Κίνα για την επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων. Η συνολική διεργασία περιλαμβάνει υπερφιλτράρισμα δυο σταδίων, καθίζηση μετά από ανάδευση και φυγοκέντρωση (vortex settling). Λαμβάνοντας υπ' όψιν το σχετικά μεγάλο όγκο συμπυκνώματος που προκύπτει από το πρώτο στάδιο του φιλτραρίσματος, ένα δεύτερο στάδιο με εναλλασσόμενη ροή συνδυαζόμενο με φυγοκέντρωση, χρησιμοποιείται για περαιτέρω επεξεργασία αυτού του ρεύματος. Η φυγοκέντρωση μπορεί να διευκολύνει την κατακάθιση του εκτυπωτικού μελανιού. Στο υπερφιλτράρισμα απόνερων από εκτύπωση χαρτονομισμάτων το μελάνι απομακρύνεται και ο μεγάλος όγκος διηθήματος που περιέχει κυρίως υδροξείδιο του νατρίου ($\text{NaOH} \approx 10\text{g/l}$) και τασιενεργές ενώσεις ($\approx 5\text{g/l}$) μετά από μικρή επεξεργασία ανακυκλώνεται και μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί σε ορισμένα σημεία της παραγωγικής διαδικασίας. Σε μια διαλείπουσα εφαρμογή αυτής της διαδικασίας η ανάκτηση του διηθήματος μπορεί να ενισχυθεί αν λειτουργεί σε υψηλότερου λόγου όγκου- συγκέντρωσης. Παρ' όλα αυτά, αν και ο λόγος ανάκτησης θα αυξανόταν, αυξανόμενου του λόγου όγκου-συγκέντρωσης η χαμηλότερη παροχή διηθήματος σε συνδυασμό με τον υψηλό λόγο όγκου-συγκέντρωσης οδηγεί αναπόφευκτα σε λειτουργικές δυσκολίες όπως γρήγορη μείωση της ροής του διηθήματος άρα και μείωση του κύκλου λειτουργίας. Για το λόγο αυτό σε μια διαλείπουσα διεργασία η τιμή του λόγου όγκου-συγκέντρωσης περιορίζεται συνήθως γύρω στο 5. [13,14,15]

Στο υπερφιλτράρισμα δεν πραγματοποιείται αλλαγή φάσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου και δεν απαιτεί την χρήση πρόσθετων όπως η κροκίδωση. Στην επεξεργασία αποβλήτων νομισματοκοπείου

κατά τη χρήση μικροφιλτραρίσματος το διήθημα δεν ήταν αρκετά καλό για να ξαναχρησιμοποιηθεί και η ροή στο μικρόφιλτρο μειωνόταν πολύ πιο γρήγορα από ότι στο υπερφιλτράρισμα. [14]

Η συγκέντρωση, η πόλωση, η μακρομοριακή απορρόφηση σωματιδίων στους πόρους είναι σημαντικοί παράγοντες που περιορίζουν την ευρεία χρήση των διεργασιών με μεμβράνες. Τα δυο βασικά προβλήματα σχετικά με την διεργασία του υπερφιλτραρίσματος που πρέπει να λυθούν είναι η μόλυνση και ο καθαρισμός των μεμβρανών και η διαχείριση του συμπυκνώματος του φιλτραρίσματος.

Οι τασιενεργές ενώσεις που περιέχονται έχουν την ιδιότητα να φράσσουν τις μεμβράνες. Έτσι η ροή από τη μεμβράνη μειώνεται σε παρατεταμένη λειτουργία ειδικότερα σε περιπτώσεις κακής προεπεξεργασίας, ανεπαρκούς καθαρισμού και διαλείπουσας λειτουργίας. Κατά τη λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας οι μεμβράνες δεν μπορούν να καθαριστούν με χρήση όξινων ή αλκαλικών διαλυμάτων όταν έχουν φράξει τελείως. Ο μόνος τρόπος είναι να αντικαθιστούνται συχνά ώστε να ικανοποιούν τις προϋποθέσεις για ανακύκλωση των λυμάτων, έτσι αυξάνεται το κόστος στο σύστημα μεμβρανών. Για το λόγο αυτό δίνεται ιδιαίτερη προσοχή και προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού μόλυνσης των μεμβρανών. Ταυτόχρονα, η μονίμως εναλλασσόμενη ροή τροφοδοσίας στο υπερφιλτράρισμα μειώνει τις ακαθαρσίες στη μεμβράνη και οδηγεί σε μεγαλύτερη ροή διηθήματος συγκριτικά με το αντίστοιχο φιλτράρισμα χωρίς εναλλαγή. [13,14]

Το τελικό συμπύκνωμα μπορεί να αποτεφρωθεί άμεσα. Τα υπολείμματα της αποτέφρωσης μπορούν να απορριφθούν κανονικά ως κοινά στερεά απόβλητα. Αυτό σημαίνει πως σχεδόν καθόλου απόνερα δεν διοχετεύονται στο δημοτικό αποχετευτικό σύστημα. Στη βιβλιογραφία προτείνεται να προηγηθεί κροκίδωση της αποτέφρωσης για την επεξεργασία του συμπυκνώματος του υπερφιλτραρίσματος. Η άμεση αποτέφρωση είναι ακριβή διαδικασία, φτάνοντας τα 610\$/μέρα για αποτέφρωση 20m³ συμπυκνώματος. Για να μειωθεί ο όγκος του συμπυκνώματος και κατά συνέπεια το κόστος αποτέφρωσης γίνεται κροκίδωση. Το ίζημα της κροκίδωσης οδηγείται σε αποτέφρωση ενώ τα υπόλοιπα λύματα αποβάλλονται στο δημόσιο αποχετευτικό σύστημα. Ωστόσο, ένα μέρος από το μελάνι περιέχετε ακόμα στο υπερκείμενο υγρό της κροκίδωσης

και επιβαρύνει τα δημόσια λύματα, ενώ παράλληλα δεν γίνεται καμία προσπάθεια ανάκτησης πολύτιμων συστατικών. [13,15]

Ο συνδυασμός του δεύτερου σταδίου του φιλτραρίσματος με τη φυγοκέντριση μειώνει τον συνολικό όγκο του συμπυκνώματος που θα αποτεφρωθεί και αυξάνει την ανάκτηση του διηθήματος. Γενικότερα η όλη διαδικασία δημιουργεί σημαντικές ποσότητες πολύτιμων ουσιών που ανακυκλώνονται και στα δύο στάδια του υπερφιλτραρίσματος. [13]

Μια άλλη δυσκολία που μπορεί να εμφανιστεί είναι οι παρεμβολές που προκαλούν οι προσμείξεις στο συμπύκνωμα από το πρώτο στάδιο του φιλτραρίσματος στο δεύτερο. Οι προσμείξεις μπορούν να μειωθούν αν αφαιρεθεί το μελάνι πριν τροφοδοτηθεί το απόβλητο σε αυτό το στάδιο. Αυτός ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει με φυγοκέντριση όπου τα στερεά από το μελάνι κατακάθονται στον πάτο, ενώ το ελαφρύτερο και καθαρότερο διάλυμα ξεχωρίζει προς τα πάνω. [13]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή πιλοτική αυτοματοποιημένη μονάδα αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων τύπου UASB της οποίας το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.

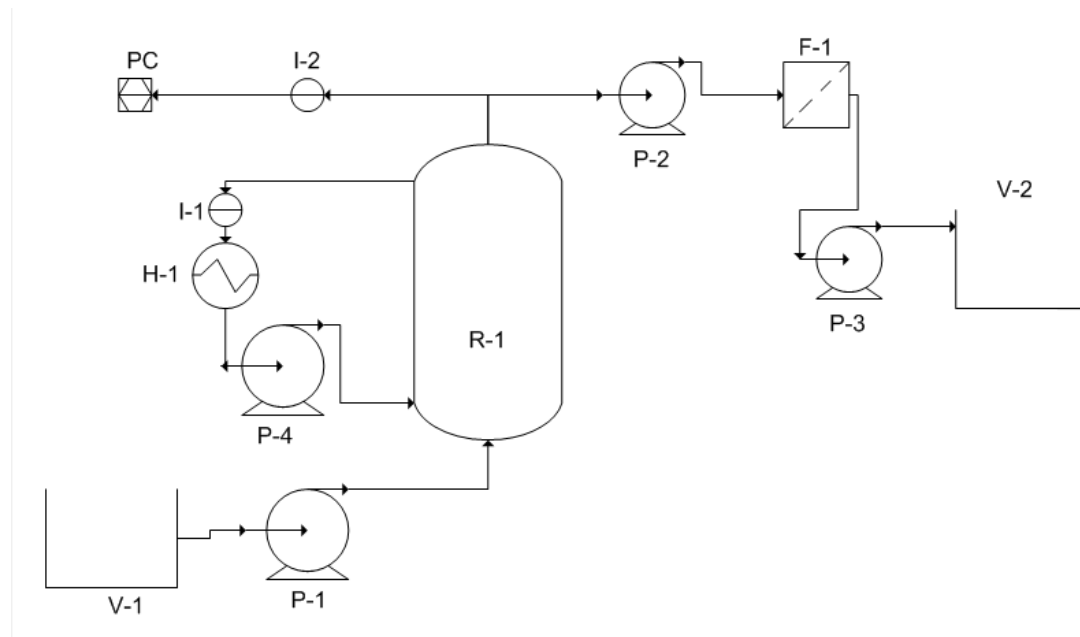
Το απόβλητο τοποθετείται στο δοχείο V-1, όγκου 60l και τροφοδοτείται δοσομετρικά μέσω της περισταλτικής αντλίας P-1 στον πυθμένα του βιοαντιδραστήρα UASB.

Το απόβλητο διέρχεται μέσα από την αναερόβια κοκκώδη βιομάζα όπου και βιοαποικοδομείται και κατόπιν, μέσω της αντλίας P-2 οδηγείται στο φίλτρο F-1 που συγκρατεί την αναερόβια λάσπη που παρασύρεται στην έξοδο. Το ρεύμα εξόδου φιλτράρεται με τη βοήθεια της αντλίας P-3 και συλλέγεται στο δοχείο V-2 ή αποβάλλεται άμεσα. Η αντλία P-2 ενεργοποιείται όταν η στάθμη του υγρού φτάσει σε ένα ορισμένο σημείο.

Η ανάδευση πραγματοποιείται μέσω ανακυκλοφορίας ενός ρεύματος από τα 2/3 του ύψους της στήλης προς το πυθμένα της. Στο ρεύμα αυτό μετράται το pH και η θερμοκρασία μέσω του μετρητή I-1 ενώ θερμαίνεται μέσω του εναλλάκτη H-1. Η ανακυκλοφορία του αποβλήτου έχει διπλό σκοπό: (α) να επιτευχθεί η επιθυμητή ταχύτητα ανόδου του υγρού εντός του βιοαντιδραστήρα UASB και (β) να αραιωθεί κατάλληλα το εισαγόμενο απόβλητο. Με τον τρόπο αυτό, συνολικά, το απόβλητο διέρχεται περισσότερες από μία φορές δια μέσου της αναερόβιας κοκκώδους βιομάζας. Αν όμως η μικροβιακή βιομάζα δεν έχει τις κατάλληλες ιδιότητες καθαρισιμότητας τότε κινδυνεύει να παρασυρθεί από την ροή του υγρού και να διαφύγει στην αποχέτευση.

Το βιοαέριο διαφεύγει στην ατμόσφαιρα μέσω του μετρητή I-2 και καταγράφεται ο όγκος που ελευθερώνεται. Τα δεδομένα αυτά στη συνέχεια καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη βοήθεια του λογισμικού Rigamo V1.19.

Το κύριο σώμα του αντιδραστήρα UASB είναι κατασκευασμένο από Plexiglas, διαμέτρου 10cm και ύψους 2m. Στον πυθμένα υπάρχουν 5 είσοδοι διαμέτρου 10mm οι οποίες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες, έτσι ώστε να γίνεται ομαλά η τροφοδοσία του αποβλήτου και η ανακυκλοφορία του υγρού.



Σχήμα 6: Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας αναερόβιας χώνευσης τύπου UASB



Εικόνα 1: Πιλοτική μονάδα αναερόβιας χώνευσης τύπου UASB

4.2 Μέθοδοι ανάλυσης

4.1.1 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Ο TOC εκφράζεται σε mgC/l νερού, και προσδιορίζει: την ποσότητα άνθρακα που οφείλεται σε διαλυμένες οργανικές ενώσεις, την ποσότητα άνθρακα των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια και τον ανόργανο άνθρακα (διαλυμένο CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Ο προσδιορισμός του TOC γίνεται με ειδικά όργανα (TOC analyzers) στα οποία γίνεται καταλυτική καύση με οξυγόνου στους 950°C , ή οξείδωση με υπερθειικό νάτριο. [17]

Ο οργανικός άνθρακας στα υγρά απόβλητα προέρχεται από πολλές διαφορετικές ενώσεις και βαθμίδες οξείδωσης που υπάρχουν στα απόνερα. Μερικές από αυτές τις ενώσεις άνθρακα μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω μέσω βιολογικών ή χημικών διαδικασιών, χρησιμοποιώντας τη βιοχημική απαίτηση σε οξυγόνο (BOD) και τη χημική απαίτηση σε οξυγόνο (COD). Λόγω της παρουσίας όμως, οργανικού άνθρακα που δεν ανταποκρίνεται σε καμία από τις μεθόδους BOD και COD, οι αναλύσεις αυτές δεν αποτελούν ικανοποιητικό προσδιορισμό του συνολικού οργανικού άνθρακα. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι πιο βολική και άμεση έκφραση του συνολικού οργανικού φορτίου από το BOD και το COD, αλλά δεν παρέχει του ίδιου είδους πληροφορίες. Αν οριστεί μια σταθερή εμπειρική σχέση μεταξύ του TOC με το BOD ή COD, το TOC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστούν τα άλλα δυο. Αυτή η σχέση πρέπει να οριστεί για κάθε ξεχωριστή περίπτωση, όπως σε διάφορα σημεία της επεξεργασίας. [17]

Αντιθέτως με το BOD και το COD, το TOC είναι ανεξάρτητο της βαθμίδας οξείδωσης της οργανικής ύλης και δεν μετρά τα υπόλοιπα οργανικά ενωμένα στοιχεία, όπως το άζωτο και το υδρογόνο, τα οποία συμβάλλουν στις μετρήσεις BOD και COD. [17]

Κρίνεται απαραίτητο να γίνει μια διευκρίνιση όσον αφορά το εξυγιασμένο και μη εξυγιασμένο TOC. Στη μέθοδο υπέρυθρης καύσης, όπως και σε άλλες μεθόδους, η αφαίρεση ανόργανου άνθρακα μέσω καθαρισμού μπορεί να προκαλέσει απώλεια των εξυγιασμένων οργανικών και το αποτέλεσμα του προσδιορισμού καταγράφεται ως μη εξυγιασμένο TOC. Υπάρχουν όργανα

διαθέσιμα για τον υπολογισμό και του εξυγιασμένου και μη εξυγιασμένου οργανικού άνθρακα όπου το άθροισμα του αποτελεί το σωστό TOC. [17]

Οι αναλυτές TOC προσφέρουν ένα μέσο μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα στο εύρος που συναντάται συνήθως στα υγρά απόβλητα. Ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα με θερμότητα και οξυγόνο, υπεριώδη ακτινοβολία ή χημικά οξειδωτικά καθώς και με διάφορους συνδυασμούς αυτών. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να μετρηθεί άμεσα με ένα υπέρυθρο αναλυτή χωρίς διασπορά ή μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο και να μετρηθεί με ένα μετρητή ιονισμού φλόγας σε αέριο χρωματογράφο ή ακόμα και στον ίδιο μετρητή TOC όταν είναι κατάλληλα εξοπλισμένος. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να τιτλοδοτηθεί και χημικά. [17]

Ο ανόργανος άνθρακας θα πρέπει να αφαιρεθεί αφού συνήθως αποτελεί μεγάλο μέρος του συνολικού άνθρακα. Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα και του ολικού ανόργανου άνθρακα μέσα από τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα, με αφαίρεση είναι πολύ συχνός. Αυτοί οι υπολογισμοί εξαρτώνται από το ποσό του οργανικού άνθρακα που υπάρχει και την ακρίβεια των δύο τιμών των οποίων υπολογίζεται η διαφορά. Η αβεβαιότητα στις τιμές μπορεί να κάνει τη διαφορά τους ασήμαντη αν ο οργανικός άνθρακας είναι χαμηλός. Κατά την διάρκεια του καθαρισμού με όξινο διάλυμα θα χαθεί πτητικός οργανικός άνθρακας και το ποσό που προκύπτει θεωρείται ο συνολικός μη εξυγιασμένος οργανικός άνθρακας. Ωστόσο υπάρχουν όργανα για μέτρηση δειγμάτων με χαμηλά φορτία οργανικού άνθρακα. [17]

Κατά την επιλογή του αναλυτή πρέπει να ληφθούν υπόψη όχι μόνο ο περιεχόμενος άνθρακας στα δείγματα αλλά και η ανάγκη εισαγωγής στο όργανο ποσοτήτων δείγματος αντιπροσωπευτικές στο πρότυπο δείγμα. Λόγω αυτού απαιτείται μείωση του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων, το οποίο είναι συνήθως δύσκολο αλλά καθορίζει την επιθυμητή ακρίβεια. [17]

Η μέθοδος υπέρυθρης καύσης έχει χρησιμοποιηθεί για μεγάλη ποικιλία δειγμάτων, αλλά εξαρτάται πάρα πολύ από τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων λόγω του ότι χρησιμοποιείται σύριγγα μικρού στομίου. [17]

