



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάκτηση
βιβιανίτη κατά την επεξεργασία των αστικών
λυμάτων**

Δημήτριος Ντινόπουλος

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Ιούνιος 2022

Επιβλέπουσα: Καθηγήτρια Αικ. Χαραλάμπους

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη της διπλωματικής μου εργασίας, Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., κα. Αικατερίνη Χαραλάμπους, για την πολύτιμη καθοδήγησή της και την υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συνεισφορά των Δρ. Jelica Novakovic και Δρ. Μαρία Κυριαζή. Θα ήθελα να τις ευχαριστήσω θερμά για τη συνεχή και πολύτιμη καθοδήγησή τους, τη βοήθεια και στην υποστήριξη που μου προσέφεραν, καθώς και για την άριστη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, που ήταν καταλυτική για την ολοκλήρωσή της. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Συμεών Μαλαμή και την κυρία Σταυρούλα Καππά από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στο Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη βοήθεια τους, αλλά και την διαθεσιμότητα που υπήρχε στην κατάλληλη διάταξη του BMP test για την εκτέλεση των πειραμάτων μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστώ τη Νικολέττα Κοντογιάννη, καθώς και όλους του φοιτητές που εκπονούσαν τα πειράματά τους στο εργαστήριο για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η κυκλική οικονομία αποτελεί το νέο μοντέλο οικονομικής και οικολογικής βιωσιμότητας. Σε απάντηση στους περιορισμούς των πόρων, την αύξηση του πληθυσμού και το εκτεταμένο περιβαλλοντικό κόστος από το τρέχον αναπτυξιακό πρότυπο, οι διεθνείς κοινότητες ενεργούν για να ικανοποιήσουν τη συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για πόρους. Τα Ηνωμένα Έθνη έχουν υποστηρίξει τη βελτίωση της αποδοτικότητας των πόρων και τη βιώσιμη χρήση των πόρων. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2011) εγκαινίασε την Ευρωπαϊκή Πλατφόρμα Αποδοτικότητας Πόρων (ΕΠΑΠ) και δημοσίευσε έναν οδικό χάρτη για την αποδοτικότητα των πόρων και την εξοικονόμηση πόρων για την Ευρώπη. Δεδομένου ότι ο όρος οικολογική απόδοση επινοήθηκε επίσημα το 1992, αυτή η φιλοσοφία διαχείρισης έχει επιβεβαιωθεί ευρέως ως χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της θετικής σχέσης μεταξύ περιβαλλοντικών βελτιώσεων και οικονομικών οφελών από τον ΟΟΣΑ, την ΕΕ, τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (ΕΟΠ) και άλλους μεγάλους εθνικούς παράγοντες. Λαμβάνοντας υπόψη όλα αυτά, η ανάκτηση του φωσφόρου από δευτερογενείς πόρους θα συνείσφερε να γίνει η χρήση του στην κοινωνία μας κυκλική και επομένως βιώσιμη, το οποίο αποτελεί και τον απώτερο σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ο φώσφορος υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες στα αποχετευτικά συστήματα, κυρίως λόγω των οικιακών καθαριστικών και των ανθρώπινων περιπτώσεων και επίσης αναγνωρίζεται ως μία από τις κύριες αιτίες ευτροφισμού στους υδάτινους πόρους. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), ο φώσφορος πρέπει να αφαιρείται έως ένα βαθμό σύμφωνα με την εθνική νομοθεσία. Σε αυτές τις εγκαταστάσεις, ο φώσφορος συνήθως αφαιρείται για να μειωθεί ο ευτροφισμός στα επιφανειακά ύδατα με τη μέθοδο της χημικής απομάκρυνσης του φωσφόρου (CPR) ή/και με τη μέθοδο της ενισχυμένης βιολογικής απομάκρυνσης του φωσφόρου (EPBR). Και στις δύο περιπτώσεις, ο φώσφορος συγκεντρώνεται στη λυματολάσπη. Ενώ οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του φωσφόρου είναι καθιερωμένες και εφαρμόζονται ευρέως, η ανάκτηση του φωσφόρου παραμένει μια πρόκληση. Επί του παρόντος, οι δύο κύριες οδοί ανάκτησης του φωσφόρου είναι μέσω της κατακρήμνισης στρουβίτη για τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιούν EBPR και κατόπιν θερμικής επεξεργασίας για τις μονάδες που χρησιμοποιούν CPR. Ωστόσο, και οι δύο μέθοδοι έχουν περιορισμούς: το ποσοστό ανάκτησης φωσφόρου είναι χαμηλό μέσω της μεθόδου κατακρήμνισης στρουβίτη, ενώ το κόστος είναι ιδιαίτερα υψηλό αν ακολουθήσουμε τη θερμική μέθοδο με σκοπό την ανάκτηση φωσφόρου. Επιπλέον, κοινή πρακτική είναι η άμεση χρήση της λυματολάσπης ως υποκατάστασης λιπάσματος σε γεωργικές εκτάσεις, προκειμένου να γίνει χρήση των οργανικών και ανόργανων θρεπτικών συστατικών, από τα οποία αποτελείται η λυματολάσπη. Ωστόσο, η διαθεσιμότητα πιθανών τοξικών μετάλλων συχνά περιορίζει αυτή τη χρήση του φωσφόρου. Επίσης, μια από τις πιο οικονομικές και ασφαλείς λύσεις απόρριψης της λυματολάσπης είναι η υγειονομική ταφή, η οποία ενέχει σημαντικά περιβαλλοντικά ρίσκα και περιορισμούς. Έτσι, είναι άκρως

σημαντική και επιβεβλημένη τελικώς η αποτελεσματική διαχείριση, σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας, της λυματολάσσης, παρέχοντας παράλληλα μια βιώσιμη λύση στην χρήση του φωσφόρου, ο οποίος προσδιορίζεται σε Ευρωπαϊκό επίπεδο ως Κρίσιμη Πρώτη Ύλη (CRM).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι το να εξεταστεί κατά πόσο μπορεί να ανακτηθεί φώσφορος με τη μορφή βιβιανίτη από ιλύ επεξεργασίας αστικών λυμάτων, να προσδιοριστούν οι παράμετροι που επηρεάζουν την ανάκτηση των κρυστάλλων βιβιανίτη, καθώς και να βρεθούν οι βέλτιστες τιμές αυτών ως προς το βαθμό ανάκτησης φωσφόρου.

Στην παρούσα διπλωματική, αρχικά παρουσιάζεται η πειραματική μεθοδολογία, δηλαδή περιγράφονται οι μέθοδοι των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης σύστασης των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν πριν και μετά τη διάταξη της αναερόβιας χώνευσης αυτών, καθώς και τα αποτελέσματα της παραγωγής μεθανίου από την διάταξη της αναερόβιας χώνευσης. Έπειτα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για την παρουσία κρυσταλλικών ενώσεων καθώς επίσης και από την μικροσκοπική παρατήρηση του βιβιανίτη. Για όλα τα παραπάνω, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των αποτελεσμάτων η οποία περιλαμβάνει την στατιστική επεξεργασία αυτών και την εκτίμηση της κινητικής παραγωγής μεθανίου.

Με βάση τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκαν τα κάτωθι συμπεράσματα:

- Η χρήση μεταλλικού σιδήρου ως καταλύτης της παραγωγής βιβιανίτη παρουσίασε ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις υπόλοιπες μορφές σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν με βάση τα ποιοτικά αποτελέσματα που λήφθηκαν από την ανάλυση XRD.
- Η παραγωγή μεθανίου ενισχύεται από την περίσσεια χρήση σιδήρου και ειδικότερα στα δείγματα που περιείχαν μεταλλικό σίδηρο σε σχέση με τα υπόλοιπα που είτε περιείχαν δισθενή ή τρισθενή σίδηρο, είτε δεν περιείχαν επιπλέον σίδηρο.
- Το pH κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης δεν μειώνεται εξαιτίας της παρουσίας σιδήρου και άρα επιτρέπεται η ομαλή λειτουργία των μικροοργανισμών.
- Παράγονται περίπου 71 ml μεθανίου ανά γραμμάριο ολικών στερεών για τα δείγματα που περιείχαν μεταλλικό σίδηρο, περίπου 56 ml μεθανίου ανά γραμμάριο ολικών στερεών για τα δείγματα που περιείχαν τρισθενή σίδηρο και περίπου 61 ml μεθανίου ανά γραμμάριο ολικών στερεών για τα δείγματα που περιείχαν δισθενή σίδηρο.

ABSTRACT

The object of this dissertation is to determine the parameters that affect phosphorus recovery through the production and separation of vivianite mineral, in relation to methane production and to identify a possible symbiotic operating relationship between a wastewater treatment plant and a water treatment plant.

In the European Union, the circular economy plays an essential and useful role in examining economic and ecological sustainability. In response to resource constraints, population growth, and widespread environmental damage from the current development model, the international community is working to meet the ever-increasing demand for resources. The United Nations has supported the improvement of resource efficiency and the sustainable use of resources. The European Commission (2011) launched the European Resource Efficiency Platform (EAP) and published a roadmap for resource efficiency and resource savings for Europe. Since the term eco-efficiency was formally coined in 1992, this management philosophy has been widely acknowledged as a useful tool for identifying the positive relationship between environmental improvement and economic benefits from the OECD, the EU, the European Environment Agency (EEA) and other major national factors. Taking all this into account, the recovery of phosphorus from secondary resources would contribute to its use in our society being cyclical and therefore sustainable, which is the ultimate goal of this dissertation.

Phosphorus is present in significant amounts in sewage systems, mainly due to household cleaners and human feces and is also recognized as one of the main causes of eutrophication in water resources. This is why in wastewater treatment plants (WWTPs), phosphorus must be removed to some extent in accordance with national law. In these plants, phosphorus is usually removed to reduce eutrophication in surface waters by the method of chemical phosphorus removal (CPR) and / or by the method of enhanced biological phosphorus removal (EBPR). In both cases, the phosphorus is concentrated in the sludge. While phosphorus removal technologies are well established and widely used, phosphorus recovery remains a challenge. Currently, the two main phosphorus recovery pathways are through struvite precipitation for wastewater treatment plants using EBPR and then heat treatment for plants using CPR. However, both methods have limitations: the rate of phosphorus recovery is low through the struvite precipitation method, while the cost is particularly high if we follow the thermal method for phosphorus recovery. In addition, it is common practice to use sewage sludge directly as a fertilizer substitute in agricultural areas, in order to make use of the organic and inorganic nutrients that make up sewage sludge. However, the availability of potentially toxic metals often limits this use of phosphorus. Also, one of the most economical and safe solutions for sewage disposal is landfill, which involves significant environmental risks and constraints. Thus, effective management, according to the principles of the circular economy, of sewage sludge is extremely important and

ultimately imperative, while providing a sustainable solution to the use of phosphorus, which is identified at European level as a Critical Raw Material (CRM).

In the present dissertation, the experimental methodology is first presented, ie the methods of the analyzes performed are described. Next, the results of the sample study of the samples used before and after their anaerobic digestion device are presented, as well as the results of methane production from the anaerobic digestion device. Then, the results of the analyzes for the presence of crystalline compounds as well as from the microscopic observation of vivianite are presented. For all the above, the results were processed which includes their statistical processing and the estimation of the kinetic methane production.

Based on the results, the following conclusions were observed:

- The use of metallic iron as a catalyst for the production of vivianite showed a competitive advantage over the other forms of iron used based on the qualitative results obtained from the XRD analysis.
- Methane production is enhanced by excess iron use, especially in samples containing metallic iron compared to residues that either contained divalent or trivalent iron or did not contain additional iron.
- The pH during anaerobic digestion is not reduced due to the presence of iron and therefore the proper functioning of microorganisms is allowed.
- About 71 ml of methane per gram of total solids are produced for samples containing metallic iron, about 56 ml of methane per gram of total solids for samples containing ferrous iron and about 61 ml of methane per gram of total solids for samples containing ferrous iron.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | 2 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 3 |
| ABSTRACT | 5 |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 9 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ | 13 |
| 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 14 |
| 1.2 ΙΛΥΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ | 16 |
| 1.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ | 20 |
| 1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΙ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ | 25 |
| 1.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ | 29 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ, ΑΝΑΚΤΗΣΗ & ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ | 32 |
| 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 33 |
| 2.2. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ ΑΠΟ ΙΛΥ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ | 35 |
| 2.2.1.ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ | 35 |
| 2.2.2.ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ | 36 |
| 2.2.3.ΕΦΡΜΟΓΕΣ | 38 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ | 40 |
| 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 41 |
| 3.2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ | 42 |
| 3.3 ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ | 43 |
| 3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ | 43 |
| 3.4.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS) | 43 |
| 3.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VS) | 43 |
| 3.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟC ΚΑΙ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ TN | 44 |
| 3.4.4 ΑΝΑΛΥΣΗ XRD | 46 |
| 3.4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) | 48 |
| 3.4.6 ΧΩΝΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ | 48 |
| 3.4.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ | 49 |
| 3.4.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ | 51 |
| 3.4.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ PH | 52 |
| 3.4.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ | 53 |
| 3.4.11 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ TDS | 53 |
| 3.4.12 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ TSS & VSS | 54 |
| 3.4.13 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΘΕΙΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ | 54 |
| 3.4.14 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ | 55 |
| 3.4.15 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΘΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ | 55 |
| 3.4.16 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ TCOD | 56 |

| | |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 58 |
| 4.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ | 59 |
| 4.1.1 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ | 59 |
| 4.1.2 ΑΝΑΛΥΣΗ XRD | 85 |
| 4.1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ | 88 |
| 4.1.4 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ | 93 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ | 104 |
| 5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ | 105 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 107 |

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κλιματική αλλαγή και παράλληλα η εξάντληση των διαθέσιμων φυσικών πόρων αποτελούν κρίσιμα ζητήματα τα οποία επηρεάζουν άμεσα την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη των κρατών σε παγκόσμια κλίμακα. Αυτά τα ζητήματα σε σχέση με την ταχεία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, ο οποίος συγκεντρώνεται σε αστικές περιοχές, δημιουργεί την αναγκαιότητα για λήψη μέτρων με στόχο την αναστροφή των δυσμενών επιπτώσεων στο φυσικό περιβάλλον αλλά και στον ίδιο τον άνθρωπο. Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά κυρίως στην αντιμετώπιση της εξάντλησης των φυσικών πόρων μέσω της ανάκτησής τους από την διαχείριση των αστικών λυμάτων. Η διαχείριση των λυμάτων και της συνεχώς αυξανόμενης ποσότητάς τους συνδέεται άρρηκτα με την αύξηση του πληθυσμού και χαρακτηρίζεται από ενεργοβόρες διεργασίες και από παραγωγή μεγάλης ποσότητας στερεών αποβλήτων.

Ο βασικός στόχος της διαχείρισης των αστικών λυμάτων είναι η μείωση της συγκέντρωσης συγκεκριμένων παραμέτρων σε αποδεκτά επίπεδα με βάση την κείμενη νομοθεσία, έτσι ώστε να μην ενισχύεται το φαινόμενο του ευτροφισμού και της αποξυγόνωσης στους επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες όπου τελικώς να διατίθενται η μεγαλύτερη ποσότητα των επεξεργασμένων λυμάτων. Ο δεύτερος εξίσου σημαντικός στόχος της επεξεργασίας των λυμάτων είναι η μείωση της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών.

Μία τυπική εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων μέσω της τεχνολογίας της ενεργού ιλύος αποτελείται από τα εξής βασικά στάδια:

- Προεπεξεργασία
- Πρωτοβάθμια επεξεργασία
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Τριτοβάθμια επεξεργασία
- Επεξεργασία της πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας ιλύος

Η παραγόμενη ιλύς προκύπτει από τις διεργασίες καθίζησης των στερεών που υπάρχουν στα αστικά λύματα, η οποία είναι αναγκαία για την επίτευξη χαμηλών τιμών στις παραμέτρους ενδιαφέροντος (BOD, TSS) για την αποφυγή της ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων.

Η ιλύς αυτή είναι αναπόφευκτο υποπροϊόν των βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας αστικών λυμάτων και συνήθως απαιτεί υψηλά κόστη για τον διαχωρισμό, την επεξεργασία και την διάθεσή της, τα οποία αντιπροσωπεύουν περίπου το 30-40% του κόστους κεφαλαίου (CAPEX) και περίπου το 50% των λειτουργικών εξόδων (OPEX) των μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων (R. Abdel Wahaab et al., 2020).

Η διάθεση της ιλύος αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα ζητήματα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, καθώς εμπεριέχει συστατικά τα οποία μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την διάθεσή της στο έδαφος. Τα συστατικά αυτά αποτελούν περίπου το 1% της συνολικής μάζας της και είναι βαρέα μέταλλα (Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni), οργανικές ενώσεις (PAHs, PCBs, PCDD/Fs, AOX, LAS, NPE, DEHP) καθώς και παθογόνοι μικροοργανισμοί. Επιπλέον, υπάρχει πιθανότητα θρεπτικά στοιχεία (Na, K, N, P, S, Mg κλπ.) να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από τις αποδεκτές τιμές, δημιουργώντας τοξικότητα για τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς ή και άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Οι τρέχουσες πρακτικές διάθεσης της ιλύος, η οποία προκύπτει από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, περιλαμβάνουν κυρίως την υγειονομική ταφή, ενώ μόνο ένα μικρό ποσό χρησιμοποιείται στον κλάδο της γεωργίας ενώ ένα ποσοστό οδηγείται προς καύση με στόχο την ανάκτηση ενέργειας. Μία ακόμη εναλλακτική για τη χρήση της ιλύος είναι οι εργασίες αποκατάστασης του φυσικού περιβάλλοντος.

Οι τεράστιες ποσότητες ιλύος που παράγονται σε συνδυασμό με τη σημαντική έλλειψη χώρων υγειονομικής ταφής, η οποία αποτελεί μία δαπανηρή επιλογή και μη βιώσιμη μακροπρόθεσμα λύση, καθιστούν την εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων επιτακτική (Wong et al., 1999). Παράλληλα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό μέσο στην γεωργία είναι περιορισμένη λόγω των βαρέων μετάλλων και του μικροβιακού περιεχομένου της. Επίσης, δεν θα πρέπει να αμελείται και το γεγονός ότι οι ρύποι εκτός από τις επιπτώσεις που έχουν στο φυσικό περιβάλλον απειλούν και την υγεία των ζωντανών οργανισμών μέσω της βιοσυσσώρευσης αυτών στα τρόφιμα και στο περιβάλλον. Η επιλογή της καύσης εξάλλου η οποία δεν βρίσκεται υψηλά στην ιεραρχία της διαχείρισης των αποβλήτων, δεν χαιρεί κοινωνικής αποδοχής, ενώ επίσης οι υφιστάμενοι αποτεφρωτήρες έχουν σχετικά χαμηλή απόδοση, αλλά επίσης είναι και μία μέθοδος.

Ακόμα, όμως, και αν υποθεθεί ότι μία ποσότητα ιλύος θεωρηθεί κατάλληλη προς διάθεση ως εδαφοβελτιωτικό στην γεωργία, υπάρχουν και άλλοι ανασταλτικοί παράγοντες οι οποίοι ωθούν την εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων αξιοποίησης της ιλύος, οι οποίοι είναι οι κάτωθι:

- Μεγάλο κόστος και αυξημένος κίνδυνος για ατύχημα κατά την μεταφορά της από το σημείο παραγωγής έως το σημείο εφαρμογής, λόγω του μεγάλου όγκου και της υγρής κατάστασής της.
- Μεγάλο κόστος για την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών, εξαιτίας του μεγάλου προς επεξεργασία όγκου.
- Μεγάλο κόστος για τον προσδιορισμό των ρύπων και την επίδρασή τους στο περιβάλλον, λόγω του πλήθους των οργανικών και ανόργανων ρύπων.

- Μεγάλο κόστος για την απομάκρυνση των ρύπων, έτσι ώστε να έχει την απαιτούμενη ποιοτική σύσταση.
- Δυσκολία στην αποθήκευσή και εφαρμογή της από τους αγρότες, λόγω του μεγάλου όγκου και της υγρής φάσης.
- Απουσία κοινωνικής αποδοχής.

Στα παραπάνω προστίθεται και μία νέα προσέγγιση από την επιστημονική κοινότητα σε διεθνές επίπεδο η οποία είναι η οικοσυστημική προσέγγιση. Η οικοσυστημική προσέγγιση έχει ως βασική αρχή την μηδενική συσσώρευση ρύπων στο περιβάλλον, η οποία ουσιαστικά απορρίπτει την υφιστάμενη αντίληψη περί αύξησης της συγκέντρωσης των ρύπων σε ένα περιβαλλοντικό μέσο πάνω από ένα κοινώς αποδεκτό όριο με βάση τη χρήση του. Το ισχύον νομικό πλαίσιο για την διάθεση της ιλύος παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας Α: Εθνικό και Ευρωπαϊκό Νομικό πλαίσιο διάθεσης ιλύος.

| ΕΘΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ | | ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ | ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ |
|----------------------|--------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Απόφαση | Αριθμός ΦΕΚ | | |
| ΚΥΑ 80568/4225/1991 | 6641/Β'/07.08.1991 | Οδηγία 86/278/ΕΚ | Χρησιμοποίηση της ιλύος αστικών λυμάτων στην γεωργία |
| ΚΥΑ 22912/1117/2005 | 759/Β'/06.06.2005 | Οδηγία 2000/76/ΕΚ | Αποτέφρωση αποβλήτων |
| ΚΥΑ 29407/3508/2002 | 1752/Β'/16.12.2002 | Οδηγία 1999/31/ΕΚ | Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων |
| Υ.Α. 90439/1846/2021 | 4514/Β'/30.09.2021 | Οδηγία 2003/33/ΕΚ | Καθορισμός κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής αποβλήτων στους ΧΥΤΑ |

Βασικό συστατικό των εδαφοβελτιωτικών είναι ο φώσφορος, ο οποίος στα συμβατικά λιπάσματα προέρχεται από εξόρυξη ορυκτών κυρίως από την Ασία και την Αφρική, και επίσης περιέχεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στην ιλύ που προκύπτει από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Επίσης, ο φώσφορος αποτελεί μία από τις 20 πρώτες ύλες που η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θεωρήσει ως κρίσιμης σημασίας για την διατήρηση και ανάπτυξη της οικονομικής ανταγωνιστικότητας της Ευρώπης, διότι απαντάται σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων που παράγονται στην Ευρώπη και παράλληλα το μεγαλύτερο ποσοστό της ποσότητας που χρησιμοποιείται εισάγεται από χώρες εκτός της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Επιπροσθέτως, εξαιτίας του μη βιώσιμου ρυθμού άντλησης των φυσικών πόρων, μεταξύ των οποίων είναι και η εξόρυξη φωσφόρου, για την δημιουργία διαφόρων προϊόντων, όπως είναι για παράδειγμα τα εδαφοβελτιωτικά, οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου, τα ηλεκτρικά κυκλώματα, κλπ., κρίνεται απαραίτητη η μετάβαση από το γραμμικό μοντέλο οικονομικής ανάπτυξης στο κυκλικό μοντέλο, το οποίο επιτάσσει την διατήρηση όλων των υλών, και ειδικότερα των κρίσιμων πρώτων υλών (CRM), για όσο το δυνατόν περισσότερο χρονικό διάστημα στην παραγωγική και καταναλωτική αλυσίδα χωρίς να χάνουν την λειτουργικότητά τους και την οικονομική τους αξία.

