



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) "ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ"

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ
ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΒΡ ΣΤΟΥΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ ΚΛΑΔΟΥΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ
ΚΛΩΣΤΟΫΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

Γεωργία Γ. Καραθανάση

Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται
για μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων
για το Διεπιστημονικό - Διατμηματικό
Δίπλωμα Ειδίκευσης
του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Πολυτεχνείου
"Περιβάλλον και Ανάπτυξη"

Περιβάλλον

και

Ανάπτυξη

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

Επιβλέπουσα: Καθ. Μ. Λοϊζίδου

Επιτροπή Παρακολούθησης:

Καθ. Μ. Λοϊζίδου

Αν. Καθ. Α. Χαραλάμπους

Λέκτορας Συμεών Μαλαμής

Copyright © ΔΠΜΣ «Περιβάλλον και Ανάπτυξη», 2014

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις εγκάρδιες ευχαριστίες μου στις επιβλέπουσες καθηγήτριες κα. Μαρία Λοϊζίδου και κα. Αικατερίνη Ιωάννα Χαραλάμπους που μου έδωσαν την ευκαιρία, μέσω της παρούσας εργασίας, να μελετήσω το θέμα της διαχείρισης των Βιομηχανικών Αποβλήτων. Θα ήθελα επίσης να τις ευχαριστήσω για το πρωτότυπο του θέματος που μου ανάθεσαν, μέσω του οποίου μπόρεσα να διευρύνω τους επιστημονικούς μου ορίζοντες, αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσαν να γίνω κοινωνός και συμμετέχων του μεγάλου επιστημονικού και κοινωνικού έργου που επιτελούν. Ακόμη, οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά για την ηθικοοικονομική υποστήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω θερμά τον Λέκτορα της σχολής Πολιτικών Μηχανικών Συμεών Μαλαμή και την Πωλίνα Δαμάλα για την συνολική πολύτιμη συνεισφορά τους στην διαδικασία εκπόνησης αυτής της μελέτης. Επιπλέον, νιώθω την ηθική υποχρέωση να ευχαριστήσω τους υπόλοιπους επιστημονικούς συνεργάτες του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περιεχόμενα	4
Λίστα Εικόνων	9
Λίστα Διαγραμμάτων	10
Περίληψη	13
Abstract	14
Διάρθρωση εργασίας	17
1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	18
1.1. Βιώσιμη Ανάπτυξη	2
1.1.1. Βιομηχανική Συμβίωση (Industrial Symbiosis)	2
1.2. Υγρά Απόβλητα	4
1.3. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων	5
1.4. Χαρακτηριστικά υγρών βιομηχανικών αποβλήτων	9
1.4.1. Απόβλητα Βιομηχανίας Τροφίμων	11
1.4.1.1. Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης-αρτοποιίας	11
1.4.2. Απόβλητα βιομηχανιών βαφής – φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων	13
2. ΣΥΣΤΗΜΑ MBR	14
2.1. Ιστορική αναδρομή	16
2.2. Κατηγοριοποίηση συστημάτων MBR	17
2.3. Έμφραξη	19
2.3.1. Μηχανισμοί έμφραξης	20
2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη	22
2.3.2.1. Χαρακτηριστικά Μεμβρανών	22
2.3.2.1.1. Κατηγοροποίηση με βάση τη διάταξη των μεμβρανών	23
2.3.2.1.2. Διαπερατότητα (k)	24
2.3.2.1.3. Διαμεμβρανική πίεση (TMP)	25
2.3.2.1.4. Υλικό κατασκευής μεμβρανών	25
2.3.2.2. Λειτουργικά Χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την έμφραξη	26
2.3.2.2.1. Οργανική φόρτιση – Λόγος F/M	26
2.3.2.2.2. Χρόνοι παραμονής ιλύος (θ_c)	27
2.3.2.2.3. Υδραυλικός χρόνος παραμονής (θ)	27
2.3.2.2.4. Ροή διήθησης (J)	28

2.3.2.3.	Χαρακτηριστικά βιομάζας που επηρεάζουν την έμφραξη.....	29
2.3.2.3.1.	Ολική αντίσταση (Rt).....	29
2.3.2.3.2.	Θερμοκρασία.....	29
2.3.2.3.3.	Άζωτο.....	30
2.3.2.3.4.	Φώσφορος.....	31
2.3.3.	Μηχανισμοί περιορισμού της έμφραξης.....	32
2.3.3.1.	Καθαρισμός μεμβρανών	32
2.3.3.2.	Αερισμός.....	33
2.3.3.3.	Βελτιστοποίηση του χρόνου παραμονής στερεών	33
2.3.3.4.	Προσθήκη χημικών ουσιών.....	33
2.4.	Πλεονεκτήματα συστημάτων MBR.....	34
2.5.	Μειονεκτήματα συστημάτων MBR.....	35
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ	37
3.1.	Περιγραφή πιλοτικής μονάδας της βιομηχανίας τροφίμων.....	38
3.1.1.	Δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτου	40
3.1.2.	Διάταξη ανοξικής και αερόβιας επεξεργασίας.....	40
3.1.1.	Δομή και χαρακτηριστικά hollow fiber μεμβρανών	42
3.1.2.	Λειτουργία συστήματος μεμβρανών.....	47
3.2.	Περιγραφή πιλοτικής μονάδας της βιομηχανίας βαφής – φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργίας	50
3.2.1.	Δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτου	52
3.2.2.	Διάταξη ανοξικής και αερόβιας επεξεργασίας.....	52
3.2.3.	Δομή και χαρακτηριστικά flat-plate μεμβρανών	53
3.2.4.	Λειτουργία συστήματος μεμβρανών.....	56
3.2.5.	Χημικός καθαρισμός.....	57
3.2.5.1.	Χημικός καθαρισμός μεμβρανών	57
3.2.5.2.	Περιγραφή επιτόπου (in-situ) χημικού καθαρισμού μιας μονάδας μεμβρανών κάθε φορά.	58
3.3.	Λειτουργία εντοπισμού σφαλμάτων	60
3.4.	Εργαστηριακές αναλύσεις.....	63
3.4.1.	Μέτρηση pH και Αγωγιμότητας	67
3.4.1.1.	pH.....	67
3.4.1.2.	Μέτρηση Αγωγιμότητας.....	67
3.4.1.	Μέτρηση Αλκαλικότητας	69
3.4.2.	Μέτρηση Χρώματος - Θολότητας	71

3.4.3. Μέτρηση Στερεών Σωματιδίων	73
3.4.4. Μέτρηση Διαλυμένο Οξυγόνου (DO).....	79
3.4.5. Μέτρηση Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD)	79
3.4.6. Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	84
3.4.7. Λόγος BOD/COD.....	88
3.4.8. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)	89
3.4.9. Μέτρηση Ολικού Αζώτου (TN).....	93
3.4.9.1. Αμμωνιακό άζωτο (NH)	94
3.4.9.2. Νιτρικό άζωτο (NO ₃ -N).....	96
3.4.9.3. Νιτρώδες άζωτο (NO ₂ -N).....	97
3.4.10. Μέτρηση Ολικού Φωσφόρου (TP).....	98
3.4.10.1. Ορθοφωσφορικά (PO ₄ -P)	99
3.4.11. Μέτρηση Λιπών και Ελαίων (FOG).....	100
3.4.12. Μέτρηση Ταχύτητας Αποξυγόνωσης (OUR)	103
3.4.13. Μέτρηση Ταχύτητας Νιτροποίησης (AUR).....	104
3.4.14. Μέτρηση Ταχύτητας Απονιτροποίησης (NUR)	105
3.4.15. Μέτρηση Βαρέων Μετάλλων	107
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	110
4.1. Πιλοτική μονάδα βιομηχανίας τροφίμων.....	111
4.1.1. Γενικές παρατηρήσεις από την λειτουργία μονάδας.....	111
4.1.2. Λειτουργικές παράμετροι συστήματος	118
4.1.2.1. Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT).....	118
4.1.2.2. Διαπερατότητα	119
4.1.2.3. Διαμεμβρανική πίεση (TMP).....	120
4.1.2.4. Ροή διήθησης.....	121
4.1.1. Τυπικές μετρήσεις.....	122
4.1.1.1. Θερμοκρασία.....	122
4.1.1.1. pH.....	123
4.1.1.1. Αλκαλικότητα	124
4.1.1.1. Αγωγιμότητα.....	124
4.1.2. Απομάκρυνση ρύπων	124
4.1.2.1. Οργανικό φορτίο	124
4.1.2.1.1. COD.....	124
4.1.2.1.2. BOD.....	126

4.1.2.2.	Αιωρούμενα στερεά	127
4.1.2.2.1.	TSS - VSS	127
4.1.2.3.	Ολικό άζωτο και μορφές αζώτου	128
4.1.2.3.1.	TN	128
4.1.2.4.	Ολικός φώσφορος και φωσφορικά	129
4.1.2.4.1.	TP	129
4.1.2.5.	Οργανικός Άνθρακας (TC) – Ανόργανος Άνθρακας (IC).....	129
4.1.2.5.1.	TC.....	129
4.1.2.5.2.	IC	130
4.1.2.5.3.	TOC	131
4.1.2.6.	FOG	131
4.1.3.	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος	132
4.2.	Πιλοτική μονάδα βιομηχανίας βαφής – φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργίας	133
4.2.1.	Γενικές παρατηρήσεις από τη λειτουργία μονάδας.....	133
4.2.2.	Λειτουργικές παράμετροι συστήματος	138
4.2.2.1.	Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT).....	138
4.2.2.2.	Διαπερατότητα	140
4.2.2.3.	Διαμεμβρανική πίεση (TMP).....	141
4.2.2.4.	Ροή διήθησης.....	142
4.2.2.5.	Λόγος F/M (Λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς)	143
4.2.3.	Τυπικές μετρήσεις.....	144
4.2.3.1.	pH - Θερμοκρασία	144
4.2.3.1.	Αλκαλικότητα	145
4.2.3.1.	Αγωγιμότητα.....	146
4.2.4.	Απομάκρυνση ρύπων	146
4.2.4.1.	Οργανικό φορτίο	146
4.2.4.1.1.	COD	146
4.2.4.1.2.	BOD	148
4.2.4.2.	Αιωρούμενα στερεά	149
4.2.4.2.1.	TSS - VSS	149
4.2.4.3.	Ολικός Άνθρακας (TC) – Ανόργανος Άνθρακας (IC).....	150
4.2.4.3.1.	TC.....	150
4.2.4.3.2.	IC	151

4.2.4.3.3. TOC	152
4.2.4.3.4. TN	153
4.2.4.4. Νιτρικά – Νιτρώδη – Αμμωνιακά	155
4.2.4.4.1. NH ₄	155
4.2.4.4.2. NO ₃	156
4.2.4.5. Χρώμα	157
4.2.4.6. Θολότητα	157
4.2.4.7. Μέταλλα	158
4.2.4.8. Ολικός φώσφορος και φωσφορικά	160
4.2.4.8.1. TP	160
4.2.4.8.2. PO ₄	161
4.2.4.9. OUR - AUR	162
4.2.5. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα λειτουργίας πιλοτικού συστήματος	166
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	168
Βιβλιογραφία	173

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση συστημάτων MBR.....	17
Εικόνα 2. Κατηγορίες συστημάτων MBR: (α) εξωτερικό MBR, (β) εσωτερικά εμβυθιζόμενο MBR, (γ) εξωτερικά εμβυθιζόμενο MBR (Van der Roest., 2002)	19
Εικόνα 3. Διαγραμματική παρουσίαση γενικής αρχής λειτουργίας μεμβράνης	22
Εικόνα 4. Πιλοτική μονάδα εγκατεστημένη στην βιομηχανία τροφίμων	38
Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας MBR βιομηχανίας τροφίμων	39
Εικόνα 6. Φυγοκεντρικός Φυσητήρας.....	41
Εικόνα 7. Διάγραμμα ροής διεργασίας του πιλοτικού συστήματος στη βιομηχανία τροφίμων.....	41
Εικόνα 8. Μεμβράνες τύπου Hollow Fiber	42
Εικόνα 9. Μεμβράνες τύπου Hollow Fiber	43
Εικόνα 10. Μονάδα μεμβρανών βιομηχανίας τροφίμων	44
Εικόνα 11. Πιλοτική μονάδα εγκατεστημένη στην βιομηχανία βαφής – φινιρίσματος	50
Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας MBR βιομηχανίας βαφής - φινιρίσματος κλωστούφαντουργίας.....	51
Εικόνα 13. Μεμβράνες τύπου flat plate	53
Εικόνα 14. Μονάδα μεμβρανών βιομηχανίας βαφής- φινιρίσματος κλωστούφαντούργιας.....	55
Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας χημικού καθαρισμού	57
Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση in-situ καθαρισμού.....	58
Εικόνα 17. Η μονάδα μεμβρανών πριν και μετά τον χημικό καθαρισμό.....	60
Εικόνα 18. Αγωγιμόμετρο Mettler Toledo MPC227.....	69
Εικόνα 19. Διάταξη μέτρησης αλκαλικότητας.....	71
Εικόνα 20. Ζυγός Kernel	77
Εικόνα 21. Κλίβανος Barnstead Thermolyne	78
Εικόνα 22. Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού	78
Εικόνα 23. Θερμαντικό στοιχείο	88
Εικόνα 24. Δοκιμαστικές φιάλες.....	88
Εικόνα 25. TOC Analyser	93
Εικόνα 26. Φωτόμετρο Spectroquest Nova 60	100
Εικόνα 27: Διάταξη μέτρησης συγκέντρωσης FOG	103
Εικόνα 28. Φούρνος μικροκυμάτων Milestone Start D με ATC CE 400 Temperature Sensor	108
Εικόνα 29. Module Μεμβρανών εντός της δεξαμενής αερισμού.....	111
Εικόνα 30. Δημιουργία αφρών κατά την εκκίνηση της λειτουργίας του φυσητήρα .	112
Εικόνα 31. Ρυθμίσεις λειτουργίας πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας τροφίμων....	113
Εικόνα 32. Οθόνη αφής χειρισμού και διακόπτες λειτουργίας του συστήματος.....	114
Εικόνα 33. Τροφοδοσία αερόβιου διαμερίσματος με υγρά απόβλητα	114
Εικόνα 34. Παροχόμετρο	115
Εικόνα 35. Σόδα σε μορφή pellet.....	116
Εικόνα 36. Φαινόμενα έντονου αφρισμού μετά την προσθήκη καυστικής σόδας ...	117
Εικόνα 37. Δείγματα εισόδου και εξόδου	118
Εικόνα 38. Αερόβιο διαμέρισμα με νερό χωρίς τη λειτουργία φυσητήρα	134

Εικόνα 39. Αερόβιο διαμέρισμα με νερό και με τη λειτουργία φυσητήρα.....	135
Εικόνα 40. Αερόβιο διαμέρισμα με αερισμό και ανοξικό διαμέρισμα χωρίς αερισμό	135
Εικόνα 41. Module μεμβρανών	136
Εικόνα 42. Οθόνη αφής χειρισμού και διακόπτες λειτουργίας του συστήματος	136
Εικόνα 43. Παροχόμετρο	137
Εικόνα 44. Αερόβιο διαμέρισμα πιλοτικού συστήματος σε χαμηλό (άνω εικόνα) και έντονο (κάτω εικόνα) αερισμό	138

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Επαναχρησιμοποίηση αποβλήτων για άρδευση σε διάφορες χώρες .. Error! Bookmark not defined.	
Πίνακας 2. Δυνατοί τύποι επαναχρησιμοποίησης ανάλογα με την πηγή των υγρών..	10
Πίνακας 3. Τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας ((Blonskaja et al., 2006)	12
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά των μονάδων μεμβρανών στα συστήματα MBR (1/2) ...	23
Πίνακας 5. Υλικά κατασκευής μεμβρανών (Humphrey & Keller., 1997).....	25
Πίνακας 6. Δυνατότητα Απομάκρυνσης Ρύπων από διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων (Λοιζίδου, 2009)	36
Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά μεμβρανών πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας τροφίμων	45
Πίνακας 8. Όρια συγκέντρωσης λιπαρών ουσιών βάσει του κατασκευαστή των μεμβρανών	47
Πίνακας 9. Διασπόβλητα καθαρισμού μεμβρανών	48
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά μεμβρανών πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας βαφής και φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων	54
Πίνακας 11. Στοιχεία που αφορούν στη δειγματοληψία και συντήρηση δειγμάτων ανά εξεταζόμενη παράμετρο, (ΑΡΗΑ-ΑΥΥΑ-ΥΕΥ, 1998) (Πηγή:ΕΡΑ, 1982 (Α), ΑΡΗΑ-ΑΥΥΑ-ΥΕΥ, 1998, ΕΛΟΤ).....	63
Πίνακας 12. Πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού ρυπαντικών παραμέτρων (Πηγή:ΕΡΑ, 1982 (Α), ΑΡΗΑ-ΑΥΥΑ-ΥΕΥ, 1998, ΕΛΟΤ)	65
Πίνακας 13. Συγκέντρωση ΒΟD ₅ υγρών αποβλήτων από διαφορετικές βιομηχανίες .	80
Πίνακας 14. Αραιώσεις υγρών αποβλήτων για τον υπολογισμό του ΒΟD ₅	82
Πίνακας 15. Αραιώσεις για την παρασκευή τυφλού δείγματος με μικροοργανισμούς	83
Πίνακας 16. Έτοιμα αντιδραστήρια Merck που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του COD	86
Πίνακας 17. Ανεκτά όρια απόκλισης για κάθε kit.....	87
Πίνακας 18. Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων και οξέων	91
Πίνακας 19. Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων	94
Πίνακας 20. Μέθοδος μέτρησης αμμωνιακού αζώτου.....	95

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Παγκόσμια Κατανομή των Συστημάτων ΜΒΡ Ανάλογα με το είδος των προς επεξεργασία αποβλήτων (Metcalf & Eddy, 2003) (Stephenson et al., 2000)....	15
--	----

Διάγραμμα 2. Εξέλιξη βιομηχανικής χρήσης συστημάτων mbr (Lesjean and Huisjes, 2007)	16
Διάγραμμα 3. Σχηματική απεικόνιση των τριών σταδίων της έμφραξης (Μαλαμής, 2009)	21
Διάγραμμα 4. Αποτελέσματα πειράματος απονιτροποίησης με αστικά απόβλητα....	107
Διάγραμμα 5. HRT συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	119
Διάγραμμα 6. Τιμές διαπερατότητας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	119
Διάγραμμα 7. Διαμεμβρανική πίεση συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	120
Διάγραμμα 8. Ροή διήθησης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	121
Διάγραμμα 9. Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	122
Διάγραμμα 10. Τιμές pH πεδίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	123
Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση COD και δCOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.	125
Διάγραμμα 12. Συγκέντρωση BOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	126
Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	127
Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	128
Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση ολικού άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	130
Διάγραμμα 16. Τιμές HRT συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	139
Διάγραμμα 17. Τιμές διαπερατότητας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	140
Διάγραμμα 18. Τιμές TMP συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	141
Διάγραμμα 19. Τιμές ροής διήθησης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	142
Διάγραμμα 20. Λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	143
Διάγραμμα 21. Τιμές pH και θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας....	144
Διάγραμμα 22. Τιμές αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	145
Διάγραμμα 23. Αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	146
Διάγραμμα 24. Συγκέντρωση COD και δCOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.	147
Διάγραμμα 25. Συγκέντρωση COD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	147
Διάγραμμα 26. Συγκέντρωση BOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	148
Διάγραμμα 27. Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	149
Διάγραμμα 28. Συγκέντρωση ολικού άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	151
Διάγραμμα 29. Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	152
Διάγραμμα 30. Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	152
Διάγραμμα 31. Συγκέντρωση ολικού αζώτου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.	154
Διάγραμμα 32. Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	155
Διάγραμμα 33. Συγκέντρωση νιτρικών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	156
Διάγραμμα 34. Τιμές χρώματος συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	157
Διάγραμμα 35. Τιμές θολότητας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	158
Διάγραμμα 36. Συγκεντρώσεις μετάλλων συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας για τα σημεία εισόδου κα εξόδου	159

Διάγραμμα 37. Συγκεντρώσεις μετάλλων στην αερόβια δεξαμενή συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	159
Διάγραμμα 38. Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας	160
Διάγραμμα 39. Συγκεντρώσεις φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας .	161
Διάγραμμα 40. Πορεία ενδογενούς αναπνοής συναρτήσει του χρόνου.....	162
Διάγραμμα 41. Μεταβολή συγκέντρωσης του NO ₃ -N	163
Διάγραμμα 42. Μεταβολή συγκέντρωσης του NO ₂ -N	163
Διάγραμμα 43. Τιμές ταχύτητας νιτροποίησης και αποξυγόνωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.....	164

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Δυνατοί τύποι επαναχρησιμοποίησης ανάλογα με την πηγή των υγρών..	10
Πίνακας 2. Τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας (Blonskaja et al., 2006)	12
Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά των μονάδων μεμβρανών στα συστήματα MBR (1/2) ...	23
Πίνακας 4. Υλικά κατασκευής μεμβρανών (Humphrey & Keller., 1997).....	25
Πίνακας 5. Δυνατότητα Απομάκρυνσης Ρύπων από διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων (Λοιζίδου, 2009).....	36
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά μεμβρανών πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας τροφίμων	45
Πίνακας 7. Όρια συγκέντρωσης λιπαρών ουσιών βάσει του κατασκευαστή των μεμβρανών	47
Πίνακας 8. Διασπόβλητα καθαρισμού μεμβρανών.....	48
Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά μεμβρανών πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας βαφής και φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων	54
Πίνακας 10. Στοιχεία που αφορούν στη δειγματοληψία και συντήρηση δειγμάτων ανά εξεταζόμενη παράμετρο, (ΑΡΗΑ-ΑWWA-WEF, 1998) (Πηγή:ΕΡΑ, 1982 (Α), ΑΡΗΑ-ΑWWA-WEF, 1998, ΕΛΟΤ).....	63
Πίνακας 11. Πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού ρυπαντικών παραμέτρων (Πηγή:ΕΡΑ, 1982 (Α), ΑΡΗΑ-ΑWWA-WEF, 1998, ΕΛΟΤ)	65
Πίνακας 12. Συγκέντρωση BOD ₅ υγρών αποβλήτων από διαφορετικές βιομηχανίες .	80
Πίνακας 13. Αραιώσεις υγρών αποβλήτων για τον υπολογισμό του BOD ₅	82
Πίνακας 14. Αραιώσεις για την παρασκευή τυφλού δείγματος με μικροοργανισμούς	83
Πίνακας 15. Έτοιμα αντιδραστήρια Merck που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του COD	86
Πίνακας 16. Ανεκτά όρια απόκλισης για κάθε kit.....	87
Πίνακας 17. Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων και οξέων	91
Πίνακας 18. Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων	94
Πίνακας 19. Μέθοδος μέτρησης αμμωνιακού αζώτου.....	95

Περίληψη

Ο αυξανόμενος όγκος των αποβλήτων καθώς και η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδροφόρων οριζόντων ως αποτέλεσμα της ανάπτυξης της βιομηχανικής δραστηριότητας αποτελούν ένα μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα το οποίο χρήζει άμεσης προσοχής και αντιμετώπισης. Ως εκ τούτου γεννήθηκε η ανάγκη για την δημιουργία νέων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, προκειμένου να επιτευχθεί η επεξεργασία και βελτιστοποίηση της ποιότητας τους σε συνδυασμό με την αξιοποίησή τους, προτού καταλήξουν στους υδάτινους πόρους και στο αποχετευτικό δίκτυο των αστικών υγρών αποβλήτων.

Μια από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται τις τελευταίες τρεις δεκαετίες είναι το σύστημα Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών (MBR) για την επεξεργασία των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Πρόκειται για μια νέα σχετικά μέθοδο η οποία συνδυάζει την ανάπτυξη βιομάζας σε αντιδραστήρα μαζί με διήθηση μέσω μεμβρανών, μέσω της οποίας μπορεί να επιτευχθεί ποιότητα τριτογενούς επεξεργασίας με μικρότερο κόστος και αμεσότερα. Τα συστήματα MBR προσφέρουν περισσότερα τεχνολογικά και οικονομικά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τη συμβατική μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αφού εξαλείφουν την ανάγκη για δευτερογενή επεξεργασία, ενώ επιτυγχάνουν ποιότητα εκροής αντίστοιχη της τριτογενούς επεξεργασίας. Η επιτυχία της μεθόδου οδήγησε στην εγκατάσταση πολλών πιλοτικών μονάδων MBR στην Αμερική, την Ευρώπη και την Ασία. Στην Ελλάδα δεν υπάρχουν πολλά καταγεγραμμένα ολοκληρωμένα συστήματα MBR σε βιομηχανίες, αφού τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια ένταξής του στην παραγωγική διαδικασία.

Το αντικείμενο της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας είναι η εξέταση της λειτουργίας δύο πιλοτικών μονάδων MBR οι οποίες εγκαταστάθηκαν σε μία βιομηχανία παραγωγής τροφίμων και μία βιομηχανία βαφής – φινιρίσματος υφασμάτων, αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες βιομηχανίες παράγουν απόβλητα τα οποία χαρακτηρίζονται κυρίως από πολύ υψηλό οργανικό φορτίο, στερεά σωματίδια, λίπη, έλαια και βαρέα μέταλλα. Η πιλοτική μονάδα που εγκαταστάθηκε στην βιομηχανία τροφίμων παρέμεινε σε λειτουργία για 40 μέρες, ενώ το πιλοτικό σύστημα της βιομηχανίας βαφής – φινιρίσματος και κλωστοϋφαντουργίας λειτούργησε για 95 ημέρες. Κατά την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκε λεπτομερής εξέταση της λειτουργίας και απόδοσης των συστημάτων καθώς και καταγραφή προβλημάτων τα οποία προέκυψαν. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν τακτικές δειγματοληψίες και εργαστηριακές αναλύσεις με σκοπό την ταυτοποίηση της σύστασης των δειγμάτων και την αξιολόγηση της λειτουργίας των συστημάτων στο σύνολό τους. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν διάφορες φυσικοχημικές παράμετροι των αποβλήτων όπως το οργανικό φορτίο (COD, BOD), τα αιωρούμενα στερεά, οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων, οι συγκεντρώσεις μετάλλων, τα λίπη και έλαια, αλλά και λειτουργικές παράμετροι όπως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των στερεών, η διαπερατότητα και η διαμεμβρανική πίεση των μεμβρανών.

Οι εργαστηριακές μετρήσεις του pH, της αγωγιμότητας, των αιωρούμενων στερεών και του BOD έγιναν βάσει πρότυπων μεθόδων (Standards Methods). Επίσης, η μέτρηση

του ολικού αζώτου και των μορφών του, του ολικού φωσφόρου, των φωσφορικών και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) πραγματοποιήθηκε μέσω φωτόμετρου ενώ, ο έλεγχος των συγκεντρώσεων των μετάλλων πραγματοποιήθηκε μέσω οργάνου ατομικής απορρόφησης.

Οι εργαστηριακές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν καθώς και οι επιτόπιες μετρήσεις στις μονάδες μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως στην περίπτωση της μονάδας βιομηχανίας βαφής και φινιρίσματος υφασμάτων, η λειτουργία του συστήματος MBR κρίνεται επιτυχής, αφού τα αποτελέσματα των μετρήσεων και επομένως η απομάκρυνση των φυσικοχημικών παραμέτρων ήταν ικανοποιητικά. Εξαιρέση αποτέλεσε η παράμετρος COD που εμφάνισε ελαφρώς αυξημένη τιμή. Όσον αφορά στη βιομηχανία τροφίμων, τα αποτελέσματα δεν ήταν όσο ικανοποιητικά όσο αναμένονταν, γεγονός το οποίο οφείλεται κυρίως στα λειτουργικά προβλήματα τα οποία παρουσιάστηκαν κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας. Τα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου θα μπορούσαν να βελτιωθούν είτε μέσω της καλύτερης προεπεξεργασίας των εισερχόμενων στην μονάδα υγρών αποβλήτων (για την περίπτωση της βιομηχανίας τροφίμων), είτε μέσω της προσθήκης ενός επιπλέοντος σταδίου επεξεργασίας μετά την επεξεργασία μέσω μεμβρανών (για την περίπτωση της βιομηχανίας βαφής και φινιρίσματος υφασμάτων). Επομένως, υπάρχει η προοπτική για βελτιστοποίηση των συστημάτων MBR. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι τα περισσότερα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, πλην εξαιρέσεων, συνηγορούν με τα επιτρεπτά όρια των παραμέτρων όπως αυτά περιγράφονται από την νομοθεσία και αφορούν τα αστικά απόβλητα.

Λέξεις κλειδιά: mbr, βιοαντιδραστήρας μεμβρανών, υγρά βιομηχανικά απόβλητα, βιομηχανία τροφίμων, βιομηχανία βαφής – φινιρίσματος και κλωστούφαντουργίας, φυσικοχημικές παράμετροι, βιομηχανικά απόβλητα

Abstract

The significant quantities of wastewater produced, as well as the contamination of water as a result of the industrial development in USA, Europe and Asia, have become a major environmental issue which is essential to be globally addressed. Hence, the need for industrial wastewater reuse applications led to technology innovation in order to succeed the quality improvement of the aquifers with adequate treatment to remove the harmful compounds before wastewater discharges in aquifers and groundwater.

One of the most effective techniques that have been used in the last three decades for these purposes is the Membrane Bioreactor (MBR) for the treatment of industrial wastewater. By using this method tertiary processing quality is achieved at a lower cost and rapidly. Basically, this is a relatively new method which combines the development of biomass in a bioreactor with membrane process, like microfiltration or ultrafiltration. The MBR systems offer more technological and economic advantages compared to conventional methods of wastewater treatment since they eliminate the need for secondary clarifiers, and produce effluent of a quality which is equivalent or

even superior to tertiary treatment. The success of the method led to the installation of numerous pilot MBR plants in the United States, Europe and Asia. In Greece, there are not so many documented MBR systems in industries, since the last few years an effort is being made to apply membrane bioreactors for the industrial wastewater treatment.

The main object of this thesis is to examine the function and therefore the efficiency of two pilot MBR systems that had been installed in a food industry unit and a textile industry unit. The common feature between these two different types of industries is the fact that they both produce wastewater which is characterized by very high organic load, suspended solids, fats and oils (mainly concerning the food industry) and minerals. The system installed in the food industry had been in operation for 40 days, while the pilot system of the textile industry had been in operation for 95 days.

During this period, a detailed examination of the systems' performance took place, as well as a recording of the operational problems that occurred. At the same time, regular samplings and laboratory analyses were implemented for the identification of wastewater characteristics, and the performance assessment of the systems.

Physicochemical parameters of wastewater samples were examined, such as the pH, conductivity, alkalinity, organic content (COD, BOD) and the concentration of suspended solids, heavy metal, fats and oils. Moreover, various operating parameters such as the hydraulic retention time (HRT), the permeability and trans-membrane pressure (TMP) were identified as well. Laboratory measurements of pH, conductivity, suspended solids and BOD were made based on Standard Methods. Additionally, COD, total nitrogen and its forms, total phosphorus and phosphate were determined using a photometer, while heavy metal concentrations were identified through atomic spectroscopy.

Laboratory and in-situ measurements that took place showed us that the operation of the MBR system in the textile industry may be characterized as successful, since all the physicochemical parameters' results were satisfactory, except COD. On the contrary, results from the operation of the pilot system in the food industry unit were not so satisfactory, mainly due to several operational problems that occurred in combination with the particular characteristics of the specific wastewater stream. The performance of the pilot systems could be improved either through the better pretreatment of influent wastewater streams (in the case of food industry), or through the addition of another treatment step after membrane bioreactor (in the case of textile industry).

Finally, we can conclude that there is the potential of applying MBR systems in Greek industry units with satisfactory results. However, further study ought to be made in order to achieve the high efficiency of these systems and produce effluent which corresponds with European wastewater quality standards.

Διάρθρωση εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελείται από 4 κεφάλαια. Το 1ο κεφάλαιο αποτελεί την εισαγωγή, όπου γίνεται μια σύντομη αναφορά στο αντικείμενο και τους στόχους και το κοινωνικό της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον γίνεται μια καταγραφή της υφιστάμενης κατάστασης που αφορά την ανάγκη για διαχείριση των αποβλήτων, ενώ γίνεται αναφορά στην αξία της Βιώσιμης Ανάπτυξης.

Στο 2ο κεφάλαιο γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των συστημάτων MBR. Γίνεται μια ιστορική αναδρομή της εξέλιξης των συστημάτων αυτών σε Ευρώπη, Αμερική και Ασία, παρουσιάζονται κατηγοριοποιήσεις των συστημάτων MBR και τέλος γίνεται αναφορά στα λειτουργικά χαρακτηριστικά τους, τα πλεονεκτήματα καθώς και τα μειονεκτήματα τους.

Στο 3ο κεφάλαιο γίνεται μια καταγραφή όλων των χαρακτηριστικών των πιλοτικών μονάδων MBR που εγκαταστάθηκαν στις δυο βιομηχανίες καθώς και του εξοπλισμού και των επιμέρους μονάδων του, ενώ παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων και περιγράφονται αναλυτικά οι τρόποι προσδιορισμού των παραμέτρων που αναλύθηκαν.

Στο 4ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα των μετρήσεων όπως αυτές πραγματοποιήθηκαν επιτόπια αλλά και στο εργαστήριο. Γίνεται ένας σχολιασμός που αφορά την αποδοτικότητα του συστήματος με καταγραφή των τιμών των παραμέτρων και την διακύμανση τους κατά την διάρκεια λειτουργίας των μονάδων. Καταγράφονται, ακόμη, τυχόν προβλήματα που σχετίζονται με το φαινόμενο της έμφραξης και την λειτουργία γενικότερα του ηλεκτρολογικού εξοπλισμού.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η μετάβαση των κοινωνιών και της οικονομίας στη Δυτική Ευρώπη από την αγροτική στην βιομηχανική ανάπτυξη, που σημειώθηκε στο δεύτερο μισό του 18ου αιώνα και ενισχύθηκε στο 19ο (wikipedia, 2015) είχε ως συνέπεια την έντονη ανθρωπογενή παρέμβαση στο περιβάλλον και την αλόγιστη εκμετάλλευση των φυσικών πόρων του, αφού αυτό μέχρι τότε αντιμετωπιζόταν ως μια ανεξάντλητη πηγή πόρων. Σε αυτό το φαινόμενο συνέβαλε σημαντικά το γεγονός ότι οι συνέπειες αυτής της πρακτικής δεν ήταν γνωστές, συγκεκριμένες και διαδεδομένες, μιας και δεν υπήρχε σχετική γνώση και εκτενής ενημέρωση. Στο πέρασμα των δεκαετιών η ραγδαία επιτάχυνση των ρυθμών της οικονομικής μεγέθυνσης και ανάπτυξης, ιδίως στον βιομηχανικό και τον μεταβιομηχανικό τομέα της παραγωγής διόγκωσε περαιτέρω το πρόβλημα. Προκλήθηκε, έτσι, μια δύσκολα αντιμετωπίσιμη οικολογική κρίση της οποίας τα δυσάρεστα αποτελέσματα φαίνεται πλέον να είναι διαχρονικά. Τα πρώτα απτά αποτελέσματα ήταν η ερημοποίηση της υπαίθρου, η εκτεταμένη ρύπανση, η υπερθέρμανση του πλανήτη, η εξάντληση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πρώτων υλών, καθώς και η σημαντική διόγκωση των απορριμμάτων. Μεγάλο πρόβλημα αποτέλεσε και ο εμπλουτισμός των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων με ανεπεξέργαστα ή μη επαρκώς επεξεργασμένα υγρά απόβλητα καθώς και με άλλες τοξικές ουσίες τα οποία επέφεραν μεταξύ άλλων ευτροφισμό και τροποποίηση του pH, δυσχεραίνοντας έτσι την επιβίωση των ευαίσθητων ειδών (Λοιζίδου, 2006). Άλλωστε, μέχρι πριν αρκετά χρόνια η απόρριψη των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε υδάτινα συστήματα δεν δημιουργούσε προβλήματα, διότι το κινούμενο νερό έχει μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού, το οποίο, ωστόσο, αφορά συγκεκριμένο ρυθμό απόρριψης αποβλήτων. Σήμερα, παρατηρείται πως το σημείο κορεσμού έχει ξεπεραστεί ήδη.

Τα γεγονότα αυτά, οδήγησαν στην μεταβολή του τρόπου με τον οποίον αντιμετωπιζόνταν πλέον τα απόβλητα και ιδιαίτερα τα υγρά απόβλητα. Σύμφωνα με την Λοιζίδου (2015) όπως επεσήμανε στο Διεθνές Συνέδριο της Περιφέρειας Αττικής και του ΕΔΣΝΑ για τη «Βιώσιμη, οικολογική, οικονομική διαχείριση των απορριμμάτων στην Αττική», στην Ευρωπαϊκή Ένωση κάθε χρόνο καταναλώνονται περίπου 7,3 δισ. τόνοι φυσικών πόρων, ενώ παράγεται περίπου 2,7 δισ. τόνους αποβλήτων, εκ των οποίων μόλις το 40% επαναχρησιμοποιείται ή ανακυκλώνεται, με το υπόλοιπο να καταλήγει για ταφή ή καύση. Επισημάνθηκε, επίσης, η ανάγκη να καταστούν τα απόβλητα πόρος ο οποίος θα είναι ικανός ως πρώτη ύλη να ανατροφοδοτεί την οικονομία, δίνοντας πολύ μεγαλύτερη προτεραιότητα στην επαναχρησιμοποίηση και στην ανακύκλωση (Λοιζίδου, 2015). Σήμερα, κι ενώ τα υγρά απόβλητα θεωρούνταν μέχρι πρότινος μια άκρως περιβαλλοντική απειλή, οι αυξημένες ανάγκες και η εξάντληση των υδατικών πόρων τα μετέτρεψαν σε καταλύτη για την αντιμετώπιση του προβλήματος, αφού υπάρχει πλέον η δυνατότητα, με την βοήθεια τεχνολογικών καινοτομιών, για κατάλληλη επεξεργασία προκειμένου να αποτελέσουν μια σημαντική εναλλακτική πηγή, ικανή να προσφέρει σταθερές ποσότητες νερού κατάλληλου για άρδευση ή δευτερεύουσες χρήσεις (Lier et al. 1999).

Τα νέα δεδομένα γέννησαν, έτσι, ένα συγκεκριμένο μοντέλο ανάπτυξης καθώς και ένα συγκεκριμένο θεσμικό πλαίσιο των οποίων σκοπός ήταν ο περιορισμός του όγκου των αποβλήτων, η στοχευμένη και ολοκληρωμένη επεξεργασία τους, η μεγαλύτερη δυνατή επαναχρησιμοποίηση και αξιοποίηση αυτών καθώς και των παραπροϊόντων τους

προκειμένου να επιτευχθεί η οικολογική, αφενός, και η οικονομική αφετέρου ζημιά. Το μοντέλο αυτό είναι ευρέως γνωστό με το όνομα «Βιώσιμη Ανάπτυξη».

1.1.Βιώσιμη Ανάπτυξη

Στα πλαίσια της Βιώσιμης Ανάπτυξης, η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία - πλαίσιο EC 2000/60 υιοθέτησε μια περισσότερο αυστηρή περιβαλλοντική πολιτική, η οποία συνεχίζει την πολιτική προστασίας των υδατικών πόρων (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2000). Πιο συγκεκριμένα, Η ιδέα της «Βιώσιμης Ανάπτυξης» (Sustainable Development), όπως προσδιορίστηκε το 1987 από την αρμόδια Διεθνή Επιτροπή, αναπτύχθηκε με σκοπό να διορθώσει την αρνητική επίδραση του ανθρώπινου παρεμβατισμού, αποκαθιστώντας μια θετική σχέση μεταξύ ανάπτυξης και περιβάλλοντος μέσω του περιορισμού των ανεπιθύμητων παρενεργειών της ανεξέλεγκτης και ασύδοτης εκμετάλλευσης η οποία γινόταν στο όνομα της «Ανάπτυξης». Το μοντέλο της Βιώσιμης Ανάπτυξης «παρεμβαίνει» στο περιβάλλον με τέτοιο τρόπο ώστε να καθίσταται δυνατή η διατήρηση των πόρων και στο μέλλον, αλλά και η επαναχρησιμοποίηση τους χωρίς όμως να υποθηκεύονται οι συνθήκες του μέλλοντος.

«Βιώσιμη Ανάπτυξη σημαίνει ότι οι παρούσες γενιές θα πρέπει να μπορούν να καλύπτουν τις ανάγκες τους χωρίς να θέτουν σε κίνδυνο και αμφισβήτηση τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να καλύπτουν τις δικές τους ανάγκες» (Report, 1987).

Με βάση τις προσαγές της Βιώσιμης Ανάπτυξης είναι επιτακτική η ανάγκη ολοκληρωμένης επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων πριν την τελική τους διάθεση, ώστε να αντιμετωπιστούν οι δυσμενείς επιπτώσεις στους αποδέκτες και να διαφυλαχθεί η οικολογική ισορροπία, το περιβάλλον καθώς και η Παγκόσμια Υγεία. Η διαχείριση των αστικών αποβλήτων καθορίζεται από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών αποβλήτων», όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 98/15/ΕΕ. Στην Ελλάδα η εν λόγω οδηγία έχει ενσωματωθεί στο εθνικό δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 με τίτλο "Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Αποβλήτων" (ΥΠΕΚΑ, 1998). Προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι της Βιώσιμης Ανάπτυξης και να γίνει ολοκληρωμένη διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δημιουργήθηκε μια στοχευμένη περιβαλλοντική πολιτική σε τοπικό, περιφερειακό και εθνικό επίπεδο η οποία ονομάζεται «Βιομηχανική Συμβίωση» (Industrial Symbiosis) και αφορά στο επίπεδο συνεργασίας μεταξύ βιομηχανιών.

1.1.1. Βιομηχανική Συμβίωση (Industrial Symbiosis)

Η Βιομηχανική Συμβίωση (IS) αποτελεί μια καινοτόμο περιβαλλοντική πρακτική, κατά την οποία καθίσταται απαραίτητη η δημιουργία ενός δικτύου συνεργασίας μεταξύ των

βιομηχανιών με σκοπό την επίτευξη βέλτιστης αξιοποίησης των υλικών τους, της ενέργειας καθώς και του νερού.

«Ως Βιομηχανική Συμβίωση ορίζεται η ανταλλαγή υπηρεσιών, πόρων και ενδιάμεσων προϊόντων δημιουργώντας μια αλυσίδα νέων συνεργασιών μεταξύ των βιομηχανιών, προκειμένου να δημιουργηθούν νέες αξίες, να μειωθεί το κόστος της παραγωγής με ταυτόχρονη βελτίωση του περιβάλλοντος αξιοποιώντας τα Βιομηχανικά Απόβλητα».

Ουσιαστικά, η Βιομηχανική Συμβίωση βασίζεται στις αρχές της βιομηχανικής οικολογίας και αποτελεί μέσο εφαρμογής της κυκλικής οικονομίας. Επομένως, η δράση της Βιομηχανικής Συμβίωσης αφορά κυρίως την επαναχρησιμοποίηση των πόρων. Πιο συγκεκριμένα, τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα αντί να εναποτεθούν, προορίζονται για να αξιοποιηθούν ως πρώτη ύλη σε κάποια άλλη βιομηχανία. Αφορά, επίσης, παραπροϊόντα παραγωγής ή ανακυκλώσιμα υλικά τα οποία όμως μπορούν να αξιοποιηθούν σε άλλους τομείς ή σε άλλες παραγωγικές μονάδες.

Συνοπτικά, η Βιομηχανική Συμβίωση στηρίζεται στα εξής:

- ❖ Την κοινή παροχή υπηρεσιών που αφορά από ένα κοινό χώρο συνεδριάσεων μέχρι κοινή πολιτική σε ζητήματα πυρόσβεσης, μεταφορέων, αποθηκεύσεων, δρομολογίων, προμηθειών κτλ.
- ❖ Την κοινή χρήση υποδομών που αφορά στη διαχείριση ενέργειας, υδάτινων πόρων, υγρών αποβλήτων, την αντιμετώπιση της επιβάρυνσης τους περιβάλλοντος και όπου αλλού οι υποδομές μπορούν να συνδράμουν ευεργετικά για περισσότερες από μία βιομηχανίες.

Οφέλη της βιομηχανικής συμβίωσης

Η Βιομηχανική Συμβίωση έχει περιβαλλοντικά, κοινωνικά καθώς και οικονομικά οφέλη τα οποία είναι:

- ✚ Μείωση των εκπομπών CO₂
- ✚ Εκτροπή βιομηχανικών αποβλήτων από τις χωματερές
- ✚ Εξοικονόμηση πρώτων υλών
- ✚ Μείωση του κόστους πρώτων υλών με τη χρήση ανακυκλωμένων υλικών
- ✚ Εξασφάλιση εσόδων από νέες βιομηχανικές πωλήσεις
- ✚ Προώθηση της οικονομίας
- ✚ Ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την αξιοποίηση των αποβλήτων
- ✚ Ιδιωτικές επενδύσεις
- ✚ Διασφάλιση και δημιουργία θέσεων εργασίας

Οι σύγχρονες κοινωνίες και οικονομίες συνεχώς ζητούν πρώτες ύλες προς χρήση στην βιομηχανία. Οι βιομηχανίες οι οποίες συμπλέουν με την τακτική της Βιομηχανικής

Συμβίωσης, μπορούν να συνεισφέρουν στην Βιώσιμη Ανάπτυξη υπό την προϋπόθεση ότι θα λειτουργήσουν με ασφάλεια και περιβαλλοντική συνείδηση.

1.2.Υγρά Απόβλητα

Ο χαρακτηρισμός μιας ουσίας ως «απόβλητο» εξαρτάται από τις ιδιότητες της, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της δηλαδή, εξαρτάται με τις ισχύουσες οικονομικές και περιβαλλοντικές συνθήκες, το κόστος της απόρριψης, καθώς και την νομοθεσία. Σύμφωνα με την Οδηγία 2008/98/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα απόβλητα και με βάση το άρθρο 3 ως «*απόβλητο (waste) ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει*» (ΕΠΠΕΡΑΑ, 2007-2013).

Ως υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται όλες οι ποσότητες νερού που αφού αξιοποιηθούν σε διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, απομακρύνονται από το χώρο παραγωγής τους. Προέρχονται από κατοικίες, από βιοτεχνικές και εμπορικές δραστηριότητες και βιομηχανικές μονάδες, τα οποία συλλέγονται στο σύστημα αποχέτευσης της κάθε πόλης και οδηγούνται στο χώρο επεξεργασίας τους. Διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

❖ Αστικά-Οικιακά υγρά απόβλητα

Προέρχονται από ανθρώπινες καθημερινές δραστηριότητες. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται ακόμα τα απόβλητα των εστιατορίων, ξενοδοχείων, δημοσίων υπηρεσιών, γραφείων κλπ. Στα κυριότερα συστατικά τους περιλαμβάνονται οργανικές κυρίως ουσίες σε διάλυση ή αιωρούμενα σωματίδια, λίπη, έλαια, ανόργανες ουσίες και σε ελάχιστες ποσότητες διαλυμένα αέρια όπως αμμωνία (NH₃) και υδρόθειο (H₂S) (Νταράκας, 2006).

❖ Γεωργικά υγρά απόβλητα

Προέρχονται από υπολείμματα λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων τα οποία χρησιμοποιούνται στις γεωργικές δραστηριότητες. Οι ουσίες αυτές είναι διαλυμένες στο νερό ή απορροφημένες στα σωματίδια του εδάφους κι έτσι μεταφέρονται μέσα από ρέματα σε ποτάμια και θάλασσα, ενώ φτάνουν και σε βαθύτερα υδροφόρα στρώματα καθώς απορροφούνται από το έδαφος.

❖ Βιομηχανικά υγρά απόβλητα

Υγρά βιομηχανικά Απόβλητα (ΥΒΑ) ονομάζονται τα απόβλητα που προέχονται από τις παραγωγικές διαδικασίες μιας εμπορικής ή βιομηχανικής δραστηριότητας όπως π.χ. από βιομηχανίες μετάλλου, ενέργειας, γαλακτοβιομηχανιών, χημικών προϊόντων, βαφείων κ.λ.π. τα οποία περιέχουν υπολείμματα υλών οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία και η ποιότητά τους εξαρτάται από αυτήν, και τα οποία δεν είναι οικιακά απόβλητα ή όμβρια ύδατα (Οδηγία Ε.Ε. 91/271). Η ρυπαντική κατάταξη μιας βιομηχανίας βασίζεται στη κατανάλωση και τη ποιοτική και ποσοτική ρύπανση του νερού, εκπεφρασμένη σε BOD, καθώς και το είδος, η ποσότητα και ο βαθμός τοξικότητας τυχόν υπάρχοντων τοξικών ρύπων

στα απόβλητα. Τα απόβλητα που παράγονται από το ανθρώπινο δυναμικό της βιομηχανικής μονάδας κατατάσσονται στα αστικά απόβλητα (Νταράκας, 2006).

1.3. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων

Σκοπός της ολοκληρωμένης επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι ο διαχωρισμός των αποβλήτων από τα διάφορα ρυπαντικά συστατικά που περιέχουν, ώστε να εξαιρεθούν ή να ελαττωθούν τα δυσμενή για το περιβάλλον χαρακτηριστικά τους. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μείωση του BOD, των αιωρούμενων στερεών και των μικροοργανισμών. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι υπεύθυνοι για τη μετάδοση ασθενειών στον άνθρωπο και σε άλλους οργανισμούς, ενώ το άζωτο και ο φώσφορος προκαλούν σοβαρά προβλήματα καθώς είναι υπεύθυνα για τις δυσάρεστες καταστάσεις ρύπανσης σε υδάτινους φορείς (Στάμου, 1995).

Η **επεξεργασία** περιλαμβάνει ένα συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Η ολοκληρωμένη διαχείριση των υγρών αποβλήτων προϋποθέτει βασικές γνώσεις για την προέλευση και τη σύσταση του αποβλήτου, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, την ποσότητα τους, ενώ σημαντικός είναι και ο τρόπος παραγωγής ρύπων κατά την λειτουργία της μονάδας την ποιότητα προκειμένου να επιλεγεί ο κατάλληλος βαθμός επεξεργασίας. Η διαχείριση περιλαμβάνει ακόμα τη κατάλληλη επιλογή του τελικού αποδέκτη με περιβαλλοντικά, υγειονομικά και οικονομικά κριτήρια. Η **διάθεση** των επεξεργασμένων αποβλήτων γίνεται είτε στο έδαφος (υπόγεια διάθεση ή επιφανειακή διάθεση), είτε σε επιφανειακά ύδατα (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα) είτε σε δίκτυο αποχέτευσης (εάν υπάρχει στην περιοχή π.χ. δίκτυο αποχέτευσης, ΕΥΔΑΠ).

Υπόγεια Διάθεση: Στην υπόγεια διάθεση περιλαμβάνονται συστήματα όπως βόθροι, απορροφητική τάφρος, λεκάνη απορροφήσεως και υπεδάφιο πεδίο διάθεσης. Η επιλογή εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως μέσος χρόνος διήθησης και τα γεωλογικά χαρακτηριστικά, την ύπαρξη καθώς και την κατάσταση του υδροφόρου ορίζοντα, από το οικιστικό χαρακτήρα της περιοχής (π.χ. οικολογικά προστατευόμενη ή κοντά σε περιοχή NATURA 2000) και τους ισχύοντες περιβαλλοντικούς περιορισμούς.

Επιφανειακή Διάθεση: Η επιφανειακή διάθεση στο έδαφος εφαρμόζεται με τους συμβατικούς τρόπους άρδευσης (επιφανειακή απορροή, απλή άρδευση, ταχύρρυθμη άρδευση και απορρόφηση-διείσδυση). Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από την υδροπερατότητα του εδάφους, τις κλιματολογικές συνθήκες και την ύπαρξη του υδροφόρου ορίζοντα. Για την επιφανειακή διάθεση χρησιμοποιούνται τρεις τεχνικές: η τεχνητή βροχή ή καταιονισμός (sprinkler irrigation), η επιφανειακή άρδευση με αυλάκια ή αναχώματα (ridge and furrow) και η άρδευση με σταγόνες, στάγδην (drip irrigation).

Διάθεση σε Επιφανειακά Ύδατα: Η διάθεση των υγρών αποβλήτων σε επιφανειακά ύδατα αφορά την διάθεση σε ποτάμια, λίμνες και την θάλασσα. Ο τρόπος διάθεσης εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αποβλήτων και τις ισχύουσες νομοθετικές ρυθμίσεις της περιοχής εφαρμογής. Η διάθεση

πραγματοποιείται με υποβρύχιο αγωγό που καταλήγει σε σύστημα διάχυσης με πολλές σχισμές. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται αρχικά σημαντική αραίωση των επεξεργασμένων αποβλήτων κατά την ανοδική πορεία τους στην επιφάνεια του υδάτινου αποδέκτη. Για τον σχεδιασμό του υποβρύχιου αγωγού λαμβάνεται υπόψη η τοπογραφία του πυθμένα, η ταχύτητα και η διεύθυνση των ρευμάτων, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αποβλήτων, η αραίωση, η διάχυση και η οριζόντια διασπορά, ο ρυθμός αποσύνθεσης και η ελάττωση της συγκέντρωσης των παραμέτρων ρύπανσης.

Για την διάθεση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων σε δίκτυα αποχέτευσης, έδαφος και υδάτινους αποδέκτες, καθορίζονται με σχετικές διοικητικές αποφάσεις τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης των διαφόρων ρυπαντικών ουσιών ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση του αποδέκτη, τις οδηγίες της ΕΟΚ και την γενικότερη πολιτική που εφαρμόζεται περιφερειακά και τοπικά για την προστασία του περιβάλλοντος και την οικονομική ανάπτυξη. Για την διάθεση των υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα ισχύουν οι κάτωθι νομοθετικές ρυθμίσεις:

- Υγειονομική Διάταξη Ε1β 221/65 (ΦΕΚ 138Β, 14/02/1965): "Περί διαθέσεως αποβλήτων και βιομηχανικών αποβλήτων" όπως τροποποιήθηκε από τις Υ.Α. Γ1/17831/71 (ΦΕΚ 986/Β) και Υ.Α. Γ4/1305/74 (ΦΕΚ 801/Β). (Περιέχει στις διατάξεις ορισμούς για τα απόβλητα και την διάθεση και τα επιτρεπόμενα όρια για τα τοξικά απόβλητα και άλλους ρύπους, μικροοργανισμούς, pH κ.α.).
- Ν. 743/77 (ΦΕΚ 319/Α): "Περί προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος και ρυθμίσεις συναφών θεμάτων" (Γενικές διατάξεις για την προστασία της θάλασσας από απορρίψεις απορριμμάτων, την διάθεση αποβλήτων και την αντιμετώπιση ατυχημάτων).
- Ν. 1650 (ΦΕΚ 160Α, 16/10/1986): "Για την προστασία του περιβάλλοντος (Α' 160)". (Νόμος πλαίσιο με γενικές πληροφορίες, διέπει όλη την περιβαλλοντική νομοθεσία).
- ΠΥΣ 144/87(ΦΕΚ 197/Α, 2/11/1987): "Προστασία υδάτινου περιβάλλοντος από την ρύπανση που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται σε αυτό και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ποιότητας του νερού σε κάδμιο, υδράργυρο και εξαχλωροκυκλοεξάνιο (HCH)" (Εφαρμόζεται κατά την διάθεση υγρών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά και εσωτερικά παράκτια ύδατα και αφορά συγκεκριμένες περιοχές).
- ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126/Β): "Μέτρα και περιορισμοί για τη προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικινδύνων ουσιών στα υγρά απόβλητα" (Αφορά κυρίως χημικές βιομηχανίες που διαθέτουν υγρά απόβλητα τα οποία περιέχουν επικίνδυνους ρύπους).
- ΚΥΑ 26857/553/88 (ΦΕΚ 196/Β): "Μέτρα και περιορισμοί για τη προστασία των υπόγειων νερών από απόρριψη επικινδύνων ουσιών" (Αφορά όλες τις απορρίψεις επικινδύνων ουσιών και των ενώσεων τους. Εξαιρούνται οι εγκαταστάσεις των οποίων έχει εγκριθεί η μελέτη περιβαλλοντικών όρων).
- ΠΥΣ 73/90 (ΦΕΚ 90/Α): "Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικινδύνων ουσιών, που υπάγονται στον κατάλογο Ι του παραρτήματος Α του άρθρου 6 της υπ' αριθ.

- 144/2.11.1987 Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου" (Συμπληρωματικές διατάξεις για την ΠΥΣ 144/87 με όρια για επικίνδυνους ρύπους).
- ΚΥΑ 55648/2210/91(ΦΕΚ 323B): "Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών και επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα" (Στο παράρτημα του νομοθετήματος περιέχονται τα επιτρεπόμενα όρια για την παραγωγή και διάθεση συγκεκριμένων επικίνδυνων ρύπων καθώς και ορισμοί).
 - ΟΔΗΓΙΑ 91/689/ΕΟΚ (L 377/20, 31/12/1991, COUNCIL DIRECTIVE of 12 December 1991) "Περί επικίνδυνων αποβλήτων".
 - ΠΥΣ 255/94 (ΦΕΚ 123/A): "Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ' αριθ. 55648/2210/1991 ΚΥΑ «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα»" (Περιέχονται οι οριακές τιμές των επικίνδυνων ουσιών διχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθυλαίνιο, υπερχλωροαιθυλένιο και τριχλωροβενζόλιο καθώς και οι τρόποι μέτρησης).
 - ΥΑ 90461/2193/94 (ΦΕΚ 843/B): "Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ' αριθ. 55648/2210/1991 ΚΥΑ «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών και επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα»". (Συμπληρωματικές διατάξεις και όρια για επικίνδυνους ρύπους).
 - ΚΥΑ 5673/400/97 (ΦΕΚ 192B): "Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων". (Ειδικές διατάξεις για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων. Επίσης αφορά ορισμένα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν κυρίως οργανικό φορτίο και τα οποία μπορούν να διοχετευτούν σε αποχετευτικά δίκτυα και σταθμούς επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, αφού προηγουμένως έχουν υποβληθεί σε προκαταρκτική επεξεργασία).
 - ΚΥΑ 19396/1546 (ΦΕΚ 604 Β-18/07/1997):"Μέτρα και Όροι για την διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων" (Νόμος που ρυθμίζει ολόκληρο το πλαίσιο της διαχείρισης των επικίνδυνων αποβλήτων).
 - ΟΔΗΓΙΑ 97/11/EC (L 073, 14/03/1997): Οδηγία 97/11/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Μαρτίου 1997 "Περί τροποποίησης της οδηγίας 85/337/ΕΟΚ για την εκτίμηση των επιπτώσεων ορισμένων δημοσίων και ιδιωτικών έργων στο περιβάλλον".
 - ΠΔ 55 (ΦΕΚ 58Α/20-3-98): "Προστασία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος" (Εφαρμόζεται κατά την ρύπανση των ακτών από παραγωγικές δραστηριότητες).
 - ΠΥΣ 2/1-2-2001(ΦΕΚ 15/2001):"Καθορισμός κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976" (Εναρμόνιση της Ελληνικής με την Κοινοτική Νομοθεσία για ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που αναγράφονται στο παράρτημα της ΠΥΣ. Αφορά τις εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν υδάτινο αποδέκτη για την διάθεση των υγρών αποβλήτων τους).
 - ΚΥΑ Οικ. 4859/726 (ΦΕΚ 253/09-03-2001):"Μέτρα και περιορισμοί του υδάτινου περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών

τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976" (Εναρμόνιση της Ελληνικής με την Κοινοτική Νομοθεσία για ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που αναγράφονται στο παράρτημα της ΚΥΑ. Αφορά τις εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν υδάτινο αποδέκτη για την διάθεση των υγρών αποβλήτων τους).

- Ν. 3010 (ΦΕΚ 91Α, 24/04/2002): "Εναρμόνιση του Ν. 1650/1986 με τις Οδηγίες 97/11 Ε.Ε. και 96/61 Ε.Ε., διαδικασία οριοθέτησης και ρυθμίσεις θεμάτων για τα υδατορέματα και άλλες διατάξεις".

Στα πλαίσια της ολοκληρωμένης διαχείρισης των υγρών αποβλήτων εντάσσεται και η **επαναχρησιμοποίηση** τους σε διάφορους παραγωγικούς τομείς. Η τακτική της επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων αποβλήτων εφαρμόστηκε αρχικά για να καλύψει τις αρδευτικές ανάγκες γεωργικών εκτάσεων που βρίσκονταν κοντά στις μεγάλες πόλεις και πρόσφατα για πρόσθετες πηγές νερού σε περιοχές που υπάρχει έλλειψη νερού. Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων γίνεται ακόμα για τον εμπλουτισμό υδροφόρων οριζόντων και άλλες δευτερεύουσες χρήσεις όπως η χρήση τους ως βιομηχανικού νερού. Σήμερα, τα περισσότερα προγράμματα επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων αποβλήτων στοχεύουν στην εξυπηρέτηση και των δύο αναγκών που προαναφέρθηκαν, ενώ παρατηρείται πως η άμεση επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων αποβλήτων για αρδευτικές χρήσεις παρουσιάζει αυξητική τάση. Παρατηρείται, ακόμα, σε πολλές περιοχές με περιοδική ή μόνιμη ξηρασία να χρησιμοποιείται μέχρι και το 80% των επεξεργασμένων αποβλήτων για αρδευτικούς σκοπούς.

Με την Κ.Υ.Α. 145116/2011 θεσπίζονται τέσσερις βασικές δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων που αφορούν τις εξής δραστηριότητες:

- ✚ άρδευση,
- ✚ βιομηχανική χρήση,
- ✚ τροφοδότηση/ εμπλουτισμός υπόγειων υδροφορέων
- ✚ αστική και περιιαστική επαναχρησιμοποίηση

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση τέθηκαν όρια τιμών των φυσικοχημικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων καθώς και ο αντίστοιχος βαθμός της κατ' ελάχιστον απαιτούμενης επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και η ελάχιστη συχνότητα δειγματοληψιών. Ο σκοπός της παρούσας Κοινής Υπουργικής Απόφασης είναι:

- ✚ η προώθηση της αξιοποίησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και η μέσω αυτής εξοικονόμηση υδατικών πόρων, η οποία θα συμβάλει σημαντικά στην αντιμετώπιση των επιπτώσεων από: την προϊούσα λειψυδρία και ξηρασία στην περιοχή της Μεσογείου, καθώς και την αναμενόμενη επιδείνωση του προβλήματος λόγω της κλιματικής αλλαγής, την έντονη ταπείνωση ή/και

υφαλμύριση των υπόγειων υδροφορέων ορισμένων περιοχών της χώρας από την υπεράντληση, την προϊούσα λειψυδρία και την είσοδο του θαλάσσιου μετώπου σε παραλιακές περιοχές,

- ✚ η βελτίωση του υδατικού ισοζυγίου μέσω της τροφοδότησης των υπογείων υδροφορέων.

Η επαναφορά του υγρού αποβλήτου στη φύση χωρίς τα αποδεκτά ποιοτικά χαρακτηριστικά έτσι όπως καθορίζονται από τα πρότυπα ποιότητας, μπορεί να έχει καταστροφικά αποτελέσματα για το περιβάλλον και την δημόσια Υγεία, αφού είναι σε θέση να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον, έχουν τοξικές ιδιότητες και η βιοαποικοδόμησή τους είναι βραδεία και συντελείται από εξειδικευμένες ομάδες μικροοργανισμών. Συνεπώς η ανάγκη για προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν τη διάθεσή τους είναι προφανής και οι λόγοι που την επιβάλλουν είναι οι εξής:

- ✚ Η ανάγκη για προστασία της δημόσιας υγείας, της ποιότητας ζωής και των φυσικών οικοσυστημάτων
- ✚ Η αυξημένη τοξικότητα των αποβλήτων λόγω της ανεξέλεγκτης διάθεσης νέων συνθετικών τοξικών ουσιών που προκύπτουν από την παραγωγική διαδικασία
- ✚ Η συνεχής αύξηση των πηγών ρύπανσης και η προοδευτική εξάντληση της φυσικής αφομοιωτικής ικανότητας (αυτοκαθαρισμός) του περιβάλλοντος. Αυτό έχει σαν συνέπεια να διαγράφεται σοβαρότατος κίνδυνος αναντίστροφης διαταραχής των φυσικών ισορροπιών
- ✚ Η αλλοίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των φυσικών υδάτινων αποδεκτών (ποτάμια, λίμνες, θάλασσες), λόγω της απευθείας διάθεσης των υγρών αποβλήτων, με αποτέλεσμα να γίνεται προβληματική η συνεχιζόμενη και μελλοντική χρήση τους
- ✚ Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων νερού και η ανεπάρκεια του διαθέσιμου νερού για όλες τις επιθυμητές χρήσεις (μόνο το 0.0014% της συνολικής ποσότητας του νερού είναι άμεσα διαθέσιμο για χρήση)
- ✚ Η απαίτηση για ορισμένη διακύμανση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού για διάφορες χρήσεις (ύδρευση, άρδευση, αναψυχή, διαβίωση υδρόβιων οργανισμών), η οποία καθορίζεται από τα πρότυπα ποιότητας (quality standards)

(Μαρκαντωνάτος, 1990)

1.4.Χαρακτηριστικά υγρών βιομηχανικών αποβλήτων

Η ρυπαντική κατάταξη μιας βιομηχανίας βασίζεται στη κατανάλωση και τη ποιοτική και ποσοτική ρύπανση του νερού, εκπνερασμένη σε BOD, καθώς και το είδος, η ποσότητα και ο βαθμός τοξικότητας τυχόν υπαρχόντων τοξικών ρύπων στα απόνερα.