A. Βασική αρχή

Το δείγμα ομογενοποιείται, διαλύεται αν είναι απαραίτητο ή φυγοκεντρείται και μια μικροποσότητα της τάξης των 40μl εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο σωλήνα

σε ένα ρεύμα οξυγόνου ή καθαρού αέρα. Το νερό τότε εξατμίζεται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το CO₂ μετράται μέσω υπέρυθρου αναλυτή χωρίς διασπορά. Επειδή ο αναλυτής άνθρακα μετρά όλο τον άνθρακα στο δείγμα, πρέπει να γίνουν διαδικαστικές τροποποιήσεις για να περιοριστεί ο προσδιορισμός στον οργανικό άνθρακα. Ανόργανα ανθρακικά άλατα μπορεί να διασπαστούν με προσθήκη οξέως και να διαφύγουν σαν CO₂ πριν τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα. [17]

Ίσως είναι απαραίτητο να ομογενοποιηθεί ξανά το δείγμα μετά την προσθήκη του οξέως και την αφαίρεση των ανθρακικών αλάτων γιατί μπορεί να παρατηρηθεί κροκίδωση των αιωρούμενων συστατικών. Εναλλακτικά μπορεί να υπολογιστεί ο ολικός άνθρακας και ο ολικός ανόργανος άνθρακας οπότε ο ολικός οργανικός άνθρακας προκύπτει από τη διαφορά τους. [17]

B. Παρεμβολές

Η αφαίρεση των ανθρακικών και δισανθρακικών αλάτων με προσθήκη οξέως ή καθαρισμό με άζωτο ή άλλο αδρανές αέριο μπορεί να προκαλέσει απώλεια πτητικών οργανικών ενώσεων. Τα πτητικά είναι πιθανό να διαφύγουν και κατά την προετοιμασία του δείγματος, ειδικά αν το δείγμα θερμαίνεται. Επίσης ακόμα μια σημαντική απώλεια μπορεί να προκύψει αν μεγάλα σωματίδια που περιέχουν άνθρακα δεν καταφέρουν να εισχωρήσουν στην υποδερμική βελόνα της σύριγγας. Τα σωματίδια αυτά μπορούν επίσης να φράξουν τις σωληνώσεις των αντλιών του μηχανήματος. Όσον αφορά το φιλτράρισμα, είναι επιθυμητό για να περιορίσει τα αδιάλυτα οργανικά συστατικά όταν είναι να εκτιμηθεί μόνο ο διαλυμένος συνολικός οργανικός άνθρακας. Ωστόσο μπορεί να παρατηρηθεί αυξημένη ή μειωμένη τιμή του TOC ανάλογα με τις φυσικές ιδιότητες των ανθρακικών αλάτων του φίλτρου και της απορροφητικότητας ή διαλυτότητας οργανικών ενώσεων από αυτό. Πρέπει να γίνεται έλεγχος των φίλτρων για την συνεισφορά τους στο TOC όταν έρθουν σε επαφή με το δείγμα, επίσης κάθε επεξεργασία του δείγματος μπορεί να επηρεάσει τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα. [17]

Γ. Ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση

Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση άνθρακα ισούται με 1mg άνθρακα/1. Η μέτρηση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τους πλείστους αναλυτές υπέρυθρης καύσης. Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση μπορεί να μειωθεί αν είναι

εφικτό να συμπυκνωθεί το δείγμα ή αυξάνοντας τη ποσότητα που αναλύεται. [17]

Δ. Δειγματοληψία και αποθήκευση

Τα δείγματα συλλέγονται και αποθηκεύονται σε γυάλινα δοχεία, αν είναι δυνατό σκούρου χρώματος. Τα πλαστικά δοχεία μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης, δεδομένου ότι έχουν γίνει έλεγχοι με αρνητικά αποτελέσματα ως προς την απελευθέρωση ή απορρόφηση ανθρακικών ενώσεων στο πλαστικό. Η αποθήκευση των δειγμάτων πρέπει να γίνεται στους 4° C και με την ελάχιστη δυνατή έκθεση στο φως και την ατμόσφαιρα. Η όξυνση με HCl σε ένα pH που δεν ξεπερνά το 2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο αν ο ανόργανος άνθρακας καθαριστεί αργότερα. Γενικά, σε οποιοδήποτε συνθήκες, ο χρόνος αποθήκευσης πρέπει να ελαχιστοποιείται. [17]

Ε. Εξοπλισμός

Χρησιμοποιήθηκαν:

1. συσκευή φυγοκέντρισης
2. σωλήνες φυγοκέντρισης 10ml
3. σιφόνια 5ml, 1ml
4. Αναλυτής TOC- DC-80 Series
5. σφαιρική φιάλη 100ml, 1000ml
6. σύριγγα Hamilton- Bonadoz, Schweiz, MICROLITER® #725

ΣΤ. Αντιδραστήρια

Χρησιμοποιήθηκαν:

1. Αποσταγμένο νερό
2. ορθοφωσφορικό οξύ 85% (orthophosphoric acid)
3. υπερθειικό κάλιο (potassium peroxodisulfate)
4. υδρογονοφθαλικό κάλιο (Potassium hydrogen phthalate, C₈H₅O₄K)
5. Αέριο οξυγόνο

Z. Περιγραφή οργάνου και εφαρμογές

Το DC-80 Series είναι ένα αρθρωτό σύστημα ανάλυσης TOC που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακή κλίμακα. Υπάρχουν δύο μέθοδοι μέτρησης TOC, είτε με υπερθεϊκή οξείδωση προωθημένη από υπεριώδη ακτινοβολία είτε με καύση σε υψηλή θερμοκρασία, ακολουθούμενες και οι δύο από υπέρυθρη ανίχνευση. Σε περίπτωση εμφάνισης ανόργανου άνθρακα στο δείγμα εφαρμόζεται εξωτερική θέρμανση με ατμό για την αφαίρεση του. Εναλλακτικά, ο ανόργανος άνθρακας μπορεί να μετρηθεί και να αφαιρεθεί από το σύνολο του άνθρακα. Το DC-80 Series επιτρέπει άμεση ή και έμμεση (από τη διαφορά), μέτρηση του οργανικού άνθρακα που θα εκτοπιστεί (purgeable). Η υψηλή ευαισθησία του, σε συνδυασμό με το ευρύ γραμμικό φάσμα εφαρμογής του, επιτρέπει την άμεση ανάλυση ευρέως φάσματος δειγμάτων, από εξαιρετικά καθαρό νερό μέχρι και μεγάλου βαθμού μολυσμένα απόβλητα. [17]

H. Αρχή λειτουργίας οργάνου

Η αρχή λειτουργίας μπορεί να γίνει κατανοητή από την ακόλουθη περιγραφή και το διάγραμμα 1. Το οξινομένο υπερθεϊκό αντιδραστήριο αντλείται συνεχώς από ένα εξωτερικό δοχείο στο σημείο έγχυσης και στη συνέχεια στο κάτω μέρος του UV αντιδραστήρα. Ο UV αντιδραστήρας είναι σταθερού όγκου, και το επιπλέον υγρό αντλείται με ένα σωληνάκι στα απόβλητα. [8]

Στο υγρό του αντιδραστήρα γίνεται διασπορά αερίου και στη συνέχεια αυτό το φέρον αέριο εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα και οδηγείται στον ανιχνευτή (NDIR). [8]

Όταν ένα δείγμα που περιέχει συνδυασμένο άνθρακα εγχέεται με ένεση, μεταφέρεται στον αντιδραστήρα μέσω της ροής του αντιδραστηρίου. Η οξείδωση των οργανικών ουσιών επιτυγχάνεται γρήγορα, και γίνεται διασπορά του διοξειδίου του άνθρακα από το υγρό και μεταφέρεται στο NDIR. Το NDIR παράγει ηλεκτρικό σήμα (peak) και μέσω ενός επεξεργαστή το σήμα αυτό ολοκληρώνεται και τελικά υπολογίζεται βάση της βαθμονόμησης η συγκέντρωση που εμφανίζεται και τυπώνεται. [8]

Απαραίτητη είναι η συχνή βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση κατάλληλων προτύπων. Μετά την έγχυση των προτύπων διαλυμάτων ενεργοποιείται η

βαθμονόμηση (calibrate) με το πάτημα ειδικού κομβίου, και τα αποτελέσματα εμφανίζονται απευθείας σε μονάδες συγκέντρωσης στην οθόνη. [8]

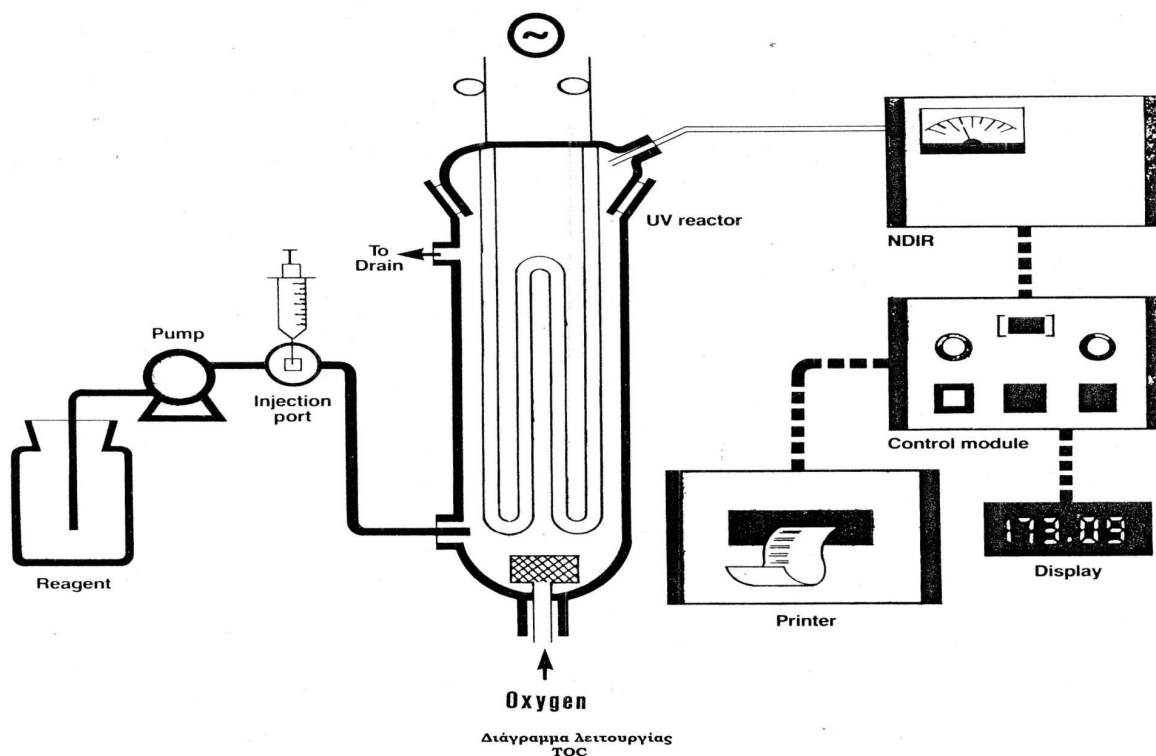
Θ. Διαδικασία

Παρασκευάζεται το οξειδωτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται στον αναλυτή με 20gr περοδισουλφιδικό κάλιο, 1ml ορθοφωσφορικό οξύ και 1l H₂O. Αναδεύεται για περίπου μισή ώρα μέχρι να ομογενοποιηθεί. Στη συνέχεια παρασκευάζεται επίσης το πρότυπο διάλυμα του αναλυτή με TOC= 2000mg/l με 425mg υδρογονοφθαλκικό κάλιο, 0,1ml ορθοφωσφορικό οξύ και 100ml H₂O και ανάδευση. Το πρότυπο δείγμα εισάγεται στον αναλυτή, αφού πρώτα δοθεί παροχή οξυγόνου 180cc/min και έχει τοποθετηθεί το οξειδωτικό στην αντλία τροφοδοσίας.

Λαμβάνεται το δείγμα και φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στις 5000 rpm. Στη παρούσα περίπτωση το δείγμα περιέχει αρκετή λάσπη από τον αναερόβιο και δεν θα μπορούσε να εισαχθεί κατευθείαν χωρίς φυγοκέντριση. Στη συνέχεια λαμβάνονται 5ml από το υπερκείμενο δείγμα και αναδεύονται καλά με 1ml ορθοφωσφορικό οξύ ώστε να αφαιρεθεί ο ανόργανος άνθρακας. Γίνεται έλεγχος για τη λειτουργία της λυχνίας UV, της αντλίας του οξειδωτικού, την απουσία φυσαλίδων στο σωλήνα σχήματος U και εφόσον δοθεί η ένδειξη ready εισάγεται το δείγμα. Χρησιμοποιώντας τη σύριγγα εισάγονται στον αναλυτή 40μl και ενεργοποιείται η έναρξη της ρουτίνας του οργάνου με το start. Το αποτέλεσμα του αναλυτή πολλαπλασιάζεται με 6/5 λόγω της αραιώσης με το οξύ.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο υπολογίζεται και το TOC της τροφοδοσίας ενώ για τον υπολογισμό του TOC του αποβλήτου γίνεται αραιώση 1:12 καθώς 1ml αποβλήτου αραιώνεται με 9ml H₂O και 5ml αυτού αναμειγνύονται με 1ml ορθοφωσφορικό οξύ.

Πριν από κάθε μέτρηση ξεπλένεται η σύριγγα 3 φορές με απιονισμένο νερό και 3 φορές με το δείγμα προς ανάλυση.



Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής μετρητή TOC

4.1.2 Μέτρηση ολικού άνθρακα (TC)

Ισχύουν ακριβώς όσα ισχύουν και για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα μόνο που τώρα δεν γίνεται εξυγίανση του δείγματος με οξύ. Πλέον μετριέται και ο οργανικός και ο ανόργανος άνθρακας.

A. Εξοπλισμός

Χρησιμοποιήθηκαν:

1. συσκευή φυγοκέντρισης
2. σωλήνες φυγοκέντρισης 10ml
3. σιφόνια 5ml, 1ml
4. Αναλυτής TOC- DC-80 Series
5. σφαιρική φιάλη 100ml, 1000ml
6. σύριγγα Hamilton- Bonadoz, Schweiz, MICROLITER® #725

B. Αντιδραστήρια

Χρησιμοποιήθηκαν:

1. Αποσταγμένο νερό
2. περοδισουλφιδικό κάλιο (potassium peroxodisulfate)
3. υδρογονοφθαλικό κάλιο (Potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$)
4. Αέριο οξυγόνο

Γ. Διαδικασία

Παρασκευάζεται το οξειδωτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται στον αναλυτή με 20gr περοδισουλφιδικό κάλιο, 1ml ορθοφωσφορικό οξύ και 1l H_2O . Αναδεύεται για περίπου μισή ώρα μέχρι να ομογενοποιηθεί. Στη συνέχεια παρασκευάζεται επίσης το πρότυπο διάλυμα του αναλυτή με $TOC = 2000mg/l$ με 425mg υδρογονοφθαλικό κάλιο, 0,1ml ορθοφωσφορικό οξύ και 100ml H_2O και ανάδευση. Το πρότυπο δείγμα εισάγεται στον αναλυτή, αφού πρώτα δοθεί παροχή οξυγόνου 180cc/min και έχει τοποθετηθεί το οξειδωτικό στην αντλία τροφοδοσίας.

Λαμβάνεται το δείγμα και φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στις 5000 rpm και στη περίπτωση αυτή το δείγμα περιέχει αρκετή λάσπη από τον αναερόβιο και δεν θα μπορούσε να εισαχθεί κατευθείαν χωρίς φυγοκέντριση. Γίνεται έλεγχος για τη λειτουργία της λυχνία UV, της αντλίας του οξειδωτικού, την απουσία φυσαλίδων στο σωλήνα σχήματος U και εφόσον ανάβει η ένδειξη ready εισάγεται το δείγμα. Χρησιμοποιώντας τη σύριγγα εισάγονται στον αναλυτή 40ml από το υπερκείμενο υγρό και ενεργοποιείται η έναρξη της ρουτίνας του οργάνου με το start. Η ένδειξη του αναλυτή αποτελεί πλέον το ποσό του ολικού άνθρακα.

Πριν από κάθε μέτρηση ξεπλένεται η σύριγγα 3 φορές με απιονισμένο νερό και 3 φορές με το δείγμα προς ανάλυση.

4.1.3 Μέτρηση αιωρούμενων στερεών

Τα αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε αυτά που καθιζάνουν και σε μη καθιζάνοντα οργανικά ή ανόργανα και είναι η κύρια αιτία της θολότητας των αποβλήτων. [8]

Ο προσδιορισμός των αιωρούμενων στερεών αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τον σχεδιασμό των συστημάτων επεξεργασίας διότι απόβλητα με υψηλό φορτίο αιωρούμενων στερεών μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα συστήματα επεξεργασίας. Η απομάκρυνσή τους, η οποία είναι δυνατή με φυσικές μεθόδους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του φορτίου στα επικείμενα συστήματα επεξεργασίας. [8]

Ο προσδιορισμός τους πραγματοποιείται μέσω διήθησης με κατάλληλα φίλτρα και ξήρανση στους 103°C. Γενικά τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- α) φίλτρα με πόρους
- β) στρωματικά φίλτρα.

Τα πρώτα (π.χ. μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (π.χ. 0,22, 0,45) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μην επιτρέποντας τη διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (π.χ. glass fiber filters GF/C). Συνήθως τα φίλτρα τύπου μεμβρανών και συγκεκριμένα αυτά που φέρουν πόρους διαμέτρου 0,45μm χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαλυτών ενώσεων. Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών. [8]

Πειραματικές συσκευές

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- Φούρνοι 103°C και 550°C για τη μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών.
- Φίλτρα GF/C διαμέτρου 4,7cm.
- Συσκευή διήθησης.