Στο πλαίσιο αυτό, τον Μάρτιο του 2020, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε ένα σχέδιο δράσης για την κυκλική οικονομία που συνάδει με τον στόχο της ΕΕ για κλιματική ουδετερότητα έως το 2050 στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας. Το νέο σχέδιο δράσης εστιάζει στην πρόληψη και τη διαχείριση των αποβλήτων και στοχεύει στην ενίσχυση της ανάπτυξης, της ανταγωνιστικότητας της ΕΕ αποφεύγοντας την σπατάλη φυσικών πόρων και ενισχύοντας τον στόχο για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής με βάση την Συμφωνία του Παρισιού το 2015.

Στις αρχές της κυκλικής οικονομίας και της βιωσιμότητας, οι οποίες είναι επιτακτικές όσον αφορά στην διαχείριση των κρίσιμων πρώτων υλών, βασίζεται η αξιοποίηση των όλο και αυξανόμενων ποσοτήτων ιλύος, μέσω της χρήσης του περιεχόμενου φωσφόρου ως εδαφοβελτιωτικού υλικού στον κλάδο της γεωργίας, αντικαθιστώντας τον ορυκτό φώσφορο. Κατά αυτόν τον τρόπο, προκύπτουν οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, αφού δίνεται μία βιώσιμη λύση για την διάθεση της ιλύος, αποφεύγοντας την ταφή της σε ΧΥΤΑ και παράλληλα αποδεσμεύεται σε ένα βαθμό η παραγωγή λιπασμάτων από την εξόρυξη του φωσφόρου η οποία δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα και την χρήση ενός πεπερασμένου φυσικού πόρου.

1

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ
ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ



1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εφαρμογή της Οδηγίας 97/271/EK του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου για την Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων προκάλεσε αλλαγές στην επεξεργασία των αστικών, διότι απαγορεύτηκε η διάθεση της ιλύος σε θαλάσσιους αποδέκτες και παράλληλα θεσπίστηκαν οριακές τιμές στα επεξεργασμένα λύματα για τον φώσφορο και το άζωτο. Τα τελευταία χρόνια, αφενός, η αύξηση του πληθυσμού οδήγησε σε μεγαλύτερη ζήτηση, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερη πίεση στην άντληση φυσικών πόρων και κατ' επέκταση στο περιβάλλον με βάση το γραμμικό μοντέλο παραγωγής-κατανάλωσης και από την άλλη πλευρά, νομικοί, περιβαλλοντικοί και οικονομικοί παράγοντες έχουν ενθαρρύνει την ανάκτηση και τον μετασχηματισμό των πόρων από τα αστικά λύματα σε πολύτιμα προϊόντα.

Ο φώσφορος αποτελεί βασικό στοιχείο στα αστικά λύματα καθώς προέρχεται από τις ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά τα οποία απορρίπτονται στο αποχετευτικό σύστημα. Η συγκέντρωση του φωσφόρου στα αστικά λύματα εκτιμάται ότι ανέρχεται κατά προσέγγιση από 8 έως 15 mg/l και επομένως πρέπει να απομακρυνθεί ποσοστό μεγαλύτερο του 90% προκειμένου να φτάσει το όριο διάθεσης σε ευαίσθητους αποδέκτες το οποίο είναι 1 mg/l σύμφωνα με την ΚΥΑ 5673/400/1997, προκειμένου να αποτραπεί το φαινόμενο του ευτροφισμού στους υδάτινους αποδέκτες διάθεσης της επεξεργασμένης εκροής. Αυτό σημαίνει ότι η ποσότητα του φωσφόρου που δεν απομακρύνεται με την εκροή της εγκατάστασης, συγκεντρώνεται στην απορριπτόμενη ιλύ της σε συμπυκνωμένη μορφή.

Στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, ο φώσφορος παρουσιάζεται είτε σε ανόργανη μορφή ως ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) και ως πολυφωσφορικές αλυσίδες, είτε σε οργανική μορφή δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες. Επίσης, απομακρύνεται με δύο τρόπους οι οποίοι τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά: βιολογικά και χημικά. Η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου οφείλεται στην παρουσία των πολυφωσφορικών βακτηρίων τα οποία σε αναερόβιες συνθήκες διασπούν τις πολυφωσφορικές αλυσίδες σε ορθοφωσφορικές ρίζες, οι οποίες αποτελούν το τουλάχιστον το 90% του διαλυτού φωσφόρου, κατά την φάση του καταβολισμού τους για την παραγωγή ενέργειας, και σε αερόβιες συνθήκες καταναλώνουν τις ορθοφωσφορικές ρίζες κατά την φάση του αναβολισμού τους για τον πολλαπλασιασμό τους. Η χημική απομάκρυνση του φωσφόρου πραγματοποιείται με την προσθήκη χημικών, όπως είναι για παράδειγμα ο χλωριούχος σίδηρος, ο οποίος αντιδράει με τα διαλυμένα φωσφορικά σχηματίζοντας αδιάλυτα ιζήματα του φωσφόρου (FePO_4), τα οποία κατακρημνίζονται, απομακρύνοντας έτσι τον διαλυτό φώσφορο από τα αστικά λύματα. Εναλλακτικά του σιδηρού μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ενώσεις ασβεστίου ή αργιλίου όμως ο σίδηρος επιλέγεται λόγω του χαμηλού κόστους αγοράς του.

Επιπλέον, στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων ο σίδηρος χρησιμοποιείται για την αποτροπή παραγωγής υδρόθειου κατά τη διάρκεια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης της παραγόμενης

ιλύος, το οποίο προκαλεί οσμές και είναι και τοξικό σε μεγάλες συγκεντρώσεις, αλλά και ως κροκιδωτικό υλικό στο στάδιο της προεπεξεργασίας της αφυδάτωσης της ιλύος με στόχο τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των στερεών από την υγρασία (Charles et al., 2006; Ge et al., 2013; Higgins and Murthy, 2006). Ακόμη, ο σίδηρος χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των οσμών και της διάβρωσης στο δίκτυο των σωληνώσεων στα αντλιοστάσια λυμάτων (Nielsen et al., 2005). Επίσης, έχει προταθεί η χρήση του σιδήρου στους χωνευτές για την αποτροπή της δημιουργίας στρουβίτη (Mamais et al., 1994). Τέλος, ο σίδηρος παρουσιάζεται και στα ανεπεξέργαστα λύματα σε συγκεντρώσεις από 0,5 – 1,5 mg Fe/l (Hvitved-Jacobsen et al., 2013). Επίσης, η συγκεντρώσεις του σιδήρου μπορεί να είναι μεγαλύτερες τόσο λόγω των ποσοτήτων που διατίθενται για τον έλεγχο της διάβρωσης, αλλά και λόγω της εισροής υπόγειου νερού το οποίο είναι πλούσιο σε σίδηρο σε κάποιο τμήμα του αποχετευτικού δικτύου. Για παράδειγμα, σε 19 εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ολλανδία οι συγκεντρώσεις σιδήρου κυμάνθηκαν στην είσοδο μεταξύ 1 και 10 mg/l και στην έξοδο μεταξύ 0,1 και 0,3 mg/l. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η ποσότητα του σιδήρου που απομακρύνθηκε οδηγήθηκε στην ιλύ, αλλά και ότι υπάρχουν ποσότητες φωσφόρου και σιδήρου στα λύματα που αντιδρούν στο δίκτυο αποχέτευσης σχηματίζοντας διάφορες ενώσεις (FePs) προτού οδηγηθούν τα λύματα προς επεξεργασία.

Επίσης, είναι χαρακτηριστικό το μέγεθος της χρήσης του σιδήρου αφού στο Ηνωμένο Βασίλειο το 88% όλων των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων χρησιμοποιεί άλατα σιδήρου, όχι μόνο για το χαμηλότερο συγκριτικά κόστος σε σχέση με τα άλλα μέταλλα, αλλά και λόγω των αυστηρών ορίων διάθεσης, τα οποία πιθανόν να υπερβούν αν γίνει χρήση των υπόλοιπων κροκιδωτικών μέσων (Cooper, 2014).

Οι διαφορετικές πηγές σιδήρου που χρησιμοποιούνται και, το πιο σημαντικό, οι διαφορετικές μέθοδοι εφαρμογής για την απομάκρυνση των φωσφορικών αλάτων εξηγούν το ευρύ φάσμα των συγκεντρώσεων σιδήρου που συναντώνται στην ιλύ και στην τέφρα της. Φαίνεται ότι ο σίδηρος βρίσκεται σε όλες τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ακόμα και σε αυτές που δεν χορηγείται για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Έτσι, για όλες τις τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου, ο σίδηρος είναι ένα στοιχείο που πρέπει να μελετηθεί σε σχέση με τον βαθμό της ανάκτησης του φωσφόρου και της παραγωγής του βιοαερίου που είναι μία επιθυμητή πρακτική διαχείρισης της ιλύος, καθώς είναι σχετικά αδιάλυτος και έχει την τάση να αντιδράει με τον φώσφορο.

Η παρουσία του σιδήρου στις τεχνολογίες ανάκτησης του φωσφόρου έχουν θετικό, αρνητικό και μερικές φορές ασαφές αντίκτυπο. Οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου για την ανάκτηση στρουβίτη ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) λειτουργούν αναχαιτιστικά λόγω της τάσης για ένωση του σιδήρου με τον φώσφορο. Για το λόγο αυτό, οι τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου μέσω βιβιανίτη ($Fe_3^{2+}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) θα πρέπει να μελετηθούν σε μεγαλύτερο βαθμό. Σε άλλες περιπτώσεις, η παρουσία του σιδήρου είναι αδιάφορη, όπως είναι στην θερμοχημική επεξεργασία της στάχτης από λυματολάσπη. Ενώ, μπορεί να είναι είτε θετική, είτε αρνητική, όπως στην περίπτωση της απευθείας εφαρμογής της λυματολάσπης στην

γεωργία, όπου από τη μία πλευρά η ενώσεις φωσφόρου-σιδήρου εμποδίζουν την βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου για την πρόσληψή του από τα φυτά και από την άλλη πλευρά, μεγάλη συγκέντρωση ελεύθερου φωσφόρου μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα ευτροφισμού λόγω επιφανειακών απορροών (Wilfert et. al., 2018).

Η τεχνολογίες επεξεργασίας των αστικών λυμάτων θα μπορούσαν να προσαρμοστούν έτσι ώστε να βελτιωθεί η ανάκτηση θρεπτικών και αλάτων από την ιλύ, όπως είναι ο φώσφορος, ο σίδηρος, και οι σχεδιαστές των μονάδων αυτών θα πρέπει να είναι ενήμεροι σχετικά με τις δυνατότητες και τα εμπόδια της χημείας του σιδήρου και του φωσφόρου σε σχέση με την ανάκτηση φωσφόρου.

1.2 ΙΛΥΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

Πρωτοβάθμια ιλύς (primary sludge)

Πρωτοβάθμια ονομάζεται η ιλύς που παράγεται από την πρωτοβάθμια καθίζηση των λυμάτων και αποτελείται κυρίως από τα καθιζήσιμα αιωρούμενα στερεά τα οποία περιέχονται στα ανεπεξέργαστα λύματα. Η πρωτοβάθμια ιλύς είναι συνήθως φαιόχρωμη και γλοιώδης, έχει χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή και αποσυντίθεται πολύ εύκολα. Συνήθως συμπυκνώνεται σε ικανοποιητικό βαθμό μέσα στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης. Σε μια τυπική ΕΕΛ που περιλαμβάνει πρωτοβάθμια καθίζηση και συμβατική δευτεροβάθμια επεξεργασία ενεργού ιλύος, το βάρος της πρωτοβάθμιας ιλύος αποτελεί περίπου το 50% κ.β. (επί ξηρού) της συνολικά παραγόμενης ιλύος. Η συγκέντρωση των ολικών στερεών στην ανεπεξέργαστη πρωτοβάθμια ιλύ, κυμαίνεται μεταξύ 2% και 7% (Turonskiy and Mathai, 2006). Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στερεών είναι δυνατόν να παρατηρηθούν στις περιπτώσεις που δεν έχει προηγηθεί εξάμμωση των ακατέργαστων λυμάτων ή όταν τα λύματα περιλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε καθιζάνοντα στερεά, ή μεγάλες συγκεντρώσεις από λεπτόκοκκα αδρανή στερεά (περιπτώσεις παντοροϊκών δικτύων) (Τσόγκας, 1998). Γενικά, οι πρωτοβάθμιες ιλύες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκολία στο χειρισμό τους σε σύγκριση με τις βιολογικές και χημικές ιλύες. Όσον αφορά τη μικροβιολογία των ιλύων αυτών, έχει βρεθεί ότι περιέχουν περισσότερα από 100 διαφορετικά είδη αναερόβιων επαμφοτεριζόντων και παθογόνων μικροοργανισμών.

Δευτεροβάθμια ιλύς (secondary sludge)

Η δευτεροβάθμια (βιολογική) ιλύς παράγεται κατά τις διεργασίες της βιολογικής επεξεργασίας, όπως η ενεργός ιλύς (activated sludge), οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (membrane bioreactors), τα χαλικοδιυλιστήρια (trickling filters) και οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (rotating biological contactors). Οι ΕΕΛ που περιλαμβάνουν πρωτοβάθμια επεξεργασία, κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία παράγουν μια αρκετά «καθαρή» βιολογική ιλύ ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης από τα βακτηρίδια των διαλυτών και μη διαλυτών οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα. Η

βιολογική ιλύς περιλαμβάνει επιπλέον και στερεά τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Οι ποσότητες και τα χαρακτηριστικά των βιολογικών ιλύων ποικίλλουν ανάλογα με το μεταβολισμό και την ταχύτητα ανάπτυξης των διάφορων μικροοργανισμών που περιέχουν. Ο όγκος και η συγκέντρωση της παραγόμενης ιλύος επηρεάζονται όμως τόσο από το είδος όσο και από τον τρόπο λειτουργίας της προκαταρκτικής και πρωτοβάθμιας επεξεργασίας.

Αν η ΕΕΛ δεν διαθέτει σύστημα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, τότε η δευτεροβάθμια ιλύς μπορεί να περιέχει και φερτές ύλες, όπως άμμο, χαλίκια και νηματώδη υλικά. Τυπικά, η ιλύς των βιολογικών καθαρισμών ενεργού ιλύος και των χαλικοδιυλιστηρίων περιέχουν στερεά σε συγκέντρωση (επί ξηρού) 0,4% – 1,5% κ.β και 1% – 4% κ.β., αντίστοιχα. Η συγκέντρωση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι ο χρόνος παραμονής της ιλύος στο σύστημα (θ_c), τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των λυμάτων, η ύπαρξη ζώνης απονιτροποίησης στη δεξαμενή αερισμού, κλπ.

Η περίσσεια ενεργός ιλύς είναι κροκιδωμένη ιλύς με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, 98,5% - 99,5%. Έχει χρώμα καστανό, αναδίδει στην αρχή «γήινη» οσμή, αλλά αποσυντίθεται πολύ γρήγορα παράγοντας ιδιαίτερα δυσάρεστη οσμή οπότε και το χρώμα της γίνεται πιο σκούρο. Αντίθετα, ιλύες από συστήματα παρατεταμένου αερισμού είναι συνήθως αρκετά καλά σταθεροποιημένες (Δεληαργύρης και Παπαγγελής, 2008). Γενικότερα, η δευτεροβάθμια λάσπη είναι πιο δύσκολο να αφυδατωθεί και να παχυνθεί σε σχέση με την πρωτοβάθμια, εξαιτίας των ελαφρών βιοκροκιδών που ενυπάρχουν σε αυτή (Turovskiy and Mathai, 2006).

Χωνεμένη ιλύς – βιοστερεά (digested sludge – biosolids)

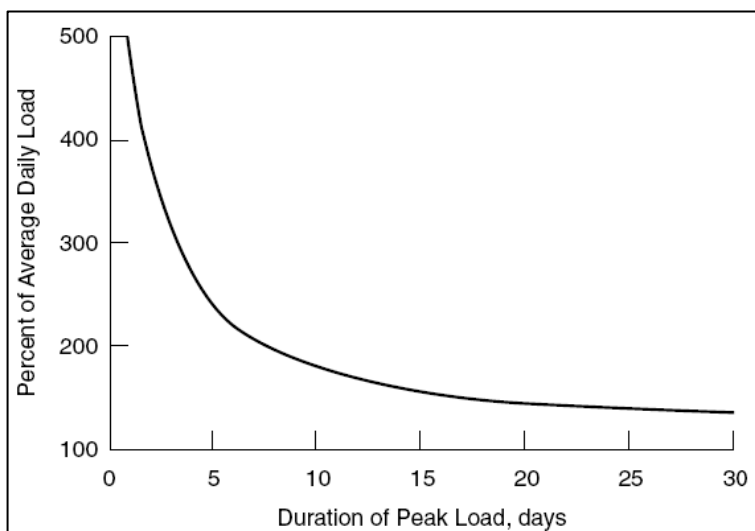
Χωνεμένη ιλύς παράγεται κατά τις πρόσθετες επεξεργασίες που εφαρμόζουμε στην ιλύ προκειμένου να:

- Μειωθεί η περιεκτικότητα σε νερό.
- Σταθεροποιηθεί η οργανική ύλη και να μειωθεί η δυσοσμία.
- Μειωθεί ο αριθμός των παθογόνων μικροοργανισμών.
- Μειωθεί ο όγκος και γενικά η μάζα των στερεών.

Τα αερόβια χωνεμένα βιοστερεά είναι καφέ προς σκούρα καφέ με μορφή κροκιδών. Η οσμή τους δεν είναι δυσάρεστη, μοιάζει με οσμή μούχλας. Η καλά χωνεμένη αερόβια ιλύς αφυδατώνεται εύκολα σε κλίνες ξήρανσης. Τα αναερόβια χωνεμένα βιοστερεά είναι σκούρα καφέ προς μαύρα και περιέχουν μεγάλες ποσότητες αερίου. Όταν έχουν πλήρως χωνευτεί δεν έχουν δυσάρεστη οσμή, αλλά η οσμή τους μοιάζει με αυτή της ζεστής πίσσας. Ξηραίνονται εύκολα σε πορώδεις κλίνες κατά λεπτά στρώματα, παράγοντας τελικό υλικό που έχει οσμή παρόμοια με αυτή του πηλώδους εδάφους (Metcalf and Eddy, 2007).

Ποσοτικά χαρακτηριστικά ιλύος

Η παραγωγή στερεών της πρωτοβάθμιας ιλύος ανέρχεται σε 0,1 – 0,3 kg/m³ υγρών αποβλήτων. Η πιο συνηθισμένη προσέγγιση του ρυθμού παραγωγής στερεών στην πρωτοβάθμια ιλύ πραγματοποιείται με τον υπολογισμό της ποσότητας των εισερχόμενων αιωρούμενων στερεών στην εγκατάσταση και την υπόθεση ενός συγκεκριμένου ρυθμού απομάκρυνσής τους. Καθώς ο ρυθμός απομάκρυνσής τους είναι συνήθως 50 – 65%, στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς μια τυπική απόδοση 60% για τον πρωτοβάθμιο καθαρισμό. Φυσικά, μπορούν να προκύψουν σημαντικές ημερήσιες μεταβολές στην παραγωγή της πρωτοβάθμιας ιλύος, ανάλογες συνήθως της εισερχόμενης ποσότητας στερεών στην μονάδα επεξεργασίας. Μάλιστα, οι μέγιστοι ημερήσιοι ρυθμοί παραγωγής πρωτοβάθμιας ιλύος μπορούν να είναι αρκετές φορές μεγαλύτεροι απ' το μέσο ρυθμό παραγωγής (βλ. Εικόνα 3.1). Τέτοια παραδείγματα συναντούμε π.χ. σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων μεγάλων πόλεων λόγω μετακίνησης πληθυσμού σε αργίες ή εξαιτίας ισχυρών βροχοπτώσεων σε παντορορικά συστήματα αποχέτευσης. Σε μικρές μονάδες μπορεί να αναμένονται μεγαλύτερες διακυμάνσεις.



Εικόνα 1.1: Φορτίο αιχμής ιλύος ως ποσοστό του μέσου ημερήσιου φορτίου [Τροποποιημένο από (Turovskiy and Mathai, 2006)].

Για να αντιμετωπισθούν οι διακυμάνσεις αυτές της ποσότητας των στερεών, θα πρέπει κατά το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων να λαμβάνονται υπόψη ο μέσος και μέγιστος ρυθμός παραγωγής στερεών και η δυναμική αποθηκευτική ικανότητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας (Turovskiy and Mathai, 2006).

Σύσταση της ιλύος

Η σύσταση της ιλύος εξαρτάται από το ρυπαντικό φορτίο των εισερχόμενων στη μονάδα λυμάτων, το είδος της επεξεργασίας τους, καθώς επίσης και από την επεξεργασία της ιλύος. Τα ποιοτικά αυτά χαρακτηριστικά της ιλύος παίζουν σημαντικό ρόλο στην επιλογή των μεθόδων επεξεργασίας αλλά και

τελικής της διάθεσης. Σε γενικές γραμμές, η παραγόμενη βιολογική ιλύς αποτελείται κατά 10% – 30% από ανόργανες ουσίες, 20% – 50% από βιομάζα και 20% – 40% από άλλα οργανικά (EC, 2007).

Η περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων στα στερεά των υγρών αποβλήτων διαφοροποιείται σημαντικά (Πίνακας 3.1). Η συγκέντρωσή τους μπορεί να περιορίσει το βαθμό και τη διάρκεια της εφαρμογής των βιοστερεών στο έδαφος. Τα βαρέα μέταλλα δεν καταστρέφονται στις ΕΕΛ, αν και απομακρύνονται σε ποσοστό μέχρι και 90% από το υδατικό ρεύμα ανάλογα με το είδος του μετάλλου και τη χημική του μορφή (Stasinakis and Thomaidis, 2010). Συγκεντρώνονται ως επί το πλείστον στη διαχωριζόμενη ιλύ. Τα μέταλλα βρίσκονται στην ιλύ κυρίως σε μορφή αδιάλυτων θειούχων και ανθρακικών αλάτων ή συμπλόκων ιόντων, ή είναι ενσωματωμένα σε μικροοργανισμούς.

Πίνακας 1.1: Διακύμανση της μέσης συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην ιλύ στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EC, 2001).

| Παράμετρος | Διακύμανση συγκέντρωσης στην ΕΕ (mg/kg DS) |
|------------|--------------------------------------------|
| Cd | 0,4 – 3,8 |
| Cr | 16 – 275 |
| Cu | 39 – 641 |
| Hg | 0,3 – 3 |
| Ni | 9 – 90 |
| Pb | 13 – 221 |
| Zn | 142 - 2000 |

Η ιλύς που προέρχεται από την επεξεργασία των λυμάτων, περιέχει ένα πλήθος παθογόνων μικροοργανισμών, ο αριθμός και ο τύπος των οποίων ποικίλει. Η φύση, η ποικιλότητα και οι συγκεντρώσεις των παθογόνων στα λύματα εξαρτώνται από την υγεία και το μέγεθος του πληθυσμού που εξυπηρετείται από το δίκτυο αποχέτευσης και το είδος της βιομηχανίας στην περιοχή. Μεγαλύτερες διακυμάνσεις παρατηρούνται σε μικρά συστήματα αποχέτευσης, αφού στις περιπτώσεις αυτές τα περιττώματα ανθρώπων, που ενδεχόμενα έχουν υψηλή επιβάρυνση, αντιπροσωπεύουν μεγάλο ποσοστό του συνόλου των λυμάτων, με αποτέλεσμα στα λύματα να περιέχονται από μηδενικές έως σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων (Δεληαργύρης και Παπαγγελής, 2008).

Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στην ιλύ επεξεργασμένων λυμάτων είναι πέντε κύριων τύπων: Βακτηρίδια, ιοί, μύκητες και ζύμη, παρασιτικά σκουλήκια (έλμινθες), και πρωτόζωα. Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις των βακτηριακών παθογόνων στη λάσπη των υγρών αποβλήτων. Ειδικότερα, τα παράσιτα βρίσκονται στη λάσπη σε συγκεντρώσεις 102 – 103/g DS (ξηράς ύλης).

Πίνακας 1.2: Συγκεντρώσεις των παθογόνων βακτηρίων στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη (Δεληαργύρης και Παπαγγελής, 2008).

| Παθογόνα βακτήρια | Πρωτοβάθμια ιλύς (αριθμός / g DS) | Δευτεροβάθμια ιλύς (αριθμός / g DS) |
|-------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| Σύνολο Coliforms | $10^8 - 10^9$ | 7×10^8 |
| Faecal Coliforms | $10^7 - 10^8$ | 8×10^6 |
| Enterococci | $10^6 - 10^7$ | 2×10^2 |
| Salmonella spp | $10^2 - 10^3$ | 9×10^2 |
| Clostridium | 10^6 | - |
| Mycobacterium spp | 10^6 | - |

Πέρα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά της ιλύος, στη διαχείρισή της σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και τα υδραυλικά της χαρακτηριστικά. Οι λάσπες, παρά τα φαινόμενα δεν έχουν ομοιογένεια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποικιλία των περιεχόμενων στερεών (πρωτοβάθμια ιλύς, δευτεροβάθμια, κλπ.) τόσο μεγαλύτερη ανομοιογένεια παρατηρείται. Γενικά, επικρατεί στρωτή ροή ή μεταβατική ροή για πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες απ' ότι στο νερό, ενώ σε στροβιλώδεις ταχύτητες όλες οι λάσπες συμπεριφέρονται σαν το νερό (Μαρκαντωνάτος, 1990).

1.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

Απομάκρυνση φωσφόρου από τα λύματα

Οι υφιστάμενες πρακτικές απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα εισερχόμενα λύματα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) που λειτουργούν με βάση την τεχνολογία της ενεργού ιλύος είναι: η ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Enhanced Biological Phosphorus Recovery - EBPR) και η χημική απομάκρυνση του φωσφόρου (Chemical Phosphorus Recovery - CPR).

Η EBPR αποτελεί μία από τις πιο οικονομικές, αποδοτικές και βιώσιμες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του φωσφόρου από τα αστικά λύματα, χωρίς να απαιτείται η προσθήκη κάποιου χημικού με αποτελεσματικότητα όσον αφορά στην απομάκρυνση του φωσφόρου άνω του 80%. Η διαδικασία EBPR βασικά αποτελείται από μία αναερόβια ζώνη, την οποία ακολουθεί η αερόβια ζώνη. Το κύριο χαρακτηριστικό της διαδικασίας είναι ότι πραγματοποιείται από τα πολυφωσφορικά βακτήρια προσλαμβάνουν οργανικό φορτίο και διασπούν τις πολυφωσφορικές αλυσίδες έτσι ώστε να παράξουν ενέργεια κάτω από αναερόβιες συνθήκες, απελευθερώνοντας παράλληλα ορθοφωσφικές ρίζες, ενώ κάτω από αερόβιες συνθήκες προσλαμβάνουν τις ορθοφωσφικές ρίζες με σκοπό τον πολλαπλασιασμό τους. Έτσι, μειώνεται η συγκέντρωση του φωσφόρου από τα

λύματα και συγκεντρώνεται στη λυματολάσπη.

Η απομάκρυνση του φωσφόρου κατά αυτή την διαδικασία βασίζεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στους πολυφωσφορικούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι είναι ετεροτροφικοί χημικοσυνθετικοί, αερόβιοι και αναερόβιοι μικροοργανισμοί, ικανοί για την απορρόφηση και αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου ενδοκυτταρικά, από 4 έως 8% του ξηρού τους βάρους ή και παραπάνω. Για τους μικροοργανισμούς αυτούς, η πρόσληψη φωσφόρου καθώς και άνθρακα και η ενδοκυτταρική αποθήκευση του, κατά την εναλλαγή των αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών, συνιστά μηχανισμό επιβίωσης. Αντίθετα, οι ετερότροφοι χημικοσυνθετικοί, αερόβιοι μικροοργανισμοί που ευθύνονται για την μείωση του BOD στα λύματα δεν είναι σε θέση να αποθηκεύουν ορθοφωσφορικά σε τέτοιο βαθμό.

Πιο αναλυτικά, οι πολυφωσφορικοί μικροοργανισμοί είναι ικανοί να αποθηκεύουν οργανικές ουσίες, και ειδικότερα να απορροφούν πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids - VFAs), ως εσωτερικά πολυυδροξυαλκανοϊκά (Polyhydroxyalkanoates - PHAs) μέσω της απελευθέρωσης των ορθοφωσφορικών και της κατακρήμνισης του γλυκογόνου σε αναερόβιες συνθήκες. Κάτω από τις αερόβιες συνθήκες που ακολουθούν, το αποθηκευμένο PHA οξειδώνεται για την παραγωγή ενέργειας με σκοπό την απορρόφηση των διαθέσιμων ορθοφωσφορικών, την αύξηση της βιομάζας και την αναγέννηση του γλυκογόνου.

Η CPR είναι εξίσου σημαντική με την EBPR διότι χωρίς αυτή πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) δεν θα μπορούσαν να τηρήσουν το νομοθετικό όριο του 1 mg TP/l, καθώς η αποτελεσματικότητα του EBPR αποκλειστικά δεν είναι τόσο μεγάλη. Ο οργανικός φώσφορος ο οποίος περιέχεται στη δομή των μικροοργανισμών απομακρύνεται λόγω της απομάκρυνσης των TSS. Ο διαλυτός φώσφορος στα λύματα έχει συνήθως την μορφή των HPO_4^{2-} , καθώς ενυδατώνεται. Για να απομακρυνθεί ο διαλυτός φώσφορος προστίθενται άλατα σιδήρου ή αργιλίου συνήθως στην δεξαμενή αερισμού και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Όσον αφορά στον σίδηρο, ο οποίος παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας ανάκτησης του φωσφόρου, αφού αντιδράσει με αυτόν και του χαμηλού κόστους προμήθειάς του, η χημεία των αντιδράσεών του στα λύματα είναι σύνθετη (Faivre, 2016; Schwertmann and Cornell, 2000b) και συνεπώς είναι πολλές οι πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να γίνουν με τον φώσφορο κατά τη διάρκεια της CPR (Smith et al., 2008). Για την διαδικασία της CPR, χρησιμοποιούνται κυρίως ενώσεις δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, οι οποίες είναι διαλυτές σε $\text{pH} < 2$. Ο διαλυμένος τρισθενής σίδηρος σχηματίζει γρήγορα αδιάλυτα οξειδία σιδήρου, καθώς αυξάνεται το pH, ενώ ο διαλυμένος δισθενής σίδηρος είναι συνήθως σταθερός μόνο σε χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής απουσία

οξυγόνου, όπου είναι πιο διαλυτός σε ένα μεγαλύτερο εύρος pH σε σχέση με τον τρισθενή.

Ο σίδηρος προστίθεται συνήθως στα λύματα στις ΕΕΛ με δοσομετρική αντλία σε μορφή αλάτων. Οι ακριβείς μηχανισμοί μέσω των οποίων τα ορθοφωσφορικά απομακρύνονται μετά την προσθήκη σιδήρου [Fe(II)/Fe(III)] δεν είναι πλήρως κατανοητοί. Η υδρόλυση του τρισθενούς σιδήρου σε ένα υδατικό διάλυμα είναι συνήθως πολύ γρήγορη (Wendt von, 1973). Έχει προταθεί ότι η προσρόφηση του φωσφόρου σε οξείδια του σιδήρου είναι ένας σημαντικός ή ακόμη και ο κύριος μηχανισμός που εμπλέκεται στην απομάκρυνση του φωσφόρου από τα λύματα όταν χρησιμοποιούνται άλατα τρισθενούς σιδήρου (Lu et al., 2016; Mao et al., 2016; Smith et al., 2008).

Η κατάσταση είναι ακόμη πιο περίπλοκη όταν προστίθεται δισθενής σίδηρος επειδή μπορεί να οξειδωθεί εν μέρει ή πλήρως σε τρισθενή. Ο σίδηρος συνήθως προστίθεται στα αεριζόμενα στάδια της ΕΕΛ για να επιτραπεί η οξείδωσή του σε τρισθενή. Ενώ δεν είναι γνωστός ο βαθμός οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου, η κινητική εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση οξυγόνου και ιδιαίτερα από το pH (Stumm and Morgan, 1996).

Ανάκτηση/Ανακύκλωση φωσφόρου από την ιλύ αστικών λυμάτων

Έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογιών ανάκτησης φωσφορικών αλάτων αλλά μόνο λίγες τεχνολογίες έχουν υλοποιηθεί σε πρακτική κλίμακα (Desmidt et al., 2015; Egle et al., 2014). Ο σίδηρος που υπάρχει στη λυματολάσπη έχει συχνά αντίκτυπο στις τεχνολογίες ανάκτησης φωσφορικών αλάτων από την παραγόμενη ιλύ των ΕΕΛ, όπως φαίνεται και στα επόμενα παραδείγματα υφιστάμενων μεθόδων ανάκτησης/ανακύκλωσης φωσφόρου.

Η πιο απλή και οικονομική μέθοδος ανακύκλωσης του φωσφόρου είναι η απευθείας χρήση της σταθεροποιημένης και υγειονομοποιημένης ιλύος που παράγεται, δηλαδή της λάσπης η οποία περιέχει χαμηλή συγκέντρωση σε οργανικά στερεά (VS) και δεν περιέχει παθογόνους μικροοργανισμούς, στην γεωργία. Το 2005, το 41% του συνόλου της λυματολάσπης που παρήχθη στις 27 χώρες της ΕΕ χρησιμοποιήθηκε στη γεωργία, το 17% κομποστοποιήθηκε, το 19% αποτεφρώθηκε, το 17% οδηγήθηκε σε χώρους υγειονομικής ταφής και το 12% υποβλήθηκε σε επεξεργασία με άλλους τρόπους (Kelessidis and Stasinakis, 2012). Η παρουσία σιδήρου στη λυματολάσπη μειώνει τη υδατοδιαλυτότητα των φωσφορικών στα βιοστερεά (Brandt et al., 2004; Krogstad et al., 2005; Miller and O'Connor, 2009; O'Connor et al., 2004). Αυτό θεωρείται θετικό αποτέλεσμα σε ορισμένες περιπτώσεις, επειδή μπορεί να αποτρέψει την απώλεια φωσφορικών αλάτων στην επιφανειακή απορροή (Elliott and O'Connor, 2007; Lu et al., 2012), όμως μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως αρνητικό αποτέλεσμα επειδή μπορεί να περιορίσει την ποσότητα φωσφορικών αλάτων που μπορεί να απορροφήσουν απευθείας τα φυτά (Kidd et al., 2007; Krogstad et al., 2005; Römer, 2006; Samie and Römer, 2001).

Μία μέθοδος μέσω της οποίας μπορεί να ανακτηθεί ο φώσφορος είναι η κατακρήμνιση του φωσφόρου

σε μορφή στρουβίτη ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών καθίζησης στρουβίτη είναι διαθέσιμος και σε ορισμένες περιπτώσεις θεωρείται ότι είναι η βέλτιστη μέθοδος για την ανάκτηση φωσφορικών αλάτων. Η καθίζηση στρουβίτη είναι δυνατή στη λυματολάσπη ή στο ρεύμα των λυμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου. Αυτά εντοπίζονται συνήθως όταν μία ΕΕΛ συνδυάζει EBPR και χώνευση της παραγόμενης λυματολάσπης. Ο στρουβίτης μπορεί στη συνέχεια να κατακρημνιστεί και να ανακτηθεί μέσω ενός συνδυασμού αύξησης του pH και προσθήκης μαγνησίου, είτε απευθείας στη λάσπη είτε στην εκροή της αφυδάτωσης της ιλύος. Ωστόσο, το μερίδιο αγοράς που καταλαμβάνουν τέτοιες τεχνικές είναι περιορισμένο επειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε συστήματα EBPR, τα οποία δεν είναι τόσο διαδεδομένα στην ΕΕ λόγω του μεγαλύτερου κόστους συγκριτικά με τα CPR (Kang et al., 2008). Εκτός από την περιορισμένη εφαρμογή του EBPR, οι αποδόσεις ανάκτησης για τον στρουβίτη είναι σχετικά χαμηλές και κυμαίνονται μεταξύ 10-40% του εισερχόμενου φορτίου του διαλυτού φωσφόρου (Cornel and Schaum, 2009; Egle et al., 2015; Ewert et al., 2014). Οι συγκεντρώσεις του σιδήρου και αλουμινίου μπορούν εν μέρει να εξηγήσουν τη χαμηλή απόδοση ανάκτησης μέσω της κατακρήμνισης στρουβίτη. Ο σίδηρος έχει μεγαλύτερη τάση ένωσης με τα φωσφορικά σε σχέση με το μαγνήσιο και χρησιμοποιείται πολλές φορές για την αποτροπή δημιουργίας στρουβίτη (Baker et al., 2006; Doyle and Parsons, 2002; Mamais et al., 1994; Neethling and Benisch, 2004).

Τα λύματα και η λυματολάσπη έχουν συνήθως pH 6-8 (Tchobanoglous et al., 2013). Σε πολύ υψηλό (>12) και χαμηλό pH (<2), τα φωσφορικά άλατα θα πρέπει να διαλυτοποιούνται ανεξάρτητα από το αν είναι προσροφημένα σε οξείδια του σιδήρου ή εάν υπάρχουν σε ανόργανη μορφή. Η ισχυρή όξυνση ενός διαλύματος θα διαλύσει και θα διαλυτοποιήσει σε ελεύθερη μορφή φωσφορικά άλατα και τρισθενή σίδηρο, διαλυτοποιώντας έτσι το μεγαλύτερο μέρος του στερεού φωσφόρου σε δείγματα ιλύος και τέφρας. Αλλά σε χαμηλό pH, επίσης, τα βαρέα μέταλλα και άλλα μέταλλα διαλυτοποιούνται. Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές προσεγγίσεις για την έκπλυση φωσφορικών αλάτων από τη λάσπη και, επομένως, τη διάθεση περισσότερων φωσφορικών για ανάκτηση. Η αλκαλική επεξεργασία της ιλύος είναι μια άλλη προσέγγιση για την απελευθέρωση φωσφορικών αλάτων από τη λάσπη που περιέχει σίδηρο. Μια αλκαλική επεξεργασία έχει το πλεονέκτημα έναντι μιας όξινης επεξεργασίας ότι θα διαλυθούν λιγότερα μέταλλα. Μετά τον διαχωρισμό του στερεού από το υγρό μέρος, τα φωσφορικά μπορούν να εκπλυθούν από την στερεή φάση για να παραχθεί φωσφορικό ασβέστιο ως προϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στη βιομηχανία λιπασμάτων. Ωστόσο, υπάρχουν διαφωνίες σχετικά με τη διαλυτότητα του FeP σε αλκαλικό περιβάλλον και την αποτελεσματικότητά του να απελευθερώνει φωσφορικά άλατα από τη λυματολάσπη.

Ένας ακόμη τρόπος διαχωρισμού και έπειτα ανάκτησης του φωσφόρου είναι μέσω βακτηρίων που ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται τα φωσφορικά. Τα βακτήρια αυτά είναι παρόντα σε συστήματα ενεργού ιλύος (Nielsen, 1996) και ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε οξείδια σιδήρου, κινητοποιώντας έτσι τα φωσφορικά (Heiberg et al., 2012; Patrick et al.,

1973; Peretyazhko and Sposito, 2005). Ωστόσο, αποδείχθηκε επίσης ότι οι ενώσεις δισθενούς σιδήρου που σχηματίζονται θα μπορούσαν, απουσία θεικών, να δεσμεύουν το μεγαλύτερο μέρος του απελευθερωμένου φωσφορικού (Azam and Finneran, 2014· Borch and Fendorf, 2007· Cheng et al., 2015· Emerson et al., 2012).

Ένα σημαντικό ποσοστό της λυματολάσπης που παράγεται σε χώρες όπως η Ολλανδία, η Ελβετία και η Γερμανία αποτεφρώνεται σε ειδικούς αποτεφρωτήρες ιλύος. Αυτοί οι αποτεφρωτήρες παράγουν μια τέφρα πλούσια σε φωσφορικά άλατα από την οποία μπορούν να ανακτηθούν τα φωσφορικά. Έχουν αναπτυχθεί οι θερμοχημικές και οι υγρές χημικές τεχνολογίες για την ανάκτηση φωσφορικών από αυτή την τέφρα (Cornel and Schaum, 2009; Desmidt et al., 2015; Donatello and Cheeseman, 2013).

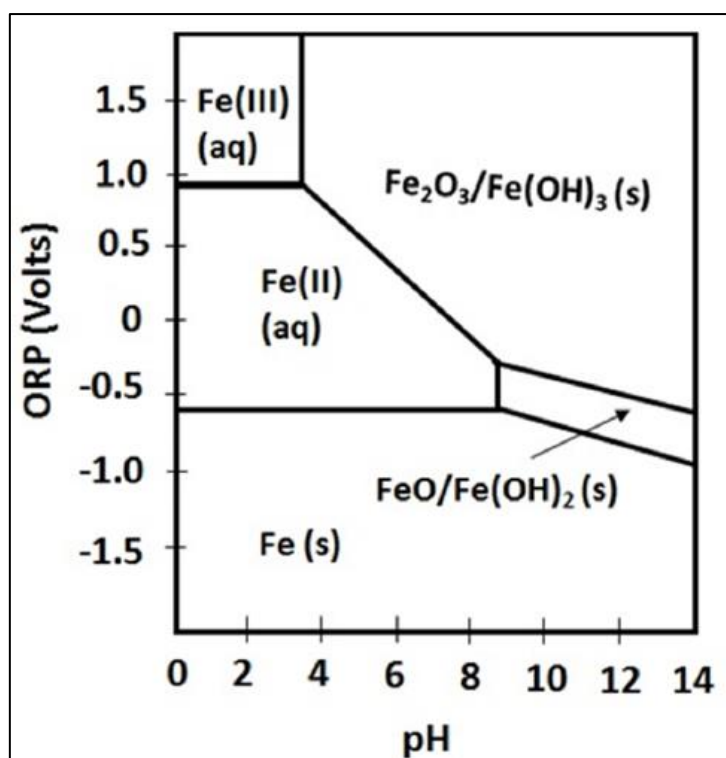
Υγρές χημικές προσεγγίσεις (Ecophos, Leachphos, Tetrphos, Easymining) εκπλένουν φωσφορικά από την τέφρα μέσω όξινης διάλυσης (Egle et al., 2015). Τυπικά τα φωσφορικά αρχίζουν να απελευθερώνονται από το pH 3-4 για να φτάσει σχεδόν το 90% σε pH 2 (Guedes et al., 2016; Ottosen et al., 2013; Petzet et al., 2012). Το φωσφορικό άλας στην τέφρα ιλύος μπορεί επίσης να γίνει υδατοδιαλυτό μέσω ξηρής οξίνισης της τέφρας (Langenveld and Wolde, 2013b; Weigand et al., 2011). Σημαντικές ποσότητες φωσφορικών έχουν ανακυκλωθεί από τέφρα με χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο χρησιμοποιώντας μια θερμική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λευκού φωσφόρου (Schipper and Korving, 2009). Επιπλέον, η θερμοχημική επεξεργασία της τέφρας από λυματολάσπη μπορεί να αφαιρέσει βαρέα μέταλλα και να αυξήσει τη βιοδιαθεσιμότητα του φωσφορικού άλατος στην τέφρα (Adam et al., 2009).

Ένας ακόμη τρόπος, ο οποίος θα εξεταστεί στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αυτός της ανάκτησης του φωσφόρου από την ιλύ μέσω του σχηματισμού βιβιανίτη. Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι ο βιβιανίτης υπάρχει σε περιβαλλοντικά συστήματα (Rothe et al., 2016) αλλά και στα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να έχει σημαντική παρουσία (Azam and Finneran, 2014; Frossard et al., 1997; Nriagu and Moore, 1984 Singer, 1972· Wilfert et al., 2016· Zhang, 2012). Ο βιβιανίτης σχηματίζεται απουσία οξυγόνου σε μη σουλφιδικά συστήματα και είναι πολύ σταθερός σε ένα μεγάλο εύρος pH (Nriagu, 1972). Μόλις σχηματιστεί ο βιβιανίτης, η πλήρης οξειδωσή του είναι σχετικά αργή (Miot et al., 2009; Roldan et al., 2002). Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με το πόσο γρήγορα σχηματίζεται ο βιβιανίτης και πόσο γρήγορα οξειδώνεται μόλις σχηματιστεί. Εξαιτίας της χαμηλής του διαλυτότητας, του γρήγορου σχηματισμού και της αργής αποικοδόμησής του (μέσω οξειδωσης), φαίνεται λογικό ότι σημαντικές ποσότητες φωσφορικών δεσμεύονται με τον σίδηρο και δημιουργούν βιβιανίτη σε λύματα, όπου υπάρχει δισθενής σίδηρος, φωσφορικά, αναερόβιες συνθήκες και χαμηλές συγκεντρώσεις σουλφιδίων. Ο βιβιανίτης μπορεί να σχηματιστεί άμεσα κατά τη χορήγηση δισθενούς σιδήρου ή έμμεσα όταν ο τρισθενής σίδηρος αναχθεί χημικά ή βιολογικά σε δισθενή.

1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΙ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ

Ενώσεις σιδήρου και φωσφόρου

Ο σίδηρος είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης και η χημεία του είναι πολύ διαφορετική (Cornell and Schwertmann, 2003b). Μπορεί να υπάρχει σε πολλές καταστάσεις οξειδωσης που κυμαίνονται από -2 έως +6, αν και το +2 (ferrous) και το +3 (ferric) είναι οι πιο κοινές καταστάσεις οξειδωσης που συναντώνται. Η διαλυτότητα των ιόντων σιδήρου ποικίλλει ανάλογα με το pH και το δυναμικό μείωσης της οξειδωσης (ORP). Ανάλογα με το pH, τα ιόντα σιδήρου μπορούν να σχηματίσουν διάφορα αδιάλυτα οξείδια, οξυ-υδροξείδια και υδροξείδια, που συνολικά ονομάζονται οξείδια σιδήρου (Cornell and Schwertmann, 2003b), όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 1.1: Απλουστευμένο διάγραμμα Pourbaix το οποίο παρουσιάζει τις σταθεροποιημένες μορφές του σιδήρου σε διαφορετικές συνθήκες (Wilfert et al., 2018).

Οι ενώσεις σιδήρου (Fe) και φωσφόρου (P) που βρίσκονται στις ΕΕΛ μπορεί να είναι είτε σε μορφή αλάτων, είτε σε μορφή συμπλόκων που περιλαμβάνουν προσρόφηση του φωσφόρου σε οξείδια σιδήρου (Frossard et al., 1997; Huang and Shenker, 2004; Luedecke et al., 1989; Smith et al., 200).

Υπάρχουν τουλάχιστον 16 οξείδια σιδήρου (Cornell and Schwertmann, 2003b). Μερικά παραδείγματα υδροξειδίων τρισθενούς σιδήρου είναι ο γαιθίτης, ο φερριϋδρίτης, ο λεπιδοκροκίτης, ο ακαγανίτης και ο αιματίτης. Τα διαφορετικά οξείδια του σιδήρου έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ή είναι άμορφες και αυτές οι δομές καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό ιδιότητες όπως το πορώδες, η ειδική επιφάνεια, η

διαλυτότητα και το δυναμικό αναγωγής. Αυτές οι ιδιότητες έχουν επίδραση στους σχηματιζόμενους δεσμούς με τον φώσφορο αλλά και στην βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου σε αυτές τις ενώσεις (Barron et al., 1988; Guzman et al., 1994; McLaughlin et al., 1981; Parfitt et al., 1975; Wang et al., 2013). Το εμβαδόν επιφανείας του οξειδίου του σιδήρου συνήθως συσχετίζεται με την ικανότητά του να προσροφάει φωσφορικά.