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν περισσότερα είδη ρυπαντών σε σχέση με τα υγρά αστικά απόβλητα και πρέπει να προσδιορίζονται για κάθε βιομηχανική

δραστηριότητα χωριστά (Γεωργιόπουλος, 2007). Ανάλογα με τις παραγωγικές δραστηριότητες της βιομηχανίας τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα φέρουν ρυπαντικό φορτίο που ανήκει σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες (Degremont, 1991):

- Αδιάλυτα στερεά, όπως οι ρητίνες, οι υδρογονάνθρακες, τα αιωρούμενα στερεά, τα οξείδια, υδροξείδια, η κολλοειδή άμμος κ.α. που διαχωρίζονται με φυσικές διεργασίες και με ή χωρίς κροκίδωση
- Οργανικές ενώσεις, όπως τα χρώματα, τα απορρυπαντικά και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
- Ιόντα μετάλλων και ανιόντα όπως τα Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Hg, Pb, Cr, Cd, Ti, Be, PO_4^{-3} , SO_4^{-2} και SO_3^{-2}
- Ενώσεις που απομακρύνονται με εμφύσηση, όπως H_2S , NH_3 , SO_2 , φαινόλες, ελαφρείς ή αρωματικοί και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και ενώσεις οι οποίες απαιτούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, όπως ιόντα CN^- , Cr^{+6} , S^{-2} , Cl_2 , NO_2
- Ανόργανα οξέα και βάσεις όπως υδροχλωρικό, νιτρικό, θεικό, υδροφθορικό και ένας αριθμός βάσεων όπως το καυστικό νάτριο
- Ενώσεις οι οποίες απομακρύνονται με ιονταλλαγή ή αντίστροφη όσμωση, όπως τα ραδιενεργά στοιχεία, I^* , Mo^* , Cs^* , τα άλατα ισχυρών βάσεων και οξέων, οι ιονισμένες οργανικές ενώσεις (ιονταλλαγή) ή οι μη ιονισμένες οργανικές ενώσεις (αντίστροφη όσμωση)
- Βιοαποδομήσιμες ουσίες. Οι ενώσεις αυτές καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα οργανικών ενώσεων όπως τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες, οι φαινόλες κλπ.

Πίνακας 1. Δυνατοί τύποι επαναχρησιμοποίησης ανάλογα με την πηγή των υγρών

Πηγή/ Τύπος υγρών αποβλήτων	Τύποι επαναχρησιμοποίησης
Οικιακά ή αστικά απόβλητα ή βιομηχανικά απόβλητα που εμπίπτουν στο πεδίο εφαρμογής της ΚΥΑ 5673/400/1997, ασχέτως μεγέθους εγκατάστασης	<ol style="list-style-type: none"> 1. Άρδευση 2. Τροφοδότηση υπόγειων υδροφορέων 3. Αστική και περιαστική χρήση 4. Βιομηχανική χρήση
Υγρά βιομηχανικά απόβλητα που προέρχονται από άλλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, ασχέτως μεγέθους, που είναι μη επικίνδυνα, ή έχουν καταστεί μη επικίνδυνα μετά από προβλεπόμενη επεξεργασία	<ol style="list-style-type: none"> 1. Βιομηχανική χρήση 2. Περιορισμένη άρδευση μέσω υπεδάφιου συστήματος άρδευσης 3. Τροφοδότηση υπόγειων υδροφορέων που δεν εμπίπτουν στις διατάξεις του άρθρου 7 του Π.Δ. 51/2007 και μόνο μέσω διήθησης.

Μολονότι οι βιομηχανικές δραστηριότητες στην Ελλάδα δεν φθάνουν τα μέσα ποσοστά της Ευρώπης, παρατηρείται πως τα βιομηχανικά απόβλητα διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο στην ρύπανση των υδάτων και τους εδάφους στην Ελλάδα, η οποία μάλιστα

επιδεινώνεται με ανησυχητικά αυξανόμενα ποσοστά, παρά τις Ευρωπαϊκές οδηγίες. Οι κύριοι βιομηχανικοί κλάδοι στην Ελλάδα οι οποίοι παράγουν μη επικίνδυνα απόβλητα είναι:

- ✚ Βιομηχανίες παραγωγής τροφίμων
- ✚ Βιομηχανίες παραγωγής ποτών και χυμών
- ✚ Ελαιουργεία
- ✚ Βιομηχανίες παραγωγής πολτού και χαρτιού
- ✚ Μονάδες εκτύπωσης έντυπου υλικού
- ✚ Βιομηχανίες πρωτογενούς παραγωγής μετάλλων
- ✚ Βιομηχανίες δευτερογενούς παραγωγής μετάλλων
- ✚ Βιομηχανίες πλαστικών
- ✚ Βιομηχανίες παραγωγής ανόργανων λιπασμάτων
- ✚ Βιομηχανίες παραγωγής γυαλιού
- ✚ Βιομηχανίες παραγωγής προϊόντων ξυλείας
- ✚ Ατμοηλεκτρικοί σταθμοί

(LHTEE, 2015)

Σύμφωνα με προκαταρκτική μελέτη που έγινε στο ΕΜΠ το 1997 οι 2 κυριότεροι κλάδοι υπεύθυνοι για την παραγωγή υγρών αποβλήτων είναι ο κλάδος των κλωστοϋφαντουργείων - βαφείων – φινιριστήριων και έπειτα οι βιομηχανίες τροφίμων αφού το είδος των βιομηχανικών αποβλήτων των δύο πρώτων κλάδων περιέχει αρκετές ρυπογόνες ουσίες σε μεγάλες συγκεντρώσεις, ενώ στις παραγωγικές διαδικασίες γίνεται χρήση βαρέων μετάλλων και σε κάποιες περιπτώσεις επικίνδυνων ουσιών. Τονίζεται ακόμη, πως οι 2 αυτοί τομείς βιομηχανικής δραστηριότητας συγκεντρώνουν τη μεγαλύτερη ημερήσια παροχή υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

1.4.1. Απόβλητα Βιομηχανίας Τροφίμων

1.4.1.1. Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης-αρτοποιίας

Ο κλάδος των βιομηχανιών αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής είναι δύσκολο να ομαδοποιηθεί διότι κάθε μονάδα εμφανίζει σημαντικές διαφορές ανάλογα με τις παραγωγικές διαδικασίες που ακολουθεί, τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί καθώς και το είδος και την ποσότητα των τελικών προϊόντων που παράγει. Ο διαχωρισμός και η ομαδοποίηση είναι ακόμα δύσκολη λόγω του μεγάλου εύρους των προϊόντων τα παράγονται από αυτού του είδους τις βιομηχανίες. Κατά γενικό κανόνα, ωστόσο, χαρακτηρίζονται όλες από την υψηλή κατανάλωση νερού και απορρυπαντικών για τον καθαρισμό των χώρων, των εγκαταστάσεων και του εξοπλισμού και την παραγωγή αποβλήτων που περιέχουν αραιώσεις γάλακτος και μικρές ποσότητες προϊόντων

γάλακτος. Οι κυριότερες πηγές αποβλήτων κατά την παραγωγική διαδικασία είναι οι εξής:

- Νερά από τον καθαρισμό εξοπλισμού της εγκατάστασης και μεταφοράς, όπως των οχημάτων, των δοχείων μεταφοράς, των δεξαμενών αποθήκευσης κ.α.
- Λιπαντικά και πρόσθετα μηχανολογικού εξοπλισμού
- Διαρροές από υπερχειλίσσεις των δεξαμενών, από ελαττωματική λειτουργία των μηχανημάτων, από τις σωληνώσεις, από απρόσεκτη μεταφορά πρώτων υλών, κ.α.
- Απώλειες προϊόντος κατά την διακοπή των παραγωγικών διαδικασιών
- Απορρυπαντικά και άλλα χημικά που περιέχονται στα διασπόβλητα καθαρισμού
- Αστικά απόβλητα όπως απόβλητα προσωπικού, απορρίμματα κ.α.

Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από μια βιομηχανία αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής δεν περιέχουν επικίνδυνες ουσίες και βαρέα μέταλλα. Ανήκουν μάλιστα, όπως προαναφέρθηκε, στην κατηγορία των μη επικίνδυνων αποβλήτων σύμφωνα με τον EWC. Ωστόσο, δεν προβλέπεται η διάθεσή τους στο περιβάλλον χωρίς να υποστούν κάποια επεξεργασία, διότι η σύστασή τους ευνοεί την δημιουργία υποστρώματος και ευνοϊκού περιβάλλοντος για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, ενώ οι οργανικές ενώσεις των αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων δημιουργούν προβλήματα στα εργοστάσια, στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας των αποβλήτων, αλλά και στο περιβάλλον (Kobyá & Delipinar S., 2008).

Τα απόβλητα μιας βιομηχανίας ζύμης και αρτοποιίας θεωρούνται πως αποτελούν μια σημαντική πηγή ρύπανσης λόγω της υψηλής βιολογικής απαίτησης σε οξυγόνο με υψηλές συγκεντρώσεις σε BOD και σε COD, αφού χρησιμοποιούν ως κύρια πρώτη ύλη τη μελάσα (Mutlu et al., 2002) (Zhang et al., 2009). Η μελάσα περιέχει 45-50% σάκχαρα, 15-20% μη σακχαρούχες οργανικές ουσίες, 10-15% τέφρα και περίπου 20% νερό. Ωστόσο, ένα σημαντικό μέρος των μη σακχαρούχων ουσιών που περιέχονται στη μελάσα δεν είναι αφομοιώσιμες από την μαγιά και έτσι απελευθερώνονται αναλλοίωτες μέσω των αποβλήτων. Επιπλέον, οι χημικές ουσίες που προστίθενται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, μεταβολίτες ζύμης, και υπολειμματικά κύτταρα ζύμης καταλήγουν στα απόβλητα (Kobyá & Delipinar S., 2008).

Πίνακας 2. Τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας (Blonskaja et al., 2006)

Παράμετρος	Περιεκτικότητα
COD	25020 mg/L
δCOD	23420 mg/L
Ολικό άζωτο	1470 mg/L

Ολικό φώσφορο	100 mg/L
Θειικά άλατα	2940 mg/L

1.4.2. Απόβλητα βιομηχανιών βαφής – φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων

Η φύση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που προέρχονται από τον κλάδο των βαφείων – φινιριστηρίων ποικίλει από επιχείρηση σε επιχείρηση λόγω των διαφόρων διεργασιών που συντελούνται και εξαρτώνται άμεσα από τις λειτουργικές συνθήκες, την εφαρμοζόμενη μέθοδο βαφής, την πρώτη ύλη, τον τύπο της χρωστικής ουσίας και τον τύπο του εξοπλισμού.

Αναλυτικότερα, τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα που προέρχονται από την διαδικασία της βαφής είναι υγρά πλύσης με υψηλό οργανικό φορτίο, μεγάλη ποσότητα διαλυμένων στερεών και μεγάλο pH. Περιέχουν, επίσης, ενώσεις του φωσφόρου και του θείου και βαρέα μέταλλα, ενώ υπάρχει η πιθανότητα έκλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων. Τα τυπικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων που προέρχονται από το στάδιο της τυποβαφής είναι BOD 600-1800 mg/L, ολικά στερεά 1200-3600 mg/L και pH 4,5-8, ενώ η ποσότητα των υγρών ανέρχεται σε 30-50 m³/tn υφάσματος για χρήση χρωστικών τυποβαφής. Κατά την διαδικασία του φινιρίσματος το είδος του ρυπαντικού φορτίου εξαρτάται από το είδος του φινιριστικού μέσου που θα χρησιμοποιηθεί. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η διακύμανση των ποιοτικών χαρακτηριστικών είναι για βαμβακερά υφάσματα: BOD 20-500 mg/L, ολικά στερεά 40-1700 mg/L και pH 6-8 και για συνθετικά: BOD 2-80 kg/tn, ολικά στερεά 3-100 kg/tn.

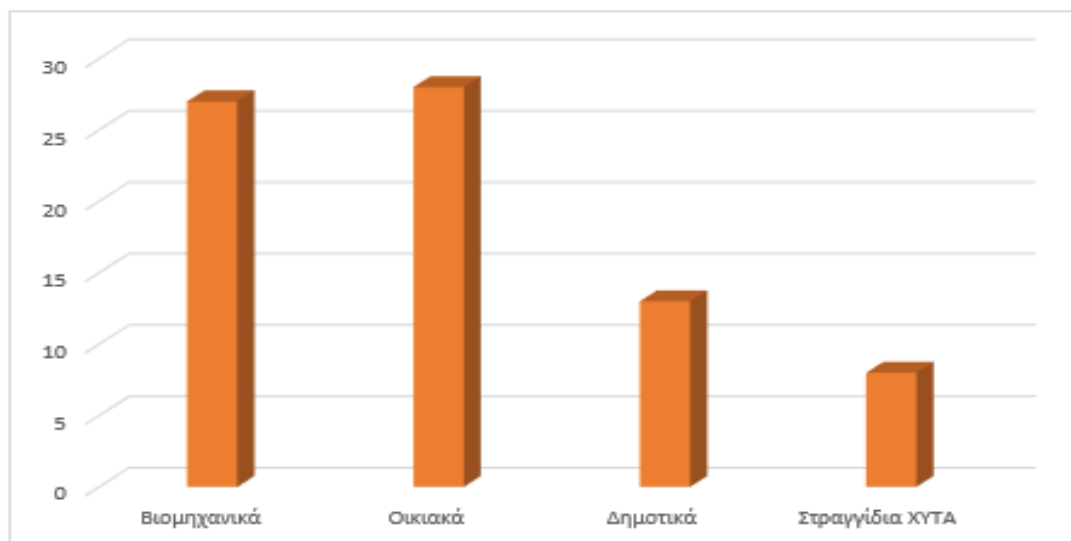
Άλλη μια ρυπαντική πηγή είναι ο τεχνολογικός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες, ο οποίος εκλύει οξείδια του αζώτου, διοξείδιο του θείου και σωματιδίων, ενώ απελευθερώνονται σημαντικές ποσότητες πτητικών ενώσεων από μηχανήματα που κάνουν χρήση υψηλών θερμοκρασιών, όπως είναι τα στεγνωτήρια/σιδερωτήρια. Τέλος, πτητικές οργανικές ενώσεις και τοξικές ουσίες δύναται να εκλυθούν κατά την αποθήκευση των πρώτων και βοηθητικών υλών καθώς και κατά την επεξεργασία των αποβλήτων (Parvathi C., 2009).

Η παρούσα μελέτη ασχολείται με απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων και πιο συγκεκριμένα με απόβλητα που ανήκουν στην κατηγορία Αρτοποιίας και Ζαχαροπλαστικής καθώς και με υγρά απόβλητα που προέρχονται από βαφεία και φινιστήρια κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και την επεξεργασία τους με την μέθοδο του Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών (MBR).

2. ΣΥΣΤΗΜΑ MBR

Ο μεγάλος όγκος των επικίνδυνων ανεπεξέργαστων υγρών βιομηχανικών οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην εύρεση τρόπων επεξεργασίας και αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών. Καταλυτικό ρόλο έπαιξε η ανάπτυξη της τεχνολογίας στόχος της οποίας ήταν η άμεση παρέμβαση με σκοπό την μείωση των αρνητικών συνεπειών της διάθεσης των αποβλήτων με την προεπεξεργασία μέσω καινοτόμων μεθόδων. Τα τελευταία χρόνια στο τομέα της επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων εφαρμόζεται μια νέα τεχνική, αυτή του συστήματος Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών (Membrane Bioreactors) η οποία αποτελεί μια εξελισσόμενη τεχνολογία τελευταίας γενιάς. Ουσιαστικά πρόκειται για μια σύγχρονη μέθοδο ενοποίησης της βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων και της διήθησης διαμέσου μεμβρανών (Stephenson et al., 2001) (Cote et al., 2004). Το σύστημα αυτό καλύπτει το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αποβλήτων αφού εφαρμόζεται για να την περαιτέρω επεξεργασία της εκροής των αποβλήτων απευθείας από την βιολογική μονάδα επεξεργασίας. Κρίνεται ιδιαίτερα επιτυχής, αφού το τελικό προϊόν της έχει τα χαρακτηριστικά τριτογενούς επεξεργασίας, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις, ανάλογα την ποιότητα του αποβλήτου, η ποιότητα εκροής είναι ανώτερη των συμβατικών συστημάτων τριτοβάθμιας επεξεργασίας και επιτρέπει την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων για ένα πλήθος εφαρμογών. Η μέθοδος MBR, αποτελεί ουσιαστικά, εξέλιξη της συμβατικής μεθόδου επεξεργασίας αποβλήτων ενεργού ιλύος (ΕΙ), στην οποία μεμβράνες μικροδιήθησης ή υπερδιήθησης χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό και τη συγκράτηση της ιλύος, καταργώντας τις ογκώδεις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης (Stephenson et al., 2001).

Τα συστήματα MBR αφορούν την επεξεργασία αστικών αποβλήτων καθώς και για την επεξεργασία διαφόρων άλλων ειδών υγρών αποβλήτων όπως τα βιομηχανικά, κυρίως υγρά απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων και ποτών, τα νοσοκομειακά καθώς και για την επεξεργασία στραγγιδίων.

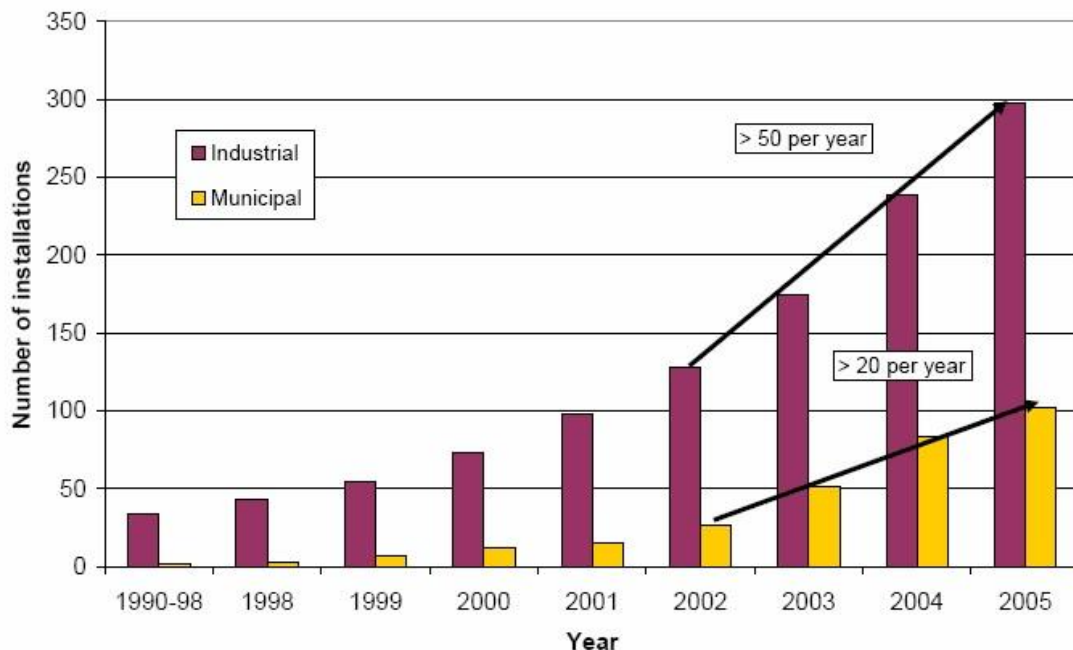


Διάγραμμα 1. Παγκόσμια Κατανομή των Συστημάτων MBR Ανάλογα με το είδος των προς επεξεργασία αποβλήτων (Metcalf & Eddy, 2003) (Stephenson et al., 2000)

2.1. Ιστορική αναδρομή

Η αρχή για τα συστήματα MBR έγινε το 1969 από τους Smith et al. οι οποίοι μελέτησαν ένα συνδυασμένο σύστημα ΕΙ και εξωτερικής διήθησης, ενώ παράλληλα οι Hardt et al. εξέτασαν το διαχωρισμό της ΕΙ με μεμβράνες Υπερδιύλισης (Stephenson et al., 2000) (Gunder, 2001 cited in Malamis, 2004). Η πρώτη εμπορική εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας αναπτύχθηκε από την εταιρία Dorr-Oliver (Bemberis et al., 1971). Ωστόσο, δεν έτυχε μεγάλου εμπορικού ενδιαφέροντος, λόγω της υψηλής τιμής των μεμβρανών, του μεγάλου κόστους των συστημάτων αυτών, αλλά κυρίως λόγω της ανεκτικής περιβαλλοντικής νομοθεσίας οι οποίες οδήγησαν στη χρήση της τεχνολογίας αυτής μόνο σε εξειδικευμένες και απαιτητικές εφαρμογές (Judd, 2005).

Η τεχνολογία εφαρμόστηκε αρχικά στην Ιαπωνία στα τέλη 1970. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 η Καναδική εταιρεία Zenon Environmental Inc άρχισε να δραστηριοποιείται στην κατασκευή συστημάτων MBR για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Το 1982 η Zenon κατασκεύασε το πρώτο της εμπορικά πετυχημένο σύστημα MBR γνωστό ως ZenoGem (Stephenson et al., 2000), το οποίο πρώτη φορά τοποθετούσε τις μεμβράνες εσωτερικά της δεξαμενής αερισμού (Metcalf & Eddy, 2003). Το ίδιο διάστημα, η Ιαπωνική κυβέρνηση αποφάσισε να επενδύσει σημαντικά στα συστήματα MBR με στόχο την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων (Cote & Thomson, 1999).



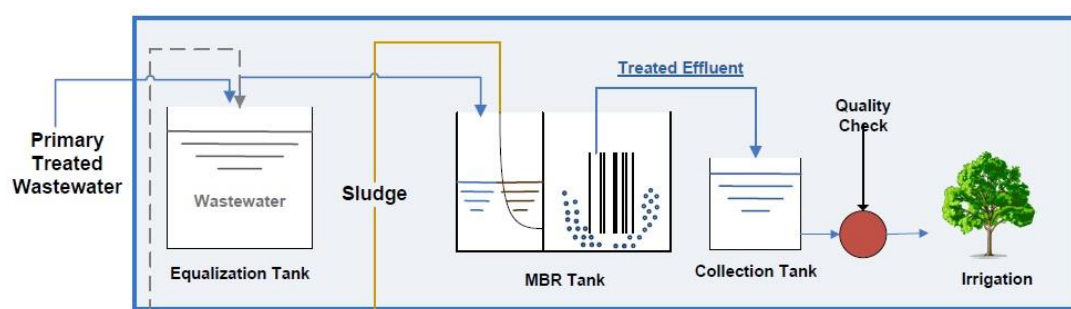
Διάγραμμα 2. Εξέλιξη βιομηχανικής χρήσης συστημάτων mbr (Lesjean and Huisjes, 2007)

Στην Ευρώπη η εγκατάσταση και λειτουργία συστημάτων MBR άρχισε μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1990. Μέχρι το 1993, υπήρχαν 39 συστήματα MBR τα οποία χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (Aya, 1994 cited in Malamis, 2004). Μέχρι το 2002 είχαν κατασκευασθεί και λειτουργούσαν πάνω από 1000 μονάδες MBR σε όλο τον κόσμο (WERF, 2000). Η συντριπτική πλειοψηφία (66%) ολοκληρωμένων συστημάτων MBR βρίσκεται στην

Ιαπωνία, ενώ οι υπόλοιπες μονάδες βρίσκονται στη Βόρεια Αμερική (Καναδά και ΗΠΑ) και στην Ευρώπη (Stephenson et al., 2000) (Van der Roest et al., 2002). Στην Ευρώπη, την τελευταία δεκαετία σε χώρες όπως η Γερμανία, η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία και η Μεγάλη Βρετανία, από μικρά πιλοτικά συστήματα η τεχνολογία των MBR έφτασε σε πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις (Visvanathan et al., 2000). Μάλιστα, τον Δεκέμβριο του 2003 στο Κάρστ της Γερμανίας άρχισε να λειτουργεί η μεγαλύτερη μονάδα MBR στον κόσμο.

Η τεχνολογία των MBR συνοδεύεται από περιορισμένη πρακτική εμπειρία αφού χρησιμοποιείται τα τελευταία 10-15 χρόνια. Παρόλα αυτά, όλες οι εμπειρίες συνηγορούν στο ότι πρόκειται για μια αξιόλογη τεχνολογία, όπως φαίνεται και από την αύξηση σχετικών επενδύσεων, τα οποία τριπλασιάστηκαν κατά την περίοδο 2000-2008, ενώ αναμένεται εκ νέου διπλασιασμός τους την επόμενη πενταετία (Ανδρεαδάκης, 2015).

Η μονάδα MBR αποτελείται από βιολογικούς αντιδραστήρες και τις μονάδες των μεμβρανών. Η βιολογική διεργασία του συστήματος αλληλεξαρτάται από την διαδικασία της διήθησης διότι και οι δύο διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα έως ότου να διαχωριστεί η τελική εκροή των αποβλήτων από την ιλύ. Οι μεμβράνες ουσιαστικά αντικαθιστούν τη δεξαμενή τελικής καθίζησης του συστήματος ΕΙ. Πιο συγκεκριμένα, η βιολογική επεξεργασία αφορά την τροφοδοσία της ενεργούς ιλύς με το απαραίτητο οξυγόνο για την επιτέλεση των βιολογικών διεργασιών που απαιτούν οξυγόνο, καθώς και με την αιώρηση του ανάμικτου υγρού. Οι λειτουργίες οι οποίες αφορούν τη μονάδα των μεμβρανών είναι η άσκηση της κατάλληλης πίεσης ώστε να πραγματοποιείται η διήθηση, δηλαδή να αναπτυχθεί μια διαφορά πίεσης διαμέσου των μεμβρανών, καθώς και η ανάπτυξη τρόπων καθαρισμού των μεμβρανών, ώστε να περιοριστεί το φαινόμενο της έμφραξης τους.



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση συστημάτων MBR

2.2. Κατηγοριοποίηση συστημάτων MBR

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

❖ εξωτερικά συστήματα MBR (External Cross-Flow MBR)

Σε αυτά τα συστήματα οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες έξω από τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται κανονικά στους αντιδραστήρες και η βιομάζα μεταφέρεται στην μονάδα των μεμβρανών όπου επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό. Το διήθημα αφαιρείται και αποτελεί την τελική εκροή, το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύς. Η παροχή οξυγόνου στη βιομάζα και η ανάδυσή της πραγματοποιούνται από τα συστήματα αερισμού και ανάδυσσης που χρησιμοποιούνται και στο συμβατικό σύστημα EI (Gunder, 2001).

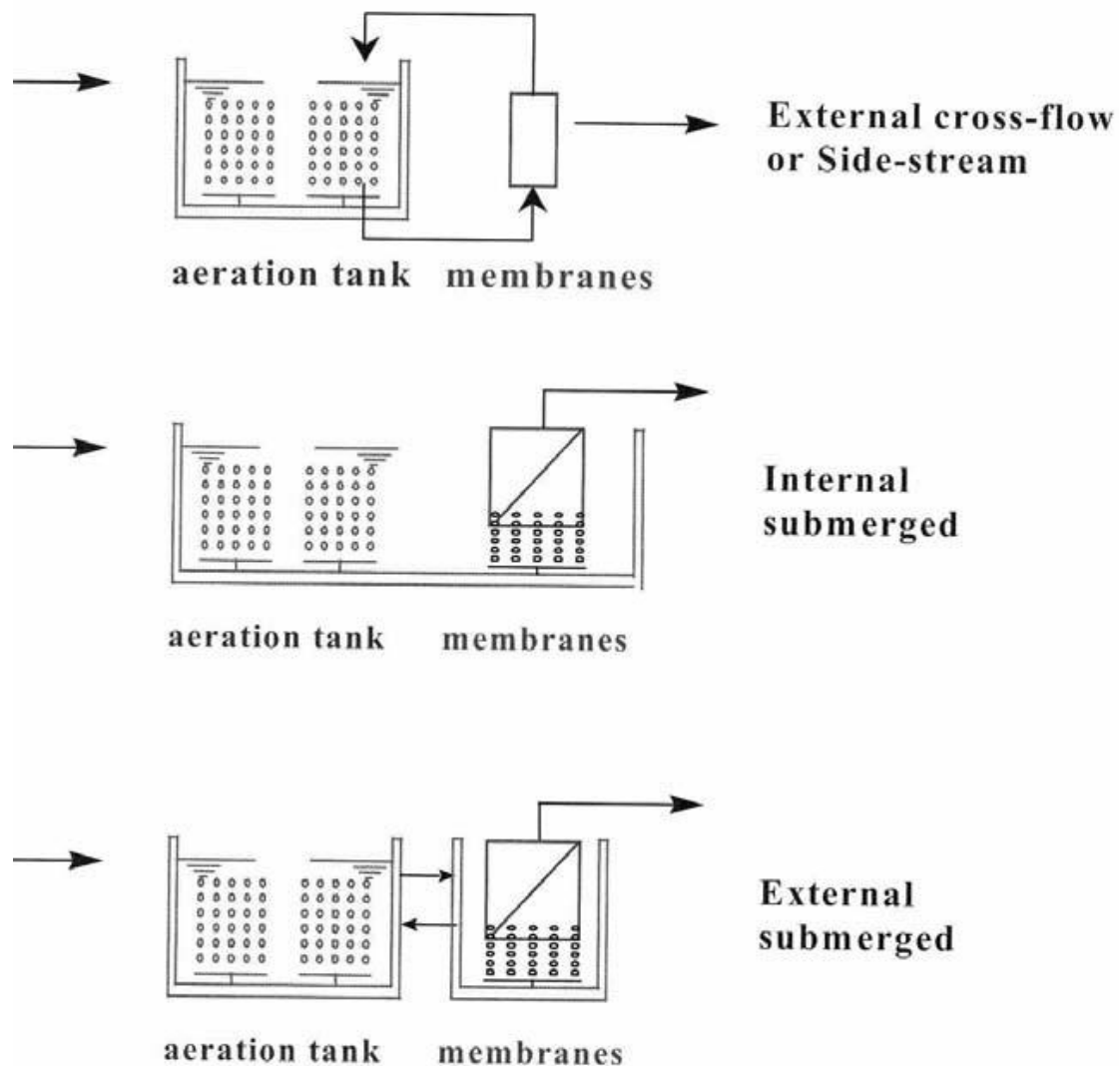
❖ εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Internally Submerged MBR)

Στα εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα, η μονάδα των μεμβρανών είναι βυθισμένη μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα όπου επιτυγχάνεται η διήθηση ενώ γι' αυτό τον λόγο απουσιάζει κύκλωμα ανακυκλοφορίας και δεν παράγεται συμπύκνωμα. Η διήθηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες. Υπάρχει διπλό σύστημα αερισμού το οποίο τροφοδοτεί διαμέσου διαχυτήρων με το απαραίτητο οξυγόνο για την επιτέλεση των βιολογικών διεργασιών όπως η βιοαποδόμηση οργανικής ύλης, η νιτροποίηση, η ενδογενής αναπνοή κ.α. Ο αερισμός των μεμβρανών γίνεται με φυσαλίδες οι οποίες δημιουργούν διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών, καθώς κινούνται προς τα πάνω, μειώνοντας έτσι τις επικαθίσεις. Η αφαίρεση της περίσσειας ιλύος πραγματοποιείται κατευθείαν από τη δεξαμενή αερισμού.

❖ εξωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Externally Submerged MBR)

Το εξωτερικά εμβυθιζόμενο σύστημα αποτελεί μια παραλλαγή των δύο άλλων διατάξεων καθώς οι μεμβράνες βυθίζονται σε μία ανεξάρτητη δεξαμενή, η οποία τοποθετείται μετά τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Το διήθημα αφαιρείται από αυτή τη δεξαμενή, ενώ μέρος της βιομάζας επανακυκλοφορείται από τη δεξαμενή της διήθησης στη δεξαμενή αερισμού. Στις εμβυθιζόμενες διατάξεις, η περίσσεια ιλύς αφαιρείται κατευθείαν από τη δεξαμενή όπου είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες.

(Van der Roest., 2002)



Εικόνα 2. Κατηγορίες συστημάτων MBR: (α) εξωτερικό MBR, (β) εσωτερικά εμβυθιζόμενο MBR, (γ) εξωτερικά εμβυθιζόμενο MBR (Van der Roest., 2002)

Τα εξωτερικά συστήματα MBR παρουσιάζουν χαμηλότερο κόστος αερισμού, πολύ υψηλό κόστος αντλήσεων, υψηλό λειτουργικό κόστος, απαίτηση μικρότερης επιφάνειας μεμβρανών, καθώς και πιο συχνό και εντατικό καθαρισμό. Αντίθετα τα εμβυθιζόμενα συστήματα MBR παρουσιάζουν υψηλότερο κόστος αερισμού, μειωμένο κόστος αντλήσεων, χαμηλότερο λειτουργικό κόστος, διατήρηση χαμηλότερης ροής, απαίτηση μεγαλύτερης επιφάνειας μεμβρανών, και λιγότερο συχνό και εντατικό καθαρισμό, χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις και παρουσιάζουν μικρότερη έμφραξη. Την τελευταία πενταετία, έχει επικρατήσει η εφαρμογή των εμβαπτισμένων συστημάτων.

2.3. Έμφραξη

Το σημαντικότερο πρόβλημα στα συστήματα MBR αποτελεί η έμφραξη των πόρων των μεμβρανών η οποία προκαλείται από την επικάθιση και την σταδιακή συσσώρευση

όγκου στερεών σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια ή και μέσα στους πόρους της μεμβράνης (Bouhabila E.H., 2001) (Γκέκας, 2000). Η έμφραξη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης της ροής του διηθήματος. Τα σωματίδια αυτά σύμφωνα με τον (Field, 1996) μπορεί να είναι:

- ✚ Οργανικές ουσίες (μακρομόρια, βιολογικές ουσίες κ.α.), που μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τη μεμβράνη.
- ✚ Ανόργανες ουσίες (υδροξείδια μετάλλων, άλατα ασβεστίου κ.ά.).
- ✚ Σωματίδια, που σχετίζονται με την απόθεσή τους στην επιφάνεια των μεμβρανών και αφορούν κυρίως τα διαλυμένα και κολλοειδή στερεά (οξείδιο του σιδήρου, του αλουμινίου και του πυριτίου) (Fritzmann et al., 2007).
- ✚ Βιολογικές ουσίες (βακτήρια), που δύνανται να σχηματίζουν στρώμα βιοφίλμ, το οποίο αναστέλλει τη ροή διαμέσου της μεμβράνης.

Οι παράγοντες οι οποίοι ευθύνονται για την έμφραξη των μεμβρανών σύμφωνα με τους Le-Clech et al. (2006) μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις ομάδες:

- ✚ τις λειτουργικές συνθήκες (διάταξη, τύπος διήθησης, αερισμός, χρόνος παραμονής στερεών, καθαρισμός μεμβρανών)
- ✚ τα χαρακτηριστικά της βιομάζας (συγκέντρωση αιωρούμενων, στερεών ανάμικτου υγρού, δομή και μέγεθος βιοκροκίδων, διαλυμένα συστατικά, εξωκυτταρικές πολυμερείς ενώσεις)
- ✚ τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της μονάδας των μεμβρανών (διάταξη, μέγεθος πόρων, υλικό, υδροφοβικότητα)
- ✚ τα χαρακτηριστικά των τροφοδοτούμενων υγρών αποβλήτων (είδος αποβλήτου, προεπεξεργασία, υδραυλικός χρόνος παραμονής)

2.3.1. Μηχανισμοί έμφραξης

Οι μηχανισμοί έμφραξης που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθοι (Metcalf & Eddy, 2003):

- ❖ Στένωση των πόρων των μεμβρανών (pore narrowing)

Συσσώρευση δηλαδή σωματιδίων πολύ μικρότερου μεγέθους από τους πόρους της μεμβράνης. Ωστόσο, όταν η συσσώρευση γίνεται σε περιορισμένη κλίμακα τότε δεν θεωρείται προβληματική, αφού αυξάνει τη διηθητικότητα της μεμβράνης και μειώνει το μοριακό βάρος αποκοπής (molecular weight cutoff) (Noble & Stern, 1995).

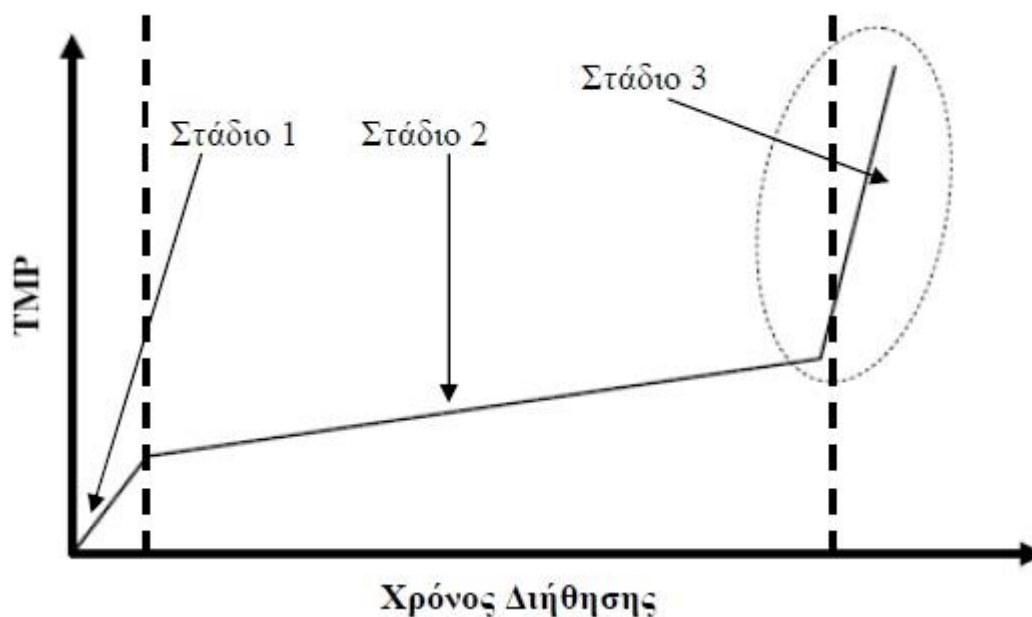
- ❖ Απόφραξη πόρων (pore plugging)

Προκαλείται όταν τα σωματίδια αυτά έχουν ίδιο μέγεθος περίπου με αυτό των πόρων των μεμβρανών

❖ Δημιουργία ενός ζελατινώδους στρώματος στερεών (cake layer)

Το στρώμα αυτό δημιουργείται στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η ταχύτητα σε αυτή την περίπτωση είναι σχεδόν μηδενική, αφού η ταχύτητα του υγρού μηδενίζεται στιγμιαία. Αυτό σημαίνει ότι το μόνο μέσο μεταφοράς της ύλης στο στρώμα αυτό είναι η διάχυση, η οποία όμως είναι σημαντικά μικρότερη σε μέγεθος από τη μεταγωγή του τροφοδοτούμενου υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση στο ζελατινώδες στρώμα να είναι αυξημένη. Τα σωματίδια που δεν διαπερνούν τη μεμβράνη συγκεντρώνονται στο στρώμα αυτό αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του σε στερεά (Stephenson et al., 2000).

Η εξέλιξη της έμφραξης των μεμβρανών χαρακτηρίζεται κυρίως από τρεις διαφορετικές φάσεις (Cho&Fane., 2002) (Zhang et al., 2006b):



Διάγραμμα 3. Σχηματική απεικόνιση των τριών σταδίων της έμφραξης (Μαλαμής, 2009)

Στάδιο 1 – Περίοδος προσαρμογής: Παρατηρείται σημαντική απορρόφηση κολλοειδών και οργανικών ουσιών στους πόρους της μεμβράνης, με τον ρυθμό έμφραξης να είναι υψηλός και σύμφωνα με τους Ognier et al. (2002) οφείλεται κυρίως σε μόνιμη έμφραξη.

Στάδιο 2 – Σταθερή έμφραξη: Το εσωτερικό της μεμβράνης έχει καλυφθεί κυρίως από κολλοειδή και διαλυτά σωματίδια, με αποτέλεσμα να αρχίζει ο σχηματισμός του στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ο ρυθμός με τον οποίο

επικάθονται τα σωματίδια, και κατ' επέκταση ο ρυθμός της διαμεμβρανικής πίεσης αυξάνονται.

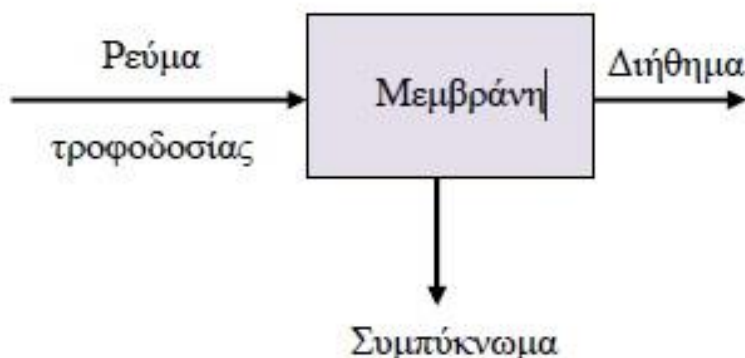
Στάδιο 3 - Απότομη αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP jump): Το διήθημα διοχετεύεται στις λιγότερο φραγμένες επιφάνειες, ενώ σε αυτά τα σημεία η τοπική ροή αυξάνεται, ξεπερνώντας την κρίσιμη ροή. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται η μείωση της ροής και η ταυτόχρονη ραγδαία αύξηση του ρυθμού έμφραξης, αφού η αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης είναι πλέον εκθετική.

2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη

2.3.2.1. Χαρακτηριστικά Μεμβρανών

Σύμφωνα με τους Stephenson et al (2000) ως μεμβράνη ορίζεται ένα υλικό διαμέσου του οποίου μια ουσία εισέρχεται ευκολότερα από μια άλλη, επομένως αποτελεί ένα μέσο διαχωρισμού (Metcalf & Eddy, 2003). Η διήθηση με χρήση μεμβράνης είναι μια τεχνική διήθησης κατά την οποία η μεμβράνη δρα ως εκλεκτικό εμπόδιο μεταξύ δύο φάσεων (Mulder, 1996). Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, η μεμβράνη διαχωρίζει τα στερεά συστατικά τα οποία είναι διαλυμένα ή βρίσκονται αιωρούμενα στο υγρό απόβλητο και επιτρέπει στο απαλλαγμένο από στερεά σωματίδια διαυγές νερό να περάσει διαμέσου της.

Το υγρό ρεύμα που διαπερνάει τη μεμβράνη ονομάζεται διήθημα, ενώ το ρεύμα με τα στερεά σωματίδια που κατακρατείται ονομάζεται συμπύκνωμα ή ίζημα. Η κατακράτηση των στερεών και η μη διέλευση των αιωρούμενων σωματιδίων και των περισσότερων κολλοειδών ουσιών διαμέσου των μεμβρανών οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων αυτών σε σχέση με τους πόρους της μεμβράνης (Humphrey & Keller, 1997), το οποίο κυμαίνεται από 0,04 μm – 1 μm .



Εικόνα 3. Διαγραμματική παρουσίαση γενικής αρχής λειτουργίας μεμβράνης

Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει τριών παραμέτρων:

- του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των μορίων που απομακρύνονται

- του υλικού κατασκευής της μεμβράνης
- της διάταξης των μεμβρανών (Mulder., 1996)

2.3.2.1.1. Κατηγοροποίηση με βάση τη διάταξη των μεμβρανών

Οι μεμβράνες χωρίζονται κυρίως στις παρακάτω τρεις κατηγορίες με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους (Gander et al., 2000):

- ✚ Μεμβράνες κοίλων ινών (Hollow fiber)
- ✚ Επίπεδες μεμβράνες (Flat plate)
- ✚ Μεμβράνες πολλαπλών σωληνίσκων (Multitube)

Οι Gunder & Krauth (1999) συμπέραναν καλύτερη υδραυλική συμπεριφορά για τις επίπεδες μεμβράνες σε σχέση με αυτή των κοίλων ινών οι οποίες είναι συνήθως περισσότερο ευάλωτες στην έμφραξη και απαιτούν συχνότερο καθαρισμό. Αντίθετα οι Yu et al. (2008) κατέληξαν στο ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα, πως οι επίπεδες μεμβράνες παρουσιάζουν ελαφρά υψηλότερη έμφραξη. Τα αντικρουόμενα αποτελέσματα οφείλονται στη διαφορετική φύση αποβλήτου.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά των μονάδων μεμβρανών στα συστήματα MBR (1/2)

Διάταξη	Λόγος Εμβαδόν / Όγκος	Κόστος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Εφαρμογές	Αντιμετώπιση Έμφραξης
Σωλην οειδής	20-30	Πολύ Υψηλό	Εύκολος Μηχανικός Καθαρισμός Εφαρμογή σε νερά με υψηλά TSS	Υψηλό κόστος κεφαλαίου Υψηλό κόστος αντικατάστασης της μεμβράνης	Σταυρωτή Ροή Υγρά με υψηλό TSS	Πολύ Καλή
Κοίλες Ύψες	5000-40000	Πολύ Χαμηλό	Μπορεί να γίνει αντίστροφη πλύση Συμπαγής Διάταξη Εφαρμογή σε νερά με	Ευαίσθητο σε αυξομειώσεις της πίεσης	Μικροδιύλιση Υπερδιύλιση Υγρά με υψηλό TSS	Μέτρια

			υψηλά TSS			
Plate & frame	400-600	Υψηλό	Μπορεί να αποσυναρμολογηθεί για καθαρισμό	Δεν μπορεί να γίνει αντίστροφη πλύση. Πολύπλοκη διάταξη	Υπερδιύλιση Αντίστροφη όσμωση	Καλή

Τα συστήματα που φέρουν επίπεδες μεμβράνες και τα συστήματα με μεμβράνες πολλαπλών σωληνίσκων παρέχουν την δυνατότητα της πραγματοποίησης ευκολότερου ελέγχου των υδροδυναμικών συνθηκών, εξαιτίας του καλά ορισμένου πλάτους των καναλιών της μεμβράνης. Κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μικρότερη έμφραξη των μεμβρανών, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται συχνός καθαρισμός σε σύγκριση με τις μεμβράνες κοίλων ινών.

2.3.2.1.2. Διαπερατότητα (k)

Η διαπερατότητα (k) της μεμβράνης χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού έμφραξης των συστημάτων MBR, καθώς εκφράζει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται η μεμβράνη σε δεδομένο χρόνο, ενώ εκφράζει και την αποτελεσματικότητα των μεθόδων καθαρισμού. Η εξέλιξη της τιμής της διαπερατότητας παρέχει στοιχεία για την αντοχή και τη μακροβιότητα της μεμβράνης. Ο ρυθμός με τον οποίο μειώνεται η διαπερατότητα κατά την διάρκεια λειτουργίας του συστήματος θα πρέπει να είναι μικρός ώστε να παρατείνεται ο χρόνος ζωής των μεμβρανών. Τυχόν απότομη μείωση της διαπερατότητας δείχνει πιθανή δυσλειτουργία του συστήματος (Van der Roest., 2002).

Η διαπερατότητα του συστήματος υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Διαπερατότητα} \left(\frac{L}{m^2 * h * bar} \right) = \frac{Flux}{TMP}$$

Όπου,

Flux η ροή διήθησης (L/m²/h)

TMP η διαμεμβρανική πίεση (bar)

2.3.2.1.3. Διαμεμβρανική πίεση (TMP)

Η μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) αποτελεί τη βασική ένδειξη για την εξέλιξη του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών. Ο ρυθμός μεταβολής της διαμεμβρανικής πίεσης δείχνει την αποδοτικότητα των μεμβρανών καθώς και την απόδοση διήθησης. Ο ρυθμός μεταβολής θα πρέπει να είναι μικρός προκειμένου να επιτευχθεί η παράταση του χρόνου ζωής των μεμβρανών του συστήματος. Εκτός των λειτουργικών χαρακτηριστικών τα οποία ευθύνονται για την πιθανότητα έμφραξης στις μεμβράνες, μεγάλο ρόλο διαδραματίζουν και τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, τα οποία αναλύονται παρακάτω.

2.3.2.1.4. Υλικό κατασκευής μεμβρανών

Το ζητούμενο στην κατασκευή της μεμβράνης είναι να παρασκευαστεί ένα υλικό το οποίο θα είναι ανθεκτικό στις υδραυλικές πιέσεις και στη θραύση, ένα αξιόπιστο υλικό που να επιτρέπει την υδροπερατότητα. Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών, στη πλειονότητα τους είναι οργανικό, κατασκευασμένο από πολυμερή, όπως το Πολυαιθυλένιο - PE, το Πολυπροπυλένιο - PP, το Πολυστυρένιο - PS, η Πολυαιθεροσουλφόνη (PES), το Πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και κυρίως το Φθοριούχο Πολυβινυλιδένιο - PVDF, ενώ υπάρχουν στο εμπόριο και ορισμένες μεμβράνες από ανόργανο υλικό όπως οι κεραμικές, που παρασκευάζονται από σύνθετα οξείδια ζirkονίου και τιτανίου (Luonsia et al., 2002). Ωστόσο, οι τελευταίες είναι πολύ πιο ακριβές και ογκώδεις, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται για εξειδικευμένες εφαρμογές. Αντίθετα, τα πολυμερή είναι οικονομικότερα συγκριτικά με τα υπόλοιπα αφού το πορώδες μπορεί να διαμορφωθεί ευκολότερα, ενώ είναι αποδεδειγμένη η αντοχή τους στις υδραυλικές πιέσεις και παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε μία ευρεία γκάμα χημικών ουσιών. Τα περισσότερα από τα προαναφερθέντα είναι υδρόφοβα έτσι απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία, προκειμένου να αποκτήσουν υδρόφιλα χαρακτηριστικά (Judd, 2006) (Gander et al., 2000a).

Πίνακας 4. Υλικά κατασκευής μεμβρανών (Humphrey & Keller., 1997)

Πολυμερή
Παράγωγα κυτταρίνης συμπεριλαμβανομένου νιτρικών, οξικά
Αναγεννημένη Κυτταρίνη
Αρωματικά Πολυαμίδια
Πολυαμίδια
Polybenzimidazole and azolone
Πολυακρυλονιτρίλιο και παράγωγα

Polysulfone
Polydimethylsiloxane
Poly(methyl methacrylate)
Poly(vinylidene fluoride)
Polydimethylsiloxane
Poly(dimethyl phenylene oxide)
Κεραμικά
Ζιρκόνια
Οξειδίο του αργιλίου
Μέταλλα
Τιτάνιο
Παλλάδιο και κράματα παλλαδίου

2.3.2.2. Λειτουργικά Χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την έμφραξη

2.3.2.2.1. Οργανική φόρτιση – Λόγος F/M

Ως οργανική φόρτιση ορίζεται ο λόγος της παρεχόμενης τροφής προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στο σύστημα (F/M). Η λειτουργία των συστημάτων MBR συνήθως χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης (F/M<0,4). Στα περισσότερα συστήματα MBR η οργανική φόρτιση κυμαίνεται μεταξύ 0,001-0,4kg COD/kg MLSS^d. Η σχέση που ορίζεται την οργανική φόρτιση είναι η εξής:

$$F/M = \text{COD}_{in} \cdot Q / \text{MLVSS} \cdot V$$

Όπου:

F/M: Ο λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στο σύστημα (g COD/g VSS d)

COD in: το COD του εισερχόμενου στον αντιδραστήρα αποβλήτου (mg/l)

Q: η παροχή του αποβλήτου (l/d)

MLVSS: τα πτητικά αιωρούμενα στερεά του ανάμικτου υγρού (mg/l)

V: όγκος του αντιδραστήρα (l)

Η λειτουργία των συστημάτων MBR συνήθως χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης ($F/M < 0,4$), διότι τα MBR συνήθως λειτουργούν σε υψηλές συγκεντρώσεις MLSS ($> 4.000 \text{ mg/l}$). Η οργανική φόρτιση έχει επίδραση στην έμφραξη αφού ο χαμηλός χρόνος παραμονής της ιλύος (θ_c) σημαίνει αυξημένη τροφή προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται, συνεπώς αυξημένη οργανική φόρτιση, ενώ ένας υψηλός χρόνος θ_c συνεπάγεται χαμηλή οργανική φόρτιση.

2.3.2.2.2. Χρόνοι παραμονής ιλύος (θ_c)

Ο χρόνος παραμονής στερεών (θ_c) ορίζεται ως ο λόγος των στερεών του αντιδραστήρα προς τα στερεά που αφαιρούνται από τον αντιδραστήρα. Η εξίσωση υπολογισμού του θ_c σε σύστημα MBR, που θεωρείται πως η εκροή δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά είναι η ακόλουθη:

$$\theta_c = V/W$$

όπου:

V: ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα (l)

W: η παροχή περίσσειας ιλύος (l/d)

Τα συστήματα MBR χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλούς χρόνους παραμονής της ιλύος, οι οποίοι συνοδεύονται με αργό ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών, και μεγαλύτερους ρυθμούς έμφραξης καθώς το μεγαλύτερο μέρος του υποστρώματος χρησιμοποιείται για τις ανάγκες συντήρησης και άρα οδηγούν σε μείωση των EPS, πράγμα ευνοϊκό για την έμφραξη. Αντίθετα, οι Trussell et al. (2006) παρατήρησαν πως ο ρυθμός έμφραξης αυξήθηκε σχεδόν 10 φορές όταν το θ_c μειώθηκε από τις 10 στις 2 ημέρες. Ωστόσο οι υψηλοί χρόνοι παραμονής ιλύος, αυξάνουν την ικανότητα του συστήματος να απομακρύνει μεγάλα ποσοστά του COD ($> 95\%$), ενώ η ποσότητα της περίσσειας ιλύος είναι μειωμένη και το μέγεθος των βιοκροκίδων μικρότερο σε σύγκριση με αυτό που παρατηρείται σε μικρότερους χρόνους παραμονής (Huang, 2001). Στις περισσότερες εφαρμογές τα MBR λειτουργούν με χρόνους παραμονής στερεών 1-9 h (Melin et al., 2006) με πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του COD ($> 95\%$).

2.3.2.2.3. Υδραυλικός χρόνος παραμονής (θ)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (θ) αποτελεί το χρόνο παραμονής των αποβλήτων στον αντιδραστήρα και ορίζεται ως εξής:

$$\theta = V/Q \cdot 24$$

Όπου:

V: όγκος του αντιδραστήρα (l)

Q: η παροχή αποβλήτου στον αντιδραστήρα (l/d)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των στερεών είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής όταν αυτός κυμαίνεται μεταξύ 2-24h, καθώς οι μεμβράνες δεν επιτρέπουν το πρόωρο ξέπλυμα των αιωρούμενων στερεών (Liu R., 2004). Συνήθως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των MBR κυμαίνεται από 1-9 h (Melin et al., 2006). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στερεών αποτελεί μια λειτουργική παράμετρο που πρέπει να επιλέγεται κατάλληλα, ώστε να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ του κόστους και της αποδοτικότητας που επιτυγχάνει ένα σύστημα MBR.

2.3.2.2.4. Ροή διήθησης (J)

Η ροή διήθησης J αντιπροσωπεύει τον φιλτραρισμένο όγκο (σε l) που διέρχεται ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών (σε m²) και ανά ώρα λειτουργίας του συστήματος και δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

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

Όπου:

J: Ροή Διήθησης διαμέσου των μεμβρανών (l/m²·h)

J_p: Παροχή διαμέσου των μεμβρανών (l/min)

A: Εμβαδόν Μεμβρανών (m²)

Η ροή διήθησης του συστήματος εξαρτάται από τη διάταξη των μεμβρανών, ενώ η βέλτιστη λειτουργία του, έγκειται στην διατήρηση υψηλής ροής διήθησης, η οποία συνοδεύεται από χαμηλή πτώση πίεσης. Ως αποτέλεσμα, έτσι επιτυγχάνεται υψηλή διαπερατότητα, ενώ ταυτόχρονα η έμφραξη θα είναι πολύ μικρή. Η ροή εξαρτάται, επιπλέον, και από το υλικό κατασκευής των μεμβρανών. Οι κεραμικές μεμβράνες είναι λιγότερο ευπαθής στην έμφραξη από τις οργανικές μεμβράνες (Stephenson et al., 2000).

Σημαντική κρίνεται η παρακολούθηση της τιμής κρίσιμης ροής, ώστε να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία του συστήματος MBR, καθώς επιτρέπει να υπάρξει η χρυσή τομή μεταξύ αυξημένης ροής και μειωμένης έμφραξης. Η βέλτιστη λειτουργία του συστήματος είναι στην υψηλότερες τιμές ροής που βρίσκονται μέσα στην υποκρίσιμη ζώνη και κοντά στην υπερκρίσιμη.

2.3.2.3. Χαρακτηριστικά βιομάζας που επηρεάζουν την έμφραξη

2.3.2.3.1. Ολική αντίσταση (Rt)

Η ροή του διήθησης συνδέεται με την πίεση που αναπτύσσεται μέσα στη μεμβράνη από τον ακόλουθο τύπο, που βασίζεται στο νόμο του Darcy:

$$J = \frac{TMP}{\mu R_t}$$

Όπου:

J: Ροή Διηθήματος (l/m²/h)

TMP: Διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται διαμέσου της μεμβράνης (bar)

μ: Ιξώδες Διηθήματος (N·sec/m²)

Rt: Ολική Αντίσταση στη Ροή Διήθησης (m⁻¹)

Η ολική αντίσταση αποτελείται από το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων που συναντά το υγρό κατά τη διάρκεια της κίνησής του διαμέσου της μεμβράνης. Οι επιμέρους αντιστάσεις είναι η εσωτερική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης (R_m), η αντίσταση από τα σωματίδια που επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης (R_p) και η αντίσταση λόγω του σχηματισμού ενός λεπτού στρώματος σωματιδίων γνωστού ως "cake layer" στην επιφάνεια της μεμβράνης (R_c). Επομένως η παραπάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

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

Στα πρώτα στάδια λειτουργίας της μεμβράνης υπάρχει αντίσταση στην κίνηση του υγρού κυρίως λόγω της ίδιας της μεμβράνης. Η αντίσταση που οφείλεται στο «cake layer» είναι μηδενική, αφού το στρώμα αυτό δεν έχει δημιουργηθεί ακόμα. Το εισερχόμενο ρεύμα περιέχει πολύ μικρά σωματίδια τα οποία δεν αφαιρούνται ακόμα και ύστερα από καλό καθαρισμό, αφού αυτά δεν μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως. Συνεπώς η αντίσταση θεωρείται αμελητέα (Wintgens et al., 2003) (Noble & Stern., 1995 cited in Malamis., 2004). Επομένως η μοναδική αντίσταση που συναντά το ρεύμα είναι η εσωτερική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης.

2.3.2.3.2. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι μεγαλύτερη της θερμοκρασίας του πόσιμου νερού διότι επηρεάζεται από τα θερμά απόβλητα κατοικιών και βιομηχανιών (Στάμου & Βογιατζή., 1994). Πρόκειται ουσιαστικά για το φαινόμενο της θερμικής ρύπανσης του οποίου οι επιπτώσεις είναι η μείωση της συγκέντρωσης διαλυμένου

οξυγόνου λόγω της επιτάχυνσης βιοαποδόμησης οργανικής ύλης καθώς και η μείωση της διάχυσης οξυγόνου στα κατώτερα στρώματα με συνέπειες ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και μεταβολισμό, ανάπτυξη ενός είδους σε βάρος άλλων, ευαισθησία σε τοξικές ύλες κ.α. Τα επιτρεπτά όρια θερμοκρασίας των υγρών αποβλήτων ρυθμίζονται νομοθετικά. Η τιμή της θερμοκρασίας επηρεάζει άμεσα την απόδοση των MBR συστημάτων καθώς η τυχόν μείωση της θερμοκρασίας αυξάνει το ιξώδες του ρευστού ενώ μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη λειτουργία των νιτροποιητών, με συνέπεια τη μείωση του ρυθμού με τον οποίο γίνονται οι βιολογικές διεργασίες. Σύμφωνα με τους Melin et al (2006) κατάλληλες τιμές θερμοκρασίας για τα εμβαπτισμένα sMBR είναι από 10-35°C, ενώ σύμφωνα με τους Sperandio et al. (2004) η μέση ιδανική τιμή θερμοκρασίας η οποία ενδείκνυται για τα sMBR είναι 20°C (Sperandio et al., 2004).

2.3.2.3.3. Άζωτο

Το άζωτο, όπως και ο φώσφορος, αποτελούν τους βασικούς ρυπαντικούς παράγοντες σε επιφανειακά ύδατα. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου στα φυσικά νερά ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 10 ως 1000 µg/L. Το άζωτο είναι διαλυτό στα υγρά απόβλητα σε πολλές μορφές όπως αμμωνία, νιτρώδη και νιτρικά, αλλά και ως συστατικό οργανικών μορίων όπως τα αμινοξέα και έχουν διάφορες επιπτώσεις στα επιφανειακά νερά. Το N_{org} δεσμεύει ισχυρά το οξυγόνο, το NH_4^+ δεσμεύει το οξυγόνο και είναι τοξικό για τα ψάρια σε $pH > 8$. Το NO_3^- προκαλεί ευτροφισμό ενώ και το NO_2^- είναι ισχυρά τοξικό για τα ψάρια. Για τους λόγους αυτούς, η νομοθεσία ορίζει συγκεκριμένα όρια για τις ενώσεις αζώτου στα υγρά απόβλητα που απορρίπτονται σε επιφανειακά νερά. Η μέση περιεκτικότητα στα αστικά απόβλητα, είναι περίπου 40 mg/L NH_3-N και 20 mg/L ως οργανικό άζωτο, ενώ τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα οι συγκεντρώσεις του αζώτου είναι κατά πολύ μεγαλύτερες.

Η κύρια μέθοδος απομάκρυνσης του αζώτου στα υγρά απόβλητα βασίζεται στην νιτροποίηση και την απονιτροποίηση. Η βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών που περιέχουν πρωτεΐνες καταλήγει σε παραγωγή αμμωνίας. Η μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνία ονομάζεται αμμωνιοποίηση. Μετά την αμμωνιοποίηση, η αμμωνία και τα αμμωνιακά άλατα μετατρέπονται σε νιτρώδη και νιτρικά άλατα με μια διαδικασία η οποία ονομάζεται νιτροποίηση (nitrification). Αερόβια βακτηρίδια χρησιμοποιούν οξυγόνο με σκοπό τη νιτροποίηση. Το αμμωνιακά άλατα μετατρέπονται σε νιτρώδη με το βακτηρίδιο *nitrosomonas* και τα νιτρώδη σε νιτρικά άλατα με το βακτηρίδιο *nitrobacter*. Τα νιτρικά άλατα απομακρύνονται με τη διαδικασία της απονιτροποίησης. Εάν δεν προστεθεί ατμοσφαιρικό οξυγόνο στα απόβλητα ή στην ενεργό ιλύ, τα βακτηρίδια παίρνουν οξυγόνο από τα νιτρικά τα οποία μετατρέπονται σε αέριο άζωτο το οποίο ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Η απομάκρυνση του αζώτου στο σύστημα MBR πραγματοποιείται όπως και σε ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων. Πρέπει να υπάρξουν αερόβιες και ανοξικές συνθήκες στους βιοαντιδραστήρες ώστε να πραγματοποιηθούν οι διεργασίες

της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Η απομάκρυνση του αζώτου πραγματοποιείται με την μετατροπή του σε αέριο με τη διεργασία της απονιτροποίησης μέσα από μια σειρά χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον ένα μικρό ποσοστό του αζώτου αφαιρείται με τη βιομάζα. Το σύστημα του MBR επιτυγχάνει αποδοτικότερη νιτροποίηση διότι λειτουργεί σε υψηλότερους χρόνους παραμονής της ιλύος και επιτρέπει στους αργά αναπτυσσόμενους νιτροποιητές να παραμείνουν στο σύστημα και να επιτελέσουν έτσι την επιθυμητή νιτροποίηση. Επιπλέον οι μεμβράνες κατακρατούν το σύνολο των αιωρούμενων στερεών βελτιώνοντας έτσι τη λειτουργία του συστήματος και τη σταθερότητα των διεργασιών όπως είναι η νιτροποίηση.

Οι Huang et al. (2001) αναφέρουν πως η μέση απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου στα sMBR κυμαίνεται κοντά στο 90% ενώ οι Jin et al., 2005, αναφέρουν μέση απόδοση νιτροποίησης είναι περίπου στο 94,8%. Σε γενικές γραμμές η νιτροποίηση στα περισσότερα συστήματα MBR είναι πλήρης, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται άνω του 97,5%.

2.3.2.3.4. Φώσφορος

Ο φώσφορος συναντάται στα απόβλητα με τη μορφή φωσφορικών κυρίως ιόντων (PO_4^- και HPO_4^-) αποτελεί ένα από τα βασικά θρεπτικά συστατικά τόσο των ζωικών όσο και των φυτικών οργανισμών (Νταράκας, 2006). Ο φώσφορος εκφράζεται κυρίως ως ολικός φώσφορος και ως ανόργανος φώσφορος (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά) (ΑΡΗΑ, 1998). Στα απόβλητα ο φώσφορος βρίσκεται (~4gr/κάτοικο την ημέρα) κυρίως στις οργανικές ενώσεις και αποτελεί τα 3/4 περίπου του συνολικά υπάρχοντος φωσφόρου. Ο υπόλοιπος (1/4 περίπου) βρίσκεται στα υγρά απόβλητα κυρίως με τη μορφή των ορθοφωσφορικών (PO_4^{3-}) διαλυτών ιόντων 70 έως 90 % και πολυφωσφορικών ($P_2O_7^{2-}$), αλλά και με τη μορφή οργανικών φωσφορικών ενώσεων. Ο φώσφορος αποτελεί βασικό συστατικό για τη σύνθεση του κυτταρικού ιστού των μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος και για την μεταφορά ενέργειας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα ποσοστό της τάξης του 10 % έως 30 % της εισερχόμενης ποσότητας φωσφόρου να απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας στις δεξαμενές αερισμού, ενώ το σύνολο σχεδόν των φωσφορικών ενώσεων μετατρέπεται σε διαλυτά ορθοφωσφορικά ιόντα.