- Κάψες χωρητικότητας μέχρι 100ml

Πειραματική διαδικασία

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιούνται οι απαιτούμενες αναλύσεις με τον ακόλουθο τρόπο:

Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών

1. Ζύγιση προξηραμένου φίλτρου GF/C.
2. Διήθηση κατάλληλου όγκου δείγματος διαμέσου του προζυγισμένου φίλτρου.
3. Ξήρανση φίλτρου στους 103°C για 24h.
4. Ζύγιση του φίλτρου.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση:

$$TSS \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{\text{όγκος δείγματος, mL}} \quad \text{Σχέση 1}$$

όπου A= μάζα ξηρού φίλτρου και στερεών (mg)

B= μάζα ξηρού φίλτρου (mg).

Προσδιορισμός πηκτικών αιωρούμενων στερεών

Αποτελεί συνέχεια του προσδιορισμού των αιωρούμενων ολικών στερεών.

1. Τοποθέτηση του φίλτρου σε κάψα στους 550°C για 2h.
2. Ζύγιση της κάψας.

Τα πηκτικά αιωρούμενα στερεά (VSS) μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση:

$$VSS \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{\text{όγκος δείγματος, mL}} \quad \text{Σχέση 2}$$

όπου A= μάζα κάψας και στερεών (mg) πριν την τοποθέτηση στους 550°C

B= μάζα κάψας και στερεών (mg) μετά την τοποθέτηση στους 550°C

4.3 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία ακολουθούσε μια πορεία προσαρμογής των βακτηρίων του αναερόβιου αντιδραστήρα στη καινούργια τροφοδοσία. Η λάσπη που περιέχει ο αντιδραστήρας προέρχεται από αντίστοιχο αναερόβιο αντιδραστήρα σε τυροκομείο και η βασική τροφοδοσία που καταναλώνει ήταν τυρόγαλο. Έτσι αφού πληρώθηκε ο αντιδραστήρας με την λάσπη ξεκίνησε η τροφοδοσία του με διάλυμα οξικού οξέως, το οποίο καταναλώνεται εύκολα από τα βακτήρια. Καθημερινά γίνονταν μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) του αντιδραστήρα και της τροφοδοσίας, μέτρηση του όγκου του αερίου που ελευθερώθηκε από τον αντιδραστήρα, pH, θερμοκρασίας και TC εξόδου. Όταν οι μετρήσεις αυτές έδειχναν να έχει φτάσει ο αντιδραστήρας σε μόνιμη κατάσταση προστέθηκε στη τροφοδοσία απόβλητο κατά 18%. Στους τρεις μήνες που ακολούθησαν το ποσοστό αυτό αυξανόταν όταν το σύστημα έφτανε σε μόνιμη κατάσταση μέχρι το 100%.

Το απόβλητο που τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα υπόκειται σε επεξεργασία πριν χρησιμοποιηθεί. Κατά το μεγαλύτερο διάστημα των πειραμάτων το απόβλητο κροκιδωνόταν, γινόταν διήθηση και πλέον το διήθημα έμπαινε στο διάλυμα της τροφοδοσίας. Ωστόσο από τις 14 Ιουνίου το απόβλητο τύχαινε επεξεργασίας με την αντίδραση Fenton. Δηλαδή προσθήκη ιόντων σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου και ανάδευση για μια ώρα. Έπειτα από την αντίδραση αυτή γινόταν κατά τα γνωστά η κροκίδωση και η διήθηση.

Έγιναν δοκιμές για τη ελάχιστη δυνατή ποσότητα κροκιδωτικού και τις συνέπειες στις ιδιότητες του διηθήματος από τη ποσότητα του κροκιδωτικού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται πιο κάτω στους Πίνακες 5-7. Παρατηρήθηκε πως το απόβλητο πριν το στάδιο των φίλτρων στη παραγωγική διαδικασία κροκιδωνόταν με πολύ λιγότερη ποσότητα, περίπου 15ml/l. Αντίθετα, το συμπύκνωμα μετά το πέρασμα του απόβλητου από τα φίλτρα, το οποίο ήταν και το κύριο συστατικό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα απαιτούσε 40ml κροκιδωτικού/ λίτρο αποβλήτου.



Εικόνα 3: Πειραματικές δοκιμές για ποσότητα κροκιδωτικού

Το διάλυμα τροφοδοσίας που ετοιμαζόταν καθημερινά περιείχε ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος σε απόβλητο, την ανάλογη ποσότητα αποβλήτου, οξικού οξέως, τυρόγαλου ή γάλα σε σκόνη, θεικό υποσίδηρο, χλωριούχο κοβάλτιο και νερό. Το οξικό οξύ χρησιμοποιείται σαν επιπλέον άνθρακας και για μείωση του pH. Παράλληλα, το τυρόγαλο εμπλούτιζε τη τροφοδοσία σε άνθρακα σε μια μορφή που τα βακτήρια του αναερόβιου ήταν εξοικειωμένα. Ωστόσο από τις 27 Απριλίου αντικαταστάθηκε με αποβουτυρωμένο γάλα σε σκόνη γιατί παρατηρήθηκε μεγάλη ποσότητα λίπους στην έξοδο. Ο θεικός υποσίδηρος βοηθά στο σχηματισμό κόκκων λάσπης ενώ στο χλωριούχο κοβάλτιο αποτελεί θρεπτικό συστατικό για τα βακτήρια.

Το δείγμα στο οποίο υπολογιζόταν ο ολικός οργανικός άνθρακας αρχικά λαμβανόταν από την έξοδο. Στις 28 Απριλίου, μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις στη διάταξη του αντιδραστήρα λαμβάνεται πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα από τη γραμμή της ανακυκλοφορίας.

4.4 Πειραματικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις που έγιναν κατά το διάστημα 14 Μαρτίου έως 21 Ιουνίου καταγράφονται στο πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Πρωτογενείς μετρήσεις

Ημερομηνία	TOC εισόδου [ppm]	TOC εξόδου [ppm]	T Cεξοδου [ppm]	pH	T [C]	V αερίου [l]	% αποβλήτου	V εισόδου [l]
14-Μαρ	545,88	1543,20		8,25	26,20	0,95	0,00	5,16
15-Μαρ	462,00	1013,04		7,70	32,10	3,84	0,00	5,232
16-Μαρ	574,56	872,16		7,53	36,30	3,66	0,00	5,28
17-Μαρ	549,60	485,52		7,40	35,10	7,05	18,00	5,064
18-Μαρ	598,68	546,96		7,29	33,40	4,12	18,00	11,28
19-Μαρ	666,00	501,72		7,21	33,40	7,34	18,00	10,776
20-Μαρ	646,92	389,64		7,15	34,80	-	18,00	10,2
21-Μαρ	648,00	329,40		7,05	38,50	1,92	18,00	10,2
22-Μαρ	805,00	230,00	414,00	7,01	40,10	1,06	20,00	10,152
23-Μαρ	1008,00	323,00	483,00	6,91	38,70	0,18	20,00	9,168
24-Μαρ	1121,00	273,00	413,00	6,90	35,00	2,88	20,00	10
25-Μαρ	1080,00	265,00	455,00	6,90	35,00	2,72	20,00	10,00
26-Μαρ	1200,00	304,00	491,50	6,83	34,00	3,02	40,00	10,00
28-Μαρ	1230,00	260,00		6,81		3,00	40,00	10,50
29-Μαρ	1254,00	328,00	521,00	6,82			50,00	10,00
30-Μαρ	1115,04	396,00		6,92	36,20		50,00	10,45
31-Μαρ	1147,56	477,84	635,80	6,96	33,00	0,11	50,00	10,248
1-Απρ	1078,80	395,00	596,00	7,01	31,50	0,32	50,00	10,128
2-Απρ	1084,80	501,48	628,40	7,06	34,60	2,50	50,00	10,15
3-Απρ	1068,48	416,00	670,30	7,07	35,30	0,00	50,00	9,84
4-Απρ	1153,32	446,00	688,70	7,06	30,40	5,53	50,00	10,17
5-Απρ	826,40	421,56	627,80	7,06	30,40	6,35	50,00	10,872
6-Απρ	1238,40	356,00	632,20	7,03	31,00	6,04	50,00	8,928
7-Απρ	1089,96	422,40	693,40	7,14	32,90	5,74	60,00	11,00
8-Απρ	1334,40	428,28	684,10	7,13	32,40	6,25	60,00	11,40
9-Απρ	856,56	449,16	630,00	7,10	33,20	8,29	65,00	10,50
10-Απρ	856,56	442,40	592,50	7,09	34,30	8,75	65,00	10,50
11-Απρ	856,56	453,12	611,20	7,12	32,70	6,40	65,00	9,648
12-Απρ	1076,64	420,24	530,20	7,19	29,90	6,70	70,00	11,496
13-Απρ	1036,32	407,76	663,50	7,32		7,80	80,00	12,144
14-Απρ	1106,76	451,56	631,40	7,33	33,50	6,96	80,00	12,40
15-Απρ	1111,68	543,36	802,10	7,42	30,00	5,15	90,00	12,38
16-Απρ	1033,32	548,00	822,00			5,10	90,00	12,00
17-Απρ	1200,00	594,50	828,00	7,40	31,00	7,32	90,00	12,00
18-Απρ	1200,00	578,40	858,50	7,42	31,60	5,23	90,00	12,00
19-Απρ	648,60	588,00	819,10	7,43	29,90	2,00	90,00	12,40
20-Απρ	990,00	636,00	847,00	7,40		4,50	90,00	12,56
21-Απρ	914,00	578,00	817,80	7,39		5,88	90,00	12,30
22-Απρ	1200,00	582,00	917,00	7,37		4,82	90,00	12,00
26-Απρ	1200,00	588,00	869,00	7,40		5,16	90,00	12,00

27-Апр	1300,00	640,00	899,00	7,44		6,10	90,00	12,00
28-Апр	1137,12	721,68	986,70			6,59	90,00	13,68
29-Апр	1137,12	704,88	1063,00	7,57	33,10	4,11	90,00	12,216
30-Апр	1100,00			7,52	31,90	1,86	90,00	12,42
2-Маї		834,12	975,20	7,56	36,80	2,25	90,00	12,42
3-Маї	1299,30	842,28	975,20	7,53	36,40	4,64	90,00	12,77
4-Маї	1233,60	734,40	998,60	7,56	37,70	5,93	90,00	12,576
5-Маї	1251,60	785,52	949,70	7,59	37,80	6,18	90,00	12,696
6-Маї	1098,24	745,92	1002,00	7,59	35,10	5,90	90,00	12,96
7-Маї	1176,12	906,84	1117,00	7,63	32,60	7,06	90,00	13,056
9-Маї	999,24	870,96	991,60	7,62	33,90	5,50	90,00	13,00
14-Маї	1212,00	1239,60	1342,00	7,01	35,00	5,25	80,00	12,80
15-Маї	1239,60	1133,76	1265,00	7,07	34,50		80,00	13,176
16-Маї	1264,80	985,32	1130,00	7,10	31,50	6,17	80,00	13,36
17-Маї	1056,96	886,40	1044,00	7,08	38,90	4,82	64,00	13,00
18-Маї		901,92	1122,00	7,13	35,10	1,03	-	
19-Маї	879,36	911,80	1196,00	7,36	35,20	7,61	80,00	25,00
20-Маї	1097,40	1032,80		7,53	34,00	6,58	80,00	26,976
21-Маї	2269,20	1485,60	1721,00	7,52	38,50	5,98	80,00	13,584
23-Маї	2200,00	1831,10		7,70	33,60	4,90	80,00	13,00
24-Маї	2200,00	1380,00	1542,00	7,65	33,20	6,14	80,00	13,00
25-Маї	1495,20	1142,76	1352,00	7,80	36,10	5,19	70,00	13,032
26-Маї	1640,00	1381,20	1517,00	7,73	31,70	5,42	80,00	13,656
27-Маї	1815,60	1406,40	1562,00	7,63		4,57	80,00	13,50
28-Маї		1362,00	1459,00	7,80		5,44	90,00	13,00
29-Маї	1825,20	1377,60		7,72		4,73	90,00	13,00
30-Маї		2624,40		7,86		5,13	90,00	13,00
31-Маї	1752,00	2884,80		9,22		6,96	100,00	26,00
1-Июв	-	2913,60		9,18		0,96	-	-
2-Июв		2922,00		9,05		0,23	-	-
3-Июв		907,44		7,89		9,18	0,00	26,00
4-Июв		622,52		7,08		9,42	0,00	26,00
5-Июв	-	569,28		7,05		6,05	0,00	26
6-Июв		485,28					76,00	-
7-Июв		901,32		6,72		9,46	76,00	33,36
8-Июв		1033,44		6,70		7,08	87,00	33,36
9-Июв	1334,4	1226,40		6,74		13,74	80,00	33,36
10-Июв	1780	1112,76		6,78		0,00	80,00	33,36
11-Июв	1308,00	1129,32		6,81		10,16	-	
12-Июв	-	1109,40		6,87		0,70	-	
14-Июв	-	1066,56		6,94		0,11	200,00	33,36
15-Июв	2118	1716,00		7,56		7,41	158,00	33,36
16-Июв	2120	1747,20		7,77		11,01	133,00	33,36
17-Июв	2542,8	2019,60		8,53		11,40	63,70	33,36
18-Июв	1846,8	2059,20		7,60		12,16		33,36
19-Июв	2160	1861,20		7,62		1,28	-	-
20-Июв	2160	1592,40		7,54		12,14		33,36
21-Июв	1858,8	1795,20		7,33		11,98		33,36

Στη συνέχεια, παρατίθεται σειρά πειραμάτων για τον υπολογισμό των αιωρούμενων στερεών. Οι τιμές των TSS και VSS υπολογίζονται μέσω των σχέσεων 1 και 2 που αναφέρονται πιο πάνω.

Πίνακας 2 : Δεδομένα υπολογισμού TSS

Βάρος φίλτρου [gr]	Βάρος φίλτρου + στερεών[gr]	Όγκος δείγματος [ml]	TSS(mg/L)
0,5169	0,6563	14	9957,14
0,5291	0,6492	15	8006,67
0,486	0,6699	20	9195,00
0,5201	0,6804	16	10018,75
0,5134	0,7263	20	10645,00
0,5161	0,6959	17	10576,47
0,507	0,6778	17	10047,06
0,5166	0,7343	17	12805,88
0,5238	0,6904	18,5	9005,41
0,5325	0,7007	16	10512,50
0,5304	0,6776	14,5	10151,72
0,528	0,7001	17,5	9834,29
0,5381	0,7353	20	9860,00
Μέσος όρος TSS:			10047,38

Πίνακας 3: Δεδομένα υπολογισμού VSS

Βάρος κάψας [gr]	Βάρος κάψας+ τέφρας[gr]	VSS[mg/l]
19,6052	19,6505	6721,43
14,0256	14,0612	5633,33
19,3038	19,3585	6460,00
11,1621	11,2083	7131,25
14,7001	14,7651	7395,00
45,3187	45,3749	7270,59
40,3832	40,4384	6800,00
	Μέσος όρος VSS:	6773,09

Ο όγκος του αντιδραστήρα ογκομετρήθηκε στα 30,2l οπότε τα συνολικά στερεά που περιέχονται στον αντιδραστήρα υπολογίζονται:

Σε όλο τον αντιδραστήρα
303,43 gTSS
204,55 gVSS

Πίνακας 4: Μέτρηση TOC σε συνάρτηση με την ποσότητα του κροκιδωτικού-8/4/2011

Ποσότητα (ml/l)	TOC (ppm)
40	8119,2
50	9000
60	9109,2

Πίνακας 5: Μέτρηση TOC, χρόνου διήθησης και pH συναρτήσει της ποσότητας κροκιδωτικού- 11/4/2011

Ποσότητα (ml/l)	TOC (ppm)	t (s)	pH
35	7450,8	27	9,9
40	9310,8	35	9,9
50	9752,4	29	9,9
60	9392,4	32	9,9

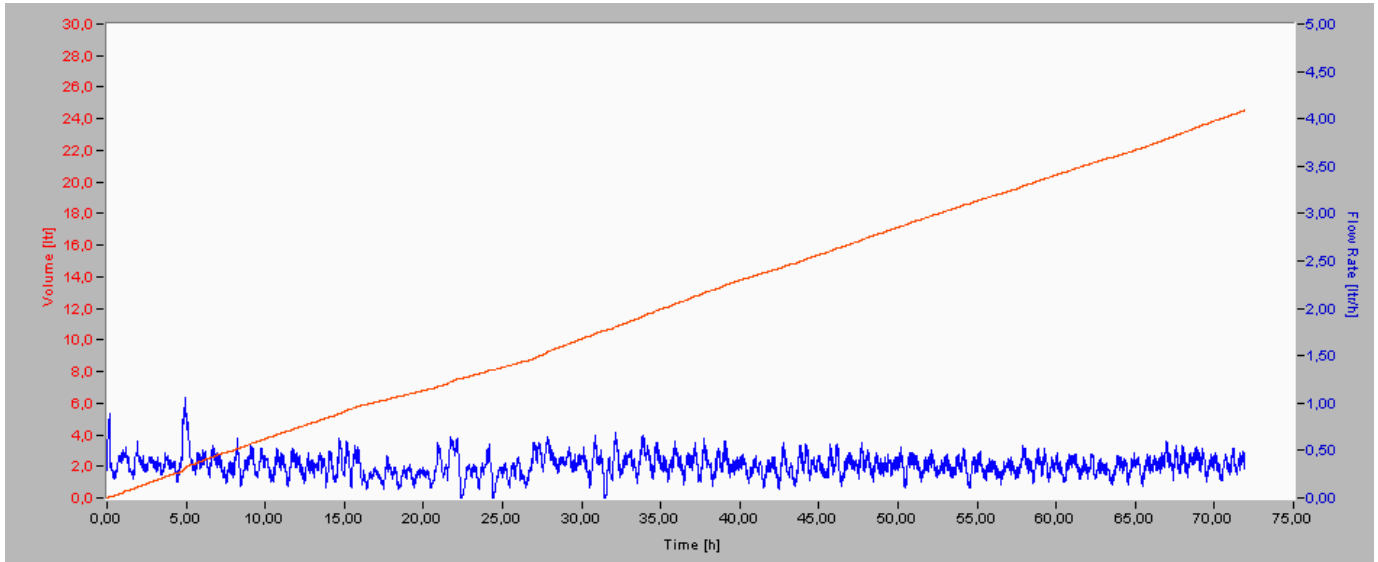
Πίνακας 6: Μέτρηση TOC στο απόβλητο πριν το φίλτρο συναρτήσει του κροκιδωτικού- 30/5/2011