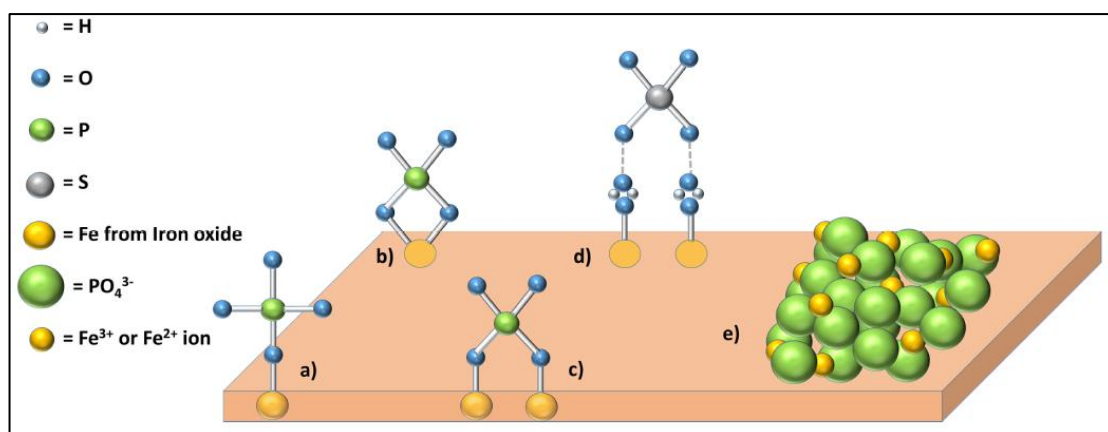
Τα άμορφα ή λιγότερο κρυσταλλικά οξείδια σιδήρου έχουν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών από τα περισσότερα κρυσταλλικά οξείδια σιδήρου και αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα άμορφα οξείδια του σιδήρου έχουν μεγαλύτερες επιφάνειες αντίδρασης (Borggaard, 1983; Parfitt et al., 1975; Wang et al., 2013).

Η προσρόφηση φωσφόρου στα οξείδια του σιδήρου μπορεί επίσης να διαφέρει λόγω του τύπου και της πυκνότητας των επιφανειακών υδροξυλομάδων που υπάρχουν στις κρυσταλλικές επιφάνειες, οι οποίες είναι οι λειτουργικές ομάδες όπου λαμβάνει χώρα η προσρόφηση των φωσφορικών (Cornell and Schwertmann, 2003b). Για παράδειγμα, οι αιματίτες έδειξαν ικανότητες προσρόφησης που κυμαίνονταν από 0,19 έως 3,33 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ λόγω των διαφορών στις κρυσταλλικές τους όψεις (Barron et al., 1988). Αντίθετα, οι γαιθίτες έδειξαν ένα στενότερο εύρος ικανοτήτων προσρόφησης μεταξύ 2,16 και 2,83 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ λόγω της σχετικά σταθερής κατανομής κρυσταλλικής όψης τους (Torrent et al., 1990).

Η προσρόφηση φωσφορικών στα οξείδια του σιδήρου συμβαίνει αφού ο σίδηρος κάτω από την επιφάνεια του υδροξυλίου δρα ως οξύ κατά Lewis και ανταλλάσσει τις ομάδες υδροξειδίων της επιφάνειας με άλλες ενώσεις «μεταφορείς» (Cornell και Schwertmann, 2003b). Όταν τα φωσφορικά συνδέονται απευθείας σε μια επιφάνεια οξειδίου του σιδήρου, χωρίς μόρια νερού μεταξύ των φωσφορικών και της επιφάνειας, το σύμπλοκο που προκύπτει ονομάζεται σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας (Goldberg και Sposito, 1985). Ένα σύμπλεγμα εσωτερικής σφαίρας μπορεί να αποτελείται από ένα μόνο μόριο φωσφόρου συνδεδεμένο μέσω ενός ή δύο δεσμών οξυγόνου με ένα ή δύο άτομα σιδήρου (Sparks, 2003). Ο τύπος του συμπλόκου που σχηματίζεται καθορίζει την ισχύ στην οποία δεσμεύονται τα φωσφορικά. Τα σύμπλοκα με διπλούς δεσμούς έχουν πιο σταθερές δομές από τα σύμπλοκα με μονούς δεσμούς, πράγμα που σημαίνει ότι θα μπορούσε να είναι ευκολότερο να απελευθερωθεί φώσφορος από την τελευταία κατηγορία συμπλόκων (Abdala et al., 2015). Οι τύποι συμπλόκων διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο των οξειδίων του σιδήρου και τις συνθήκες όπως το pH και η αρχική συγκέντρωση φωσφορικών (Abdala et al., 2015; Arai and Sparks, 2001; Goldberg and Sposito, 1985). Έτσι, οι ιδιότητες προσρόφησης και εκρόφησης φωσφορικών ποικίλλουν για διαφορετικά οξείδια σιδήρου και για τις συνθήκες όπου εμφανίζονται.

Η προσρόφηση δεν είναι η μόνη αλληλεπίδραση που συμβαίνει μεταξύ φωσφορικών και οξειδίων του σιδήρου. Είναι δυνατό να έχουμε επιφανειακή κατακρήμνιση (Εικόνα 1.1), που είναι ο σχηματισμός τρισδιάστατων ενώσεων, σε αντίθεση με τη δισδιάστατη μονοστρωματική κάλυψη κατά την

προσρόφηση (Davis and Hayes, 1987; Sparks, 2003). Η επιφανειακή κατακρήμιση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μιας στερεάς φάσης από την οποία ο φώσφορος εκροφάται λιγότερο εύκολα, επειδή ο φώσφορος στο επιφανειακό ίζημα δεν βρίσκεται πλέον σε ισορροπία με το διάλυμα (Li and Stanforth, 2000a). Για παράδειγμα, τα σωματίδια νανο-μηδενικού σιδήρου (nZVI) αποδείχθηκε ότι έχουν πολύ υψηλές ικανότητες προσρόφησης φωσφορικών (245 mg P/g) παρόλο που η επιφάνειά τους (27,6 m²/g) δεν ήταν πολύ μεγάλη (Wen et al., 2014). Αυτή η υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης φωσφορικών θεωρείται ότι οφείλεται εν μέρει από την εμφάνιση κατακρημνίσεων, οι οποίες έχουν το ρόλο καταλύτη στη διάλυση του σιδήρου από τα σωματίδια nZVI. Η αρχική συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα επηρεάζει τον τύπο δέσμευσης με τα οξειδία του σιδήρου προσδιορίζοντας την επιφανειακή κάλυψη των φωσφορικών.



Εικόνα 1.2: Σύνδεση ανιόντων σε οξειδία σιδήρου. Φωσφορικά προσροφημένα ως σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (Abdala et al., 2015; Arai and Sparks, 2001; Parfitt and Atkinson, 1976): α) mononuclear monodentate β) mononuclear bidentate γ) binuclear bidentate. Η προσρόφηση θειικών αλάτων παρουσιάζεται ως παράδειγμα για δ) σύμπλεγμα εξωτερικής σφαίρας στο οποίο υπάρχουν μόρια νερού μεταξύ της επιφάνειας του οξειδίου του σιδήρου και των θειικών (Peak et al., 1999) ε) παράδειγμα επιφανειακής καθίζησης στην οποία συμβάλλει ο διαλυμένος σίδηρος από την επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου στον σχηματισμό πολλαπλών στρωμάτων ιζημάτων φωσφόρου-σιδήρου (Li and Stanforth, 2000a) στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου.

Τα άλατα φωσφορικού σιδήρου είναι πολυατομικά σύμπλοκα σιδήρου και φωσφόρου (Moore, 1969, 1970; Stoch et al., 2014). Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα προσρόφησης όπου τα πολυφωσφορικά απομακρύνονται από το διάλυμα με δέσμευση στην επιφάνεια ενός στερεού (π.χ. οξείδιο του σιδήρου, Sparks, 2003), τα άλατα φωσφορικού σιδήρου σχηματίζονται συνήθως παρουσία φωσφορικών και διαλυμένου σιδήρου (Bache, 1964, Ming et al., 2011, Roldan et al., 2002). Ωστόσο, οι ακριβείς μηχανισμοί που εμπλέκονται στο σχηματισμό ιζημάτων φωσφορικού σιδήρου είναι περίπλοκοι (Lente et al., 2000; Luedecke et al., 1989).

Ο βιβιανίτης ($\text{Fe}^2_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) και ο στρενγκίτης ($\text{Fe}^3[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) είναι τα κοινά παραδείγματα ορυκτών

φωσφορικού σιδήρου, αν και υπάρχουν πολλά άλλα όπως ο $\text{Fe}^2(\text{Fe}^3)_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, ο βεραουνίτης ($\text{Fe}^2(\text{Fe}^3)_5[(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5]6\text{H}_2\text{O}$) και ο rockbridgeite ($\text{Fe}^2(\text{Fe}^3)_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$) (Moore, 1970). Η σταθερότητα των διαφόρων ορυκτών φωσφορικού σιδήρου ποικίλλει ως προς το σχηματισμό και τη διαλυτότητά τους σε σχέση με το pH και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής (Nriagu and Dell, 1974) που με τη σειρά του μπορεί να έχει επιπτώσεις στην απελευθέρωση φωσφόρου από αυτές τις ενώσεις.

Οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες

Η κινητοποίηση και η κατακράτηση του φωσφόρου από τις ενώσεις σιδήρου και φωσφόρου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αλλαγές στο ORP (Caraco et al., 1989; Roden and Edmonds, 1997; Smolders et al., 2006).

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων απαιτούν ένα μεγάλο εύρος ORP για να επιτρέψουν τη διεξαγωγή διαφορετικών μικροβιακών διεργασιών. Τα ORP σε μία ΕΕΛ κυμαίνονται σε λιγότερο από -300 mV, κατά τη διάρκεια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος ή της αναερόβιας περιόδου σε ένα σύστημα EBPR, έως περισσότερα από +200 mV κατά τη διάρκεια της διεργασίας της νιτροποίησης. Σε αυτό το πλαίσιο, μπορούν να πραγματοποιηθούν μικροβιακές και χημικές διεργασίες που μεταβάλλουν τα FePs με την οξείδωση ή την αναγωγή του σιδήρου ή με την αντικατάσταση του φωσφόρου με θειούχα ή άλλα ιόντα. Αυτές οι τροποποιήσεις μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση απομάκρυνσης του φωσφόρου (Nielsen, 1996). Σε μια πιθανή διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου, η έκθεση των FePs σε ORP, θα μπορούσε να βοηθήσει στην κινητοποίηση του φωσφόρου. Για παράδειγμα, σε χαμηλές τιμές ORP, τα θειικά βακτήρια θα μπορούσαν να κινητοποιήσουν τον δεσμευμένο σίδηρο και φώσφορο. Από την άλλη πλευρά, η οξείδωση μπορεί να κινητοποιήσει τον φώσφορο που είναι δεσμευμένος στον βιβιανίτη. Οι χημικές ή βιολογικές διεργασίες που θα μπορούσαν να κινητοποιήσουν τον φώσφορο από τα FePs θα μπορούσαν να διευκολυνθούν από την παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης.

Η χημική ή βιολογική αναγωγική διάλυση του τρισθενούς σιδήρου μπορεί να προκαλέσει την απελευθέρωση φωσφόρου που συνδέεται με το σίδηρο. Γενικά, τα βακτήρια που ανάγουν τον σίδηρο είναι ευρέως διαδεδομένα σε συστήματα εδάφους και ιζημάτων (Lovley et al., 1991a; Lovley, 1997; Weber et al., 2006). Αυτοί οι οργανισμοί ανάγουν τον σίδηρο σε οξειδία σιδήρου ή σε άλατα φωσφορικού σιδήρου, κινητοποιώντας έτσι τον φώσφορο (Heiberg et al., 2012; Patrick et al., 1973; Peretyazhko and Sposito, 2005). Ωστόσο, απουσία θειικών, σχηματίζονται ενώσεις δισθενούς σιδήρου που δεσμεύουν το μεγαλύτερο μέρος του απελευθερωμένου φωσφόρου (Borch and Fendorf, 2007; Roden and Edmonds, 1997). Το δυναμικό αναγωγής του οξειδίου του σιδήρου εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή, τη διαλυτότητα και την επιφάνεια του (Bonneville et al., 2009; Larsen and Postma, 2001). Τα κρυσταλλικά οξείδια του σιδήρου με χαμηλή ενεργή επιφάνεια (π.χ. γαιθίτης και αιματίτης) και χαμηλή διαλυτότητα είναι συνήθως λιγότερο προσιτά σε οργανισμούς που ανάγουν το σίδηρο από τα άμορφα οξείδια του σιδήρου (Bonneville et al., 2009; Cheng et al., 2015; Munch and Ottow, 1983).

Τα βιογονικά οξείδια του σιδήρου που μπορούν να σχηματιστούν παρουσία βακτηρίων οξειδώσεως του σιδήρου και περιλαμβάνουν τον γαιθίτη, τον μαγνητίτη, τον φερριϋδρίτη και την πράσινη σκουριά (Weber et al., 2006). Τα βιολογικά σχηματισμένα οξείδια του σιδήρου μπορούν να περιέχουν οργανική ύλη, η οποία διαταράσσει τη διαδικασία κρυστάλλωσης (Cornell and Schwertmann, 2003b; Posth et al., 2014) και καθιστά τον σίδηρο πιο προσιτό και επομένως ανάγεται πιο εύκολα. Αυτή η διαδικασία αναγωγής μπορεί να υποβοηθηθεί από χουμικές ουσίες (Piepenbrock et al., 2014a; Piepenbrock et al., 2014b).

Έχει αποδειχθεί ότι τα βακτήρια που ανάγουν τον σίδηρο και τα οξειδωτικά βακτήρια είναι πολύ ενεργά στις ΕΕΛ (Nielsen, 1996; Rasmussen et al., 1994; Rasmussen and Nielsen, 1996). Η μείωση (πιθανώς ενζυματική) του σιδήρου έχει μετρηθεί σε ενεργό ιλύ αμέσως μετά την αποθήκευσή της υπό αναερόβιες συνθήκες. Ο παραγόμενος σίδηρος παρέμεινε κυρίως εντός των οργανικών της λάσπης παρά τις χουμικές ουσίες που έδειχναν χαμηλότερη συγγένεια με τον δισθενή σίδηρο από τον τρισθενή σίδηρο (Rasmussen and Nielsen, 1996· Stevenson, 1994). Οι μελετητές υπέθεσαν ότι η μείωση του σιδήρου μπορεί να προκαλέσει σημαντική απελευθέρωση φωσφόρου από τη λάσπη υπό αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, δεν ελήφθη υπόψη ο σχηματισμός δευτερογενών οξειδίων του σιδήρου ή βιβιανίτη που μπορούν να δεσμεύσουν τον φώσφορο. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η μικροβιακή οξείδωση του σιδήρου στην ενεργό ιλύ χρησιμοποιώντας νιτρικά ως δέκτη ηλεκτρονίων παίζει σημαντικό ρόλο στο στάδιο της απονιτροποίησης στις ΕΕΛ (Nielsen, 1996). Οι ερευνητές υπέθεσαν ότι αυτή η ανοξική οξείδωση του σιδήρου θα μπορούσε να βελτιώσει την αφυδάτωση της λάσπης και την κατακράτηση του φωσφόρου. Η κινητική της οξείδωσης και αναγωγής του σιδήρου και του μετασχηματισμού του σιδήρου, που ανακυκλώνεται σε στάδια επεξεργασίας με υψηλά και χαμηλά ORPs, δεν έχουν ακόμη προσδιοριστεί. Έτσι, δεν είναι γνωστό εάν οι ενώσεις δισθενούς σιδήρου ή τρισθενούς σιδήρου, οι κρυσταλλικές ή άμορφες, οι βιογενείς ή όχι κυριαρχούν σε διαφορετικά στάδια ενός συστήματος ενεργού ιλύος.

1.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ

Η εφαρμογή της τεχνολογίας αναερόβιας χώνευσης αυξάνεται παγκοσμίως λόγω των οικονομικών και περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων της. Τα άλατα σιδήρου χρησιμοποιούνται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων για διάφορους λόγους, όπως είναι: για την απομάκρυνση του φωσφόρου, την πρόληψη του σχηματισμού στρουβίτη και τη μείωση της περιεκτικότητας σε υδρόθειο (H_2S) στο βιοαέριο. Η αναερόβια χώνευση είναι μία κοινή πρακτική για την επεξεργασία της λάσπης λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οργανικών στερεών τα οποία καταναλώνονται από μεθανογενείς μικροοργανισμούς για την παραγωγή βιοαερίου.

Επίσης, είναι μία ευαίσθητη διεργασία πολλαπλών σταδίων που περιλαμβάνει υδρόλυση, οξεογένεση, ακετογένεση και μεθανογένεση, η οποία εξαρτάται από διαφορετικούς μικροοργανισμούς για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (De Vrieze et al., 2012b). Η διαδικασία περιλαμβάνει την υδρόλυση σύνθετων υψηλού μοριακού βάρους υδατανθράκων, λιπών και/ή πρωτεϊνών σε διαλυτά πολυμερή μέσω της ενζυματικής δράσης υδρολυτικών ζυμωτικών βακτηρίων και τη μετατροπή αυτών των πολυμερών σε οργανικά οξέα, αλκοόλες, H_2 και CO_2 . Τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ από τα ακετογόνα βακτήρια που παράγουν H_2 και τελικά τα μεθανογόνα βακτήρια μετατρέπουν το οξικό οξύ και το αέριο H_2 που παράγεται σε CO_2 και CH_4 . Όλες οι πραγματοποιούμενες αντιδράσεις, επηρεάζονται εύκολα από διάφορες περιβαλλοντικές παραμέτρους, όπως είναι το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση, η αναλογία και το είδος του υποστρώματος, η παρουσία αμμωνίας, κλπ. (Wang et al., 2018). Η διατήρηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών είναι ο πυρήνας της διεργασίας για τη διασφάλιση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας και αποτελεσματικότητάς της (Wang et al., 2018). Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θρεπτικά συστατικά και σε υπόστρωμα είναι μεγάλης σημασίας για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης (Choong et al., 2016). Εκτός από βασικά στοιχεία όπως ο άνθρακας (C), το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και το θείο (S), τα ιχνοστοιχεία (TE), ο σίδηρος (Fe) παίζουν σημαντικό ρόλο στην ενζυματική σύνθεση, στις διεργασίες αναπνοής, στη δομική σταθερότητα των κυττάρων και στη μεταφορά του σήματος της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης (Choong et al., 2016; Eftaxias et al., 2018b; Hijazi et al., 2020; Thanh et al., 201). Στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, ο σίδηρος όχι μόνο είναι ένα συστατικό της πλειονότητας των μεταλλοενζύμων που λειτουργούν για να σχηματίσουν την ενεργό θέση, τον συμπάροντα και την ίδια τη δομή, αλλά χρησιμεύει επίσης ως φορέας οξειδοαναγωγής για τη μεταφορά ηλεκτρονίων (Hargor & Mascharak, 2005; Vintiloiu et al., 2013).

Ενώ η χρήση αλάτων σιδήρου στις ΕΕΛ είναι ευρέως διαδεδομένη, ωστόσο, λίγα είναι γνωστά σχετικά με την πηγή εισροής τους, τους παράγοντες που επηρεάζουν τις χημικές αντιδράσεις του σιδήρου, τόσο στα εισερχόμενα λύματα, όσο και στην λυματολάσπη των λυμάτων, και τον αντίκτυπο που έχουν στη βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα.

Με βάση την βιβλιογραφία, η διάσπαση των πτητικών στερεών (VS) μέσω αναερόβιας χώνευσης της λυματολάσπης ποικίλλει ανάλογα με την περιεκτικότητα σε σίδηρο (Park et al., 2006). Φαίνεται ότι η διάσπαση των οργανικών πτητικών στερεών είναι ευθέως ανάλογη με την αύξηση της περιεκτικότητας του σιδήρου στην προς επεξεργασία λάσπη (J.T. Novak et al., 2007).

Σε κάθε περίπτωση, για την παρακολούθηση της συμπεριφοράς της απόδοσης της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης ανάλογα με την συγκέντρωση του σιδήρου, είναι σημαντικό να υπάρχει ένα πρωτόκολλο για τον προσδιορισμό του τελικού δυναμικού μεθανίου για κάθε δεδομένο στερεό

υπόστρωμα.

Ωστόσο, ο ορισμός ενός τυπικού πρωτοκόλλου αποτελεί πρόκληση καθώς η διαδικασία αναερόβιας χώνευσης είναι ένα εξαιρετικά περίπλοκο και δυναμικό σύστημα όπου οι μικροβιολογικές, βιοχημικές και φυσικοχημικές πτυχές συνδέονται στενά και η σταθερότητα της διαδικασίας εξαρτάται από την κρίσιμη ισορροπία που υπάρχει μεταξύ της συμβιωτικής ανάπτυξης των κύριων μεταβολικών ομάδων βακτηρίων καθώς και των λοιπών ανόργανων ή οργανικών ουσιών που λειτουργούν ως καταλύτες ή αναχαιτιστές στη διεργασία παραγωγής βιοαερίου (μεθάνιο & CO₂).

2

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ,
ΑΝΑΚΤΗΣΗ &
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΤΟΥ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ



2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο φώσφορος είναι ένα στοιχείο το οποίο περιλαμβάνεται στην λίστα με τις κρίσιμες πρώτες ύλες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και εκτιμάται ότι το επόμενο διάστημα θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην βιώσιμη ανάπτυξη της οικονομίας της ΕΕ.

Επομένως, θα πρέπει να εφαρμοστούν ορθολογικοί και βιώσιμοι τρόποι ανακύκλωσης του από δευτερογενείς πηγές, όπως είναι για παράδειγμα η ιλύ αστικών λυμάτων (Carpenter and Bennett, 2011· Childers et al., 2011). Ωστόσο, οι τρέχουσες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου έχουν περιορισμούς ως προς την αποτελεσματικότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής. Η γεωργική χρήση της λυματολάσπης είναι ένας απλός και οικονομικός τρόπος για να επαναχρησιμοποιηθεί ο φώσφορος, όμως η λύση αυτή ενέχει περιορισμούς όσον αφορά στην μεταφορά και στην αποθήκευση (Macdonald et al., 2011), αλλά και στη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών στη λάσπη που σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από ένα καθορισμένο όριο αποτελούν ρύπους τόσο για το φυσικό περιβάλλον όσο και για τον άνθρωπο (Clarke and Smith, 2011). Η ανάκτηση φωσφόρου από τέφρα ιλύος, δηλαδή από ιλύ η οποία έχει υποστεί θερμική επεξεργασία με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας, έχει τη δυνατότητα υψηλών αποδόσεων ανάκτησης, αλλά απαιτεί την κατασκευή ειδικών αποτεφρωτήρων των οποίων η κατασκευή είναι ιδιαίτερα δαπανηρή. Η ανάκτηση φωσφόρου μέσω στρουβίτη προτείνεται πολύ συχνά ως μια πολλά υποσχόμενη λύση, αλλά η αποτελεσματικότητα ανάκτησης είναι σχετικά χαμηλή (Egle et al., 2015· Ewert et al., 2014). Επιπλέον, η ανάκτηση στρουβίτη είναι δυνατή μόνο σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που εφαρμόζουν μόνο ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (EBPR) (Wilfert et al., 2015a). Αντιθέτως, ο βιβιανίτης αποτελεί μία λύση ανάκτησης φωσφόρου με θεωρητικά μεγάλη απόδοση και μπορεί να εφαρμοστεί στις υφιστάμενες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων χωρίς την επένδυση μεγάλων οικονομικών κεφαλαίων.