Τα MBR μπορούν να επιτύχουν υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης του φωσφόρου διότι κατακρατούν όλους τους αιωρούμενους μικροοργανισμούς και επομένως και το φώσφορο που περιέχεται σε αυτά. Η συγκέντρωση εισροής του φωσφόρου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την απόδοση του συστήματος μόνο σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οι οποίες απαντώνται σε βιομηχανικά απόβλητα. Οι Cicek et al., (1999) βρήκαν ότι οι στιγμιαίες φορτίσεις ενός MBR με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις TP (περίπου 200mg/l) έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση διαλυτών οργανικών ενώσεων μικρών σε μέγεθος (<0,1μm), οι οποίες δεν κατακρατούνται από τις μεμβράνες με αποτέλεσμα να αυξάνεται στιγμιαία η συγκέντρωση COD και του TP της

εκροής. Όμως σε βάθος χρόνου οι μονάδες δεν επηρεάζονται από αυτές τις στιγμιαίες φορτίσεις.

2.3.3. Μηχανισμοί περιορισμού της έμφραξης

Οι συνήθεις μηχανισμοί οι οποίοι εφαρμόζονται στα συστήματα MBR για τον περιορισμό της έμφραξης είναι ο καθαρισμός των μεμβρανών, ο αερισμός, η βελτιστοποίηση του χρόνου παραμονής στερεών, καθώς και η προσθήκη χημικών ουσιών τα οποία συμβάλλουν στη βελτίωση της διηθησιμότητας της ιλύος.

2.3.3.1. Καθαρισμός μεμβρανών

Οι μέθοδοι καθαρισμού που χρησιμοποιούνται στα συστήματα MBR για τον περιορισμό της έμφραξης και την παράταση του χρόνου ζωής των μεμβρανών είναι οι εξής:

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

Περιοδικός χημικός καθαρισμός συντήρησης (MC): Ο περιοδικός χημικός καθαρισμός πραγματοποιείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, συνήθως μία με δύο φορές της εβδομάδα με την χρήση αραιών διαλυμάτων. Η διαδικασία του χημικού καθαρισμού πραγματοποιείται αυτόματα με τον εμπλουτισμό χημικών στους αγωγούς εξόδου του διηθήματος και με την αντιστροφή της ροής διήθησης, ώστε να μεταφερθούν τα χημικά στα σημεία που είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες.

Εντατικός χημικός καθαρισμός (IC): Ο εντατικός χημικός καθαρισμός πραγματοποιείται συνήθως κάθε 4-10 μήνες και έχει ως στόχο να αποκατασταθεί η μονάδα των μεμβρανών. Οι συγκεντρώσεις των χημικών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται, καθώς και ο χρόνος επαφής τους με τις μεμβράνες είναι πολύ πιο αυξημένες σε σύγκριση με τον περιοδικό καθαρισμό (Van der Roest et al., 2002). Τα χημικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται είναι το υποχλωριώδες νάτριο, το καυστικό νάτριο, το κιτρικό οξύ και το υδροχλωρικό οξύ.

Πλύση με αντιστροφή της ροής διήθησης (backflushing): Η πλύση με αντιστροφή της ροής διήθησης πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος MBR με την παύση της διεργασίας της διήθησης και με την αντιστροφή της πίεσης, ώστε το υγρό να κινηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση και να πραγματοποιηθεί η έκπλυση των μεμβρανών, για την απομάκρυνση των συσσωρευμένων σωματιδίων τα οποία μεταφέρονται έξω από τη μονάδα των μεμβρανών, είτε κατευθείαν στο ανάμικτο υγρό (εμβυθιζόμενο MBR), είτε εισερχόμενο ρεύμα (εξωτερικό MBR).

Διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης (relaxation): Η διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο όταν δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί έκπλυση, γι' αυτό και εφαρμόζεται πολύ συχνά στις επίπεδες μονάδες μεμβρανών. Με την διακοπή της διαδικασίας της διήθησης, για ένα μικρό χρονικό διάστημα, παύει να ασκείται πίεση στις μεμβράνες. Ως αποτέλεσμα, και λόγω του ελαστικού τους υλικού, επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση, ενώ ταυτόχρονα, ο αερισμός συνεχίζεται. Κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων που έχουν επικάσει (Van der Roest et al., 2002).

2.3.3.2. Αερισμός

Εφαρμόζεται κυρίως στα εμβαπτιζόμενα συστήματα MBR και στοχεύει στην παροχή οξυγόνου στη βιομάζα την οποία διατηρεί υπό αιώρηση και απομακρύνει τα στερεά σωματίδια από την επιφάνεια της μεμβράνης, μειώνοντας έτσι την έμφραξη (Dufresne et al., 1997). Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το γεγονός ότι η χαμηλή ένταση αερισμού δεν απομακρύνει αποτελεσματικά τα σωματίδια, ενώ ταυτόχρονα η υψηλή ένταση αερισμού έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση των βιοκροκιδών και στην απελευθέρωση κολλοειδών και διαλυτών ουσιών στο ανάμικτο υγρό, με αποτέλεσμα την μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών (Meng et al., 2008).

2.3.3.3. Βελτιστοποίηση του χρόνου παραμονής στερεών

Οι χαμηλοί χρόνοι παραμονής των στερεών συντελούν σε υψηλή έμφραξη, ενώ η αύξηση του SRT μειώνει την έμφραξη των μεμβρανών (Ng et al., 2006) (Zhang et al., 2006) (Ahmed et al., 2007) (Liang et al., 2007) (Μαλαμής, 2009).

2.3.3.4. Προσθήκη χημικών ουσιών

Η προσθήκη χημικών ουσιών στο σύστημα MBR έχει ως στόχο την αλλαγή της σύστασης της βιομάζας προκειμένου να επιταχυνθεί η διαδικασία της διήθησης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι χημικές ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί στα MBR μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- ❖ Κροκιδωτικά: Όπως του αργιλίου και του σιδήρου, ο τριχλωριούχος σίδηρος, το θειικό αργίλιο, το χλωριούχο πολυαργιλικό υδροξείδιο (PACl) και ο πολυμερής θειικός σίδηρος (PFS). Οι Zhang et al. (2008b) παρατήρησαν ότι η προσθήκη 1,2 mM Fe(III) στη βιομάζα βελτιώνει τη διηθησιμότητα της ιλύος και μειώνει τη συγκέντρωση των SMP.

- ❖ Προσροφητικά: Ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης (PAC) και ο ζεόλιθος. Και τα δύο μπορούν να προσροφούν τα οργανικά διαλυτά και άλλες κολλοειδείς ουσίες.
- ❖ στα κατιονικά πολυμερή: Τα πιο συνηθισμένα είναι τα MPE50, MLP30 και KD452. Οι Koseoglu et al. (2008) παρατήρησαν ότι τα κατιονικά πολυμερή επιτυγχάνουν υψηλότερη κρίσιμη ροή σε σύγκριση με τα κροκιδωτικά (51 – 54 l/m²-h έναντι 45 l/m²-h). Η υψηλότερη κρίσιμη ροή επιτυγχάνεται στην περίπτωση προσθήκης του κατιονικού πολυμερούς MPE50 με 54 l/m²-h.

2.4. Πλεονεκτήματα συστημάτων MBR

- ✚ Τα συστήματα MBR απαιτούν μικρό χώρο και μπορούν να τοποθετηθούν σε κτιριακή εγκατάσταση έκτασης περίπου το 1/8-1/10 της απαιτούμενης για μια συμβατική μονάδα EI, δηλαδή 50-70% μικρότερο όγκο (Ανδρεαδάκης, 2015), ενώ χωροτακτικά μιλώντας, η αισθητική της περιοχής μιας μονάδος MBR δεν επηρεάζει αρνητικά τον περιβάλλοντα χώρο.
- ✚ Καταργείται το δοχείο τελικής καταβύθισης (Final Sedimentation Tank, FST).
- ✚ Ταχεία εκκίνηση (start-up).
- ✚ Τα MBR συστήματα, όπως έχει προαναφερθεί, έχουν το πλεονέκτημα της παροχής υψηλότερης ποιότητας εκροής του επεξεργασμένου αποβλήτου σε σχέση με το συμβατικό σύστημα EI, ενώ φθάνουν να συγκρίνονται, ακόμα να ξεπερνούν την ποιότητα εκροών συστημάτων τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Λόγω της πολύ υψηλής ποιότητας του διηθήματος, εξαλείφεται η ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία των αποβλήτων.
- ✚ Το τελικό προϊόν εκροής δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά αφού οι μεμβράνες μπορούν να συγκρατήσουν βακτήρια και παθογόνους μικροοργανισμούς, ενώ η απόδοση στην απομάκρυνση του COD είναι πολύ υψηλή. Επιπλέον η θολότητα του διηθήματος είναι μηδαμινή (NTU<0,3), ενώ και η απομάκρυνση ολικού φωσφόρου είναι πολύ υψηλή (Van der Roest et al., 2002) (Visvanathan et al., 2000).
- ✚ Εξαλείφεται η ανάγκη για καλή καθιζησιμότητα της ιλύος, καθώς και όλα τα συνεπαγόμενα προβλήματα καθιζησιμότητας που αντιμετωπίζει το κλασικό σύστημα EI (Van der Roest et al., 2002).
- ✚ Εκτός από την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος, τα συστήματα MBR είναι δυνατόν να παράγουν επεξεργασμένα απόβλητα ικανά να επαναχρησιμοποιηθούν για άρδευση αγροτικών περιοχών (metrokc.gov, 2015).
- ✚ Το μέγεθος των βιοκροκιδών δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τη λειτουργία του συστήματος και επομένως μπορεί το σύστημα να λειτουργήσει με υψηλούς χρόνους παραμονής. Έτσι ευνοείται η διατήρηση αργά αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών όπως είναι νιτροποιητές και επομένως προάγεται η διεργασία της νιτροποίησης. Κατά αυτόν τον τρόπο μειώνεται σημαντικά η ποσότητα της περίσσειας ιλύος και η διαδικασία της νιτροποίησης είναι πιο αποτελεσματική και πλήρης.

- ✚ Στα συστήματα MBR, ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα θς, είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ, γιατί υπάρχει πλήρης κατακράτηση των στερεών στο σύστημα. Αυτό δίνει τη δυνατότητα μεγαλύτερης ευελιξίας στο χειρισμό του συστήματος, καθώς μπορεί να λειτουργήσει με μεγάλους χρόνους παραμονής των στερεών και χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής, χωρίς τον κίνδυνο διαφυγής στερεών στην εκροή (Μαλαμής Σ., 2005)
- ✚ Η απομάκρυνση της αμμωνίας στα συστήματα MBR κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα. Επιπλέον, ευνοείται η βιοαποδόμηση δύσκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ουσιών.
- ✚ Σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα, οι μονάδες MBR συνοδεύονται με χαμηλό κόστος λειτουργίας.

2.5.Μειονεκτήματα συστημάτων MBR

- ✚ Η έμφραξη των μεμβρανών αποτελεί ένα σημαντικό λειτουργικό πρόβλημα των συστημάτων MBR. Η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος σταδιακά και αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, καθώς απαιτείται συχνός καθαρισμός.
- ✚ Παράμετροι που έχουν σχέση με τον καθαρισμό όπως η συχνότητα καθαρισμού, η συγκέντρωση του διαλύματος, ο χρόνος για τον οποίο πραγματοποιείται αντίστροφη πλύση καθορίζονται εμπειρικά, καθώς δεν έχει γίνει μια ολοκληρωμένη προσπάθεια βελτιστοποίησης αυτών των παραμέτρων.
- ✚ Το κατασκευαστικό κόστος των συστημάτων MBR είναι συγκρίσιμο και σε αρκετές περιπτώσεις χαμηλότερο του αντίστοιχου κόστους του συστήματος της ΕΙ. Όμως το λειτουργικό κόστος των συστημάτων MBR είναι αρκετά υψηλότερο σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της ΕΙ, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται για τον περιορισμό της έμφραξης αλλά και λόγω της ανάγκης αντικατάστασης των μεμβρανών με καινούργιες κάθε 4-7 χρόνια (Stephenson et al., 2000).
- ✚ Έχουν παρατηρηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις προβλήματα αερισμού τα οποία όμως δεν οφείλονται στο ίδιο το σύστημα MBR, αλλά στο γεγονός ότι λειτουργεί σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού, οι οποίες πολλές φορές υπερβαίνουν τα 15.000 mg/l. Αυτό δημιουργεί προβλήματα στην αποδοτική μεταφορά του οξυγόνου στο σύνολο της βιομάζας και αυξάνει τον κίνδυνο δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών (Visvanathan et al., 2000) (Stephenson et al., 2000).

Παράμετρος	Κλασικό Σύστημα Πρωτοβάθμιας Καθίζησης	Κλασικό Σύστημα Ενεργού Ιλύος	Βιολογική Απομάκρυνση Θρεπτικών	Βιοαντιδραστήρας Μεμβράνης	Ενεργός Άνθρακας	Τριτοβάθμια Φίλτρα	Αντίστροφη Όσμωση
BOD/COD	1	3	3	3	3	2	
TSS	2	3	3	3	3	3	
Άζωτο	1	1	3	3	2	2	
Φώσφορος	1	1	3	3	3	3	
Αλκαλικότητα		2				3	
Ολικά Κολοβακτηρίδια		1	1	2	3		
Διαλυμένα Στερεά							3
Turbidity	1	3	3	3	3	3	3
Ολικός Οργανικός Άνθρακας	1	3	3	3	3	2	3

1 = Μικρή απομάκρυνση
2 = Μέτρια απομάκρυνση
3 = Σημαντική απομάκρυνση

Πίνακας 5. Δυνατότητα Απομάκρυνσης Ρύπων από διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων (Λοιζίδου, 2009)

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

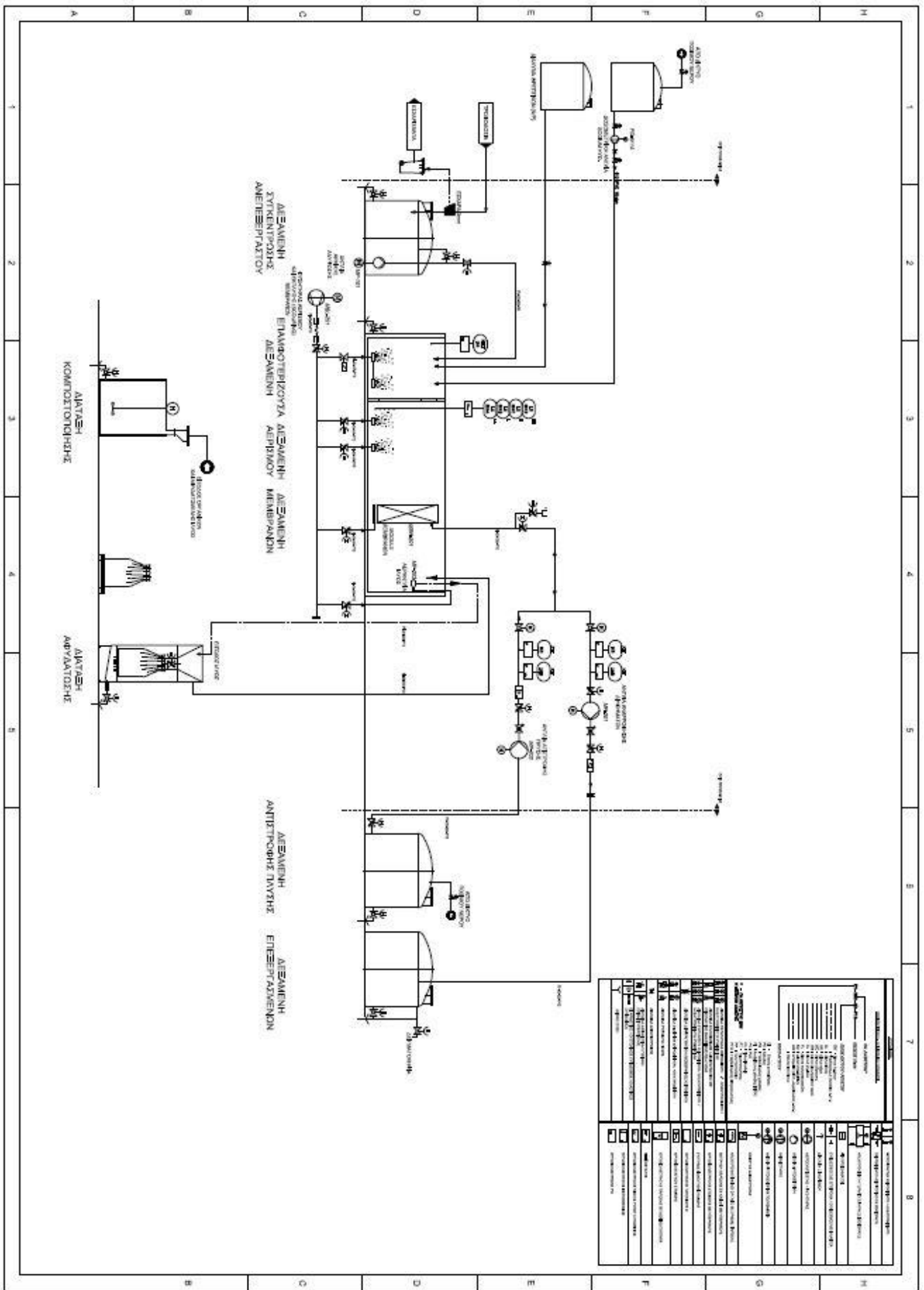
Στην παρούσα μελέτη ασχοληθήκαμε με την αποδοτικότητα των MBR εγκαθιστώντας μονάδες σε βιομηχανία τροφίμων και σε βιομηχανία βαφής και φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων.

3.1.Περιγραφή πιλοτικής μονάδας της βιομηχανίας τροφίμων

Η πιλοτική μονάδα έχει τη μορφή ενός ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο MBR, όπως περιγράφεται παρακάτω. Το σύστημα περιλαμβάνει εργονομική διάταξη Η/Μ εξοπλισμού, ώστε να μην αντιμετωπίζονται προβλήματα κατά το χειρισμό της μονάδας. Η τροφοδοσία του πιλοτικού συστήματος με ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας γίνεται μέσω αντλίας ανύψωσης από τη δεξαμενή συλλογής της βιομηχανίας η οποία καταθλίβει στη δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτου.



Εικόνα 4. Πιλοτική μονάδα εγκατεστημένη στην βιομηχανία τροφίμων



Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας MBR βιομηχανίας τροφίμων

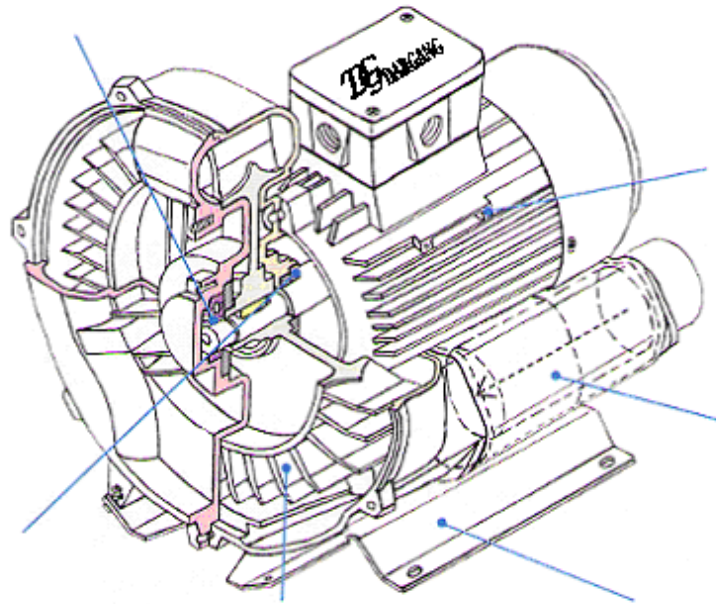
3.1.1. Δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτου

Αρχικά το ανεπεξέργαστο απόβλητο εσχαρίζεται σε ανοξειδωτη χειροκαθαριζόμενη κυλινδρική εσχάρα με οπές μεγέθους 3mm. Υποβρύχια φυγοκεντρική αντλία δυναμικότητας τουλάχιστον 1,5 m³/h είναι τοποθετημένη εντός της δεξαμενής εξισορρόπησης (ΔΕ), ελέγχεται από φλοτέρ και είναι υπεύθυνη για την τροφοδοσία. Τα απόβλητα που συλλέγονται στη ΔΕ ομογενοποιούνται. Η ΔΕ είναι κατασκευασμένη από γραμμικό πολυαιθυλένιο LMDPE με σταθεροποιητές UV, μαύρου χρώματος και έχει μεγάλη διάρκεια ζωής έναντι της ηλιακής ακτινοβολίας και των καιρικών συνθηκών, ενώ περιλαμβάνει και διάταξη εκκένωσης με χειροκίνητη δικλείδα. Για την ανάδευση του περιεχομένου της δεξαμενής προβλέπεται στη γραμμή κατάθλιψης διάταξη επανακυκλοφορίας των αποβλήτων προς την δεξαμενή εξισορρόπησης και ρύθμιση αυτής μέσω δικλείδων.

3.1.2. Διάταξη ανοξικής και αερόβιας επεξεργασίας

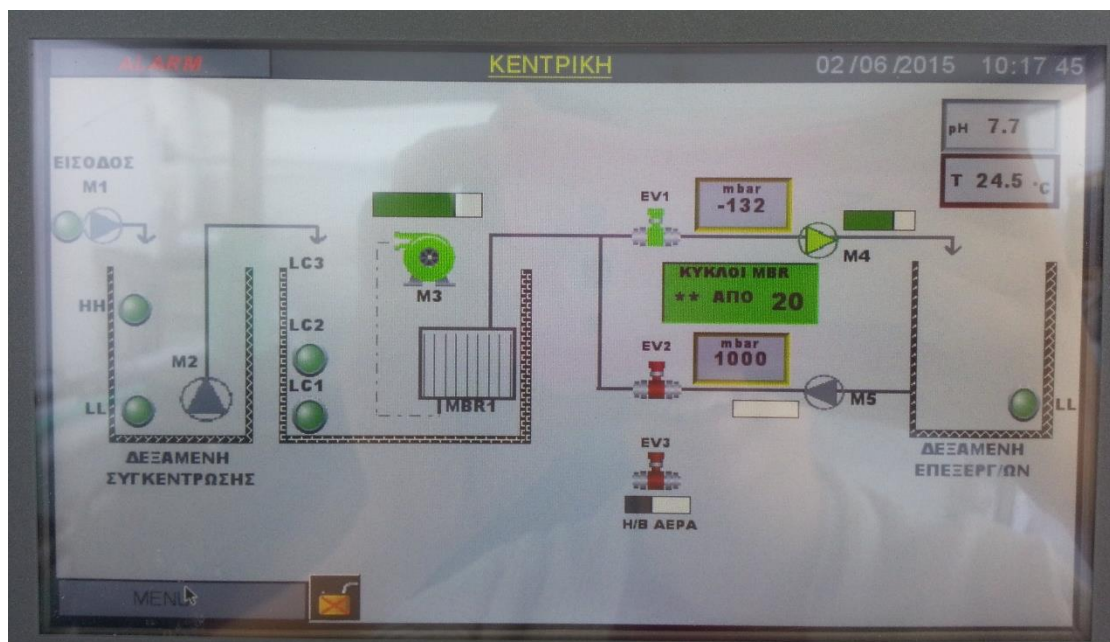
Η παροχή αποβλήτου γίνεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας και έτσι τα ανεπεξέργαστα απόβλητα οδηγούνται υπό πίεση στο επαμφοτερίζον (ανοξικό/οξικό) διαμέρισμα του συστήματος επεξεργασίας το οποίο είναι κατασκευασμένο εξ' ολοκλήρου από ανοξειδωτο χάλυβα με όγκος περίπου 0,5 m³. Η μονάδα των μεμβρανών είναι εμβαπτιζόμενη στον αερόβιο βιοαντιδραστήρα και εκεί πραγματοποιείται η διήθηση ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες όπως η βιοαποδόμηση οργανικής ύλης, η νιτροποίηση, η ενδογενής αναπνοή κ.α..

Υπάρχει διπλό σύστημα αερισμού με σκοπό να παρέχεται οξυγόνο στη βιομάζα και να διατηρείται υπό αιώρηση καθώς και για να ελέγχονται φαινόμενα έμφραξης με απομάκρυνση σωματιδίων από την επιφάνεια της μεμβράνης. Στο διαμέρισμα αυτό λαμβάνει χώρα η απονιτροποίηση η οποία επιτυγχάνεται μετά από ελεγχόμενες περιοδικές παύσεις λειτουργίας του συστήματος αερισμού προκειμένου να δημιουργηθούν οι ανοξικές συνθήκες που απαιτούνται για την απομάκρυνση του αζώτου από το σύστημα. Δεδομένης της σύστασης των αποβλήτων της μονάδας όπου αναμένονται χαμηλές συγκεντρώσεις αζώτου προς απομάκρυνση, η διακοπόμενη λειτουργία καλύπτει τις λειτουργικές ανάγκες της εγκατάστασης. Στη δεξαμενή αερισμού (ΔΑ) ελέγχεται, επίσης, και ρυθμίζεται η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου με οξυγονόμετρο.



Εικόνα 6. Φυγοκεντρικός Φυσητήρας

Ο έλεγχος της λειτουργίας του αερισμού στο κυρίως διαμέρισμα επιτυγχάνεται αυτοματοποιημένα μέσω ηλεκτροβάνας και χρονοπρογράμματος υλοποιούμενου στην μονάδα ελέγχου (PLC).



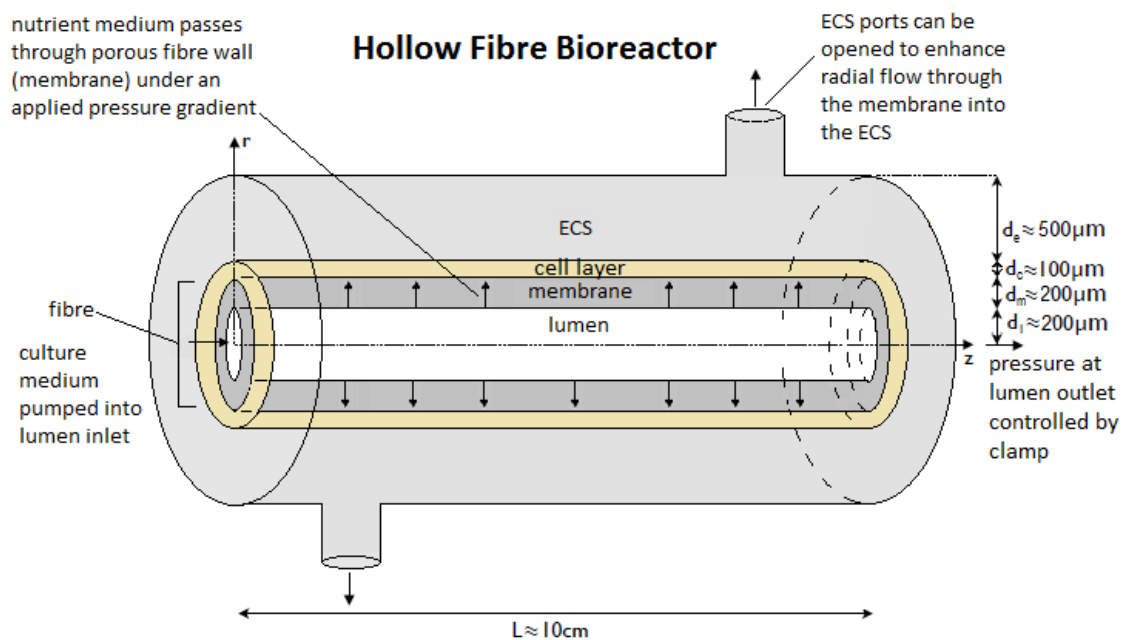
Εικόνα 7. Διάγραμμα ροής διεργασίας του πιλοτικού συστήματος στη βιομηχανία τροφίμων

Στο κατώτατο τμήμα του διαμερίσματος είναι εγκατεστημένος ανοξείδωτος διαχυτής μεσαίας φυσαλίδας ο οποίος τροφοδοτείται από φυσητήρα πλευρικών καναλιών μέσω του συλλέκτη αέρα. Αυτό το δεύτερο σύστημα αερισμού δημιουργεί διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών και μειώνει έτσι τις επικαθίσεις σε αυτές (Shimizu et al., 1996). Το επαμφοτερίζον διαμέρισμα του συστήματος επικοινωνεί με το αερόβιο

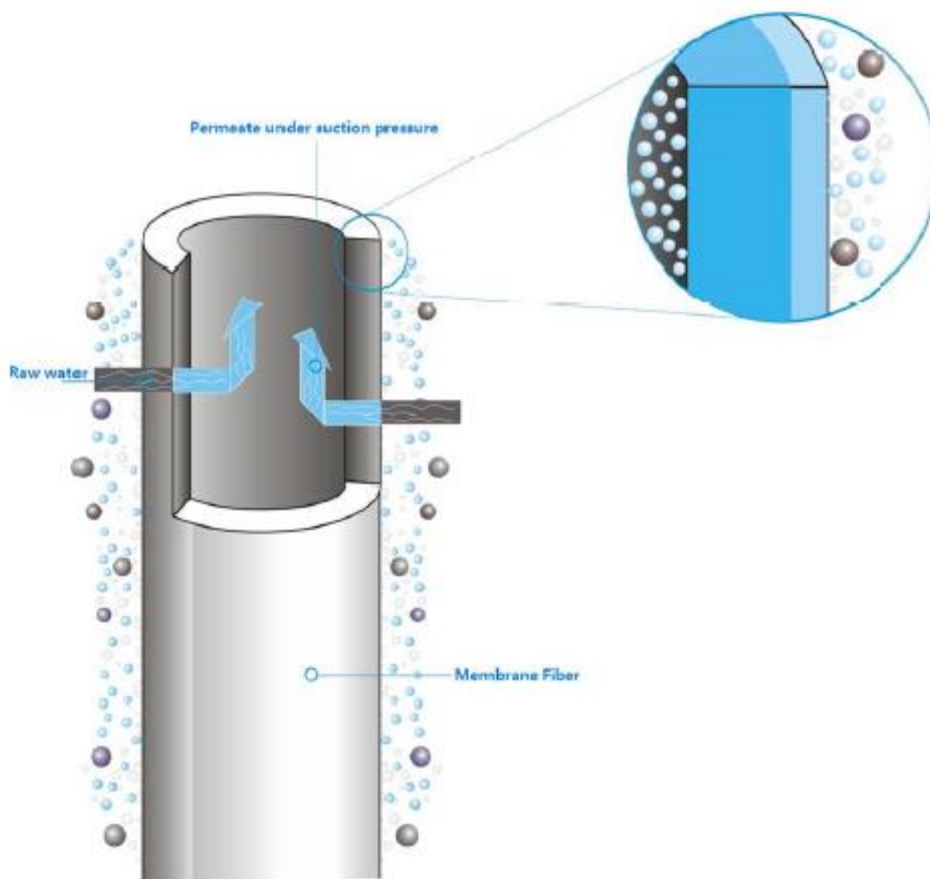
τμήμα της δεξαμενής μέσω οπών που βρίσκονται στο ενδιάμεσο χώρισμα των διαμερισμάτων. Το αερόβιο διαμέρισμα περιλαμβάνει σύστημα διάχυσης αερισμού λεπτής φυσαλίδας κατάλληλης δυναμικότητας καθώς επίσης και τη λειτουργική μονάδα (module) των μεμβρανών.

3.1.1. Δομή και χαρακτηριστικά hollow fiber μεμβρανών

Στην συγκεκριμένη πιλοτική μονάδα χρησιμοποιήθηκαν εμβαπτιζόμενα στοιχεία μεμβρανών υπερδιήθησης κοίλων ινών (Hollow Fiber). Η μονάδα μεμβρανών είναι τοποθετημένη σε κατακόρυφη διάταξη, ενώ ειδικοί πλαστικοί υποδοχείς επιτρέπουν την ταλάντωσή τους προκειμένου να παραταθεί ο χρόνος ζωής τους και να μην καταστραφούν. Οι μεμβράνες εδράζονται σε αυτοφερόμενο ανοξείδωτο πλαίσιο (module). Η παροχή του αέρα για το ανοξικό/επαμφοτερίζον και αερόβιο διαμέρισμα καθώς και για τον καθαρισμό των μεμβρανών γίνεται από κοινό φυγοκεντρικό φυσητήρα. Η παροχή αέρα προς το module μεμβρανών ρυθμίζεται από κατάλληλη βάνα ενώ χωρητικά ηλεκτρόδια στάθμης ελέγχουν την στάθμη του υγρού στη δεξαμενή των μεμβρανών. Ταυτόχρονα γίνεται αυτοματοποιημένη καταγραφή του pH και της θερμοκρασίας μέσω μετρητή pH-T που έχει τοποθετηθεί στο σύστημα.



Εικόνα 8. Μεμβράνες τύπου Hollow Fiber



Εικόνα 9. Μεμβράνες τύπου Hollow Fiber

Η επιφάνεια των μεμβρανών είναι περίπου ίση με 11 m^2 , ενώ το μήκος τους δεν ξεπερνά τα 550 mm. Οι μεμβράνες μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε εύρος pH 1-12 και σε πίεση αναρρόφησης έως 30 kPa. Το υλικό κατασκευής τους είναι φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), ενώ το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι 0,01-0,02 μm και εξασφαλίζει υψηλή ακρίβεια διήθησης συγκρατώντας αιωρούμενα στερεά, κολλοειδή και βακτήρια. Η μονάδα μεμβρανών μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα από το σύστημα για τον ευχερή καθαρισμό τους.

Οι μεμβράνες κοίλων ινών λειτουργούν μέσω της διήθησης της ροής από έξω προς τα μέσα. Πιο συγκεκριμένα η επεξεργασμένη εκροή διαπερνά τους πόρους της μεμβράνης και διηθείται εντός των ινών από έξω. Το διήθημα οδηγείται από τους άνω και κάτω συλλέκτες του module μεμβρανών μέσω οριζόντιας φυγοκεντρικής αντλίας αναρρόφησης διηθημάτων στη δεξαμενή συλλογής επεξεργασμένων η οποία ελέγχει την λειτουργία στην μονάδα των μεμβρανών, ενώ η βιομάζα παραμένει στο εξωτερικό μέρος των μεμβρανών και μέσα στη ΔΑ.



Εικόνα 10. Μονάδα μεμβρανών βιομηχανίας τροφίμων

Βάνα δειγματοληψίας έχει τοποθετηθεί για την άντληση επεξεργασμένου δείγματος προκειμένου να εξετάζεται η απόδοση του συστήματος. Επίσης, στη γραμμή εξόδου των μεμβρανών είναι εγκατεστημένα σε σειρά μία ηλεκτροβάνα, ένα μανόμετρο γλυκερίνης και ένας μεταδότης πίεσης (transmitter), ενώ με την βοήθεια αναλογικού σήματος του μεταδότη ελέγχεται από τον πίνακα ελέγχου (PLC) της εγκατάστασης η διαμεμβρανική πίεση (Transmembrane Pressure, TMP) και κατά συνέπεια ο βαθμός ρύπανσης των μεμβρανών. στον πίνακα ελέγχου υπάρχει δυνατότητα καθορισμού του άνω ορίου πίεσης λειτουργίας των μεμβρανών.

Το PLC συγκεκριμένα ελέγχει και ρυθμίζει:

- ✚ Τη λειτουργία των περισταλτικών αντλιών τροφοδοσίας αποβλήτων και ανακυκλοφορίας ενεργού ιλύος,
- ✚ Τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μεταβάλλοντας την τροφοδοσία αέρα στη δεξαμενή βιολογικής επεξεργασίας,

- ✚ Την πτώση πίεσης (TMP) κατά τη λειτουργία των μεμβρανών, ενεργοποιώντας την αντίστροφη πλύση όταν αυτή υπερβεί ένα προκαθορισμένο όριο,
- ✚ Τις στάθμες των δεξαμενών, ώστε να αποφεύγεται η ξηρή λειτουργία των αντλιών και η υπερχείλιση, καθώς επίσης και να διασφαλίζεται η επάρκεια επεξεργασμένων αποβλήτων για τον καθαρισμό των μεμβρανών.

Για την αυτόματη ρύθμιση της τιμής του pH στον βιοαντιδραστήρα γίνεται έγχυση αραιού διαλύματος σόδας στο πρώτο διαμέρισμα της μονάδας επεξεργασίας μέσω κατάλληλης δοσομετρικής αντλίας, ελεγχόμενα λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις του οργάνου pH. Η επιθυμητή τιμή τίθεται μέσω του οργάνου touch panel του συστήματος ελέγχου.

Στην έξοδο της μεμβράνης βρίσκεται τοποθετημένο μανόμετρο κενού μεγάλης διακριτικής ικανότητας η ένδειξη του οποίου καταδεικνύει την πτώση της διαμεμβρανικής πίεσης και κατά συνέπεια το βαθμό έμφραξης των μεμβρανών κατά τη διαδικασία της διήθησης. Οι τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης και της θερμοκρασίας καταγράφονται on-line. Συγκεκριμένα, η μέτρηση και καταγραφή της διαμεμβρανικής πίεσης γίνεται με ψηφιακό καταγραφικό αναλογικού σήματος, τύπου EASYLOG 40KH ακρίβειας 0,25 kPa συνδεδεμένο με μεταδότη πίεσης, τύπου S-10 της εταιρίας WIKA και της θερμοκρασίας με καταγραφικό τύπου EASYLOG 40NSW ακρίβειας 0,1°C. Επιπλέον, η μέτρηση της θερμοκρασίας επιβεβαιώνεται περιστασιακά με πεχάμετρο MP125 της Mettler Toledo.

Για την ελεγχόμενη λειτουργία του πιλοτικού συστήματος έχουν τοποθετηθεί ηλεκτροβάνες, ένα μανόμετρο γλυκερίνης και ένας μεταδότης πίεσης (transmitter), ενώ για την αντίστροφη πλύση χρησιμοποιείται οριζόντια φυγοκεντρική αντλία. Ο έλεγχος της παροχής των μεμβρανών και της παροχής αντίστροφης πλύσης γίνεται μέσω ροομέτρων στήλης με πλωτήρα κατάλληλα βαθμονομημένων. Ο ωφέλιμος όγκος του αερόβιου διαμερίσματος είναι περίπου 1 m³.

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά μεμβρανών πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας τροφίμων

Χαρακτηριστικά μεμβρανών	
Είδος μεμβράνης	Hollow Fiber
Συνολική επιφάνεια (m ²)	11
Fiber ID/OD (mm)	0.85/1.45
Filtration Model	Outside-In
Προτεινόμενη πίεση αναρρόφησης (kPa)	-30

Χαρακτηριστικά μεμβρανών	
Μέγιστη πίεση αναρρόφησης (kPa)	-60
Πορώδες μεμβράνης (μm)	0,01 ÷ 0,02
Δυναμικότητα επεξεργασίας αποβλήτων (m ³ /d)	4 – 6
Μέγιστη παροχή αποβλήτων	264 (L/h)
Μέση υδραυλική φόρτιση F20 (flux)	Έως 30 L/m ² /h
Προτεινόμενος χρόνος φόρτισης (min)	8-12
Προτεινόμενος χρόνος ανάπαυσης (min)	2-3
Υδραυλική παροχή αντίστροφης πλύσης (L/m ² /h)	Έως 40
Προτεινόμενος χρόνος αντίστροφης πλύσης (min/time)	3
Υλικό κατασκευής μεμβράνης	PVDF
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	5 – 45
Υλικό κατασκευής συλλεκτών αναρρόφησης	ABS
Υλικό κατασκευής module	Ανοξειδωτος χάλυβας
Διαστάσεις module (mm)	805*620*1000

Η προκύπτουσα λάσπη που αντλείται από την ΔΑ οδηγείται με αεραντλία σε διάταξη αφυδάτωσης με σακόφιλτρο. Για τον υπολογισμό της υδραυλικής φόρτισης λαμβάνεται υπόψη ο πραγματικός χρόνος λειτουργίας των μεμβρανών αφαιρουμένου του χρόνου ανάπαυσης κ.λπ.. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των μεμβρανών, οι μονάδες MBR έχουν εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης της θολότητας, στερεών και μικροοργανισμών. Λόγω και των ανωτέρω τα συστήματα MBR βελτιώνουν την

απόδοση απομάκρυνσης των COD, BOD, αμμωνίας και ολικού αζώτου. Επίσης, οι μεμβράνες έχουν μια επίδραση σε συγκράτηση οργανικής ύλης της τάξης του 20% λόγω σημείου αποκοπής.

Επισημαίνεται ακόμη ότι σημαντικός παράγοντας έμφραξης των μεμβρανών είναι το επίπεδο συγκέντρωσης λιπαρών ουσιών στα απόβλητα. Τα όρια που θέτει ο κατασκευαστής απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7. Όρια συγκέντρωσης λιπαρών ουσιών βάσει του κατασκευαστή των μεμβρανών

Είδος	Όριο
Ζωικά και φυτικά λίπη	< 50 mg/L
Ορυκτέλαιο	< 3 mg/L

3.1.2. Λειτουργία συστήματος μεμβρανών

Η ροή διήθησης J αντιπροσωπεύει τον φιλτραρισμένο όγκο (σε l) που διέρχεται ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών (σε m²) και ανά ώρα λειτουργίας του συστήματος. Η προτεινόμενη τιμή λειτουργίας από τον κατασκευαστή είναι 15 – 20 L/m²/h. Στην κανονική λειτουργία η ονομαστική ροή διήθησης αυξάνει την διαμεμβρανική πίεση (αναρρόφησης) συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Όταν η πίεση αναρρόφησης φτάσει την μέγιστη τιμή των -50kPa, είναι απαραίτητος ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών.

Στα sMBR πραγματοποιείται διακοπτόμενη διήθηση και συνεχής αερισμός των μεμβρανών. Οι φυσαλίδες αέρα από τον υποκείμενο διαχυτή του module των μεμβρανών παράγονται για να καθαριστούν μερικώς τα στερεά και η ιλύς τα οποία συσσωρεύονται κατά την διαδικασία της διήθησης, ενώ η διακοπτόμενη λειτουργία συμβάλλει στον καθαρισμό λόγω χαλάρωσης των υλικών των μεμβρανών. Ο προτεινόμενος χρόνος διήθησης, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, είναι 8-12 min, με διακοπή 2-3 min υπό συνθήκες αερισμού (air scouring) των μεμβρανών. Στο σύστημα MBR, η παροχή του προσφερόμενου αέρα καθαρισμού είναι συνήθως σύμφωνα με την αναλογία αέρα-νερού 20: 1 ~ 30: 1. Αυτό μεταφράζεται σε 100-150 Nm³/m²/h, αλλά σε πραγματική λειτουργία, η παροχή αυτή προσαρμόζεται σύμφωνα με την ποιότητα των αποβλήτων και την συγκέντρωση DO στη δεξαμενή επεξεργασίας.

Ωστόσο, πλήρης και οριστικός καθαρισμός των επιφανειών της μεμβράνης δεν μπορεί να επιτευχθεί με αυτήν την μέθοδο καθώς μέρος του συσσωρευμένου υλικού δεν θα μπορέσει να απομακρυνθεί πλήρως με αποτέλεσμα την αύξηση πίεσης λειτουργίας. Για τον λόγο αυτό το σύστημα παρέχει αντίστροφη πλύση των μεμβρανών (καθαρισμός επί της γραμμής «online washing»). Η παροχή αντίστροφης πλύσης εξαρτάται από την επιφάνεια της μεμβράνης και λαμβάνεται συνήθως 40 L/m²/h, για πλύση 3min/περίοδο

και επιτυγχάνεται με αυτόματο χειρισμό των βανών των γραμμών αναρρόφησης και αντίστροφης πλύσης από το σύστημα ελέγχου της εγκατάστασης. Για την αντίστροφη πλύση των μεμβρανών απαιτείται ποσότητα καθαρού νερού περίπου ίση με 25 L τη φορά. Το νερό της αντίστροφης πλύσης αποθηκεύεται σε κατάλληλη δεξαμενή χωρητικότητας 200L κατ' ελάχιστο προκειμένου να καλύπτονται οι ανάγκες καθαρισμού των μεμβρανών οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από τη σύσταση των υγρών αποβλήτων που επεξεργάζονται κάθε φορά.

Στις περιπτώσεις που η διαμεμβρανική πίεση (TMP) αυξάνεται κατά την λειτουργία του συστήματος, αφού η λάσπη προσκολλάται στην επιφάνεια της μεμβράνης όλο και περισσότερο και η αντίστροφη πλύση δεν μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά την έμφραξη, οπότε για να μειωθεί η διαμεμβρανική πίεση (TMP) προτείνεται ο εξωτερικός καθαρισμός (offline washing), ο οποίος απαιτείται όταν η αρχική πίεση (TMP) του κύκλου λειτουργίας υπερβεί το όριο των 20 kPa. Η διαδικασία εξωτερικού καθαρισμού γίνεται ως ακολούθως:

1. Βγάζουμε την μονάδα MBR έξω από τη δεξαμενή και ξεπλένουμε με αρκετό νερό προκειμένου να αφαιρεθεί η προσκολλημένη λάσπη, προσέχοντας να μην καταστραφούν οι μεμβράνες και διατηρώντας τον συλλέκτη καθαρό κατά τον καθαρισμό.
2. Εφαρμόζουμε χημικό καθαρισμό με κατάλληλο υγρό, βυθίζοντας τη μονάδα MBR στη δεξαμενή καθαρισμού για 2-6 ώρες σύμφωνα με τις οδηγίες. Εάν οι συνθήκες το επιτρέπουν, εφαρμόζουμε και αερισμό στην δεξαμενή, μία φορά ανά ώρα.
3. Όταν παρέλθει ο χρόνος εμβάπτισης, βγάζουμε την μονάδα από την δεξαμενή, ξεπλένοντας τα υπολείμματα χημικών και λάσπης από την επιφάνεια των μεμβρανών.
4. Μετά από τα παραπάνω βήματα, εγκαθιστούμε ξανά τη μονάδα μεμβρανών στην δεξαμενή MBR, και εφαρμόζουμε αερισμό για 30 λεπτά πριν από τη λειτουργία.

Τα προτεινόμενα διασπόβλητα καθαρισμού και οι συγκεντρώσεις φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8. Διασπόβλητα καθαρισμού μεμβρανών

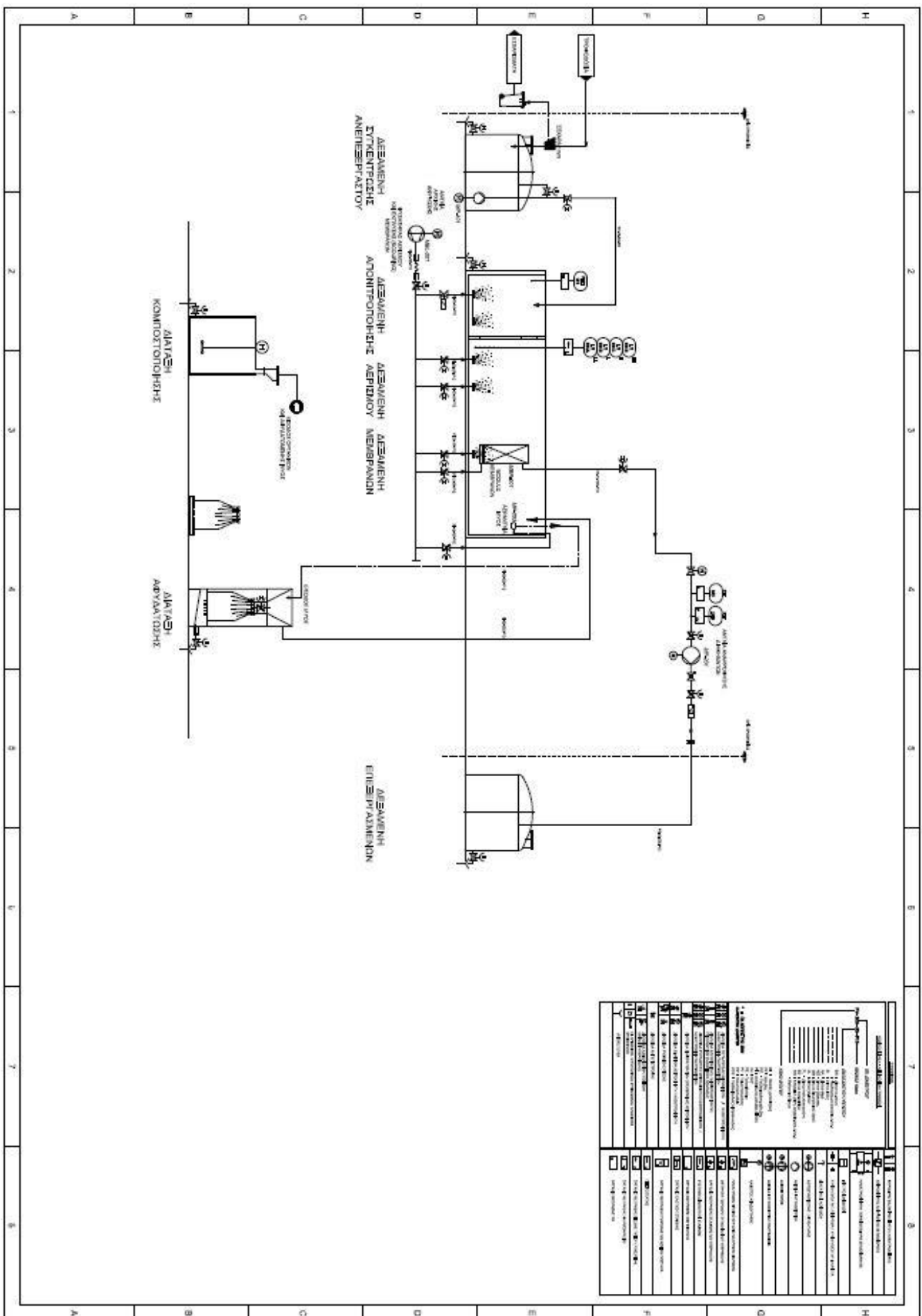
Χημική ουσία	Περιεκτικότητα	Κατηγορία ρύπανσης
Υδροχλωρικό οξύ	0,3 – 1 %	Ανόργανη ρύπανση
Κίτρικό οξύ	2 %	Ανόργανη ρύπανση
Υποχλωριώδες νάτριο	3000 ppm	Οργανική ρύπανση (βακτήρια,

3.2. Περιγραφή πιλοτικής μονάδας της βιομηχανίας βαφής – φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργίας

Η πιλοτική μονάδα η οποία αφορά την βιομηχανία βαφής – φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργίας αποτελεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο MBR. Το σύστημα περιλαμβάνει εργονομική διάταξη Η/Μ εξοπλισμού, ώστε να μην αντιμετωπίζονται προβλήματα κατά το χειρισμό της μονάδας. Η τροφοδοσία του πιλοτικού συστήματος με ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας γίνεται μέσω αντλίας ανύψωσης από τη δεξαμενή συλλογής της βιομηχανίας η οποία μεταφέρει το ανεπεξέργαστο απόβλητο στη δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτου.



Εικόνα 11. Πιλοτική μονάδα εγκατεστημένη στην βιομηχανία βαφής – φινιρίσματος



Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας MBR βιομηχανίας βαφής - φινιρίσματος κλωσσοφαντουργίας

3.2.1. Δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτου

Αρχικά το ανεπεξέργαστο απόβλητο εσχαρίζεται σε ανοξειδωτή χειροκαθαριζόμενη κυλινδρική εσχάρα με οπές μεγέθους 3 mm. Υποβρύχια φυγοκεντρική αντλία δυναμικότητας τουλάχιστον 1,5 m³/h είναι τοποθετημένη εντός της δεξαμενής εξισορρόπησης (ΔΕ), ελέγχεται από φλοτέρ και είναι υπεύθυνη για την τροφοδοσία. Τα απόβλητα που συλλέγονται σε ΔΕ ομογενοποιούνται. Η ΔΕ είναι κατασκευασμένη από γραμμικό πολυαιθυλένιο LMDPE με σταθεροποιητές UV, μαύρου χρώματος, και έχει μεγάλη διάρκεια ζωής έναντι της ηλιακής ακτινοβολίας και των καιρικών συνθηκών ενώ περιλαμβάνει και διάταξη εκκένωσης με χειροκίνητη δικλείδα. Για την ανάδευση του περιεχομένου της δεξαμενής προβλέπεται στη γραμμή κατάθλιψης διάταξη επανακυκλοφορίας των αποβλήτων προς την δεξαμενή εξισορρόπησης και ρύθμιση αυτής μέσω δικλείδων.

3.2.2. Διάταξη ανοξικής και αερόβιας επεξεργασίας

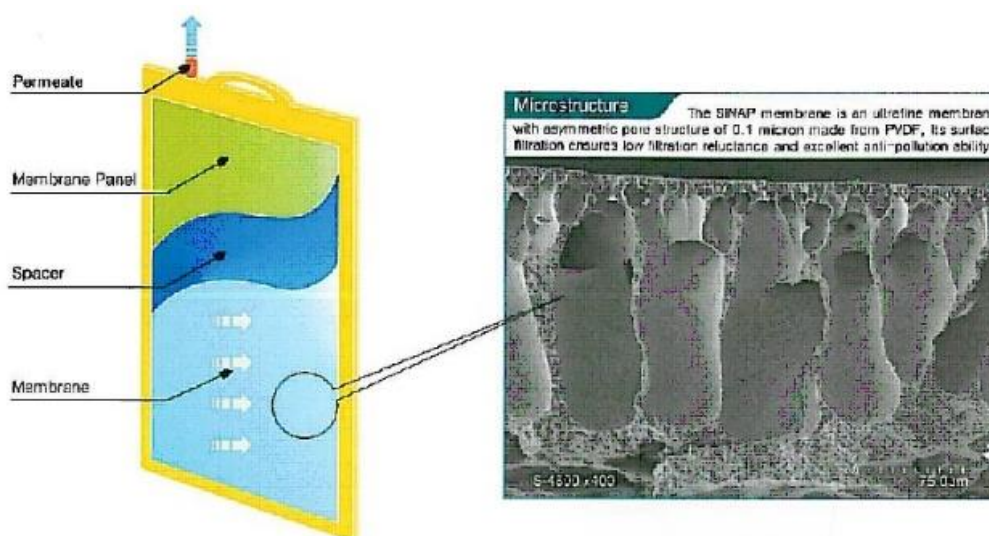
Η παροχή αποβλήτου γίνεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας και στην συνέχεια τα ανεπεξέργαστα απόβλητα οδηγούνται υπό πίεση στο επαμφοτερίζον (ανοξικό/οξικό) διαμέρισμα του συστήματος επεξεργασίας το οποίο είναι κατασκευασμένο εξ' ολοκλήρου από ανοξειδωτο χάλυβα με όγκος περίπου 0,5 m³, το οποίο λειτουργεί υπό αερόβιες συνθήκες.

Τα δύο διαμερίσματα (αερόβιο και επαμφοτερίζον) επικοινωνούν μέσω ενδιάμεσου χωρίσματος που έχει οπές. Όπως και στο επαμφοτερίζον διαμέρισμα, και στο αερόβιο υπάρχει σύστημα διάχυσης αερισμού λεπτής φυσαλίδας κατάλληλης δυναμικότητας. Επίσης, σε αυτό το διαμέρισμα είναι τοποθετημένη και η λειτουργική μονάδα (module) των μεμβρανών, όπου πραγματοποιείται η διήθηση ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες όπως η βιοαποδόμηση οργανικής ύλης, η νιτροποίηση, η ενδογενής αναπνοή κ.α..

Το διπλό σύστημα αερισμού υπάρχει με σκοπό να παρέχεται οξυγόνο στη βιομάζα και να διατηρείται υπό αιώρηση καθώς και για να ελέγχονται φαινόμενα έμφραξης με απομάκρυνση σωματιδίων από την επιφάνεια της μεμβράνης. Στο διαμέρισμα αυτό λαμβάνει χώρα η απονιτροποίηση η οποία λαμβάνει χώρα με περιοδικές παύσεις λειτουργίας του συστήματος αερισμού ώστε να εξασφαλίζονται οι ανοξικές συνθήκες που απαιτούνται. Ο έλεγχος της λειτουργίας του αερισμού στο κυρίως διαμέρισμα επιτυγχάνεται αυτοματοποιημένα μέσω ηλεκτροβάνας και χρονοπρογράμματος υλοποιούμενου στην μονάδα ελέγχου (PLC). Στο κατώτατο τμήμα του διαμερίσματος είναι εγκατεστημένος ανοξειδωτος διαχυτής μεσαίας φυσαλίδας ο οποίος τροφοδοτείται από φυσητήρα πλευρικών καναλιών μέσω του συλλέκτη αέρα. Αυτό το δεύτερο σύστημα αερισμού δημιουργεί διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών και μειώνει έτσι τις επικαθίσεις σε αυτές (Shimizu et al., 1996). Σε αυτό το διαμέρισμα είναι εγκατεστημένος ο μετρητής pH-T καθώς και τα ηλεκτρόδια ελέγχου στάθμης.

Στην συγκεκριμένη πιλοτική μονάδα χρησιμοποιήθηκαν εμβαπτιζόμενα στοιχεία μεμβρανών υπερδιήθησης τύπου επίπεδων στοιχείων (flat-plate) και είναι διαμορφωμένα σε κατακόρυφη και παράλληλη διάταξη, ενώ συγκρατούνται από ειδικούς αποστάτες που δεν επιτρέπουν την κίνησή τους και εδράζονται σε αυτοφερόμενο πλαίσιο (module). Το πλαίσιο των μεμβρανών έχει ενσωματωμένο διαχύτη που επιτρέπει τον καθαρισμό των μεμβρανών.

Η παροχή του αέρα για το ανοξικό/επαμφοτερίζον και αερόβιο διαμέρισμα καθώς και για τον καθαρισμό των μεμβρανών γίνεται από κοινό φυγοκεντρικό φυσητήρα. Η παροχή αέρα προς το module μεμβρανών ρυθμίζεται από κατάλληλη βάνα ενώ χωρητικά ηλεκτρόδια στάθμης ελέγχουν την στάθμη του υγρού στη δεξαμενή των μεμβρανών. Ταυτόχρονα γίνεται αυτοματοποιημένη καταγραφή του pH και της θερμοκρασίας μέσω μετρητή pH-T που έχει τοποθετηθεί στο σύστημα.



Εικόνα 13. Μεμβράνες τύπου flat plate

3.2.3. Δομή και χαρακτηριστικά flat-plate μεμβρανών

Η συνολική επιφάνεια των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών είναι ίση με 1 m^2 , ενώ το ύψος του module δεν ξεπερνά τα 500 mm και είναι από plexiglass που εδράζεται στον πυθμένα της δεξαμενής μέσω ανοξειδωτων οδηγών ολίσθησης. Οι μεμβράνες μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε εύρος pH 3-12 και σε πίεση αναρρόφησης έως 25 kPa. Το υλικό κατασκευής τους είναι φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), οι οποίες συνδυάζουν υψηλή μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα, με πορώδες 0,06-0,1 μm . Αυτού του τύπου οι μεμβράνες είναι κατάλληλες να λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας με εύρος 3000-12000 mg/L. Το ανάμικτο υγρό οδηγείται στην δεξαμενή των μεμβρανών και έρχεται σε επαφή με αυτές. Μέσα από τις μεμβράνες επιτυγχάνεται η υπερδιήθηση του υγρού με αποτέλεσμα την διέλευση μόνο των επεξεργασμένων αποβλήτων, ενώ τα στερεά παραμένουν στις δεξαμενές εξωτερικά των μεμβρανών. Τα στοιχεία

μεμβρανών είναι εύκολα αφαιρούμενα από τη διάταξη συγκράτησής τους για τον ευχερή καθαρισμό τους.

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά μεμβρανών πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας βαφής και φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων

Χαρακτηριστικά Μεμβρανών	
Είδος μεμβράνης	Flat-plate
Συνολική επιφάνεια	1 m ²
Τρόπος φίλτρασης	Outside-in
Προτεινόμενη πίεση αναρρόφησης	<-20 kPa
Μέγιστη πίεση αναρρόφησης	-25 kPa
Πορώδες μεμβράνης	<0,1 μm
Δυναμικότητα επεξεργασίας αποβλήτων	0,5 m ³ /d
Μέγιστη παροχή αποβλήτων	30 (L/h)
Μέση υδραυλική φόρτιση F20 (flux)	20 L/m ² /h
Προτεινόμενος χρόνος φόρτισης	8-12 min
Προτεινόμενος χρόνος ανάπαυσης	2-3 min
Υλικό κατασκευής μεμβράνης	PVDF
Θερμοκρασία λειτουργίας	5 – 40 °C
Υλικό κατασκευής συλλεκτών αναρρόφησης	PVC
Υλικό κατασκευής module	Plexiglass
Διαστάσεις module	280*235*450 mm

Βάνα δειγματοληψίας έχει τοποθετηθεί για την άντληση επεξεργασμένου δείγματος προκειμένου να εξετάζεται η απόδοση του συστήματος. Επίσης, στη γραμμή εξόδου των μεμβρανών είναι εγκατεστημένα σε σειρά μία ηλεκτροβάνα, ένα μανόμετρο γλυκερίνης και ένας μεταδότης πίεσης (transmitter), ενώ με την βοήθεια αναλογικού σήματος του μεταδότη ελέγχεται από τον πίνακα ελέγχου (PLC) της εγκατάστασης η διαμεμβρανική πίεση (Transmembrane Pressure, TMP) και κατά συνέπεια ο βαθμός ρύπανσης των μεμβρανών. Στον πίνακα ελέγχου υπάρχει δυνατότητα καθορισμού του άνω ορίου πίεσης λειτουργίας των μεμβρανών.

Για την αυτόματη ρύθμιση της τιμής του pH στον βιοαντιδραστήρα γίνεται έγχυση αραιού διαλύματος σόδας στο πρώτο διαμέρισμα της μονάδας επεξεργασίας μέσω κατάλληλης δοσομετρικής αντλίας, ελεγχόμενα λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις του οργάνου pH. Η επιθυμητή τιμή τίθεται μέσω του οργάνου touch panel του συστήματος ελέγχου.

Στην έξοδο της μεμβράνης βρίσκεται τοποθετημένο μανόμετρο κενού μεγάλης διακριτικής ικανότητας η ένδειξη του οποίου καταδεικνύει την πτώση της διαμεμβρανικής πίεσης και κατά συνέπεια το βαθμό έμφραξης των μεμβρανών κατά τη διαδικασία της διήθησης. Οι τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης και της θερμοκρασίας καταγράφονται on-line. Συγκεκριμένα, η μέτρηση και καταγραφή της διαμεμβρανικής πίεσης γίνεται με ψηφιακό καταγραφικό αναλογικού σήματος, τύπου EASYLOG 40KH ακρίβειας 0,25 kPa συνδεδεμένο με μεταδότη πίεσης, τύπου S-10 της εταιρίας WIKA και της θερμοκρασίας με καταγραφικό τύπου EASYLOG 40NSW ακρίβειας 0,1oC. Επιπλέον, η μέτρηση της θερμοκρασίας επιβεβαιώνεται περιστασιακά με pHμετρο MP125 της Mettler Toledo.



Εικόνα 14. Μονάδα μεμβρανών βιομηχανίας βαφής- φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργίας

Για τον υπολογισμό της υδραυλικής φόρτισης λαμβάνεται υπόψη ο πραγματικός χρόνος λειτουργίας των μεμβρανών αφαιρουμένου του χρόνου ανάπαυσης κ.λπ. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των μεμβρανών οι μονάδες MBR έχουν εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης της θολότητας, στερεών και μικροοργανισμών. Λόγω και των ανωτέρω τα συστήματα MBR βελτιώνουν την απόδοση απομάκρυνσης των COD, BOD, αμμωνίας και ολικού αζώτου. Επίσης, οι μεμβράνες έχουν μια επίδραση σε συγκράτηση οργανικής ύλης της τάξης του 20% λόγω σημείου αποκοπής. Επισημαίνεται ότι σημαντικός παράγοντας έμφραξης των μεμβρανών είναι το επίπεδο συγκέντρωσης λιπαρών ουσιών στα απόβλητα τα οποία πρέπει να έχουν μέγιστο όριο τα 20-30 mg/L.