Ποσότητα (ml/l)	TOC (ppm)	Φυγοκέντρωση
16	690,12	ΝΑΙ
20	1225,2	ΝΑΙ
28	1551,6	ΝΑΙ
30	1586,4	ΝΑΙ
40	1682,4	ΝΑΙ

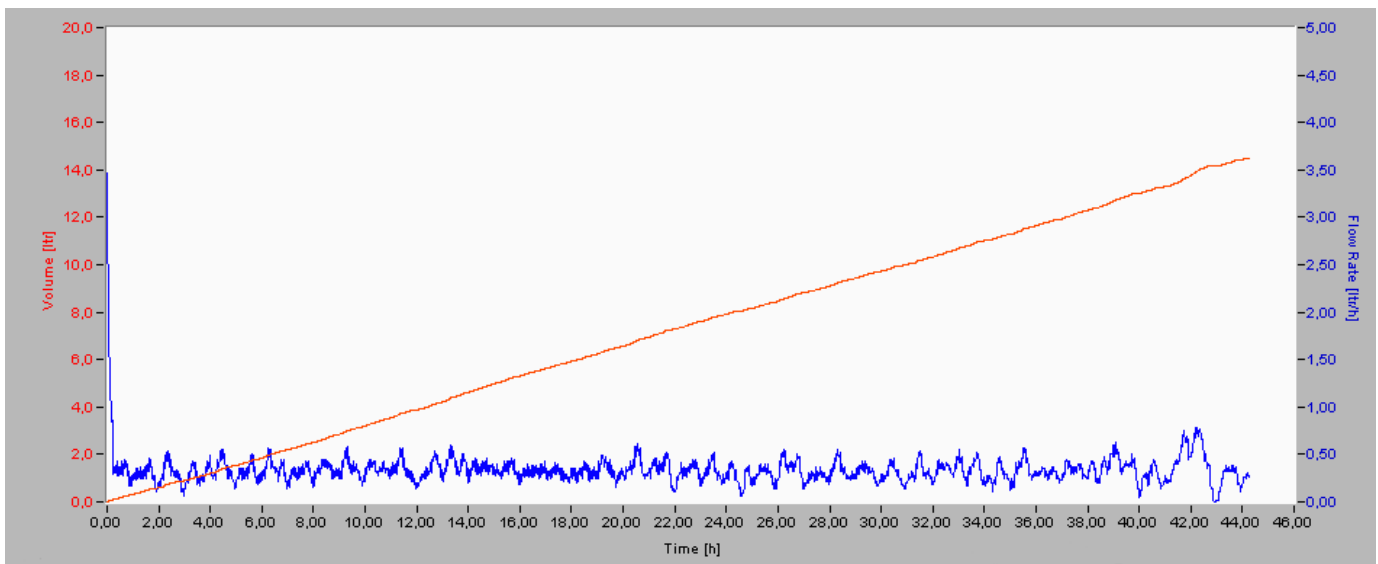
4.5 Επεξεργασία μετρήσεων

Η παραγωγή του βιοαερίου παρουσιάζεται στη πιο κάτω σειρά διαγραμμάτων.

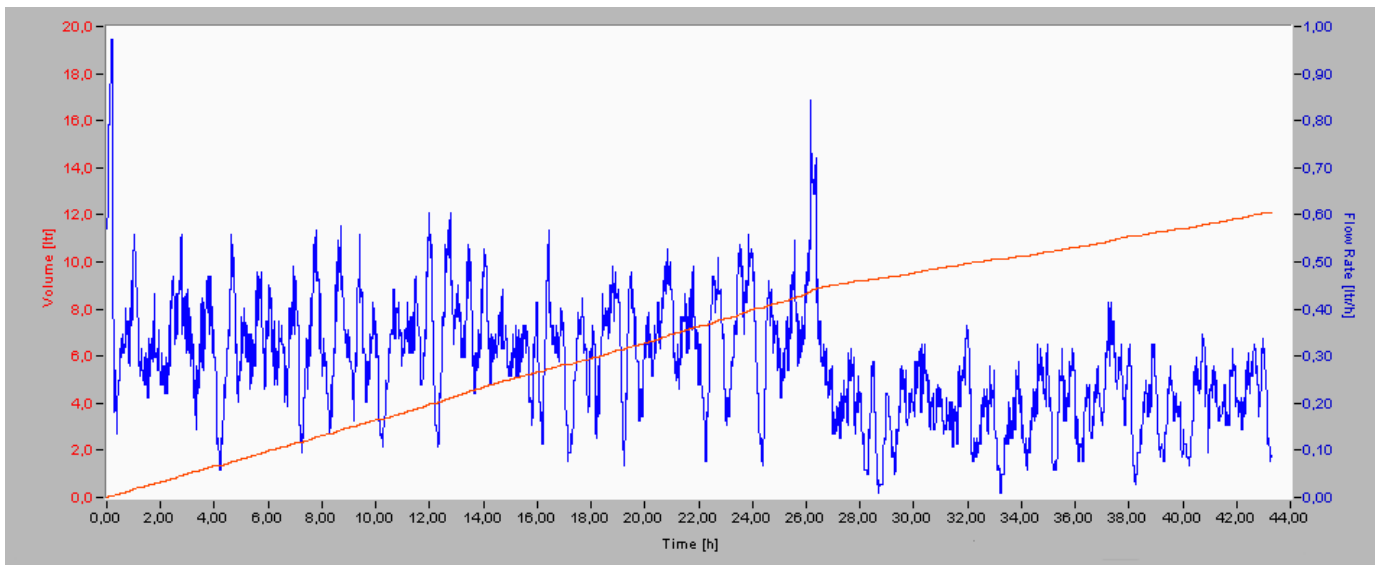
Διάγραμμα 1: Παραγωγή αερίου (8-11/4/2011)



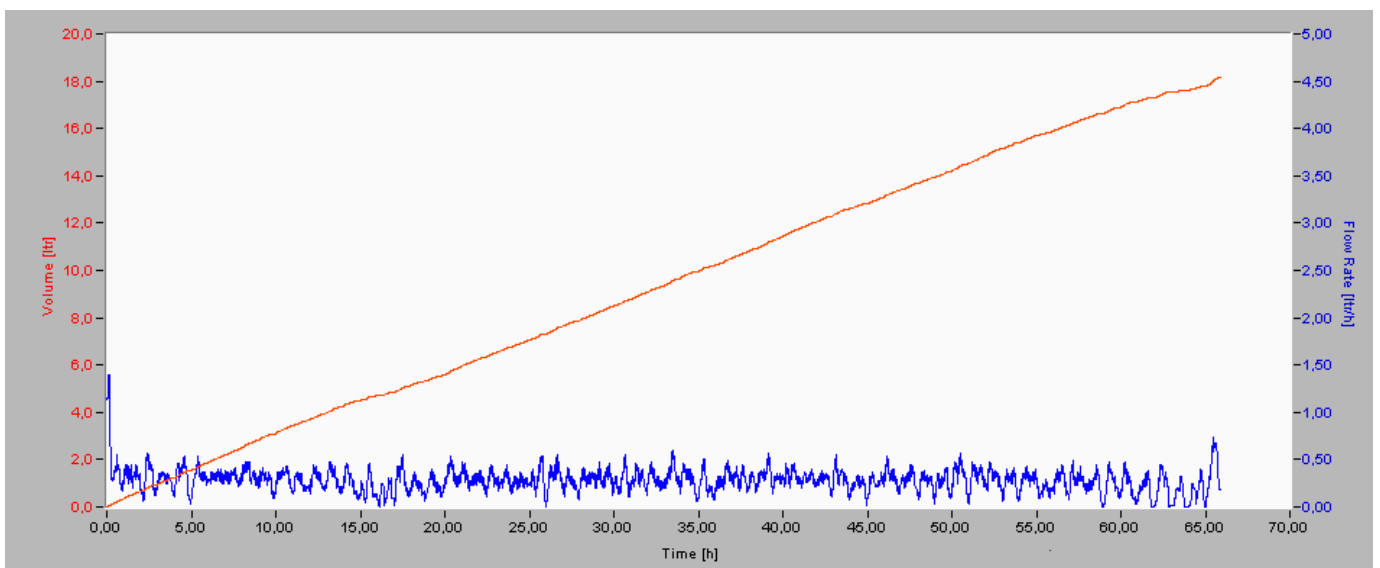
Διάγραμμα 2: Παραγωγή αερίου (11-13/4/2011)



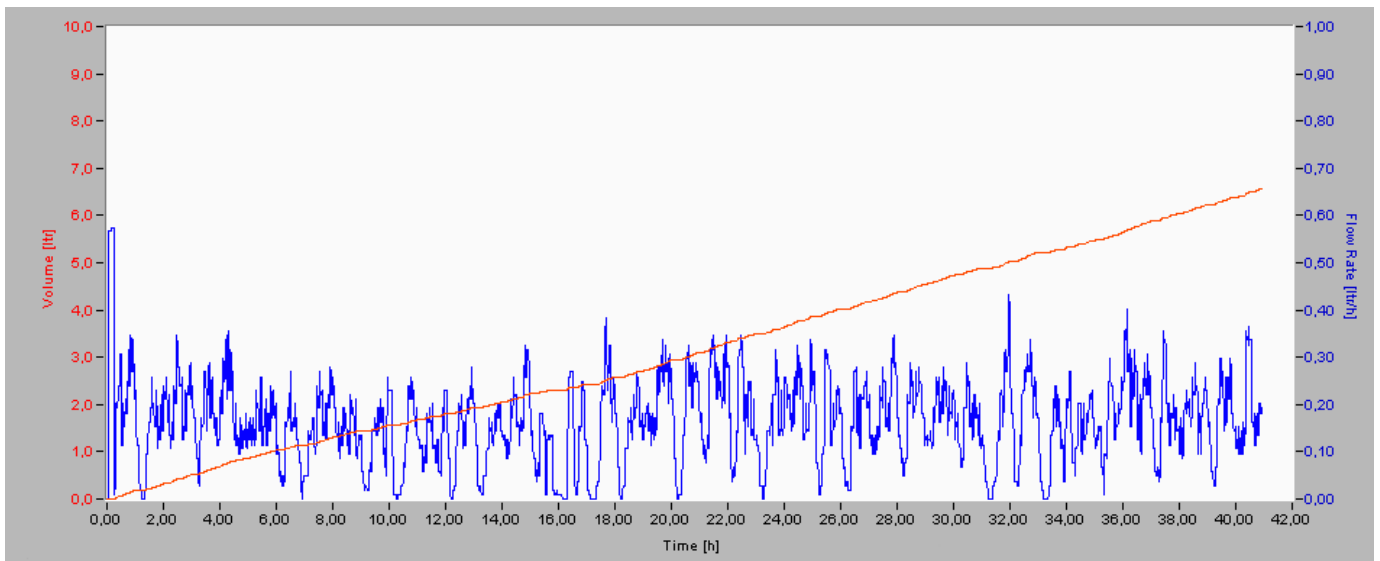
Διάγραμμα 3: Παραγωγή αερίου (13-15/4/2011)



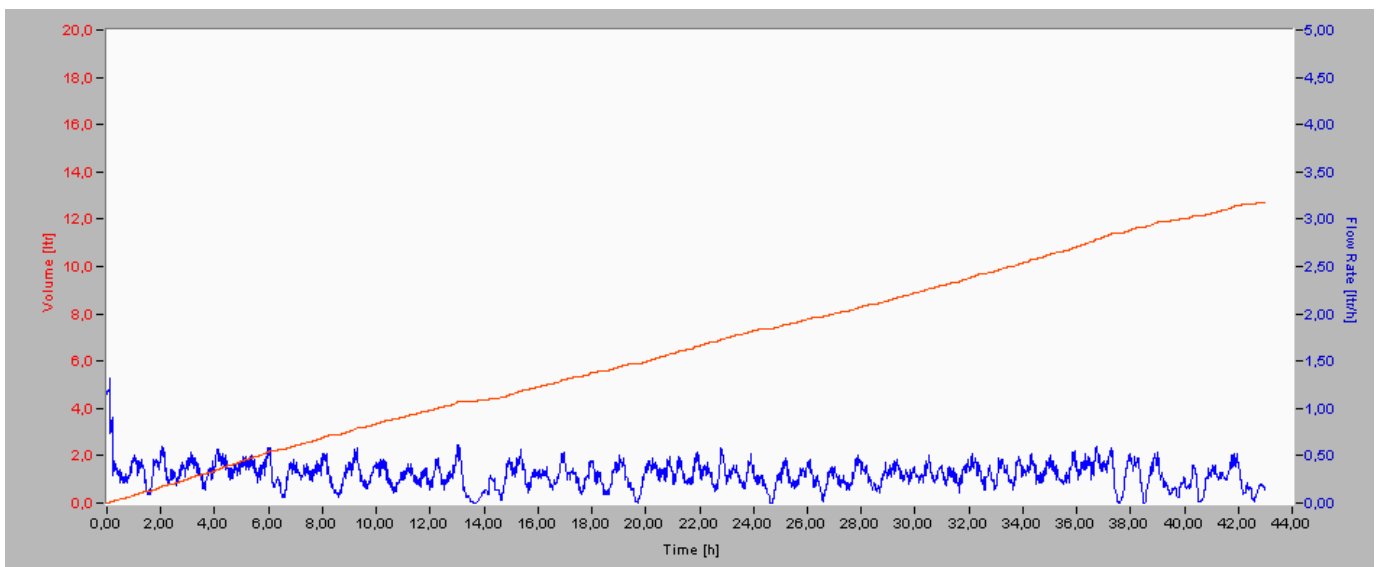
Διάγραμμα 4: Παραγωγή αερίου (15-18/4/2011)



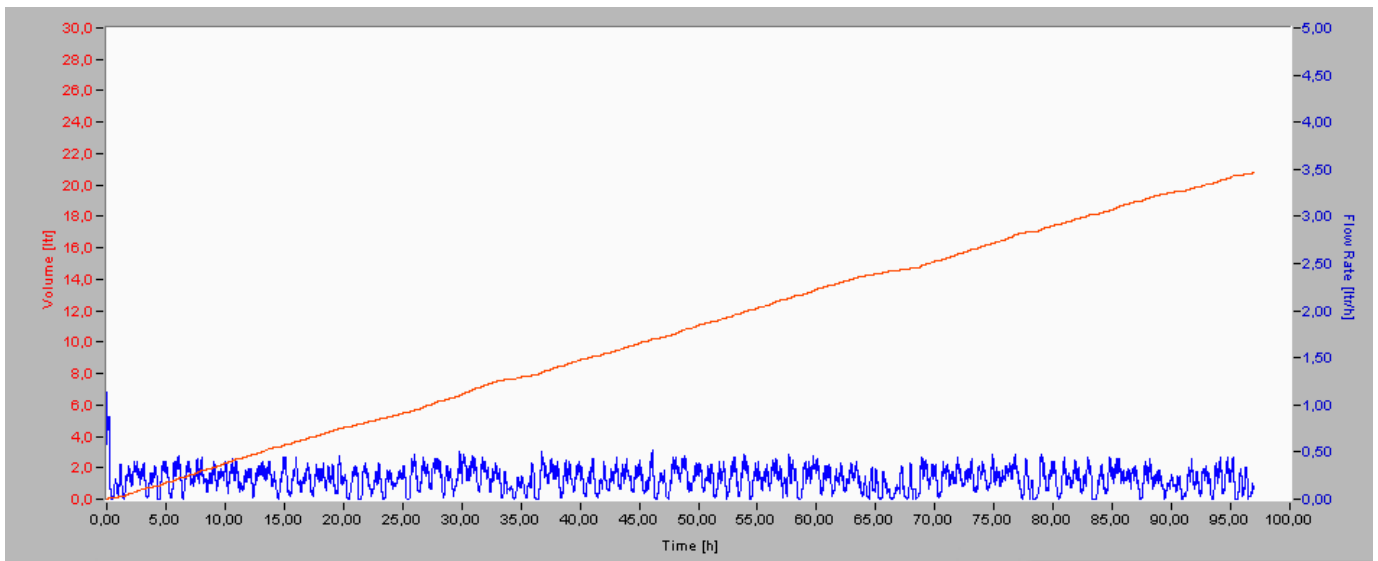
Διάγραμμα 5: Παραγωγή αερίου (18-20/4/2011)