Ο βιβιανίτης είναι ένα ένυδρο ορυκτό, το οποίο αποτελείται από φώσφορο και σίδηρο και βρίσκεται σε μια σειρά από γεωλογικά περιβάλλοντα. Η χημική ένωση του βιβιανίτη είναι η εξής: $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ο καθαρός βιβιανίτης είναι άχρωμος, αλλά το ορυκτό οξειδώνεται πολύ εύκολα, αλλάζοντας το χρώμα, και συνήθως βρίσκεται ως βαθύ μπλε έως βαθύ μπλε πράσινο πρισματικό έως πεπλατυσμένο κρύσταλλο.

Στον καθαρό βιβιανίτη όλος ο σίδηρος είναι δισθενής, αλλά υπάρχουν δύο διακριτές θέσεις στη δομή που μπορούν να καταλάβουν αυτά τα ιόντα. Στην πρώτη θέση το Fe^{2+} περιβάλλεται από τέσσερα μόρια νερού και δύο οξυγόνα, δημιουργώντας μια οκταεδρική ομάδα. Στη δεύτερη θέση το Fe^{2+} περιβάλλεται από δύο μόρια νερού και τέσσερα οξυγόνα, δημιουργώντας πάλι μια οκταεδρική ομάδα. Τα οξυγόνα είναι μέρος των φωσφορικών ομάδων $(\text{PO}_4)^{3-}$, που είναι τετραεδρικές. Η δομή του βιβιανίτη έχει αλυσίδες από αυτά τα οκτάεδρα και τετράεδρα που σχηματίζουν φύλλα κάθετα στον άξονα του κρυστάλλου. Τα φύλλα συγκρατούνται μεταξύ τους με αδύναμους δεσμούς, και για αυτό μπορεί να

διασπαστεί πλήρως. Ο βιβιανίτης είναι ελάχιστα διαλυτός στο νερό ($K_{sp} = 10^{-36}$) και είναι σταθερός απουσία οξυγόνου, σε pH 6-9, υπό μη σουλφιδικές συνθήκες και παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων σιδήρου και φωσφόρου (Nriagu, 1972). Τέτοιες συνθήκες λαμβάνουν χώρα σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, και ειδικότερα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος.

Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, ο βιβιανίτης μπορεί να καταβυθιστεί απευθείας από το διάλυμα ως αποτέλεσμα της προσθήκης δισθενούς σιδήρου, πιθανώς σε συνδυασμό με ανεπαρκή οξείδωσή του (Ghassemi και Recht, 1971). Επομένως, σημαντική ποσότητα βιβιανίτη από τεχνοοικονομικής άποψης για αξιοποίηση, μπορεί να σχηματιστεί με την προσθήκη σιδήρου για την απομάκρυνση του φωσφόρου κατά τη διάρκεια της διεργασίας της χημικής απομάκρυνσης του φωσφόρου (Frossard et al., 1997· Ghassemi and Recht, 1971· Singer, 1972).

Αν υποθέσουμε ότι ο περιοριστικός παράγοντας στην δημιουργία βιβιανίτη είναι η συσσώρευση του φωσφόρου σε οργανικού τύπου ενώσεις, τότε ένα βασικό ζήτημα είναι να διαπιστωθεί η συνολική ποσότητα φωσφόρου που μπορεί να δεσμευθεί σε αυτού του είδους τις ενώσεις, καθώς η υπόλοιπη ποσότητα θεωρητικά θα είναι διαθέσιμη για τον σχηματισμό του βιβιανίτη. Από τον Berlin Münchehofe θεωρήθηκε ότι η ενεργός ιλύ περιέχει το 25% όλων των φωσφορικών υπό την μορφή οργανικών (Uhlmann et al., 1990). Σε μια άλλη μελέτη, μεταξύ 7 και 16% του συνόλου των φωσφορικών κατανεμήθηκε σε οργανικά μόρια πριν από την αναερόβια χώνευση χρησιμοποιώντας σίδηρο ή αλουμίνιο αντίστοιχα για την απομάκρυνση του φωσφόρου (Alvarenga et al., 2017).

Ο καθαρός βιβιανίτης δύσκολα θα συναντηθεί σε περιβαλλοντικά ή μηχανικά συστήματα όπως οι ΕΕΛ. Ο βαθμός και ο τύπος των προσμίξεων (π.χ. μαγνήσιο, μαγγάνιο, χαλκός, αρσενικό) πιθανότατα ποικίλλει ανάλογα την τοποθεσία (Rothe et al., 2016). Θα πρέπει να αναφερόμαστε σε δομές που μοιάζουν με βιβιανίτη παρά σε καθαρή ένωση βιβιανίτη στη λυματολάσπη. Φαίνεται λογικό ότι οι προσμίξεις επηρεάζουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, τη σταθερότητα και τη διαλυτότητα του βιβιανίτη. Επιπλέον, μπορεί να εμποδίσουν την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του βιβιανίτη στα δείγματα.

Όπως και ο στρουβίτης, έχει αναφερθεί ότι και ο βιβιανίτης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ειδικά κατά τη διάρκεια της θερμόφιλης χώνευσης (Marx et al., 2001; Reusser, 2009).

Ο μαγνητικός διαχωρισμός μπορεί να αποτελέσει μία μέθοδο ανάκτησης του βιβιανίτη, εξαιτίας της χαμηλής του διαλυτότητας.

2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ ΑΠΟ ΙΛΥ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

2.2.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ

Σύμφωνα με τον Wilfert et al., 2016, η ποσότητα του φωσφόρου που είναι δεσμευμένη στον βιβιανίτη είναι ανάλογη της μοριακής αναλογίας Fe:P στην χωνεμένη ιλύ, επειδή υπό αναερόβιες συνθήκες ο βιβιανίτης είναι πιθανώς θερμοδυναμικά η πιο σταθερή φάση του φωσφόρου στην ιλύ (Nriagu and Dell, 1974). Υπάρχουν επίσης αναφορές ότι σημαντικές ποσότητες βιβιανίτη μπορούν να σχηματιστούν και πριν από την αναερόβια χώνευση στην ιλύ (Frossard et al., 1997; Wang et al., 2017; Wilfert et al., 2016). Ωστόσο, δεν υπάρχουν αναφορές για το μέγεθος, την καθαρότητα, τη σύνθεση και το ποσοστό των φωσφορικών που δεσμεύονται στον βιβιανίτη πριν και μετά την χώνευση, αλλά ούτε και τον μηχανισμό σχηματισμού του βιβιανίτη.

Σε χωνεμένη ιλύ με αναλογία Fe:P περίπου 1:2, οι Carliell-Marquet et al., 2009 ανέφεραν ότι μόνο το 12% περίπου του συνόλου των φωσφορικών ήταν σε μορφή οργανικού φωσφόρου. Ομοίως, άλλα αποτελέσματα δείχνουν ότι έως και το 86% όλων των φωσφορικών αλάτων στην χωνεμένη ιλύ ήταν σε ανόργανη μορφή (Frossard et al., 1994). Έτσι, με βάση αυτές τις αναφορές, είναι εφικτό να θεωρηθεί ότι περίπου το 90% όλου του φωσφόρου, θα μπορούσε να είναι διαθέσιμο για σχηματισμό βιβιανίτη. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι ο σχηματισμός του βιβιανίτη περιορίζεται κυρίως από τον φώσφορο που είναι δεσμευμένο σε οργανικές ενώσεις και από την παρουσία δισθενούς σιδήρου, τα οποία πρωτίστως αντιδρούν με τον σίδηρο και επομένως τον δεσμεύουν (Nriagu, 1972).

Οι βασικές μέθοδοι προσδιορισμού του βιβιανίτη είναι:

- Οι αναλύσεις φασματοσκοπίας Mössbauer
- Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Οι αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Κατόπιν, λοιπόν, αναλύσεων μέσω φασματοσκοπίας Mössbauer, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και οι αναλύσεων περίθλασης ακτίνων X (XRD), προέκυψε ότι σε μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων όπου χρησιμοποιήθηκε θειικός σίδηρος κατά την διαδικασία της διεργασίας της χημικής απομάκρυνσης του φωσφόρου, το 43% του σιδήρου στην μη χωνεμένη ιλύ ήταν δεσμευμένο σε μορφή βιβιανίτη, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στην χωνεμένη ιλύ ανερχόταν σε 60-67% (Frossard et al., 1997).

Ο Frossard et al., 1997 κατάφερε να ποσοτικοποιήσει τον βιβιανίτη στη λυματολάσπη χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία Mössbauer, παρόλο που τα δείγματα ιλύος σε αυτή τη μελέτη

εκτέθηκαν στον αέρα.

Η φασματοσκοπία Mössbauer είναι μία αξιόπιστη μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό και την ταυτοποίηση ενώσεων σιδήρου με φώσφορο. Σε αντίθεση με την μέθοδο XRD, η φασματοσκοπία Mössbauer μπορεί να ανιχνεύσει επίσης φάσεις άμορφου σιδήρου και ενώσεις σιδήρου με φώσφορο με πολύ μικρά μεγέθη σωματιδίων σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

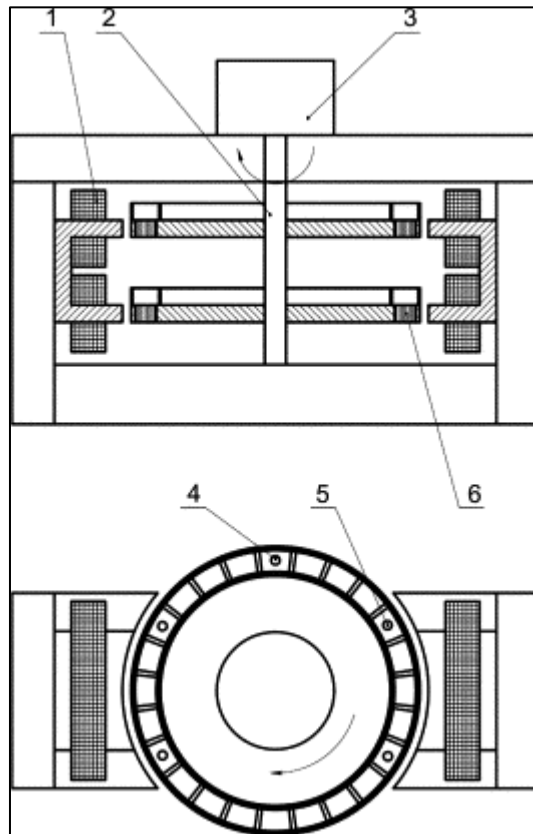
Γενικά, η φασματοσκοπία Mössbauer προσδιορίζει με μεγάλη ακρίβεια τον αριθμό οξείδωσης, τον αριθμό συνδιάταξης και την ένταση του πεδίου του κρυστάλλου. Σε αντίθεση με την XRD, μπορεί να δώσει πληροφορίες σε μη καλά κρυσταλλικά ή και άμορφα υλικά.

Ο βιβιανίτης υπάρχει ως μικρά σωματίδια στη λάσπη (κρύσταλλοι και/ή συσσωματώματα, μεγέθους 10-150 μm, Frossard et al., 1997· Wilfert et al., 2017a). Αυτά τα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από σίδηρο και φωσφορικά, αλλά και από άλλα στοιχεία όπως μαγνήσιο ή ασβέστιο. Είναι γνωστό ότι ο φυσικός βιβιανίτης περιέχει προσμίξεις (Rothe et al., 2016; Taylor et al., 2008) και επομένως αναφερόμαστε απλώς στον βιβιανίτη. Αυτές οι προσμίξεις καθιστούν δύσκολη την ποσοτικοποίηση του βιβιανίτη και επιπλέον, μεταβάλλουν τις ιδιότητες του βιβιανίτη όπως η έλξη του από τον μαγνήτη, καθώς και φυσικά χαρακτηριστικά όπως η πυκνότητα ή το χρώμα.

2.2.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

Ο βιβιανίτης είναι παραμαγνητικός και για το λόγο αυτό, έχουν χρησιμοποιηθεί απλά μαγνητικά συστήματα για τη απομάκρυνσή του από λυματολάσπη (Seitz et al., 1973). Μια τεχνολογική λύση για την μαγνητική απομάκρυνση του βιβιανίτη είναι η χρήση διαχωριστών Jones.

Ο υγρός μαγνητικός διαχωριστής Jones αναπτύχθηκε το 1956. Η δομή του διαχωριστή Jones φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα και αποτελείται κυρίως από έναν ηλεκτρομαγνήτη με πυρήνα σιδήρου, έναν κατακόρυφο άξονα με δύο (ή περισσότερους) διαχωριστικούς δακτυλίους, σύστημα οδήγησης και συσκευές τροφοδοσίας και συλλογής προϊόντων. Οι αυλακωτές πλάκες είναι από μαγνητικό αγωγίμο σίδηρο ή ανοξείδωτο χάλυβα χρησιμεύουν ως μαγνητική μήτρα για την ενίσχυση της κλίσης πεδίου του ηλεκτρομαγνήτη. Οι πλάκες είναι κατακόρυφα διατεταγμένες σε κουτιά πλακών που τοποθετούνται γύρω από την περιφέρεια των ρότορων. Όταν ο μαγνητικός διαχωριστής Jones λειτουργεί, ο κατακόρυφος άξονας του οδηγεί τους διαχωριστικούς δακτυλίους με τις πλάκες μήτρας να περιστρέφονται σε οριζόντιο επίπεδο.



Εικόνα 2.1: Υγρός μαγνητικός διαχωριστής Jones υψηλής έντασης, (1) Σύστημα μαγνητικής ενεργοποίησης, (2) άξονας και διαχωριστικοί δακτύλιοι, (3) σύστημα οδηγού, (4) Βάση τοποθέτησης, (5) συσκευή τροφοδοσίας, (6) χώρος μαγνητών (L. Chen et al., 2015).

Όταν το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από τα πηνία ενεργοποίησης, δημιουργείται ένα υψηλό μαγνητικό πεδίο με υψηλή κλίση στη διαχωριστική ζώνη που βρίσκεται στο ηλεκτρομαγνητικό σύστημα. Το υλικό τροφοδοτείται με τη βαρύτητα στη μήτρα στο πρόσθιο άκρο του μαγνητικού πεδίου όπου τα μαγνητικά σωματίδια δεσμεύονται στην κορυφή των οδόντων των αυλακωτών πλακών, ενώ τα μη μαγνητικά σωματίδια διέρχονται και συλλέγονται σε μια κοιλότητα κάτω από τον μαγνήτη (L. Chen et al., 2015).

Σύμφωνα με τον Wilfert et al., 2018, ο οποίος εφάρμοσε διάταξη χρησιμοποιώντας μαγνητικές πλάκες Jones, αποδείχθηκε ότι η διάταξη είναι σε θέση να διαχωρίσει τον βιβιανίτη από την χωνεμένη ιλύ λυμάτων με απόδοση μεταξύ 40 – 60%. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο και φωσφορικά άλατα στο διαχωρισμένο υλικό μπορεί εύκολα να διπλασιαστεί ή ακόμα και να τριπλασιαστεί μέσω των μαγνητών σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση. Πιθανότατα μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερη απόδοση διαχωρισμού. Η διαδικασία διαχωρισμού θα μπορούσε να βελτιστοποιηθεί περαιτέρω για να επιτευχθούν υψηλότερες αποδόσεις διαχωρισμού μέσω παραδείγματος χάριν μίας πιο ομογενούς τροφοδοσίας. Επίσης, είναι σημαντική η ανάλυση των δομών βιβιανίτη στη λυματολάσπη έτσι ώστε να δοθεί η δυνατότητα αξιολόγησης των πιθανών εφαρμογών του.

2.2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

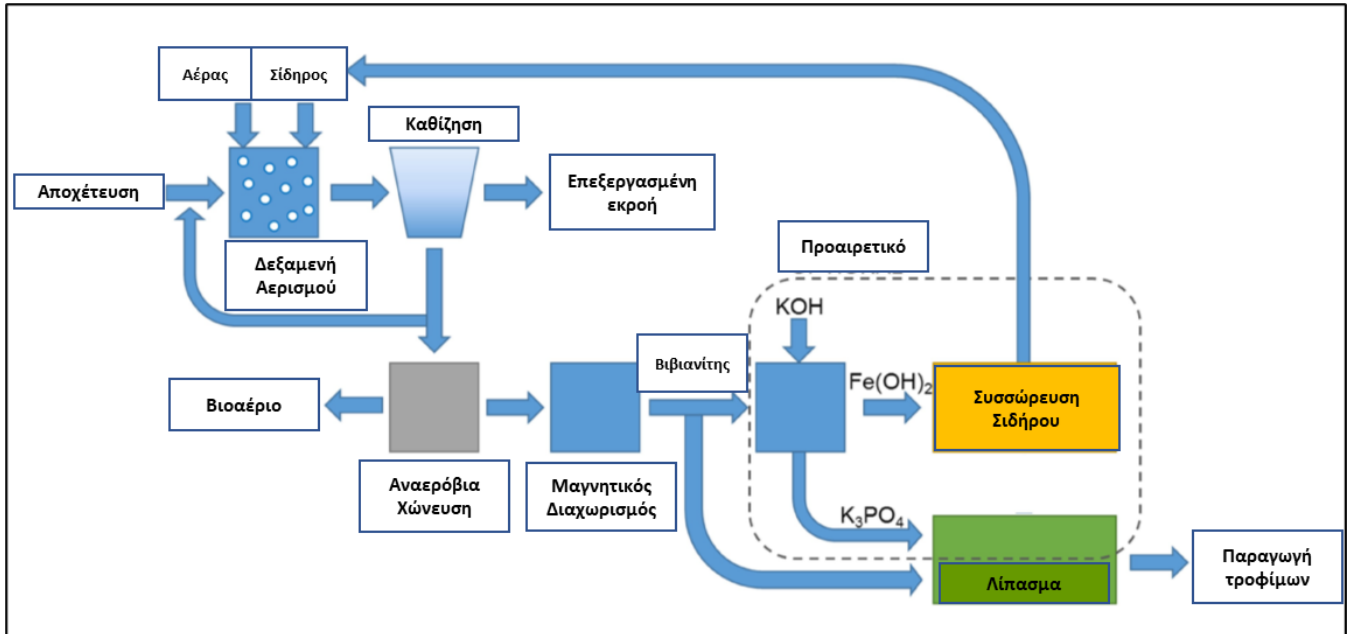
Ο διαχωρισμένος βιβιανίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει σε ορισμένες βιομηχανίες. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ουσία (Čermáková et al., 2015), αλλά και κατά την παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου (Recham et al., 2009), καθώς επίσης φυσικά και ως λίπασμα (Roldan et al., 2002). Κατόπιν βελτιστοποίησης του μαγνητικού διαχωρισμού, μεγαλύτερες ποσότητες βιβιανίτη είναι λογικό ότι θα διαχωριστούν και για αυτό θα πρέπει να πραγματοποιηθούν αναλύσεις ως προς τα μέταλλα αλλά και λοιπά στοιχεία που μπορεί να εμποδίσουν τις διάφορες εφαρμογές του.

Όπως αναφέρθηκε, ο βιβιανίτης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί είτε απευθείας, είτε να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία μέσω αλκαλικής επεξεργασίας χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του καλίου για να παραχθεί ένα συμπυκνωμένο διάλυμα φωσφορικού καλίου και ένα ίζημα οξειδίου του σιδήρου. Τα διαλύματα φωσφορικού καλίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας για την παραγωγή λιπασμάτων. Το ίζημα οξειδίου του σιδήρου θα μπορούσε να μετατραπεί σε χλωριούχο σίδηρο χρησιμοποιώντας υδροχλωρικό οξύ και να επαναχρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των λυμάτων ή του νερού.

Για τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, η ανάκτηση του βιβιανίτη αποτελεί επίσης μια ευκαιρία μείωσης του όγκου της παραγόμενης ιλύος. Η περιεκτικότητα σε βιβιανίτη στη λυματολάσπη μπορεί να είναι έως και 20% της ξηρής μάζας. Συνεπώς, η ανάκτηση του βιβιανίτη μειώνει σημαντικά την ποσότητα της ιλύος. Η απομάκρυνση του βιβιανίτη αυξάνει επιπλέον τη θερμική αξία της αποξηραμένης λυματολάσπης και με αυτόν τον τρόπο θα κάνει τη ιλύ πιο χρήσιμη ως πηγή ενέργειας. Επιπλέον, η ιλύς κατόπιν απομάκρυνσης του βιβιανίτη έχει μεγαλύτερη αξία για γεωργική χρήση σε περιοχές με πλεόνασμα φωσφορικών αλάτων, καθώς περιέχει πολύτιμη οργανική ύλη αλλά χαμηλή συγκέντρωση σε φώσφορο.

Για παράδειγμα, το τρέχον κόστος διάθεσης για την ιλύ λυμάτων στην Ολλανδία και στη Γερμανία είναι περίπου 200-300 €/τόνο ξηρής μάζας (Wiechmann et al., 2013). Η ανάκτηση του βιβιανίτη θα παρουσίαζε αξία πόρων περίπου 40 €/τόνο ανά ξηρή μάζα, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές για σιδηρομετάλλευμα (75 €/τόνο, worldbank.org, 2017) και φωσφορικά πετρώματα (100 €/τόνο, indexmundi.com, 2017). Η πραγματική αγοραία αξία του ανακτηθέντος βιβιανίτη πρέπει πρώτα να καθοριστεί για να γίνουν πιο ακριβείς υπολογισμοί. Μια μείωση όγκου 20% υποδηλώνει όφελος 40-60 €/τόνο ξηρής μάζας. Το συνολικό όφελος από την ανάκτηση του βιβιανίτη θα μπορούσε επομένως να είναι περίπου 80-100 €/τόνο ξηρή μάζα υποθέτοντας απόδοση ανάκτησης 80%. Οι αρχικές εκτιμήσεις δείχνουν ότι το κόστος ανάκτησης μπορεί να ποικίλλει μεταξύ 15-20 €/τόνο, όμως θα πρέπει να πραγματοποιηθούν πιλοτικές μονάδες για τον προσδιορισμό του συνολικού κόστους – οφέλους.

Θεωρητικά, η διαδικασία σχηματισμού και ανάκτησης βιβιανίτη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για παρόμοια ρεύματα αποβλήτων όπου υπάρχει σίδηρος και φωσφορικό άλας. Τέτοιες προϋποθέσεις θα μπορούσαν, για παράδειγμα, να πληρούνται σε περίπτωση που η παραγωγή βιοαερίου από κοπριά θα γινόταν παρουσία επαρκών ποσοτήτων σιδήρου. Ωστόσο, έως τώρα δεν υπάρχουν αναφορές για την εμφάνιση βιβιανίτη στην κοπριά. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής ιδεατής μονάδας επεξεργασίας λυμάτων όπου γίνεται ανάκτηση βιβιανίτη.



Διάγραμμα 2.1: Διάγραμμα ροής ανάκτησης φωσφορικών σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων που βασίζεται στον μαγνητικό διαχωρισμό του βιβιανίτη από την χωνεμένη ιλύ λυμάτων (Wilfert et al., 2017b).