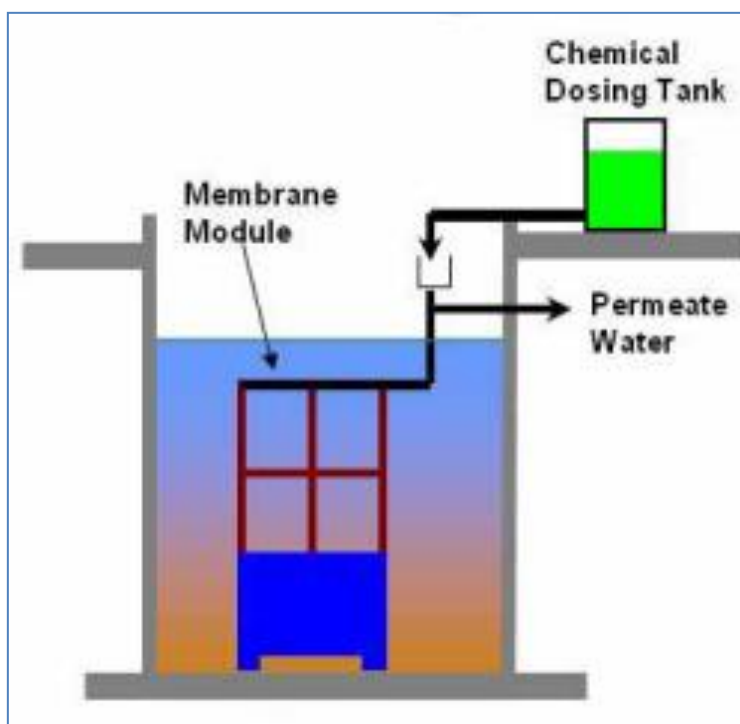
3.2.4. Λειτουργία συστήματος μεμβρανών

Η ροή διήθησης J αντιπροσωπεύει τον φιλτραρισμένο όγκο (σε l) που διέρχεται ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών (σε m^2) και ανά ώρα λειτουργίας του συστήματος. Η προτεινόμενη τιμή λειτουργίας από τον κατασκευαστή είναι 15 – 20 L/ m^2 /h. Στην κανονική λειτουργία η ονομαστική ροή διήθησης αυξάνει την διαμεμβρανική πίεση (αναρρόφησης) συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Όταν η πίεση αναρρόφησης φτάσει την μέγιστη τιμή των -25kPa, είναι απαραίτητος ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών.

Στα MBR πραγματοποιείται διακοπόμενη διήθηση και συνεχής αερισμός των μεμβρανών. Οι φυσαλίδες αέρα από τον υποκείμενο διαχυτή του module των μεμβρανών παρέχονται για να καθαριστούν μερικώς τα στερεά και η ίλος τα οποία συσσωρεύονται κατά την διαδικασία της διήθησης, ενώ η διακοπόμενη λειτουργία συμβάλλει στον καθαρισμό λόγω χαλάρωσης των υλικών των μεμβρανών. Ο προτεινόμενος χρόνος διήθησης, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, είναι 8 min, με διακοπή 2 min υπό συνθήκες αερισμού (air scouring) των μεμβρανών. Στο σύστημα MBR, η παροχή του προσφερόμενου αέρα καθαρισμού είναι συνήθως σύμφωνα με την αναλογία αέρα-νερού 20: 1 ~ 30: 1. Αυτό μεταφράζεται σε 100-150 Nm³/ m^2 /h, αλλά σε πραγματική λειτουργία, η παροχή αυτή προσαρμόζεται σύμφωνα με την ποιότητα των αποβλήτων και την συγκέντρωση DO στη δεξαμενή επεξεργασίας.

Στην γραμμή αναρρόφησης εγκαθίστανται σε σειρά μανόμετρο γλυκερίνης (-1÷0 bar) καθώς και αναλογικός μετρητής κενού (-1÷0 bar). Ο χρόνος λειτουργίας και στάσης των αντλιών αναρρόφησης όπως επίσης και η πίεση λειτουργίας της κάθε γραμμής ρυθμίζονται ανάλογα με τον κατασκευαστή για λόγους προστασίας των στοιχείων των μεμβρανών. Τέλος, μετά τον κοινό συλλέκτη εξόδου των αντλιών αναρρόφησης θα εγκατασταθεί μετρητής παροχής διηθημάτων τύπου ανυψούμενου πλωτήρα κατάλληλης δυναμικότητας.

3.2.5. Χημικός καθαρισμός



Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας χημικού καθαρισμού

3.2.5.1. Χημικός καθαρισμός μεμβρανών

Ο χρόνος που επιλέγεται για να γίνει ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών εξαρτάται από την διαμεμβρανική πίεση των μεμβρανών, αφού αν αυξηθεί για περίπου 5 έως 10 kPa από τον αρχικό σχεδιασμό τότε χρειάζεται χημικός καθαρισμός. Σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρεία λόγω του μικρού μεγέθους της μονάδας προτείνεται ο εξωτερικός καθαρισμός του module μεμβρανών κατ' αρχήν με νερό και στην συνέχεια με τα προτεινόμενα χημικά διασπόβλητα. Παρόλα αυτά μπορεί να πραγματοποιηθεί χημικός καθαρισμός και επιτόπου.

Χημικά που χρησιμοποιούνται:

- ❖ Υποχλωριώδες νάτριο NaClO για οργανική επίστρωση. Συγκέντρωση: 0.5% για Cl
- ❖ Οξαλικό οξύ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ γενικά για ανόργανη επίστρωση. Συγκέντρωση: 1.0%

Αρχικά, σταματούμε την λειτουργία των φυσητήρων καθαρισμού (air scouring) των μεμβρανών καθώς και των αντλιών αναρρόφησης. Επιπλέον, κλείνουμε την βάνα του σωλήνα αναρρόφησης που είναι συνδεδεμένη με την αντλία αναρρόφησης (σε σύστημα φίλτρασης με αντλία αναρρόφησης) για να αποφύγουμε πιθανό σιφωνισμό. Ανοίγουμε τη βάνα χημικού καθαρισμού της κάθε μονάδας μεμβρανών. Αν κάνουμε χημικό καθαρισμό σε όλες τις μονάδες μεμβρανών της κάθε δεξαμενής MBR τότε

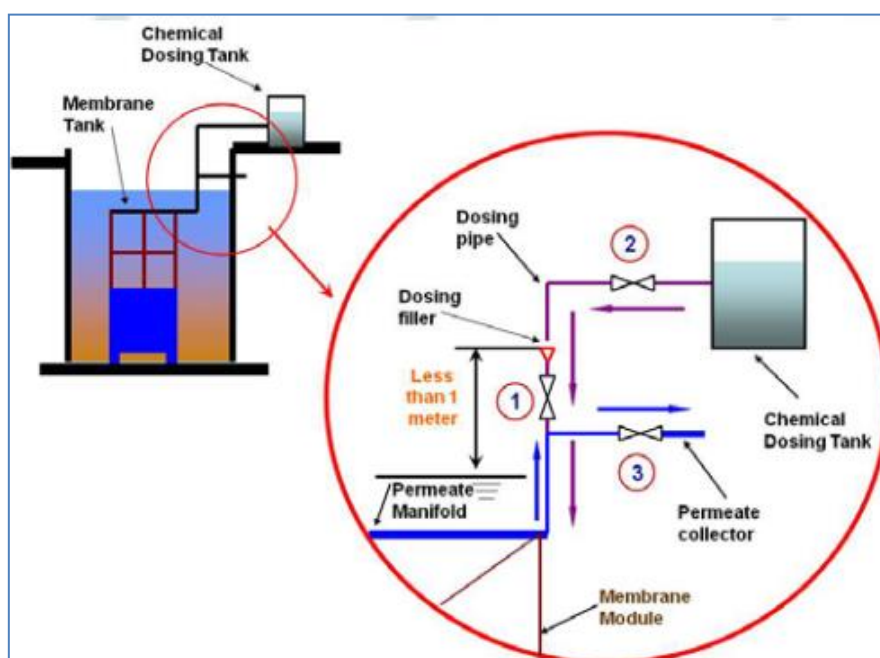
χρησιμοποιείται ο συλλεκτήριος σωλήνας των διηθημάτων (που περνά από όλες τις μονάδες μεμβρανών) και η βάνια είναι μια. Διαχέουμε το χημικό διάλυμα στη μονάδα μεμβρανών ή στο συλλέκτη αναρρόφησης διαμέσου του σωλήνα αναρρόφησης. Τότε το χημικό διάλυμα πηγαίνει σε κάθε μεμβράνη από την πλευρά του σωλήνα διάχυσης. Κρατούμε το χημικό διάλυμα για περίπου δυο ώρες. Έπειτα το παραμένον χημικό διάλυμα επιστρέφει στην δεξαμενή εξισορρόπησης ή πηγαίνει στην εκροή.

Συνιστάται η έγχυση του χημικού διαλύματος με βαρύτητα για τον επιτόπιο χημικό καθαρισμό των μεμβρανών. Εάν η έγχυση γίνεται με αντλία, η πίεση μπορεί να προκαλέσει μια ξαφνική αύξηση στην πίεση μέσα στην μονάδα μεμβράνης, η οποία καταστρέφει τις μεμβράνες.

3.2.5.2. Περιγραφή επιτόπου (in-situ) χημικού καθαρισμού μιας μονάδας μεμβρανών κάθε φορά.

Στον in-situ χημικό καθαρισμό το τεχνικό προσωπικό προετοιμάζεται για την πραγματοποίηση του χημικού καθαρισμού (προμήθεια χημικού διαλύματος και προγραμματισμός/οργάνωση της διαδικασίας).

Στο παρακάτω σκαρίφημα φαίνεται το πώς θα πρέπει να είναι δομημένη η εγκατάστασή μας. Σημειώνουμε ότι θα πρέπει η στάθμη υγρού στη δεξαμενή μεμβρανών να είναι 300mm ή παραπάνω, από το άνω μέρος της μονάδας μεμβρανών.



Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση in-situ καθαρισμού

Έναντι οργανικών ουσιών

Προετοιμάζεται το χημικό διάλυμα μέσα στη δεξαμενή χημικού. Στην περίπτωση που έχουμε συγκέντρωση MLSS άνω των 10.000mg/l τότε θα πρέπει στη δεξαμενή να βάλουμε υποχλωριώδες νάτριο συγκέντρωσης 10 – 12% και να προσθέσουμε νερό (είτε από το δίκτυο νερού είτε από την εκροή) για να το διαλύσουμε περαιτέρω και να το φέρουμε στη συγκέντρωση 0,50% (ή 0,25% εάν η συγκέντρωση MLSS είναι έως 10.000mg/l). Σημειώνεται ότι, σε κάθε περίπτωση, θα πρέπει το διάλυμα που εισέρχεται μέσα στις μεμβράνες να είναι ελεύθερο από αιωρούμενα στερεά ώστε να μην φράξουν τις μεμβράνες από μέσα και τις καταστρέψουν. Αυτό σημαίνει ότι τόσο η δεξαμενή χημικών πριν τη χρήση θα πρέπει να καθαριστεί είτε το νερό που θα χρησιμοποιηθεί για το διάλυμα να είναι καθαρό, δίχως άμμο ή άλλα αιωρούμενα. Ο χειριστής κλείνει τις βάνες εκροής της μονάδος μεμβρανών και έπειτα τις βάνες τροφοδοσίας αέρα (στην είσοδο και στην έξοδο) της μονάδας. Ουσιαστικά απομονώνει τη μονάδα μεμβρανών από τις υπόλοιπες.

Μέσω του σωλήνα τροφοδοσίας και της βάνας έγχυσης χημικού, τροφοδοτείται βαρυτικά η μονάδα μεμβρανών με την απαιτούμενη ποσότητα διαλύματος. Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία, περιμένουμε περίπου δυο ώρες. Στη συνέχεια ανοίγουμε τις βάνες τροφοδοσίας αέρα (στην είσοδο και στην έξοδο) της μονάδας και μετά τις βάνες εκροής της μονάδος μεμβρανών. Το χημικό διάλυμα θα οδηγηθεί στην εκροή, διαλελυμένο ακόμη περισσότερο αφού έχει αναμιχθεί και την εκροή των υπολοίπων μεμβρανών. Εναλλακτικά και με κατάλληλη διαμόρφωση σωληνώσεων με βάνες, μπορεί να οδηγηθεί στην δεξαμενή εξισορρόπησης.

Η διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας είναι περίπου 2,5 ώρες για κάθε μονάδα μεμβρανών. Σε όλη τη διάρκεια που πραγματοποιείται ο χημικός καθαρισμός στη μια μονάδα μεμβρανών, οι υπόλοιπες λειτουργούν κανονικά. Επομένως η διαθεσιμότητα του συστήματος είναι n-1, όπου n το πλήθος των εγκατεστημένων μονάδων.

Έναντι ανόργανων ουσιών

Η διαδικασία και οι απαιτούμενοι όγκοι διαλύματος είναι οι ίδιοι αλλά το διάλυμα είναι είτε οξαλικό οξύ είτε κιτρικό οξύ (με συγκέντρωση 1%). Ο χρόνος παραμονής του διαλύματος είναι μία ώρα. Για λόγους οικονομίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες δεξαμενές (άνω και κάτω) αφού ξεπλυθούν καλά και με προσοχή πριν τη χρήση με διαφορετικό διάλυμα. Η όλη διαδικασία διαρκεί περίπου 1,5 ώρες για κάθε μονάδα μεμβρανών. Τέλος, η ευέλικτη αυτή διαδικασία δίνει τη δυνατότητα στον χειριστή – συντηρητή να οργανώσει καλύτερα τη συντήρηση των μεμβρανών.



Εικόνα 17. Η μονάδα μεμβρανών πριν και μετά τον χημικό καθαρισμό

3.3.Λειτουργία εντοπισμού σφαλμάτων

Η έναρξη λειτουργίας των μεμβρανών χρειάζεται μια ορισμένη ποσότητα ενεργού ιλύος, έτσι ώστε να μειωθεί η αρχική ρύπανση λειτουργίας της μεμβράνης. Το επίπεδο συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών της ενεργού ιλύος στον αντιδραστήρα μεμβρανών προτείνεται να είναι μεγαλύτερο από 3.000 mg/l. Συγκρατούμε την αρχική τιμή της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) πριν την κανονική λειτουργία, έτσι ώστε να εκτιμήσουμε αν η μεμβράνη θα πρέπει να καθαριστεί σε λειτουργία αργότερα. Κλιμακώνουμε την παροχή (flux) διήθησης σταδιακά ως την τιμή σχεδιασμού κατά τον εντοπισμό σφαλμάτων.

Κατά την διάρκεια των χειρισμών διαπίστωσης βλαβών και διόρθωσης σφαλμάτων και λειτουργίας ενδέχεται να εμφανιστεί αφρός. Αν απαιτηθεί η χρήση αντιαφριστικού τότε θα πρέπει το χημικό πρόσθετο να μην περιέχει συστατικά ελαιώδη ή πυριτικά που μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στις μεμβράνες.

Σύμφωνα με τις οδηγίες της εταιρίας που παρέχει τα συστήματα προστασίας περιβάλλοντος οι δεξαμενές πρέπει να εκκενώνονται μια φορά ανά 6 μήνες, ενώ οι μεμβράνες πρέπει να πλένονται εξωτερικά και στη συνέχεια ο θάλαμος να γεμίζει με καθαρό νερό έως ότου καλυφθούν οι μεμβράνες. Αν η έμφραξη παραμείνει ο καθαρισμός θα πρέπει να συνοδεύεται από τη χρήση χημικών, όπως διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου, αραιού κιτρικού οξέος κ.α ανάλογα με τις οδηγίες του κατασκευαστή των μεμβρανών.

Για την αρτιότερη λειτουργία του συστήματος απαιτούνται οι εξής έλεγχοι:

- ✚ Έλεγχος φλοτέρ δεξαμενής τροφοδοσίας
- ✚ Επιθεώρηση ηλεκτροδίων στάθμης και καθαρισμός αν απαιτείται
- ✚ Έλεγχος ηλεκτρικού πίνακα (παροχή ρεύματος/πιθανά σφάλματα). Όλοι οι διακόπτες πρέπει να είναι σε θέση «auto».
- ✚ Καθαρισμός εσχάρας
- ✚ Έλεγχος πίεσης αναρρόφησης μεμβρανών & αντίστροφης πλύσης
 - πίεση αναρρόφησης έως -0,5bar,
 - πίεση αντίστροφης πλύσης ~1,0–1,5 bar)

Αν η πίεση αναρρόφησης αυξηθεί τότε θα πρέπει να γίνει χειροκίνητα αντίστροφη πλύση

- ✚ Έλεγχος παροχής λειτουργίας (αναρρόφησης μεμβρανών)
- ✚ Ο έλεγχος των μανομέτρων – μετρητή παροχής θα πρέπει να γίνεται σε κατάσταση λειτουργίας της αντλίας αναρρόφησης και της αντλίας αντίστροφης πλύσης
- ✚ Καθαρισμός μετρητή παροχής αν απαιτείται
- ✚ Φυγοκεντρικός φυσητήρας
 - Η φορά στρέψης της φτερωτής πρέπει να είναι αυτή που υποδεικνύεται από το υπάρχον βέλος.
 - Η τοποθέτηση θα πρέπει να γίνει σε χώρο προστατευμένο με επαρκή αερισμό.
 - Κατά τη λειτουργία αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες στο κέλυφος του φυσητήρα. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να δίδεται προσοχή για τη μη πρόκληση εγκαυμάτων.
 - Οι συνθήκες λειτουργίας δεν θα πρέπει να διαφέρουν από αυτές που εικονίζονται στις καμπύλες λειτουργίας του μηχανήματος διότι λειτουργία εκτός των ορίων προκαλεί υπερφόρτωση του κινητήρα και μη επιθυμητά αποτελέσματα, ενώ αναπτύσσονται άμεσα υψηλές θερμοκρασίες.
 - Τακτικά θα πρέπει να καθαρίζεται η φτερωτή και το φίλτρο αέρα για την απομάκρυνση της σκόνης.
 - Αναλώσιμα μέρη του φυσητήρα (σιλανσιέ, στεγανωτικά, ρουλεμάν) θα πρέπει να υπόκεινται σε τακτικούς ελέγχους και να αντικαθίστανται όταν διαπιστωθεί υπερβολική φθορά.

- Ο φυσητήρας θα πρέπει να σταματά και να ελέγχεται όταν διαπιστωθεί ασυνήθης θόρυβος.

3.4. Εργαστηριακές αναλύσεις

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται εκτενής αναφορά στις απαραίτητες εργαστηριακές αναλύσεις για τον προσδιορισμό της σύστασης και της ποιότητας των δειγμάτων. Η έκφραση των αποτελεσμάτων εκτελείται με βάση πρότυπες μεθόδους όπως καθορίζονται από τις Κοινοτικές Οδηγίες, το Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (International Standardization Association - ISO), τα πιστοποιημένα εγχειρίδια διενέργειας μετρήσεων και αναλύσεων όπως το εγχειρίδιο «Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA – AWWA – WEF, 20th Edition, 1998» και τα εγχειρίδια εθνικών Οργανισμών Τυποποίησης (π.χ. ΕΛΟΤ για την Ελλάδα), καθώς και με την υιοθέτηση των διαδικασιών που προτείνονται από τον Διεθνή Οργανισμό Πιστοποίησης (International Standardization Association – ISO).

Όσον αφορά στη δειγματοληψία, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία (91/271/ΕΟΚ, Παράρτημα Ι, Δ) η δειγματοληψία απαιτείται να γίνεται με συλλογή εικοσιτετράωρων δειγμάτων τα οποία συλλέγονται από τα ίδια σημεία της μονάδας και πιο συγκεκριμένα από καθορισμένα σημεία εξόδου και εισόδου της μονάδας επεξεργασίας καθώς και άλλα σημεία κατά περίπτωση (Λοϊζίδου, 2006). Το κάθε δείγμα αντιπροσωπεύει την σύσταση του αποβλήτου στο συγκεκριμένο σημείο από το οποίο λήφθηκε για την συγκεκριμένη χρονική στιγμή και εφόσον η σύσταση του είναι σταθερή τότε θεωρείται αντιπροσωπευτικό για τις επακόλουθες χημικές αναλύσεις. Μετά τη συλλογή των δειγμάτων, ακολουθεί μεταφορά τους στο εργαστήριο όπου θα διεξαχθούν οι αναλύσεις, ενώ για την συντήρησή τους απαιτείται η αποθήκευσή τους σε χαμηλή θερμοκρασία (4°C). Οι μέθοδοι συντήρησης αποσκοπούν κυρίως στην επιβράδυνση των βιολογικών δράσεων, της υδρόλυσης των χημικών ενώσεων και συμπλόκων καθώς και στη μείωση της πτητικότητας ορισμένων συστατικών του δείγματος. Σημαντικός είναι επίσης ο όγκος του δείγματος ο οποίος θα πρέπει να είναι επαρκής για την εργαστηριακή έρευνα καθώς ενδεχομένως να χρειαστεί επανάληψη των μετρήσεων, καθώς και το μέσο αποθήκευσης του δείγματος καθώς το υλικό δεν θα πρέπει να μεταβάλλει την σύσταση του. Γενικά ενδείκνυνται γυάλινα ή πλαστικά δοχεία.

Πίνακας 10. Στοιχεία που αφορούν στη δειγματοληψία και συντήρηση δειγμάτων ανά εξεταζόμενη παράμετρο, (ΑΡΗΑ-ΑΥΥΑ-ΥΕΥ, 1998) (Πηγή:ΕΡΑ, 1982 (Α), ΑΡΗΑ-ΑΥΥΑ-ΥΕΥ, 1998, ΕΛΟΤ)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΕΛΑΧΙΣΤΟΣ ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ml	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ	ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ
Θερμοκρασία		Άμεση μέτρηση	0,25h
pH	50	Άμεση μέτρηση	0.25h
BOD₅	1000	Ψύξη	6h
DO	300	Άμεση μέτρηση	

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΕΛΑΧΙΣΤΟΣ ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ml	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ	ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ
COD	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H_2SO_4 για $pH < 2$ / ψύξη	7d
TOC	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H_2SO_4 , H_3PO_4 ή HCl για $pH < 2$	0.25h
TSS	200	Ψύξη	7d
NO₂-N	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη 40mg $HgCl_2$ /l δείγματος, ψύξη ή βαθιά ψύξη στους $-20^{\circ}C$ (ανάλογα με τη συγκέντρωση)	
NO₃-N	100	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H_2SO_4 για $pH < 2$ / ψύξη	
NH₃-N	500	Μέτρηση σε σύντομο χρονικό διάστημα/ προσθήκη H_2SO_4 για $pH < 2$ / ψύξη	7d
TN	500	Ψύξη, Προσθήκη H_2SO_4 για $pH < 2$	7d
Φωσφορικά	100	Για διαλυμένα φωσφορικά άμεση διήθηση/βαθιά ψύξη σε θερμοκρασία $< -10^{\circ}C$ και/ή προσθήκη	

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΕΛΑΧΙΣΤΟΣ ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ml	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ	ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ
		40mg HgCl ₂ /l δείγματος	
Λίπη και έλαια	1000	Προσθήκη HCl ή H ₂ SO ₄ μέχρι pH < 2, ψύξη	28d

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιούνταν συνήθως πρωινές ώρες και ακολουθούσε η διενέργεια των αναλύσεων. Τα δείγματα, ανάλογα με την ανάλυση, λαμβάνονταν από τέσσερα συγκεκριμένα σημεία τα οποία είναι

- ✚ Σημείο 1 είσοδος
- ✚ Σημείο 2 ανοξική δεξαμενή
- ✚ Σημείο 3 αερόβια δεξαμενή
- ✚ Σημείο 4 έξοδος

Οι μετρήσεις για το pH, την αγωγιμότητα τα ολικά και πτητικά διαλυμένα στερεά (TSS, VSS) καθώς και το BOD προσδιορίστηκαν με τις καθιερωμένες εργαστηριακές μεθόδους. Οι μετρήσεις για το COD, TN, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, TP και PO₄-P πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του φωτόμετρου Spectroquant Nova 60 και των κατάλληλων Spectroquant Merck kits. Οι μετρήσεις που αφορούν το Cu, Pb, Mn, Zn πραγματοποιήθηκαν με την χρήση Atomic Absorption Spectroscopy και του Graphite Furnace (Varian Model AA240FS μαζί με το GTA120 graphite tube atomizer).

Πίνακας 11. Πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού ρυπαντικών παραμέτρων (Πηγή: EPA, 1982 (A), APHA-AWWA-WEF, 1998, ΕΛΟΤ)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΜΕΘΟΔΟΣ	
Φυσικές	Θερμοκρασία	Θερμομετρία
	pH	Ηλεκτρομετρική
	Αγωγιμότητα	Ηλεκτρομετρική

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΜΕΘΟΔΟΣ	
Χημικές	BOD ₅ , DO	Μέθοδος προσδιορισμού διαλυμένου οξυγόνου πριν και μετά 5μερης επώασης. Προσθήκη παρεμποδιστή της νιτροποίησης
	COD	Μέθοδος Διχρωμικού Καλίου
	TOC	Μέθοδος Καύσης
	TSS	Διήθηση δείγματος μέσω φίλτρου μεμβράνης των 0,45μm, ξήρανση σε θερμοκρασία 1050C και ζύγιση. Φυγοκέντρηση δείγματος (επί 5 τουλάχιστον λεπτά, με μέση επιτάχυνση 2800-3200 g), ξήρανση σε θερμοκρασία 1050C και ζύγιση.
	NO ₂ -N	Φασματοφωτομετρία απορρόφησης μοριακής
	NO ₃ -N	Φασματοφωτομετρία απορρόφησης μοριακής Ιοντική χρωματογραφία
	NH ₃ -N	Απόσταξη και ογκομέτρηση
	TN	Μέθοδος Kjeldahl
	Φωσφορικά	Φασματοφωτομετρία απορρόφησης μοριακής
	TP	Φασματοφωτομετρία απορρόφησης μοριακής
	Λίπη και έλαια	Σταθμική μέθοδος

3.4.1. Μέτρηση pH και Αγωγιμότητας

3.4.1.1. pH

Η τιμή του pH στα ύδατα εξαρτάται από το είδος των χημικών ουσιών που περιέχονται σε αυτά, ρυθμίζει τους μηχανισμούς των αντιδράσεων και επιταχύνει ανάλογα τη τιμή του ή παρεμποδίζει τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Έντονα όξινα ή αλκαλικά ύδατα και απόβλητα μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα κατά την επεξεργασία τους, γι' αυτό πρέπει να γίνεται ρύθμιση του pH. Για τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα τα οποία διατίθενται στο περιβάλλον, σύμφωνα με τις νομοθετικές απαιτήσεις, το επιτρεπτό εύρος pH κυμαίνεται από 6,5 έως 8,5.

Μέθοδος: Η διαδικασία που τηρήθηκε για τις μετρήσεις βασίζεται στο Standard Methods, 21st edition (part 4500, 2510), στους μεθόδους της EPA 150.1, 9040, 9045D και 9050A, στους μεθόδους TMECC 04.10 και 04.11, καθώς και στις οδηγίες χρήσης του οργάνου Mettler Toledo MPC227.

Εξοπλισμός: Το πεχάμετρο αποτελείται από ένα ποτενσιόμετρο, γυάλινο ηλεκτρόδιο, ηλεκτρόδιο αναφοράς και μια συσκευή εξισορρόπησης της θερμοκρασίας. Μέσω του ποτενσιόμετρου, σχηματίζεται κύκλωμα με την εμβάπτιση των ηλεκτροδίων στο διάλυμα ελέγχου.

Διαδικασία: Αρχικά βαθμονομούμε το πεχάμετρο με την βοήθεια 3 ρυθμιστικών διασποβλήτων (buffer) τα οποία έχουν αντίστοιχα pH 4, 7, 10 (δημιουργία καμπύλης αναφοράς). Η μέτρηση γίνεται σε 100ml αρχικού δείγματος το οποίο έχουμε τοποθετήσει σε ποτήρι ζέσεως μετά από έντονη ανάδευση. Στην συνέχεια εμβαπτίζουμε το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και καταγράφουμε την ένδειξη στην κλίμακα του pH-μέτρου καθώς και την θερμοκρασία. Κατόπιν ξεπλένουμε το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό προκειμένου να αφαιρεθούν τυχόν επικαθίσεις, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έγινε πλύση με σαπούνι, και στην συνέχεια επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος. Σε περίπτωση των δειγμάτων με μεγάλη περιεκτικότητα αιρούμενων στερεών αναδεύουμε καλά το διάλυμα με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για καλή ομογενοποίηση.

Για συνήθεις μετρήσεις απαιτείται η χρήση pH-μέτρου υψηλής ακρίβειας Mettler Toledo MPC227 με προσαρμοσμένο εξισορροπιστή θερμοκρασίας. Η κλίμακα μετρήσεων είναι από 0.00 έως 14.00 με την ευκρίνεια 0.01 και την σχετική ακρίβεια ± 0.01 .

3.4.1.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η πιο κοινή μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας είναι το Siemens/cm (S/cm). Η αγωγιμότητα χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτικό μέτρο της συγκέντρωσης των ολικών

διαλυμένων στερεών σε ένα δείγμα και παρέχει πληροφορίες για την ποιότητα του νερού, την ποσότητα διαλυμένων αλάτων και για το βαθμό ρύπανσης. Η υψηλή αγωγιμότητα ενός επεξεργασμένου αποβλήτου περιορίζει σημαντικά την δυνατότητά του να απορριφθεί επιφανειακά στο έδαφος ή σε γλυκά επιφανειακά νερά ή να ανακυκλωθεί.

Η αγωγιμότητα σε κάποιο διάλυμα προκαλείται από την κίνηση των μορίων. Η θερμοκρασία επιδρά στην κίνηση των μορίων και για τον λόγο αυτόν είναι πολύ σημαντικό να αντισταθμίσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας, ειδικά στις μετρήσεις όπου η ακρίβεια κρίνεται απαραίτητη. Για να αντισταθμίσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας χρησιμοποιούμε τον συντελεστή β. Ο συντελεστής αυτός εκφράζεται σε %/°C και μεταβάλλεται αναλόγως του διαλύματος που χρησιμοποιούμε. Ο συντελεστής θερμοκρασίας β υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$\beta = 100 \times \frac{(C_t - C_{25})}{(t \text{ } ^\circ\text{C} - 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \times C_{25}}$$

Όπου:

C₂₅ η αγωγιμότητα ενός διαλύματος στους 25 °C

C_t η αγωγιμότητα του ίδιου διαλύματος σε μία άλλη θερμοκρασία

Στις περισσότερες εφαρμογές ο συντελεστής ορίζεται στο 2 %/°C, ως μία μέση τιμή που ικανοποιεί στις περισσότερες μετρήσεις.

Μέθοδος: Οι μετρήσεις που έγιναν και η διαδικασία που τηρήθηκε βασίζεται στο Standard Methods, 21st edition (part 4500, 2510), στους μεθόδους της EPA 150.1, 9040, 9045D και 9050A, στους μεθόδους TMECC 04.10 και 04.11, καθώς και στις οδηγίες χρήσης του οργάνου Mettler Toledo MPC227.

Εξοπλισμός: Οι μετρήσεις έγιναν με την η χρήση αγωγιμόμετρου υψηλής ακρίβειας όπως είναι το Mettler Toledo MPC227 με προσαρμοσμένο εξισορροπιστή θερμοκρασίας. Η κλίμακα μετρήσεων είναι από 0.00 έως 1000 mS/cm με την σχετική ακρίβεια ± 0.5 %. Το αγωγιμόμετρο αποτελείται από ένα ποτενσιόμετρο, γυάλινο ηλεκτρόδιο, ηλεκτρόδιο αναφοράς και μια συσκευή εξισορρόπησης της θερμοκρασίας. Μέσω του ποτενσιόμετρου, σχηματίζεται κύκλωμα με την εμβάπτιση των ηλεκτροδίων στο διάλυμα ελέγχου.

Διαδικασία: Αρχικά ρυθμίζουμε το αγωγιμόμετρο χρησιμοποιώντας δυο πρότυπα διασπόβλητα με αγωγιμότητα 84 μS/cm και 1445 μS/cm. Η μέτρηση γίνεται σε 100ml αρχικού δείγματος το οποίο έχουμε τοποθετήσει σε ποτήρι ζέσεως μετά από έντονη ανάδευση. Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετρείται η

ένδειξη στην κλίμακα του αγωγιμόμετρου. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό και επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος.



Εικόνα 18. Αγωγιμόμετρο Mettler Toledo MPC227

3.4.1. Μέτρηση Αλκαλικότητας

Η αλκαλικότητα των αποβλήτων αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στη διαδικασία της νιτροποίησης και για το λόγο αυτό πρέπει να ελέγχεται ενώ αποτελεί σημαντικό παράγοντα στα υγρά απόβλητα όταν πρόκειται να επακολουθήσει χημική επεξεργασία με βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών. Στα υγρά απόβλητα προέρχεται από την παρουσία υδροξειδίων, ανθρακικών και όξινων ανθρακικών αλάτων των στοιχείων, ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου και αμμωνίας, ενώ βοηθά στην αντίσταση στις μεταβολές του pH που προκαλούνται από την προσθήκη οξέων. Τα υγρά απόβλητα είναι συνήθως αλκαλικά και λαμβάνουν την αλκαλικότητά τους από το νερό τροφοδοσίας, από το υπόγειο νερό και τα υλικά που προστίθενται κατά την οικιακή χρήση. Η αλκαλικότητα προσδιορίζεται με τιτλοδότηση με πρότυπο οξύ. Τα αποτελέσματα εκφράζονται με βάση το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Πιο συγκεκριμένα, η μέτρηση της αλκαλικότητας βασίζεται στην αντίδραση των ιόντων υδροξυλίου του υγρού δείγματος που αναλύεται με πρότυπο οξύ που προστίθεται στο διάλυμα. Τα ιόντα υδροξυλίου προέρχονται από τη διάσταση ή την υδρόλυση διαλυμένων ουσιών στο δείγμα και η αλκαλικότητα υπολογίζεται βάσει ενός τελικού σημείου pH, που στην περίπτωσή μας ήταν η τιμή 4,4 ενώ το πρότυπο οξύ που

χρησιμοποιήθηκε ήταν το θειικό οξύ. Η εξίσωση υπολογισμού της αλκαλικότητας παρουσιάζεται παρακάτω.

$$\text{Αλκαλικότητα } \left(\frac{\text{mgCaCO}_3}{\text{L}} \right) = \frac{A * N * 50000}{\text{ml δείγματος}}$$

Όπου

A mL πρότυπου οξέος που χρησιμοποιήθηκαν

N Κανονικότητα πρότυπου οξέος

Μέθοδος: Η διαδικασία που τηρήθηκε για τις μετρήσεις βασίζεται στο Standard Methods, 21st edition (part 2320) καθώς και στις οδηγίες χρήσης του οργάνου Mettler Toledo MPC227.

Εξοπλισμός:

- Αναδευτήρας
- Προχοίδα
- Ποτήρι ζέσεως
- Πεχάμετρο

Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων: Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες. Αν η ανάλυση δεν γίνει την ίδια ημέρα, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν σε pH ≤ 2 με προσθήκη πυκνού H₂SO₄.

Διαδικασία: Η μέτρηση γίνεται σε μη διηθημένο δείγμα.

1. Τοποθετείται δείγμα 100 mL σε ποτήρι ζέσεως.
2. Το ποτήρι ζέσεως με το δείγμα τοποθετείται στον αναδευτήρα και προστίθεται μαγνητάκι για τη διευκόλυνση της ανάμειξης του προστιθέμενου οξέος με το δείγμα προς ανάλυση.
3. Καταγράφεται το pH και η θερμοκρασία του δείγματος.
4. Προστίθεται διάλυμα θειικού οξέος στην προχοίδα.
5. Σταδικά προστίθεται ποσότητα οξέος στο δείγμα προς ανάλυση, μέχρις ότου το pH του φτάσει την τιμή 4,4. Στη συνέχεια καταγράφεται η ποσότητα του διαλύματος θειικού οξέος που καταναλώθηκε για να κατεβάσει το pH του δείγματος στη συγκεκριμένη τιμή και βάσει της παραπάνω εξίσωσης υπολογίζεται η αλκαλικότητά του.



Εικόνα 19. Διάταξη μέτρησης αλκαλικότητας

3.4.2. Μέτρηση Χρώματος - Θολότητας

Το χρώμα ενός επεξεργασμένου αποβλήτου οφείλεται σε κolloειδή και διαλυμένες ουσίες φυσικής προέλευσης ή σε τεχνητές χρωστικές ουσίες και είναι ένας έμμεσος δείκτης του βαθμού ρύπανσης των υδάτων, ενώ αποτελεί και δείκτη χρονολόγησης των υγρών αποβλήτων. Συνήθως νέα υγρά απόβλητα έχουν ένα ανοιχτό καφέ-γκρι χρώμα, ενώ όσο ο χρόνος αυξάνει αναπτύσσονται περισσότερο αναερόβιες συνθήκες, με αποτέλεσμα το χρώμα των υγρών αποβλήτων να μετατρέπεται σε σκούρο. Όσο ο χρόνος μεταφοράς των αποβλήτων προς τις μονάδες επεξεργασίας αυξάνεται το υγρό τελικά έχει μαύρο χρώμα.

Η μέτρηση του χρώματος στα ύδατα πραγματοποιείται μετά την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και της θολρότητας, μετά από κατάλληλη διήθηση (true color), ενώ τις περιπτώσεις που η μέτρηση γίνεται σε ύδατα που δεν έχουν υποστεί διήθηση, τότε η μέτρηση αφορά στον προσδιορισμό του φαινομενικού χρώματος (apparent color).

Μέθοδος: Η διαδικασία που τηρήθηκε για τις μετρήσεις του χρώματος βασίζεται στο Standard Methods, 21st edition (part 2120B, 2120C) καθώς και στις οδηγίες χρήσης του οργάνου Spectroquest Nova 60.

Εξοπλισμός:

- Φασματοφωτόμετρο Spectroquest Nova 60

Δειγματοληψία – Προετοιμασία δειγμάτων: Τα δείγματα συλλέγονται και φιλτράρονται σε μεμβράνη 0.45 μm.

Διαδικασία: Η μέτρηση γίνεται σε διηθημένο δείγμα.

1. Συγκεκριμένη ποσότητα (2,0 ή 3,0 ml ανάλογα με το kit που χρησιμοποιείται) διηθημένου δείγματος τοποθετείται στην κυψελίδα του φασματοφωτομέτρου NOVA60.
2. Επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος μέτρησης, η κυψελίδα με το δείγμα τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο και καταγράφεται η τιμή που εμφανίζεται.

Η μέτρηση της θολότητας βασίζεται στη σύγκριση της έντασης του φωτός μετά από διάχυση του διαμέσου ενός δείγματος, με το φως που διαχέεται διαμέσου ενός πρότυπου αιωρήματος κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θολότητας εκφράζονται σε μονάδες νεφελομετρικής θολότητας (NTU) και αποτελούν ένα ενδεικτικό τεστ της ποιότητας αποβλήτων ως προς τα αιωρούμενα συστατικά και σε κολλοειδής ενώσεις. Μεγάλες τιμές θολερότητας (>10) καθιστούν το νερό ακατάλληλο προς πόση, ενώ η αυξημένη θολερότητα περιορίζει την διέλευση του φωτός και επομένως την διαδικασία της φωτοσύνθεσης και είναι ένδειξη ευτροφισμού σε νερό λιμνών και θαλασσών.

Μέθοδος: Η διαδικασία που τηρήθηκε για τις μετρήσεις της θολότητας βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 7027 καθώς και στις οδηγίες χρήσης του οργάνου Spectroquest Nova 60.

Εξοπλισμός:

- Φωτόμετρο Spectroquest Nova 60

Διαδικασία: Η μέτρηση γίνεται σε μη διηθημένο δείγμα.

3. Συγκεκριμένη ποσότητα (2,0 ή 3,0 ml ανάλογα με το kit που χρησιμοποιείται) διηθημένου δείγματος τοποθετείται στην κυψελίδα του φασματοφωτομέτρου NOVA60.
4. Επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος μέτρησης, η κυψελίδα με το δείγμα τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο και καταγράφεται η τιμή που εμφανίζεται.

3.4.3. Μέτρηση Στερεών Σωματιδίων

Υδάτινους αποδέκτες με παρουσία αιωρούμενων και κολλοειδών στερεών προκαλούν θολότητα, παρεμποδίζουν την μεταφορά οξυγόνου μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού και μειώνουν τη διαπερατότητα του φωτός με αποτέλεσμα την ολική ή μερική αναστολή της φωτοσύνθεσης και επομένως δημιουργούνται κατά αυτόν τον τρόπο δυσμενείς συνθήκες για τους υδρόβιους οργανισμούς, Ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων στερεών είναι γενικά κατώτερης γευστικότητας. Το επιθυμητό όριο είναι 500 mg διαλυμένων στερεών/L για τα πόσιμα νερά. Τα ύδατα με εξαιρετικά ψηλά ανόργανα συστατικά είναι επίσης ακατάλληλα για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Οι αναλύσεις στερεών είναι σημαντικές στον έλεγχο των βιολογικών και φυσικών διεργασιών επεξεργασίας αποβλήτων και για την αξιολόγηση της συμμόρφωσης με τους περιορισμούς και κανόνες για την διαχείριση αποβλήτων. Η αυξημένη συγκέντρωση TSS της ιλύος έχει αρνητική επίδραση στις ιδιότητες φιλτραρίσματος της ιλύος γιατί αυξάνει το ιξώδες (Murakami et al., 1999) (Lee et al., 2001) (Nagaoka, 1996) (Stephenson et al., 2000) cited in Malamis, 2004.

Μέθοδος: Η μέθοδος για τις απαιτούμενες μετρήσεις στερεών βασίζονται στο Standard Methods, 21st edition (part 2540C, 2540D, 2540E, 2540G).

- ❖ **Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)** είναι το υπόλειμμα που παραμένει μετά στο φίλτρο μετά της διήθησης του δείγματος και μετά την ξήρανσή του στους 103-105 °C. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος διηθείται από προζυγισμένο φίλτρο GF/C και το φίλτρο με στερεά ξηραίνεται στους 103-105°C ± 2°C μέχρι σταθερού βάρους.

Εξοπλισμός:

- Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού
- Φίλτρα GF/C (Whatman ή αντίστοιχα)
- Φούρνος ξήρανσης σε θερμοκρασία 103 - 105 °C ± 2°C
- Κλίβανος σε θερμοκρασία 550 °C
- Ξηραντήρας

Διαδικασία:

1. Το φίλτρο GF/C τοποθετείται στο κλίβανο στους 550 °C και αφήνεται για 20 λεπτά
2. Το φίλτρο τοποθετείται σε ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 λεπτά
3. Πραγματοποιείται ζύγιση του φίλτρου στο ζυγό KERN (Ζύγιση A, mg)
4. Πραγματοποιείται διήθηση γνωστού όγκου δείγματος V (ml). Για την διαδικασία της διήθησης αναδεύω πολύ καλά το υγρό δείγμα και ρίχνω 5ml δείγματος (1),(2) και (3) με την βοήθεια πιπέτας και 300ml για το δείγμα (4)
5. Το φίλτρο ξεπλένεται διαδοχικά 2- 3 φορές με περίπου 5-10 ml απιονισμένο νερό
6. Το φίλτρο τοποθετείται στο φούρνο ξήρανσης στους 103-105 °C ± 2 °C για 1 ώρα

7. Το φίλτρο τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 λεπτά
8. Πραγματοποιείται ζύγιση του φίλτρου στο ζυγό (Ζύγιση B, mg)

Υπολογισμοί: Οι τιμές των αιωρούμενων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο:

$$TSS [mg/l] = \frac{(B-A) \times 1000}{V_{\text{δείγματος}} [ml]}$$

όπου

A αρχικό βάρος φίλτρου σε mg

B βάρος φίλτρου με στερεά μετά την ξήρανση στους 103-105 °C σε mg

Τα **πηητικά Αιωρούμενα Στερεά (VSS)** προσδιορίζονται με καύση του στερεού υπολείμματος (από 103-105°C) στους 550°C ± 10°C. Κατά την καύση οξειδώνονται πρακτικά όλες οι οργανικές ουσίες, επομένως η απώλεια βάρους η οποία προσδιορίζει τα πηητικά στερεά αποτελεί εν μέρη μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα ή βιομηχανικά απόβλητα, αν και κατά την καύση απομακρύνονται και ορισμένα ανόργανα πηητικά συστατικά.

Εξοπλισμός:

- Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού
- Φίλτρα GF/C (Whatman ή αντίστοιχα)
- Φούρνος ξήρανσης σε θερμοκρασία 103 - 105 °C ± 2°C
- Κλίβανος σε θερμοκρασία 550 °C
- Ξηραντήρας

Διαδικασία:

1. Το φίλτρο GF/C που έχει υποστεί διήθηση και έχει ξηραθεί στους 103-105°C τοποθετείται στο φούρνο των πηητικών (VSS) για 20 λεπτά στους 550°C.
2. Το φίλτρο GF/C τοποθετείται στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 λεπτά
3. Ζυγίζεται το φίλτρο (Ζύγιση Γ mg)

Υπολογισμοί VSS και FSS: Οι τιμές των πηητικών αιωρούμενων και των σταθερών στερεών υπολογίζονται με βάση τους τύπους:

$$VSS [mg/l] = \frac{(B - \Gamma) \times 1000}{V_{\text{δείγματος}} [ml]}$$

$$FSS [mg/l] = \frac{(\Gamma - A) \times 1000}{V_{\text{δείγματος}} [ml]}$$

όπου :

A αρχικό βάρος φίλτρου σε mg

B βάρος φίλτρου με στερεά μετά την ξήρανση στους 103-105°C σε mg

Γ βάρος φίλτρου με στερεά μετά της ανάφλεξης τους 550°C σε mg

- ❖ **Ολικά Διαλυμένα Στερεά (TDS)** Είναι το υπόλειμμα που παραμένει μετά από διήθηση του δείγματος και μετά την ξήρανσή του στους 180°C. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος διέρχεται από φίλτρο GF/C και ορισμένος όγκος από το διήθημα ξηραίνεται σε προζυγισμένη κάψα στους 180 ± 2 °C μέχρι σταθερού βάρους. Η αύξηση του βάρους της κάψας είναι τα ολικά διαλυμένα στερεά. Ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το στερεό υπόλειμμα να μην ξεπερνά τα 200 mg ώστε να εξασφαλίζεται η πλήρης απομάκρυνση του ύδατος από αυτό.

Εξοπλισμός:

- Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού
- Φίλτρα GF/C (Whatman ή αντίστοιχα)
- Φούρνος ξήρανσης σε θερμοκρασία 103 - 105 °C ± 2°C
- Κλίβανος σε θερμοκρασία 550 °C
- Ξηραντήρας
- Πορσελάνινες κάψες
- Φούρνος ξήρανσης σε θερμοκρασία 180 ± 2 °C.

Διαδικασία:

1. Η κάψα θερμαίνεται στους 180 ± 2 °C για μία ώρα στον φούρνο ξήρανσης
2. Η κάψα τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15-20 λεπτά
3. Ζύγιση της άδειας κάψας (βάρος M1)
4. Επιλέγεται όγκος δείγματος ώστε το ξηραμένο υπόλειμμα να κυμαίνεται μεταξύ 2,5-200 mg
5. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος V (π.χ. 10 ml) διηθείται υπό κενό διαμέσου των φίλτρων GF/C. Το κενό θα πρέπει να συνεχισθεί για τουλάχιστον 3 λεπτά μετά το πέρα της διήθησης, ενώ κατά τη διάρκεια της διήθησης γίνεται και υποβοήθηση με απιονισμένο νερό
6. Το διήθημα συλλέγεται και τοποθετείται στην κάψα, η οποία ξηραίνεται στους 180 ± 2 °C στο φούρνο ξήρανσης για τουλάχιστον 1 ώρα
7. Η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήρα και έπειτα ζυγίζεται (M2)

Υπολογισμοί TDS: Οι τιμές των ολικών διαλυμένων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$TDS [mg/l] = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000}{V_{\text{δείγματος}} [ml]}$$

όπου

M₂ βάρος κάψας με στερεά μετά την ξήρανση στους 180 ± 2 °C σε mg

M₁ αρχικό βάρος κάψας σε mg

Πιθανές παρεμποδίσεις: Δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} είναι υγροσκοπικά και πιθανόν να απαιτούν παρατεταμένη ξήρανση για την πλήρη απομάκρυνση του ύδατος, προσεκτική ψύξη και άμεση ζύγιση.

❖ **Ολικά και Πτητικά Στερεά σε Στερεό και Ημιστερεό Δείγμα**

Εξοπλισμός:

- Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού
- Φίλτρα GF/C (Whatman ή αντίστοιχα)
- Φούρνος ξήρανσης σε θερμοκρασία $103 - 105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$
- Κλίβανος σε θερμοκρασία $550 \text{ }^\circ\text{C}$
- Ξηραντήρας
- Πορσελάνινες κάψες
- Φούρνος ξήρανσης σε θερμοκρασία $180 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Διαδικασία:

1. Η κάψα θερμαίνεται στο φούρνο των πτητικών στους $550 \text{ }^\circ\text{C}$ για μία ώρα
2. Η κάψα τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15-20 λεπτά
3. Ζύγιση της άδειας κάψας (βάρος $M_1 \text{ mg}$)
4. Μια ποσότητα δείγματος τοποθετείται στην κάψα και ζυγίζεται αφού πρώτα έχει ομογενοποιηθεί ($M_2 \text{ mg}$)
5. Η κάψα τοποθετείται στο φούρνο ξήρανσης στους $103-105 \text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα για σχετικά υγρά δείγματα και όλη τη νύχτα για στερεά δείγματα
6. Η κάψα τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 λεπτά και έπειτα ζυγίζεται (Ζύγιση $M_3 \text{ mg}$).
7. Η κάψα τοποθετείται στο φούρνο στους $550 \text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα.
8. Η κάψα τοποθετείται στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 λεπτά
9. Η κάψα ζυγίζεται ($M_4 \text{ mg}$)

Υπολογισμοί: Οι τιμές των ολικών και των πτητικών στερεών υπολογίζονται με βάση τους τύπους :

$$\text{Ολικά Στερεά } [\%] = \frac{(M_3 - M_1) \times 100}{M_2 - M_1}$$

$$\text{Πτητικά Στερεά } [\%] = \frac{(M_3 - M_4) \times 100}{M_3 - M_1}$$

$$\text{Σταθερά Στερεά } [\%] = \frac{(M_4 - M_1) \times 100}{M_3 - M_1}$$

Όπου:

M₁ Βάρος άδειας κάψας (mg)

M₂ Βάρος κάψας με δείγμα (mg)

M₃ Βάρος κάψας + ξηραμένο δείγμα (mg)

M₄ Βάρος κάψας + υπολείμματος μετά της ανάφλεξης στους 550 °C



Εικόνα 20. Ζυγός Kernel



Εικόνα 21. Κλίβανος Barnstead Thermolyne



Εικόνα 22. Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού

3.4.4. Μέτρηση Διαλυμένο Οξυγόνου (DO)

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους οι οποίες καθορίζουν την ποιότητα του νερού είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO). Ο ρόλος του DO είναι πολύ σημαντικός καθώς η μείωση της συγκέντρωσης του σε επίπεδα μικρότερα από την τιμή κορεσμού οδηγεί σε αποδόμηση της οργανικής ύλης και νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου, ενώ ανεπιθύμητες οσμές, γεύση και χρώμα μειώνουν την δυνατότητα εκμετάλλευσης του νερού για διάφορες χρήσει. Απόβλητα που απαιτούν οξυγόνο αποτελούνται συνήθως από βιοαποικοδομήσιμα οργανικά συστατικά τα οποία περιέχονται στα υγρά αστικά απόβλητα ή σε εκροές βιομηχανικών αποβλήτων, όπως και όσα προκύπτουν από τις βιομηχανίες τροφίμων κ.α. Η συγκέντρωση του DO που εφαρμόζεται στα συστήματα MBR παρέχει οξυγόνο στη βιομάζα την οποία διατηρεί υπό αιώρηση και μειώνει την έμφραξη (Kang et al., 2003), και τέλος προκαλεί καλύτερη διήθηση. Βρέθηκε, ακόμη, ότι ο ρυθμός έμφραξης στον βιοαντιδραστήρα με χαμηλό DO ήταν 7,5 φορές μεγαλύτερος από ότι στον βιοαντιδραστήρα με υψηλό DO (Le-Clech et al., 2006).

3.4.5. Μέτρηση Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD)

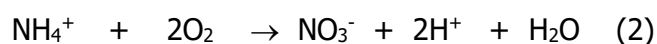
Στις περιπτώσεις που η αποσύνθεση της βιοαποικοδομήσιμης οργανικής ύλης που απορρίπτεται στο νερό λαμβάνει χώρα με την παρουσία οξυγόνου, υπό αερόβιες συνθήκες δηλαδή, τότε τα προϊόντα της αποικοδόμησης είναι αβλαβή και όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), τα θειικά (SO₄), τα φωσφορικά (PO₄) και τα νιτρικά (NO₃). Όταν το διαθέσιμο οξυγόνο είναι ανεπαρκές, λαμβάνει χώρα αναερόβια αποσύνθεση από διαφορετικούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι τότε παράγουν προϊόντα που είναι επιβλαβή και ανεπιθύμητα, όπως το υδρόθειο (H₂S), η αμμωνία (NH₃) και το μεθάνιο (CH₄).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



(απλές οργανικές ενώσεις)

και επιπλέον :



(αζωτούχες οργανικές ενώσεις)

Αυτή η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για να οξειδώσουν αερόβια τα οργανικά απόβλητα, ονομάζεται βιοχημική απαίτηση οξυγόνου ή Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD). Το BOD ουσιαστικά, προσδιορίζει το οξυγόνο που απαιτείται για τη διάσπαση του δυνητικά βιοαποδομήσιμου κλάσματος του συνολικού οργανικού φορτίου, με τη βοήθεια των μικροοργανισμών.

Όταν η τιμή του BOD₅ κυμαίνεται στα 5ppm, αυτό σημαίνει ότι το νερό έχει ρυπανθεί. Τα ακατέργαστα απόβλητα μιας πόλης έχουν συνήθως τιμές BOD₅ 100 - 400mg/l. Στα βιομηχανικά απόβλητα οι τιμές του BOD₅ μπορεί και να ξεπερνούν τα 10.000mg/l. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, στα sMBR το BOD της τελικής εκροής δεν ξεπερνά τα 5mg/l, μια τιμή η οποία συμφωνεί με το κριτήριο των 25mg/l που απαιτείται από την Οδηγία 91/271 της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το 83-93% των δειγμάτων.

Πίνακας 12. Συγκέντρωση BOD₅ υγρών αποβλήτων από διαφορετικές βιομηχανίες

Πηγή Αποβλήτου	BOD ₅ , 20°C (mg/l)
Ζαχαουργίες	450-2000
Κονσερβοποιίες	300-4000
Οινοπνευματοποιίες	20000-45000
Τυροκομία	40000-60000
Χαρτοποιίες	500-3000
Ελαιουργεία	40000-60000
Αστικά Απόβλητα	250-450

Μέθοδος: Παρατηρείται πως η βιοχημική οξειδωση είναι βραδεία και σε χρόνο 20 ημερών έχει οξειδωθεί το 95-99% της οργανικής ύλης των αποβλήτων. Δεδομένου ότι ο χρόνος αυτός είναι πολύ μεγάλος, συνήθως μετράται το BOD των πρώτων 5 ημερών για θερμοκρασία δείγματος ίση με 20 °C (BOD₅) όπου έχει διασπαστεί το 70-80% των οργανικών ενώσεων που περιέχουν μόνο C, H, O (αντίδραση 1), ενώ δεν έχει αρχίσει ακόμη η νιτροποίηση των αζωτούχων οργανικών ενώσεων (αντίδραση 2).

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε βασίζεται στο Standard Methods, 21th edition (part 5210). Είναι ένας εμπειρικός προσδιορισμός ο οποίος γίνεται με μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) πριν και μετά την πενθήμερη επώαση του δείγματος. Η μέτρηση του DO μετά τις κατάλληλες αρχικές αραιώσεις που θα εξασφαλίζουν αρκετό οξυγόνο για όλη τη διάρκεια της επώασης γίνεται με την τροποποιημένη μέθοδο Winkler, όπως αυτή περιγράφεται στη συνέχεια.

Απαιτούμενος εξοπλισμός: Φιάλες επώασης, γυάλινες, με εσφυρισμένο πώμα, γνωστού όγκου (περίπου 300ml), κατάλληλες για προσδιορισμό BOD. Κάθε φιάλη και το πώμα της θα πρέπει να έχουν τον ίδιο αριθμό αναγνώρισης. Επωαστικός κλίβανος, σταθερής θερμοκρασίας 20 ± 1°C, σκοτεινός, ώστε να αποκλείεται η πιθανότητα παραγωγής DO με το μηχανισμό της φωτοσύνθεσης.

Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων: Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες με εσφυρισμένο πώμα, που γεμίζονται μέχρι υπερχειλίσης και πωματίζονται με προσοχή ώστε να μην κρατήσουν φυσαλίδες αέρα. Μεταφέρονται με προσοχή, ώστε να μην είναι εκτεθειμένα στο φως και τη θερμότητα. Αν η ανάλυση δεν γίνει εντός δύο ωρών, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C για 24 ώρες.

Αντιδραστήρια:

1. *Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων (pH = 7.2) (a.1)*
Ζυγίζονται
 - 8.5g KH_2PO_4
 - 21.75g K_2HPO_4 ή 28,499g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - 17.7g Na_2HPO_4
 - ή 33.4g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 - ή 20.7g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - 1.7g NH_4ClΔιαλύονται σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια αραιώνονται στο 1l.
2. *Διάλυμα θειικού μαγνησίου Mg SO_4 (a.2)*
Ζυγίζονται 22.5g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1l.
3. *Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου CaCl_2 (a.3)*
Ζυγίζονται 27.5g CaCl_2 , διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1l.
4. *Διάλυμα χλωριούχου σιδήρου FeCl_3 (a.4)*
Ζυγίζονται 0.25g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1l.
5. *Διάλυμα θειουρίας (a.5)*
Ζυγίζονται 2g θειουρίας και διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1l.
6. *Αραιωτικό διάλυμα (a.6)*
1ml από καθένα από τα πέντε παραπάνω διασπόβλητα (a.1 – a.5), συνολικά 5ml, διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1l.
7. *Διάλυμα μικροοργανισμών (a.7)*

Το αιώρημα φρέσκιας λάσπης αραιώνεται σε αναλογίες που παρουσιάζονται στον παρακάτω Πινάκα:

Πίνακας 13. Αραιώσεις υγρών αποβλήτων για τον υπολογισμό του BOD₅

Αστικά απόβλητα	Αραίωση	Διαδικασία
200 ml δευτεροβάθμιας επεξεργασίας	με 300 ml απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 500 ml	Ανάδευση επί 24h στους 20 ° C, σε ανοικτή φιάλη του 1L. Από το υπερκείμενο υγρό παίρνουμε 10 ml και το αραιώνουμε σε ποτήρι ζέσεως στα 100 ml περίπου. Ομογενοποιούμε και παίρνουμε τα 2 ml για εμβολιασμό.
10 ml ανάμικτο	με απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 50 ml	Ανάδευση επί 2 h στους 20 ° C, σε ανοικτή φιάλη των 50 mL. Παίρνουμε τα 2 ml για εμβολιασμό.
1 ml πρωτοβάθμιας επεξεργασίας	με απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 50 ml	Παίρνουμε τα 2 ml για εμβολιασμό.

8. Διάλυμα ελέγχου

Ζυγίζονται 15 mg γλυκόζης και 15 mg γλουταμικού οξέως (glutamic acid), προηγουμένως ξηραμένα στους 103°C για 1ώρα, και διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στα 100 ml.

Πορεία προσδιορισμού:

- Το διαλυμένο οξυγόνο του αραιωτικού δ/τος πρέπει να είναι 7-9 mg/l ($DO_{\text{αραιωτ.}} = 7 - 9 \text{ mg/l}$). Για το λόγο αυτό οξυγονώνουμε το αραιωτικό δ/μα (α.6) με φυσητήρα για 15-20 min
- Για την παρασκευή τυφλού δείγματος σε φιάλη επώασης BOD εισάγουμε 300ml αραιωτικού δ/τος (α.6), και μετράμε το διαλυμένο οξυγόνο ($DO_{\text{Ταρχ.}}$)
- Για την παρασκευή τυφλού δείγματος με μικροοργανισμούς χρειαζόμαστε μια φιάλη επώασης BOD όπου τοποθετούνται 300ml αραιωτικού δ/τος (α.6) και 1,5ml δ/τος μικροοργανισμών (α.7). Ανάλογα με το δείγμα πραγματοποιούμε τις απαιτούμενες αραιώσεις:

Πίνακας 14. Αραιώσεις για την παρασκευή τυφλού δείγματος με μικροοργανισμούς

Αναμενόμενη περιοχή BOD	Αραίωση %
2000-7000	1000
1000-3500	500
600-2000	300
200-700	100
100-350	50
70-130	20
25-70	10
10-35	5
6-12	2
0-6	-

- Σε φιάλες επώασης BOD εισάγουμε 300ml από την κάθε αραιώση που χρειαζόμαστε και 1,5ml μικροοργανισμών και μετράμε το διαλυμένο οξυγόνο ($DO_{\text{αρχ.}}$)
- Τοποθετούμε τις φιάλες επώασης σε σκοτεινό επωαστικό κλίβανο, σταθερής θερμοκρασίας $20 \pm 1^\circ\text{C}$, για διάρκεια 5 ημερών
- Μετά την πάροδο των 5 ημερών βγάζουμε από τον κλίβανο τις φιάλες επώασης με τα δείγματα και το τυφλό και μετράμε εκ νέου το διαλυμένο οξυγόνο για τα δείγματα ($DO_{\text{τελ.}}$) και το τυφλό ($DO_{\text{Ττελ.}}$)

Υπολογισμοί: Το BOD_5 των δειγμάτων υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$BOD_5 = ((DO_{\text{αρχ.}} - DO_{\text{τελ.}})_{\text{δείγμα}} - (DO_{\text{Ταρχ.}} - DO_{\text{Ττελ.}})_{\text{τυφλό}}) * \text{Αραίωση}$$

Έλεγχος μεθόδου: Γίνονται οι εξής έλεγχοι:

- *Έλεγχος νερού αραιώσης:* Στο δείγμα του τυφλού χωρίς μ/ο δεν πρέπει να παρατηρείται μείωση του DO < 0.5, ενώ στο τυφλό δείγμα με μ/ο η μείωση του DO πρέπει να είναι < 1.6 mg/l
- *Έλεγχος Δειγμάτων:* Στα δείγματα που μετρώνται η διαφορά αρχικού – τελικού DO πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 2 mg/l και η τελική τιμή του DO πρέπει να είναι μικρότερη από 1 mg/l
- *Έλεγχος pH:* Είναι αναγκαίος ο έλεγχος του pH του δείγματος, το οποίο πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6.5-8.5 η οποία είναι κατάλληλη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Αν η τιμή του pH είναι μικρότερη από 6.5 ή μεγαλύτερη από 8.5 προστίθεται 0.1N NaOH ή 0.1N H₂SO₄ αντίστοιχα
- *Δοκιμασία γλυκόζης - γλουταμικού οξέος:* Για προσδιορισμούς BOD όπου δεν απαιτείται εμβολιασμός του δείγματος χρησιμοποιείται σαν πρότυπο διάλυμα ελέγχου ένα διάλυμα από 150mg γλυκόζης και 150mg γλουταμικού οξέος ανά λίτρο (ζύγιση μετά από ξήρανση επί 1 ώρα στους 103°C). Το διάλυμα παρασκευάζεται αμέσως πριν τον προσδιορισμό. Προσδιορίζεται το BOD σε ένα διάλυμα 2%. Η τιμή του πρέπει να είναι μεταξύ 198 ± 30 mg/l
- *Άλλα κριτήρια:* Η πλήρωση και η αφαίρεση ποσοτήτων από τις φιάλες BOD γίνεται με προσοχή ώστε να μη παρασυρθεί αέρας. Ο προσδιορισμός δεν θεωρείται αξιόπιστος όταν η τιμή της τελικής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου D₂ είναι μικρότερη από 1 mg/l γιατί η αραιώση είναι ανεπαρκής και όταν η διαφορά D₁ - D₂ είναι μικρότερη από 2 mg/l γιατί η αραιώση είναι πολύ μεγάλη. Τα αποτελέσματα είναι αποδεκτά εάν:
 - $(DO_{\text{τελ}} / DO_{\text{αρχ}})_{\text{δείγμα}} , (DO_{\text{τελ}} / DO_{\text{ταρχ}})_{\text{τυφλό}} = 0,4 \div 0,7$
 - $(DO_{\text{αρχ}} - DO_{\text{τελ}})_{\text{δείγμα}} , (DO_{\text{ταρχ}} - DO_{\text{τελ}})_{\text{τυφλό}} > 2 \text{ mg /L}$
 - $DO_{\text{τελ.δείγμα}} , DO_{\text{τελ.τυφλό}} > 1 \text{ mg /L}$
 - seed correction > 0.6 mg /L

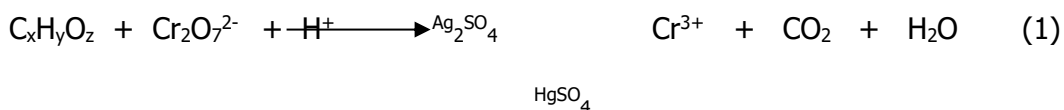
Πιθανές παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις: Στα δείγματα από δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης όπου μπορεί να υπάρχει ικανός αριθμός νιτροποιητικών μικροοργανισμών και άρα κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου ικανή να επηρεάσει τις μετρήσεις του BOD, συνιστάται η προσθήκη ανασχετικού της νιτροποίησης (δηλαδή θειουρίας).