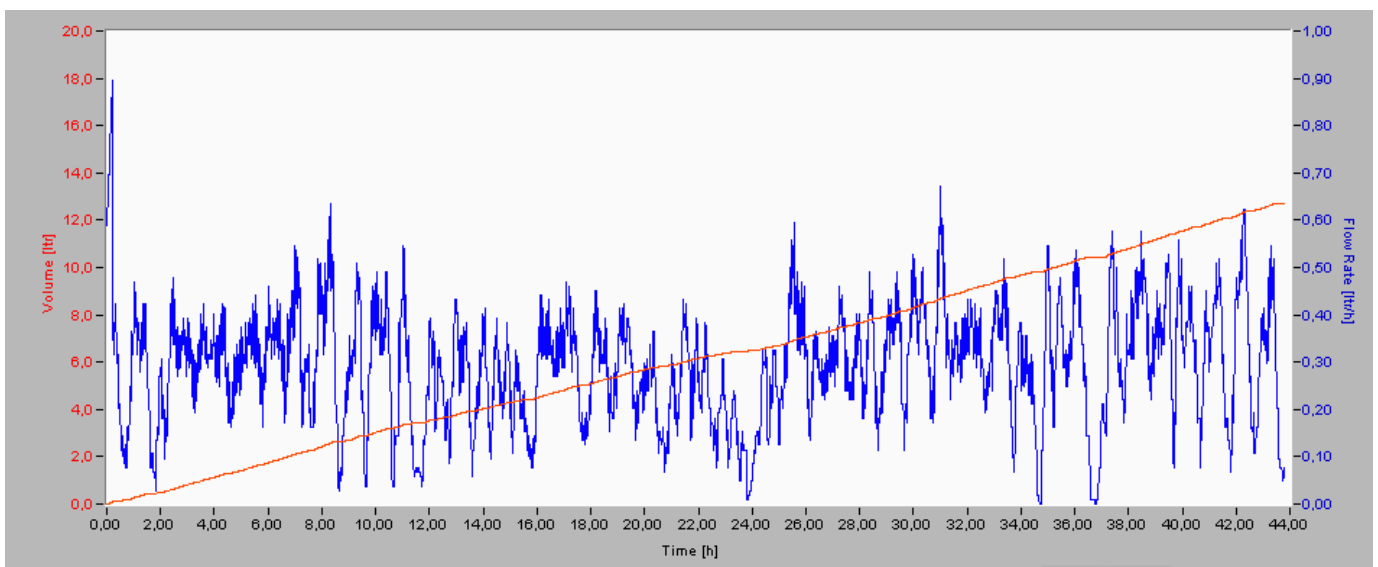
Διάγραμμα 6: Παραγωγή αερίου (20-22/4/2011)



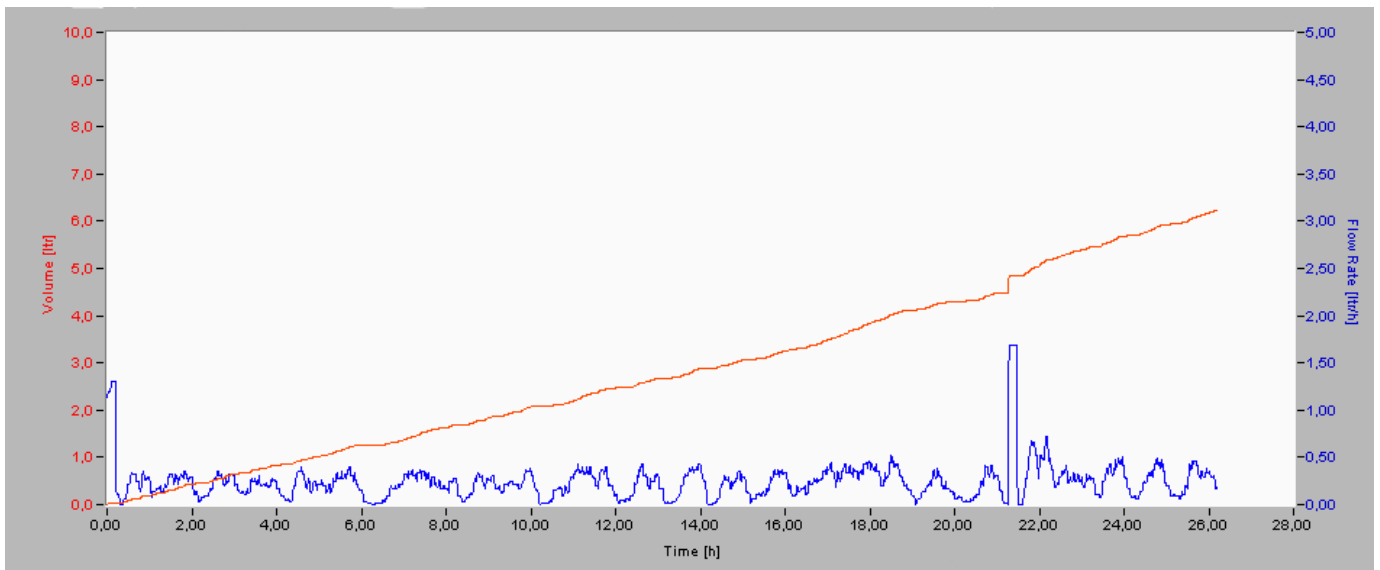
Διάγραμμα 7: Παραγωγή αερίου (22-26/4/2011)



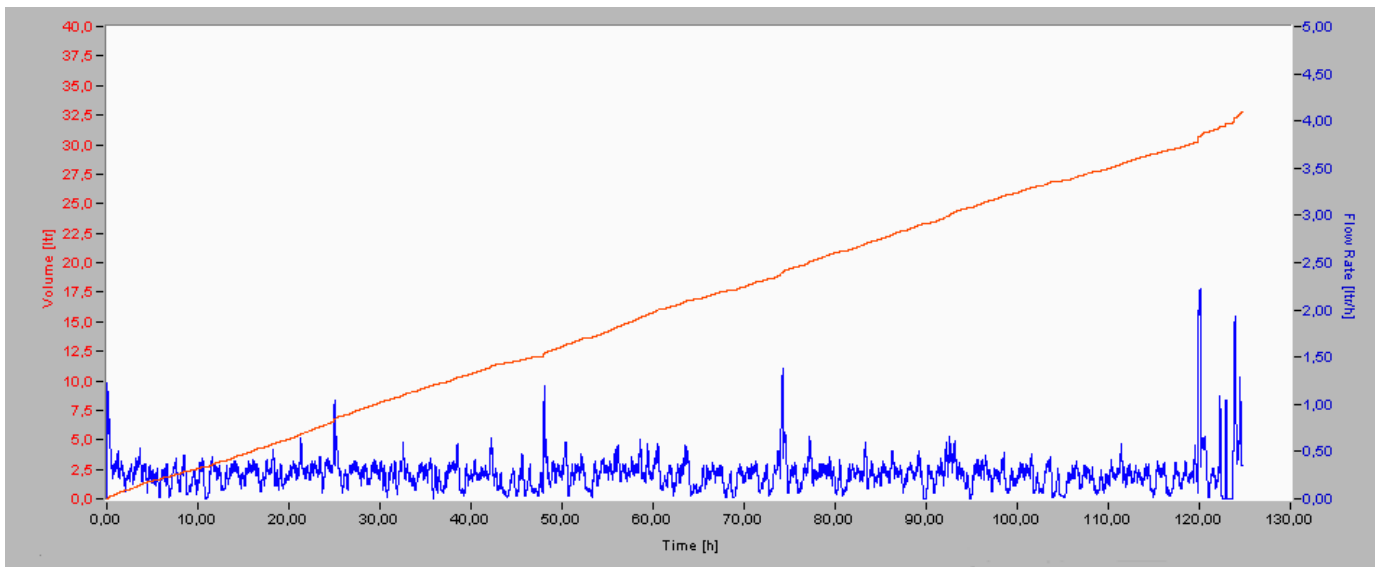
Διάγραμμα 8: Παραγωγή αερίου (26-28/4/2011)



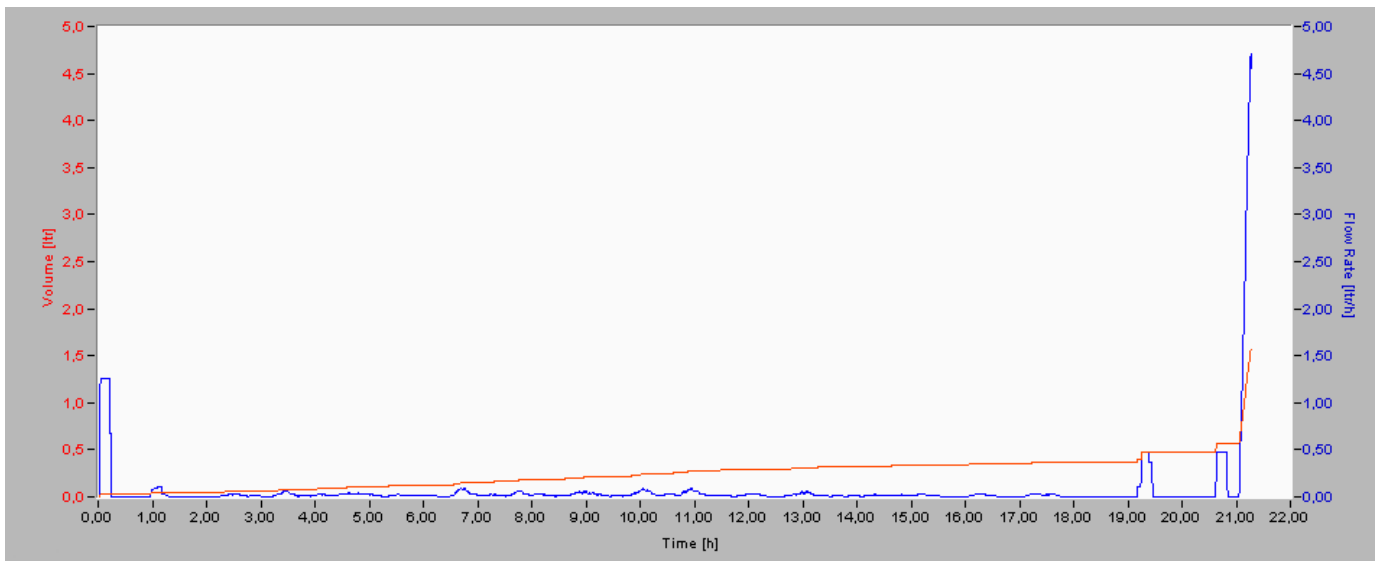
Διάγραμμα 9: Παραγωγή αερίου (28/4/2011)



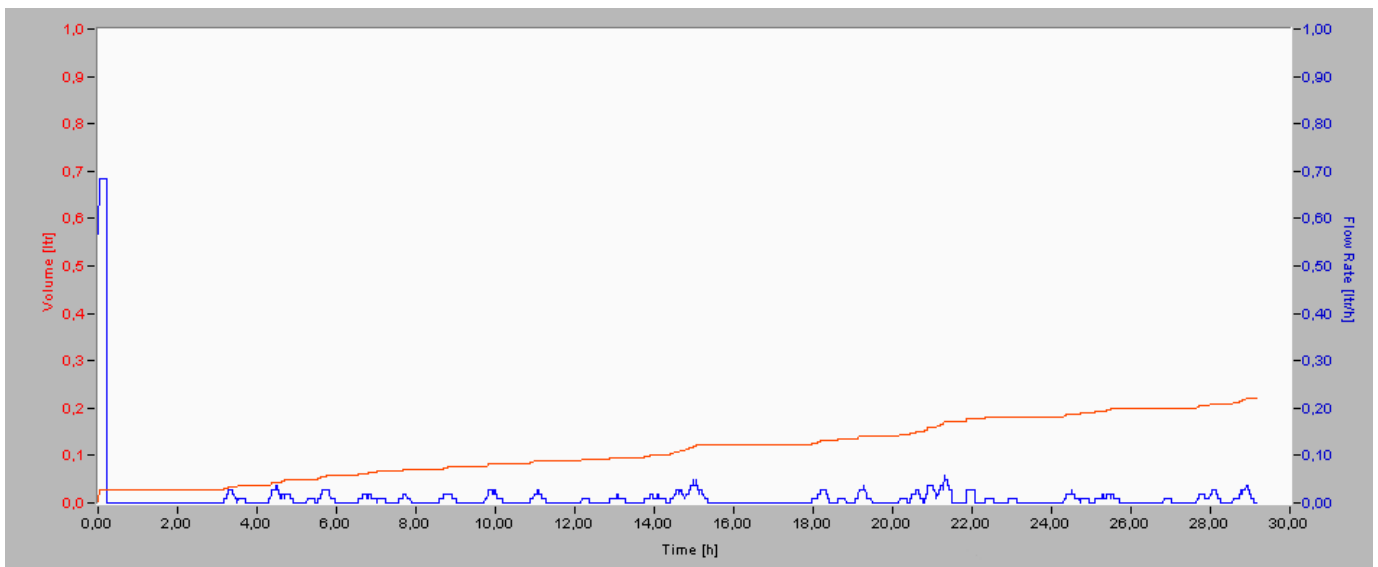
Διάγραμμα 10: Παραγωγή αερίου (4-9/5/2011)



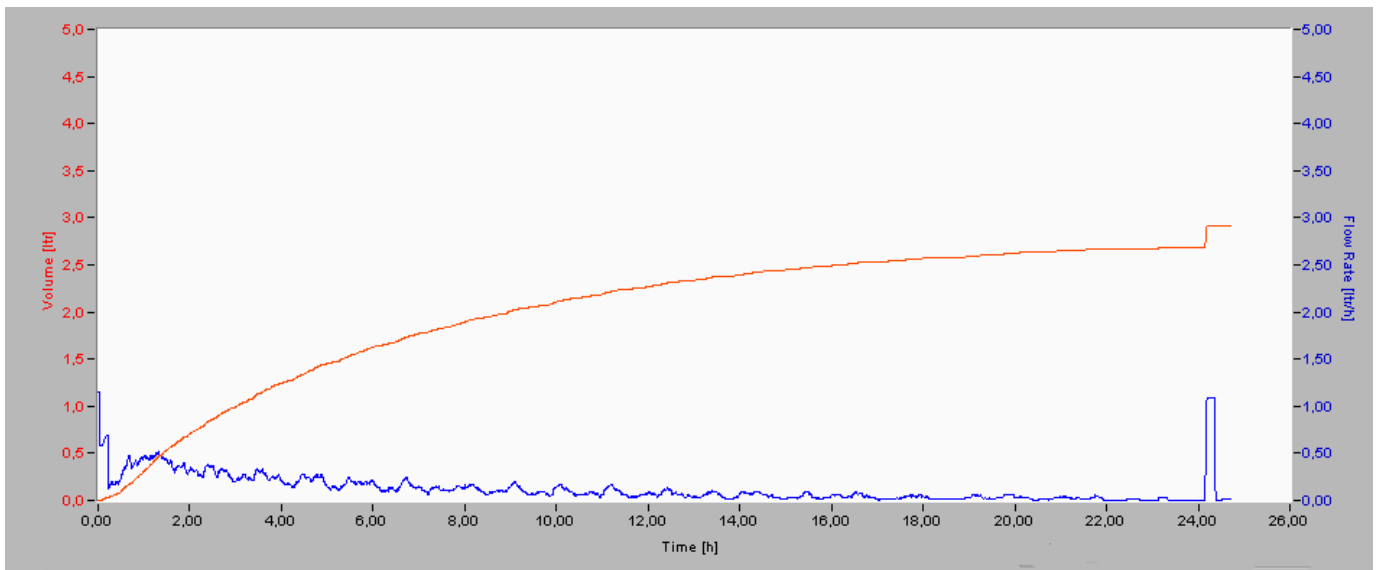
Διάγραμμα 11: Παραγωγή αερίου (9-10/5/2011)



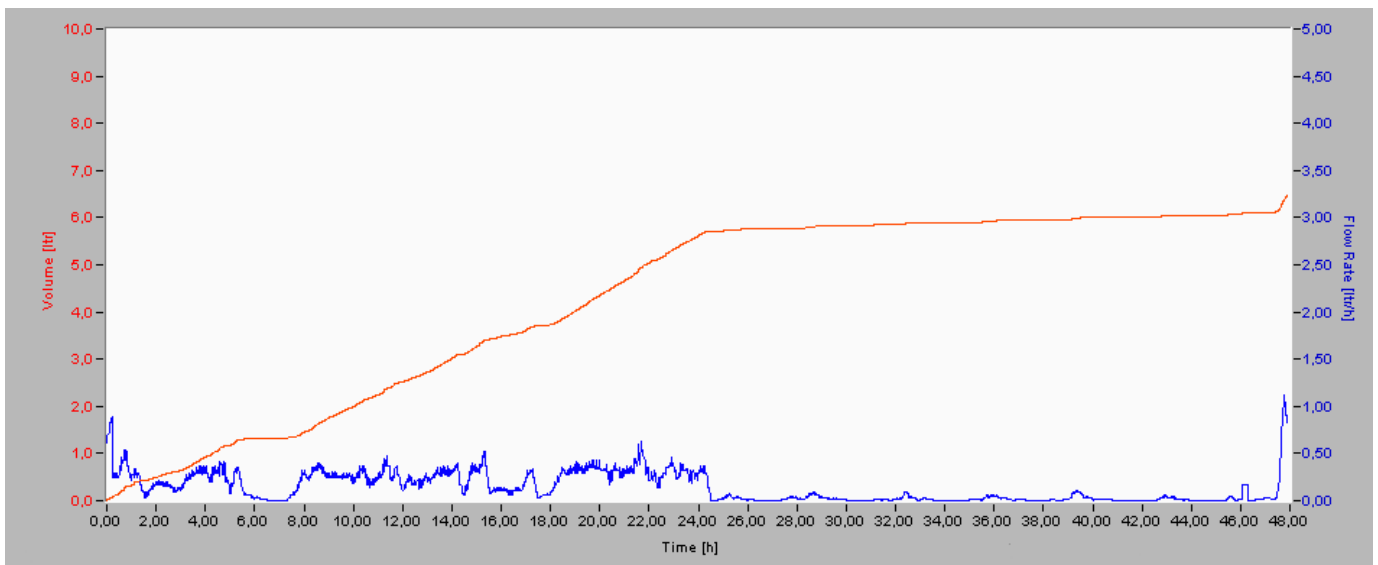
Διάγραμμα 12: Παραγωγή αερίου (10-12/5/2011)