3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ



3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται οι παράμετροι που επιδρούν στη δημιουργία βιβιανίτη σε σχέση με την παραγωγή μεθανίου από ιλύ αστικών λυμάτων. Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε αναερόβια χώνευση δείγματος αστικής ιλύος με διαφορετικές μορφές σιδήρου με στόχο τον προσδιορισμό των παραμέτρων που επιδρούν στη δημιουργία βιβιανίτη και παράλληλα την παρακολούθηση της παραγωγής μεθανίου.

Για την αξιολόγηση της δημιουργίας βιβιανίτη, παραγωγής μεθανίου και κατανάλωσης οργανικών στερεών χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικές μορφές σιδήρου οι οποίες είναι οι εξής:

- Τρισθενής σίδηρος
- Δισθενής σίδηρος
- Μεταλλικός σίδηρος
- Ίζημα με υψηλή συγκέντρωση σιδήρου

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χωρίζονται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά σε αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων και το δεύτερο στάδιο αφορά σε αναλύσεις των παραμέτρων χαρακτηρισμού κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης των δειγμάτων. Παράλληλα, έγινε παρακολούθηση της ποσότητας του μεθανίου που παρήχθη κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, καθώς και προσδιορισμός της εμφάνισης βιβιανίτη.

Οι αναλύσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δείγμα αφορούν στις παραμέτρους του ακόλουθου Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Αναλύσεις χαρακτηρισμού δειγμάτων.

| Σύνολο του δείγματος | |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| ρΗ | Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) |
| Αγωγιμότητα | Ολικός σίδηρος (Total Fe) |
| Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) | Δισθενής σίδηρος (Fe ²⁺) |
| Ολικά στερεά (TS) | Τρισθενής σίδηρος (Fe ³⁺) |
| Ολικά οργανικά στερεά (VS) | Ολικός φώσφορος (Total P) |
| Αιωρούμενα ολικά στερεά (TSS) | Ολικό βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Total COD) |
| Αιωρούμενα ολικά οργανικά στερεά (VSS) | |
| Υπερκείμενο υγρό δείγματος | |
| Κάλιο (K) | Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) |

| | |
|-------------------------|-----------------------------------------|
| Νάτριο (Na) | Ολικό άζωτο (TN) |
| Ασβέστιο (Ca) | Ολικός Φώσφορος (TP) |
| Μαγνήσιο (Mg) | Θειικά (SO ₄ ²⁻) |
| Σίδηρος (Fe) | |
| Στερεά δείγματος | |
| Χρώμιο (Cr) | Κάλιο (K) |
| Χαλκός (Cu) | Νάτριο (Na) |
| Μαγγάνιο (Mn) | Ασβέστιο (Ca) |
| Νικέλιο (Ni) | Μαγνήσιο (Mg) |
| Κάδμιο (Cd) | Σίδηρος (Fe) |
| Μόλυβδος (Pb) | Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) |
| Ψευδάργυρος (Zn) | Ολικό άζωτο (TN) |

Τα δείγματα που εξετάστηκαν αφορούν σε ιλύ από τον βιολογικό καθαρισμό της Κύπρου στην Λάρνακα και προέρχεται από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία, καθώς και σε ιλύ (inoculum) η οποία περιέχει μεγάλη συγκέντρωση ετεροτροφικών μικροοργανισμών από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας.

Ο προσδιορισμός του βιβιανίτη έγινε με δύο τρόπους. Αρχικά, προσδιορίστηκε η ύπαρξή του με περιθλασιομετρία ακτίνων-Χ (XRD) και σε δεύτερη φάση έγινε και μικροσκοπική παρατήρησή του.

Η πειραματική διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιήθηκε σε ειδικό μηχάνημα που δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες του εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ, το οποίο παρουσιάζεται στην συνέχεια.

3.2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Τα δείγματα που εξετάστηκαν προέρχονται από τον βιολογικό καθαρισμό της Λάρνακας στην Κύπρο και πιο συγκεκριμένα από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία, καθώς και από ιλύ (inoculum) η οποία περιέχει μεγάλη συγκέντρωση ετεροτροφικών μικροοργανισμών από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας.

Ο προσδιορισμός του βιβιανίτη έγινε με δύο τρόπους. Αρχικά, προσδιορίστηκε η ύπαρξή του με περιθλασιομετρία ακτίνων-Χ (XRD) και σε δεύτερη φάση έγινε και μικροσκοπική παρατήρησή του.

Η πειραματική διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιήθηκε σε ειδική διάταξη αναερόβιας

χώνευσης, η οποία βρίσκεται στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ και παρουσιάζεται αναλυτικότερα στην συνέχεια.

3.3 ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΙΛΥΟΣ

Η διάταξη της αναερόβιας χώνευσης των αστικών λυμάτων και η μέτρηση του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (biomethane potential test) βασίστηκε στο σύστημα BMP της εταιρείας CJC labs που απεικονίζεται στην ακόλουθη Εικόνα Α. Το σύστημα αποτελείται από 16 αναερόβιους αντιδραστήρες όγκου 1 L, οι οποίοι διαθέτουν ρυθμιζόμενο σύστημα ανάδευσης και είναι βυθισμένοι σε υδατόλουτρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Το παραγόμενο βιοαέριο από κάθε αναερόβιο αντιδραστήρα διοχετεύεται σε σφραγισμένες φιάλες που περιέχουν 100 ml διαλύματος 2-3 M NaOH για την κατακρήμνιση του CO₂ και του H₂S. Στη συνέχεια, το παραγόμενο μεθάνιο από κάθε αναερόβιο αντιδραστήρα οδηγείται σε κατάλληλα διαμορφωμένες συσκευές μέτρησης, οι οποίες διαθέτουν 2 κυψελίδες χωρητικότητας 6 ml και είναι πληρωμένες με απιονισμένο νερό. Όταν μια κυψελίδα πληρωθεί προκαλείται μια απότομη ανατροπή και η δεύτερη αρχίζει να γεμίζει, ενώ η πρώτη αδειάζει. Επομένως, η μέτρηση του όγκου πραγματοποιείται σε διακριτά στάδια, καταγράφοντας 6 ml σε κάθε αλλαγή. Τα δεδομένα τόσο της θερμοκρασίας, όσο και του όγκου του αερίου καταμετρούνται συνεχώς καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ στέλνονται αυτόματα στο σύστημα λήψης δεδομένων (Data Acquisition System, DAS) που διαθέτει η συσκευή.



Εικόνα Α: Σύστημα BMP που χρησιμοποιήθηκε στους κύκλους των πειραμάτων μας.

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται η μεθοδολογία, καθώς και σχετικές πληροφορίες που αφορούν στις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

3.4.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS)

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS ζυγίστηκε ποσότητα 50 g για κάθε δείγμα ιλύος σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης και μπήκαν σε φούρνο ξήρανσης Carbolite στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, και ζυγίστηκαν ξανά.

Το ποσοστό των ολικών στερεών υπολογίστηκε από το λόγο της τελικής μάζας προς την αρχική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%TS = (\text{τελική μάζα δείγματος}/\text{αρχική μάζα δείγματος}) \cdot 100$$

3.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VS)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού φορτίου ενός στερεού δείγματος μέσω της καύσης του σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Αρχικά, ζυγίστηκε ποσότητα 50 g για κάθε δείγμα ιλύος σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης και μπήκαν σε φούρνο ξήρανσης Carbolite στους 105°C για 24 ώρες. Μετά, τα δείγματα μπήκαν στο φούρνο Barnstead Thermolyne στους 550 °C για 4 ώρες. Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των πτητικών στερεών απεικονίζεται στην παρακάτω Εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Φούρνος μέτρησης πτητικών στερεών.

Μετά το πέρας των 4 ωρών, οι κάψες αφέθηκαν στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ζυγίστηκαν ξανά οι κάψες μαζί με τα περιεχόμενα δείγματα. Η εκτίμηση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου έγινε με τον υπολογισμό της απώλειας βάρους πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο. Κατά την καύση πραγματοποιήθηκε οξειδωση των οργανικών ουσιών για αυτό και η απώλεια βάρους που υπολογίστηκε αποτελεί στην ουσία μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα στερεά, παρόλο που κατά την καύση απομακρύνθηκαν μερικές φορές και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά του δείγματος. Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών προέκυψε με βάση την αρχική και την τελική μάζα του ξηρού δείγματος και υπολογίστηκε με βάση τη σχέση:

$$\%VS = (\text{τελική μάζα δείγματος}_{\text{κατόπιν καύσης}} / \text{αρχική μάζα δείγματος}_{\text{κατόπιν ξήρανσης}}) * 100$$

3.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟC ΚΑΙ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΤΝ

Για τον προσδιορισμό της επί της εκατό κατά όγκο περιεκτικότητας ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και αζώτου (TN) σε υγρά δείγματα χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη συσκευή της εταιρείας Shimadzu η οποία απεικονίζεται στην παρακάτω Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Συσκευή μέτρησης TOC και TN.

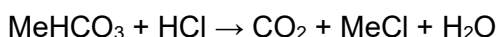
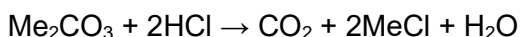
Για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα σε στερεά δείγματα, λόγω της ποικιλομορφίας των ενώσεων του άνθρακα, ο ποσοτικός προσδιορισμός όλων των επιμέρους οργανικών συστατικών της φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης δεν είναι δυνατός, οπότε αναγκαία βασίζεται στις μετρήσεις της συνολικής ποσότητας οργανικού άνθρακα (του ολικού οργανικού άνθρακα), οι οποίες έγιναν στο

ίδιο μηχάνημα της εταιρείας Shimadzu με τις μετρήσεις υγρών δειγμάτων.

Η μέθοδος προσδιορισμού του ολικού οργανικού άνθρακα είναι έμμεση, δηλαδή προκύπτει από την διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων των μετρήσεων του ολικού άνθρακα (TC) και του ολικού ανόργανου άνθρακα (TIC).

Για τον προσδιορισμό του TC στα στερεά δείγματα, το δείγμα εισήχθη στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώθηκε (κάηκε στους 900 °C) στον σωλήνα καύσης και σχηματίστηκε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) έρεε μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλήφθηκε το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μετέφερε σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνθηκε η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχθηκαν τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διήλθε μέσα από μια παγίδα αλογόνων (όπου κατακρατήθηκαν τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red Gas Analyzer), όπου ανιχνεύθηκε το διοξείδιο του άνθρακα.

Για τον προσδιορισμό του TIC στα στερεά δείγματα, το δείγμα οξύνθηκε με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄ 85%) και εισήχθη στον φούρνο στους 200°C. Τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατράπηκαν σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Κατόπιν διαβιβάστηκε από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε οδηγήθηκε σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνθηκε η υγρασία. Ακολούθως το φέρον αέριο διήλθε 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 ανιχνεύθηκε.

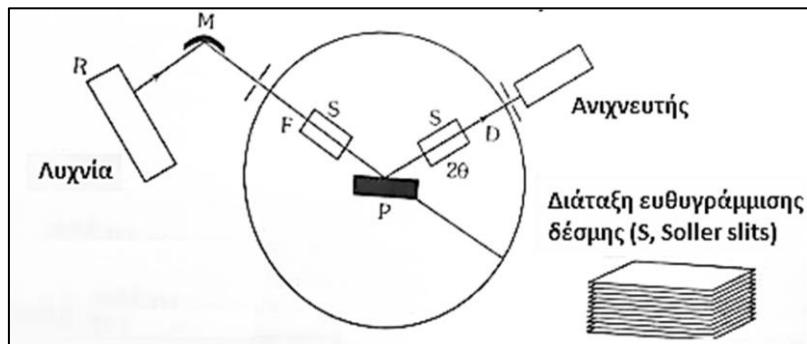
3.4.4 ΑΝΑΛΥΣΗ XRD

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Με τη μέθοδο προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ, επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d , που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ , γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Η τεχνική της ανάλυσης εφαρμόζεται σε σκόνη δείγματος (Powder diffraction or Polycrystalline Diffraction). Η πηγή R είναι ένας σωλήνας ακτίνων X (λυχνία Cu) και με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτωρα προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης πριν πέσει στο δείγμα. Το δείγμα είναι κονιοποιημένο σε λεπτή και ομοιογενή σκόνη και ο υποδοχέας μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών των κρυστάλλων. Έτσι, όταν η δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του δείγματος, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών θα είναι προσανατολισμένος, έτσι ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Η περιθλώμενη ακτινοβολία μετά την ευθυγράμμισή της πέφτει πάνω στον ανιχνευτή ID , ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ . Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το περιθλασίμετρο ακτίνων X της Bruker, που απεικονίζεται στην Εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Το περιθλασίμετρο με γεωμετρία Bragg- Brentano.



Εικόνα 3.4: Το περιθλασίμετρο (X-ray diffraction) D8 Advance της Bruker.

Τα βήματα που ακολουθούνται για την ανάλυση περιλαμβάνουν:

- Κονιοποίηση του στερεού δείγματος
- Ομοιόμορφη εισαγωγή του δείγματος στο δειγματοφόρα και τον υποδοχέα του διαθλασίμετρου.
- Έναρξη ανάλυσης για προκαθορισμένο βήμα

Το ακτινογράφημα που λαμβάνεται έχει τεταγμένη την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο Cps και τετμημένη τη γωνία 2θ του γωνιόμετρου, και σε κάθε κορυφή αναγράφεται η κρυσταλλική απόσταση d . Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (Powder Diffraction Files) της επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτίνων Χ (JCPDS).

3.4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο, που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, ώστε να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης υπόκεινται σε εστίαση, όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλοεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν

το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες, που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-Χ, που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνα υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η λειτουργία του στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

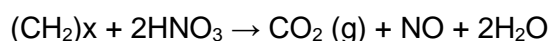
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- Σχηματισμός μιας δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Χρήση μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης, ώστε να επιτευχθεί μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- Καταγραφή των αλληλεπιδράσεων της δέσμης του δείγματος από τους ανιχνευτές και μετατροπή τους σε εικόνα.

3.4.6 ΧΩΝΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Η διαδικασία χώνευσης με ισχυρά οξέα (νιτρικό οξύ) στην οποία υποβλήθηκαν τα στερεά των δειγμάτων ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν έχει ως στόχο την πλήρη διαλυτοποίηση του στερεού ώστε να παραχθούν υγρά διαλύματα 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 όπως είναι τα εξής: το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), το μαγγάνιο (Mn), το νικέλιο (Ni) και ο ψευδάργυρος (Zn).

Το ξηραμένο στερεό δείγμα υποβλήθηκε σε χώνευση με νιτρικό οξύ χρησιμοποιώντας την θέρμανση με μικροκύματα στην κατάλληλη μονάδα του φούρνου μικροκυμάτων. Η οξειδωση της οργανικής μήτρας που έγινε στην διάρκεια της χώνευσης παρουσιάζεται με τυπική αντίδραση:



Το δείγμα και το οξύ που επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί για την χώνευση τοποθετήθηκε σε δοχεία από πολυμερές φθορανθράκων (PFA ή TFM) ή χαλαζία. Το δοχείο έκλεισε καλά και θερμάνθηκε στη μονάδα φούρνου μικροκυμάτων για συγκεκριμένο χρόνο. Μετά την πραγματοποίηση της χώνευσης και αφού το περιεχόμενο ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, ακολουθήθηκε διήθηση ή φυγοκέντριση. Στη συνέχεια αραιώθηκε σε συγκεκριμένο όγκο και αναλύθηκε με το φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης.

3.4.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ

Ο προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιείται με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS).

Η ατομική απορρόφηση βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος που απορροφούν οι ατομοποιημένες μορφές μετάλλων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Επειδή η ενέργεια των ατόμων είναι κβαντισμένη, οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων συντελούνται μόνο μεταξύ καθορισμένων ενεργειακών επιπέδων. Έτσι, όταν στις ατομοποιημένες μορφές μετάλλων προσπίπτει ακτινοβολία, απορροφούνται μόνο συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες, οπότε λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας οδηγεί σε μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου σε ανώτερη ενεργειακή στιβάδα, που αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση του ατόμου.

Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι ασταθέστερες σε σχέση με τη θεμελιώδη, με αποτέλεσμα την αυθόρμητη επαναφορά του ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση, με εκπομπή ακτινοβολίας μικρότερου μήκους κύματος, της ακτινοβολίας φθορισμού. Η ηλεκτρονική δομή του ατόμου, στη θεμελιώδη και τις διεγερμένες καταστάσεις, είναι μοναδική για κάθε στοιχείο, επομένως και η ακτινοβολία που απαιτείται για τη διέγερση είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο. Η απορρόφηση υπακούει στο νόμο των Beer-Lambert, που διατυπώνεται ως εξής:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\varepsilon \cdot C \cdot d$$

Όπου: A = απορρόφηση

I = η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά στο νέφος

I₀ = η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος

ε = μοριακός συντελεστής απορρόφησης

d = οπτική διαδρομή

C = συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου

Στη σχέση αυτή βασίζεται ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη FAAS, χωρίς άμεσο υπολογισμό της συγκέντρωσης, αλλά με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς, που κατασκευάζεται με μέτρηση της απορρόφησης διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Ένα όργανο ατομικής απορρόφησης εκτελεί την εξής λειτουργία: Ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους για κάθε προσδιοριζόμενο στοιχείο εκπέμπεται από κατάλληλη πηγή και διέρχεται από ατομικό νέφος, όπου τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου την απορροφούν. Στη συνέχεια, αφού επιλεγεί με ένα μονοχρωμάτορα το χαρακτηριστικό για το στοιχείο μήκος κύματος μέσα από το φασματικό εύρος που εκπέμπεται από την ατομοποίηση, οδηγείται στον ανιχνευτή, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται και τέλος καταγράφεται από κατάλληλο όργανο.

Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται οι λυχνίες κοίλης καθόδου. Η λυχνία κοίλης καθόδου αποτελείται από γυάλινο σωλήνα, πληρωμένο με ευγενές αέριο σε χαμηλή πίεση που περιέχει μια κυλινδρική κάθοδο και μια άνοδο. Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το ίδιο το μέταλλο που πρόκειται να προσδιορισθεί. Με εφαρμογή τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων το ευγενές αέριο ionίζεται. Τα θετικά ιόντα που προκύπτουν προσπίπτουν στην επιφάνεια της καθόδου και προκαλούν την εξαέρωση και ατομοποίηση μέρους αυτής. Τα εντός της κοίλης καθόδου παραγόμενα άτομα των μετάλλων διεγείρονται και εκπέμπουν την επιθυμητή χαρακτηριστική ακτινοβολία του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Το απέναντι από την κάθοδο τμήμα της λυχνίας αποτελείται από χαλαζία για την δίοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Στην φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS) χρησιμοποιείται σύστημα ατομοποίησης που περιλαμβάνει καυστήρα όπου δημιουργείται η φλόγα με ανάμιξη του καύσιμου με το οξειδωτικό αέριο, είτε πριν, σε ειδικό θάλαμο προανάμειξης, είτε κατά τη δημιουργία της. Η διαδικασία της ατομοποίησης περιλαμβάνει τα στάδια της εκνέφωσης του υγρού δείγματος, της επιλογής σταγονιδίων κατάλληλου μεγέθους, της ανάμειξης με τα αέρια της φλόγας και της εισαγωγής στον καυστήρα και στη φλόγα. Εκεί η θερμότητα της φλόγας οδηγεί σε απομάκρυνση του διαλύτη και σχηματισμό μικροσκοπικών στερεών σωματιδίων που στη συνέχεια υγροποιούνται, εξατμίζονται και διασπώνται στα άτομα των συστατικών που τα αποτελούν. Για τη δημιουργία της φλόγας χρησιμοποιείται μίγμα ακετυλενίου-αέρα που δημιουργεί φλόγα θερμοκρασίας περί τους 2300 °C κατάλληλη για τα περισσότερα στοιχεία που δεν σχηματίζουν δύστηκτα οξείδια.

Η λειτουργία του μονοχρωμάτορα συνίσταται στο να απομονώνει τη χαρακτηριστική φασματική γραμμή του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τις υπόλοιπες γραμμές που εκπέμπει η πηγή, αλλά και από μοριακές εκπομπές ή άλλες ακτινοβολίες υποβάθρου που προέρχονται από τον ατομοποιητή. Ο φωτοπολλαπλασιαστής χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του φωτεινού σήματος σε ηλεκτρικό και στη συνέχεια την ενίσχυση του ηλεκτρικού σήματος.

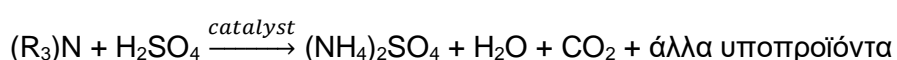
Η διόρθωση της ακτινοβολίας υποβάθρου (η οποία οφείλεται στην παρουσία στον χώρο του ατομοποιητή μορίων ή ριζών που απορροφούν την ακτινοβολία της πηγής, όπως και στερεών σωματιδίων που παράγονται κατά την εξαέρωση του δείγματος και σκεδάζουν την ακτινοβολία της πηγής) με πηγή συνεχούς ακτινοβολίας εφαρμόζεται και στην FAAS. Μια πηγή συνεχούς ακτινοβολίας δευτερίου εκπέμπει ακτινοβολία σε μια ευρεία περιοχή μηκών κύματος. Η ακτινοβολία αυτή διέρχεται από τον ατομοποιητή παράλληλα με την ακτινοβολία της λυχνίας κοίλης καθόδου. Το προσδιοριζόμενο στοιχείο απορροφά αποτελεσματικά μόνο την ακτινοβολία της λυχνίας κοίλης καθόδου ενώ η απορρόφηση υποβάθρου επηρεάζει και τις δύο δέσμες. Οι δύο δέσμες ανιχνεύονται διαδοχικά από τον ανιχνευτή και τα ηλεκτρονικά όργανα αφού διαχωρίσουν και επεξεργαστούν τα σήματα, παρέχουν τη διορθωμένη απορρόφηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

3.4.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Η μέθοδος βασίζεται στην τροποποιημένη κατά Kjeldahl μέθοδο προσδιορισμού αζώτου. Στην κλασική μέθοδο Kjeldahl πραγματοποιείται η μετατροπή του οργανικού αζώτου και ελεύθερου αμμωνίου σε άλας θειικού αμμωνίου στην διάρκεια χώνευσης παρουσία θειικού οξέος και καταλυτών. Στην συνέχεια η αμμωνία αποσπάζεται και προσδιορίζεται ογκομετρικά με πιπλοδότηση. Τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα δεν διασπώνται με την χώνευση κατά Kjeldahl οπότε πρέπει να γίνει μετατροπή τους σε αμμωνιακά.

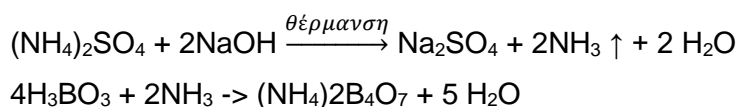
Στην τροποποιημένη μέθοδο κατά Kjeldahl, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιείται ως καταλύτης αντί σεληνίου. Η μετατροπή (αναγωγή) των νιτρικών (N-NO_3) και νιτρώδη ενώσεων (N-NO_2) σε αμμωνιακά γίνεται με χρήση σαλικυλικού οξέος και θειοθειικού νάτριου. Η διαδικασία της μεθόδου ουσιαστικά μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη: χώνευση, απόσταξη και πιπλοδότηση.