3.4.6. Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) προσδιορίζει την ποσότητα του οξυγόνου το οποίο απαιτείται για την πλήρη διάσπαση της οργανικής ύλης προς CO₂ και νερό. Η τιμή του COD ενός αποβλήτου είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτήν του BOD. Ενώσεις οι οποίες συναντώνται στην βιομηχανική παραγωγή δεν είναι βιοαποικοδομήσιμες, διότι είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς. Στην περίπτωση που το σύνολο των ενώσεων του αποβλήτου είναι βιοαποικοδομήσιμες, το COD αντιπροσωπεύει την τελική

απαίτηση του αποβλήτου σε οξυγόνο και παρουσιάζει ελαφρά μεγαλύτερη τιμή από αυτήν που αντιστοιχεί στο BOD. Στην περίπτωση που το απόβλητο περιέχει σημαντικές ποσότητες δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων ή μη βιοαποικοδομήσιμων, το COD είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το BOD. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία η απομάκρυνση COD στα sMBR κυμαίνεται μεταξύ 90-98%, ενώ πολύ σπάνια είναι κάτω από 85% (Stephenson et al., 2000). Οι Huang et al. (2001) αναφέρουν πως η μέση απομάκρυνση του COD είναι κοντά στο 90%, ενώ οι Masse et al. (2006) βρήκαν ότι η απομάκρυνση του TCOD κυμαίνεται από 90,8-94,2%. Παρόμοιες μελέτες έδειξαν πως η τιμή του COD της τελικής εκροής σπάνια ξεπερνά τα 40mg/l, ενώ υπάρχουν πολλές περιπτώσεις που δεν ξεπερνά τα 20-25mg/l.

Μέθοδος: Η μέθοδος βασίζεται σε US Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., 1998, Method 5220 C. Το COD έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας (η μέτρηση ολοκληρώνεται σε 2-3 ώρες ενώ η μέτρηση του BOD απαιτεί 5 ημέρες). Η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων προσδιορίζεται με οξειδωσή τους από το K₂Cr₂O₇ σε ισχυρά όξινο περιβάλλον το οποίο επιτυγχάνεται με προθήκη θειικού οξέος.



Με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περισσότερο από 95% των οργανικών ενώσεων. Το δείγμα ζέεται με μίγμα γνωστής ποσότητας K₂Cr₂O₇ και H₂SO₄. Η περίσσεια του K₂Cr₂O₇ προσδιορίζεται ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα Fe²⁺. Η ποσότητα K₂Cr₂O₇ που καταναλώθηκε είναι ανάλογη με την υπάρχουσα ποσότητα οργανικών ενώσεων.

Εξοπλισμός: Θερμαντικό στοιχείο με κατάλληλες θέσεις για τους σωλήνες (αμπούλες) πέψης και θερμοστάτη στους 148±5°C.

Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων: Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες. Αν η ανάλυση δεν γίνει την ίδια ημέρα, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν σε pH ≤ 2 με προσθήκη πυκνού H₂SO₄.

Διαδικασία: Το COD μετρείται φασματοφωτομετρικά με τη χρήση των έτοιμων αντιδραστηρίων Spectroquant της Merck (COD cell Test). Τα έτοιμα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται δίνονται στον Πίνακα 18. Για δείγματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις πραγματοποιούνται κατάλληλες αραιώσεις.

Πίνακας 15. Έτοιμα αντιδραστήρια Merck που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του COD

Κωδικός Kit	Περιοχή Μέτρησης (mg/l)	Απαιτούμενη Ποσότητα Δείγματος (ml)
1.14560.0001	4,0 – 40,0	3,0
1.14540.0001	10 - 150	3,0
1.14690.0001	50 – 500	2,0
1.14541.0001	25 – 1500	3,0
1.14691.0001	300 - 3500	2,0

Ακολουθούμε την διαδικασία:

1. Συγκεκριμένη ποσότητα (2,0 ή 3,0 ml ανάλογα με το kit που χρησιμοποιείται) αδιήθητου δείγματος τοποθετείται σε φιαλίδιο έτοιμων αντιδραστηρίων.
2. Παράλληλα, ίδια ποσότητα απιονισμένου νερού τοποθετείται σε άλλο φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος του ίδιου kit, για τη μέτρηση του blank.
3. Τα φιαλίδια αναδεύονται και τοποθετούνται στον θερμοαντιδραστήρα για χώνευση στους 148°C για 2 ώρες.
4. Έπειτα τα φιαλίδια αφήνονται να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετρείται φασματοφωτομετρικά η συγκέντρωση του COD.
5. Πρώτα τοποθετείται στον υποδοχέα του φασματοφωτόμετρου NOVA60 το blank φιαλίδιο και έπειτα το φιαλίδιο του δείγματος στο οποίο γίνεται κατάλληλη διόρθωση μέσω του blank.

Έλεγχος μεθόδου: Για τον έλεγχο της μεθόδου παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα COD. Χρησιμοποιείται όξινο φθαλικό κάλιο (ΟΦΚ) ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) το οποίο έχει θεωρητικά τιμή COD ίση προς 1,176 mg O_2 /mg. Το ΟΦΚ ξηραίνεται στους 110°C για 2 ώρες και έπειτα ζυγίζονται 0,4252 g ξηρού ΟΦΚ, τα οποία διαλύονται με αποσταγμένο νερό σε πρότυπη φιάλη του 500 ml. Το συγκεκριμένο πρότυπο διάλυμα έχει συγκέντρωση 1000 mg/l. Για τον έλεγχο του COD kit 50-500 πραγματοποιείται αραιώση του πρότυπου διαλύματος $\frac{1}{4}$ (25 ml σε φιάλη των 100 ml), (συγκέντρωση 250 mg/l) ενώ για τον έλεγχο του COD kit 4-40 πραγματοποιείται αραιώση του πρότυπου διαλύματος $\frac{1}{50}$ (2 ml σε φιάλη των 100 ml), (συγκέντρωση 20 mg/l). Εναλλακτικά για τον έλεγχο της μεθόδου χρησιμοποιούνται τα CombiCheck της Merck. Για κάθε CombiCheck η διαδικασία ελέγχου προσδιορίζεται στο manual του CombiCheck.

Πίνακας 16. Ανεκτά όρια απόκλισης για κάθε kit

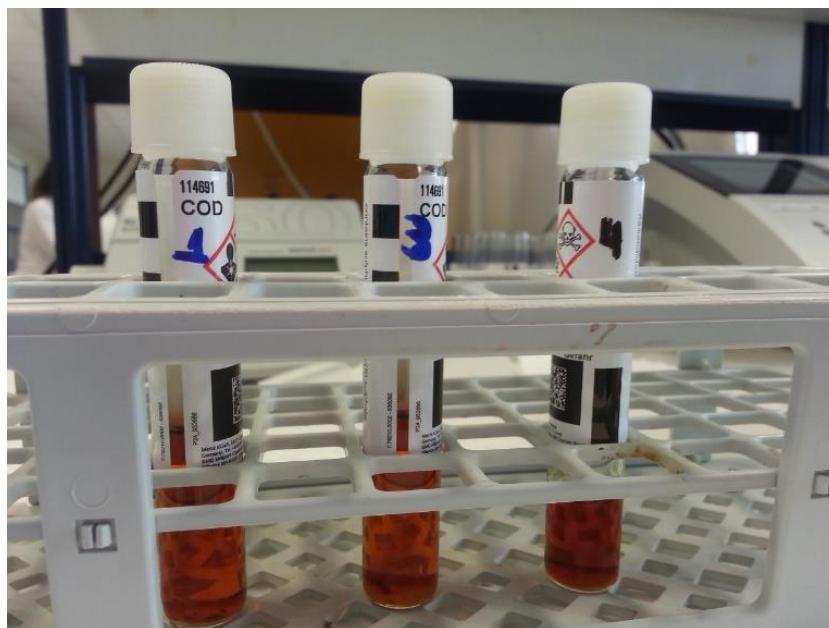
Κωδικός Kit	Περιοχή	Τύπος	Τιμή του	Ανεκτά
1.14560.0001	4,0 – 40,0	50	20	± 4
1.14540.0001	10 - 150	10	80	± 12
1.14690.0001	50 – 500	60	250	± 25
1.14541.0001	25 – 1500	80	1000	± 100

Πιθανές παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις:

- Το δείγμα δεν πρέπει να περιέχει περισσότερο από 2 g/l χλωριούχων ιόντων γιατί αυτά παρουσία $K_2Cr_2O_7$ οξειδώνονται προς στοιχειακό χλώριο. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις η προσθήκη $HgSO_4$ δεσμεύει τα χλωριούχα με σχηματισμό ευδιάλυτων χλωριοσυμπλόκων του τύπου $HgCl_4^{2-}$. Υπάρχουν ειδικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του COD παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριούχων ιόντων.
- Δεν οξειδώνονται πλήρως οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και οξέα με ευθεία αλυσίδα. Γί αυτό προστίθεται Ag_2SO_4 ο οποίος δρα καταλυτικά στις παραπάνω αντιδράσεις. Η προσθήκη όμως αυτή οδηγεί στον σχηματισμό ιζημάτων παρουσία ιόντων χλωρίου, βρωμίου και ιωδίου.
- Δεν οξειδώνονται πλήρως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και η πυριδίνη.
- Τα νιτρώδη ιόντα αντιδρούν με το $K_2Cr_2O_7$ και δίνουν τιμή COD ίση με 1.4 mg ανά mg $N-NO_2$. Αν η επίδραση αυτή είναι σημαντική, γίνεται προσθήκη σουλφαμικού οξέος (NH_2SO_3H) σε ποσότητα 10 mg για κάθε mg $N-NO_2$.



Εικόνα 23. Θερμαντικό στοιχείο



Εικόνα 24. Δοκιμαστικές φιάλες

3.4.7. Λόγος BOD/COD

Η τιμή του COD ενός αποβλήτου είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτήν του BOD. Η διαφορά COD-BOD δίνει μία καλή εκτίμηση του μη βιοαποικοδομήσιμου οργανικού

φορτίου των αποβλήτων. Σε περιπτώσεις, που ο προσδιορισμός των BOD και COD δεν παρέχει όλες τις απαιτούμενες πληροφορίες σχετικά με το είδος του οργανικού ρυπαντικού φορτίου υπολογίζεται η τιμή του λόγου BOD/COD. Η μέγιστη τιμή του λόγου BOD/COD είναι ίση με 1 και αφορά στις περιπτώσεις που το σύνολο του οργανικού φορτίου είναι βιοαποδομήσιμο. Τιμές του λόγου αυτού πλησίον της μονάδας δείχνουν ότι το απόβλητο μπορεί να υποστεί με επιτυχία βιολογική επεξεργασία, ενώ αντίθετα, όταν οι τιμές είναι πολύ μικρές, τότε δεν ενδείκνυται η εφαρμογή βιολογικής επεξεργασίας.

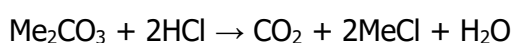
3.4.8. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

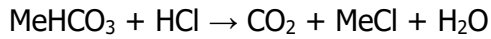
Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) είναι παράμετρος άμεσης μέτρησης του συνολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στα ύδατα ανεξάρτητα από το είδος των ενώσεων στις οποίες περιέχεται. Ο προσδιορισμός αυτής της παραμέτρου είναι σημαντικός όταν πρόκειται για απόβλητα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες ανθρακούχων ενώσεων. Τα απόβλητα μπορεί να περιέχουν πολύ υψηλά επίπεδα οργανικών συστατικών (TOC>100 mg/L).

Μέθοδος: Η μέτρηση του ολικού άνθρακα (TC), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και του ανόργανου άνθρακα (IC) σε υγρά δείγματα πραγματοποιείται με τη χρήση του οργάνου Total Organic Analyzer (TOC-V). Το όργανο είναι ενσωματωμένο με την μονάδα στερεών δειγμάτων (SSM-5000A) της Shimadzu. Η Οδηγία Εργασίας πραγματοποιήθηκε με βάση το εγχειρίδιο του κατασκευαστή (manual του οργάνου) και την μέθοδο 4151 της EPA.

Διαδικασία προσδιορισμού Ολικού Άνθρακα (TC): Το δείγμα εισάγεται απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται στους 720°C) στον σωλήνα καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

Διαδικασία προσδιορισμού Ανόργανου (IC) Άνθρακα: Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα όποια ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα. Οξινίζοντας το δείγμα με υδροχλωρικό οξύ (HCl 2N) σε pH χαμηλότερο από 3, όλα τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:





Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε και το διοξείδιο του άνθρακα που υπήρχε διαλυμένο, οδηγούνται σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει το δείγμα) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται.

Διαδικασία προσδιορισμού Μη Πτητικού Οργανικού Άνθρακα (NPOC):

Το δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄ 25%) σε pH 2 έως 3. Ακολούθως διαβιβάζεται φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) το οποίο απομακρύνει το διαλυμένο στο δείγμα διοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα. Στο δείγμα παραμένει μόνο ο οργανικός μη πτητικός άνθρακας. Αν στο δείγμα περιέχεται και πτητικός οργανικός άνθρακας, αυτός απομακρύνεται με αυτή τη διαδικασία.

Κατόπιν το δείγμα (το οποίο περιέχει πλέον μόνο τον μη πτητικό οργανικό άνθρακα), εισάγεται στο σωλήνα καύσης όπου οξειδώνεται και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται.

Διαδικασία προσδιορισμού Πτητικού Οργανικού Άνθρακα (POC):

Το δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄) σε pH 2 έως 3. Ακολούθως διαβιβάζεται φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) το οποίο απομακρύνει το διαλυμένο στο δείγμα διοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα. Το φέρον αέριο παρασέρνει επίσης και τον οργανικό άνθρακα ο οποίος είναι πτητικός και οδηγείται σε μια παγίδα υδροξειδίου του λιθίου (LiOH), όπου κατακρατείται το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από τον ανόργανο άνθρακα του δείγματος. Στην συνέχεια το φέρον αέριο που ακόμα περιέχει τον πτητικό οργανικό άνθρακα του δείγματος εισάγεται στο σωλήνα καύσης.

Ο πτητικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο παρασέρνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο

του άνθρακα ανιχνεύεται.

Διαδικασία προσδιορισμού Ολικού Οργανικού Άνθρακα (POC): Ο ολικός οργανικός άνθρακας μπορεί να προσδιοριστεί με ένα από τους παρακάτω τρόπους:

- Μέθοδος TC - IC:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}.$$

Στη μέθοδο αυτή ο TOC υπολογίζεται ως η διαφορά του TC από τον IC, οι οποίοι προσδιορίζονται ξεχωριστά, όπως παραπάνω αναφέρεται. Συνίσταται για δείγματα που περιέχουν $\text{IC} \leq \frac{1}{2} \text{TC}$.

- Μέθοδος NPOC:

$$\text{TOC} = \text{NPOC}$$

Στη μέθοδο αυτή ο TOC υπολογίζεται ως να αποτελείται μόνο από μη πτητικό οργανικό άνθρακα. Η μέθοδος αυτή συνίσταται ιδιαίτερα για τις περιπτώσεις όπου τα δείγματα περιέχουν περισσότερο IC από ότι TOC (δείγματα που ο TC προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από IC).

- Μέθοδος NPOC + POC:

$$\text{TOC} = \text{NPOC} + \text{POC}$$

Στη μέθοδο αυτή ο TOC υπολογίζεται ως το άθροισμα του NPOC με τον POC, οι οποίες παράμετροι προσδιορίζονται ξεχωριστά, όπως αναφέρεται παραπάνω. Η μέθοδος αυτή συνίσταται για δείγματα τα οποία η ποσότητα του POC δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων και οξέων: Παρασκευάζονται καμπύλες αναφοράς (1 – 10 ppm, 10 – 100 ppm & 100 – 1000 ppm) ανάλογα με την εκτιμώμενη συγκέντρωση του δείγματος σε TC και σε IC.

Πίνακας 17. Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων και οξέων

Πρότυπο διάλυμα	Αντιδραστήριο	Διαδικασία παρασκευής	Συγκέντρωση
TC	Όξινο Φθαλικό Κάλιο (Ξήρανση στους 103-105° C για 1h και παραμονή σε ξηραντήρα)	2.125 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ διαλύονται σε 1L υπερκαθαρού νερού	1000 ppm C

IC	Διανθρακικό Νάτριο (Ξήρανση για 2h και παραμονή σε ξηραντήρα με silica gel)	3.50 g NaHCO ₃	1000 ppm C
	Ανθρακικό Νάτριο (Ξήρανση στους 280-290° C για 1h και παραμονή σε ξηραντήρα)	και 4.41 g Na ₂ CO ₃ διαλύονται σε 1L υπερκαθαρού νερού	

- *Μηδενικό νερό (zero water):* αναφορά πρότυπου διαλύματος με μηδενικές συγκεντρώσεις TC, IC και TN. Χρησιμοποιείται υπερκαθαρό νερό με περιεκτικότητα TC<10 ppb.
- *2M HCl:* αραιώνουμε ένα μέρος πυκνού HCl εμπορίου (12 M) με 5 μέρη υπερκαθαρού νερού. Τελική συγκέντρωση με ακρίβεια ±2% είναι αποδέκτη.
- *25% H₃PO₄:* αραιώνουμε 50 ml H₃PO₄ εμπορίου (85%) στον τελικό όγκο των 250 ml με υπερκαθαρό νερό. Τελική συγκέντρωση με ακρίβεια ±2% είναι αποδέκτη.
- *Έλεγχος μεθόδου:* Χρησιμοποιούμε τα πρότυπα διάλυμα TC (10 – 1000 ppm) και IC (10 – 1000 ppm) ως δείγματα ή έτοιμα πρότυπα εμπορίου όπως είναι TOC (1000 ppm) της Merck. Αποδέκτες τιμές απόκλισης είναι 1.5%.



Εικόνα 25. TOC Analyser

3.4.9. Μέτρηση Ολικού Αζώτου (TN)

Είναι απαραίτητη η συλλογή δεδομένων που αφορούν τις συγκεντρώσεις αζώτου, για τη διαδικασία αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Μέθοδος: Η Οδηγία Εργασίας αυτή περιγράφει τον τρόπο μέτρησης του ολικού αζώτου (TN) σε υδατικά δείγματα με Total Organic Analyzer (TOC-V) με την μονάδα TNM-1 της Shimadzu. Η Οδηγία Εργασίας βασίζεται στις οδηγίες του κατασκευαστή (manual του οργάνου). Η μέθοδος TNM-1, σύμφωνα με την διαδικασία American Society for Test Method's (ASTM) D5176, βασίζεται στην ανάφλεξη-οξειδωση (combustion oxidation) του δείγματος και ανίχνευση διοξειδίου του αζώτου με χημειοφωταύγεια (chemiluminescence). Τα δείγματα που περιέχουν άζωτο εισάγονται στο πλούσιο με οξυγόνο, αναφλεγόμενο σωλήνα με καταλύτη πλατίνας (Pt) στους 720 °C. Το δεμένο άζωτο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) το όποιο επιπλέον οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) με παρουσία όζοντος και εκ υστέρων ανιχνεύεται στον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας.



Διαδικασία: Το δείγμα διηθείται με μεμβράνη 0.45μm.

Πίνακας 18. Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων

Πρότυπο διάλυμα	Αντιδραστήριο	Διαδικασία παρασκευής	Συγκέντρωση
TN	Potassium nitrate (dried at 105-110° C for 3h and cooled in desiccator)	7.219 g KNO ₃ διαλύονται σε 1L υπερκαθαρού νερού	1000 ppm N

Έλεγχος μεθόδου: Χρησιμοποιούμε τα πρότυπα διάλυμα TN (10 – 1000 ppm) ως δείγματα. Αποδέκτες τιμές CV% είναι 3%.

Ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

1. Βάζουμε 10ml δείγματος σε μια άδεια κυλινδρική κυψελίδα (κωδικός Merck 1.14724).
2. Προσθέτουμε 1 μπλέ μικροκουταλάκι του αντιδραστήριου N-1K.
3. Προσθέτουμε 6 σταγόνες του αντιδραστήριου N-2K και βιδώνουμε το καπάκι και αναμειγνύουμε.
4. Τοποθετούμε την κυψελίδα με το δείγμα για 1 ώρα στον θερμοαντιδραστήρα στους 120°C.
5. Βγάζουμε την κυψελίδα από τον θερμοαντιδραστήρα και την αφήνουμε στο στατώ κυψελίδων να αποκτήσει την θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου.
6. Μετά από 10 λεπτά χρόνο ψύξης ανακινούμε ξανά την κυψελίδα.
7. Προσθέτουμε με μια πιπέτα 1ml του προπαρασκευασμένου δείγματος σε μια κυψελίδα με το τεστ.
8. Προσθέτουμε με μια πιπέτα 1ml του αντιδραστήριου N-3K, και βιδώνουμε το καπάκι.
9. Αναμένουμε 10 λεπτά για να γίνει η αντίδραση
10. Βάζουμε την κυψελίδα στον υποδοχέα κυλινδρικών κυψελίδων και παίρνουμε την τιμή

3.4.9.1. Αμμωνιακό άζωτο (NH)

Μέθοδος: Ο τρόπος μέτρησης του αμμωνιακού αζώτου NH₄-N με το Spectroquant Ammonium Test Kit της MERCK. Η μέθοδος είναι ανάλογη στις μεθόδους EPA 350.1 , ΑΡΗΑ 4500-NH₃D, DIN 38406 E5 και ISO 7150/1.

Διαδικασία: Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο εύρος τιμών της μεθόδου. Πρώτα ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 4-13. Εάν το δείγμα είναι πιο βασικό γίνεται διόρθωση του pH. Η ανάλυση πρέπει να γίνει άμεσα.

Πίνακας 19. Μέθοδος μέτρησης αμμωνιακού αζώτου

Κωδικός Ammonium Test	Μέγεθος κυψελίδας	Περιοχή μέτρησης mg/l NH ₄ -N
1.14752.0001	50 mm	0.010 – 0.500
1.14752.0002	10 mm	0.05 – 3.00
1.00683.0001	10 mm	2.0 – 75
		5 - 150

▪ **Ammonium Test Kit 1.14752.0001 ή 1.14752.0002:**

1. Προσθέτουμε 5,0 ml κατάλληλα αραιωμένου δείγματος σε φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος.
2. Προσθέτουμε 0,60 ml αντιδραστηρίου NH₄-1, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.
3. Στη συνέχεια προσθέτουμε 1 δόση αντιδραστηρίου NH₄-2, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.
4. Αναμονή 5 min.
5. Μετά τα 5 min προσθέτουμε 4 σταγόνες αντιδραστηρίου NH₄-3, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.
6. Αναμονή 5 min και έπειτα γεμίζουμε την κυψελίδα μέτρησης με το υγρό.
7. Φωτομέτρηση στο NOVA 60.
8. Η μέτρηση του BLANK γίνεται με αντικατάσταση του δείγματος με απιονισμένο νερό.

▪ **Ammonium Test Kit 1.00683.0001**

Range 2.0-75.0 mg/l NH₄ – N:

1. Προσθέτουμε 5.0 ml αντιδραστηρίου NH₄-1 σε δοκιμαστικό φιαλίδιο.
2. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0.20 ml διηθημένου δείγματος, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.

3. Στην συνέχεια προσθέτουμε ένα κουταλάκι αντιδραστηρίου NH_4 - 2 πωματίζουμε και αναμιγνύουμε έντονα μέχρι να διαλυθεί το αντιδραστήριο.
4. Αναμονή 15 min και έπειτα γεμίζουμε την κυψελίδα μέτρησης με το υγρό.
5. Φωτομέτρηση στο NOVA 60.
6. Η μέτρηση του BLANK γίνεται με αντικατάσταση του δείγματος με απιονισμένο νερό.

Range 5.0-150 mg/l NH_4 – N:

1. Προσθέτουμε 5.0 ml αντιδραστηρίου NH_4 -1 σε δοκιμαστικό φιαλίδιο.
2. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0.10 ml διηθημένου δείγματος, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.
3. Στην συνέχεια προσθέτουμε ένα κουταλάκι αντιδραστηρίου NH_4 - 2 πωματίζουμε και αναμιγνύουμε έντονα μέχρι να διαλυθεί το αντιδραστήριο.
4. Αναμονή 15 min και έπειτα γεμίζουμε την κυψελίδα μέτρησης με το υγρό.
5. Φωτομέτρηση στο NOVA 60.
6. Η μέτρηση του BLANK γίνεται με αντικατάσταση του δείγματος με απιονισμένο νερό.

Έλεγχος μεθόδου: Ο έλεγχος της μέτρησης πραγματοποιείται κατασκευάζοντας πρότυπο διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου NH_4Cl . Ζυγίζονται 3.821g NH_4Cl και διαλύονται σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου. Το συγκεκριμένο διάλυμα έχει συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου 1000 mg/l.

Για το *Ammonium Test Kit 1.00683.0001* πραγματοποιείται αραιώση 1/10 σε φιάλη των 100 ml, ώστε να υπάρχει μια τελική συγκέντρωση αζώτου 100 mg/l. Μετά προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου με την διαδικασία που ακολουθείται στην ανάλυση. Η μέγιστη επιτρεπόμενη απόκλιση πρέπει να είναι ± 10 mg/l.

Για το *Ammonium Test Kit 1.14752.0001* ή *1.14752.0002* πραγματοποιείται αραιώση 1/500 σε φιάλη των 100 ml, ώστε να υπάρχει μια τελική συγκέντρωση αζώτου 2 mg/l. Μετά προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου με την διαδικασία που ακολουθείται στην ανάλυση. Η μέγιστη επιτρεπόμενη απόκλιση πρέπει να είναι ± 0.2 mg/l.

3.4.9.2. Νιτρικό άζωτο (NO_3 -N)

Τα νιτρικά αποτελούν την ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα των ενώσεων του αζώτου, είναι θερμοδυναμικώς σταθερά και οι μεταβολές της συγκέντρωσής τους στα ύδατα οφείλονται κυρίως σε βιοχημικές δράσεις. Η συγκέντρωσή τους στα φυσικά ύδατα είναι πολύ μικρή, ενώ σε ορισμένα υπόγεια ύδατα εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις. Όταν το νερό που προορίζεται για πόσιμο περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και υπόκειται σε καθαρισμό με ενεργό άνθρακα, τότε είναι δυνατό να παρατηρηθεί αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη που όπως αναφέρθηκε είναι επικίνδυνα για την

υγεία. Επίσης, ανάγονται στον οργανισμό σε νιτρώδη και στη συνέχεια απορροφώνται από το αίμα και οξειδώνουν το σίδηρο της αιμογλοβίνης (Λοιζίδου, 2006).

Μέθοδος: Ο τρόπος μέτρησης του νιτρικού αζώτου $\text{NO}_3\text{-N}$ με το Spectroquant Ammonium Test Kit της MERCK. Η μέθοδος είναι ανάλογη στις μεθόδους EPA 350.1 , ΑΡΗΑ 4500-NH₃D, DIN 38406 E5 και ISO 7150/1.

Διαδικασία: Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm . Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο εύρος τιμών της μεθόδου. Πρώτα ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 4-13. Εάν το δείγμα είναι πιο βασικό γίνεται διόρθωση του pH. Η ανάλυση πρέπει να γίνει άμεσα.

Ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

1. Προσθέτουμε με μια πιπέτα 4ml του αντιδραστηρίου $\text{NO}_3\text{-1}$ σε μια άδεια κυλινδρική κυψελίδα (κωδικός Merck 1.14724), η οποία διαθέτει βιδωτό πώμα προκειμένου η ανάμιξη να καθίσταται ακίνδυνη.
2. Προσθέτουμε με μια πιπέτα 0,5ml δείγματος χωρίς να αναδεύσουμε
3. Προσθέτουμε στην συνέχεια με μια πιπέτα 0,5ml του αντιδραστηρίου $\text{NO}_3\text{-2}$ και αναμειγνύουμε.
4. Αναμένουμε 10 λεπτά μέχρι να γίνει η αντίδραση
5. Αδειάζουμε το διάλυμα στην επιθυμητή κυψελίδα
6. Επιλέγουμε την μέθοδο με τον AutoSelector
7. Τοποθετούμε την κυψελίδα στον υποδοχέα κυψελίδων και παίρνουμε την τιμή

3.4.9.3. Νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$)

Τα νιτρώδη προέρχονται από την αναγωγή των νιτρικών και είναι ενώσεις ασταθείς. Βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά ύδατα και η συγκέντρωσή τους συνεχώς μειώνεται λόγω οξειδωσής τους προς νιτρικά. Επίσης απαντώνται στα νερά ψύξης βιομηχανικών μονάδων, όπου προστίθενται ως αντιδιαβρωτικό μέσο, σε απόβλητα συγκεκριμένων βιομηχανικών κλάδων και στα αστικά απόβλητα. Θεωρούνται επικίνδυνα για τους οργανισμούς δεδομένου ότι σε όξινο περιβάλλον, αντιδρούν με τις δευτεροταγείς αμίνες σχηματίζοντας νιτροζαμίνες που είναι δυνητικά καρκινογόνες (Λοιζίδου, 2006).

Μέθοδος: Ο τρόπος μέτρησης του νιτρικού αζώτου $\text{NO}_3\text{-N}$ με το Spectroquant Ammonium Test Kit της MERCK. Η μέθοδος είναι ανάλογη στις μεθόδους EPA 350.1 , ΑΡΗΑ 4500-NH₃D, DIN 38406 E5 και ISO 7150/1.

Διαδικασία: Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm . Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο εύρος τιμών της μεθόδου. Πρώτα ελέγχεται η τιμή του pH του

δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-10. Εάν χρειάζεται διορθώνουμε την τιμή του pH με αραιό θειικό οξύ με την βοήθεια σταγονόμετρου.

Ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

1. Προσθέτουμε με μια πιπέτα 5ml δείγματος σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
2. Προσθέτουμε 1μπλε μικροκουτάλακι του αντιδραστήριου NO₂-AN
3. Ανακινούμε δυνατά μέχρις ότου να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
4. Ελέγχουμε την τιμή pH του δείγματος το οποίο θα πρέπει 2-2,5. Εάν χρειάζεται διορθώνουμε την τιμή του pH με αραιό υδροξείδιο του νατρίου ή θειικό οξύ με την βοήθεια σταγονόμετρου.
5. Αναμένουμε 10 λεπτά μέχρι να γίνει η αντίδραση
6. Αδειάζουμε το διάλυμα στην επιθυμητή κυψελίδα
7. Επιλέγουμε την μέθοδο με τον AutoSelector
8. Τοποθετούμε την κυψελίδα στον υποδοχέα κυψελίδων και παίρνουμε την τιμή

3.4.10. Μέτρηση Ολικού Φωσφόρου (TP)

Ο φώσφορος εμφανίζεται στα αστικά υγρά απόβλητα από αστικές, εμπορικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι βιομηχανικές και εμπορικές πηγές φωσφόρου μπορούν να επηρεάσουν την πραγματική εισρέουσα συγκέντρωση φωσφόρου στα υγρά απόβλητα. Η αφαίρεση φωσφόρου από τα υγρά απόβλητα απαιτεί τη μεταφορά του φωσφορικού άλατος από την υγρή μορφή σε μια στερεά μορφή και την απομάκρυνση του με την περίσσεια ιλύ έπειτα από μια διαδικασία διαχωρισμού υγρών και στερεών. Ο ολικός φωσφόρος περιλαμβάνει μορφές φωσφόρου οι οποίες υπάρχουν διαλυμένες στο δείγμα ή στα αιωρούμενα στερεά όπως πολυφωσφορικά, οργανοφωσφορικά, ορθοφωσφορικά και πυροφωσφορικά.

Εξοπλισμός:

- Φωτόμετρο Spectroquest Nova 60

Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων: Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες. Αν η ανάλυση δεν γίνει την ίδια ημέρα, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν σε pH ≤ 2 με προσθήκη πυκνού H₂SO₄.

Διαδικασία: Το TP μετρείται φασματοφωτομετρικά με τη χρήση των έτοιμων αντιδραστηρίων Spectroquant της Merck. Για δείγματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις πραγματοποιούνται κατάλληλες αραιώσεις.

1. Ελέγχουμε την τιμή pH του δείγματος το οποίο θα πρέπει 0-10. Εάν χρειάζεται διορθώνουμε την τιμή του pH με αραιό υδροξείδιο του νατρίου ή θειικό οξύ με την βοήθεια σταγονόμετρου.
2. Προσθέτουμε με μια πιπέτα 5ml δείγματος στην κυψελίδα με το τεστ και αναδεύουμε.

3. Προσθέτουμε 1 δόση του αντιδραστηρίου P-1K με τον πράσινο δοσομετρητή και βιδώνουμε το καπάκι.
4. Τοποθετούμε την κυψελίδα με το δείγμα για 30 λεπτά στον θερμοαντιδραστήρα στους 20°C.
5. Βγάζουμε την κυψελίδα από τον θερμοαντιδραστήρα και αφήνουμε να αποκτήσει θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου.
6. Προσθέτουμε 5 σταγόνες του αντιδραστηρίου P-2K και βιδώνουμε το καπάκι.
7. Προσθέτουμε 1 δόση του αντιδραστηρίου P-3K με τον μπλε δοσομετρητή και βιδώνουμε το καπάκι.
8. Ανακινούμε δυνατά μέχρις ότου να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
9. Αναμένουμε 5 λεπτά μέχρι να γίνει η αντίδραση
10. Τοποθετούμε την κυψελίδα στον υποδοχέα κυψελίδων και παίρνουμε την τιμή

3.4.10.1. Ορθοφωσφορικά (PO₄-P)

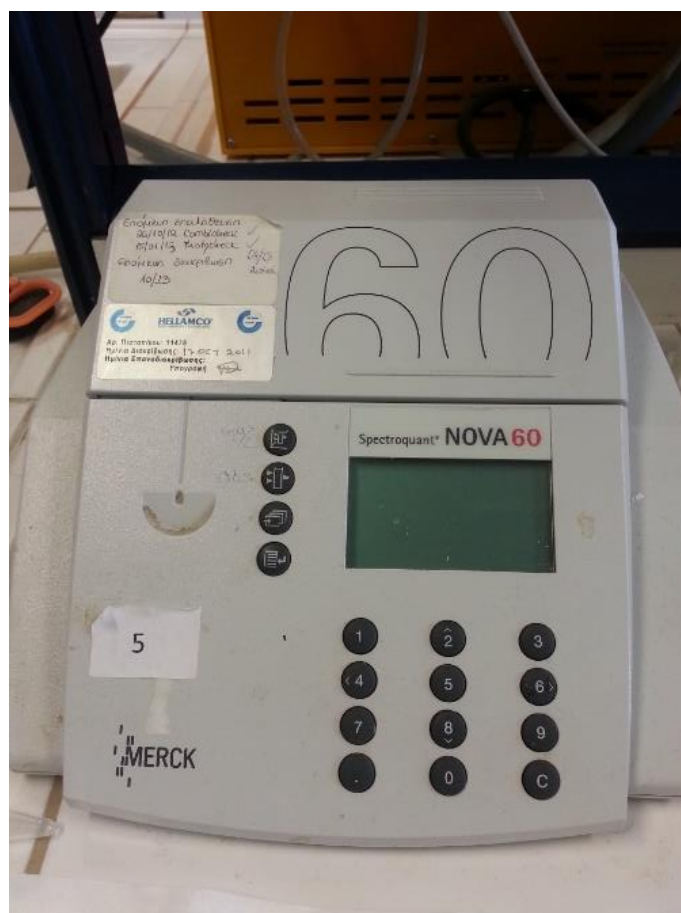
Τα ορθοφωσφορικά, τα οποία στηρίζονται στο ορθοφωσφορικό οξύ, H₃PO₄ διαδραματίζουν τον σημαντικότερο ρόλο για τον ευτροφισμό.

Εξοπλισμός:

- Φωτόμετρο Spectroquest Nova 60

Διαδικασία: Το PO₄ μετριέται φασματοφωτομετρικά με τη χρήση των έτοιμων αντιδραστηρίων Spectroquant της Merck. Για δείγματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις πραγματοποιούνται κατάλληλες αραιώσεις.

1. Ελέγχουμε την τιμή pH του δείγματος το οποίο θα πρέπει 0-10. Εάν χρειάζεται διορθώνουμε την τιμή του pH με αραιό υδροξείδιο του νατρίου ή θειικό οξύ με την βοήθεια σταγονόμετρου.
2. Προσθέτουμε με μια πιπέτα 5ml δείγματος σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
3. Προσθέτουμε 5 σταγόνες του αντιδραστηρίου P-1.
4. Προσθέτουμε 1 μπλε μικροκουταλάκι του αντιδραστηρίου P-2.
5. Ανακινούμε δυνατά μέχρις ότου να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
6. Αναμένουμε 5 λεπτά μέχρι να γίνει η αντίδραση
7. Αδειάζουμε το διάλυμα στην επιθυμητή κυψελίδα
8. Επιλέγουμε την μέθοδο με τον AutoSelector
9. Τοποθετούμε την κυψελίδα στον υποδοχέα κυψελίδων και παίρνουμε την τιμή



Εικόνα 26. Φωτόμετρο Spectroquest Nova 60

3.4.11. Μέτρηση Λιπών και Ελαίων (FOG)

Η συγκέντρωση ελαίου στα υδατικά απόβλητα αναφέρεται ως λίπη και έλαια (fats and oils) και πρόκειται για ενώσεις που δεν διασπώνται εύκολα από βακτήρια, ενώ μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα αν δεν απομακρυνθούν πριν την διάθεσή τους σε υδάτινους αποδέκτες. Τα έλαια προέρχονται κυρίως από τα λουτρά έκπλυσης που χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανίες κατά τις διαδικασίες καθαρισμού, από υγρά μηχανών κ.λπ. Οι διεργασίες βιοαποδόμησης των ελαίων ενδέχεται να οδηγήσουν σε μείωση του διαλυμένου οξυγόνου γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με την τοξικότητα που παρουσιάζουν ορισμένες κατηγορίες ελαίων μπορεί να προκαλέσει θανάτωση σε πολλά υδρόβια είδη.

Μέθοδος: Η μέθοδος για τον προσδιορισμό των λιπών και ελαίων σε υδατικά δείγματα βασίζεται σε US Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., 1998, Method 5520 B.

Εξοπλισμός:

- Διαχωριστικές χοάνες 0,5l
- Ηθμοί διήθησης, Whatman 40 ή ισοδύναμοι
- Κωνικές φιάλες των 100 ml
- Φυγόκεντρος
- Σωλήνες φυγοκέντρωσης, γυάλινοι
- Υδατόλουτρο
- Ξηραντήρας
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1l
- Γυάλινα χωνιά.
- Αντιδραστήρια
 - n-εξάνιο (σ.ζ. 69°C) αναλυτικής καθαρότητας
 - Θειϊκό νάτριο (Na_2SO_4), άνυδρο, κρυσταλλικό
 - Θειϊκό οξύ 1:1 το οποίο παρασκευάζεται με ανάμιξη ίσων όγκων θειϊκού οξέος
 - απεσταγμένου νερού

Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων: Όταν η ανάλυση πρόκειται να καθυστερήσει για περισσότερο από 2 ώρες, το δείγμα οξυνίζεται με H_2SO_4 σε pH 2 ή μικρότερο (συνήθως απαιτούνται 5ml ανά λίτρο δείγματος) και τοποθετείται σε ψυγείο. Στο εργαστήριο το δείγμα δεν πρέπει να χωρίζεται σε υποδείγματα.

Διαδικασία: Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

1. 100 ml υγρού δείγματος μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη, με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα. Ο ογκομετρικός σωλήνας με τον οποίο μεταφέραμε το δείγμα εκπλένεται προσεκτικά με περίπου 30 ml n-εξανίου. Το εξάνιο από τις εκπλύσεις μεταφέρεται ποσοτικά στη διαχωριστική χοάνη.
2. Η διαχωριστική χοάνη που περιέχει το δείγμα αναδεύεται έντονα για 2 min και στη συνέχεια αφήνεται σε κατάσταση ηρεμίας προκειμένου να διαχωριστούν εμφανώς οι δύο φάσεις. Η υδατική στοιβάδα, με ένα μικρό μέρος της οργανικής, αποχύνεται πίσω στη φιάλη δείγματος.
3. Η οργανική στοιβάδα διηθείται μέσω ηθμού που περιέχει 10g Na_2SO_4 (ο ηθμός και το θειϊκό νάτριο έχουν προηγουμένως εκπλυθεί με καθαρό εξάνιο), και συλλέγεται σε καθαρή κωνική φιάλη η οποία έχει προηγουμένως ζυγιστεί.
4. Σε περίπτωση που έχει σχηματιστεί σημαντική ποσότητα γαλακτώματος (>5ml περίπου), το γαλάκτωμα και οι οργανικές στοιβάδες μεταφέρονται σε σωλήνα φυγοκέντρου και φυγοκεντρούνται για 5min στις 2400 rpm. Το περιεχόμενο του σωλήνα φυγοκέντρωσης αποχύνεται σε διαχωριστική χοάνη και η οργανική στοιβάδα διηθείται μέσω θειϊκού νατρίου, όπως προηγουμένως. Όταν η ποσότητα των γαλακτωμάτων είναι μικρή (<5ml), διηθείται μέσω θειϊκού νατρίου μόνο η καθαρή οργανική στοιβάδα.
5. Οι υδατικές φάσεις συλλέγονται στη διαχωριστική χοάνη, μαζί με τα υπολειπόμενα γαλακτώματα ή στερεά.

6. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές με 30ml εξανίου κάθε φορά, αφού πρώτα εκπλένεται η φιάλη δείγματος με το καθαρό εξάνιο. Η διαδικασία της φυγοκέντρησης επαναλαμβάνεται όταν απαιτείται.
7. Όλα τα εκχυλίσματα συλλέγονται τελικά σε καθαρή προζυγισμένη κωνική φιάλη (προηγούμενα ξηραμένη στους 105°C για 20 λεπτά και 15 λεπτά στο ξηραντήρα πριν την ζύγιση). Ο ηθμός με το θειϊκό νάτριο εκπλένεται με 10 ή 20 ml εξανίου, το οποίο συλλέγεται επίσης στην φιάλη.
8. Ο διαλύτης (εξάνιο) απομακρύνεται με θέρμανση σε ατμόλουτρο που βράζει. Αφού απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του διαλύτη, η φιάλη τοποθετείται σε φούρνο στους 105°C για τουλάχιστον μία ώρα. Στη συνέχεια, τοποθετούνται σε ξηραντήρα μέχρι να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου (15 λεπτά).
9. Σε περίπτωση που ένα δείγμα έχει χαμηλή συγκέντρωση λιπών και ελαίων ή έχει πολύ υψηλή, προσαρμόζεται η ποσότητα (όγκος) του δείγματος.

Έλεγχος μεθόδου: Ο έλεγχος της μέτρησης πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ηλιέλαιο. Ζυγίζονται 10 g ηλιέλαιου και χρησιμοποιείται σαν δείγμα. Η ανάκτηση λιπών και ελαίων πρέπει να είναι πάνω από 90%.

Υπολογισμοί: Η περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια (L+E), δίνεται από τον τύπο :

$$(L + E) \frac{mg}{L} = \frac{(A-B) \times 1000}{ml \text{ (δείγματος)}}$$

όπου A και B το τελικό και αρχικό βάρος της κάψας πορσελάνης αντίστοιχα.

Πιθανές παρεμποδίσσεις/αλληλεπιδράσεις: Οι οργανικοί διαλύτες έχουν την ικανότητα να διασπούν όχι μόνο τα λίπη και έλαια, αλλά και οργανικές ενώσεις όπως στοιχειακό θείο, ενώσεις αρωματικών δακτυλίων, υδρογονάνθρακες παράγωγοι με υπολειμματικό χλώριο, θείο, άζωτο. Οπότε οι παραπάνω ενώσεις μετρώνται ως λίπη και έλαια. Δεν υπάρχει διαλύτης που να διαλύει εκλεκτικά μόνο τα λίπη και έλαια. Μόνο οι υπολειμματικές πετρελαϊκές ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος, ίσως να μην διαλυθούν σε οργανικό διαλύτη.



Εικόνα 27: Διάταξη μέτρησης συγκέντρωσης FOG

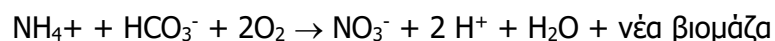
3.4.12. Μέτρηση Ταχύτητας Αποξυγόνωσης (OUR)

Η μέθοδος μέτρησης OUR αποσκοπεί στη μέτρηση της ταχύτητας κατανάλωσης οξυγόνου από μικροοργανισμούς για την ικανοποίηση των αναγκών της ενδογενούς αναπνοής, της οξείδωσης της οργανικής ύλης από ετεροτροφικούς μικρο-οργανισμούς και της οξείδωσης της αμμωνίας από αυτοτροφικά βακτηρίδια. Κατά την επεξεργασία των αποβλήτων υπό αερόβιες συνθήκες οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβάλλουν στην κατανάλωση οξυγόνου είναι οι ακόλουθες:

ετεροτροφικά βακτήρια



αυτοτροφικά βακτήρια



Διαδικασία:

Βιομάζα με θερμοκρασία 20°C και pH μεταξύ 7-9, μεταφέρεται σε δοχείο και αερίζεται προκειμένου το DO να μην είναι χαμηλότερο των 4 mg/L.

1. Προσθέτουμε thiourea που να αντιστοιχεί σε 10-12 mg/L στο τελικό μείγμα βιομάζας και αποβλήτων.

2. Προτού αναμείξουμε τα απόβλητα με την βιομάζα μετρούμε την ταχύτητα αποξυγόνωσης που αντιστοιχεί στην ενδογενή φάση ανάπτυξης των βακτηριδίων.
3. Στην συνέχεια αναμειγνύουμε την βιομάζα και μη τοξικά απόβλητα και μετρούμε με οξυγονόμετρο την ταχύτητα αποξυγόνωσης.
4. Επαναλαμβάνουμε την ανωτέρω διαδικασία προσθέτοντας βιομάζα και διάφορες αραιώσεις των τοξικών αποβλήτων με αστικά μη τοξικά απόβλητα. Για κάθε δόση προσδιορίζουμε τον αντίστοιχο ρυθμό αποξυγόνωσης και υπολογίζουμε τον λόγο του ρυθμού αποξυγόνωσης με τοξικά απόβλητα προς τον ρυθμό αποξυγόνωσης με μη τοξικά αστικά απόβλητα, που χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό του βαθμού τοξικότητας των τοξικών αποβλήτων (βαθμός τοξικότητας = $1 - \text{OUR}_{\text{τοξ.λυμ.}} / \text{OUR}_{\text{λυμ.}}$).
5. Κατά την διάρκεια του τεστ απαιτείται η μέτρηση των αιωρούμενων και πτητικών στερεών ώστε να είναι δυνατή η αναγωγή της ταχύτητας αποξυγόνωσης ανά γραμμάριο πτητικών στερεών ($\text{mgO}_2/\text{gVSS-hr}$).

Απαιτούμενος εξοπλισμός:

- δοχεία ενός λίτρου
- μπουκάλια BOD (βιοχημικά απαιτούμενα οξυγόνο)
- οξυγονόμετρο (ηλεκτρόδιο μέτρησης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου)
- μαγνητικός αναδευτήρας
- θερμόμετρο
- όργανο μέτρησης pH
- όργανο μέτρησης αιωρούμενων και πτητικών στερεών

3.4.13. Μέτρηση Ταχύτητας Νιτροποίησης (AUR)

Η ταχύτητα νιτροποίησης υπολογίζεται από την μεταβολή στην συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου κατά την διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων. Συνήθως η μεταβολή της συγκέντρωσης αμμωνίας και νιτρικού αζώτου ακολουθεί γραμμική σχέση. Η κλίση της ευθείας στα διαγράμματα που προέκυψαν δίνουν τις ταχύτητες νιτροποίησης της βιομάζας (mgN/gVSS-hr).

Μέθοδος: Το τεστ πραγματοποιείται σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες διακεκομμένων κύκλων λειτουργίας (batch) όπου βιομάζα και αραιώσεις των επικινδύνων αποβλήτων με αστικά μη τοξικά απόβλητα αναμειγνύονται και αερίζονται. Προσθέτουμε αμμωνία και μετρούμε κατά τακτά χρονικά διαστήματα την συγκέντρωση της αμμωνίας και του νιτρικού και νιτρώδες αζώτου.

Διαδικασία:

1. Βιομάζα από εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού αστικών αποβλήτων μεταφέρεται σε δοχείο όπου ρυθμίζεται η θερμοκρασία της στους 20°C περίπου και αερίζεται ώστε το διαλυμένο οξυγόνο να μην είναι χαμηλότερο των 4 mg/L . Η επιθυμητή συγκέντρωση στερεών επιτυγχάνεται με αραιώση με απεσταγμένο

νερό. Τα νιτροποιητικά βακτηρίδια είναι ευαίσθητα στο pH και το pH πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 7-8.5. Για την ρύθμιση του pH προτείνεται χρήση όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃).

2. Προσθέτουμε αμμωνιακό άζωτο (χλωριούχο αμμώνιο) ώστε να έχουμε μια αρχική συγκέντρωση της τάξης των 20-30 mgN/L.
3. Στην συνέχεια αναμειγνύουμε την βιομάζα και μη τοξικά απόβλητα. Παίρνουμε δείγματα κάθε 20 λεπτά και αμέσως τα φιλτράρουμε ώστε να αποφύγουμε περαιτέρω νιτροποίηση μέχρι την ανάλυση των δειγμάτων. Αναλύουμε τα δείγματα ως προς τη συγκέντρωση νιτρικών και νιτρωδών. Η διάρκεια του τεστ πρέπει να είναι αρκετή ώστε να πάρουμε μια καλή εκτίμηση της ταχύτητας νιτροποίησης (80-150 min).
4. Επαναλαμβάνουμε την ανωτέρω διαδικασία προσθέτοντας βιομάζα και διάφορες αραιώσεις των τοξικών αποβλήτων με αστικά μη τοξικά απόβλητα. Για κάθε δόση προσδιορίζουμε τον αντίστοιχο ρυθμό νιτροποίησης και υπολογίζουμε τον λόγο του ρυθμού νιτροποίησης με τοξικά απόβλητα προς τον ρυθμό νιτροποίησης με μη τοξικά αστικά απόβλητα, που αποτελεί τον βαθμό τοξικότητας των τοξικών αποβλήτων.
5. Κατά την διάρκεια του τεστ απαιτείται η μέτρηση των αιωρούμενων και πτητικών στερεών ώστε να είναι δυνατή η αναγωγή της ταχύτητας νιτροποίησης ανά γραμμάριο πτητικών στερεών (mgN/gVSS-hr). Επίσης πρέπει να μετρούνται περιοδικά η θερμοκρασία και το pH.

Εξοπλισμός:

- δοχεία ενός λίτρου
- φίλτρα (GF/A)
- συσκευή για φιλτράρισμα δειγμάτων
- συσκευή για ανάλυση αμμωνιακού, νιτρικού + νιτρώδους αζώτου
- οξυγονόμετρο (ηλεκτρόδιο μέτρησης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου)
- μαγνητικός αναδευτήρας
- θεرمόμετρο
- όργανο μέτρησης pH
- όργανο μέτρησης αιωρούμενων και πτητικών στερεών

3.4.14. Μέτρηση Ταχύτητας Απονιτροποίησης (NUR)

Μέθοδος: Το τεστ πραγματοποιείται σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες διακεκομμένων κύκλων λειτουργίας (batch) όπου βιομάζα και απόβλητα ή διάλυμα που περιέχει ποσότητα εύκολης διασπάσιμης οργανικής ένωσης, αναμειγνύονται. Προσθέτουμε νιτρικό άζωτο και μετρούμε κατά τακτά χρονικά διαστήματα την ελάττωση της συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου και του διαλυτού COD. Στη περίπτωση που θέλουμε να προσδιορίσουμε την μέγιστη ταχύτητα απονιτροποίησης για οργανική τροφή προσθέτουμε οξικό νάτριο αντί αποβλήτων.

Διαδικασία:

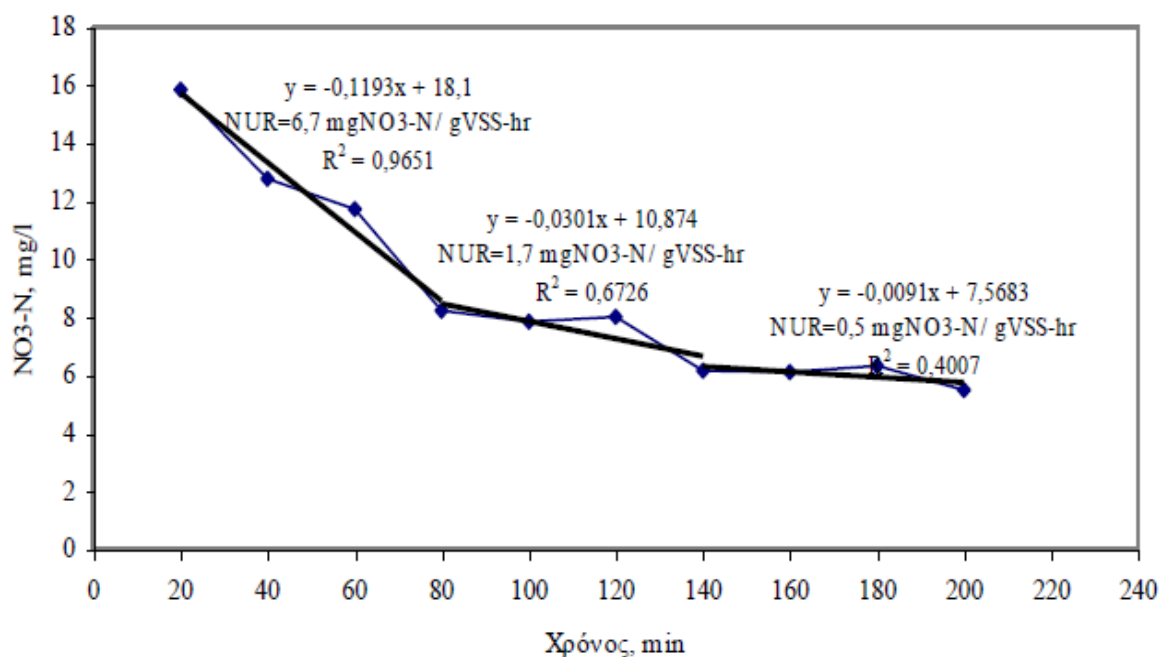
1. Βιομάζα από εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού αστικών αποβλήτων μεταφέρεται σε δοχείο όπου ρυθμίζεται η θερμοκρασία της στους 20°C. Για την αποφυγή επιφανειακού αερισμού λόγω της ανάμιξης του υγρού είναι σκόπιμο να διοχετεύουμε με σταθερή παροχή αέριο άζωτο στην επιφάνεια του υγρού. Τα απονιτροποιητικά βακτηρίδια δεν είναι πολύ ευαίσθητα στο pH και το pH μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 7-9.
2. Αναμιγνύουμε 300 ml βιομάζας με 500 ml αστικών ή συνθετικών αποβλήτων. Στη περίπτωση που επιθυμούμε την μέτρηση της ενδογενούς αναπνοής η επιθυμητή συγκέντρωση στερεών (περίπου 2500 mg/l) επιτυγχάνεται με αραιώση με απεσταγμένο νερό.
3. Προσθέτουμε νιτρικά στο μίγμα ώστε να έχουμε μια αρχική συγκέντρωση νιτρικών της τάξης των 40-50 mgN/L.
4. Στη περίπτωση που θέλουμε να μετρήσουμε την μέγιστη ταχύτητα απονιτροποίησης της βιομάζας με συνθετικά απόβλητα προσθέτουμε ποσότητα οξικού νατρίου που να δίνει ένα αρχικό λόγο $COD/(NO_3-N) = 6 - 10$, συνήθως απαιτούνται περίπου 300-400 mg/l COD στο τελικό μίγμα.
5. Η διάρκεια του τεστ πρέπει να είναι αρκετή ώστε να πάρουμε μια καλή εκτίμηση των ταχυτήτων απονιτροποίησης (2-3 ώρες). Παίρνουμε δείγματα κάθε 20 λεπτά και αμέσως τα φυγοκεντρίζουμε και τα φιλτράρουμε μέσω μεμβρανών ώστε να αποφύγουμε περαιτέρω αλλοίωση μέχρι την ανάλυση των δειγμάτων. Το πιο κρίσιμο διάστημα είναι συνήθως στην αρχή του πειράματος όπου λόγω της παρουσίας εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων παρατηρούνται ιδιαίτερα αυξημένες ταχύτητες απονιτροποίησης. Τα δείγματα αυτά θα αναλύονται για νιτρικά και διαλυτό COD.
6. Κατά την διάρκεια του τεστ απαιτείται η μέτρηση των αιωρούμενων και πτητικών στερεών ώστε να είναι δυνατή η αναγωγή της ταχύτητας απονιτροποίησης ανά γραμμάριο πτητικών στερεών.

Εξοπλισμός:

- κλειστά δοχεία ενός λίτρου
- φίλτρα (GF/C)
- φίλτρα (μεμβράνες 0.45 μm)
- συσκευή για φιλτράρισμα δειγμάτων
- συσκευή για ανάλυση νιτρικού και νιτρώδους αζώτου
- συσκευή για ανάλυση COD
- συσκευή παροχής N₂
- μαγνητικός αναδευτήρας
- θερμόμετρο
- όργανο μέτρησης pH
- όργανα μέτρησης αιωρούμενων και πτητικών στερεών

Υπολογισμοί: Η ταχύτητα απονιτροποίησης υπολογίζεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου κατά την διάρκεια του πειράματος όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.

Μπορούμε παράλληλα με την μέτρηση της μέγιστης ταχύτητας απονιτροποίησης δείγματος ενεργού ιλύος να προσδιορίσουμε και την μέγιστη ταχύτητα αποξυγόνωσης της ίδιας βιομάζας. Ο λόγος της μέγιστης ταχύτητας απονιτροποίησης προς την ταχύτητα αποξυγόνωσης (και οι δύο σε $\text{mgO}_2/\text{gVSS}\cdot\text{hr}$) εκφράζει το ποσοστό της ετεροτροφικής βιομάζας που συμμετέχει στην απονιτροποίηση.



Διάγραμμα 4. Αποτελέσματα πειράματος απονιτροποίησης με αστικά απόβλητα

(Μαμάης Δ., 2009)

3.4.15. Μέτρηση Βαρέων Μετάλλων

Βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα στοιχεία με ειδικό βάρος μεγαλύτερο ή ίσο των 5 g/cm^3 όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος κ.λ.π. Τα μέταλλα αυτά μπορούν να χαρακτηρισθούν ως τοξικοί ρύποι και βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, στο νερό, στο έδαφος και συχνά διακινούνται μεταξύ των μέσων αυτών, ενώ συνήθως προστίθενται στα υγρά απόβλητα από εμπορικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Φυτοτοξικά μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και το νικέλιο έχουν ανιχνευτεί στο αρδευτικό νερό και στην ιλύ που χρησιμοποιείται στη γεωργία. Η τοξική τους δράση, όπως και άλλων μετάλλων, εξαρτάται από το pH του νερού και άλλα χαρακτηριστικά του εδάφους. Η μελέτη των συγκεντρώσεων των μετάλλων Ca, Mg, K, Na, Cr, Cu, Co, Pb, Cd, Hg, Mo, Ni, Fe, Se, As, Zn αποσκοπεί στην εκτίμηση της καταλληλότητας της εκροής για επαναχρησιμοποίηση αφού αντιδρούν με τα μικροβιακά ένζυμα,

αναστέλλοντας ή επιβραδύνοντας το μεταβολισμό τους, γι' αυτό και σε υψηλές συγκεντρώσεις πρέπει να απομακρύνονται από τα απόβλητα γιατί γίνονται τοξικά, τερατογόνα και καρκινογόνα. Ωστόσο ίχνη ορισμένων μετάλλων είναι απαραίτητα για ορισμένες βιολογικές διεργασίες.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) με χρήση του οργάνου VARIAN AA240FS Fast Sequential, όπως και στην περίπτωση των υγρών δειγμάτων. Για την μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε στερεά δείγματα απαιτείται η χώνευση αυτών, η οποία πραγματοποιείται στο σύστημα χώνευσης με μικροκύματα. Συγκεκριμένα, η διαδικασία χώνευσης με ισχυρά οξέα (νιτρικό οξύ, ή εναλλακτικά, νιτρικό οξύ και υδροχλωρικό οξύ) στην οποία υποβάλλονται τα στερεά δείγματα, πραγματοποιείται προκειμένου να διαλυτοποιηθεί πλήρως το στερεό και να παραχθούν διάλυμα για την μέτρηση των περιεχόμενων μετάλλων. Η μέθοδος αυτή δεν έχει σκοπό να επιτύχει συνολική αποσύνθεση του δείγματος. Το προϊόν χώνευσης είναι κατάλληλο για την ανάλυση μετάλλων: καδμίου (Cd), χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn).

Αναλυτικότερα, το ξηρό στερεό δείγμα υποβάλλεται σε χώνευση με νιτρικό οξύ ή μίγμα νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος καθώς θερμαίνεται με μικροκύματα στην κατάλληλη μονάδα του φούρνου μικροκυμάτων (Milestone Start D με ATC CE 400 Temperature Sensor).



Εικόνα 28. Φούρνος μικροκυμάτων Milestone Start D με ATC CE 400 Temperature Sensor

Το δείγμα μαζί με τα οξέα που πραγματοποιούν τη χώνευση τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία από πολυμερές φθορανθράκων ή χαλαζία, τα οποία σφραγίζονται καλά και θερμαίνονται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Όταν ολοκληρωθεί η θέρμανση και σταματήσει η λειτουργία του φούρνου, τα δοχεία τοποθετούνται σε υδρόλουτρο στους 100°C για τουλάχιστον 2 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθεί όσο δυνατόν περισσότερο το νιτρικό οξύ. Εάν το χωνεμένο δείγμα περιέχει στερεό υπόλειμμα, το δείγμα πρέπει να διηθηθεί από φίλτρα 0,45 μm. Διαφορετικά, υποβάλλεται σε φυγοκέντρηση ή αφήνεται να καθιζάνει. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταγγίζεται σε

ογκομετρική φιάλη των 25 mL, αραιώνεται μέχρι την χαραγή και οδηγείται για ανάλυση των περιεχομένων μετάλλων του σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εκφράζονται σε mg/kg και αντικατοπτρίζουν τις τελικές συγκεντρώσεις σε μέταλλα της αναλυόμενης ουσίας, χωρίς απαραίτητα να αφορούν τη συνολική περιεκτικότητα του δείγματος. Οι μετρήσεις για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται δύο φορές και υπολογίζεται κάθε φορά ο μέσος όρος των δύο τιμών (Agilent 140/240/280 Series AA, Flame Atomic Absorption Spectroscopy, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

4.1. Πιλοτική μονάδα βιομηχανίας τροφίμων

4.1.1. Γενικές παρατηρήσεις από την λειτουργία μονάδας

Ημέρα λειτουργίας	1 (ΕΙΣΟΔΟΣ)	2 (ΑΝΟΞΙΚΗ)	3 (ΑΕΡΟΒΙΑ)	4 (ΕΞΟΔΟΣ)
1	Μέρα 1^η (start-up)			
12	✓	✓	✓	✓
15	✓	✓	✓	✓
20	✓	✓	✓	✓
34	✓	✓	✓	✓
40			✓	✓

Για τη δοκιμαστική λειτουργία του πιλοτικού συστήματος στη βιομηχανία τροφίμων, αρχικά η κύρια δεξαμενή τροφοδοτήθηκε με ποσότητες νερού προκειμένου να ελεγχθεί η λειτουργία των ξεχωριστών τμημάτων του εξοπλισμού εντός του αερόβιου και ανοξικού διαμερίσματος.



Εικόνα 29. Module Μεμβρανών εντός της δεξαμενής αερισμού

Εκτός από τον έλεγχο της λειτουργίας του φυσητήρα αέρα, της ηλεκτροβάνας αέρα και της αντλίας αναρρόφησης, ελέγχθηκε επίσης η λειτουργία της διάταξης

αντίστροφης πλύσης. Το πιλοτικό σύστημα που εγκαταστάθηκε στη βιομηχανία τροφίμων έχει δύο ηλεκτροβάνες, μια για την αντίστροφη πλύση και μια για την λειτουργία των μεμβρανών. Όταν ενεργοποιείται η μια, αυτόματα κλείνει η άλλη. Στο πάνελ, υπάρχουν ξεχωριστοί διακόπτες για τις ηλεκτροβάνες προκειμένου να είναι εφικτός ο έλεγχος/επαλήθευση της λειτουργίας κάθε μιας, σε περίπτωση που κάτι πάει στραβά.

Με την ενεργοποίηση της λειτουργίας του φυσητήρα παρατηρήθηκε αφρισμός στη δεξαμενή, γεγονός που δεν ήταν ανησυχητικό καθώς οφείλονταν στις επιφανειοδραστικές ουσίες που προστίθενται στις μεμβράνες αμέσως μετά την κατασκευή τους για λόγους συντήρησης. Οι ποσότητες αυτές του αφρού, μετά από κάποιο διάστημα συνεχούς λειτουργίας, εξαφανίστηκαν.



Εικόνα 30. Δημιουργία αφρών κατά την εκκίνηση της λειτουργίας του φυσητήρα

Ο έλεγχος της λειτουργίας του αυτοματισμού του συστήματος (PLC) πραγματοποιήθηκε μέσω της ρύθμισης και επαλήθευσης των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος και πιο συγκεκριμένα, μέσω της ρύθμισης του χρόνου λειτουργίας και παύσης του φυσητήρα, της αντλίας αναρρόφησης και της ηλεκτροβάνας αέρα. Οι παράμετροι που ρυθμίστηκαν στο σύστημα είναι:

- Φυσητήρας → Χρόνος λειτουργίας: 10 min – Χρόνος παύσης: 2 min
- Αντλία αναρρόφησης → Χρόνος λειτουργίας: 8 min – Χρόνος παύσης: 2 min – Αριθμός κύκλων: 20
- Ηλεκτροβάνα αέρα → Χρόνος λειτουργίας: 2 min – Χρόνος παύσης: 58 min

- Αντλία αντίστροφης πλύσης → Χρόνος λειτουργίας: 4 min
- Πρεσοστάτης φίλτρου → Υστέρηση: 60 sec – Υποπίεση: -500 mbar

Συνοπτικά, κάθε κύκλος λειτουργίας ρυθμίστηκε να διαρκεί 10 λεπτά εκ των οποίων τα 8' είναι η λειτουργία και τα 2' η παύση, ενώ κάθε 20 κύκλους λειτουργίας ρυθμίστηκε να πραγματοποιείται αντίστροφη πλύση των μεμβρανών για 4 λεπτά. Μέσω της λειτουργίας του πρεσοστάτη φίλτρου εξασφαλίζεται ότι εάν για κάποιο λόγο η υποπίεση των μεμβρανών φτάσει στα -500mbar για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 60sec, τότε θα γίνεται αυτόματα αντίστροφη πλύση των μεμβρανών.