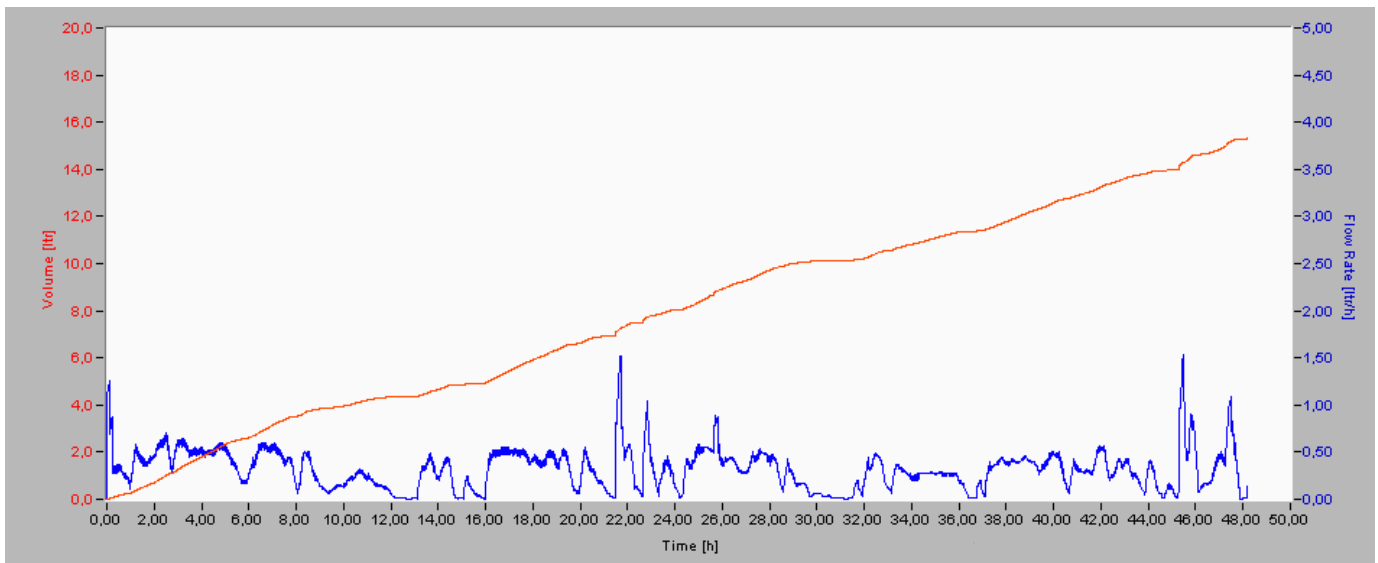
Διάγραμμα 13: Παραγωγή αερίου (12-16/5/2011)



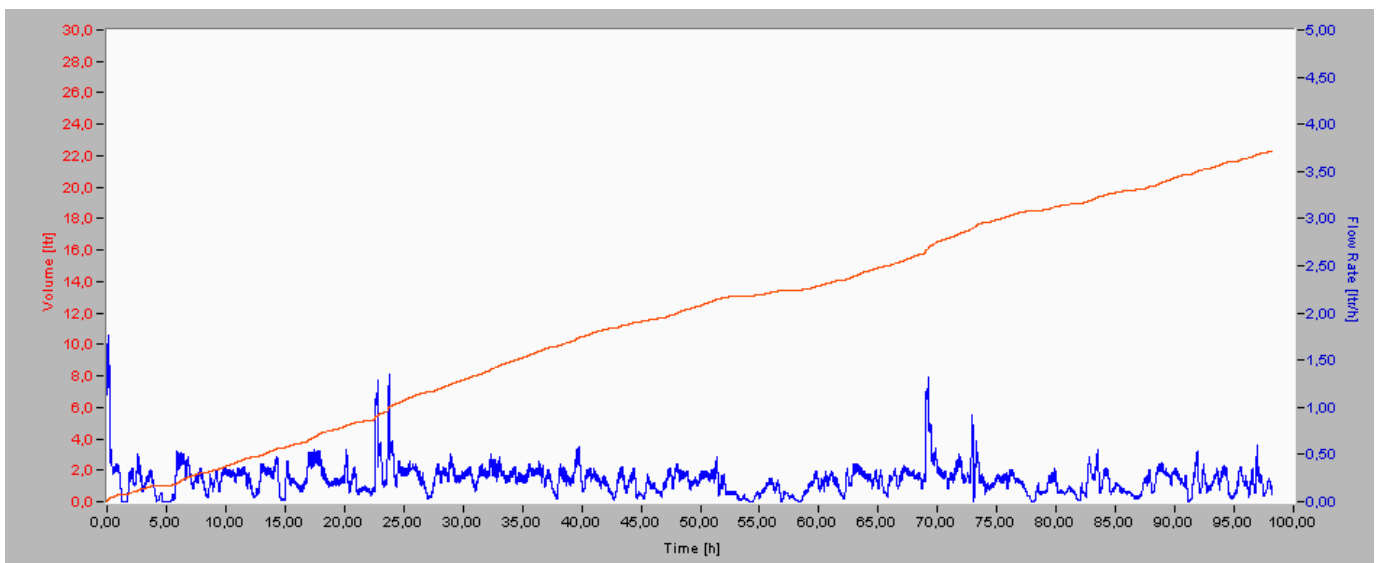
Διάγραμμα 14: Παραγωγή αερίου (16-18/5/2011)



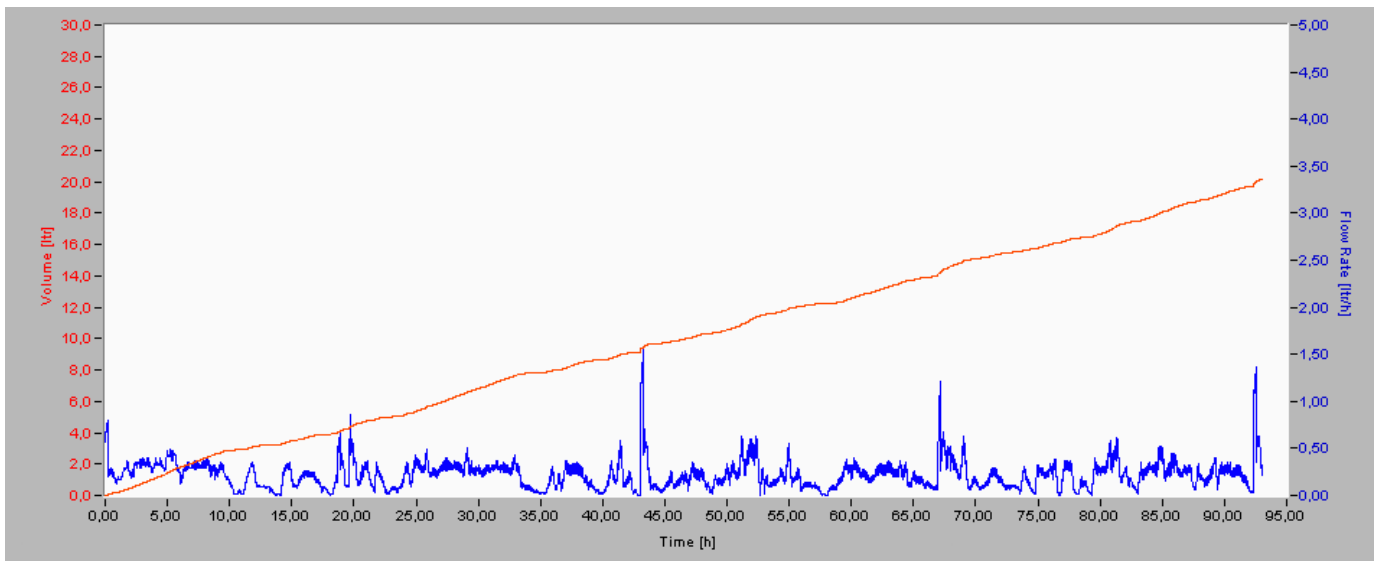
Διάγραμμα 15: Παραγωγή αερίου (18-20/5/2011)



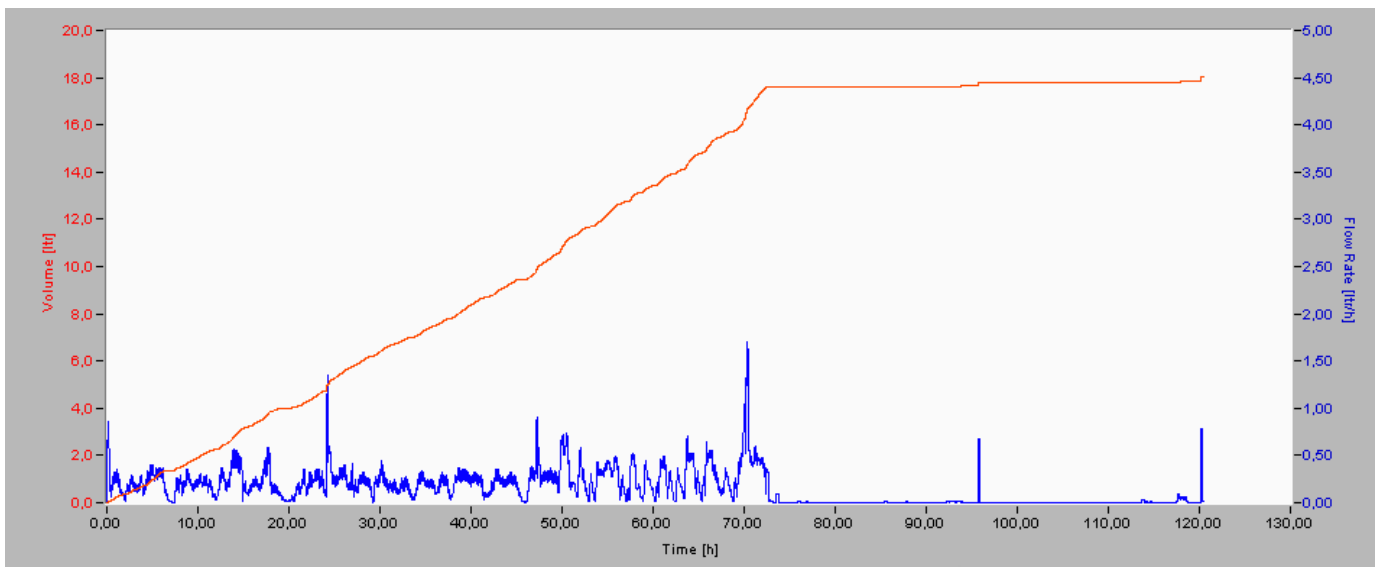
Διάγραμμα 16: Παραγωγή αερίου (20-24/5/2011)



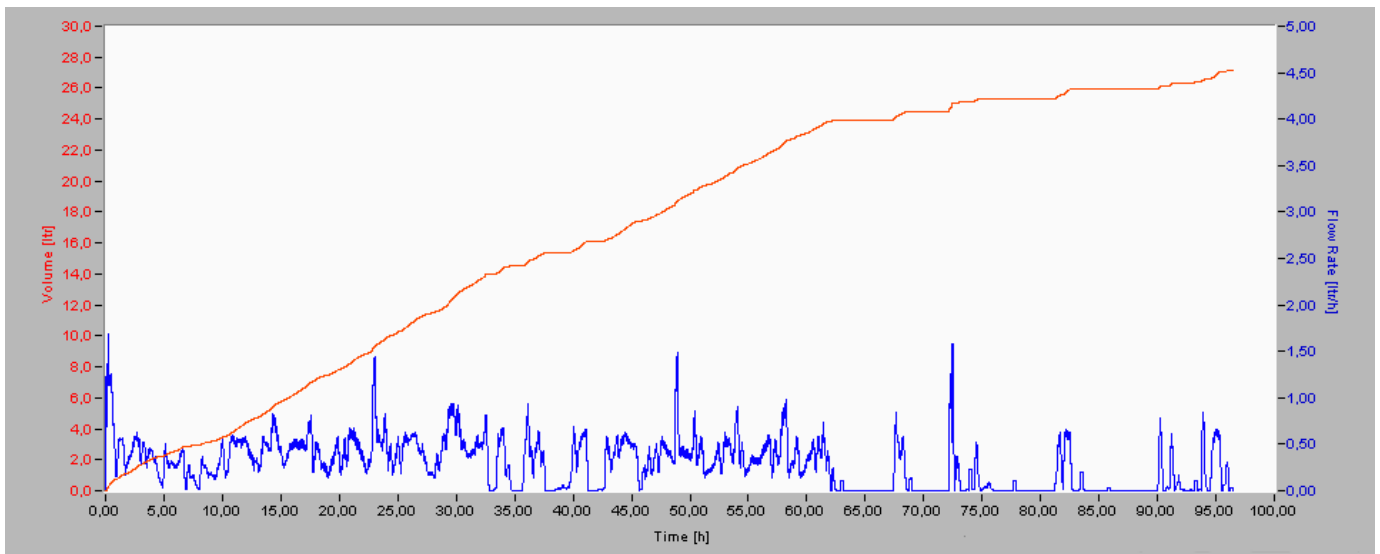
Διάγραμμα 17: Παραγωγή αερίου (24-28/5/2011)



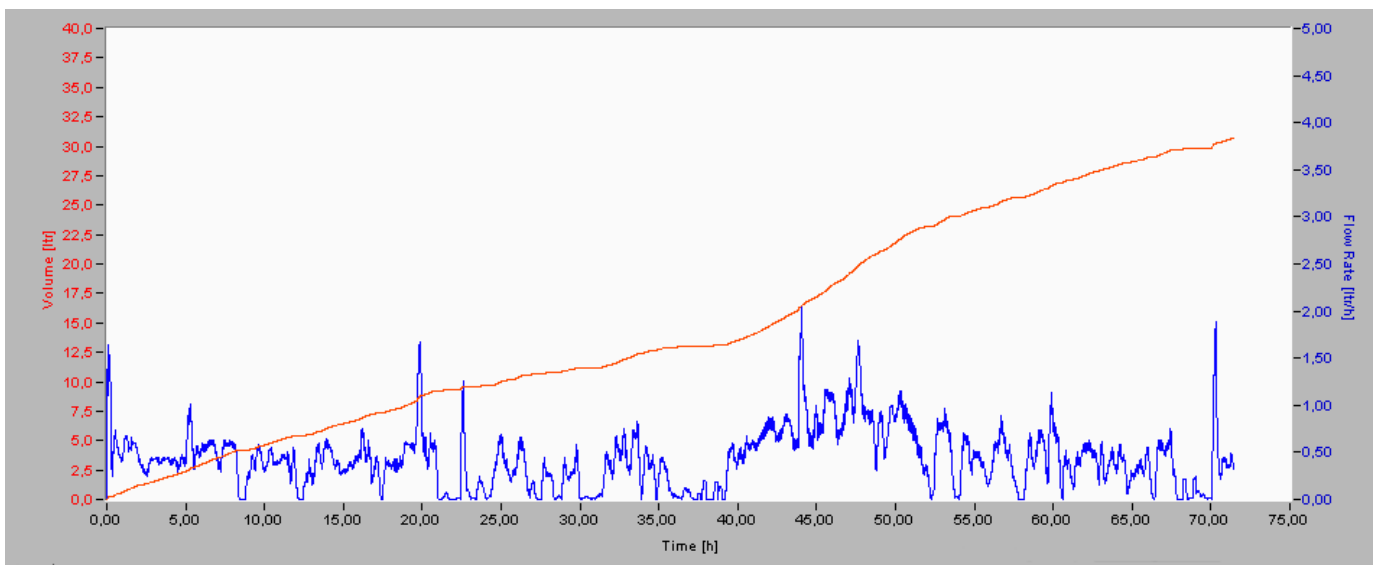
Διάγραμμα 18: Παραγωγή αερίου (28/5-2/6/2011)



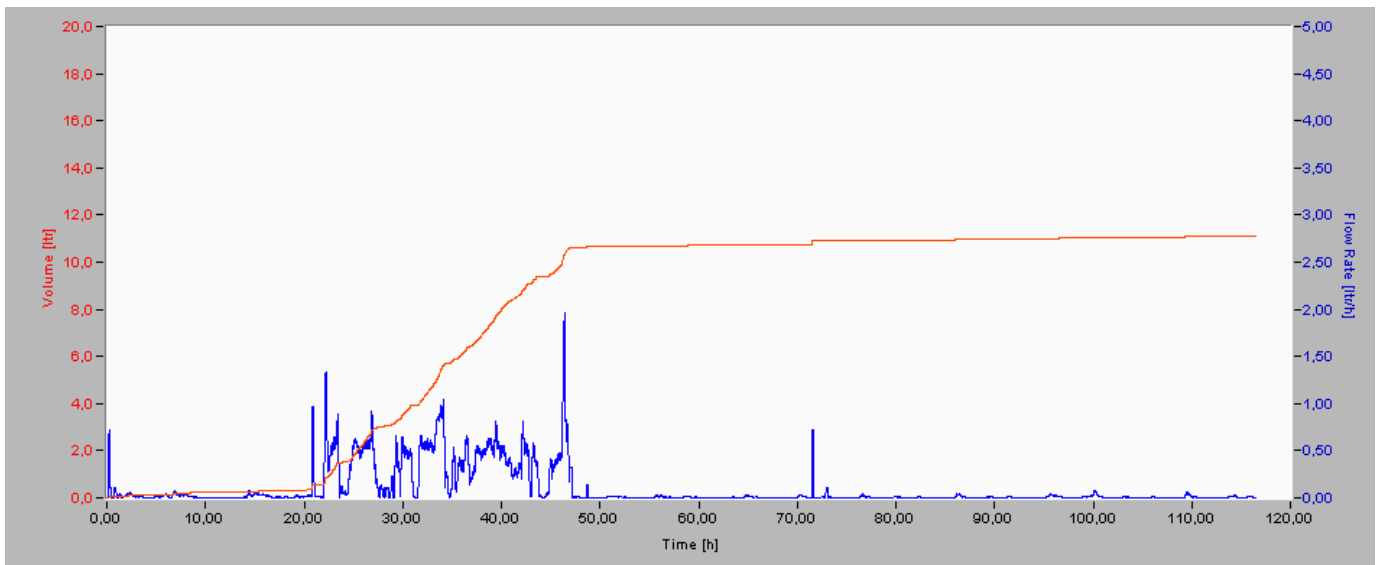
Διάγραμμα 19: Παραγωγή αερίου (2-6/6/2011)