Η προζυγισμένη ποσότητα του δείγματος προεπεξεργάζεται πριν την χώνευση με το διάλυμα του σαλικυλικού οξέος διαλυμένου στο πυκνό θειικό οξύ. Οι νίτρο-ενώσεις που σχηματίζονται σε όξινο περιβάλλον στην αντίδραση του σαλικυλικού οξέος με νιτρικό άζωτο δείγματος, ανάγονται σε αμινο-ενώσεις υπό θέρμανση του δείγματος με θειοθειικό νάτριο. Στην συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται κοντά στους 400°C και πραγματοποιείται χημική αποσύνθεση του δείγματος. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα διάλυμα θειικού αμμωνίου. Η γενική εξίσωση για την χώνευση ενός οργανικού δείγματος φαίνεται παρακάτω:

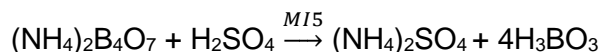


Μετά τον σχηματισμό του θειικού αμμωνίου, η αμμωνία ελευθερώνεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Στην συνέχεια η αμμωνία αποσπάζεται και δεσμεύεται σε διάλυμα βορικού οξέος όπου και προσδιορίζεται

εμμέσως.



Το ποσό παρούσας αμμωνίας (ως εκ τούτου το ποσό παρόντος αζώτου στο δείγμα) καθορίζεται με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος παρουσία καταλλήλου δείκτη, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



3.4.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΗ

Το pH αποτελεί μέτρηση της δραστηριότητας των υδρογονοϊόντων και εκφράζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσής τους σε δεδομένη θερμοκρασία. Είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την ανάλυση και επεξεργασία των αποβλήτων.

Το pH-μετρο 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. Πολλά pH-μετρα δίνουν ένδειξη την τιμή του pH ή τα millivolt και άλλα έχουν εκτεταμένα κλίμακα όπου μπορεί να αναγνώσει τιμές 0,001 pH. Ωστόσο, τα περισσότερα όργανα δεν έχουν τόσο μεγάλη ακρίβεια.

Αρχικά ρυθμίζεται το πεχάμετρο χρησιμοποιώντας ρυθμιστικά διαλύματα με pH 4, 7, 10 (δημιουργία καμπύλης αναφοράς). Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετρείται η ένδειξη στην κλίμακα του pH-μετρου. Καταγράφουμε το pH και την θερμοκρασία. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό και 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.

3.4.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αγωγιμότητα είναι το ρεύμα προς την διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται σε δυο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα διάλυμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητά τους, τη συγκέντρωσή τους, τη θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύματος, καθώς και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού, με την οποία γίνεται η μέτρηση. Σε ένα

υδατικό διάλυμα, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων στο υγρό. Έτσι λοιπόν, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των αλάτων τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα. Τα διαλύματα των περισσότερων ανόργανων οξέων και βάσεων και όλων των αλάτων είναι σχετικά καλοί αγωγοί του ρεύματος. Αντίθετα, τα μόρια των οργανικών ενώσεων που δεν δίστανται όταν διαλυθούν στο νερό, άγουν ελάχιστα ή καθόλου το ηλεκτρικό ρεύμα.

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.

3.4.11 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ TDS

Η σχέση μεταξύ της αγωγιμότητας και των διαλυμένων αλάτων (TDS) εκφράζεται αναλόγως της εφαρμογής – κατά προσέγγιση ως εξής:

Αγγλικοί Βαθμοί : $1,4 \mu\text{S}/\text{cm} = 1 \text{ ppm (parts per million CaCO}_3)$ ή

Αμερικανικοί Βαθμοί : $2 \mu\text{S}/\text{cm} = 1 \text{ ppm (parts per million CaCO}_3)$

όπου $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/l}$, η οποία είναι η μονάδα μέτρησης για τα διαλυμένα άλατα (TDS). Είναι δυνατόν μετρώντας την αγωγιμότητα του νερού να γνωρίζουμε κατά προσέγγιση την σκληρότητα του νερού.

Αρχικά ρυθμίζεται το αγωγιόμετρο χρησιμοποιώντας δυο πρότυπα διαλύματα TDS 6,44 ppm και 1382 ppm. Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετρείται η ένδειξη στην κλίμακα του αγωγιμέτρου. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με αποσταγμένο νερό και επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος. Με το Mettler Toledo MPC227 με προσαρμοσμένο εξισορροπιστή θερμοκρασίας μετράμε τα στερεά σε κλίμακα από 0.00 έως 1000 g/L με σχετική ακρίβεια $\pm 0.5 \%$.

3.4.12 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ TSS & VSS

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά αναφέρονται στην ύλη αιωρημένη σε νερό ή λύματα. Η παρουσία των στερεών στους υδάτινους αποδέκτες δημιουργεί ανεπιθύμητες καταστάσεις ανεξάρτητα από τα ειδικότερα χημικά χαρακτηριστικά τους. Τα αιωρούμενα και κολλοειδή στερεά προκαλούν θολότητα και μειώνουν τη διαπερατότητα του φωτός με αποτέλεσμα την ολική ή μερική αναστολή της φωτοσύνθεσης και τη δημιουργία δυσμενών συνθηκών για τους υδρόβιους οργανισμούς. Τα ύδατα με εξαιρετικά ψηλά ανόργανα συστατικά είναι επίσης ακατάλληλα για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.

Η διαδικασία προσδιορισμού αφορά στην παροχή 10 ml από το δείγμα με σκοπό τη διέλευσή της ποσότητάς αυτής μέσω διηθητικής διάταξης η οποία διαθέτει φίλτρο GF/C, το οποίο είναι προζυγισμένο. Κατόπιν της διαδικασίας, το φίλτρο ξηραίνεται στους 105 °C. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ζύγιση ακριβείας για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στερεών που υπάρχουν στην επιφάνεια του φίλτρου.

Τα ολικά αιωρούμενα πτητικά στερεά, 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 πτητικά στερεά αποτελεί σε μεγάλο βαθμό το μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στο δείγμα.

3.4.13 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Για τον προσδιορισμό των θειικών ιόντων σε ένα δείγμα, προστίθενται ιόντα βαρίου έτσι ώστε να αντιδράσουν με τα περιεχόμενα θειικά ιόντα και να σχηματίσουν ελαφρώς διαλυτό θειικό βάριο. Η προκύπτουσα θολότητα μετρείται στο φωτόμετρο (θολωσιμετρική μέθοδος).

Αρχικά, ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-10. Η διόρθωση του pH γίνεται με το υδροχλωρικό οξύ ή διάλυμα υδροξυλίου του νατρίου. Τα θολά δείγματα διηθούνται από μεμβράνη 0,45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο εύρος των τιμών της μέθοδο. Για τον προσδιορισμό των θειικών ιόντων, ακολουθούνται τα επόμενα βήματα:

1. Στα έτοιμα φιαλίδια ανάπτυξης χρώματος προθέτονται 5 ml διηθημένου δείγματος κατάλληλα αραιωμένου.
2. Προστίθενται τα κατάλληλα αντιδραστήρια της μεθόδου του KIT ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των θειικών, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.
3. Ο χρόνος αναμονής για την μέτρηση είναι συγκεκριμένη και στην συνέχεια τοποθετούμε το φιαλίδιο στην υποδοχή του φωτόμετρου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων.

3.4.14 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ο προσδιορισμός των ιόντων σιδήρου και του ολικού σιδήρου στην υγρή φάση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου της προκύπτουσας θολότητας στο φωτόμετρο (θολωσιμετρική μέθοδος).

Αρχικά, το δείγμα διέρχεται από διάταξης διήθησης και στη συνέχεια χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ με σκοπό την μείωση του pH για την διάσπαση των ενώσεων και την δημιουργία των ιόντων σιδήρου. Ακολούθως, ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-10. Η διόρθωση του pH γίνεται με διάλυμα υδροξυλίου του νατρίου. Επίσης, πραγματοποιείται αραίωση εάν απαιτείται έτσι ώστε να βρίσκεται εντός του εύρους ανάλυσης του οργάνου. Για τον προσδιορισμό των τρισθενών και δισθενών ιόντων σιδήρου, ακολουθούμε τα επόμενα βήματα:

1. Σε φιαλίδιο προσθέτουμε 5 ml του κατάλληλα αραιωμένου και προετοιμασμένου δείγματος.
2. Προσθέτουμε τα κατάλληλα αντιδραστήρια της μεθόδου του KIT ανάλυσης που χρησιμοποιούμε για τον προσδιορισμό των ιόντων σιδήρου, πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.
3. Ο χρόνος αναμονής για την μέτρηση είναι συγκεκριμένος και στην συνέχεια τοποθετούμε μέρος του δείγματος του φιαλιδίου σε κυψελίδα μέτρησης, η οποία τοποθετείται προσεκτικά στην υποδοχή του φωτόμετρου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων σιδήρου.

3.4.15 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΘΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Σε διάλυμα θειικών τα ορθοφωσφορικά ιόντα αντιδρούν με μολυβδαινικά ιόντα για να σχηματίσουν μολυβδαινοφωσφορικό οξύ. Το σκορβικό οξύ ανάγει αυτό το οξύ σε phosphomolybdenum μπλε (PMB) που προσδιορίζεται φωτομετρικά.

Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0.45 μm εάν αφορά υγρό ή προηγείται χώνευση εάν αφορά σε στερεό. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου (Spectroquant Phosphate Test της MERCK).

Ειδικότερα, ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

1. Λαμβάνουμε το δείγμα και το τοποθετούμε σε μία κυβέτα πέψης.
2. Προσθέτουμε τα κατάλληλα αντιδραστήρια.
3. Πραγματοποιείται χώνευση στον θερμοαντιδραστήρα στους 120 °C για 30 λεπτά.
4. Οδηγείται προς ανάλυση στο φωτόμετρο NOVA60.

Για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου αρχικά ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος και στη συνέχεια αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται). Για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου, ακολουθούμε τα επόμενα βήματα:

1. Σε φιαλίδια προσθέτουμε κατάλληλα αραιωμένο δείγμα.
2. Προσθέτουμε τα κατάλληλα αντιδραστήρια σύμφωνα με το αναλυτικό KIT προσδιορισμού του φωσφόρου στη συνέχεια πωματίζουμε και αναμιγνύουμε.

3. Ο χρόνος αναμονής για την μέτρηση είναι ορισμένα λεπτά και στην συνέχεια τοποθετούμε το φιαλίδιο στην υποδοχή του φωτόμετρου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου.

3.4.16 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ TCOD

Μέτρο εκτίμησης του οργανικού φορτίου των αποβλήτων είναι το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD). Ως COD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση όλων των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σ' ένα δείγμα με προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου.

Το COD αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενο μέτρο του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας (η μέτρηση ολοκληρώνεται σε 2-3 ώρες ενώ η μέτρηση του BOD απαιτεί 5 ημέρες) και επιπλέον, προσδιορίζει τόσο τη βιοαποδομήσιμη όσο και τη μη βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη.

Η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων προσδιορίζεται με οξείδωσή τους από το $K_2Cr_2O_7$ σε ισχυρά όξινο περιβάλλον το οποίο επιτυγχάνεται με προσθήκη θειικού οξέος.

Με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περισσότερο από 95% των οργανικών ενώσεων. Το δείγμα ζέεται με μίγμα γνωστής ποσότητας $K_2Cr_2O_7$ και H_2SO_4 . Η περίσσεια του $K_2Cr_2O_7$ προσδιορίζεται ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα Fe^{2+} . Η ποσότητα $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώθηκε είναι ανάλογη με την υπάρχουσα ποσότητα οργανικών ενώσεων.

Το COD μετρείται φασματοφωτομετρικά με τη χρήση των έτοιμων αντιδραστηρίων Spectroquant της Merck (COD cell Test).

Ειδικότερα για την εύρεση του COD, ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

- (1) Συγκεκριμένη ποσότητα αδιήθητου δείγματος τοποθετείται σε φιαλίδιο έτοιμων αντιδραστηρίων.
- (2) Τα φιαλίδια αναδεύονται και τοποθετούνται στον θερμοαντιδραστήρα για χώνευση στους $148^\circ C$ για 2 ώρες.
- (3) Έπειτα τα φιαλίδια αφήνονται να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετρείται φασματοφωτομετρικά η συγκέντρωση του COD.

4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



4.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1.1 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της σύστασης των δειγμάτων τόσο πριν όσο και μετά την αναερόβια χώνευση των αυτών. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν 2 φορές (Α' & Β' Κύκλος) και στόχο είχαν τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων που περιέχονται στα δείγματα και την μεταβολή τους προς σχηματισμό διαφόρων ενώσεων κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης που υπέστησαν.

Α' Κύκλος

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η σύσταση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον Α' Κύκλο της μελέτης σύστασης, τα οποία αφορούν σε χωνεμένη ιλύ από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Λάρνακας (Inoculum), καθώς και δευτεροβάθμια ιλύ από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας (Substrate). Επίσης, τα δείγματα περιείχαν 3 διαφορετικές μορφές σιδήρου (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0) σε προκαθορισμένη ποσότητα με σταθερή αναλογία ως προς τις προαναφερθείσες πρώτες ύλες.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα αναλύσεων Α' Κύκλου σύστασης πρώτων υλών δειγμάτων.

| Παράμετροι | Μονάδες μέτρησης | Inoculum | Substrate |
|-----------------------|------------------|----------|-----------|
| pH | - | 8,24 | 6,77 |
| ORP | mV | -6,9 | 21,5 |
| Αγωγιμότητα | mS | 8,11 | 1,12 |
| TS | g/l | 37,99 | 14,86 |
| VS | g/l | 24,47 | 9,70 |
| TSS | g/l | 29,66 | 13,48 |
| VSS | g/l | 19,80 | 10,18 |
| TDS | g/l | 1,20 | 1,96 |
| Total P | g/l | 0,140 | 0,460 |
| Ολικό COD | g/l | 47,70 | 14,58 |
| ACID EXTRACTED | | | |
| Total Fe | g/l | 0,036 | 0,090 |
| Fe(II) | g/l | 0,026 | 0,012 |

| | | | |
|--------------------------|------|-------|--------|
| Fe(III) | g/l | 0,010 | 0,078 |
| LIQUID PHASE | | | |
| K | mg/l | 193,6 | 312,2 |
| Na | mg/l | 251,1 | 402,2 |
| Ca | mg/l | 104,3 | 166,8 |
| Mg | mg/l | 14,7 | 22,4 |
| Fe | mg/l | n.d. | n.d. |
| Dissolved TOC | mg/l | 147,8 | 414,1 |
| Dissolved TN | mg/l | 914,7 | 378,1 |
| Dissolved P | mg/l | 41,6 | 121,0 |
| Dissolved sulfate | mg/l | 210,0 | 21,0 |
| SOLID PHASE | | | |
| Cr | g/kg | 1,17 | 0,05 |
| Cu | g/kg | 1,15 | 0,18 |
| Mn | g/kg | 0,49 | 0,24 |
| Ni | g/kg | 0,16 | 0,04 |
| Cd | g/kg | 0,00 | 0,00 |
| Pb | g/kg | 0,00 | 0,00 |
| Zn | g/kg | 3,33 | 0,83 |
| K | g/kg | 7,39 | 15,31 |
| Na | g/kg | 21,73 | 13,28 |
| Ca | g/kg | 59,35 | 203,12 |
| Mg | g/kg | 10,13 | 20,26 |
| Fe | g/kg | 32,62 | 20,48 |
| TOC (TC-IC) | % | 43,30 | 41,31 |
| TN | g/kg | 41,26 | 40,43 |

Με βάση τον Πίνακα 4.1, αναλύθηκαν οι βασικές παράμετροι, οι οποίες είναι οι εξής: pH, δυναμικό μείωσης της οξειδωσης (ORP), αγωγιμότητα, TS, VS, TSS, VSS, TDS, ολικός φώσφορος και ολικό COD στο σύνολο των πρώτων υλών. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανάλυση του δισθενούς, τρισθενούς και ολικού σιδήρου κάνοντας χρήση οξέος για την διάσπαση των ενώσεων που περιέχουν σίδηρο. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός μακροθρεπτικών (K, Na, Ca, Mg, Fe), διαλυτού σιδήρου και φωσφόρου και θειικών στο υγρό μέρος των δειγμάτων, δηλαδή κατόπιν διαχωρισμού των στερεών που περιλαμβάνονταν στα δείγματα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε στο στερεό μέρος ανάλυση βαρέων μετάλλων (Cr, Cu, Mn, Ni, Cd, Pb, Zn) και μακροθρεπτικών (K, Na, Ca, Mg, Fe), καθώς και ολικού οργανικού άνθρακα και αζώτου.

Ακολούθως, δημιουργήθηκαν 3 διαφορετικά είδη δειγμάτων, τα οποία περιείχαν Inoculum και Substrate, αλλά και διαφορετικές μορφές σιδήρου (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0) σε

προκαθορισμένη ποσότητα με σταθερή αναλογία ως προς τις πρώτες ύλες, τα οποία οδηγήθηκαν σε αντιδραστήρα τύπου batch όπου κάτω από αναερόβιες συνθήκες μελετήθηκε η παραγωγή μεθανίου και βιβιανίτη.

Στον ακόλουθο Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η σύσταση των δειγμάτων κατόπιν της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης η οποία διήρκησε 18 ημέρες. Τα δείγματα 1 και 2 περιέχουν περίσσεια δισθενούς σιδήρου, inoculum και substrate, το δείγμα 3 είναι το blank και περιέχει δισθενή σίδηρο και inoculum, τα δείγματα 4 και 5 περιέχουν περίσσεια τρισθενούς σιδήρου, inoculum και substrate, το δείγμα 6 είναι το blank και περιέχει τρισθενή σίδηρο και inoculum, τα δείγματα 7 και 8 περιέχουν μεταλλικό σίδηρο, inoculum και substrate, το δείγμα 9 είναι το blank και περιέχει μεταλλικό σίδηρο και inoculum, τα δείγματα 10 και 11 περιέχουν inoculum και substrate και τα δείγματα 12 και 13 περιέχουν μόνο inoculum.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού δειγμάτων κατόπιν αναερόβιας χώνευσης κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

| Δείγματα: | Δείγμα 1 [Fe(II)] | Δείγμα 2 [Fe(II)] | Δείγμα 3 [blank - Fe(II)] | Δείγμα 4 [Fe(III)] | Δείγμα 5 [Fe(III)] | Δείγμα 6 [blank - Fe(III)] | Δείγμα 7 [Fe(0)] | Δείγμα 8 [Fe(0)] | Δείγμα 9 [blank - Fe(0)] | Δείγμα 10 (Χωρίς περίσσεια σιδήρου) | Δείγμα 11 (Χωρίς περίσσεια σιδήρου) | Δείγμα 12 (blank) | Δείγμα 13 (blank) |
|--------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| pH | 7,88 | 7,75 | 7,55 | 7,59 | 7,54 | 7,22 | 8,26 | 8,22 | 8,44 | 7,03 | 7,08 | 7,68 | 7,73 |
| ORP (mV) | -30,8 | -25,0 | -12,4 | -16,7 | -14,8 | 0,1 | -52,7 | -51,3 | -62,6 | -24,5 | -28,4 | -59,8 | -61,4 |
| Αγωγιμότητα (mS) | 5,04 | 4,93 | 4,40 | 5,26 | 5,43 | 4,41 | 5,72 | 6,11 | 3,98 | 5,86 | 5,88 | 4,46 | 4,49 |
| ACID EXTRACTED | | | | | | | | | | | | | |
| Fe(II) (mg/l) | 130,5 | 192,0 | 47,5 | 128,0 | 82,5 | 12,0 | 167,5 | 103,5 | 9,0 | 36,5 | 46,0 | 3,7 | 3,0 |
| Fe(III) (mg/l) | 112,5 | 184,0 | 5,0 | 89,0 | 27,5 | 7,5 | 24,0 | 1,0 | 30,0 | 67,5 | 79,0 | 2,6 | 6,0 |
| Fe(II+III) (mg/l) | 243,0 | 376,0 | 52,5 | 217,0 | 110,0 | 19,5 | 191,5 | 104,5 | 39,0 | 104,0 | 125,0 | 6,3 | 9,0 |
| LIQUID PHASE | | | | | | | | | | | | | |
| Dissolved P (mg/l) | 10,7 | 8,5 | 4,9 | 1,1 | 1,8 | 7,8 | 14,4 | 12,2 | 45,0 | 97,1 | 39,6 | 46,2 | 44,9 |
| K (mg/l) | 483,19 | 255,06 | 849,32 | 486,87 | 430,61 | 406,74 | 379,77 | 413,30 | 331,09 | 436,49 | 415,96 | 338,93 | 387,46 |
| Na (mg/l) | 521,51 | 41 4,20 | 363,87 | 500,65 | 388,95 | 268,71 | 390,29 | 415,22 | 244,78 | 494,46 | 465,64 | 193,77 | 279,84 |
| Ca (mg/l) | 514,30 | 350,80 | 338,75 | 656,90 | 521,30 | 529,60 | 96,55 | 86,30 | 131,70 | 489,95 | 104,90 | 143,75 | 69,30 |
| Mg (mg/l) | 105,18 | 81,42 | 63,48 | 101,63 | 86,75 | 42,98 | 32,83 | 32,94 | 58,28 | 71,70 | 25,73 | 19,75 | 13,14 |
| Fe (mg/l) | 1,65 | 7,45 | 2 | 18 | 8,1 | 13,65 | n.d. | n.d. | 4,8 | 114 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Dissolved TOC (mg/l) | 978,1 | 503,8 | 1829,0 | 1458,0 | 1178,0 | 1422,0 | 1349,0 | 1512,0 | 1437,0 | 1367,0 | 1373,0 | 280,0 | 1292,0 |
| Dissolved TN (mg/l) | 360,3 | 387,9 | 268,7 | 404,6 | 338,8 | 286,1 | 415,1 | 418,1 | 297,6 | 352,6 | 376,6 | 1339,0 | 277,3 |
| Dissolved sulfate (mg/l) | 120,0 | 150,0 | 140,0 | 130,0 | 130,0 | 130,0 | 170,0 | 180,0 | 190,0 | 150,0 | 180,0 | 190,0 | 190,0 |
| SOLID PHASE | | | | | | | | | | | | | |
| Cr (g/kg) | 0,206 | 0,288 | 0,478 | 0,217 | 0,354 | 0,550 | 0,258 | 0,257 | 0,429 | 0,230 | 0,236 | 0,535 | 0,415 |
| Cu (g/kg) | 0,258 | 0,406 | 0,397 | 0,246 | 0,266 | 0,301 | 0,272 | 0,301 | 0,415 | 0,291 | 0,276 | 0,408 | 0,361 |
| Mn (g/kg) | 0,288 | 0,519 | 0,461 | 0,334 | 0,338 | 0,395 | 0,521 | 0,364 | 0,703 | 0,198 | 0,192 | 0,184 | 0,158 |
| Ni (g/kg) | 0,045 | 0,075 | 0,067 | 0,065 | 0,059 | 0,198 | 0,080 | 0,082 | 0,082 | 0,044 | 0,050 | 0,094 | 0,053 |
| Cd (g/kg) | 0,0008 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0007 | 0,0006 | 0,0007 | 0,0006 | 0,0010 | 0,0009 | 0,0008 | 0,0008 | 0,0010 | 0,0010 |

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pb (g/kg) | 0,057 | 0,071 | 0,109 | 0,055 | 0,057 | 0,087 | 0,060 | 0,073 | 0,120 | 0,066 | 0,066 | 0,123 | 0,119 |
| Zn (g/kg) | 1,032 | 1,712 | 1,534 | 1,049 | 1,008 | 1,281 | 1,076 | 1,135 | 1,528 | 1,408 | 1,184 | 1,591 | 1,496 |
| K (g/kg) | 16,354 | 10,521 | 22,507 | 20,687 | 17,928 | 17,373 | 18,222 | 18,881 | 14,630 | 18,873 | 17,452 | 14,231 | 15,358 |
| Na (g/kg) | 20,019 | 18,375 | 10,494 | 20,073 | 17,056 | 9,278 | 19,442 | 17,533 | 8,583 | 19,521 | 17,651 | 8,671 | 9,944 |
| Ca (g/kg) | 0,302 | 12,112 | 14,599 | 9,099 | 29,749 | 23,979 | 22,959 | 3,792 | 3,655 | 3,139 | 3,831 | 3,258 | 2,213 |
| Mg (g/kg) | 3,435 | 3,687 | 1,809 | 4,604 | 3,565 | 1,924 | 1,525 | 1,514 | 0,715 | 1,481 | 1,179 | 0,680 | 0,742 |
| Fe (g/kg) | 0,049 | 0,202 | 0,119 | 0,294 | 0,890 | 0,244 | 0,077 | 0,089 | 0,121 | 0,030 | 0,051 | 0,025 | n.d. |
| TOC (TC-IC) (%) | 36,86 | 35,57 | 0,000 | 24,98 | 0 | 29,83 | 27,56 | 0 | 29,46 | 37,63 | 36,98 | 40,87 | 40,57 |
| TN (g/kg) | 43,81 | 40,9 | 45,96 | 43,1 | 41,7 | 45,41 | 34,78 | 40,41 | 36,91 | 41,29 | 41,44 | 38,6 | 38,88 |
| Total P (g/kg) | 11,100 | 3,000 | 7,500 | 20,500 | 23,750 | 18,000 | 29,000 | 17,000 | 18,000 | 21,750 | 31,000 | 62,250 | 22,000 |

Με βάση τον Πίνακα 4.2, προκύπτει ότι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό διαφοροποιείται από θετικό σε αρνητικό πριν και μετά την αναερόβια χώνευση, το οποίο σημαίνει ότι κατά τη διεργασία επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο δισθενής σίδηρος να βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τον τρισθενή σίδηρο (acid extracted) κυρίως στα δείγματα με περίσσεια σιδήρου.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι το pH παραμένει σε αλκαλικά επίπεδα, το οποίο σημαίνει ότι οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί δύνανται να λειτουργούν ομαλά και δεν αναχαιτίζονται από τυχόν όξινο pH. Επίσης, παρουσιάζεται μία αύξηση της αγωγιμότητας εξαιτίας των ιόντων που επικρατούν στα δείγματα, τα οποία οφείλονται στην αναερόβια χώνευση που έχουν υποστεί.