ALARM		ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ		ΠΡΕΣΟΣΤΑΤΗΣ	
ΦΥΣΗΤΗΡΑΣ ΑΕΡΙΣΜΟΥ	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	00 : 10	ΠΑΥΣΗ	00 : 02	
	ΩΡΕΣ ΛΕΠΤΑ		ΩΡΕΣ ΛΕΠΤΑ		
ΑΝΤΛΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓ. MBR	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	00 : 08	ΠΑΥΣΗ	00 : 02	ΚΥΚΛΟΙ
	ΩΡΕΣ ΛΕΠΤΑ		ΩΡΕΣ ΛΕΠΤΑ		020
ΑΝΤΛΙΑ BACKWASH	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	00 : 04	ΠΡΕΣ/ΤΗΣ ΦΙΛΤΡΟΥ		
	ΩΡΕΣ ΛΕΠΤΑ		ΥΣΤΕΡΗΣΗ (sec)	mbar	
			60	-500	
EV3 : H/B ΑΕΡΑ	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	00 : 02	ΠΑΥΣΗ	00 : 58	
	ΩΡΕΣ ΛΕΠΤΑ		ΩΡΕΣ ΛΕΠΤΑ		

Εικόνα 31. Ρυθμίσεις λειτουργίας πιλοτικού συστήματος βιομηχανίας τροφίμων

Έπειτα από τον έλεγχο όλου του εξοπλισμού του πιλοτικού συστήματος, επιχειρήθηκε η τροφοδοσία της δεξαμενής με ανεπεξέργαστα απόβλητα. Στο σημείο αυτό παρατηρήθηκε ότι η αντλία αδυνατούσε να «τραβήξει» τα απόβλητα της βιομηχανίας και να τα οδηγήσει στη δεξαμενή εξισορρόπησης του πιλοτικού συστήματος, παρόλο που στον πίνακα δεν εμφανιζόταν κάποιο ηλεκτρολογικό πρόβλημα. Όπως διαπιστώθηκε, η αιτία του προβλήματος ήταν η έμφραξη της αντλίας λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων στερεών των αποβλήτων της βιομηχανίας.

Μετά την επίλυση του ζητήματος της αντλίας, η δεξαμενή –η οποία ήταν ήδη γεμάτη περίπου στα $\frac{3}{4}$ με νερό– τροφοδοτήθηκε με τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων. Η λειτουργία του συστήματος ξεκίνησε γυρίζοντας όλους τους διακόπτες στο Auto.



Εικόνα 32. Οθόνη αφής χειρισμού και διακόπτες λειτουργίας του συστήματος

Αρχικά, η αερόβια/ανοξική δεξαμενή γέμισε με το νερό που υπήρχε αποθηκευμένο μέσα στη δεξαμενή εξισορρόπησης. Σταδιακά πραγματοποιήθηκε και η εισροή του αποβλήτου αυτόματα από τη δεξαμενή εξισορρόπησης, η οποία συγκέντρωσε μέρος των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας.



Εικόνα 33. Τροφοδοσία αερόβιου διαμερίσματος με υγρά απόβλητα

Αφότου πληρώθηκε η δεξαμενή αερισμού κατά το μεγαλύτερο μέρος της με τα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας, ξεκίνησε η λειτουργία της αντλίας αναρρόφησης επεξεργασμένων αποβλήτων. Στη συνέχεια, η δεξαμενή γέμισε μέχρι το επιθυμητό ύψος και απέκτησε σταθερή στάθμη. Μετά το γέμισμα της δεξαμενής, η υποπίεση των αντλιών άρχισε να αυξάνεται σταδιακά σε κάθε κύκλο λειτουργίας τους και

σταθεροποιήθηκε περίπου στα 130 mbar. Η παροχή ρυθμίστηκε στα 100L/h, ενώ η στιγμιαία παροχή που υπολογίστηκε ήταν περίπου 90L/h.



Εικόνα 34. Παροχόμετρο

Στην δεξαμενή αερισμού του συστήματος έλαβε χώρα η φυσικοχημική απομάκρυνση των ρυπαντών με την επεξεργασία και διήθηση του ανάμικτου υγρού, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιούνταν η διήθηση των αιωρούμενων στερεών των αποβλήτων μέσω των μεμβρανών. Για τη δημιουργία βιομάζας στο σύστημα πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός των υγρών αποβλήτων στην αερόβια δεξαμενή, με ποσότητα ανάμικτου υγρού από τη δεξαμενή αερισμού του βιολογικού καθαρισμού της βιομηχανίας τροφίμων. Επίσης, κατά τη δοκιμαστική περίοδο λειτουργίας προστέθηκε στη δεξαμενή αερισμού του πιλοτικού συστήματος: (i) ποσότητα βακτηριδίων για την επιτάχυνση της δημιουργίας βιομάζας, (ii) ποσότητα θρεπτικών (άζωτο, φώσφορος) για την αντιμετώπιση της χαμηλής περιεκτικότητας των αποβλήτων σε θρεπτικά και (iii) ποσότητα λιποδιασπαστικών ουσιών προκειμένου να ελαττωθεί κατά το δυνατό η έμφραξη των μεμβρανών, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης λιπών και ελαίων στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας.

Λόγω του χαμηλού pH των αποβλήτων των βιομηχανίας κρίθηκε αναγκαία η τοποθέτηση διάταξης ρύθμισης του pH, ούτως ώστε να εξασφαλίζονται οι ιδανικές συνθήκες που θα επιτρέπουν την ομαλή ανάπτυξη των μικροοργανισμών για τη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Κατά τη δοκιμαστική περίοδο λειτουργίας, παρασκευάστηκε το διάλυμα της σόδας από δείγμα βιομηχανικής σόδας σε μορφή pellet και πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος αφενός της λειτουργίας της δοσομετρικής αντλίας και αφετέρου της επίδρασης του διαλύματος σόδας στη τιμή του pH. Το

διάλυμα της σόδας προστέθηκε σε δοχείο και ανανεωνόταν χειροκίνητα. Η συγκέντρωση του διαλύματος της σόδας δεν έχει καμία επιρροή στη βιολογική επεξεργασία καθώς η ποσότητα που εκχύνεται καθορίζεται κάθε φορά από την τρέχουσα τιμή του pH της δεξαμενής. Στη δοκιμαστική αυτή περίοδο λειτουργίας, καθορίστηκε και ρυθμίστηκε το εύρος τιμών του pH βάσει του οποίου θα ενεργοποιείται και θα απενεργοποιείται η δοσομετρική αντλία του διαλύματος σόδας. Πιο συγκεκριμένα, μέσω του συστήματος ελέγχου, ρυθμίστηκε να ενεργοποιείται η αντλία όταν η τιμή του pH της βιομάζας εντός της δεξαμενής αερισμού αποκτά τιμές κάτω από το 7 και να σταματά η λειτουργία της όταν το pH φτάνει στην τιμή 7,5.



Εικόνα 35. Σόδα σε μορφή pellet

Έπειτα από τις παραπάνω ρυθμίσεις, το πιλοτικό σύστημα τέθηκε υπό συνθήκες κανονικής λειτουργίας. Ένα ζήτημα που εμφανίστηκε αναφορικά με τη λειτουργία του πιλοτικού συστήματος σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του συστήματος. Η τροφοδοσία του συστήματος, δηλαδή τα υγρά απόβλητα που εισέρρεαν στο σύστημα, είχαν υψηλά ποσοστά ελαίων και λιπών (FOG) τα οποία επηρέασαν δυσμενώς τη λειτουργία των μεμβρανών και του συστήματος MBR γενικότερα. Η έλλειψη επαρκούς προεπεξεργασίας των αποβλήτων, που είχε ως αποτέλεσμα την τροφοδοσία σημαντικών ποσοτήτων ελαίων και λιπών στο σύστημα, επέφερε μια σειρά από προβλήματα τα οποία δεν κατάφεραν να αντιμετωπιστούν στο σύνολό τους μέχρι το πέρας της λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Αρχικά, η έμφραξη των μεμβρανών και η εμφάνιση υψηλών πιέσεων στο σύστημα οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην υψηλή συγκέντρωση FOG της τροφοδοσίας. Επίσης, το σύστημα καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του παράγαγε μεγάλες ποσότητες αφρού στην επιφάνεια του ανάμεικτου υγρού με αποτέλεσμα ορισμένες φορές να διαφεύγει μέρος της βιομάζας εκτός της δεξαμενής. Για την αντιμετώπιση αυτού του θέματος προστέθηκε κάλυμμα από νάιλον στο άνω μέρος της δεξαμενής του συστήματος το οποίο παρά το γεγονός ότι συνέβαλε σημαντικά στην αποφυγή της υπερχειλίσης των αφρών, δεν κατάφερε να λύσει το πρόβλημα ολοκληρωτικά καθώς μέχρι και τη τελευταία μέρα λειτουργίας του συστήματος παράγονταν αφροί που έφταναν μέχρι την επιφάνεια της δεξαμενής. Ωστόσο, ελαχιστοποιήθηκε η διαφυγή των αφρών από τη δεξαμενή αερισμού.



Εικόνα 36. Φαινόμενα έντονου αφρισμού μετά την προσθήκη καυστικής σόδας

Στην μέση περίπου της λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιήθηκε ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών από αρμόδια εταιρία με την βοήθεια εξειδικευμένου προσωπικού. Ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε μέσω της προσθήκης χημικών (υποχλωριώδες νάτριο - NaOCl) στο σύστημα και την ενεργοποίηση και την λειτουργία της διαδικασίας αντίστροφης πλύσης μεμβρανών. Η μέθοδος καθαρισμού που

χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πιλοτικό σύστημα είναι ο χημικός καθαρισμός με υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl).

Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι για το συγκεκριμένο διάστημα λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος στη βιομηχανία τροφίμων, πραγματοποιήθηκε (2-3 φορές) περιορισμένη αφαίρεση βιομάζας από το σύστημα.



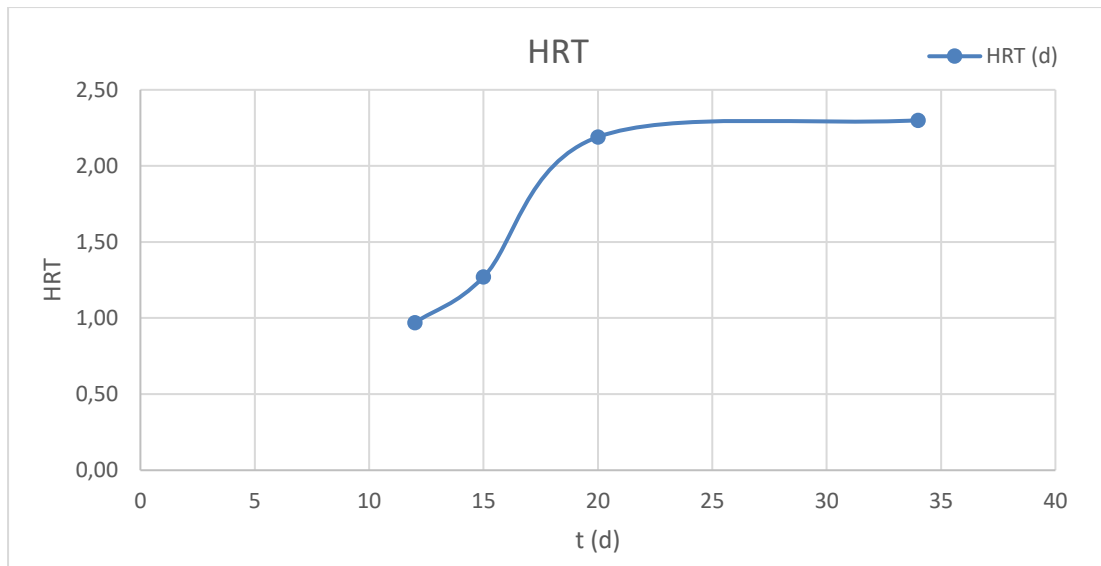
Εικόνα 37. Δείγματα εισόδου και εξόδου

4.1.2. Λειτουργικές παράμετροι συστήματος

4.1.2.1. Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Στο εξεταζόμενο πιλοτικό σύστημα, ο όγκος του αερόβιου τμήματος της δεξαμενής ισούται με 1500 L, ενώ η παροχή των εισερχόμενων αποβλήτων ισούται με την παροχή της επεξεργασμένης εκροής (εφόσον έτσι έχει οριστεί μέσω του αυτοματισμού του συστήματος προκειμένου να διατηρείται η στάθμη σταθερή) και έχει μέση τιμή τα 42 L/h. Το HRT, επομένως, αυξανόταν λόγω της μείωσης της παροχής των αποβλήτων με την πάροδο του χρόνου. Γενικά, η μέση τιμή του υδραυλικού χρόνου παραμονής των αποβλήτων στο συγκεκριμένο πιλοτικό σύστημα ισούται με $\Theta = 1,7$ d. Η τιμή αυτή είναι λογική εάν λάβουμε υπόψιν μας και το υψηλό εισερχόμενο οργανικό φορτίο.

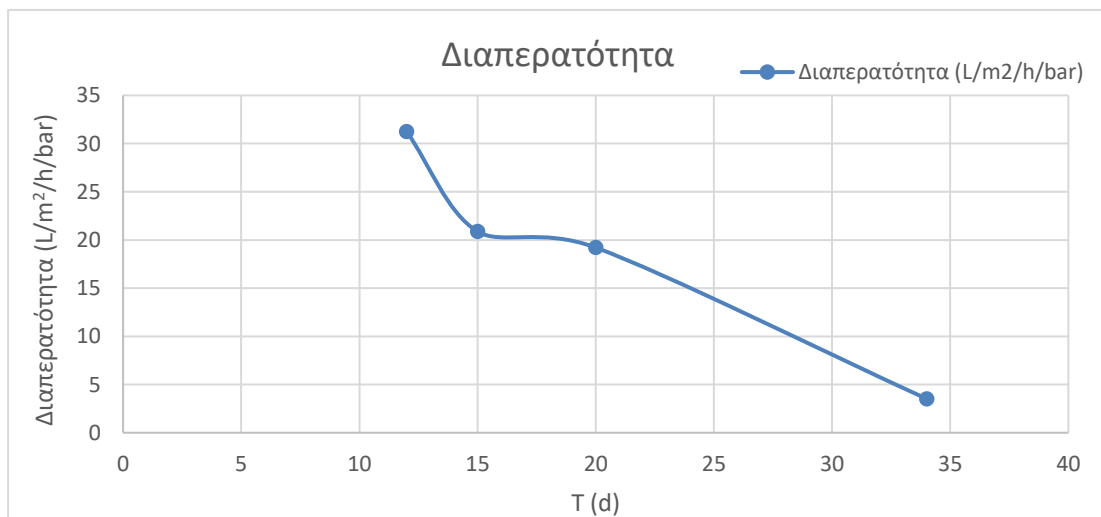
HRT	
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	1,7±0,7



Διάγραμμα 5. HRT συναρτήσεως του χρόνου λειτουργίας

4.1.2.2. Διαπερατότητα

Διαπερατότητα (L/m ² /h/bar)	
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	18,7±11,4



Διάγραμμα 6. Τιμές διαπερατότητας συναρτήσεως του χρόνου λειτουργίας

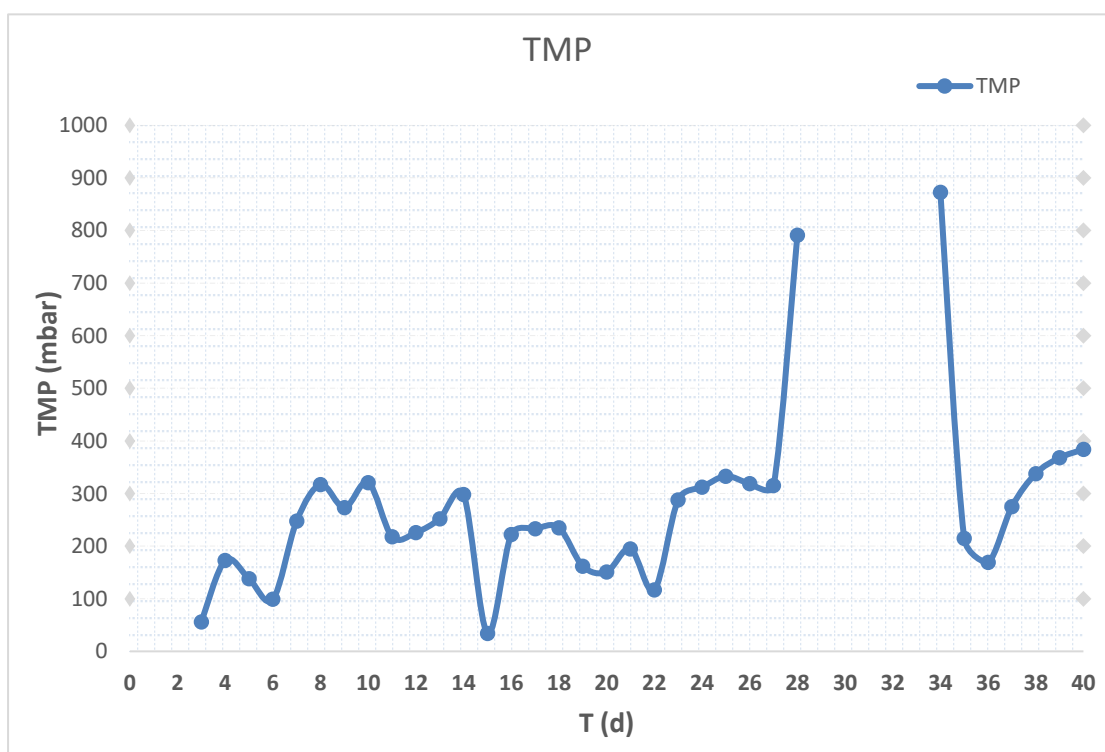
Η διαπερατότητα των μεμβρανών κατά την διάρκεια των πρώτων 15 ημερών μειώνεται απότομα, ενώ τις επόμενες 5 ημέρες εμφανίζει σχετικά σταθερή τιμή. Ακολούθως, από την 20^η ημέρα μέχρι το τέλος της περιόδου λειτουργίας του συστήματος εμφάνισε συνεχιζόμενη μείωση. Γενικά, η μείωση της διαπερατότητας σε ένα σύστημα μεμβρανών είναι αναπόφευκτη, καθώς με το πέρασμα του χρόνου πραγματοποιείται επικάλυψη των στερεών σωματιδίων των υγρών αποβλήτων στους πόρους των

μεμβρανών. Επίσης, η διαπερατότητα των μεμβρανών επηρεάζεται άμεσα και από τη ροή διήθησης, η οποία ωστόσο στο συγκεκριμένο σύστημα MBR επιδιώχθηκε να παραμείνει σταθερή σε εύρος τιμών μεταβάλλονταν τακτικά κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος.

4.1.2.3. Διαμεμβρανική πίεση (TMP)

Η παρακολούθηση της έμφραξης των μεμβρανών έγινε αυτοματοποιημένα με την καταγραφή της διαμεμβρανικής πίεσης, του pH καθώς και της θερμοκρασία online σε καθημερινή βάση ανά 11 δευτερόλεπτα κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 40 ημέρες. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης για συγκεκριμένες ημέρες λειτουργίας και σε συγκεκριμένο χρόνο (18.00μμ).

TMP (mbar)	
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	280,1±224,1



Διάγραμμα 7. Διαμεμβρανική πίεση συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

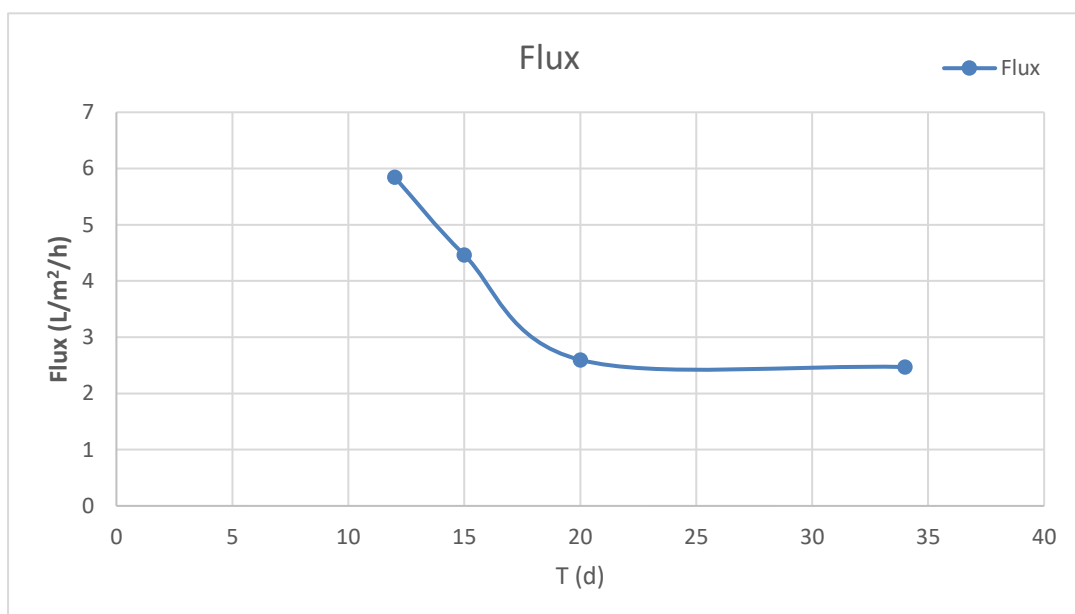
Μέχρι την 27^η ημέρα η διαμεμβρανική πίεση κυμαινόταν σταθερά κατά μέσο όρο στα 221 mbar, με τον ρυθμό μεταβολής να είναι μικρός. Για το διάστημα αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι δεν παρατηρήθηκε αισθητή έμφραξη των πόρων των μεμβρανών, διαφορετικά αυτό θα μεταφράζονταν σε πολύ αυξημένες τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης. Ωστόσο, την 28^η ημέρα παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της

τάξεως των 800 mbar, που κατά κύριο λόγο οφείλεται στα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας, και πιο συγκεκριμένα, στις υψηλές συγκεντρώσεις ελαίων και λιπών που οδήγησαν στην έμφραξη των πόρων των μεμβρανών.

Για τον λόγο αυτό αποφασίστηκε η διακοπή της λειτουργίας του συστήματος για λίγες ημέρες, κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών, τον οποίο ανέλαβε αρμόδια εταιρεία. Την 34^η ημέρα αποφασίστηκε η επαναλειτουργία της μονάδας, όποτε και παρατηρήθηκε η αισθητή μείωση της διαμεμβρανικής πίεσης (200 mbar), που οφείλεται στον χημικό καθαρισμό που είχε προηγηθεί. Τις υπόλοιπες 6 μέρες, μέχρι και το τέλος της λειτουργίας του συστήματος, η διαμεμβρανική πίεση αυξήθηκε σταδιακά σε αναμενόμενα επίπεδα, φτάνοντας τη μέγιστη τιμή των 400 mbar.

4.1.2.4. Ροή διήθησης

Flux (L/m ² /h)	
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	3,8±1,6



Διάγραμμα 8. Ροή διήθησης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα βλέπουμε την διακύμανση των τιμών της ροής διήθησης η οποία εμφάνισε μέση τιμή τα 3,8 L/m²/h. Όπως φαίνεται με την πάροδο του χρόνου η ροή διήθησης ακολουθεί φθίνουσα πορεία λόγω της έμφραξης των μεμβρανών, αφού ο όγκος του διηθήματος που διαπερνά την μονάδα μεμβρανών συνεχώς ελαττώνεται. Γενικά, παρά το γεγονός ότι βάσει του κατασκευαστή των μεμβρανών η ροή διήθησης προτείνεται να κυμαίνεται μεταξύ του εύρους 15-20 L/m²/h, στο δικό μας σύστημα επιδιώχθηκε η επικράτηση σχετικά χαμηλών τιμών ροών διήθησης, προκειμένου να

αποφευχθεί μια απότομη έμφραξη των πόρων λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων. Βέβαια, όπως παρατηρήθηκε αυτό δεν κρίθηκε απόλυτα εφικτό καθώς στις 30 περίπου ημέρες, η λειτουργία του συστήματος διεκόπη αναγκαστικά λόγω της εξαιρετικά υψηλής διαμεμβρανικής πίεσης που παρατηρήθηκε, παρά την επικράτηση χαμηλών τιμών ροής διήθησης.

4.1.1. Τυπικές μετρήσεις

4.1.1.1. Θερμοκρασία

Οι μετρήσεις της θερμοκρασίας έγιναν στο πεδίο με online καταγραφή σε καθημερινή βάση ανά 11 δευτερόλεπτα κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 40 ημέρες. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές της θερμοκρασίας για συγκεκριμένες ημέρες λειτουργίας και σε συγκεκριμένο χρόνο (18.00μμ).



Διάγραμμα 9. Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

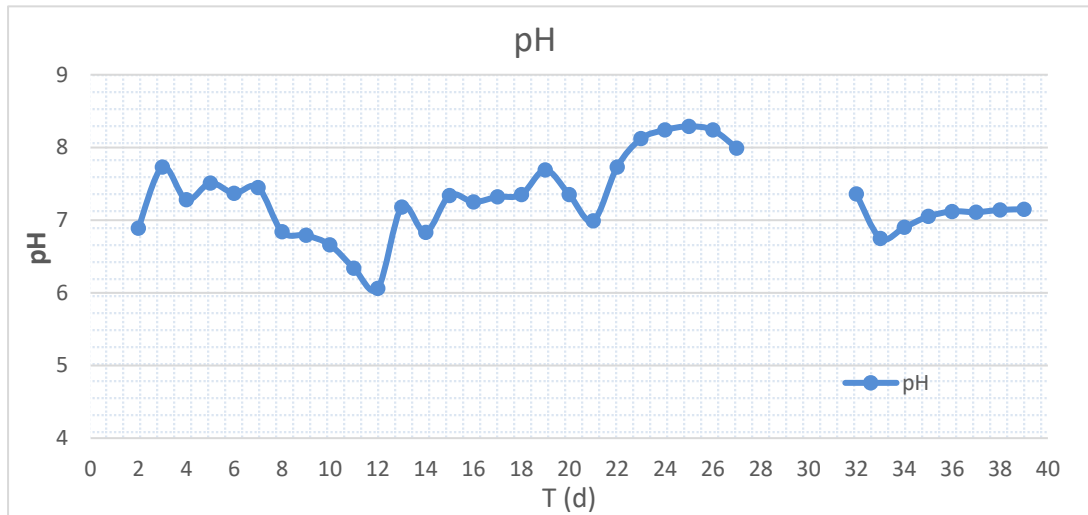
Η τιμή της θερμοκρασίας κυμάνθηκε κατά μέσο όρο στους 26°C, τιμή που συμφωνεί με τις συνθήκες θερμοκρασίας της περιόδου λειτουργίας του συστήματος (περίοδος καλοκαιριού: Μάιος – Ιούνιος), ενώ είναι ικανοποιητική αφού καλύπτει την επιτάχυνση των βιολογικών διεργασιών, την διαλυτότητα των αερίων και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Σύμφωνα με τους Melin et al (2006) κατάλληλες τιμές θερμοκρασίας για τα εμβαπτισμένα sMBR είναι από 10-35°C, ενώ σύμφωνα με τους Sperandio et al. (2004) η μέση ιδανική τιμή θερμοκρασίας η οποία ενδείκνυται για τα sMBR είναι 20°C (Sperandio et al., 2004).

4.1.1.1. pH

pH πεδίου	
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	7,3±0,5

pH	
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	6,91±0,49



Διάγραμμα 10. Τιμές pH πεδίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα φαίνεται η πορεία των τιμών του pH όπως αυτό μετρήθηκε στο πεδίο και με την βοήθεια της online καταγραφής η οποία μας έδωσε αποτελέσματα ανά 11 δευτερόλεπτα καθ' όλη την διάρκεια της ημέρας για όλες τις ημέρες λειτουργίας της μονάδας. Με την αυτοματοποιημένη διαδικασία (αυτόματη προσθήκη διαλύματος σόδας μέσω δοσομετρικής αντλίας) επιτύχαμε την διατήρηση του pH σε τιμές τέτοιες ώστε οι συνθήκες στην ΔΑ να είναι κατάλληλες για την ανάπτυξη μικροοργανισμών και την επακόλουθη αποδόμησης της οργανικής ύλης. Το pH όπως μετρήθηκε για τις 40 ημέρες λειτουργίας της μονάδας σε συγκεκριμένη ώρα της ημέρας (18:00) κυμαίνεται στο 7,3.

4.1.1.1. Αλκαλικότητα

Alkalinity		
	Alkalinity _{in}	Alkalinity _{out}
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	5,50	108,00 ± 34,73

Στο πίνακα παρουσιάζουμε τον μέσο όρο των τιμών αλκαλικότητας σε δείγματα εισόδου και εξόδου όπως μελετήσαμε στην διάρκεια των 40 ημερών και πιο συγκεκριμένα για τις μέρες 4, 14 και 32, μαζί με τις τιμές της τυπικής απόκλισης.

Παρατηρούμε ότι οι τιμές αλκαλικότητας των δειγμάτων εξόδου είναι κατά πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τις τιμές των εισερχόμενου απόβλητος, κι αυτό οφείλεται στην προσθήκη καυστικής σόδας που πραγματοποιούνταν, για τη διατήρηση του pH των αποβλήτων στο επιθυμητό εύρος τιμών.

4.1.1.1. Αγωγιμότητα

EC		
	EC _{in}	EC _{out}
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	1,15±0,17	2,86±0,89

Στο διάγραμμα παρουσιάζουμε τον μέσο όρο των τιμών αγωγιμότητας σε δείγματα εισόδου και εξόδου όπως μελετήσαμε στην διάρκεια των 40 ημερών κατά τα οποία λειτουργούσε η μονάδα.

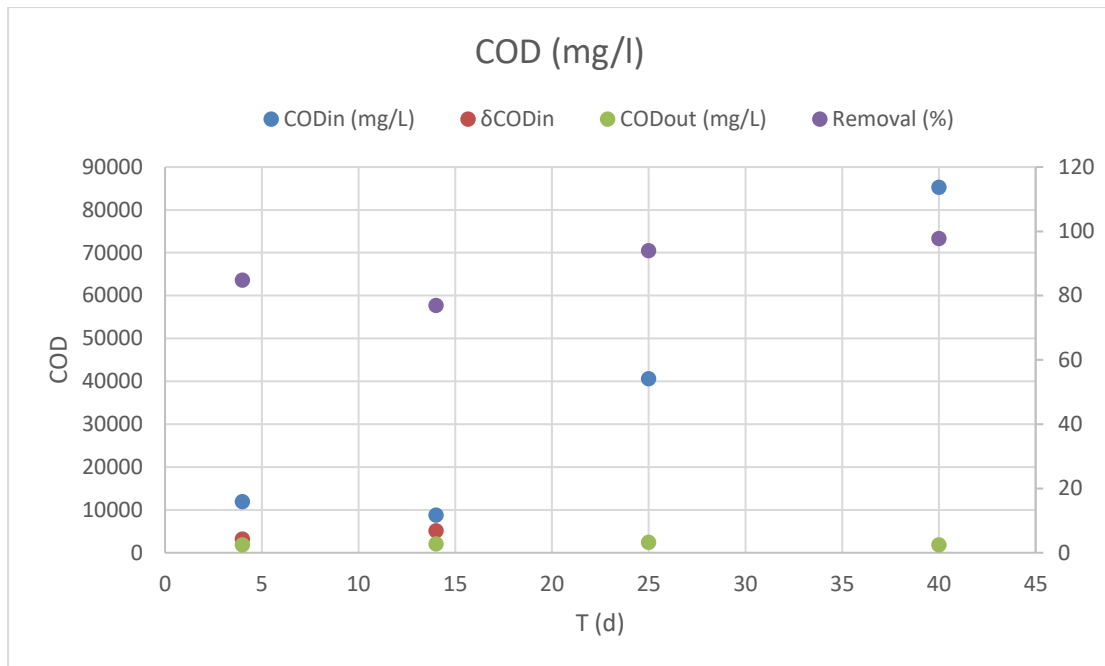
Γενικά, η απότομη αύξηση της αγωγιμότητας του νερού ενός φυσικού αποδέκτη αποτελεί ένδειξη ρύπανσης. Στο συγκεκριμένο σύστημα παρατηρούμε ότι οι τιμές αγωγιμότητας των δειγμάτων εξόδου είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις τιμές των εισερχόμενου απόβλητος. Αυτό οφείλεται στην προσθήκη καυστικής σόδας που πραγματοποιήθηκε για τη διατήρηση του pH των αποβλήτων στο επιθυμητό εύρος τιμών.

4.1.2. Απομάκρυνση ρύπων

4.1.2.1. Οργανικό φορτίο

4.1.2.1.1. COD

COD (mg/l)				
	COD _{in}	COD _{out}	ΔCOD _{in}	Removal (%)
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	36640 ± 35470	2030 ± 276	4177 ± 1376	88,4 ± 9,4



Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση COD και δCOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

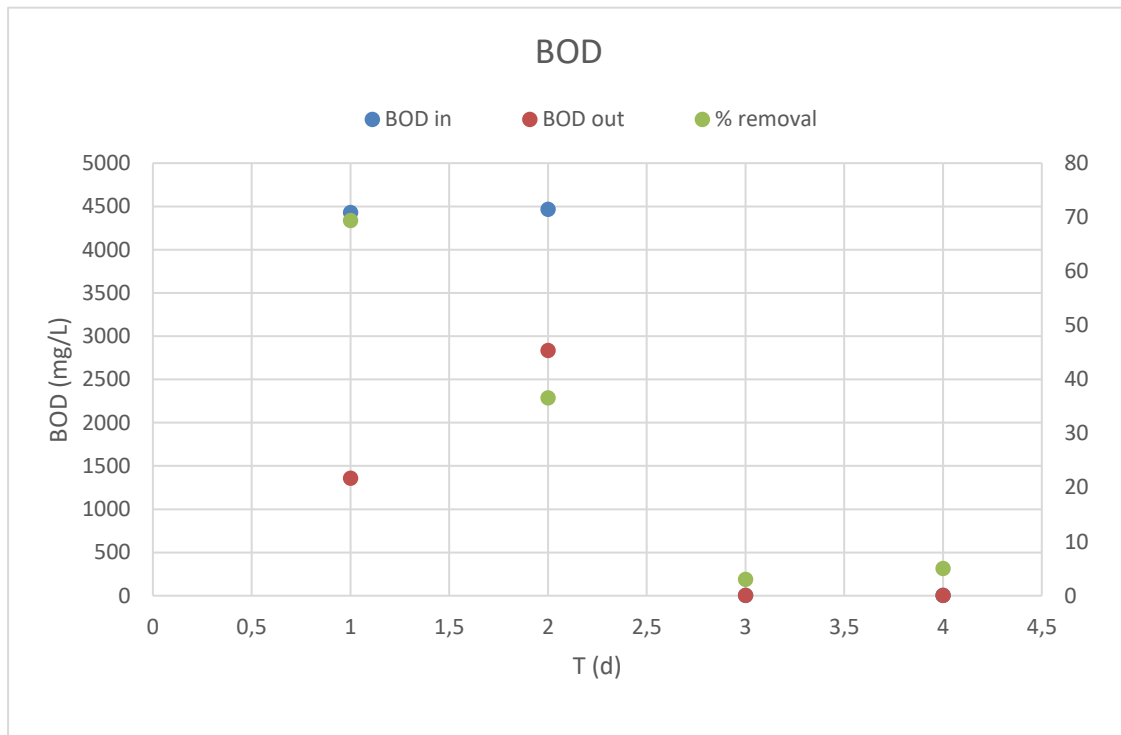
Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές του COD του εισερχόμενου απόβλητος, οι τιμές του COD του επεξεργασμένου απόβλητος καθώς και η απομάκρυνση του COD επι τοις εκατό κατά την διάρκεια των μετρήσεων για 40 ημέρες. Έγινε επίσης μέτρηση του δCOD στο δείγμα εισόδου το οποίο κυμαίνεται κατά μέσο όρο στο 4177 mg/L. Η συγκέντρωση του ολικού COD των εισερχόμενων αποβλήτων παρουσιάζει πολύ σημαντικές διακυμάνσεις, καθώς κυμαίνεται από 8760 – 85300 mg/l γεγονός που σχετίζεται με την φύση των αποβλήτων. Μεγάλες διακυμάνσεις εμφανίζει και το διαλυτό COD. Την 25^η και 40^η ημέρα λειτουργίας, η απομάκρυνση του COD είναι πάνω από 94%, ενώ σε άλλες περιπτώσεις φτάνει το 77% (14^η ημέρα λειτουργίας).

Συνήθως, η απόδοση των συστημάτων MBR ως προς απομάκρυνση του COD κυμαίνονται από 90-98%, ενώ πολύ σπάνια είναι κάτω από 85% (Stephenson et al., 2000). Ωστόσο, αντίστοιχες αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε βιομηχανίες τροφίμων και πιο συγκεκριμένα σε ζαχαροπλαστικές μονάδες δίνουν περίπου παρόμοια αποτελέσματα, και πιο συγκεκριμένα, μείωση του COD σε ποσοστό 75-85% για αρχικό απόβλητο 12000 ppm κατά μέσο όρο (Κακκαβής, 2012).

Στην περίπτωση μας, παρόλο που η απομάκρυνση COD εμφάνισε ικανοποιητικές τιμές (μέση τιμή: 88%), η συγκέντρωση COD εξόδου εξακολουθούσε να κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα. Η αντίθεση αυτή οφείλεται στην πολύ υψηλή αρχική συγκέντρωση των ανεπεξεργαστων αποβλήτων η οποία, παρά το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης, δεν κατάφερε να μειωθεί σε τιμές κάτω των 2000 mgCOD/L στην έξοδο του συστήματος.

4.1.2.1.2. BOD

BOD (mg/L)			
	BOD in	BOD out	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	4447±24,7	2095±1113,7	52,95±24,8



Διάγραμμα 12. Συγκέντρωση BOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

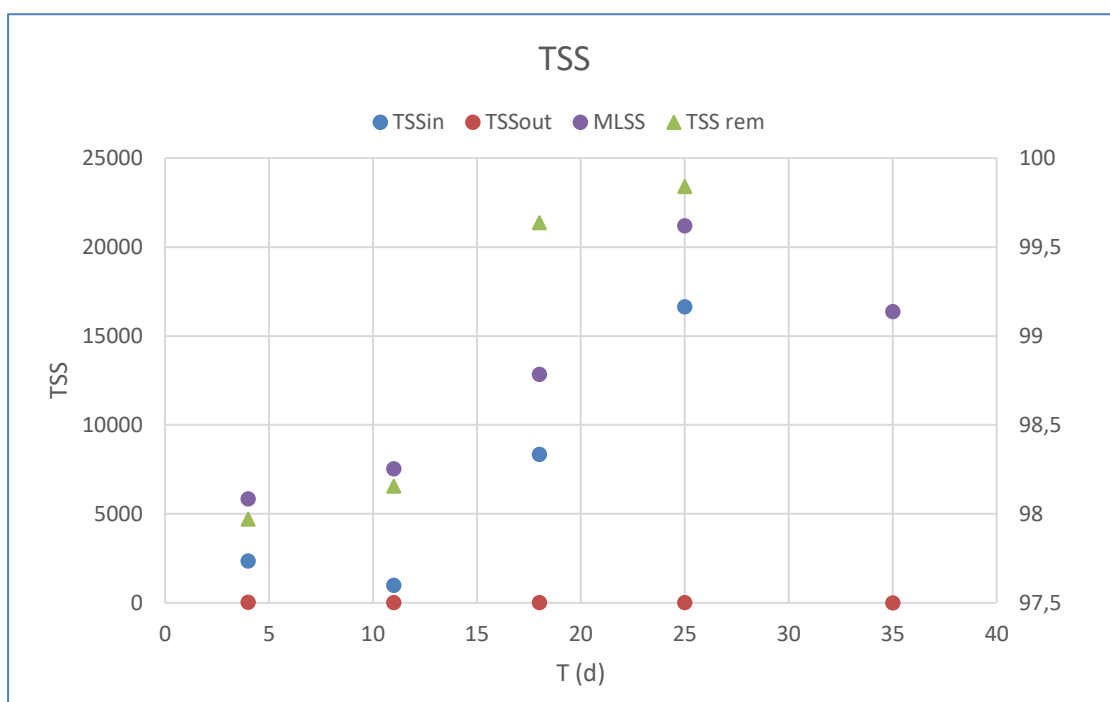
Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές του BOD του εισερχόμενου απόβλητος, οι τιμές του BOD του επεξεργασμένου απόβλητος καθώς και η απομείωση του BOD επί τοις εκατό κατά την διάρκεια των μετρήσεων για 40 ημέρες. Η συγκέντρωση του BOD των εισερχόμενων αποβλήτων δεν παρουσιάζει πολύ σημαντικές διακυμάνσεις, καθώς κυμαίνεται από 4430 – 4447,5 mg/l. Η απομάκρυνση του είναι κατά μέσο όρο 52,95%. Συγκριτικά με αντίστοιχες αναλύσεις αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων, η απομάκρυνση του BOD ήταν πάνω από 99%, ωστόσο πρόκειται για δείγμα εισόδου με τιμές BOD κατά πολύ μικρότερες (1317 mg/L).

Παρατηρείται κάποιο ποσοστό απομείωσης του BOD αλλά αυτό δεν είναι υψηλό λόγω των προβλημάτων που παρουσίασε η μονάδα και στα οποία έγινε λόγος και νωρίτερα. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης οφείλεται πιθανότατα στην κατακράτηση και απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων λόγω της διήθησης που λάμβανε χώρα και όχι τόσο στη δράση των μικροοργανισμών της βιομάζας. Παρ' όλο που τα αποτελέσματα δεν κρίνονται ικανοποιητικά εντούτοις λαμβάνει χώρα απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

4.1.2.2. Αιωρούμενα στερεά

4.1.2.2.1. TSS - VSS

TSS				
	TSSin	TSSout	MLSS	Removal (%)
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	5358.3±7129	26,45±14,5	12763±6312	98,25±0,97

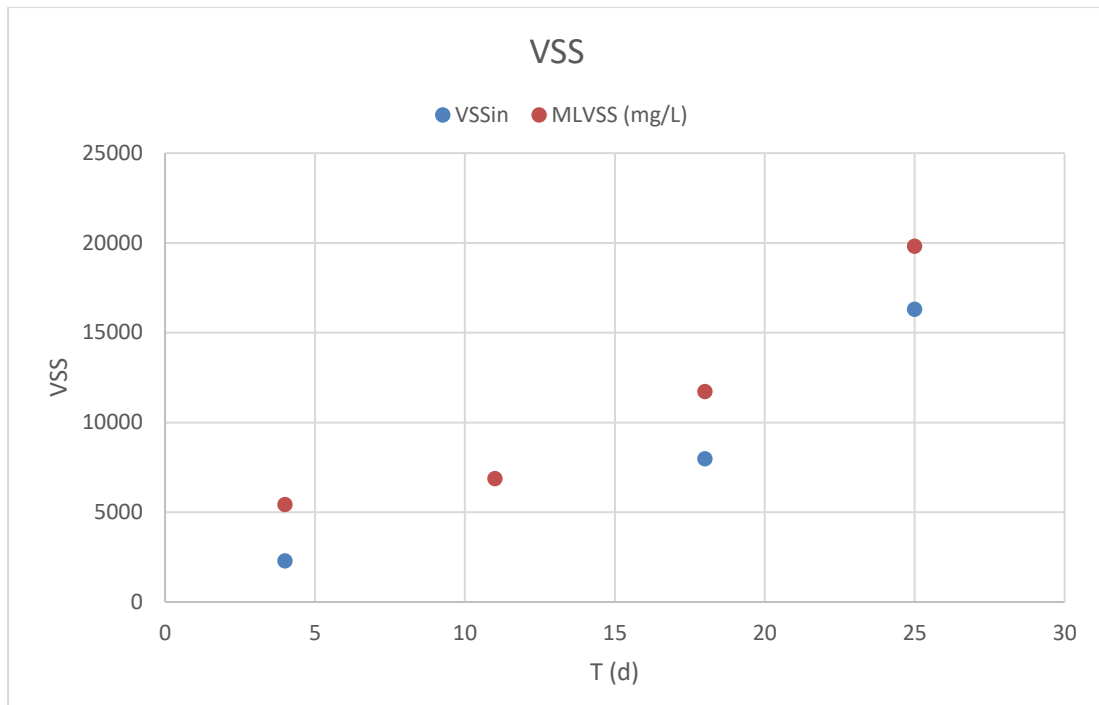


Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές των TSS εισόδου και των TSS εξόδου και το ποσοστό απομάκρυνσης τους κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 40 ημέρες. Έγινε επίσης μέτρηση των MLSS στην αερόβια δεξαμενή προκειμένου.

Όπως φαίνεται οι τιμές των MLSS αυξάνονται λόγω της παρουσίας των στερεών σωματιδίων στην αερόβια δεξαμενή. Αντίθετα, η κατακράτηση των TSS ήταν σχεδόν πλήρης αφού κατά μέσο όρο κυμαίνεται στο 98,25%. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η κατακράτηση στα sMBR είναι στο 100% (Van der Roest et al., 2002).

VSS (mg/L)		
	VSSin	MLVSS
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	12135±7045	11808±5929



Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές των VSS εισόδου και οι τιμές των MLVSS εξόδου κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 40 ημέρες. Οι τιμές VSS εξόδου ήταν μηδενικές γεγονός το οποίο δείχνει ότι η κατακράτηση τους από την μονάδα των μεμβρανών έγινε επιτυχώς. Οι τιμές των MLVSS παρουσιάζουν αύξηση, όπως αντίστοιχα συνέβη με τα MLSS λόγω της παρουσίας των στερεών στο αερόβιο διαμέρισμα.

4.1.2.3. Ολικό άζωτο και μορφές αζώτου

4.1.2.3.1. TN

TN		
	TNin	TNout
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	39,45±24	94,69±82,37

Στον πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του TN για τα δείγματα εισόδου και για τα δείγματα εξόδου κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 40 ημέρες. Παρατηρούμε πως οι τιμές του TN του εισερχόμενου απόβλητος εμφανίζουν διακυμάνσεις αφού κυμαίνονται από 13,1 – 62,48, ενώ όσον αφορά στις τιμές του TN για το εξερχόμενο απόβλητο εμφανίζονται επίσης διακυμάνσεις από 11,86 – 193,3. Παρά το γεγονός ότι αναμέναμε μείωση του ολικού αζώτου στα δείγματα εξόδου, αυτό δεν συνέβη, ενώ αντίθετα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση.

Η αυξημένη συγκέντρωση του TN στα δείγματα εξόδου αποδίδεται στην προσθήκη θρεπτικών ουσιών, η οποία λάμβανε χώρα στην αερόβια δεξαμενή για την ανάπτυξη

των μικροοργανισμών της βιομάζας. Όπως διαπιστώθηκε, η προσθήκη αυτή συντέλεσε στην αύξηση του ολικού αζώτου της εκροής, καθώς οι προσδιδομενες ποσότητες δεν μπορούσαν να αφομοιωθούν από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να καταλήξουν στο ρεύμα εξόδου. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα που αφορούν τα θρεπτικά δεν είναι τα αναμενόμενα, αφού όλες οι μετρήσεις εξόδου αναφορικά με το άζωτο και τις διαφορετικές μορφές του παρουσίασαν αύξηση ($\text{NH}_4\text{-N}_{\text{out}}$ $71,6 \pm 5,09$, $\text{NO}_3\text{-N}_{\text{in}}$ $2,90 \pm 2,83$ και $\text{NO}_3\text{-N}_{\text{out}}$ $4,20$).

4.1.2.4. Ολικός φώσφορος και φωσφορικά

4.1.2.4.1. TP

TP			
	TPin	TPout	Removal (%)
Μέση τιμή \pm τυπική απόκλιση	60,30 \pm 54,73	38,00	36,98%

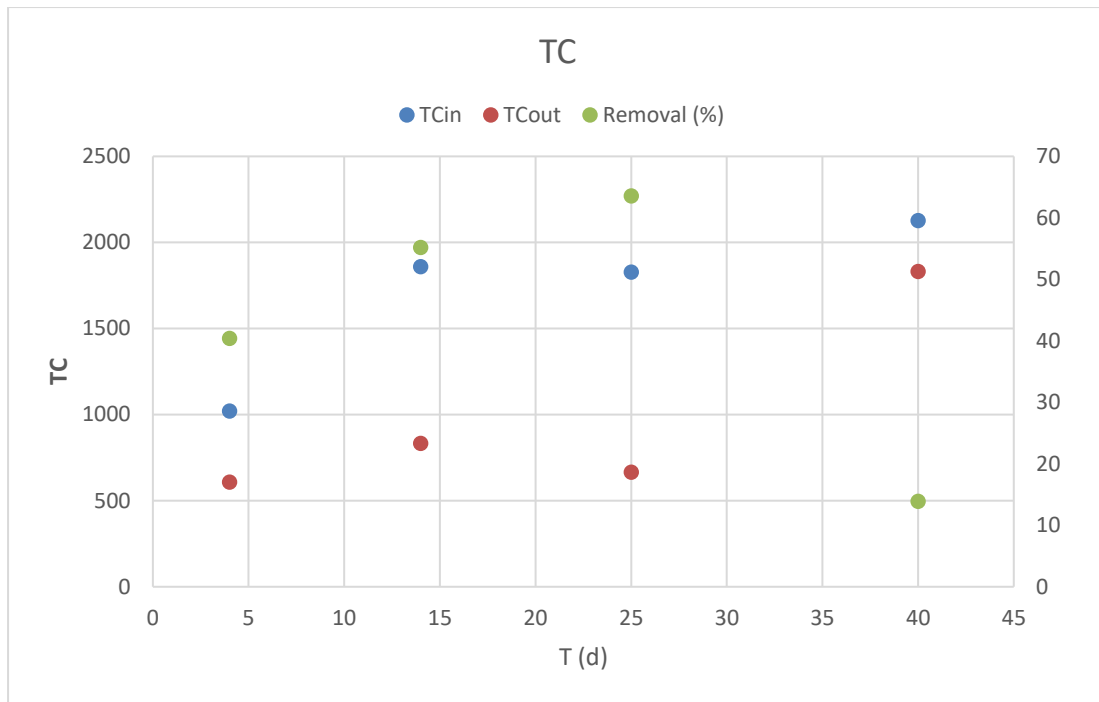
PO4-P			
	PO4-Pin	PO4-Pout	Removal (%)
Μέση τιμή \pm τυπική απόκλιση	36,5 \pm 34,7	34,4 \pm 37,6	17,5 \pm 24,8

Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του φωσφόρου και των φωσφορικών στα δείγματα εισόδου και εξόδου. Παρατηρούμε πως οι τιμές του TP του εισερχόμενου απόβλητος κυμαίνονται στα 60 mg/L, ενώ όσον αφορά στις τιμές του TP για το εξερχόμενο απόβλητο η τιμή που έχουμε είναι 38. Όπως φαίνεται, σημειώθηκε μικρή απομάκρυνση φωσφόρου και φωσφορικών λόγω της προσθήκης των θρεπτικών που πραγματοποιούνταν στην αερόβια δεξαμενή.

4.1.2.5. TOC – TC – IC

4.1.2.5.1. TC

TC			
	TCin	TCout	Removal (%)
Μέση τιμή \pm τυπική απόκλιση	1709 \pm 478	985 \pm 572	43 \pm 21



Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση ολικού άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές TC για τα δείγματα εισόδου και τα δείγματα εξόδου καθώς και η επι τοις εκατό απομάκρυνση του κατά την διάρκεια της μονάδας για 40 ημέρες.

Οι τιμές του TC όσον αφορά στο εισερχόμενο απόβλητο κυμαίνονται μεταξύ του εύρους 1020 – 2126. Όσον αφορά στα δείγματα εξόδου, βλέπουμε πως επιτυγχάνεται απομάκρυνση της τάξης του 43,26%. Σε κάποιες μετρήσεις μας η απομάκρυνση έφτασε το 63,54% (25^η μέρα λειτουργίας) ενώ αντίθετα σε άλλες έφτασε μόλις το 13,90% (40^η μέρα λειτουργίας) το οποίο οφείλεται στα διάφορα λειτουργικά προβλήματα που εμφάνισε το σύστημα (κυρίως αναφορικά με την μη ικανοποιητική ανάπτυξη της βιομάζας).

4.1.2.5.2. IC

TC		
	ICin	ICout
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	4,65 ± 6,76	32,6 ± 35

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές IC για τα δείγματα εισόδου και τα δείγματα εξόδου, καθώς και η επι τοις εκατό απομάκρυνση του κατά την διάρκεια της μονάδας για 40 ημέρες.

Οι τιμές του IC όσον αφορά το εισερχόμενο απόβλητο κυμαίνονται κατά μέσο όρο στα 5 mgIC/L ενώ, όσον αφορά στα δείγματα εξόδου βλέπουμε πως κυμαίνονται κατά μέσο

όρο στα 33 mg/L. Παρατηρούμε επίσης πως η τιμές εξόδου είναι μεγαλύτερες από αυτές τις εισόδου, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι έχουμε απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα με επακόλουθη την αύξηση του ανόργανου κλάσματος. Αξιοσημείωτη είναι και η πολύ αυξημένη συγκέντρωση του ανόργανου άνθρακα της εκροής που σημειώθηκε την 25^η ημέρα λειτουργίας του συστήματος. Την ίδια μέρα όπως φαίνεται στο επόμενο πίνακα που αφορά στον οργανικό άνθρακα, παρατηρείται αντίστοιχα η μεγαλύτερη μείωση του TOC, που φτάνει το ποσοστό του 68%.

4.1.2.5.3. TOC

TOC (mg C/l)			
	TOC _{in}	TOC _{out}	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	1704 ± 484	752 ± 210	54 ± 11

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές TOC για τα δείγματα εισόδου και τα δείγματα εξόδου καθώς και η επι τοις εκατό απομάκρυνση του κατά την διάρκεια της μονάδας για 40 ημέρες.

Οι τιμές του TOC όσον αφορά το εισερχόμενο απόβλητο κυμαίνονται μεταξύ του εύρους 1005 – 2124 mg C/l. Όσον αφορά στα δείγματα εξόδου βλέπουμε πως επιτυγχάνεται απομάκρυνση της τάξης του 54,40%. Σε κάποιες μετρήσεις η απομάκρυνση έφτασε το 68,2% (25^η μέρα λειτουργίας) ενώ αντίθετα σε άλλες έφτασε μόλις το 41,5% (4^η μέρα λειτουργίας). Συγκριτικά με αντίστοιχες αναλύσεις όπου η απομάκρυνση του TOC ήταν 96,6% το δείγμα εξόδου χαρακτηριζόταν από πολύ χαμηλότερες τιμές (483 mg C/l.).

4.1.2.6. FOG

FOG (mg/L)			
	FOG _{in}	FOG _{out}	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	2909±420	47±31	96,61

Στον πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές FOG για τα δείγματα εισόδου και εξόδου καθώς και η απομάκρυνση. Πραγματοποιήθηκε επίσης και μέτρηση του FOG για το ανάμικτο υγρό το οποίο μας έδωσε 1992mg/L FOG την 20^η ημέρα λειτουργίας. Η καταγραφή της τιμής αυτής είναι σημαντική για την αποδοτικότητα των μεμβρανών και αναμενόταν χαμηλότερη.

Κατά μέσο όρο το εισερχόμενο απόβλητο χαρακτηρίζεται από 2909mg/L λίπη και έλαια, ενώ το επεξεργασμένο απόβλητο 47mg/L. Η απομάκρυνση του FOG είναι υψηλή αφού φτάνει το 96,61%. Συγκριτικά με αντίστοιχες αναλύσεις η απομάκρυνση των ελαίων και των λιπών φτάνει το 99,9% (Fazal et al., 2015), ενώ αναλύσεις που έγιναν σε

απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων με έλαια μορφής γαλακτωματοποιημένου λαδιού το επεξεργασμένο απόβλητο περιέχει μικρή συγκέντρωση λαδιού (<100 mg/l) (Βλυσίδης, 2006).

4.1.3. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΕΙΣΡΟΗ	ΕΚΡΟΗ	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
pH	-	4,2±0,31	6,9±0,49	-
Αγωγιμότητα	mS/cm	1,15±0,17	2,86±0,89	-
FOG	mg/L	2909±420	47±31	96,61
TSS	mg/L	5358±7129	26,5±14,5	98,9±0,97
VSS	mg/L	12135±7045	-	100
BOD	mg/L	4447±24,7	2095±1113,7	52,95±24,8
COD	mg/L	36640±35470	2030±276	88,4±9,4
δCOD	mg/L	4177± 1376		-
TN	mg/L	39,45±24	94,7±82,37	-
NH₄-N	mg/L	12,9	71,6±5,09	-
TP	mg TP/L	60,30±54,73	38	36,98
PO₄-P	mgPO ₄ -P/L	36,5±34,7	34,4±37,6	17,5±24,8

4.2. Πιλοτική μονάδα βιομηχανίας βαφής – φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργίας

4.2.1. Γενικές παρατηρήσεις από τη λειτουργία μονάδας

Ημέρα Λειτουργίας	1 (ΕΙΣΟΔΟΣ)	2 (ΑΝΟΞΙΚΗ)	3 (ΑΕΡΟΒΙΑ)	4 (ΕΞΟΔΟΣ)
	✓		✓	✓
1	Μέρα 1^η (start-up)			✓
6	✓	✓	✓	✓
21	✓	✓	✓	✓
1	Μέρα 1^η (χημικός καθαρισμός)			
4	✓	✓	✓	✓
6	✓	✓	✓	✓
11	✓	✓	✓	✓
14	✓	✓	✓	✓
18	✓	✓	✓	✓
20	✓		✓	✓
25	✓		✓	✓
32	✓		✓	✓
35	✓		✓	✓
40	✓		✓	✓
47	✓	✓	✓	✓
53	✓	✓	✓	✓

Ημέρα Λειτουργίας	1 (ΕΙΣΟΔΟΣ)	2 (ΑΝΟΞΙΚΗ)	3 (ΑΕΡΟΒΙΑ)	4 (ΕΞΟΔΟΣ)
60	✓	✓	✓	✓
67	✓	✓	✓	✓
74	✓	✓	✓	✓
81	✓	✓	✓	✓
88	✓	✓	✓	✓
95	✓	✓	✓	✓

Η δοκιμαστική λειτουργία του πιλοτικού συστήματος που εγκαταστάθηκε στη βιομηχανία παραγωγής κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων έγινε με σκοπό τον έλεγχο της λειτουργίας του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού του συστήματος.

Για τον έλεγχο της λειτουργίας του εξοπλισμού εντός του αερόβιου και ανοξικού διαμερίσματος αρχικά η δεξαμενή εξισορρόπησης εμπλουτίστηκε με νερό το οποίο στην συνέχεια οδηγήθηκε στην κύρια δεξαμενή του πιλοτικού συστήματος μέχρι και το ύψος του πλαισίου των μεμβρανών προκειμένου να ελέγχει η λειτουργία της αντλίας τροφοδοσίας του συστήματος καθώς και της αντλίας τροφοδοσίας του MBR. Από τον έλεγχο δεν προέκυψε κάποια δυσλειτουργία. Στην συνέχεια ελέγχθηκε ο αερισμός με έλεγχο της λειτουργίας του φυσητήρα και της ηλεκτροβάνας αέρα μέσω των αντίστοιχων διαχυτών. Ελέγχθηκε, επίσης, η λειτουργία της αντλίας αναρρόφησης και η ικανότητα διήθησης των μεμβρανών καθώς και η λειτουργία του μεταδότη πίεσης και του πεχαμέτρου.



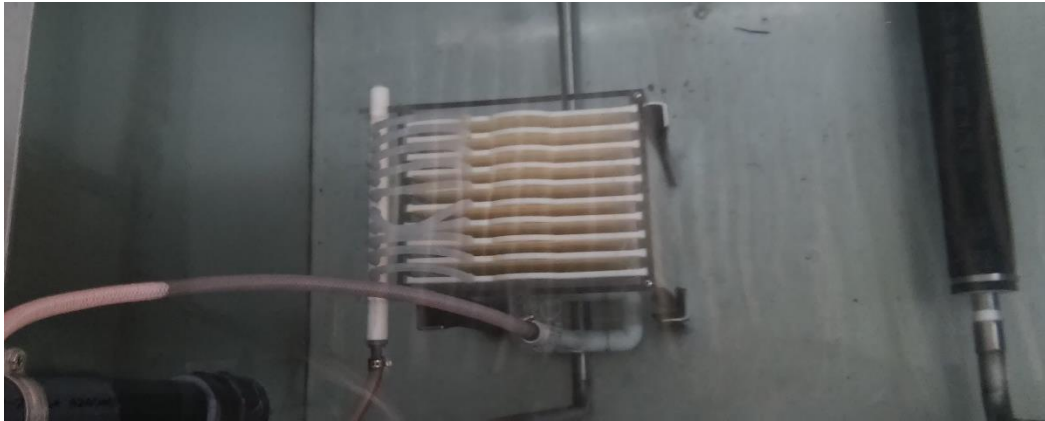
Εικόνα 38. Αερόβιο διαμέρισμα με νερό χωρίς τη λειτουργία φυσητήρα



Εικόνα 39. Αερόβιο διαμέρισμα με νερό και με τη λειτουργία φυσητήρα



Εικόνα 40. Αερόβιο διαμέρισμα με αερισμό και ανοξικό διαμέρισμα χωρίς αερισμό



Εικόνα 41. Module μεμβρανών

Επιβεβαιώθηκε ότι οι διαχυτές λειτουργούν κανονικά και ανταποκρίνονται στο άνοιγμα/κλείσιμο των βανών και ότι δεν υπάρχουν διαρροές από τα ξεχωριστά τμήματα του εξοπλισμού και τις σωληνώσεις. Στην συνέχεια παρατηρήθηκε πως στο δεξί μέρος του αερόβιου διαμερίσματος, οι διαχυτές αερισμού δεν προσέδιδαν τις μέγιστες ποσότητες αέρα, γι' αυτό χρειάστηκε ένας εκ νέου έλεγχος του φυσητήρα καθώς και του υπόλοιπου ηλεκτρολογικού εξοπλισμού προκειμένου να διαπιστωθεί η αιτία του προβλήματος.

Πραγματοποιήθηκε, ακόμη, έλεγχος της λειτουργίας του PLC μέσω της ρύθμισης και επαλήθευσης της ρύθμισης του χρόνου λειτουργίας και παύσης του φυσητήρα, της αντλίας αναρρόφησης και της ηλεκτροβάνας αέρα.



Εικόνα 42. Οθόνη αφής χειρισμού και διακόπτες λειτουργίας του συστήματος

Οι χρόνοι που ρυθμίστηκαν στο σύστημα μέσω της οθόνης αφής, είναι:

- Φυσητήρας → Χρόνος λειτουργίας: 25 min – Χρόνος παύσης: 5 min
- Αντλία αναρρόφησης → Χρόνος λειτουργίας: 8 min – Χρόνος παύσης: 2 min
- Ηλεκτροβάννα αέρα → Χρόνος λειτουργίας: 1 min – Χρόνος παύσης: 59 min

Από τον έλεγχο που πραγματοποιήθηκε προέκυψε ότι στο ανοξικό διαμέρισμα της δεξαμενής, ο αερισμός λειτουργούσε συνεχώς και όχι σε αναλογία 1'-59' όπως ρυθμίστηκε. Έτσι, ακολούθησαν οι απαραίτητες διορθωτικές ενέργειες και η ηλεκτροβάννα επανήλθε στην κανονική της λειτουργία.

Αρχικά το σύστημα ανέπτυξε μόνο του τη δική του βιομάζα με την προσθήκη 10L ανάμικτου υγρού από το βιολογικό καθαρισμό και μικροοργανισμούς προκειμένου να επιταχυνθεί η ανάπτυξη της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, μετά το πέρας της διαδικασίας ελέγχου του ηλεκτρολογικού εξοπλισμού, η δεξαμενή εξισορρόπησης πληρώθηκε με ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας, ενώ η κύρια δεξαμενή του αερόβιου και ανοξικού διαμερίσματος τροφοδοτήθηκε με ποσότητες βιομάζας από τη δεξαμενή αερισμού της εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας που διαθέτει η συνεργαζόμενη βιομηχανία παραγωγής κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων προκειμένου να εμπλουτιστεί η μονάδα με μικροοργανισμούς απαραίτητους για την βιολογική δραστηριότητα. Κατά τη τροφοδοσία του συστήματος με τα υγρά απόβλητα η υποπίεση των αντλιών άρχισε να αυξάνεται σταδιακά και σταθεροποιήθηκε περίπου στα -40 mbar. Η παροχή ρυθμίστηκε στα 15L/h.



Εικόνα 43. Παροχόμετρο

Στην συνέχεια το πιλοτικό σύστημα τέθηκε σε κανονική λειτουργία με την βοήθεια του PLC, γυρίζοντας τους διακόπτες στην αυτόματη λειτουργία (Auto). Από τον αυτοματισμό εξαιρέθηκε η δεξαμενή εξισορρόπησης, την οποία ανέλαβαν να γεμίζουν χειροκίνητα -όποτε απαιτείται- οι τεχνικοί της βιομηχανίας.