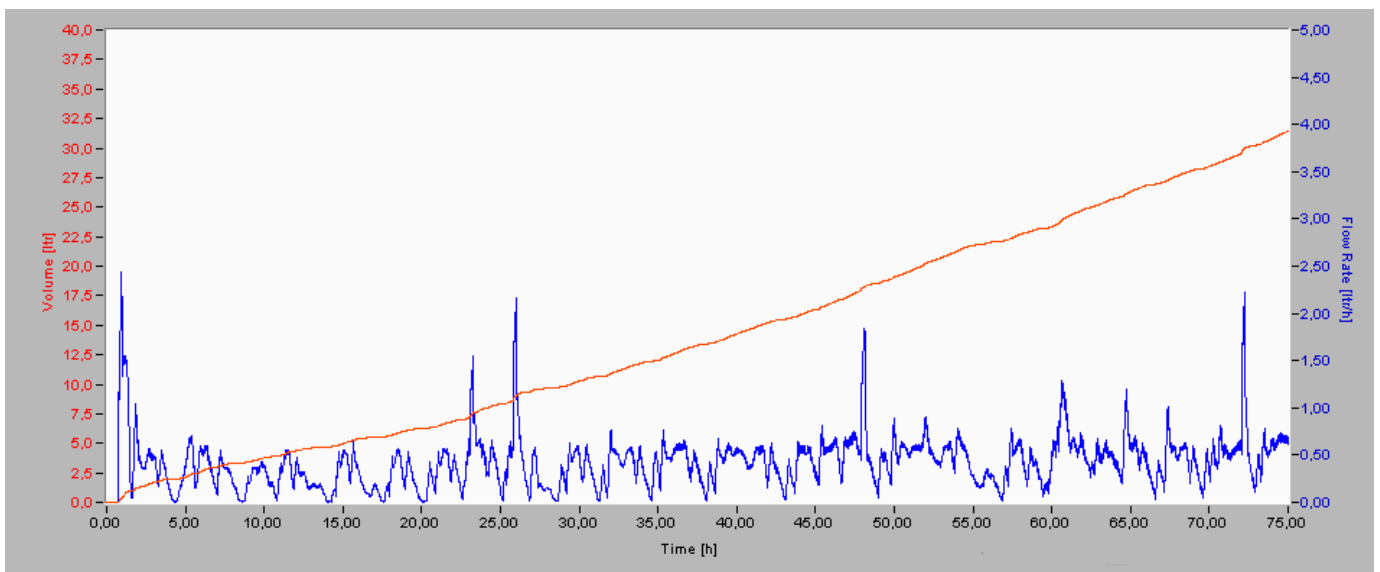
Διάγραμμα 20: Παραγωγή αερίου (6-9/6/2011)



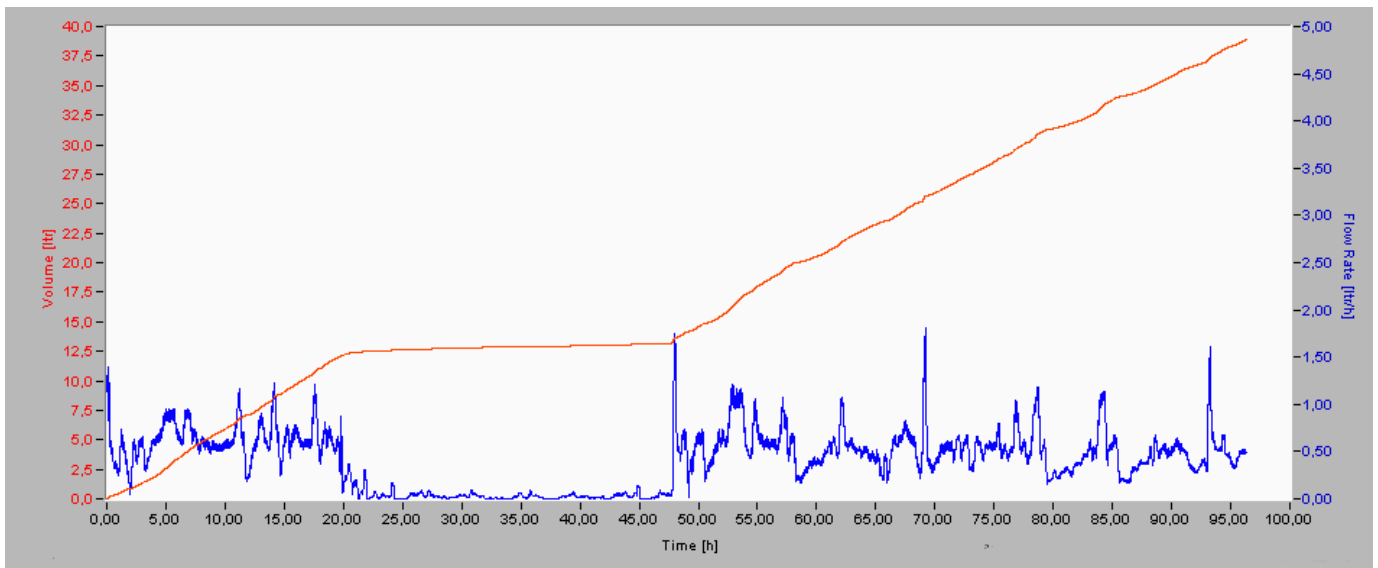
Διάγραμμα 21: Παραγωγή αερίου (9-14/6/2011)



Διάγραμμα 22: Παραγωγή αερίου (14-17/6/2011)

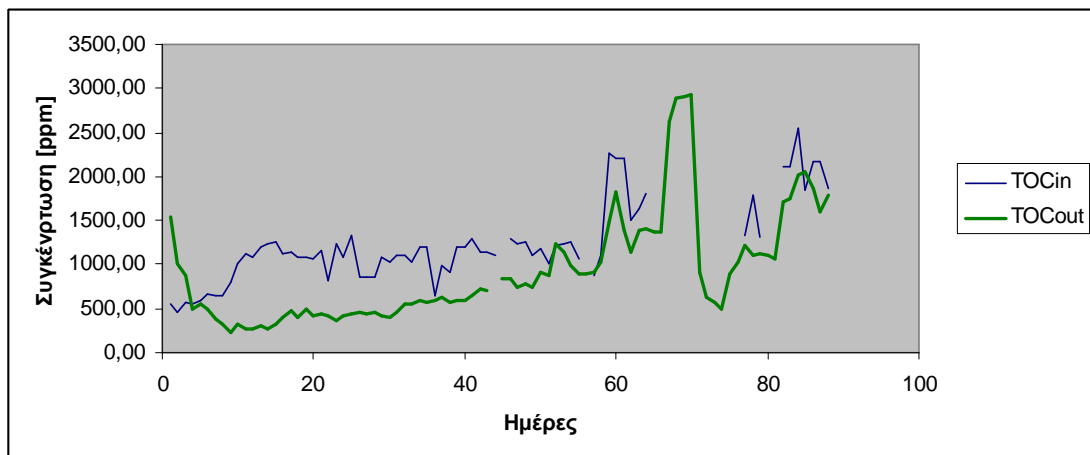


Διάγραμμα 23: Παραγωγή αερίου (17-21/6/2011)

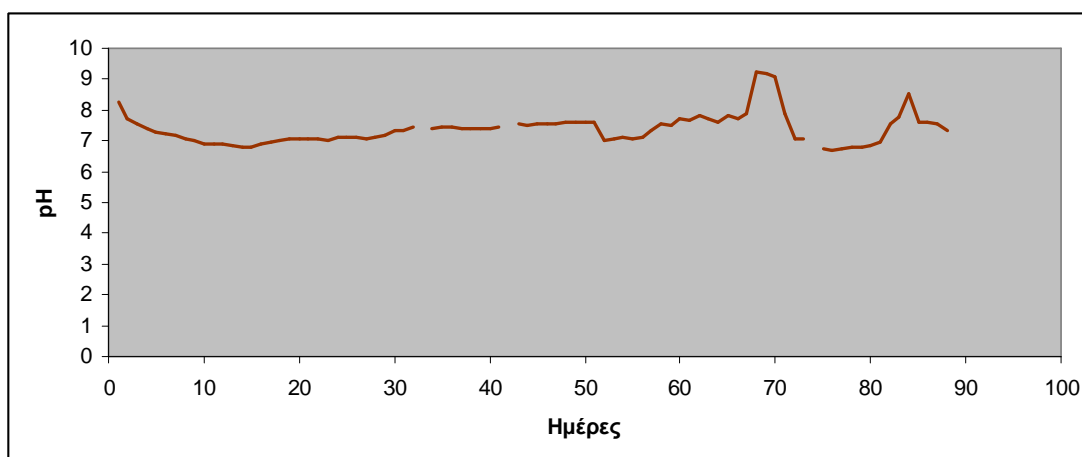


Στη συνέχεια παρουσιάζονται στα διαγράμματα οι διάφοροι παραμέτροι που μετρήθηκαν στον αναερόβιο αντιδραστήρα και πως αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

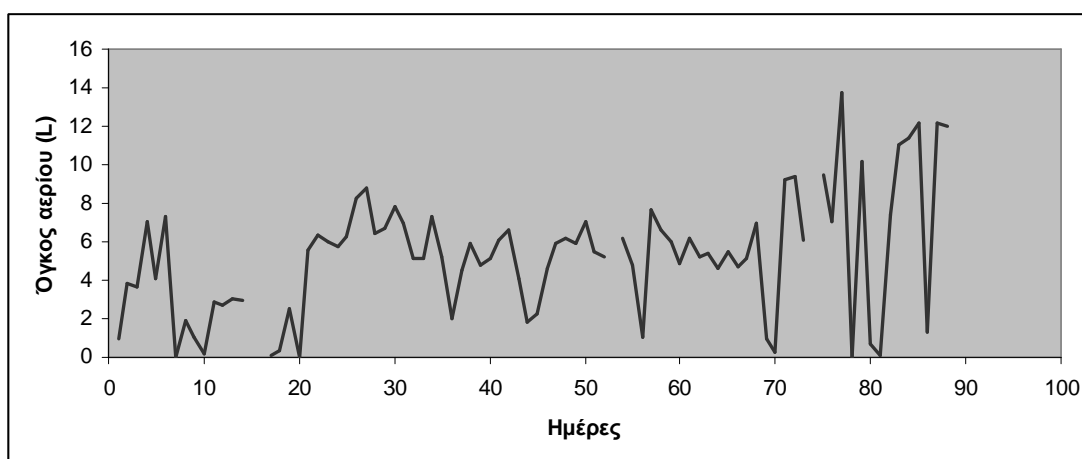
Διάγραμμα 24: Συγκέντρωση TOC στην είσοδο και έξοδο



Διάγραμμα 25: Μεταβολή pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων



Διάγραμμα 26: Παραγωγή αερίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων



Οι μετρήσεις που παρουσιάστηκαν στους πίνακες 1-3 χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή της κινητικής του αντιδραστήρα UASB. Αρχικά ορίζονται τα μεγέθη:

- $VSS_o = 375\text{gr}$, δηλαδή η αρχική συγκέντρωση της λάσπης στον αντιδραστήρα η οποία μετρήθηκε πριν τη πλήρωση της στήλης με αυτήν.
- $VSS_{\text{overflow}} = 0,36\text{g/l}$ τροφοδοσίας. Ο αριθμός αυτός προκύπτει από τη σχέση

$$VSS_{\text{overflow}} = \frac{(VSS_o + P - VSS_{\text{end}})}{V_{\text{in_tot}}}$$

Σχέση 3

Όπου, VSS_{overflow} η ποσότητα της λάσπης που υπερχειλίζει και αποβάλλεται από τον αντιδραστήρα

VSS_{end} , η ποσότητα της λάσπης που υπήρχε στον αντιδραστήρα μετά το τέλος των πειραμάτων

P, η ποσότητα παραγόμενης λάσπης

V_{in_tot} , ο συνολικός όγκος που τροφοδοτήθηκε στο σύστημα

- Μέγιστο $k_{max}=0,4 \text{ d}^{-1}$. Το μέγεθος αυτό ορίζεται από τη βιβλιογραφία και δηλώνει τη κατανάλωση υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς σε ιδανικές συνθήκες.
- Ελάχιστο $k_{max}=0,2 \text{ d}^{-1}$. Το μέγεθος αυτό ορίζεται από τη βιβλιογραφία και δηλώνει τη κατανάλωση υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς στις χειριστες συνθήκες.

Από τα πιο πάνω προκύπτει ο Πίνακας 7.

Πίνακας 7: Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Κατανάλωση άνθρακα [gr]	M, ποσότητα άνθρακα στη λάσπη που παρήχθη [g/d]	X, πραγματική ποσότητα λάσπης [gr]	k, μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος	TCεξόδου/k	Μέγιστο Ks	Ελάχιστο Ks
11,97	0,60	373,74	0,032	0		
48,38	2,42	374,28	0,129	0		
46,12	2,31	374,69	0,123	7086,168	2834	1417
88,83	4,44	377,31	0,235	2062,245	825	412
51,91	2,60	375,84	0,138	3959,99	1584	792
92,48	4,62	376,59	0,246	2042,98	817	409
24,19	1,21	370,46	0,065	5044,225	2018	1009
13,36	0,67	367,48	0,036	6328,216	2531	1266
2,27	0,11	364,29	0,006	51881,09	20752	10376
36,29	1,81	362,51	0,100	2727,208	1091	545

34,27	1,71	360,63	0,095	2788,446	1115	558
38,05	1,90	358,93	0,106	2867,517	1147	574
37,80	1,89	357,04	0,106	2455,85	982	491
1,39	0,07	346,07	0,004	119311,2	47724	23862
4,03	0,20	342,63	0,012	33565,84	13426	6713
31,50	1,58	340,55	0,092	5421,557	2169	1084
69,68	3,48	336,84	0,207	2156,041	862	431
80,01	4,00	336,92	0,237	1775,203	710	355
76,10	3,81	337,52	0,225	1578,845	632	316
72,32	3,62	337,18	0,214	1969,244	788	394
78,75	3,94	337,01	0,234	1832,839	733	367
104,45	5,22	338,46	0,309	1455,398	582	291
110,25	5,51	340,19	0,324	1365,095	546	273
80,64	4,03	340,76	0,237	1914,719	766	383
84,42	4,22	340,84	0,248	1696,692	679	339
98,28	4,91	341,39	0,288	1416,396	567	283
87,70	4,38	341,31	0,257	1757,46	703	351
64,89	3,24	340,10	0,191	2847,845	1139	570
64,26	3,21	339,00	0,190	2890,908	1156	578
92,23	4,61	339,29	0,272	2186,966	875	437
65,90	3,29	338,27	0,195	2969,05	1188	594
25,20	1,26	335,07	0,075	7818,243	3127	1564
56,70	2,84	333,38	0,170	3739,547	1496	748

74,09	3,70	332,66	0,223	2595,286	1038	519
60,73	3,04	331,38	0,183	3175,674	1270	635
65,02	3,25	330,32	0,197	2987,363	1195	597
76,86	3,84	329,84	0,233	2746,546	1099	549
83,03	4,15	329,07	0,252	2860,101	1144	572
51,79	2,59	327,27	0,158	4454,576	1782	891
28,35	1,42	320,92	0,088	9442,212	3777	1888
58,46	2,92	319,25	0,183	4599,38	1840	920
74,72	3,74	318,46	0,235	3130,149	1252	626
77,87	3,89	317,79	0,245	3205,795	1282	641
74,34	3,72	316,84	0,235	3179,167	1272	636
88,96	4,45	316,59	0,281	3227,435	1291	645
69,30	3,47	315,38	0,220	3963,708	1585	793
66,15	3,31	314,08	0,211	5885,703	2354	1177
77,74	3,89	308,43	0,252	3909,054	1564	782
60,73	3,04	306,79	0,198	4477,614	1791	896
12,98	0,65	307,43	0,042	21365,46	8546	4273
95,89	4,79	303,23	0,316	2883,522	1153	577
82,91	4,15	297,68	0,279	3708,198	1483	742
75,35	3,77	296,56	0,254	5847,053	2339	1169
61,74	3,09	294,97	0,209	8748,184	3499	1750
77,36	3,87	294,16	0,263	5247,115	2099	1049
65,39	3,27	292,74	0,223	5115,618	2046	1023

68,29	3,41	291,24	0,234	5890,328	2356	1178
57,58	2,88	289,26	0,199	7065,062	2826	1413
68,54	3,43	288,01	0,238	5722,969	2289	1145
59,60	2,98	286,32	0,208	6618,186	2647	1324
64,64	3,23	284,87	0,227	11566,25	4626	2313
87,70	4,38	279,90	0,313	9207,562	3683	1842
12,10	0,60	280,51	0,043	67566,94	27027	13513
2,92	0,15	280,65	0,010	280539,5	112216	56108
115,67	5,78	277,08	0,417	2173,788	870	435
118,69	5,93	273,67	0,434	1435,332	574	287
76,23	3,81	268,12	0,284	2002,329	801	400
119,20	5,96	262,08	0,455	1981,779	793	396
89,21	4,46	254,54	0,350	2948,765	1180	590
173,12	8,66	251,20	0,689	1779,461	712	356
128,02	6,40	245,60	0,521	2166,577	867	433
8,82	0,44	246,04	0,036	30947,11	12379	6189
1,39	0,07	234,11	0,006	180149,5	72060	36030
93,37	4,67	226,77	0,412	4167,911	1667	834
138,73	6,94	221,71	0,626	2792,317	1117	558
143,64	7,18	216,89	0,662	3049,479	1220	610
153,22	7,66	212,55	0,721	2856,608	1143	571
16,13	0,81	213,35	0,076	24621,44	9849	4924
152,96	7,65	209,00	0,732	2175,762	870	435

150,95	7,55	204,55	0,738	2432,646	973	487
--------	------	--------	-------	----------	-----	-----

Τα στοιχεία της πρώτης στήλης δηλώνουν τα γραμμάρια άνθρακα που καταναλώνονται βάση του βιοαερίου που ελευθερώνεται. Το βιοαέριο αποτελείται από διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, τα οποία περιέχουν 12gr άνθρακα στο μόριο τους. Υπολογίζονται από τη σχέση:

$$L = V_{gas} \cdot MB_C \cdot 1.05 \quad \text{Σχέση 4}$$

όπου, L, μάζα άνθρακα που καταναλώνεται

V_{gas} , ο όγκος του αερίου που ελευθερώνεται

MB_C , το μοριακό βάρος του άνθρακα [18]

Στη δεύτερη στήλη παρουσιάζεται η ποσότητα άνθρακα που περιέχεται στη λάσπη που παράγεται. Προκύπτει από το 5% του ποσού της πρώτης στήλης σύμφωνα με βιβλιογραφική παραδοχή. [18]

Στη συνέχεια υπολογίζεται για κάθε σειρά πειραμάτων η συγκέντρωση της λάσπης την εκάστοτε ημέρα. Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη σχέση:

$$X_n = X_{n-1} + M - (V_{in} \cdot VSS_{end}) \quad \text{Σχέση 5}$$

όπου, X η μάζα των βακτηρίων

M, η ποσότητα άνθρακα που περιέχεται στη λάσπη που παράγεται εκείνη τη μέρα

V_{in} , ο όγκος τροφοδοσίας εκείνη τη μέρα

VSS_{end} , η ποσότητα της λάσπης που υπήρχε στον αντιδραστήρα μετά το τέλος των πειραμάτων [18]

Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος, k υπολογίζεται από τη σχέση

$$k = \frac{L}{X} \quad \text{Σχέση 6}$$

όπου, X η μάζα των βακτηρίων

L, μάζα άνθρακα που καταναλώνεται [18]

Τα αποτελέσματα της πέμπτης στήλης είναι ενδιάμεσο στάδιο για τον υπολογισμό των μέγιστων και ελάχιστων K_s . Η σταθερά Monod, K_s προκύπτει από τη σχέση

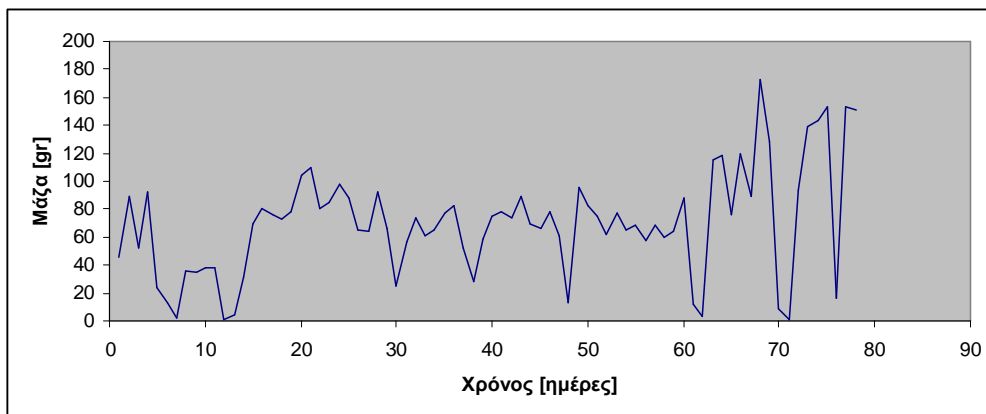
$$k = \frac{k_{\max}}{K_s} \cdot TOC_{OUT}$$

Σχέση 7

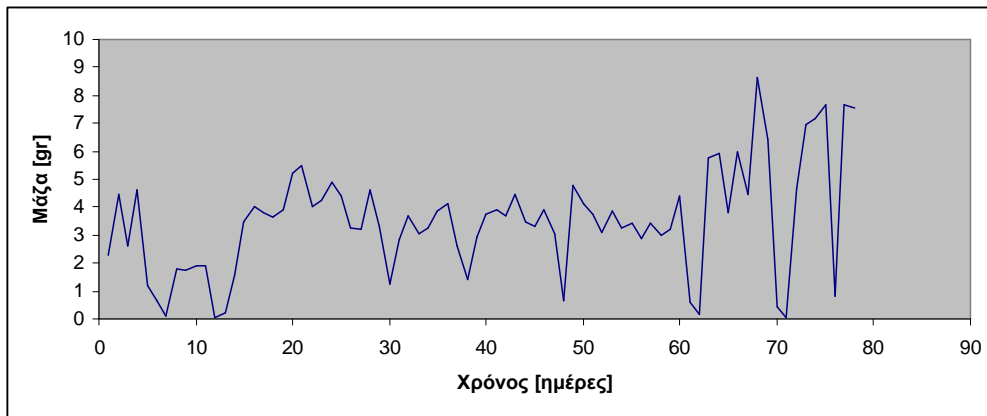
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία $2000 > K_s > 8000$, και ο μέσος όρος που προκύπτει από τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές της σταθεράς είναι $K_S = 4387,0,91$. [18]

Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψαν τα πιο κάτω διαγράμματα.

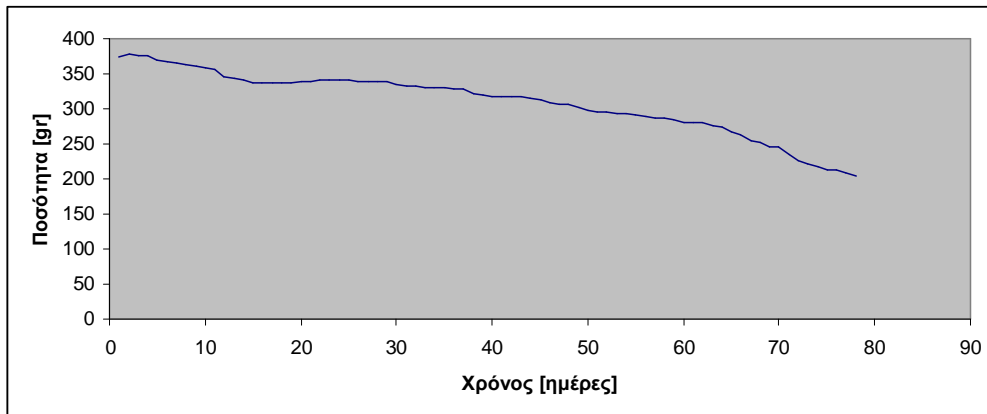
Διάγραμμα 27: Κατανάλωση άνθρακα



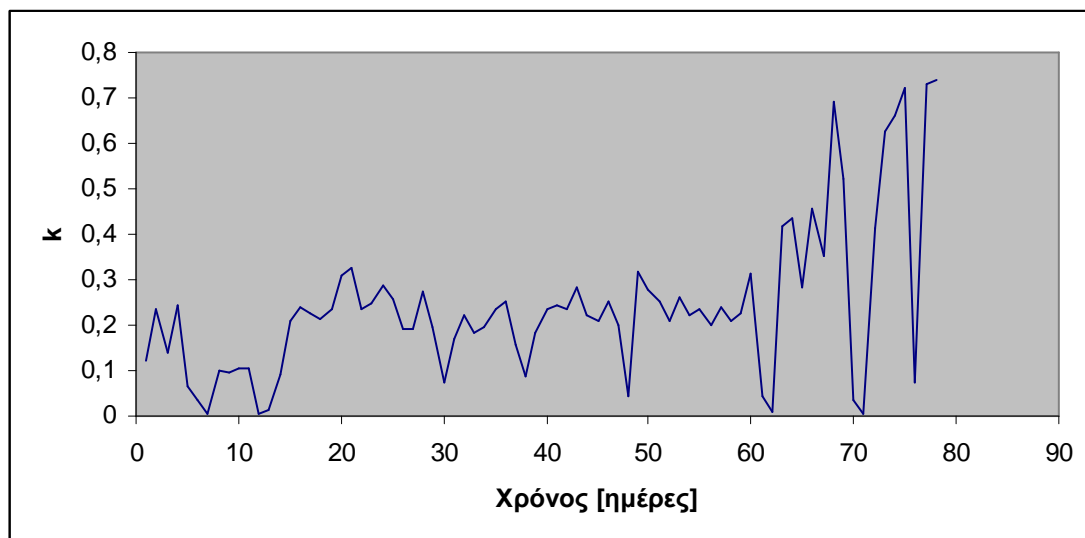
Διάγραμμα 28: Περιεχόμενο άνθρακα στη λάσπη



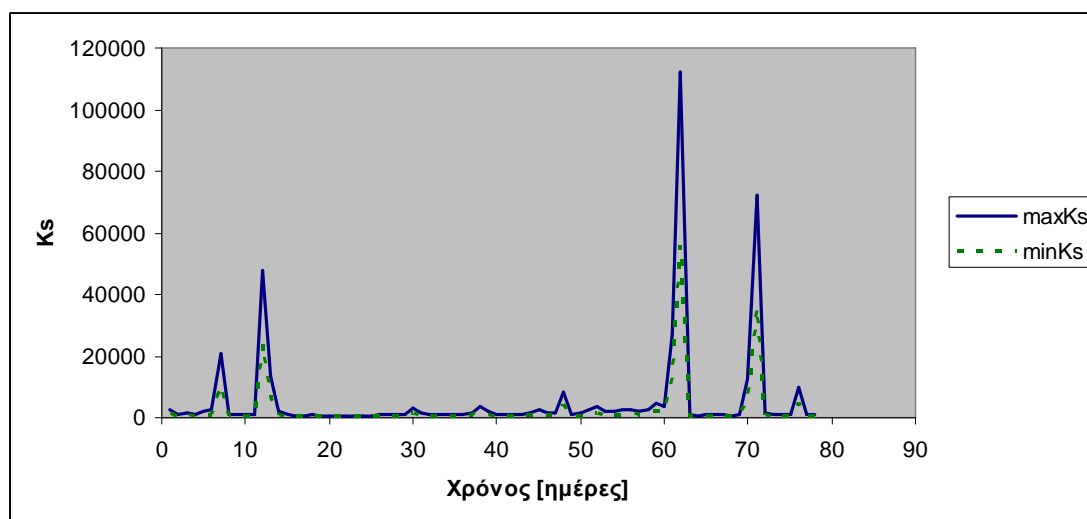
Διάγραμμα 29: Ποσότητα λάσπης μέσα στον αντιδραστήρα



Διάγραμμα 30: Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος



Διάγραμμα 31: Σταθερά Monod



Έτσι κατά το σχεδιασμό μιας βιομηχανικής μονάδας UASB για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου παροχής, έστω 800l/d και TOC=8g/l ακολουθούνται τα πιο κάτω βήματα:

1. Υπολογίζεται το φορτίο του άνθρακα που τροφοδοτείται. Στο παράδειγμα αυτό είναι ίση με 6,4kg/d.
2. Εφόσον ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης προσαρμόστηκε στο 0.7 η συγκέντρωση της λάσπης υπολογίζεται από το πηλίκο του τροφοδοτούμενου άνθρακα και του ειδικού ρυθμού κατανάλωσης. Σε αυτή τη περίπτωση είναι ίση με 9,14kg VSS.
3. Η συγκέντρωση της λάσπης είναι στα 5% και η πυκνότητά της έστω 1. Έτσι ο όγκος που καταλαμβάνει η λάσπη είναι 182,85 l.
4. Από τα βιβλιογραφικά και εμπειρικά δεδομένα η λάσπη καταλαμβάνει το 1/3 του όγκου του αντιδραστήρα, έτσι ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 548,47l.

4.6 Συμπεράσματα

Ο αντιδραστήρας UASB κρίνεται ικανός να διαχειριστεί απόβλητα νομιμοματοκοπείου. Ο αντιδραστήρας είναι σε θέση να επικοδομήσει πλήρως το απόβλητο, γεγονός που φαίνεται από τις τιμές του ειδικού ρυθμού κατανάλωσης υποστρώματος που έφτασε το 0,7, με βέλτιστο το 1. Ενώ η σταθερά Monod είχε σαν μέσο όρο το 4387,0,91, όταν τα όρια βρίσκονται στο διάστημα 2000-8000.

Παράλληλα, η συνεχής βελτίωση των τιμών αυτών δείχνει τη βαθμιαία προσαρμογή του αντιδραστήρα στο συγκεκριμένο απόβλητο. Απομονώνοντας τα διαγράμματα 24 και 26 η πρόοδος του αντιδραστήρα είναι μάλλον απογοητευτική. Οι αυξομειώσεις στη παραγωγή του αερίου οφείλονταν συνήθως σε υδραυλικά προβλήματα. Στο διάγραμμα 24 φαίνεται στις πρώτες μέρες μια πιο ουσιαστική μείωση του TOC σε σχέση με τη συνέχεια των πειραμάτων. Αυτό είχε εκληφθεί αρχικά ως αδυναμία του συστήματος. Στο τέλος των πειραμάτων όταν μετρήθηκε η περιεκτικότητα του αντιδραστήρα σε λάσπη, βρέθηκε μικρότερη από την αρχική, γεγονός που εξηγεί την αδυναμία του συστήματος να καταναλώσει τις ίδιες ποσότητες άνθρακα με τις αρχικές.

Το διάγραμμα 29 απεικονίζει τη μείωση της ποσότητας λάσπης στον αντιδραστήρα που οφείλεται και για τη χαμηλότερη κατανάλωση άνθρακα. Η έκπλυση της λάσπης συμβαίνει κυρίως λόγω της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα μεγαλύτερων όγκων αποβλήτου, κατά συνέπεια ενεργοποιείται πιο συχνά η αντλία εξόδου και συμπαρασύρεται και λάσπη.

Αξιοσημείωτη είναι η βελτίωση που παρουσιάζει το σύστημα και φαίνεται έντονα στα διαγράμματα 27 και 30. Έτσι οι πειραματικές μετρήσεις που διεξάχθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας κρίνονται επιτυχημένες και η χρήση σε κανονική κλίμακα του αντιδραστήρα UASB για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου αναμένεται να δώσει τα επιθυμητά αποτελέσματα.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Metcalf & Eddy Inc. Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and reuse. McGrawHill International Editions 3th ed. (1991), pp. 1298
2. Marchaim, Uri. Biogas processes for sustainable development, FAO 1992
3. Kleerebezem, Robbert, Macarie Herve. Treating industrial wastewater: Anaerobic digestion comes of age. Chemical engineering, (2003), 110(4), 56-63. age. Chemical engineering, (2003), 110(4), 56-63.
4. Lettinga, G.; Van Velsen, A. F. M.; Hobma, S. W.; De Zeeuw, W.; Klapwijk, A. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment , especially
5. Van der Meer, R. R.; Heertjes, P. M.. Mathematical description of anaerobic treatment of wastewater in upflow reactors. Biotechnology and Bioengineering (1983), 25(11), 2531-56.
6. Liu, Yu; Xu, Hai-Lou; Yang, Shu-Fang; Tay, Joo-Hwa. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor, Water research (2003), 37(3), 661-73
7. Yu, Liu; Hai-Lou, Xu; Kuan-Yeow, Show; Joo-Hwa, Tay Anaerobic granulation technology for wastewater treatment, World Journal of Microbiology & Biotechnology (2002), 18, 99-113
8. Σοφία Θ. Μάη, Επίδραση ιόντων δισθενούς σιδήρου στην λειτουργία ενός αναερόβιου κωνευτήρα τύπου UASB αναερόβιας κώνευσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, ΕΜΠ, Αθήνα 2006
9. Doreen M. Monteleone, Management of aqueous waste from water-based flexographic printing processes, P. Nolan. FLEXO® Magazine, April 1998
10. Xiang- Juan Ma, Hui- Long Xia, Treatment of water- based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation, Journal of hazardous materials 162 (2009), p.386- 390
11. S. Sostar- Turk, M. Simonic, I. Petrinic, Wastewater treatment after reactive printing, Dyes and Pigments 64 (2005), p. 147- 152
12. Xiang Zheng, Junxin Liu, Dyeing and printing wastewater treatment using a membrane bioreactor with a gravity drain, Desalination 190 (2006). P.277- 286
13. G. Zhang, S. Ji, Treatment of wastewater from a banknote printing-works using UF and vortex settling, Membrane Technology Sempthember 2005, p. 6-9
14. G. Zhang, Z. Liu, Membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of wastewater from banknote printing works, Journal of Membrane Science 211, 2003, p. 235-249
15. G. Zhang, Z.Z. Liu, L.F. Song, J.Y. Hu, S.L. Ong, W.J. Ng, Post-treatment of banknote printing works wastewater ultrafiltration concentrate, Water Research 38, 2004, p. 3587- 3595
16. Z. Qiu, W. Jiang, Z. He, Post-treatment of banknote printing wastewater using polysilicate ferro-aluminum sulfate (PSFA), Journal o Hazardous Materials 166, 2009, p. 740- 745
17. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington D.C. 1985
18. Α. Βλυσίδης, Βιομηχανική Ρύπανση, ΕΜΠ, Αθήνα 2006