Εικόνα 44. Αερόβιο διαμέρισμα πιλοτικού συστήματος σε χαμηλό (άνω εικόνα) και έντονο (κάτω εικόνα) αερισμό

Το πιλοτικό σύστημα MBR που τοποθετήθηκε στη βιομηχανία βαφής & φινιρίσματος λειτούργησε συνολικά για 95 ημέρες, κατά τη διάρκεια των οποίων πραγματοποιούνταν συνεχείς μετρήσεις ποιότητας των εισερχόμενων και εξερχόμενων υγρών αποβλήτων.

4.2.2. Λειτουργικές παράμετροι συστήματος

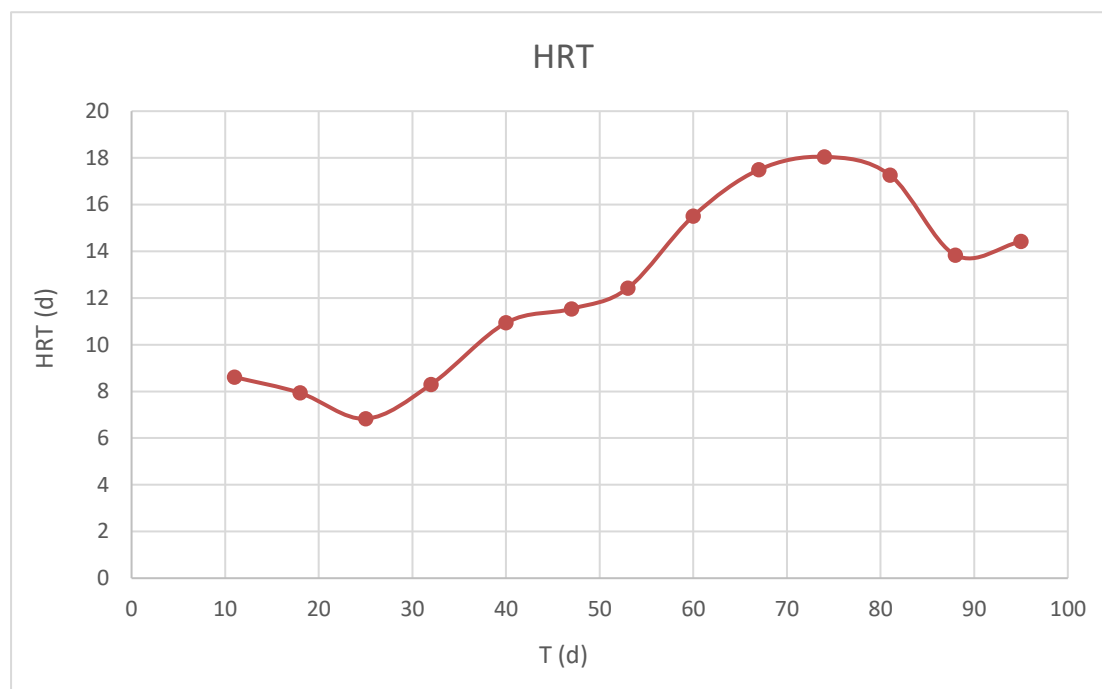
4.2.2.1. Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Στο εξεταζόμενο πιλοτικό σύστημα, ο όγκος του αερόβιου τμήματος της δεξαμενής ισούται με 1500 L, ενώ η παροχή των εισερχόμενων αποβλήτων ισούται με την παροχή της επεξεργασμένης εκροής (εφόσον έτσι έχει οριστεί μέσω του αυτοματισμού του

συστήματος προκειμένου να διατηρείται η στάθμη σταθερή) και έχει μέση τιμή τα 5,5 L/h. Επομένως, ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής των αποβλήτων είναι ίσος με $\Theta = 12,6$ d.

Η τιμή αυτή είναι υψηλή σε σύγκριση με τους υδραυλικούς χρόνους παραμονής που εφαρμόζονται στα συστήματα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων ωστόσο, επιτρέπει την περαιτέρω αποδόμηση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων. Δύο λόγοι επέβαλαν την επικράτηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής σε υψηλά επίπεδα. Πρώτον, η περιορισμένη επιφάνεια των μεμβρανών (1m^2) που δεν επέτρεψε να εφαρμοστούν υψηλές τιμές ροής διήθησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και δεύτερον η ανάγκη για αυξημένη βιοαποδόμηση των δύσκολα βιοδιασπάσιμων ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας παραγωγής κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων.

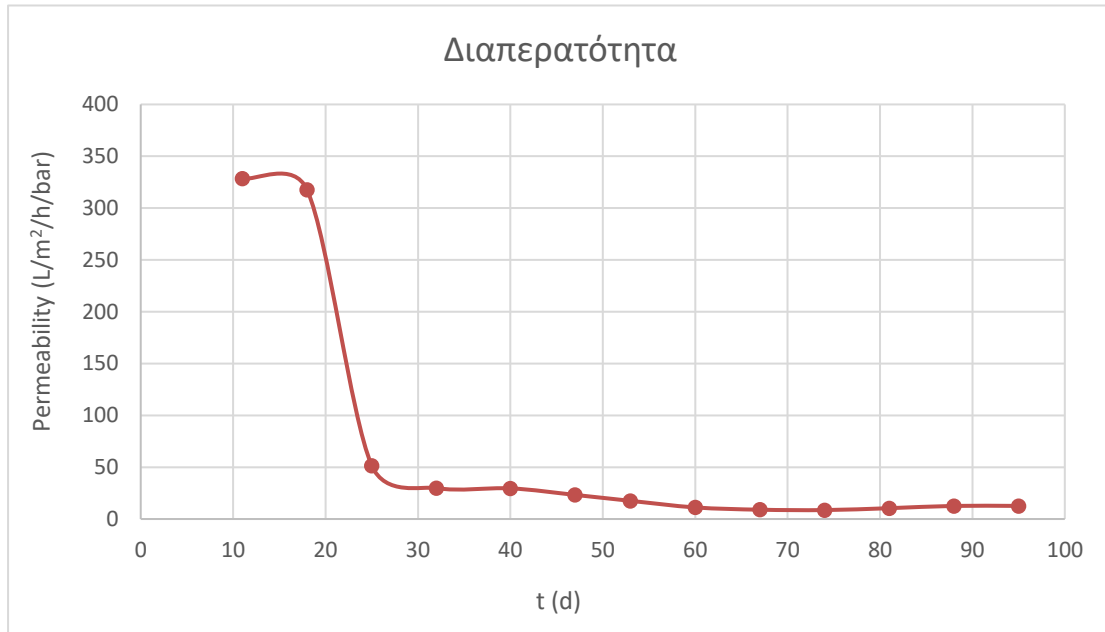
HRT	
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	12,55±3,89



Διάγραμμα 16. Τιμές HRT συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

4.2.2.2. Διαπερατότητα

Permeability (L/ m ² /h/bar)	
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	66,33±114



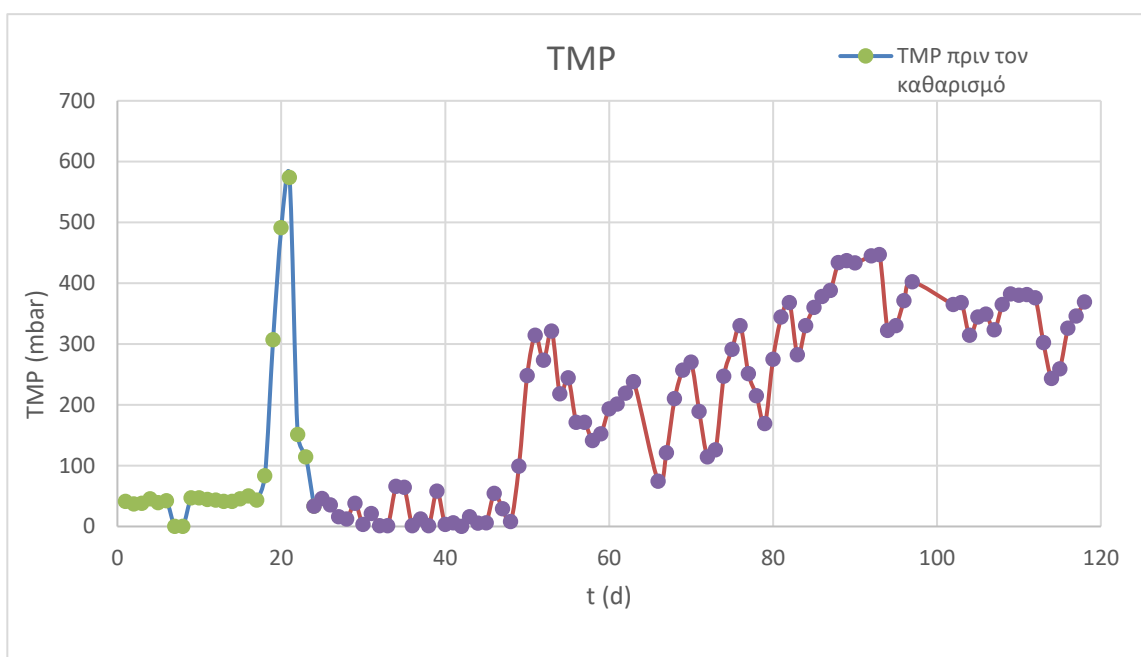
Διάγραμμα 17. Τιμές διαπερατότητας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Τις πρώτες 15 ημέρες λειτουργίας του συστήματος η διαπερατότητα διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα, ενώ στη συνέχεια παρατηρήθηκε μια απότομη μείωση και μέχρι το πέρας της λειτουργίας, η διαπερατότητα κυμάνθηκε σε σχετικά σταθερά χαμηλή τιμή. Η απότομη μείωση υποδεικνύει ότι στη διάρκεια των 2-3 εβδομάδων λειτουργίας πραγματοποιήθηκε η σημαντικότερη έμφραξη των πόρων των μεμβρανών με αποτέλεσμα τις υπόλοιπες μέρες λειτουργίας η διαπερατότητα να κυμανθεί σε σταθερά χαμηλά επίπεδα. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η διακύμανση της διαπερατότητας δεν μπορεί να συσχετιστεί με το χημικό καθαρισμό, καθώς τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στο παραπάνω διάγραμμα αφορούν στη λειτουργία του συστήματος μετά τη διενέργεια του χημικού καθαρισμού που πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο σύστημα.

4.2.2.3. Διαμεμβρανική πίεση (TMP)

TMP	
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	66 ± 114

Η παρακολούθηση της έμφραξης των μεμβρανών έγινε αυτοματοποιημένα με την καταγραφή της διαμεμβρανικής πίεσης, του pH καθώς και της θερμοκρασία online σε καθημερινή βάση ανά 11 δευτερόλεπτα κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 116 ημέρες. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης για συγκεκριμένες ημέρες λειτουργίας και σε συγκεκριμένο χρόνο (18.00μμ).



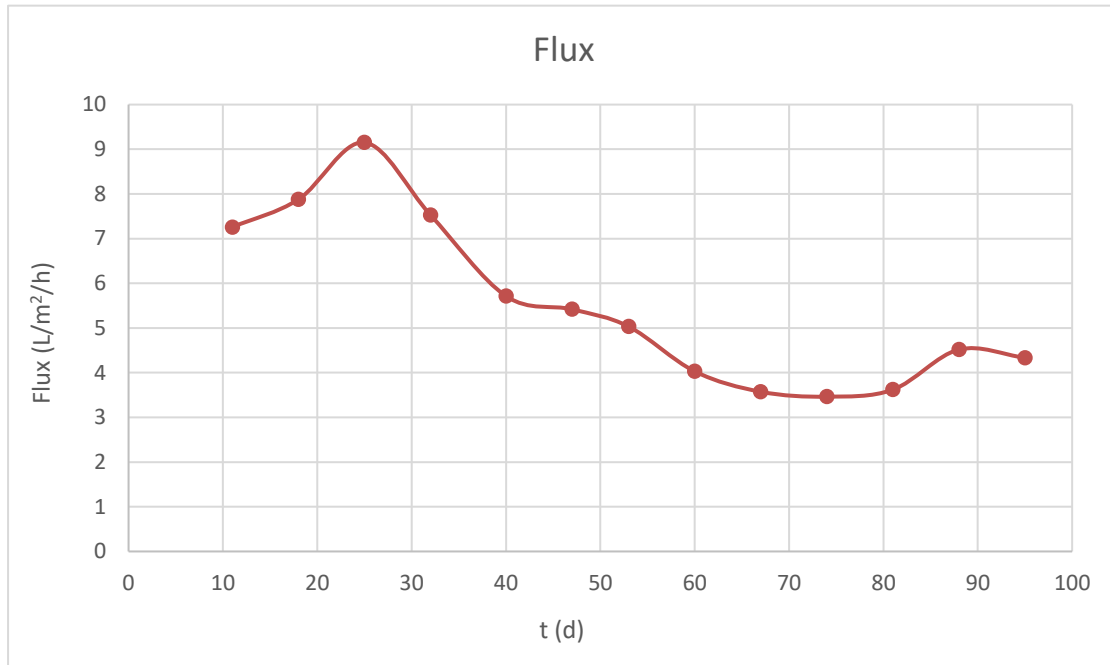
Διάγραμμα 18. Τιμές TMP συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Μέχρι την 21^η ημέρα λειτουργίας και σε συνθήκες start up η διαμεμβρανική πίεση κυμαινόταν σταθερά κατά μέσο όρο στα 40mbar, με τον ρυθμό μεταβολής να είναι μικρός. Ωστόσο τις απόμενες ημέρες παρατηρήθηκε έμφραξη στις μεμβράνες όπως φαίνεται από την απότομη αύξηση της τάξεως των 100mbar τουλάχιστον. Για το λόγο αυτό, την 20^η μέρα λειτουργίας πραγματοποιήθηκε χημικός καθαρισμός των μεμβρανών, ο οποίος έγινε χειροκίνητα.

Μετά το χημικό καθαρισμό, η διαμεμβρανική πίεση συνέχιζε να αυξάνεται αλλά ελεγχόμενα, χωρίς να απαιτηθεί δεύτερη διενέργεια καθαρισμού των μεμβρανών. Η αύξηση αυτή κρίθηκε αναμενόμενη, λόγω της σταδιακής έμφραξης των μεμβρανών από τις περιεχόμενες ουσίες και τα αιωρούμενα στερεά της βιομάζας.

4.2.2.4. Ροή διήθησης

Flux (L/m ² /h)	
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	5,50±1,18

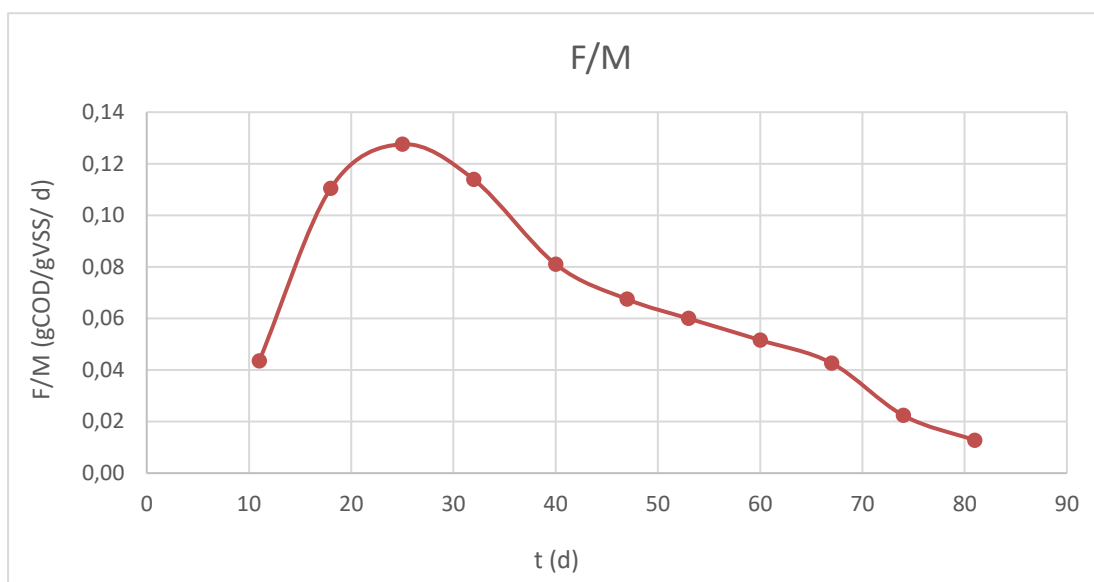


Διάγραμμα 19. Τιμές ροής διήθησης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα βλέπουμε την διακύμανση των τιμών της ροής διήθησης, η οποία εμφάνισε μέση τιμή τα 5,50 L/m²/h. Όπως φαίνεται με την πάροδο του χρόνου η ροή διήθησης ακολουθεί φθίνουσα πορεία λόγω της έμφραξης των μεμβρανών, αφού ο όγκος του διηθήματος που διαπερνά την μονάδα μεμβρανών συνεχώς ελαττώνονταν.

4.2.2.5. Λόγος F/M (Λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς)

F/M (gCOD/gVSS/ d)	
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	0,067±0,038



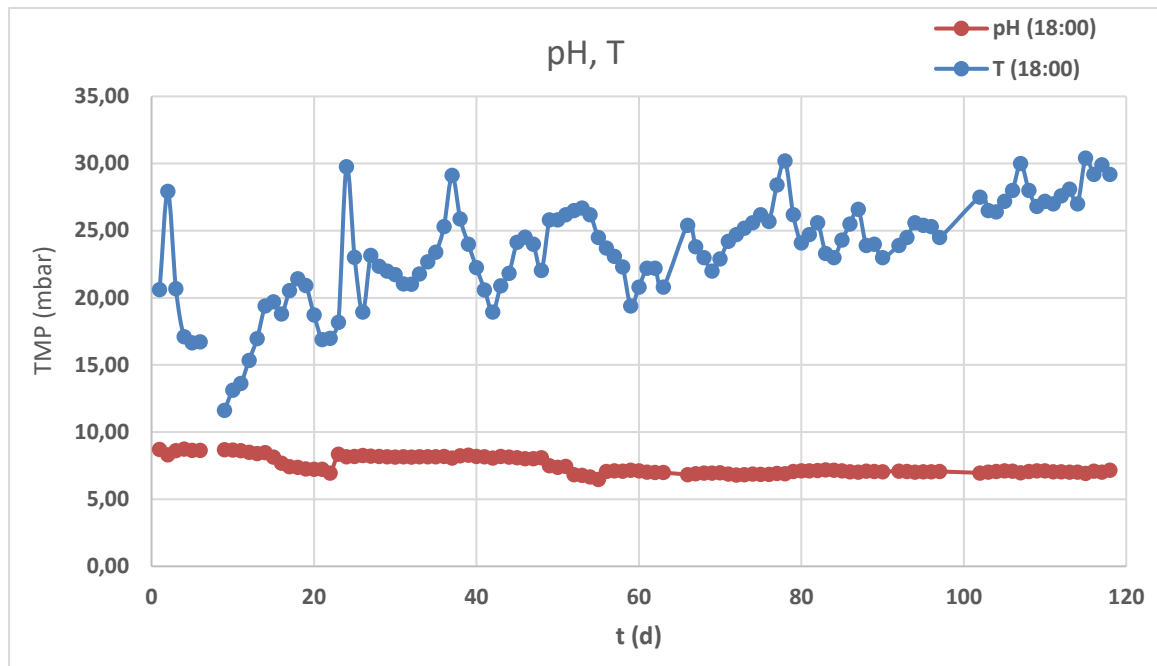
Διάγραμμα 20. Λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο εξεταζόμενο πιλοτικό σύστημα MBR, ο λόγος F/M του συστήματος δεν παρέμεινε σταθερός με την πάροδο του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, κατά τις 25 μέρες λειτουργίας εμφάνισε τις μεγαλύτερες τιμές (25^η μέρα: >0,1 gCOD/gVSS/d) και στη συνέχεια μειώθηκε με σχετικά σταθερό ρυθμό μέχρι περίπου τα 0,01 gCOD/gVSS/d στο τέλος της λειτουργίας του συστήματος. Η μέση τιμή του λόγου F/M είναι 0,07 gCOD/gVSS/d. Η σχετικά χαμηλή τιμή του λόγου F/M που εφαρμόστηκε πιθανότατα να επηρέασε την ανάπτυξη της βιομάζας του συστήματος η οποία με την πάροδο του χρόνου συνεχώς μειωνόταν.

Πρακτικά, ο λόγος αυτός σχετίζεται με την ποσότητα τροφής που εισέρχεται στο σύστημα αλλά και τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών εντός της αερόβιας δεξαμενής του συστήματος όπου επιτελείται η βιολογική δραστηριότητά τους. Ενδεικτικά, αξίζει να αναφερθεί ότι η προτεινόμενη τιμή του λόγου F/M σε ένα σύστημα MBR που επεξεργάζεται αστικά απόβλητα είναι σχεδόν το 1/3 με 1/5 της τιμής που προτείνεται για ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, δηλαδή, 0,05-0,15 gCOD/gMLVSS/d ή 0,1-0,3 gCOD/gMLVSS/d. Γενικά, τα συστήματα MBR λειτουργούν σε χαμηλότερες τιμές οργανικής φόρτισης ανά μάζα μικροοργανισμών από τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος, αφενός για να υπάρχει έλεγχος της έκφραξης των μεμβρανών και αφετέρου για να διατηρείται σε υψηλά επίπεδα η μεταφορά του οξυγόνου.

4.2.3. Τυπικές μετρήσεις

4.2.3.1. pH - Θερμοκρασία



Διάγραμμα 21. Τιμές pH και θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα φαίνεται η πορεία των τιμών του pH όπως αυτό μετρήθηκε στο πεδίο και με την βοήθεια της online καταγραφής η οποία μας έδωσε αποτελέσματα ανά 11 δευτερόλεπτα καθ' όλη την διάρκεια της ημέρας για όλες τις ημέρες λειτουργίας της μονάδας. Το pH μετρήθηκε για τις 116 ημέρες λειτουργίας της μονάδας σε συγκεκριμένη ώρα της ημέρας (18:00). Παρουσιάζεται ακόμα η διακύμανση των τιμών της θερμοκρασίας του εισερχόμενου απόβλητος και του απόβλητος εξόδου επίσης κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 95 ημέρες.

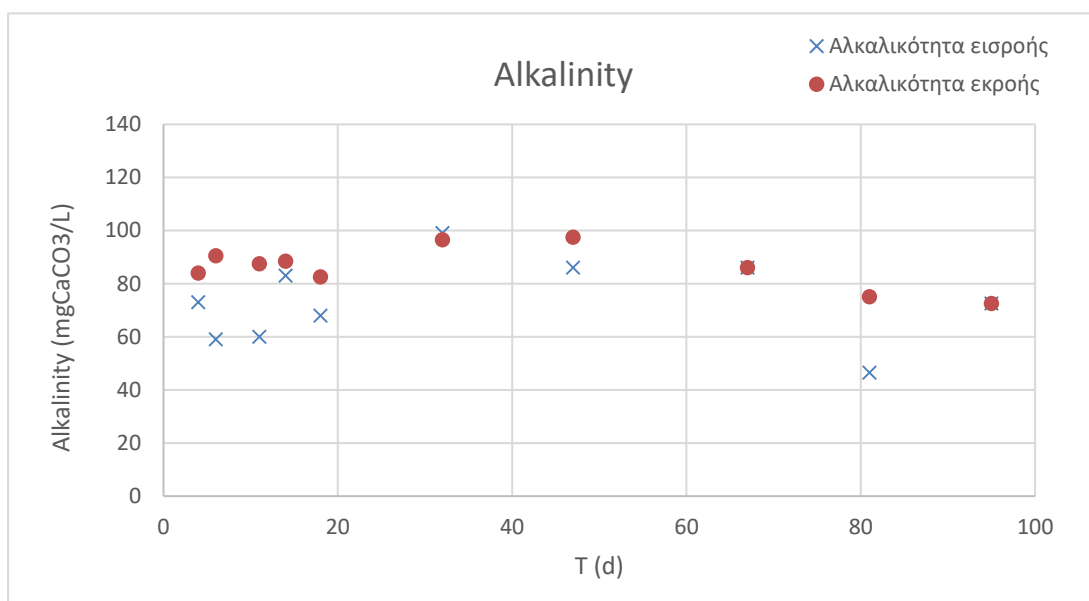
Η τιμή της θερμοκρασίας κυμάνθηκε κατά μέσο όρο στους 23,48°C, τιμή μου συμφωνεί με τις συνθήκες θερμοκρασίας της περιόδου λειτουργίας του συστήματος (καλοκαιρινή περίοδος: Μάιος – Ιούλιος) και κρίνεται ικανοποιητική για το σχεδιασμό και τη λειτουργία των βιολογικών διεργασιών και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Σύμφωνα με τους Melin et al (2006) κατάλληλες τιμές θερμοκρασίας για τα εμβαπτισμένα sMBR είναι από 10-35°C, ενώ σύμφωνα με τους Sperandio et al. (2004) η μέση ιδανική τιμή θερμοκρασίας η οποία ενδείκνυται για τα sMBR είναι 20°C (Sperandio et al., 2004).

Όσον αφορά στο pH, οι επιτόπιες μετρήσεις που έγιναν μας έδωσαν pH 7,50. Σχετικά με τις εργαστηριακές μετρήσεις του pH η τιμή που λάβαμε από τα δείγματα εξόδου κατά μέσο όρο ήταν στο 8,4, ενώ παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση συγκριτικά με τις τιμές pH του δείγματος εισόδου που κυμάνθηκαν στο 8,3. Παρατηρείται απόκλιση μιας μονάδας σχεδόν μεταξύ των τιμών από την επιτόπια και την εργαστηριακή μέτρηση.

Οι τιμές του pH κινούνται σε ικανοποιητικά επίπεδα για τη δράση των μικροοργανισμών μεταξύ 7.07 και 8.2.

4.2.3.1. Αλκαλικότητα

Alkalinity		
	Alkalinity in	Alkalinity out
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	73,3±15,7	86,1±8,1



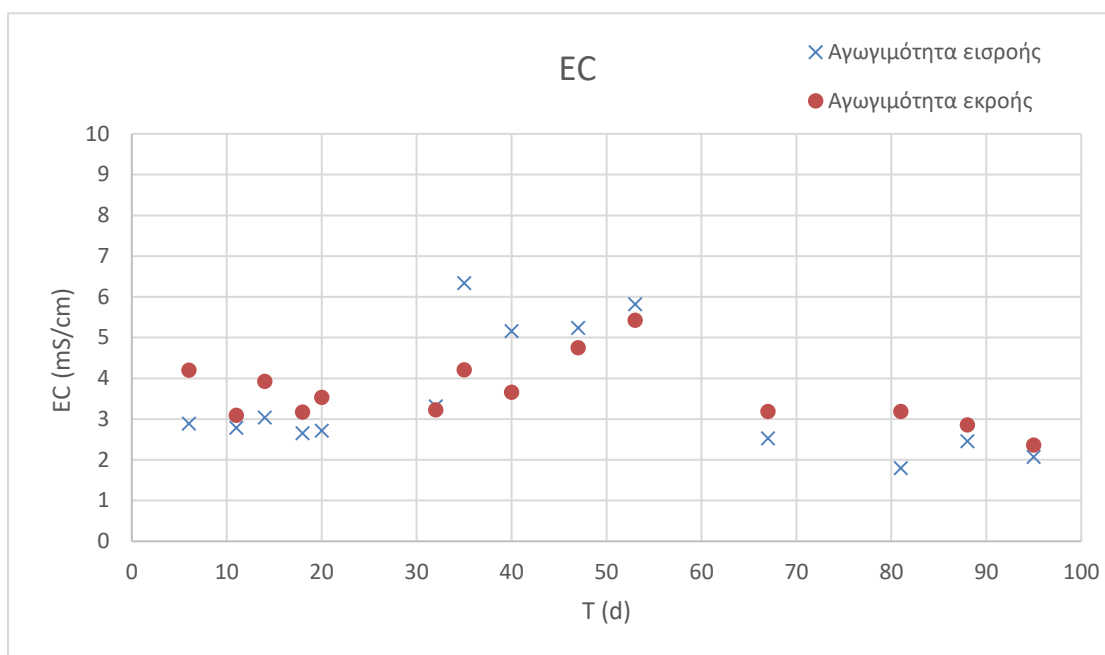
Διάγραμμα 22. Τιμές αλκαλικότητας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζουμε τον μέσο όρο των τιμών αλκαλικότητας σε δείγματα εισόδου και εξόδου όπως μελετήσαμε στην διάρκεια των 116 ημερών.

Παρατηρούμε ότι οι τιμές αλκαλικότητας των δειγμάτων εξόδου είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις τιμές των εισερχόμενου απόβλητος.

4.2.3.1. Αγωγιμότητα

EC		
	ECin	ECout
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	3,5±1,5	3,6±0,8



Διάγραμμα 23. Αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζουμε τον μέσο όρο των τιμών αγωγιμότητας σε δείγματα εισόδου και εξόδου όπως μελετήσαμε στην διάρκεια των 116 ημερών κατά τα οποία λειτουργούσε η μονάδα.

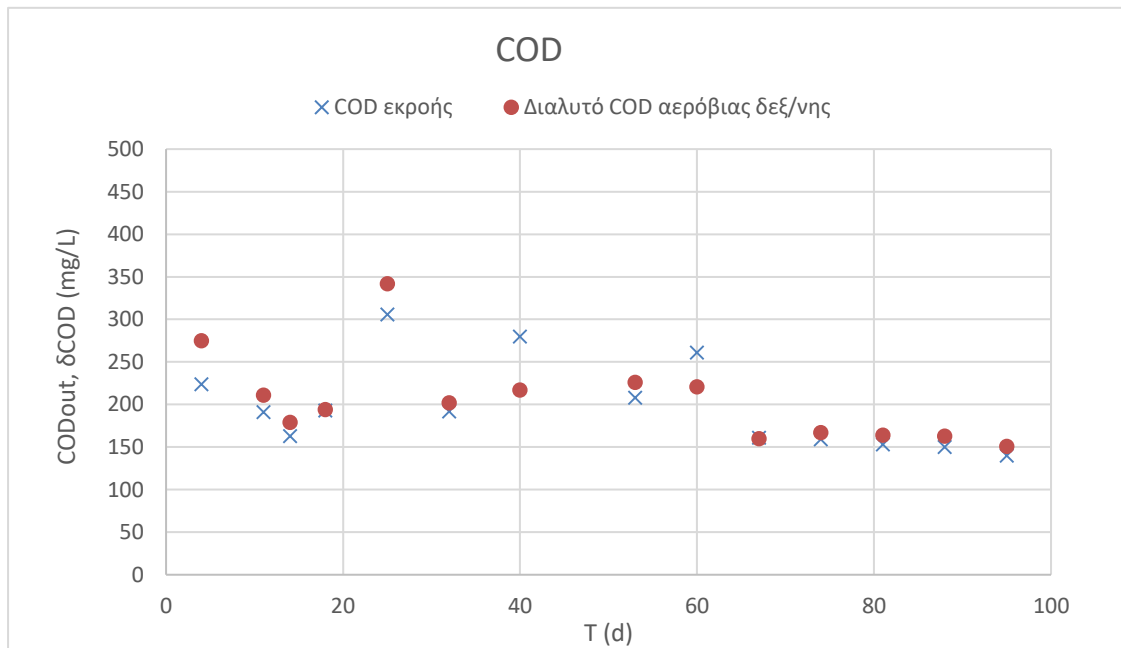
Παρατηρούμε ότι οι τιμές αγωγιμότητας των δειγμάτων εξόδου είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις τιμές των εισερχόμενου απόβλητος.

4.2.4. Απομάκρυνση ρύπων

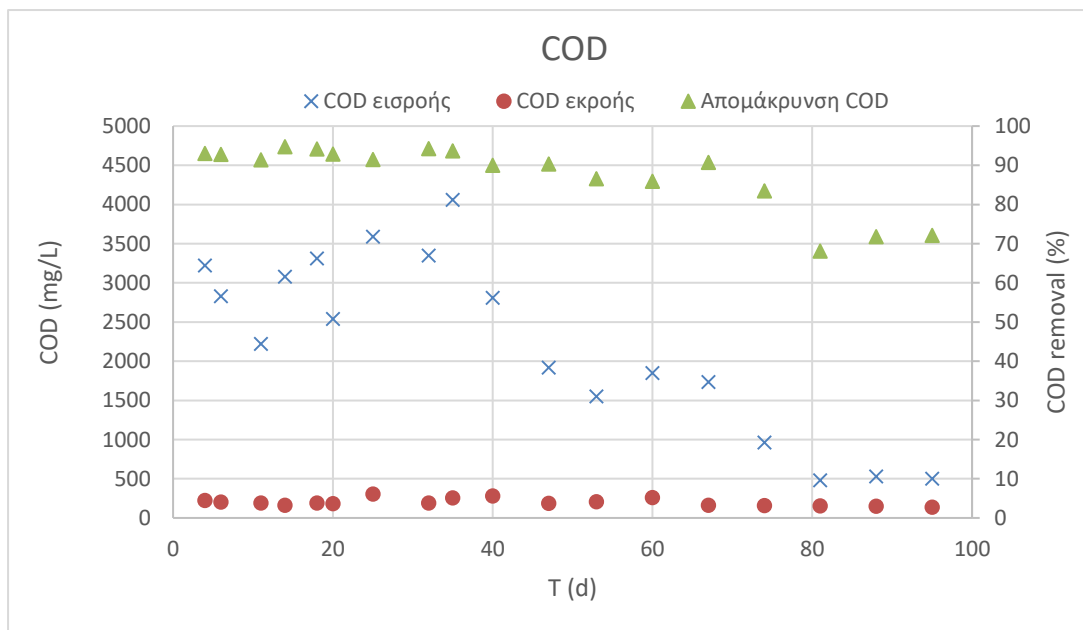
4.2.4.1. Οργανικό φορτίο

4.2.4.1.1. COD

COD (mg/l)				
	CODin	CODout	ΔCODin	Removal (%)
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	2252 ± 1127	200 ± 48	205 ± 52	87,6 ± 8,4



Διάγραμμα 24. Συγκέντρωση COD και δCOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας



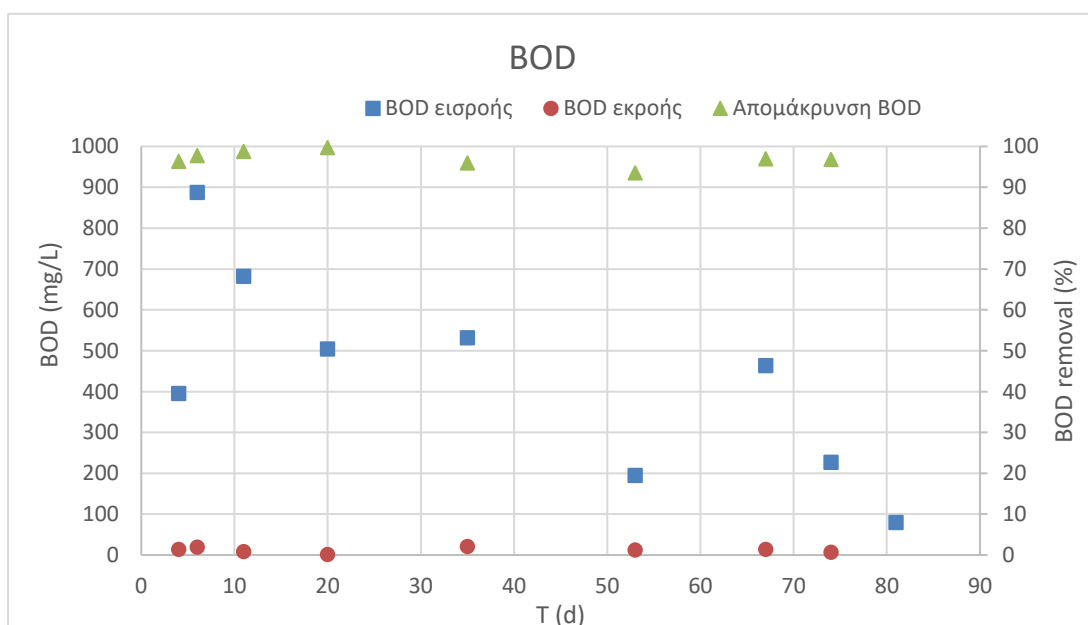
Διάγραμμα 25. Συγκέντρωση COD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές του COD του εισερχόμενου απόβλητος, οι τιμές του COD του επεξεργασμένου απόβλητος καθώς και η απομάκρυνση του COD επί τοις εκατό κατά την διάρκεια των μετρήσεων για 116 ημέρες. Έγινε επίσης μέτρηση του δCOD στο δείγμα εισόδου το οποίο κυμαίνεται κατά μέσο όρο στα 205 mg/L. Η συγκέντρωση του ολικού COD των εισερχόμενων αποβλήτων δεν παρουσιάζει πολύ σημαντικές διακυμάνσεις, καθώς κυμαίνεται κατά μέσο όρο στο 2252,3 mg/l. Ωστόσο παρατηρείται μεγάλη μείωση του COD στα δείγματα εξόδου.

Τις ημέρες λειτουργίας 14, 32 και 67 η απομάκρυνση του COD ήταν πάνω από 90%, ενώ σε άλλη περίπτωση η απομάκρυνση ήταν της τάξης του 72,1% όπως την ημέρα λειτουργίας 95. Η μέση απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε κατά μέσο όρο στο 87,6%. Συνήθως, η απόδοση των συστημάτων MBR ως προς απομάκρυνση του COD κυμαίνονται από 90-98%, ενώ πολύ σπάνια είναι κάτω από 85% (Stephenson et al., 2000).

4.2.4.1.2. BOD

BOD (mg/L)			
	BOD in	BOD out	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	441 ± 252	12,3 ± 6,6	97,0 ± 1,9



Διάγραμμα 26. Συγκέντρωση BOD συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

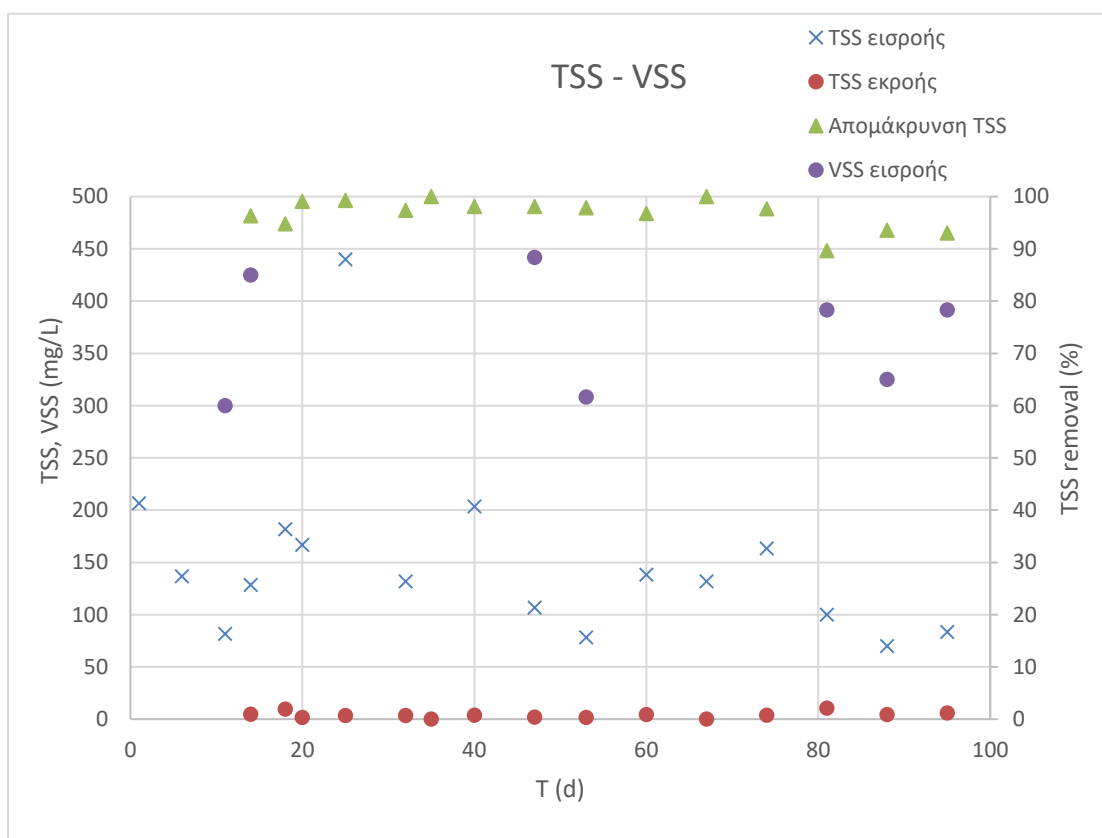
Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές του BOD του εισερχόμενου απόβλητος, οι τιμές του BOD του επεξεργασμένου απόβλητος καθώς και η απομείωση του BOD επί τοις εκατό κατά την διάρκεια των μετρήσεων για 116 ημέρες. Η συγκέντρωση του BOD των εισερχόμενων αποβλήτων παρουσιάζει διακυμάνσεις, καθώς κυμαίνεται από 80,1 – 887,5 mg/l. Όσον αφορά στα δείγμα εξόδου βλέπουμε πως οι τιμές του BOD είναι σταθερές και κατά μέσο όρο βρίσκονται στο 12,3. Η απομάκρυνση του είναι κατά μέσο όρο 97,0 %. Το ποσοστό απομάκρυνσης του BOD είναι πολύ υψηλό επομένως συμπεραίνουμε πως η λειτουργία της πιλοτικής μονάδας είναι άριστη και επιτυγχάνεται απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

4.2.4.2. Αιωρούμενα στερεά

4.2.4.2.1. TSS – VSS - MLSS

VSS				
	TSSin	TSSout	MLSS	Removal (%)
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	238 ±276	3,9 ± 3,0	5153,4±2377	96,8 ± 2,9

VSS	
	VSSin
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	126,9±72



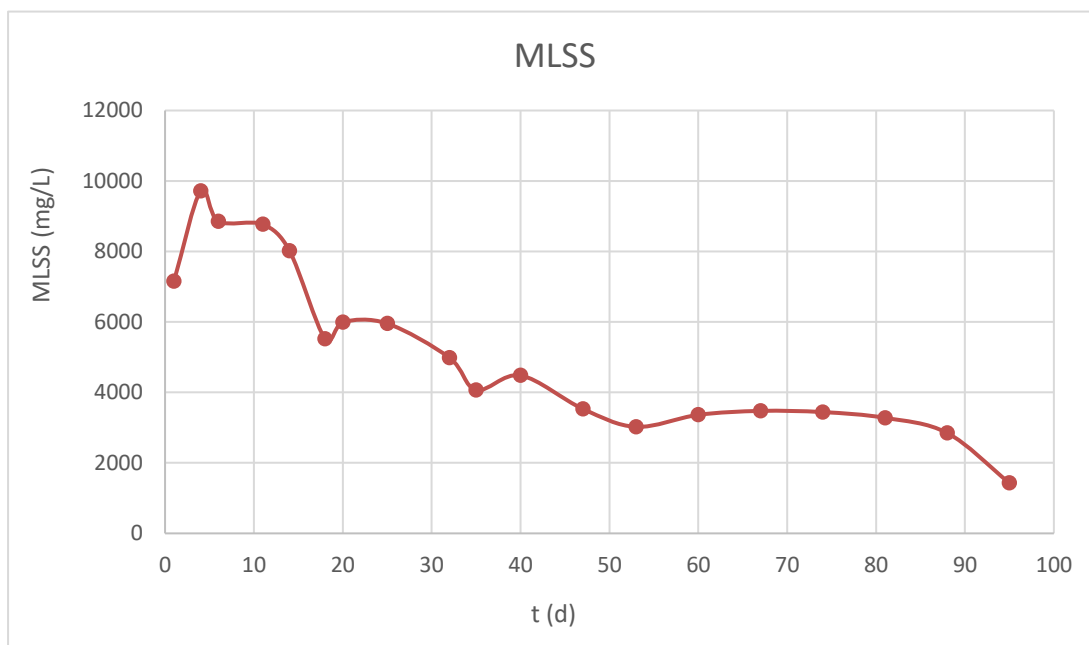
Διάγραμμα 27. Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η διακύμανση των TSS εισόδου και των TSS εξόδου και το ποσοστό απομάκρυνσης τους κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 116 ημέρες, καθώς και οι τιμές των VSS.

Οι τιμές των TSS εισόδου κινούνται στα 237,7 mg/L κατά μέσο όρο, ενώ όσον αφορά στα δείγματα εξόδου τα TSS κυμαίνονται κοντά στο 3,9 mg/L. Όπως φαίνεται, η κατακράτηση των TSS έφτασε στο 96,8%. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η

κατακράτηση στα SMBR είναι στο 100% αφού οι βιοκροκίδες είναι πάντα μεγαλύτερες από τους πόρους των μεμβρανών (Van der Roest et al., 2002).

MLSS	
	MLSS
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	5153±2378



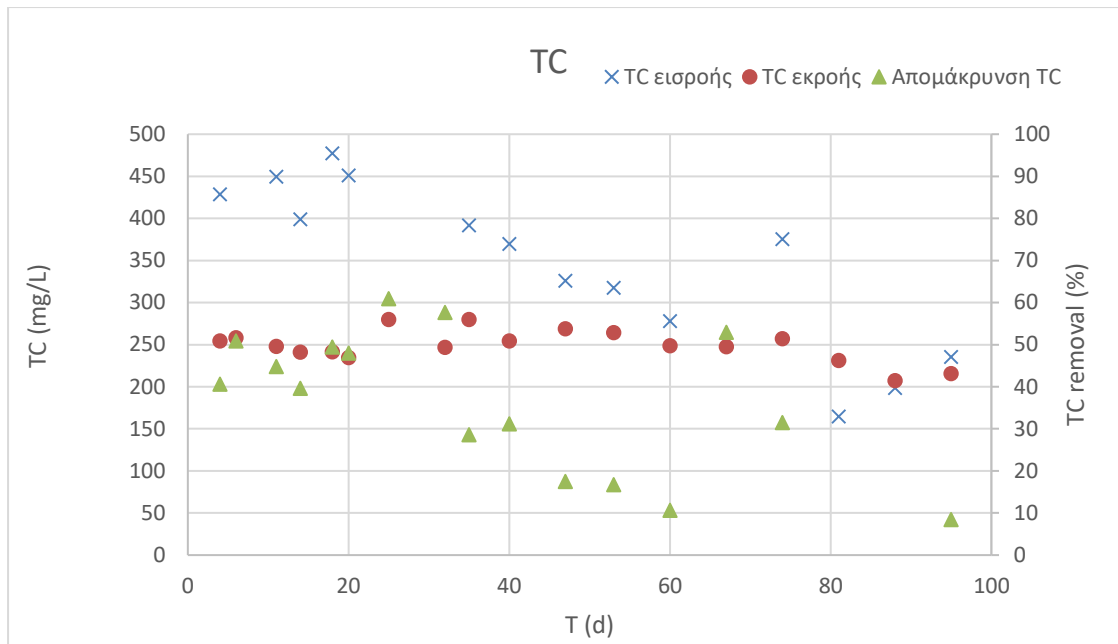
Διάγραμμα 28. Διακύμανση των MLSS συναρτήσει του χρόνου

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η πορεία των MLSS ακολουθεί φθίνουσα πορεία με την πάροδο του χρόνου γεγονός το οποίο καταδεικνύει ότι δεν λειτούργησε σωστά η βιομάζα, αφού τα στερεά μειώνονται. Αυτό οφείλεται ενδεχομένως στην παρουσία τοξικών ουσιών στο υγρό απόβλητο οι οποίες λειτούργησαν αναχαιτιστικά στην λειτουργία και την ανάπτυξη της βιομάζας.

4.2.4.3. TOC - TC - IC

4.2.4.3.1. TC

TC			
	TCin	TCout	Removal (%)
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	401 ± 139	249 ± 19	36,8±16,8



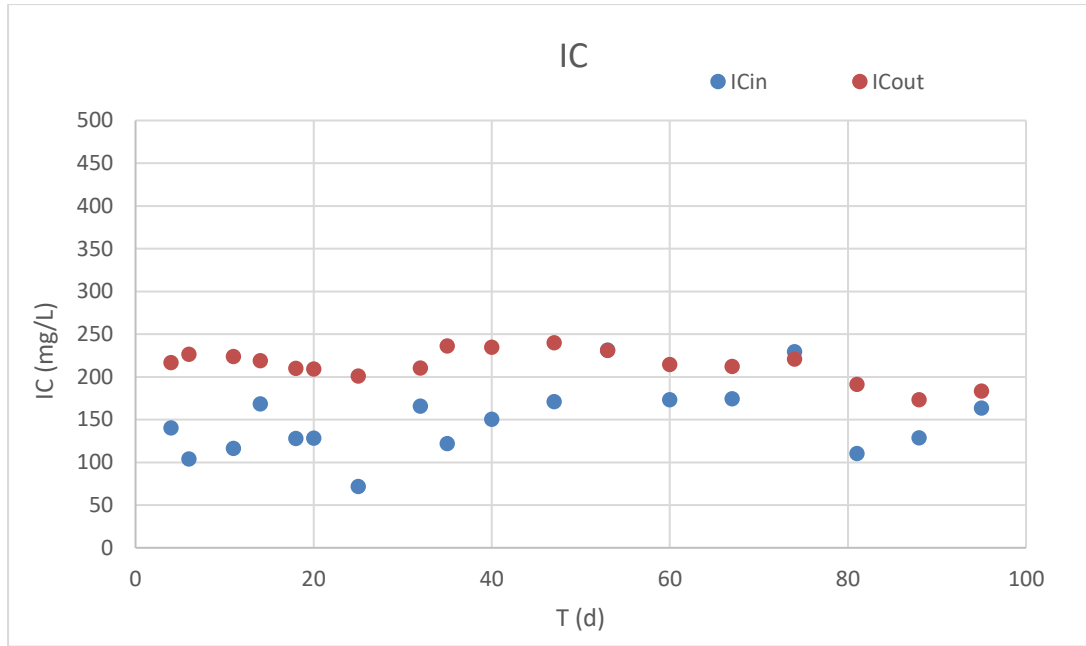
Διάγραμμα 29. Συγκέντρωση ολικού άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές TC για τα δείγματα εισόδου και τα δείγματα εξόδου καθώς και η επί τοις εκατό απομάκρυνση του κατά την διάρκεια της μονάδας για 116 ημέρες.

Οι τιμές του TC όσον αφορά το εισερχόμενο απόβλητο κινούνται κατά μέσο όρο στα 4001 mg/L. Όσον αφορά τα δείγματα εξόδου παρατηρούμε πως οι τιμές του είναι σταθερές στα 248,8 mg/L με ελάχιστη τιμή τα 207,1 mg/L και μέγιστη τα 279,7 mg/L. Η απομάκρυνση του TC είναι της τάξης του 36,8%.

4.2.4.3.2. IC

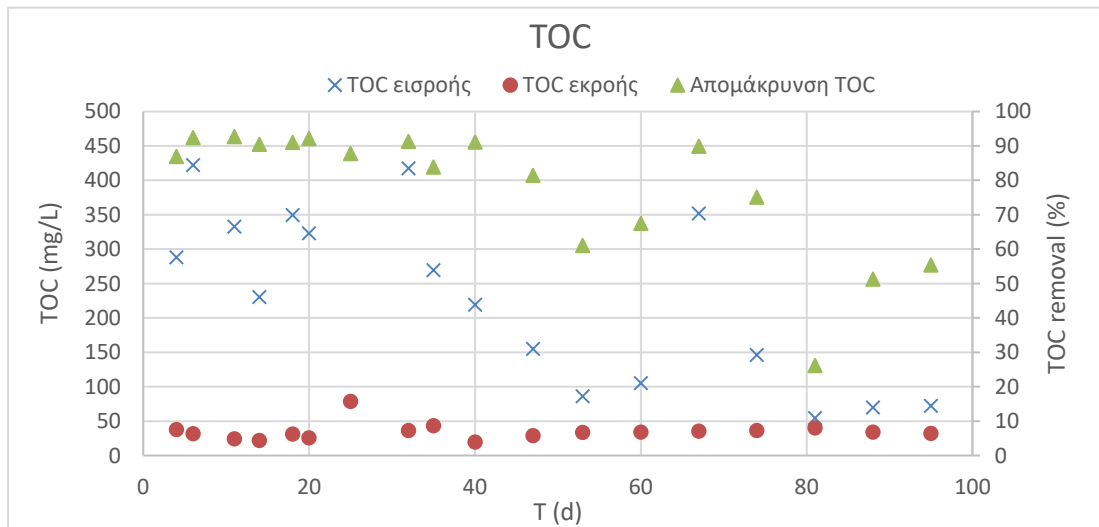
IC		
	ICin	ICout
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	149 ± 41	214 ± 18



Διάγραμμα 30. Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

4.2.4.3.3. TOC

TOC (mg C/l)			
	TOCin	TOCout	Removal (%)
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	252,0±157	34,7±12,6	78,2±18,8



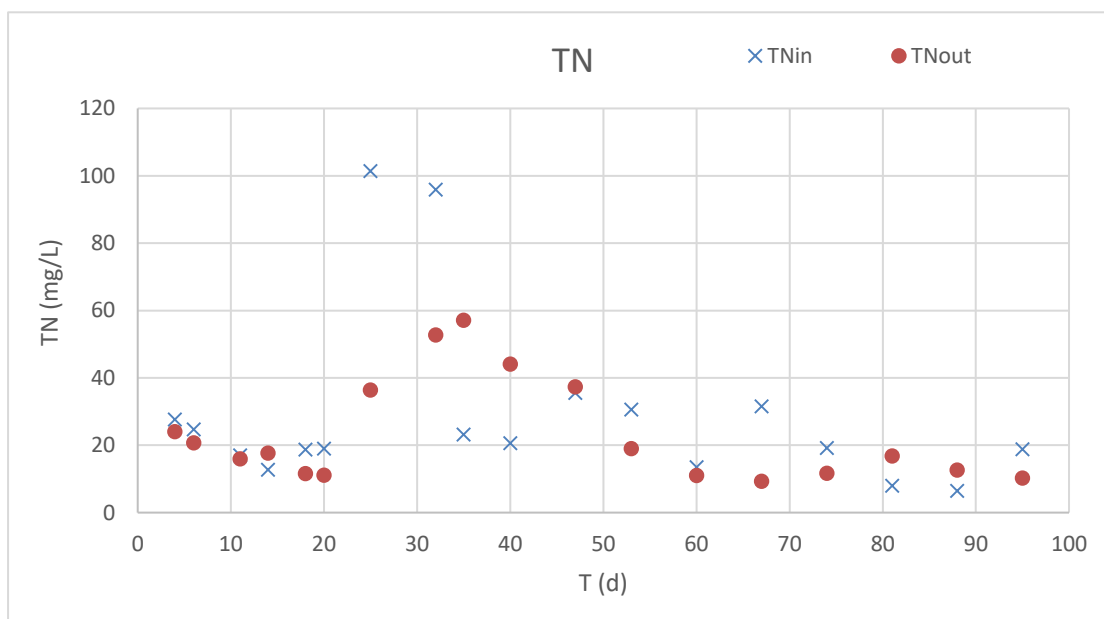
Διάγραμμα 31. Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

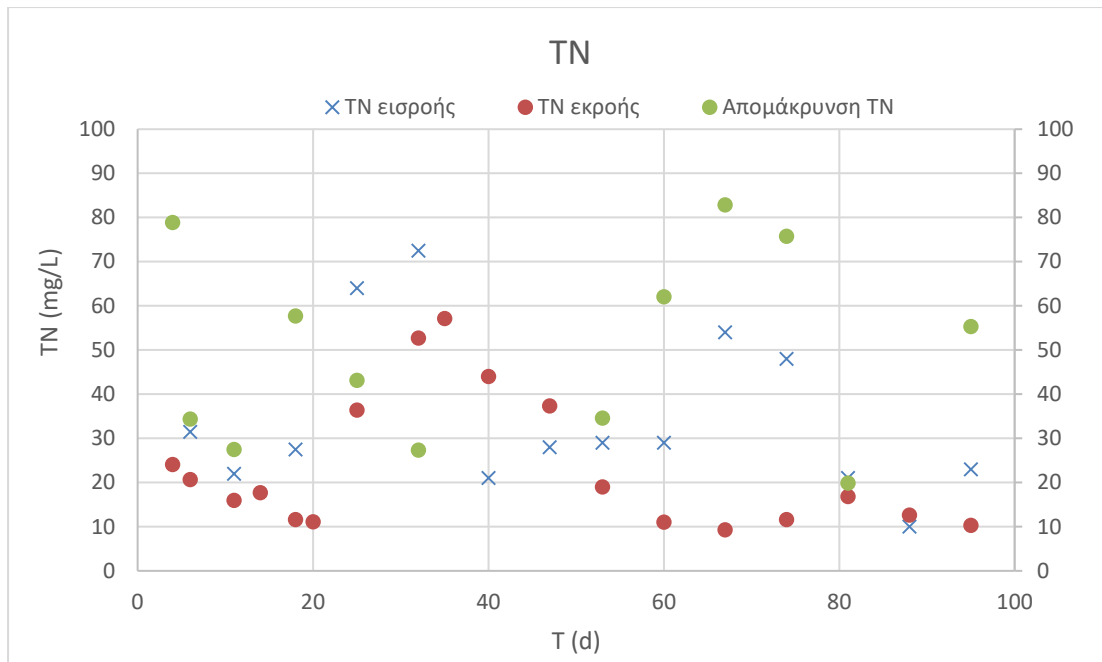
Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές TOC για τα δείγματα εισόδου και τα δείγματα εξόδου καθώς και η επι τοις εκατό απομάκρυνση του κατά την διάρκεια της μονάδας για 116 ημέρες.

Οι τιμές του TOC όσον αφορά το εισερχόμενο απόβλητο παρουσιάζουν διακύμανση αφού κινούνται μεταξύ 54,3 – 643 mgC/l. Όσον αφορά τα δείγματα εξόδου βλέπουμε πως επιτυγχάνεται απομάκρυνση της τάξης του 78,2%. Σε κάποιες μετρήσεις η απομάκρυνση έφτασε το 92,7% (11^η και 20^η μέρα λειτουργίας) ενώ αντίθετα σε άλλες έφτασε μόλις το 26,2% (81^η μέρα λειτουργίας).

4.2.4.3.4. TN

TN			
	TNin	TNout	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	39,6±27	23,3±15,36	49,9±21,8





Διάγραμμα 32. Συγκέντρωση ολικού αζώτου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

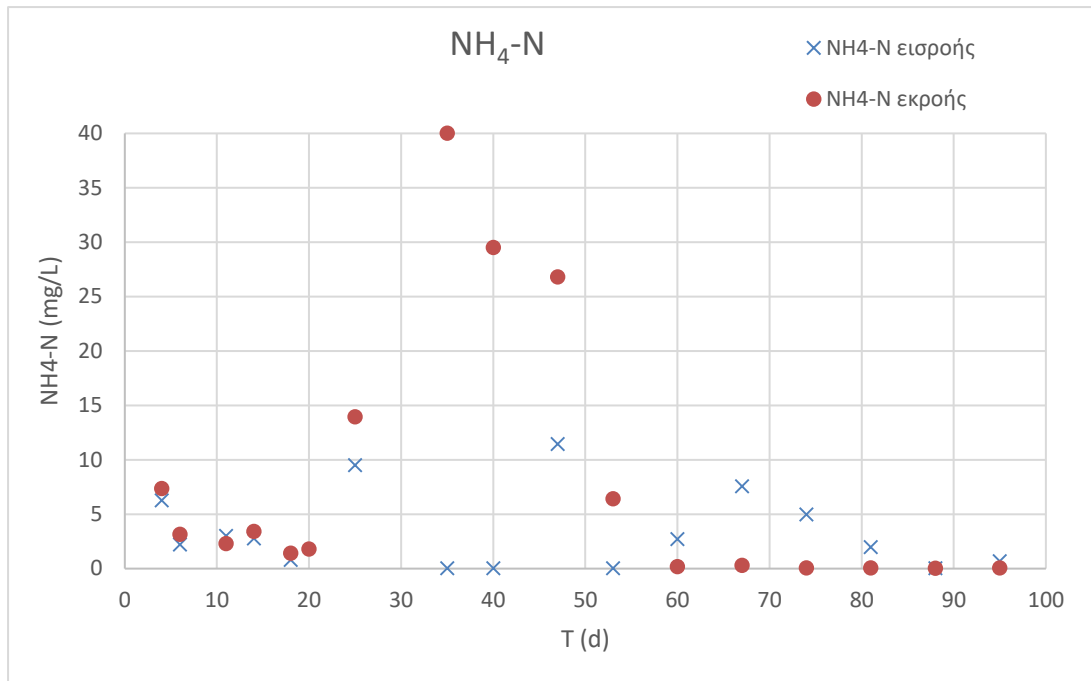
Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές του TN για τα δείγματα εισόδου και για τα δείγματα εξόδου κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας για 116 ημέρες. Επίσης, παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση του TN.

Βάσει των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της απόδοσης του πιλοτικού συστήματος, η συγκέντρωση του ολικού αζώτου στο ρεύμα εισροής κυμαίνεται σε εύρος τιμών 10 – 110 mg/L με μέση τιμή τα 39,6 mg/L, ενώ η συγκέντρωση στην επεξεργασμένη εκροής κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 9 – 44 mg/L με μέση τιμή τα 23,3 mg/L. Η απομάκρυνση ολικού αζώτου που λαμβάνει χώρα κυμαίνεται σε ποσοστό 50% (μέση τιμή). Παρατηρήθηκε ακόμη ότι η συγκέντρωση του ολικού αζώτου της βιομάζας μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, αλλά αυτό σχετίζεται άμεσα με την μείωση της συγκέντρωσης του ανάμεικτου υγρού με την πάροδο του χρόνου.

4.2.4.4. Νιτρικά – Νιτρώδη – Αμμωνιακά

4.2.4.4.1. NH₄

NH ₄ -N		
	NH ₄ -N _{in}	NH ₄ -N _{out}
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	3,4 ± 3,6	8,0 ± 12,3

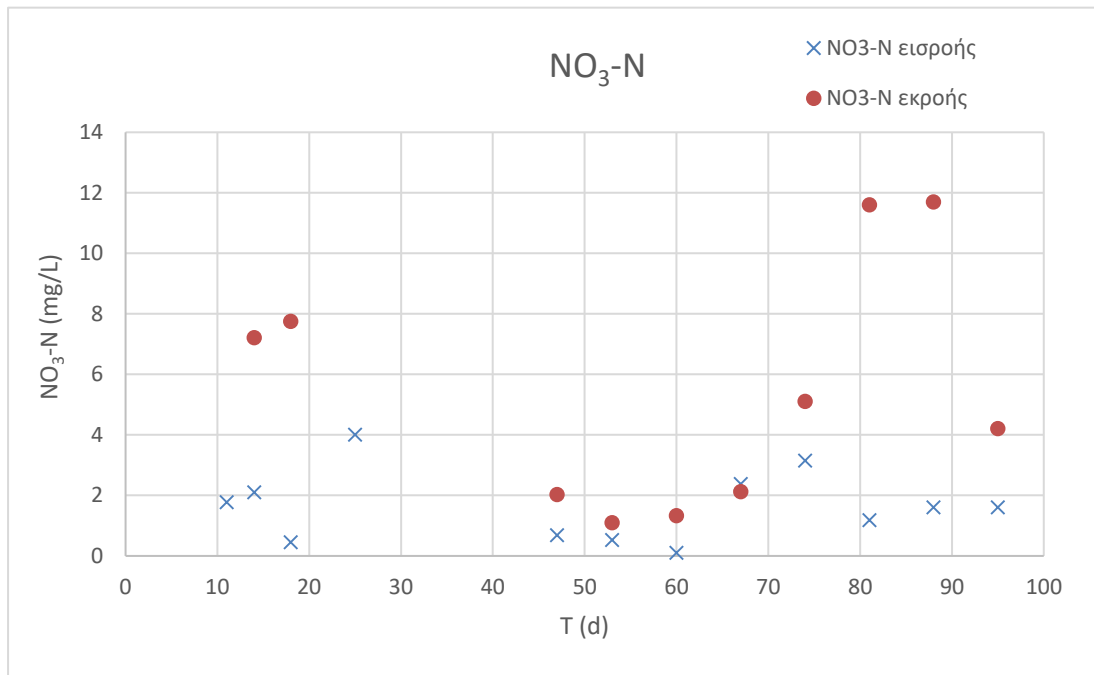


Διάγραμμα 33. Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στο διάγραμμα δίνεται η συγκέντρωση του NH₄⁺-N κατά τις ημέρες λειτουργίας του συστήματος για την εισροή και την εκροή. Παρατηρούμε αύξηση στα ποσοστά εξόδου του NH₄⁺-N κάτι που οφείλεται στην μη αποτελεσματική λειτουργία των νιτροποιητών.

4.2.4.4.2. NO₃

NO ₃ -N		
	NO ₃ -N _{in}	NO ₃ -N _{out}
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	1,63 ± 1,16	5,41 ± 4,02



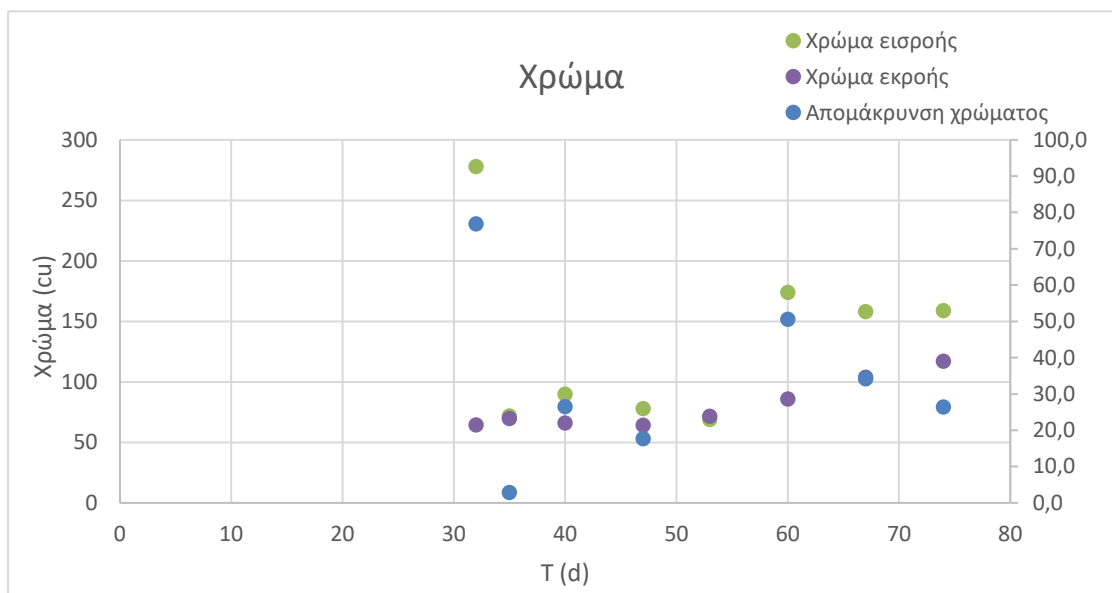
Διάγραμμα 34. Συγκέντρωση νιτρικών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Αναφορικά με τη συγκέντρωση του αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις της εκροής γενικά κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτές τις εισροής. Δηλαδή, οι ποσότητες NO₃-N και NH₄-N που εισάγονται στο σύστημα μέσω του ρεύματος εισροής είναι λιγότερες από αυτές που παράγονται μέσω των βιολογικών διεργασιών εντός του συστήματος. Σε κάθε περίπτωση, οι συγκεντρώσεις αυτές δεν ξεπερνούν τα 8 mg/L.

Οι τιμές συγκέντρωσης των NH₄⁺-N και NO₃-N στην εκροή υποδεικνύουν ότι οι διεργασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίησης δεν πραγματοποιήθηκαν στο βέλτιστο δυνατό βαθμό. Κύριες αιτίες γι' αυτό το φαινόμενο θεωρήθηκαν: Πρώτον, η έντονη διακύμανση της συγκέντρωσης του οξυγόνου που παρατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της κανονικής περιόδου λειτουργίας του συστήματος και δεύτερον, η ενδεχόμενη παρουσία τοξικών παραγόντων που ενδεχομένως αποτέλεσαν αναχαιτιστικούς παράγοντες των διεργασιών απομάκρυνσης αζώτου.

4.2.4.5. Χρώμα

Χρώμα			
	ΧΡΩΜΑ in	ΧΡΩΜΑ out	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	134,7 ± 72,4	80,4 ± 20,1	33,6 ± 24,0



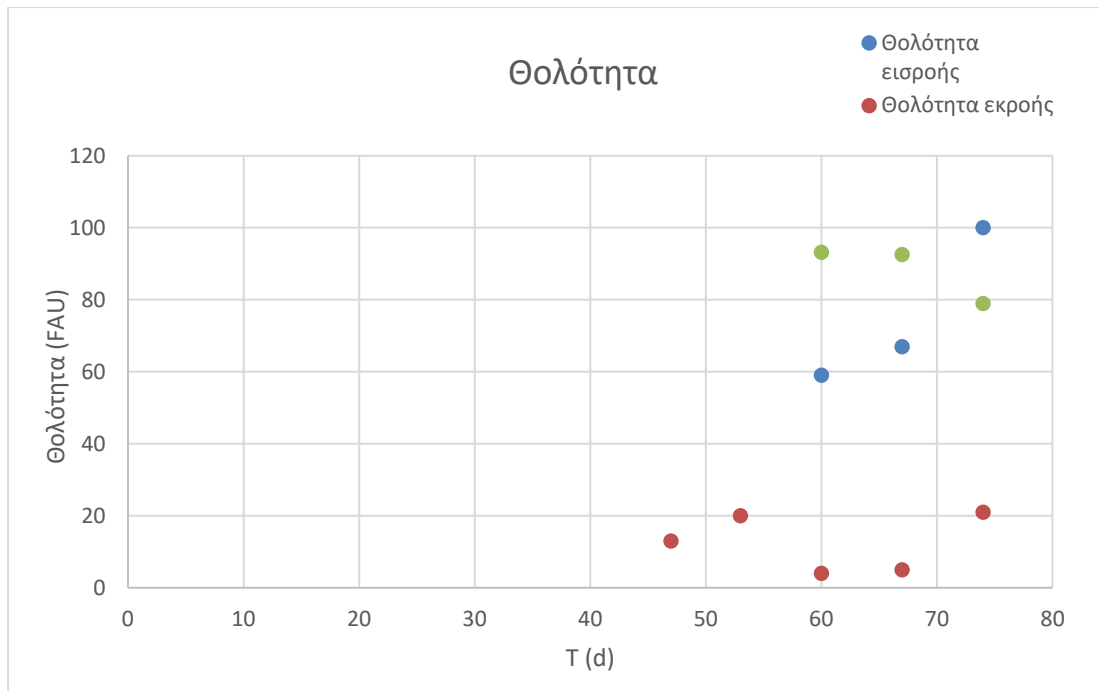
Διάγραμμα 35. Τιμές χρώματος συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Η αλλαγή του χρώματος οφείλεται στην κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς που διασπούν τις οργανικές ενώσεις των αποβλήτων (Κούγκολος, 2007).

4.2.4.6. Θολότητα

Θολότητα			
	ΘΟΛΟΤΗΤΑ in	ΘΟΛΟΤΗΤΑ out	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	75,3 ± 21,7	12,6 ± 8	88,2 ± 8

Στο διάγραμμα βλέπουμε τις τιμές της θολότητας για τα δείγματα εισόδου και εισόδου. Η μέση απόδοση του συστήματος όσον αφορά αυτή την παράμετρο είναι 88,25%. Η μέτρηση της θολότητας είναι ακόμη ένα ενδεικτικό τεστ της ποιότητας αποβλήτων ως προς τα αιωρούμενα συστατικά και σε κολλοειδείς ενώσεις. Τα αποτελέσματα, λοιπόν, συνηγορούν με την μείωση των αιωρούμενων στερεών που έγινε επιτυχώς.



Διάγραμμα 36. Τιμές θολότητας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

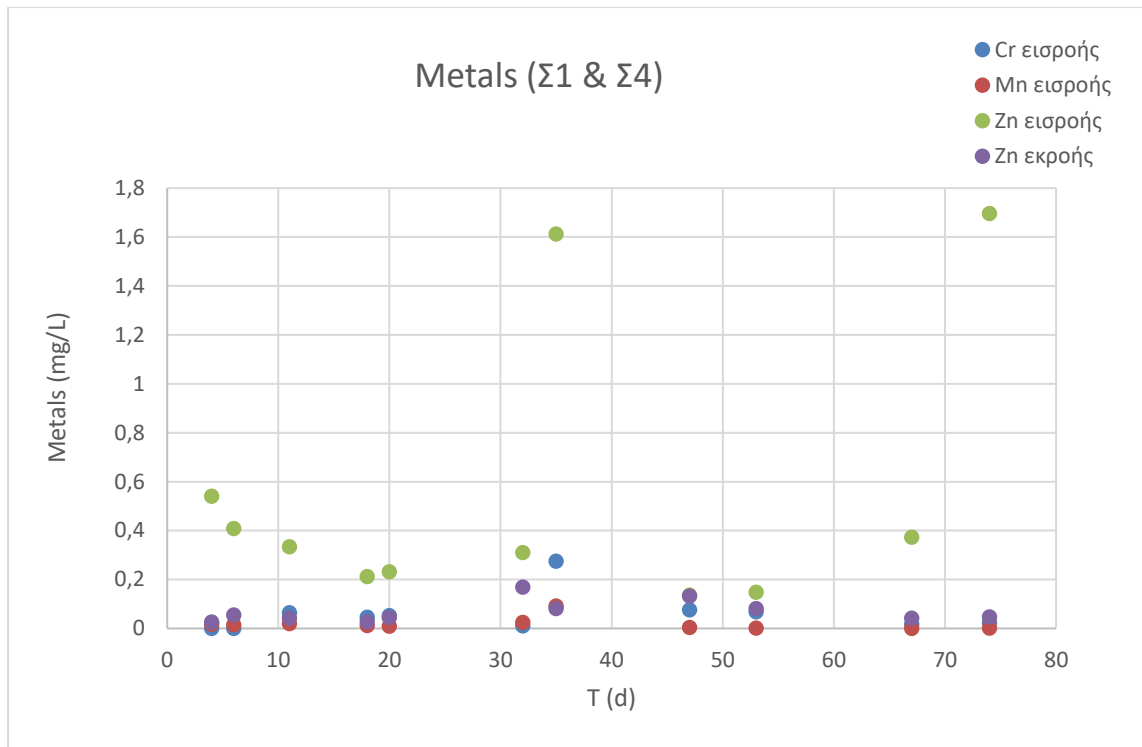
Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών θολότητας των δειγμάτων εκροής και των δειγμάτων εισροής.

4.2.4.7. Μέταλλα

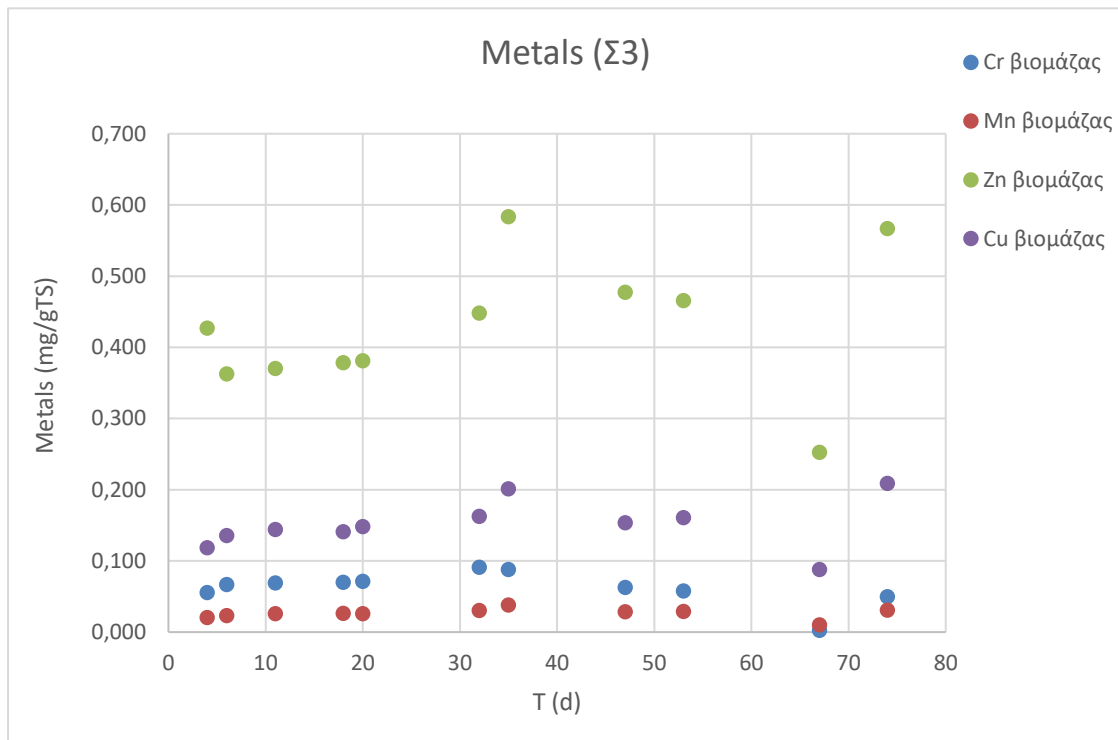
Metals (Σ1) (mg/L)				
	Cr	Mn	Zn	Cu
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	0,058±0,07	0,018±0,02	0,546±0,5	0,058±0,07

Metals (Σ3)(mg/gTS)				
	Cr	Cu	Mn	Zn
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	0,062±0,02	0,151±0,03	0,026±0,007	0,429±0,09

Metals (Σ4)	
	Zn
Μέση τιμή ±τυπική απόκλιση	0,068±0,045



Διάγραμμα 37. Συγκεντρώσεις μετάλλων συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας για τα σημεία εισόδου και εξόδου



Διάγραμμα 38. Συγκεντρώσεις μετάλλων στην αερόβια δεξαμενή συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

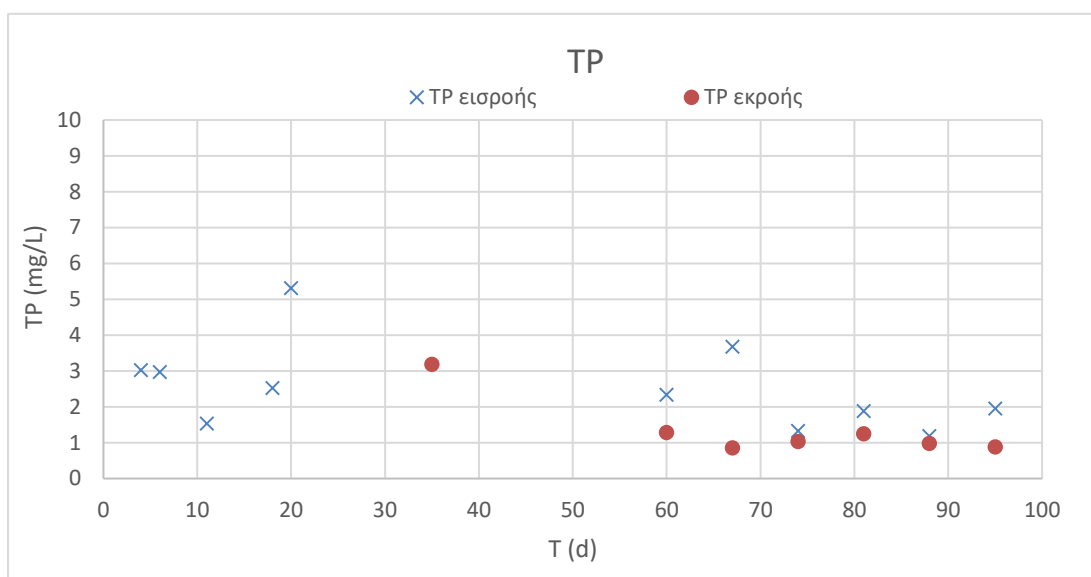
Στον πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αφορούν το ανεπεξέργαστο απόβλητο, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο αερόβιο τμήμα της μονάδας καθώς και οι συγκεντρώσεις για το δείγμα εξόδου. Όπως φαίνεται και από τα

αποτελέσματα των μετρήσεων παρατηρήθηκε υψηλή απομείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων αφού τα περισσότερα μέταλλα συγκρατήθηκαν στην βιομάζα.

4.2.4.8. Ολικός φώσφορος και φωσφορικά

4.2.4.8.1. TP

TP			
	TPin	TPout	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	3,4±3,4	1,4±0,8	46,6±24,1



Διάγραμμα 39. Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

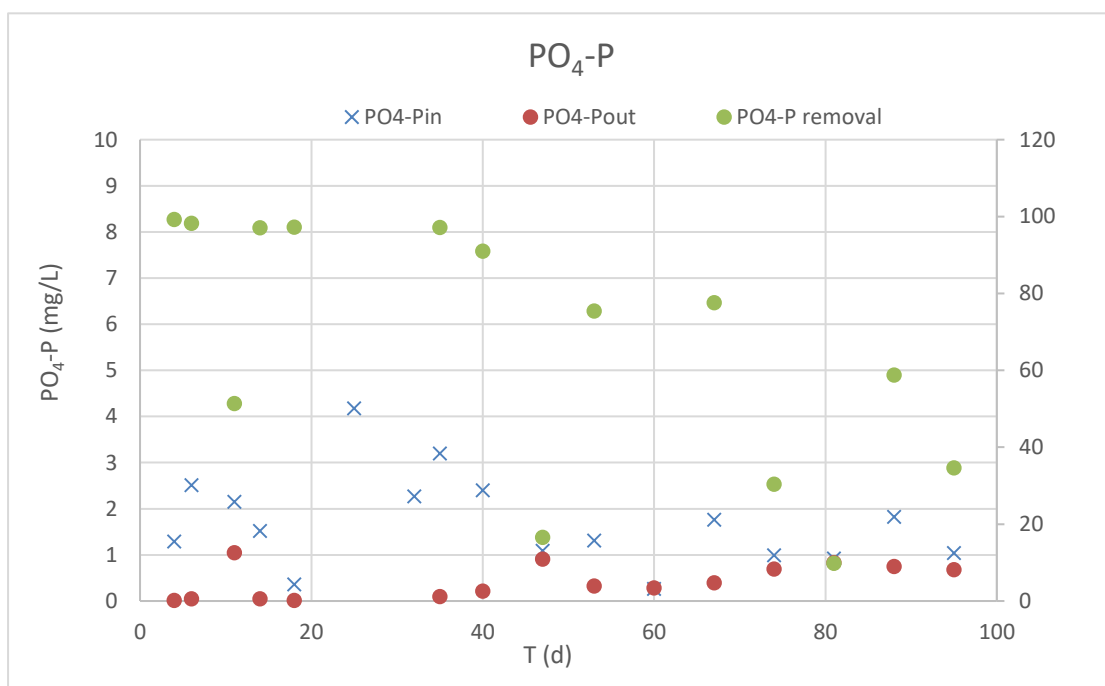
Στα συμβατικά συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, η απομάκρυνση του φωσφόρου πραγματοποιείται κυρίως μέσα από την κατακράτησή του στη βιομάζα και κυμαίνεται σε ποσοστό 15 – 30%, το οποίο αφορά στις ποσότητες φωσφόρου που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για τη σύνθεση της βιομάζας. Στα συστήματα MBR όπου πραγματοποιείται σχεδόν πλήρης κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων, η εκροή όντας απαλλαγμένη από στερεά, συνήθως δεν εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου, όπως και παρατηρήθηκε στο συγκεκριμένο σύστημα. Μόνο το διαλυτό κλάσμα του φωσφόρου διαφεύγει στην εκροή των συστημάτων MBR και η απομάκρυνση κυμαίνεται συνήθως σε εύρος 10 – 45%, όταν δεν λαμβάνει χώρα πρόσθετη βιολογική ή/και χημική απομάκρυνση φωσφόρου.

Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του φωσφόρου και των φωσφορικών στα δείγματα εισόδου και εξόδου. Παρατηρούμε πως οι τιμές του TP του εισερχόμενου απόβλητος κυμαίνονται στα 3,4 mg/L, ενώ όσον αφορά στις τιμές του TP για το εξερχόμενο

απόβλητο η τιμή που έχουμε είναι 1,4. Όπως φαίνεται, σημειώθηκε απομάκρυνση φωσφόρου η οποία κυμάνθηκε κατά μέσο όρο στο 46,6%.

4.2.4.8.2. PO₄

PO ₄ -P			
	PO ₄ -Pin	PO ₄ -Pout	Removal (%)
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	1,70±1	0,42±0,36	66,7±32,8

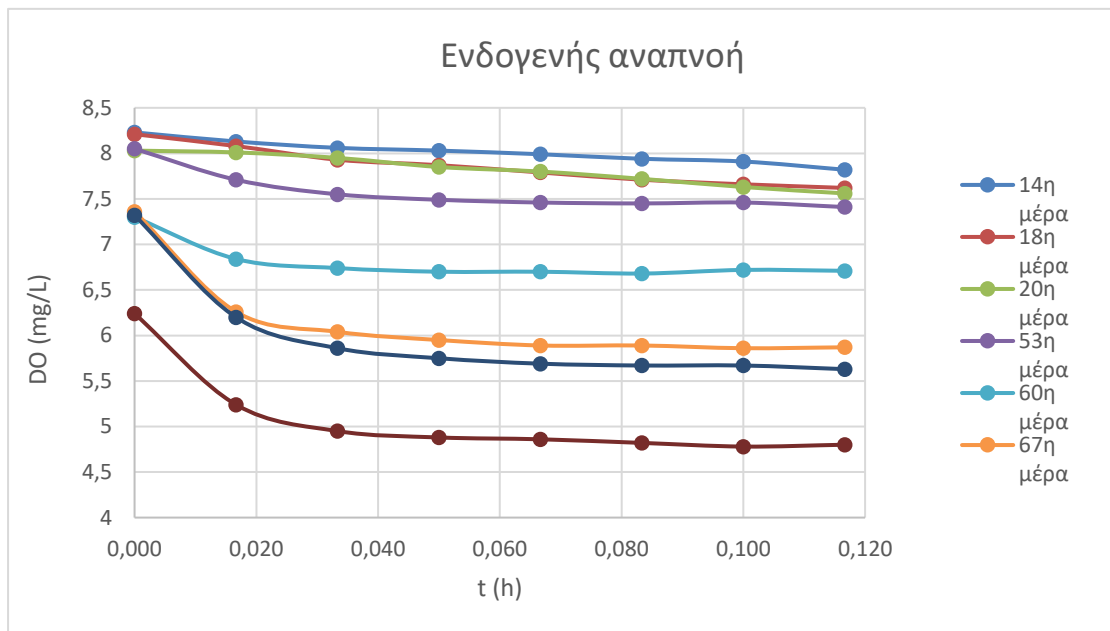


Διάγραμμα 40. Συγκεντρώσεις φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

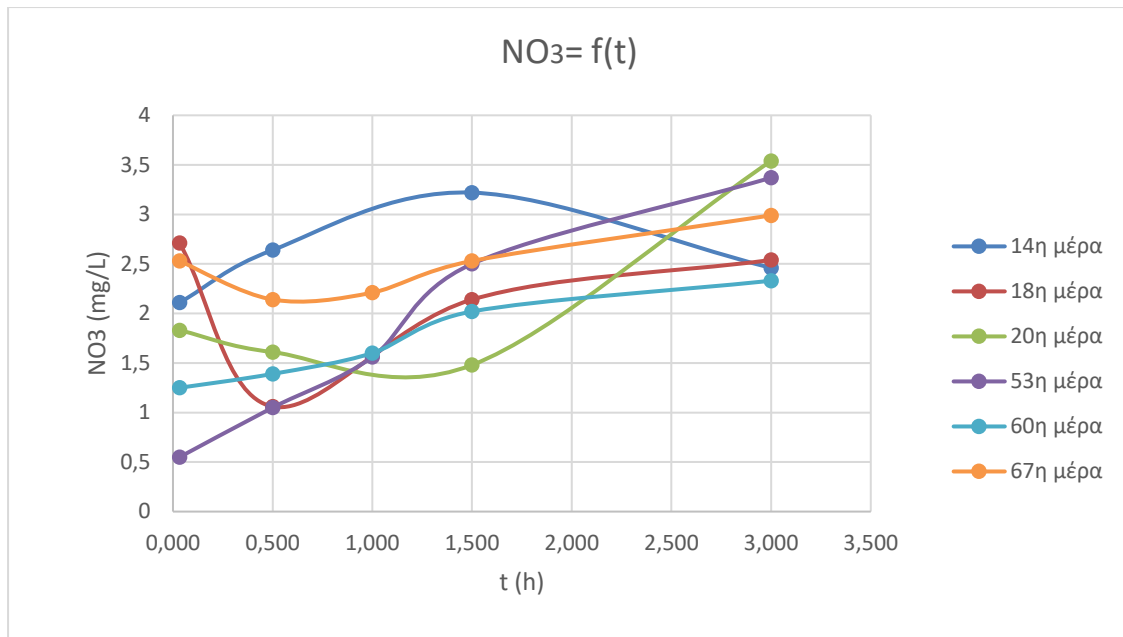
Στο διάγραμμα φαίνονται οι συγκεντρώσεις του PO₄³⁻-P στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος. Παρατηρούμε πως οι τιμές του PO₄³⁻-P του εισερχόμενου αποβλήτου κυμαίνονται στα 1,7 mg/L, ενώ όσον αφορά στις τιμές του PO₄³⁻-P για το εξερχόμενο απόβλητο η τιμή που έχουμε είναι 0,42 Η απομάκρυνση του PO₄³⁻-P ήταν κατά μέσο όρο στο 66,7%.

4.2.4.9. OUR - AUR

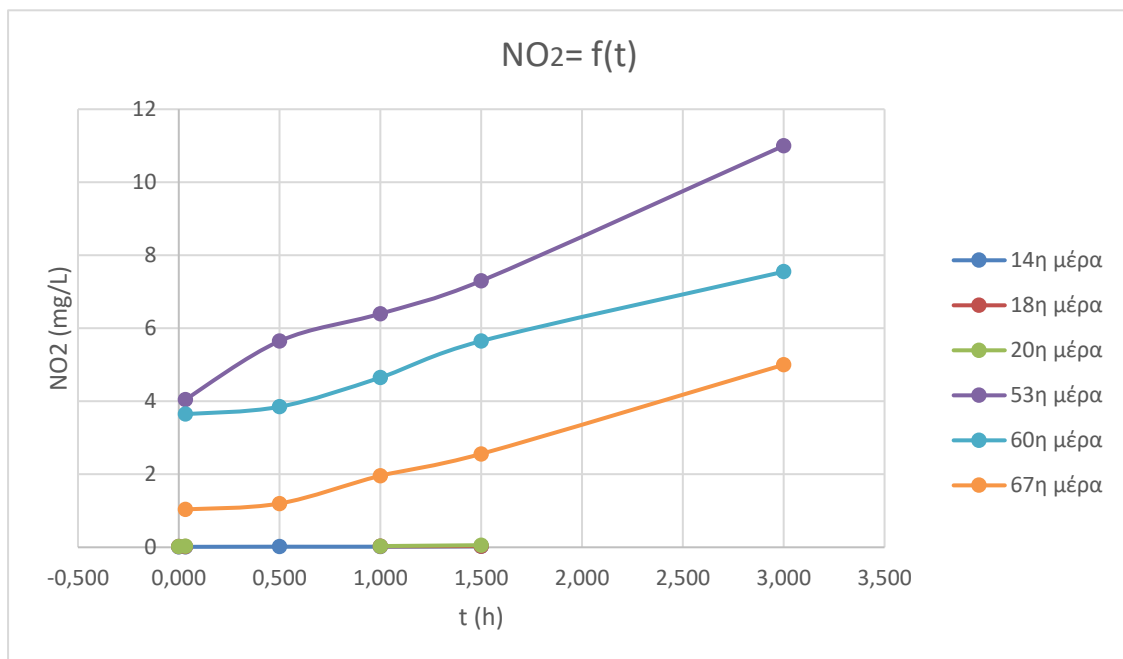
OUR		AUR	
Ημέρα Λειτουργίας	OUR ενδ (mgO ₂ /gVSS-h)	OUR (mgO ₂ /gVSS-h)	
		AUR (mgN/gVSS-h)	
14	1,59	7,96	0,279
18	2,15	12,38	0,315
20	1,85	11,45	0,297
53	2,08	0,43	1,552
60	1,52	3,53	0,764
67	5,33	10	0,687
74	4,53	11	0,758
81	5,18	3,49	0,613
Μέση τιμή	3,02	7,53	0,66



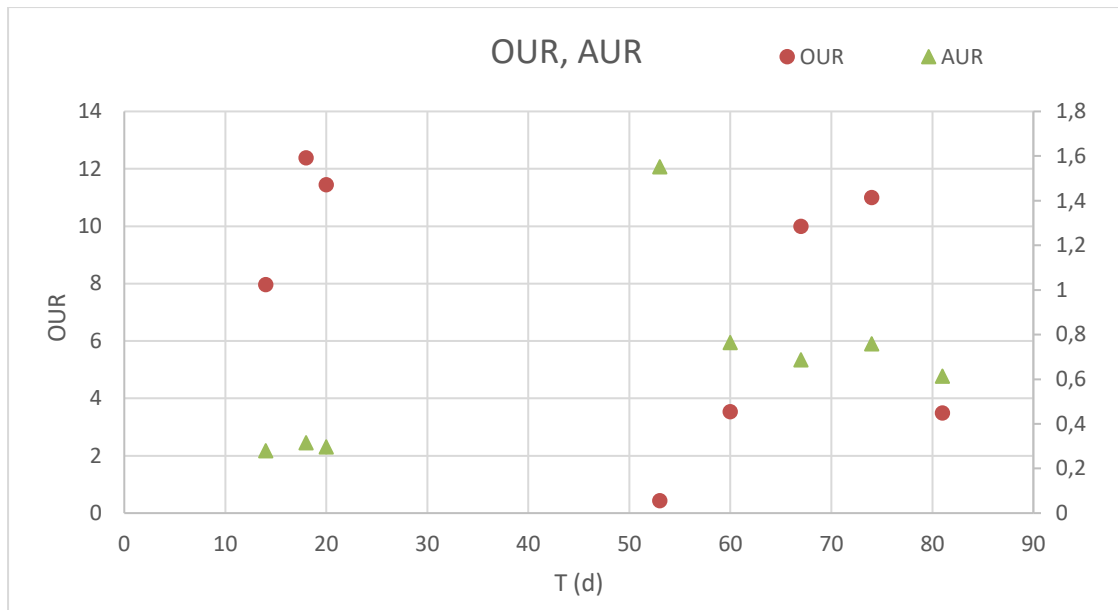
Διάγραμμα 41. Πορεία ενδογενούς αναπνοής συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 42. Μεταβολή συγκέντρωσης του NO₃-N



Διάγραμμα 43. Μεταβολή συγκέντρωσης του NO₂-N



Διάγραμμα 44. Τιμές ταχύτητας νιτροποίησης και αποξυγόνωσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προκύπτει ότι η ενδογενής ταχύτητα αποξυγόνωσης $OUR_{\text{ενδογενής}}$ είναι χαμηλή και σχεδόν σταθερή με μέση τιμή $3,02 \text{ mg O}_2/\text{g VSS-h}$. Η τιμή αυτή είναι αναμενόμενη, αφού οι Pollice and Laera (2005) υπολόγισαν ότι η μέση τιμή $OUR_{\text{ενδογενής}}$ σε σύστημα MBR είναι ίση με $2 \text{ mg O}_2/\text{g VSSh}$.

Όσον αφορά το $OUR_{\text{οξειδ}}$ παρατηρείται η τιμή της ταχύτητας αποξυγόνωσης δεν διατηρείται σταθερή κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας, αντιθέτως σημειώνονται δικομάνσεις. Η τιμή της κατά μέσο όρο είναι $7,53 \text{ mgO}_2/\text{gVSS-h}$. Σε κάποιες περιπτώσεις βλέπουμε την ταχύτητα να μειώνεται, και σε κάποιες άλλες να αυξάνεται. Ωστόσο, συγκριτικά με την διακύμανση των MLVSS στον βιοαντιδραστήρα δεν ακολουθείται παρόμοια πορεία ενώ υπό κανονικές συνθήκες θα έπρεπε να παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση τους. Αυτό μπορεί ενδεχομένως να εξηγηθεί από το γεγονός της μείωσης της δραστηριότητας της βιομάζας η οποία οφείλεται πιθανότατα στην παρουσία τοξικών παραγόντων που εμπόδισαν τη φυσιολογική ανάπτυξη και λειτουργία της.

Το $OUR_{\text{οξειδ}}$ παρατηρείται πως είναι μεγαλύτερο του $OUR_{\text{ενδογ}}$ διότι στον βιοαντιδραστήρα υπάρχουν ποσότητες βιοδιασπάσιμων ουσιών οι οποίες καταναλώνονται με σχετικά υψηλές ταχύτητες, αποτέλεσμα το οποίο συνηγορεί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουμε από την βιβλιογραφία που έδωσαν τιμές $OUR_{\text{ενδ}}$ για MBR σύστημα ίση με $5,7 \text{ mg O}_2/\text{g VSS-h}$, ενώ η τιμή του $OUR_{\text{λυμάτων}}$ ήταν ίση με $38,7 \text{ mg O}_2/\text{g VSS-h}$. Βέβαια, όπως είναι αναμενόμενο, οι ταχύτητες OUR που παρατηρήθηκαν στα συγκεκριμένα βιομηχανικά απόβλητα κυμαίνονται σε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα από αυτά των αστικών αποβλήτων τα οποία περιλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες εύκολα βιοδιασπάσιμων ουσιών, γεγονός που ευνοεί την επικράτηση υψηλών ταχυτήτων OUR.

Όσον αφορά την ταχύτητα νιτροποίησης (AUR) δεν παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις με μέση τιμή $0,66 \text{ mgN/gVSS-h}$. Κάποιες διακυμάνσεις που παρουσιάζονται οφείλονται

ενδεχομένως στην σύσταση του αποβλήτου και την ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων, στις τιμές των TSS και των VSS.

4.2.5. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα λειτουργίας πιλοτικού συστήματος

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΕΙΣΡΟΗ	ΕΚΡΟΗ	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
pH	-	8.05 ± 0.9	8.27 ± 0.06	-
Αγωγιμότητα	mS/cm	3.03 ± 0.5	3.43 ± 0.38	-
TSS	mg/L	196.1 ± 108.8	3.33 ± 0.47	96,8 ± 2,9
VSS	mg/L	146.3 ± 101.8	-	36,8±16,8
BOD	mg/L	655 ± 247	14.1 ± 5.6	97,0 ± 1,9
COD	mg/L	2966 ± 438	209 ± 47	87,6 ± 8,4
δCOD	mg/L	1218 ± 351	-	-
TOC	mg/L	316.5 ± 101.3	28.7 ± 5.8	78,2±18,8
TC	mg/L	449.2 ± 81.6	246.3 ± 9.0	36,8±16,8
IC	mg/L	132.7 ± 22.7	217.6 ± 7.0	214 ± 18
TP		3,4±3,4	1.96 ± 1.38	46,6±24,1
TN	mg/L	32.1 ± 18.5	16.8 ± 5.1	49,9±21,8
NH₄-N	mgN/L	2.24 ± 1.00	3.23 ± 2.16	
NO₃-N	mgN/L	2.08 ± 1.47	7.48 ± 0.38	5,41 ± 4,02

PO₄-P	mgN/L	1.70 ± 1	0.42 ± 0.36	66,7±32,8
Μέταλλα				
Cr	mg/L			
Cu	mg/L	54 ± 25	-	
Mn	mg/L	15 ± 11	-	
Ni	mg/L			
Cd	mg/L			
Pb	mg/L	<5	-	
Zn	mg/L	292 ± 110	0.039 ± 0.012	

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναφορικά με το πυλοτικό σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στη βιομηχανία τροφίμων και με την χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών στην βιομηχανία τροφίμων επιτύχαμε βελτίωση μερικών παραμέτρων που καθορίζουν και προσδιορίζουν το οργανικό φορτίο που φέρει το υπό εξέταση και επεξεργασία απόβλητο. Πιο συγκεκριμένα, σε πολλές περιπτώσεις το επεξεργασμένο απόβλητο πληρούσε τις προδιαγραφές της νομοθεσίας, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είχαμε ολοκληρωτική σχεδόν απομάκρυνση συγκριτικά με τις τιμές του εισερχόμενου αποβλήτου. Αντίθετα, κάποιες παράμετροι δεν έφεραν ικανοποιητικά αποτέλεσμα ως προς το ποσοστό απομάκρυνσής τους γεγονός το οποίο οφείλεται στα λειτουργικά προβλήματα που προέκυψαν κατά την διάρκεια των 40 ημερών λειτουργίας της μονάδας, σε λανθασμένες μετρήσεις που προέκυψαν κατά τις εργαστηριακές αναλύσεις και λόγω της ιδιαίτερης σύστασης των αποβλήτων.

Συγκεκριμένα, το σύστημα MBR επιτυγχάνει υψηλή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, με μέση απομάκρυνση COD μεγαλύτερη από 88%. Ωστόσο, το COD του επεξεργασμένου αποβλήτου ήταν $2030 \pm 276 \text{mg/L}$ γεγονός το οποίο οφείλεται στην ιδιαίτερη σύσταση του εισερχόμενου αποβλήτου και καταδεικνύει την ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου.

Όσον αφορά το BOD, η απομάκρυνση του είναι κατά μέσο όρο 52,95%, ενώ η τιμή του επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου είναι $2095 \pm 1042 \text{mg/L}$. Παρατηρείται ένα ποσοστό απομείωσης του BOD αλλά αυτό δεν είναι υψηλό λόγω των προβλημάτων που παρουσίασε η μονάδα και στα οποία έγινε λόγος και νωρίτερα.

Σημειώθηκε σχεδόν πλήρης κατακράτηση των TSS (98,25%) με τιμή εισόδου $5358.3 \pm 7129 \text{mg/L}$ και τιμή εξόδου $26,45 \pm 14,5 \text{mg/L}$. Επίσης, η κατακράτηση των VSS ήταν της τάξης του 100% περίπου με τιμή εισόδου $12135 \pm 7045 \text{mg/L}$ και τιμή εξόδου μη ανιχνεύσιμη. Παρατηρήθηκε ακόμη ότι με την πάροδο του χρόνου έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση των στερεών. Όσον αφορά τα λίπη και τα έλαια σημειώθηκε και πάλι υψηλή κατακράτηση της τάξης του 96,6%. Είχαμε, επίσης, 43,3% απομάκρυνση του ολικού άνθρακα.

Η διαμεμβρανική πίεση κινήθηκε σε υψηλά επίπεδα και κατά μέσο όρο στα 280mbar λόγω της φύσης του αποβλήτου, γι' αυτό έγινε προσθήκη λιποδιασπαστικών ουσιών. Η τιμή του pH του επεξεργασμένου αποβλήτου είναι 6.9 και κρίνεται αποτελεσματική η λειτουργία του MBR αφού βρίσκεται εντός του επιτρεπτού εύρους για την διάθεση του αποβλήτου στο περιβάλλον (6,5 έως 8,5). Η θερμοκρασία κυμάνθηκε σε ικανοποιητικά επίπεδα (26°C) για την σωστή λειτουργία της μονάδας και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Η μέση τιμή του υδραυλικού χρόνου παραμονής των αποβλήτων στο συγκεκριμένο πυλοτικό σύστημα ισούται με $\Theta = 1,7 \text{ d}$. Η τιμή αυτή είναι λογική εάν λάβουμε υπόψιν μας και το υψηλό εισερχόμενο οργανικό φορτίο.

Ωστόσο, τα αποτελέσματα που αφορούσαν το άζωτο και το φώσφορο δεν ήταν τα αναμενόμενα. Δεν σημειώθηκε μείωση του αζώτου, ενώ όσον αφορά το φώσφορο η απομάκρυνση που σημειώθηκε ήταν πολύ μικρή της τάξεως του 17,5%. Η σύσταση

της βιομάζας δεν ήταν η κατάλληλη για την απονιτροποίηση, λόγω του γεγονότος ότι δεν διατηρήθηκαν ανοξικές συνθήκες στο σύστημα. Αυτό αποδίδεται, ακόμη, στην μη σωστή ρύθμιση των θρεπτικών τα οποία προστέθηκαν στην ΔΑ με αποτέλεσμα το εξερχόμενο επεξεργασμένο απόβλητο να χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές TN και TP, ενώ θα έπρεπε να είχαμε επιτύχει υψηλή απομάκρυνση σε όλες τις παραμέτρους. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της αλκαλικότητας και της αγωγιμότητας δεν είναι ικανοποιητικά αφού σημειώθηκε αύξηση των ποσοστών τους στο επεξεργασμένο απόβλητο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην προσθήκη καυστικής σόδας η οποία δημιούργησε νέα προβλήματα όπως έντονο αφρισμό στο σύστημα ο οποίος με την σειρά του ανάγκασε σε παύση της λειτουργίας της μονάδας.

Αναφορικά με το πιλοτικό σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στη βιομηχανία βαφής και φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με την χρήση της τεχνολογίας των MBR επιτύχαμε βελτίωση παραμέτρων που καθορίζουν και προσδιορίζουν το οργανικό φορτίο που φέρει το υπό εξέταση και επεξεργασία απόβλητο.

Συγκεκριμένα, το σύστημα MBR επιτυγχάνει υψηλή απομάκρυνση του οργανικού ορτίου, με μέση απομάκρυνση COD μεγαλύτερη από 87,6%, Ωστόσο, το COD του επεξεργασμένου αποβλήτου ήταν 200 ± 48 mg/L γεγονός το οποίο καταδεικνύει την ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου.

Όσον αφορά το BOD, η μέση τιμή του δείγματος εισόδου ήταν 441 ± 252 , ενώ το BOD του επεξεργασμένου αποβλήτου ήταν $12,3 \pm 6,6$, με μέση απομάκρυνση 97%. Ακόμη, ο λόγος COD/BOD5 ήταν 4,5 γεγονός το οποίο καταδεικνύει ότι δεν πραγματοποιήθηκε οξειδωση ενός σημαντικού ποσοστού του COD κατά την διάρκεια των 5 ημερών. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές του BOD συμπεραίνουμε ότι υπάρχει μεγάλο ποσοστό βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου στο υγρό απόβλητο.

Όσον αφορά τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια σημειώθηκε σχεδόν πλήρης κατακράτηση των TSS (96,8%) με αποτέλεσμα η τελική εκροή να έχει πολύ υψηλή ποιότητα, αφού τα TSS του δείγματος εξόδου ήταν μη ανιχνεύσιμα ($TSS < 3,4$ mg/L).

Το σύστημα λειτούργησε με χαμηλή συγκέντρωση DO προκειμένου να μειωθούν οι ενεργειακές ανάγκες και να επιτευχθεί η ταυτόχρονη νιτροποίηση και απονιτροποίηση στον βιοαντιδραστήρα με την απομάκρυνση του αζώτου να κυμαίνεται στο 36,8%. Η μέγιστη ταχύτητα αποξυγόνωσης των αποβλήτων καθώς και η ταχύτητα νιτροποίησης κρίνονται ως ικανοποιητικές για τη λειτουργία του συστήματος. Ωστόσο, ο ρυθμός της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης ήταν πολύ χαμηλότερες από αντίστοιχους ρυθμούς που συναντώνται σε υγρά αστικά απόβλητα. Αυτό οφείλεται στην παρουσία των δύσκολα βιοδιασπάσιμων ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας παραγωγής κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων. Το σύστημα πέτυχε ακόμη 49,9% απομείωση του ολικού αζώτου, ενώ σημειώθηκε αύξηση των νιτρικών και του αμμωνιακού αζώτου λόγω της μη εξασφάλισης ανοξικών συνθηκών στην μονάδα. Όσον αφορά τον φώσφορο σημειώθηκε 46,6% απομάκρυνση του ολικού φωσφόρου και 66,7% των φωσφορικών. Η συγκέντρωση του φωσφόρου στα δείγματα εισόδου ήταν πολύ χαμηλά ($3,4 \pm 3,4$ mgP/L) και ακόμα χαμηλότερα στο επεξεργασμένο

απόβλητο ($1,4 \pm 0,8$ mgP/L) αφού μεγάλο ποσοστό του καταναλώθηκε από τα βακτήρια και τους μικροοργανισμούς.

Τέλος παρατηρήθηκε σημαντική απομείωση βαρέων μετάλλων στο επεξεργασμένο απόβλητο αφού τα περισσότερα μέταλλα συγκρατήθηκαν από την βιομάζα.

Η τιμή του pH του επεξεργασμένου απόβλητου παρόλο που είναι υψηλή (μεταξύ 7.07 και 8.2) κρίνεται ως ικανοποιητική αφού βρίσκεται εντός του επιτρεπτού εύρους για την διάθεση του αποβλήτου στο περιβάλλον, γι' αυτό και δεν προχωρήσαμε σε ρύθμιση του στον βιοαντιδραστήρα. Η θερμοκρασία κυμάνθηκε σε ικανοποιητικά επίπεδα για την σωστή λειτουργία της μονάδας και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (κατά μέσο όρο στους $23,48^{\circ}\text{C}$). Οι τιμές της αλκαλικότητας και της αγωγιμότητας στα δείγματα εξόδου αυξήθηκαν συγκριτικά με τα δείγματα εισόδου.

Η διαμεμβρανική πίεση παρόλο που δεν παρέμεινε σταθερή λόγω της έμφραξης των μεμβρανών δεν παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις γεγονός το οποίο δείχνει ότι η μονάδα των μεμβρανών ήταν αρκετά αποδοτική ειδικά μετά τον χημικό καθαρισμό που πραγματοποιήθηκε. Ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής των αποβλήτων ήταν ίσος με $\Theta = 12,6$ d, τιμή υψηλή σε σύγκριση με χρόνους παραμονής που εφαρμόζονται στα συστήματα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Ωστόσο αυτό συνέβη λόγω της επιφάνειας των μεμβρανών (1 m^2) που δεν επέτρεψε να εφαρμοστούν υψηλές τιμές ροής διήθησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και δεύτερον η ανάγκη για αυξημένη βιοαποδόμηση των ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας. Τέλος για την αποφυγή εμφάνισης φαινομένων έμφραξης επιτυγχάνεται με διατήρηση της ροής διήθησης στα 8-10 L/m² h.

Η ποιότητα εκροής ως προς το χρώμα και την θολότητα ήταν πολύ καλή (88,2% θολότητα και 33,6% χρώμα).

Προκειμένου να ερευνηθεί η συνολική αποδοτικότητα των πιλοτικών μονάδων και η δυνατότητα διάθεσης του επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου στους υδάτινους δέκτες θα πρέπει να ανατρέξουμε στα επιτρεπτά όρια των φυσικοχημικών παραμέτρων όπως αυτά έχουν καταγραφεί από την ΚΥΑ (ΦΕΚ 192B/14.3.1997) η οποία όμως αφορά αστικά απόβλητα. Ωστόσο, η σύγκριση των τιμών μπορεί να αποβεί ενδεικτική του σταδίου στο οποίο βρίσκεται η τεχνολογία των MBR σε περιπτώσεις υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που χαρακτηρίζονται κυρίως από υψηλό οργανικό φορτίο και μεγάλο ποσοστό στερεών σωματιδίων.

Το COD του επεξεργασμένου αποβλήτου της μονάδας τροφίμων ξεπέρασε κατά πολύ το επιτρεπόμενο όριο του 125 mg/L (2030 ± 276 mg/L), ενώ το ίδιο συμβαίνει και με την μονάδα κλωστοϋφαντουργίας (200 ± 48 mg/L). Το BOD του επεξεργασμένου αποβλήτου που προήλθε από την μονάδα τροφίμων ξεπέρασε το όριο των 25 mg/L (2098 mg/L). Αντιθέτως η τιμή εξόδου BOD της μονάδας κλωστοϋφαντουργίας ήταν εντός του επιτρεπτού ορίου ($14,1 \pm 5,6$ mg/L). Τα αιωρούμενα σωματίδια του επεξεργασμένου αποβλήτου στην περίπτωση της μονάδας τροφίμων ήταν εντός του

επιτρεπτού ορίου των 35 mg/L (26,5 mg/L), ενώ το ίδιο συνέβη και με την μονάδα κλωστοϋφαντουργίας (3.33 ± 0.47 mg/L).

Όσον αφορά τα επιτρεπτά όρια του TP και του TN τα οποία σύμφωνα με την ΚΥΑ είναι 2 mg/L και 15 mg/L αντίστοιχα βλέπουμε ότι στην περίπτωση της μονάδας τροφίμων τα αποτελέσματα δεν κρίνονται ικανοποιητικά αφού οι τιμές εξόδου των αποβλήτων τα ξεπέρασαν κατά πολύ (38 mg/L και 94,7 mg/L αντίστοιχα). Αντίθετα στην περίπτωση της μονάδας κλωστοϋφαντουργίας τα αποτελέσματα κρίνονται θετικά. Πιο συγκεκριμένα το TP εξόδου είναι 1.96 ± 1.38 mg/L, ενώ το TN εξόδου είναι 16.8 ± 5.1 . Παρόλο που οι τιμές αζώτου ξεπέρασαν το επιτρεπτό όριο εξακολουθεί να κρίνεται ως ικανοποιητική καθώς οι απαιτήσεις της ΚΥΑ αφορούν αστικά απόβλητα και όχι βιομηχανικά όπως προαναφέρθηκε.

Εν κατακλείδι, λαμβάνοντας υπόψιν το παράδειγμα της επιτυχούς λειτουργίας της δεύτερης πιλοτικής μονάδας στην βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας βλέπουμε πως οι φυσικοχημικές παράμετροι των δειγμάτων εξόδου των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων – με εξαίρεση το COD - ήταν εντός των επιτρεπτών ορίων που έχουν θεσπιστεί και αφορούν τα αστικά λύματα και την επαναχρησιμοποίηση και την διάθεσή τους στο περιβάλλον. Συμπεραίνουμε, λοιπόν πως με την αντιμετώπιση των λειτουργικών προβλημάτων που εμφανίστηκαν στην περίπτωση της πρώτης μονάδας τροφίμων καθώς και τον έλεγχο των θρεπτικών οι προϋποθέσεις να επιτευχθούν τα επιτρεπτά όρια ακόμη και στις περιπτώσεις ιδιαίτερης σύστασης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με πολύ υψηλό οργανικό φορτίο υπάρχουν. Τα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα του COD και στις δύο μονάδες δικαιολογούνται από το πιλοτικό στάδιο στο οποίο βρίσκονται τα συστήματα MBR. Ωστόσο για την βελτίωση της αποδοτικότητας και των δύο μονάδων που αφορούν το COD προτείνεται καλύτερη προεπεξεργασία των εισερχόμενων στην μονάδα υγρών αποβλήτων (για την περίπτωση της βιομηχανίας τροφίμων), και η προσθήκη ενός επιπλέοντος σταδίου επεξεργασίας μετά την επεξεργασία μέσω μεμβρανών (για την περίπτωση της βιομηχανίας βαφής και φινιρίσματος υφασμάτων) όπως η μέθοδος ενεργού άνθρακα. Ταυτόχρονα, προτείνεται περαιτέρω έρευνα και δημιουργία ενός πλαισίου πιλοτικής εφαρμογής σε περισσότερες βιομηχανίες που παράγουν υγρά απόβλητα αντίστοιχης σύστασης καθώς και σε άλλους βιομηχανικούς κλάδους προκειμένου να επιτευχθεί υψηλότερη αποδοτικότητα των συστημάτων MBR.

Βιβλιογραφία

Agilent 140/240/280 Series AA – User Guide, Agilent Technologies, 7th Edition, 2010.

Ahmed et al., 2007. Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 287, 211–218.. In: Z. C. J. L. B. S. K. A. A. K. Ahmed, ed. S.l.:s.n.

APHA, 1998. Standart methods for the examination of water and wastewater. In: Washington, DC: American Public Health Association.

Aya, 1994. Modular membranes for self-contained reuse systems. In: A. H., ed. S.l.:Water Quality International, 4, pp. 21-22.

Bemberis et al., 1971. Membrane sewage treatment systems- potential for complete wastewater treatment, American Society of Agricultural engineering, Winter Mtg.. In: L. F. Bemberis I.. Hubbard P.J., ed. S.l.:s.n., pp. 1-28.

Blonskaja et al., 2006. Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry. In: K. I. & Z. S. Blonskaja V., ed. S.l.:Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 55(1) , pp. 29-39 .

Bouchard et al., 1992. Nitrate contamination of groundwater: sources and potential health effects. *J. Am. Water Works Assoc.* 84:85-90.. In: W. M. S. R. Bouchard D.C., ed. S.l.:s.n.

Bouhabila E.H., A. R. & B. H., 2001. Fouling Characterisation in Membrane Bioreactors, *Separation and Purification Technology* 22-23. In: s.l.:s.n., pp. 123-132.

Cho&Fane., 2002. Fouling transients in nominally subcritical flux operation of a membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science* 209 (2), 391–403.. In: B. & F. A. Cho, ed. S.l.:s.n.

Cicek et al., 1999. Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High Molecular Weight Compounds. In: N. F. J. S. M. U. V. & M. J. Cicek, ed. S.l.:Water Environment Research, Vol. 71, No. 1, p. 64 – 70.

Cicek et al., 1999. Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High Molecular Weight Compounds, *Water Environment Research*, Vol. 71. In: N. F. J. S. M. U. V. & M. J. Cicek, ed. S.l.:s.n., pp. 64-70.

Cote et al., 2004. Comparison of membrane options for water reuse and reclamation, *Desalination* 167. In: M. M. M. D. Cote P., ed. S.l.:s.n., pp. 1-11.

Degremont, 1991. Water treatment handbook. In: Paris: Lavoisier Publising, p. Chapter 2.

Fazal et al., 2015. Industrial Wastewater Treatment by Using MBR (Membrane Bioreactor) Review Study. In: Z. Z. G. C. Fazal, ed. Kiva: s.n.

Field, 1996. Mass transport and the design of membrane systems. Industrial membrane separation technology. Blackie Academic & Professional, Glasgow.67 – 113. In: F. R.W, ed. S.l.:s.n.

Fritzmann et al., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. Desalination. Institut für Verfahrenstechnik, Aachen, Germany. In: L. J. W. T. A. M. T. Fritzmann C., ed. S.l.:s.n.

Gander et al., 2000a. Aerobic mbrs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, Separation and Purification Technology 18 (2). In: J. B. & J. S. (. Gander M., ed. S.l.:s.n., pp. Pp. 119-130..

Gander et al., 2000. Aerobic mbrs for domestic wastewater treatment: A review with cost considerations. In: J. B. J. S. Gander M., ed. S.l.:s.n., pp. 119-130.

Germain, 2005. Biomass Characteristics and Membrane Aeration: Toward a Better Understanding of Membrane Fouling in Submerged Membrane Bioreactors (mbrs). In: S. T. A. P. P. Germain E., ed. S.l.:Biotechnology and Bioengineering, Vol. 90 (3), pp. 316-322.

Gunder, 2001. The Membrane-coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment, Technomic Publishing Co., Lancaster PA. In: s.l.:s.n.

Hasar et al., 2002. Viability of Microbial Mass in a Submerged Membrane Bioreactor. Desalination, pp. Vol. 150, pp. 263 – 268 .

[Http://ec.europa.eu/](http://ec.europa.eu/), 2015. [Online]
Available at: http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/priorities/sustainable-growth/index_el.htm

Huang, e. A., 2001. Effect of Sludge Retention Time on Microbial Behaviour in a Submerged Membrane Bioreactor, Process Biochemistry, Vol. 36,. In: s.l.:s.n., pp. 1001-1006.

Humphrey & Keller., 1997. Separation Process Technology:. S.l.:Humphrey J.M. and Keller II G.E. (1997). .

Humphrey & Keller, 1997. Separation Process Technology: Performance, Selection, Scaleup, mcgraw-Hill, New York. In: J. & K. I. G. Humphrey, ed. S.l.:s.n.

Judd, 2005. Mbrs: A historical perspective and current technologies. Proceedings of the Conference AQUA2005. The Association of Greek Chemists, Athens. In: J. S., ed. S.l.:s.n.

Judd, 2006. The MBR Book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment. In: Oxford, UK.: s.n.

Kang et al., 2003. Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. *Water research*, 37(5), pp.1192–7.. In: I. L. C. & K. K. Kang, ed. S.l.:s.n.

Kobyas & Delipinar S., 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. In: Kobyas M. & Delipinar S., ed. S.l.:*Journal of Hazardous Materials* 154, p. 1133–1140 .

Lapidou & Rittmann, 2002. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water research*, 36(11), pp.2711–20.. In: C. & R. B. Lapidou, ed. S.l.:s.n.

Le-Clech et al., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. In: P. C. V. & F. T. A. G. Le-Clech, ed. S.l.:*Journal of Membrane Science*, 284(1-2), p. Pp.17–53..

Le-Clech et al., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284(1-2), pp.17–53.. In: P. C. V. & F. T. A. G. Le-Clech, ed. S.l.:s.n.

Lee et al., 2001. Comparison of the Filtration Characteristics between Attached and Suspended Growth Microorganisms in Submerged Membrane Bioreactor, *Water Research*, Vol. 10 No. 35. In: J. A. W. & L. C. Lee, ed. S.l.:s.n., p. 2435 –2445.

Lesjean et al., 2004. Outcomes of a 2-Year Investigation on Enhanced Biological Nutrients Removal and Trace Organics Elimination in Membrane Bioreactor (MBR), IWA Conference, Marrakech, Morocco, 19 – 24 September 2004. In: B. G. R. B. H. K. S. T. A. & L. F. Lesjean, ed. S.l.:s.n.

LHTEE, 2015. [Online]
Available at: <http://aix.meng.auth.gr/lhtee/education/swm1.pdf>

Liang et al., 2007. Soluble microbial bioreactor operation: behaviors, characteristics and fouling potential, *Water Res.* 41, 95-101.. In: S. L. C. A. S. L. Liang, ed. S.l.:s.n.

Liu R., H. X. S. Y. & Q. Y., 2004. Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Wastewater. *Process biochemistry*. Vol. 39. In: s.l.:s.n., pp. 157-163.

Luonsia et al., 2002. Separation of CTMP mill-activated sludge with ceramic membranes. In: A. E. A. Luonsia, ed. S.l.:*Desalination*, 146, p. Pp.399–404.

Masse et al., 2006. Comparison of Sludge Characteristics and Performance of a Submerged Membrane Bioreactor and an Activated Sludge Process at High Solids Retention Time, *Water Research*, Vol. 40. In: A. S. M. & C. C. Masse, ed. S.l.:s.n., pp. 2045-2415.

Mckee & Wolf., 1963. *Water Quality Criteria*. The resources Agency of California State, Water Resource Control Board, publication no. 3-A.. In: W. H. Mckee J.E., ed. S.l.:s.n.

Melin et al., 2006. Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment and Reuse, Desalination, Vol. 187. In: J. B. B. D. & T. (. Melin T., ed. S.l.:s.n., pp. 271-282.

Metcalf & Eddy, I., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed, mcgraw - Hill Companie, Inc., New York.

Metrokc.gov, 2015. Metrokc. S.l.:s.n.

Mulder., 1996. Basic principles of membrane technology. Kluwer. S.l.:s.n.

Mulder, 1996. Basic principles of membrane technology. Kluwer academic publishers.. In: M. M., ed. S.l.:s.n.

Murakami et al., 1999. Application of Immersed Type Membrane Separation, Proceedings of IWA Conference on Membrane Technology in Environmental Management. In: T. U. J. T. K. & Y. T. Murakami, ed. Tokyo,: s.n., pp. 256-262.

Mutlu et al., 2002. Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. In: Y. U. G. T. & Y. L. Mutlu S., ed. S.l.:Water Research 36, p. 609–616.

Nagaoka, 1996. In: s.l.:s.n.

National Academy of Science., 1978. Nitrates: an environmental assessment. In: Washington: s.n.

Ng et al., 2006. Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors, Environ. Sci. Technol. 40, 2706–2713.. In: H. Y. T. T. W. A. O. S. L. Ng, ed. S.l.:s.n.

Noble & Stern, 1995. Membrane Separations Technology: Principles and Applications, Membrane Science and Technology Series, 2, Elsevier Science B.V., Amsterdam, the Netherlands. In: R. & S. S. Noble, ed. S.l.:s.n.

Ognier et al., 2002. Characterisation and modelling of fouling in membrane bioreactors, Desalination 146 (1–3), pp. 141–147.. In: S. W. C. & G. A. Ognier, ed. S.l.:s.n.

Parvathi C., M. T. P. C., 2009. Parvathi, C., Maruthavanan, T., Prakash, C. (2009) Environmental impacts of textile industries, The.

Pollice and Laera., 2005. Effects of Complete Sludge Retention on Biomass Buid-up in a Membrane Bioreactor. Water Science and Technology, pp. Vol. 52, No.

Prosodol.gr, 2015. [Online]
Available at: <http://www.prosodol.gr/?Q=el/node/212>

Report, B., 1987. [Online]
Available at: <http://www.un-documents.net/our-common-future.pdf>

Shimizu et al., 1996. Filtration Characteristics of Hollow Fibre Microfiltration Membranes Used in Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment, *Water Research*, Vol. 30, No. 10, pp. 2385-2392. In: Y. O. Y. U. K. O. S. & W. A. Shimizu, ed. S.l.:s.n.

Shuval, 1980. Infant methemoglobinaemia and other health effects in drinking water. *Prog. Water Technol.* 12:173.. In: S. H.I., ed. S.l.:s.n.

Smith et al., 1969. The use of ultrafiltration membranes for activated sludge separation, *Proceedings of 24rd International Waste Conference*, Purdue University, Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA. In: G. D. T. R. Smith C.V., ed. S.l.:s.n.

Sperandio et al., 2004. Characterisation of Sludge Structure and Activity in Submerged Membrane Bioreactor, *IWA Conference*, Marrakech, Morocco, 19 – 24 September 2004. In: M. M. A. E. M. & C. C. Sperandio, ed. S.l.:s.n.

Sponza, 2003. Sponza D.T. (2003). Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions. In: S. D.T., ed. S.l.: *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 32, p. 375–85..

Stephenson et al., 2000. *Membrane Bioreactors for Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK. In: J. S. J. B. B. K. Stephenson T., ed. S.l.:s.n.

Stephenson et al., 2001. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, IWA Publications, London. England. In: J. B. A. B. K. Stephenson T.t Judd S., ed. S.l.:s.n.

Van der Roest et al., 2002. In: *Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK. S.l.:Van der Roest, H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem AG.N..

Van der Roest., 2002. *Membrane Bioreactors for Municipal wastewater treatment*, IWA Publishing. In: H. L. D. & V. B. A. Van der Roest, ed. London, UK: s.n.

Visvanathan et al., 2000. *Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment*, *Critical Review in Environmental Science and Technology*. In: C. B. A. R. & P. K. Visvanathan, ed. S.l.:s.n., pp. Pp.1-48.

Wang et al., 2004. Simultaneous Nitrification and Denitrification in MBR, *IWA Conference*, Marrakech, Morocco, 19 – 24. In: B. H. S. W. L. & S. L. Wang, ed. S.l.:s.n.

WERF, 2000. [Online]
Available at:
<http://www.ingentaconnect.com/contentone/wef/wefproc/2000/00002000/00000009/art00023>

Wikipedia, 2015.
S.l.:<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%B7%CF>

%87%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%B5%CF%80%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CF%83%CF%84%CE%B1%CF%83%CE%B7.

Wintgens et al., 2003. Modelling of a Membrane Bioreactor System for Municipal Wastewater Treatment. In: R. J. M. T. B. C. D. K. & E. N. Wintgens T., ed. S.l.:Journal of Membrane Science, Vol. 216, pp. Pp. 55-65.

Zhang et al., 2006b. Identifying pioneer bacterial species responsible for biofouling membrane bioreactors. Environmental Microbiology 8 (3), pp. 433–440.. In: K. C. H. D. D. S. G. & O. D. Zhang, ed. S.l.:s.n.

Zhang et al., 2006. Cadmium sorption by epss produced by anaerobic sludge under sulfate-reducing conditions, J. Hazard. Mater. 138, 589–593. In: D. Y. W. J. L. A. P. X. L. Zhang, ed. S.l.:s.n.

Zhang et al., 2009. A novel UASB–MFC–BAF integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation. In: Z. H. Z. S. S. C. W. C. & N. J. Zhang B., ed. S.l.:Bioresource Technology 100, p. 5687–5693.

Ανδρεαδάκης, 2015. Βιολογική επεξεργασία με σύστημα βιομεμβρανών. In: Α. Ανδρέας, ed. S.l.:s.n.

Βλυσίδης, 2006. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΛΙΠΩΝ & ΕΛΑΙΩΝ. Αθήνα: s.n.

Γεωργιόπουλος, 2007. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΩΝ. In: s.l.:s.n.

Γκέκας, 2000. Προσέγγιση της αναντίστρεπτης θερμοδυναμικής. Φαινόμενα Μεταφοράς για Μηχανικούς Περιβάλλοντος. Εκδόσεις Τζιόλα. In: Π. Σ. Γκέκας Β., ed. Θεσσαλονίκη: s.n.

Γλύκα, 2003. Η Εφαρμογή των μεμβρανών στην επεξεργασία νερού και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα. In: Ε. Γλύκα, ed. S.l.:s.n.

ΕΠΠΕΡΑΑ, 2007-2013. In: s.l.:s.n.

Κακκαβής, 2012. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ (MBR). Αθήνα: s.n.

Κούγκολος, 2007. Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.

Λοιζίδου, 2006. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ. Λοιζίδου ed. Αθήνα : s.n.

Λοιζίδου, 2006. Εισαγωγή στη Περιβαλλοντική Επιστήμη - Περιβαλλοντική Πολιτική. In: Λ. Μαρία, ed. Αθήνα: s.n.

Λοιζίδου, 2009. Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας Λυμάτων. Ορεσιτιάδα, s.n.

Λοιζίδου, 2014. [Online]
Available at: <http://www.esymbiosis.gr/site/images/loizidou.pdf>

Μαλαμής Σ., 2005. Διερεύνηση της χρήσης μεμβρανών στη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων. Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ.

Μαλαμής, 2009. Βιολογική Επεξεργασία Λυμάτων με τη Χρήση Μεμβρανών, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα. In: s.l.:s.n.

Μαμάης Δ., 2009. Εργαστηριακές Μέθοδοι Υγειονομικής Τεχνολογίας – Σημειώσεις, Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων”. S.l.:Μαμάης Δ.,.

Μαρκαντωνάτος, 1990. Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων. In: Μ. Γ, ed. S.l.:s.n., pp. Σελ. 404-407.

Νταράκας, 2006. Επεξεργασία Βιομηχανικών Αποβλήτων, ΑΠΘ, τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος. In: Ν. Ε., ed. Θεσσαλονίκη: s.n.

Στάμου & Βογιατζή., 1994. Βασικές Αρχές και Σχεδιασμός Συστημάτων. In: Σ. Α. & Β. Ζ. (1994), ed. S.l.:s.n.

Στάμου, 1995. Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων». Εκδόσεις Ραπασωτηρίου. Ακίνα. Σελ 19-20. In: Αθήνα: Εκδόσεις παπασωτηρίου, pp. Σελ 19-20.

ΥΠΕΚΑ, 1998. Υpeka.gr. [Online]
Available at: <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?Tabid=251>