Επίσης, ο διαλυτός φώσφορος σε όλα τα δείγματα κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις το οποίο καταδεικνύει την ύπαρξη του βιβιανίτη (μη διαλυτό άλας φωσφόρου και σιδήρου) που βρίσκεται σε στερεή μορφή.

Παράλληλα, παρατηρείται και μείωση των θειικών τα οποία ανάγονται από τα sulphate reducing bacteria (SRB) σε θείο. Αντιθέτως, οι τιμές στα υπόλοιπα χημικά στοιχεία παρουσιάζουν μία σχετική αύξηση κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης των δειγμάτων, το οποίο οφείλεται τόσο στην υδρόλυση όλων των ενώσεων.

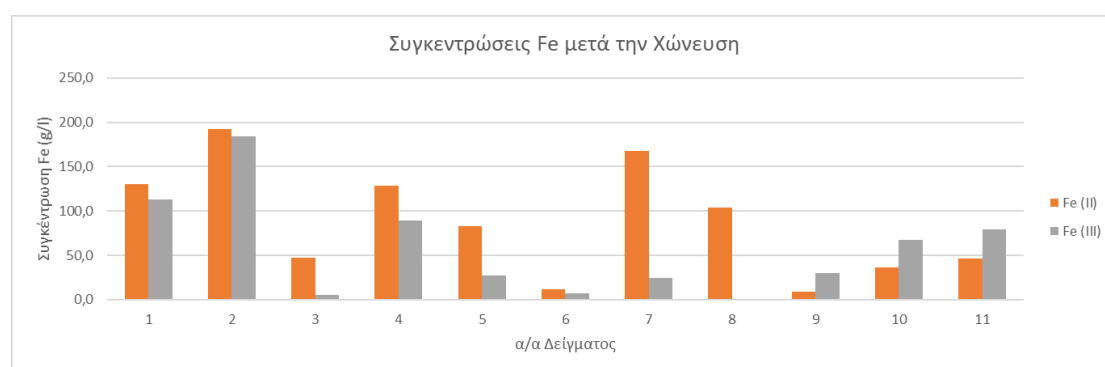
Κατόπιν παρουσιάζεται το διάγραμμα της διακύμανσης της μείωσης του δυναμικού οξείδωσης για τα δείγματα κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης κατά τον Α' κύκλο της μελέτης σύστασης.



Διάγραμμα 4.1: Δυναμικό μείωσης οξείδωσης (ORP) των δειγμάτων κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

Με βάση το Διάγραμμα 4.1, παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ORP βρίσκεται στα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη σιδήρου και επομένως σε αυτά τα δείγματα υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες για την δημιουργία βιβιανίτη.

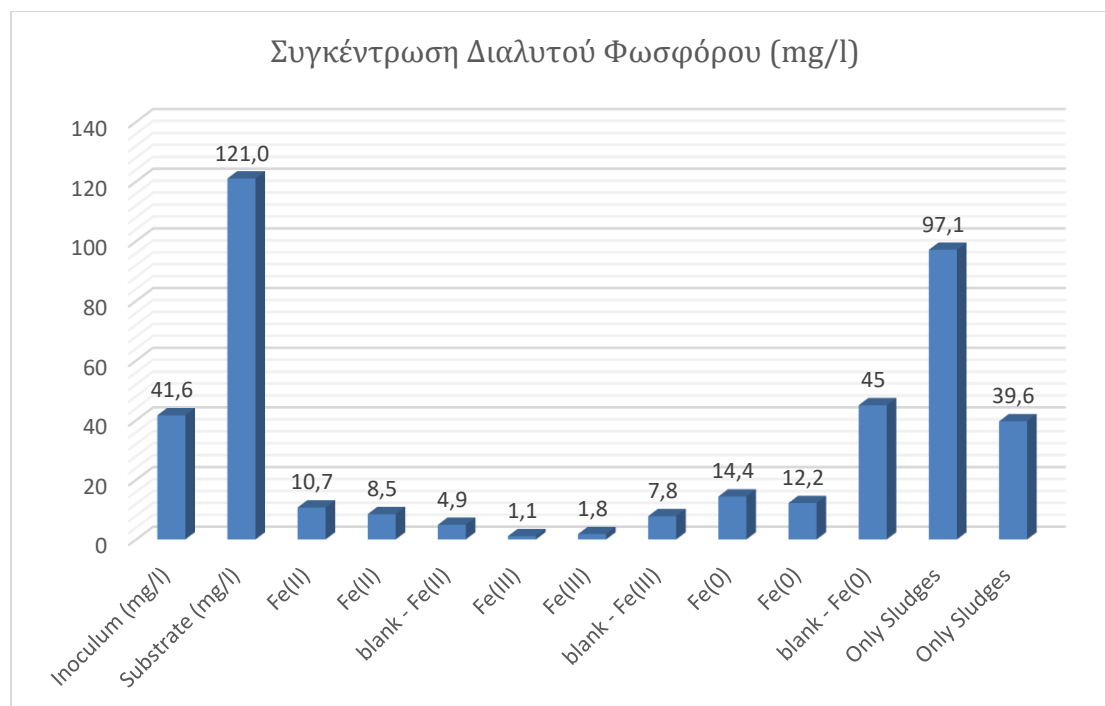
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, οι οποίες έχουν υπολογιστεί κατόπιν όξινης εκχύλισης, για όλα τα δείγματα κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης που υπέστησαν κατά τον Α' κύκλο των αναλύσεων.



Διάγραμμα 4.2: Συγκεντρώσεις σιδήρου σε υγρή και στερεή φάση κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων μετά από όξινη εκχύλιση.

Σύμφωνα με το ανωτέρω Διάγραμμα 4.2, παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα ο δισθενής σίδηρος είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από ότι ο τρισθενής εκτός από τα δείγματα 9, 10 και 11, όπου είτε δεν υπάρχει υπόστρωμα (δείγμα 9), είτε δεν υπάρχει επιπλέον προσθήκη σιδήρου (δείγματα 10, 11).

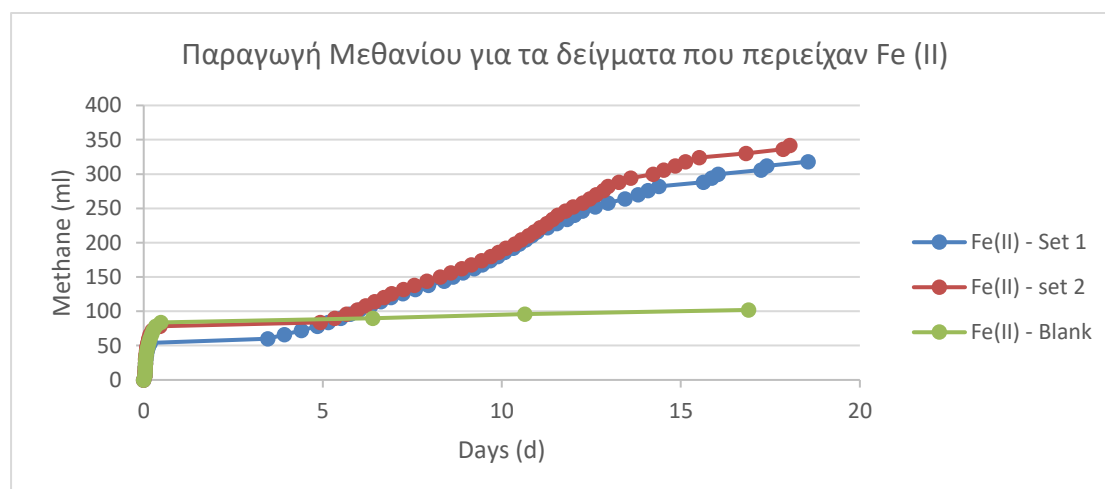
Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου μετά την αναερόβια χώνευση των δειγμάτων μας κατά τον Α' Κύκλο.



Διάγραμμα 4.3: Συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

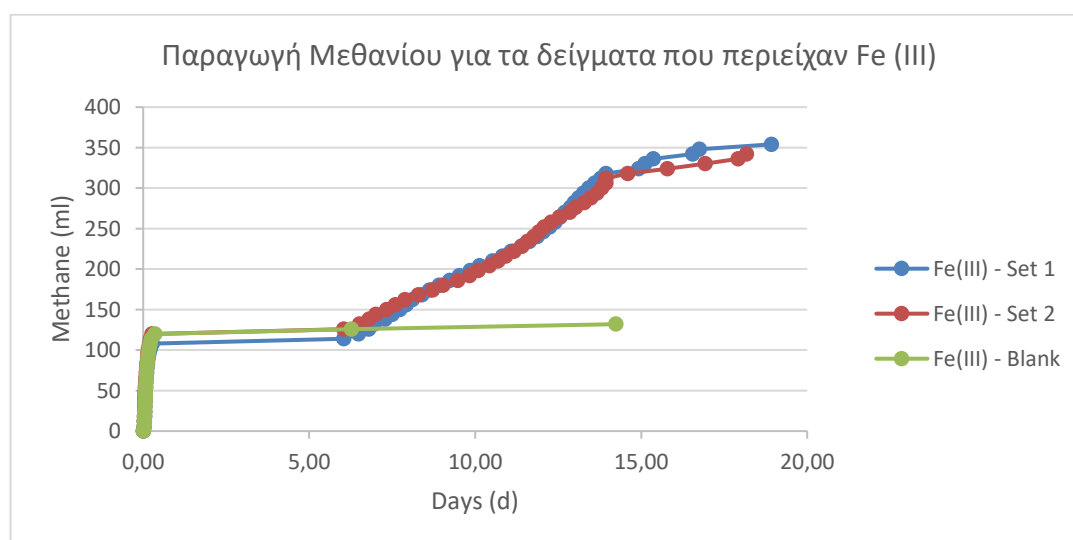
Με βάση το παραπάνω Διάγραμμα 4.3, οι χαμηλότερες τιμές του διαλυτού φωσφόρου αφορούν στα δείγματα όπου είχε προστεθεί τρισθενής σίδηρος. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες να έχουν δημιουργηθεί μεγαλύτερες ποσότητες βιβιανίτη ή μπορεί να υποδεικνύει διαφορετικούς τρόπους προσρόφησης φωσφορικών στον τρισθενή σίδηρο.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται σε μορφή διαγραμμάτων η παραγωγή μεθανίου ανά κατηγορία δειγμάτων (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0) κατά τον Α' κύκλο.



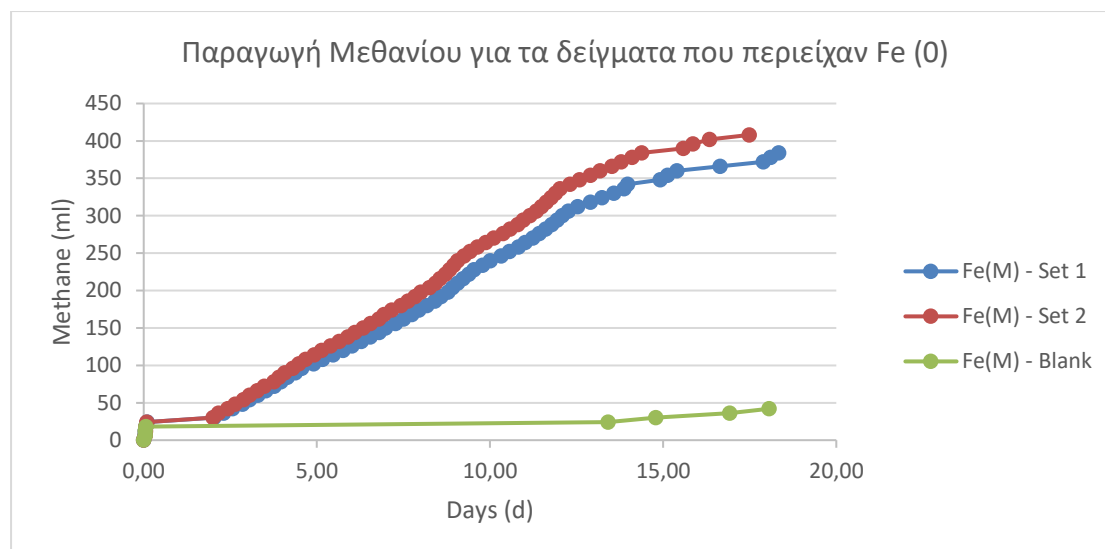
Διάγραμμα 4.4: Παραγωγή μεθανίου για τα δείγματα στα οποία προστέθηκε Fe^{2+} .

Με βάση το Διάγραμμα 4.4, παρατηρείται ότι οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί εκκινούν την διαδικασία της παραγωγής του μεθανίου περίπου μετά την 4^η ημέρα, όπου στην συνέχεια πραγματοποιείται μία γραμμική αύξηση της παραγωγής του μεθανίου έως περίπου την 10^η ημέρα όπου ακολούθως παρατηρείται μία κάμψη του ρυθμού παραγωγή έως ότου φθάσει η 18^η ημέρα όπου σταθεροποιείται η παραγωγή του μεθανίου. Η γραμμική καμπύλη που παρουσιάζεται στην παραγωγή μεθανίου οφείλεται στο γεγονός ότι αρχικά καταναλώνεται το εύκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υλικό και στην συνέχεια καταναλώνονται τα υπόλοιπα κλάσματα βιοδιασπάσιμου οργανικού υλικού. Επίσης, στο blank, το οποίο δεν διαθέτει λυματολάσπη ως υπόστρωμα, αλλά μόνο μικροοργανισμούς (χωνεμένη ιλύς), σίδηρο και θρεπτικά συστατικά, υπάρχει μία πολύ χαμηλή και σταθερή ποσότητα παραγόμενου μεθανίου, η οποία οφείλεται στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών.



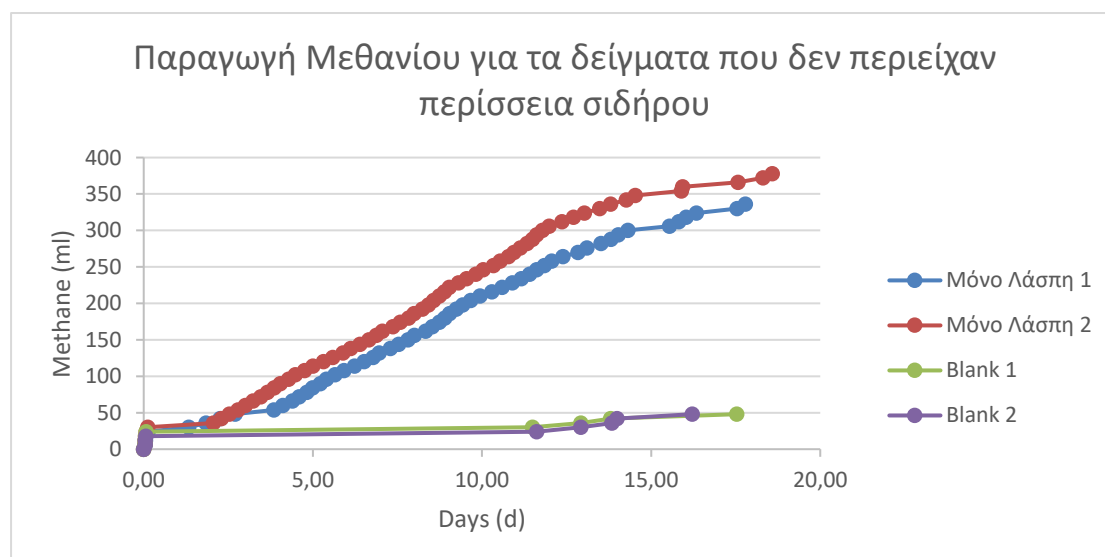
Διάγραμμα 4.5: Παραγωγή μεθανίου για τα δείγματα στα οποία προστέθηκε Fe^{3+} .

Με βάση το Διάγραμμα 4.5, όπου απεικονίζεται η παραγωγή μεθανίου σε δείγμα λυματολάσπης στα οποία έχει προστεθεί τρισθενής σίδηρος, παρατηρείται σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν δισθενή σίδηρο μία πιο αργή εκκίνηση της διεργασίας της μεθανογένεσης καθώς αρχίζει περίπου κατά την 6^η ημέρα. Κοινό χαρακτηριστικό των 2 αυτών περιπτώσεων είναι ότι η διάρκεια της γραμμικής αύξησης του παραγόμενου μεθανίου διαρκεί περίπου 7 ημέρες και η μέγιστη ποσότητα παραγωγής του μεθανίου ανέρχεται περίπου στα 350 ml.



Διάγραμμα 4.6: Παραγωγή μεθανίου για τα δείγματα στα οποία προστέθηκε Fe⁰.

Με βάση το Διάγραμμα 4.6, τα δείγματα που περιέχουν τον μεταλλικό σίδηρο, ο οποίος ήταν σε μορφή iron wool, παρουσιάζουν πιο γρήγορη εκκίνηση της διεργασίας της μεθανογένεσης, περίπου στις 2 ημέρες, η γραμμική παραγωγή του μεθανίου διήρκησε περισσότερες ημέρες, περίπου 14, και η μέγιστη ποσότητα μεθανίου ήταν μεγαλύτερη, περίπου 400 ml σε σχέση με τα δείγματα με τον δισθενή και τρισθενή σίδηρο.

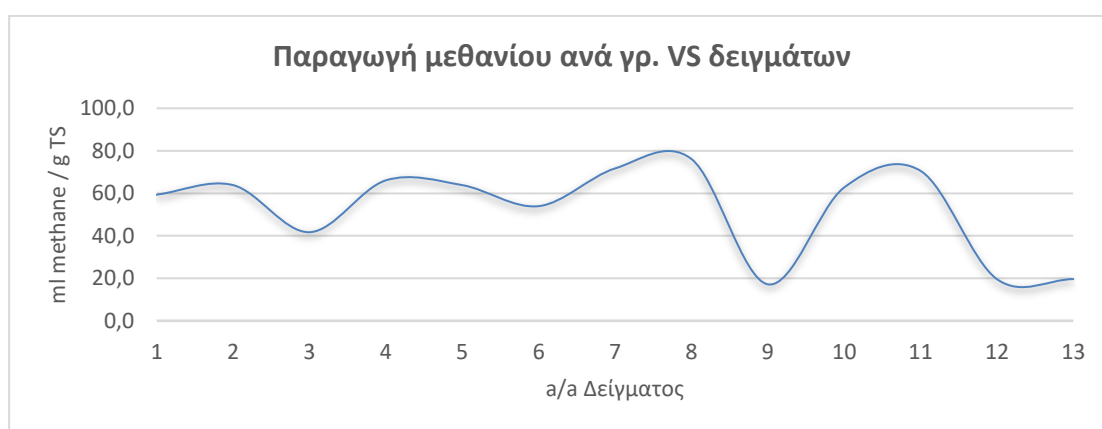


Διάγραμμα 4.7: Παραγωγή μεθανίου για τα δείγματα στα οποία δεν έχει προστεθεί περίσσεια σιδήρου.

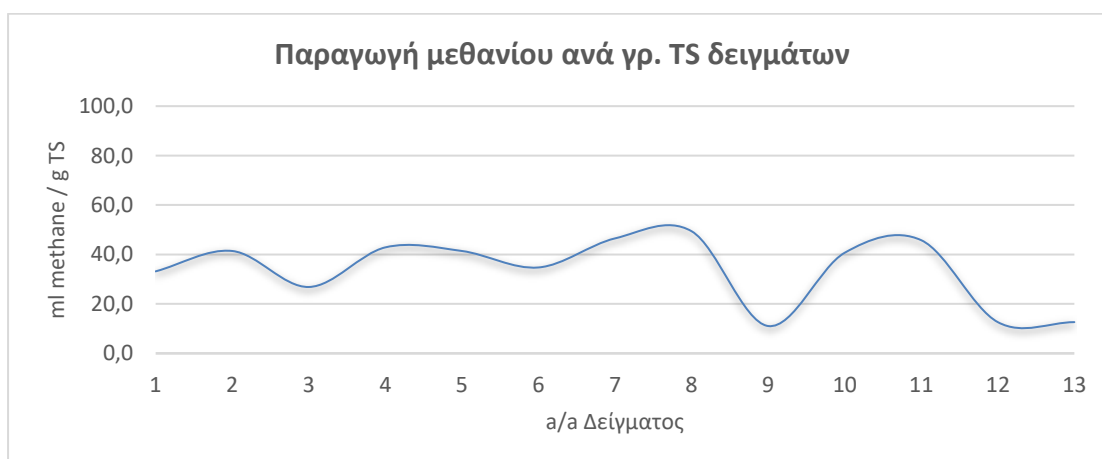
Με βάση το Διάγραμμα 4.7, όπου παρουσιάζεται η παραγωγή μεθανίου σε δείγματα, στα οποία δεν έχει προστεθεί κάποια μορφή σιδήρου, παρατηρούμε ότι τα βασικά

χαρακτηριστικά (χρόνος εκκίνησης, διάρκεια γραμμικής ανάπτυξης, μέγιστη ποσότητα μεθανίου) δεν παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερη διαφοροποίηση σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν επιπλέον σίδηρο, το οποίο σημαίνει ότι η παρουσία του σιδήρου δεν αποτελεί αναχαιτιστικό παράγοντα στην λειτουργία της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Όμως, υπάρχει διαφοροποίηση ως προς την παραγωγή του βιβιανίτη όπως θα φαίνεται στην συνέχεια από τα διαγράμματα της ανάλυσης XRD και της μικροσκοπικής απεικόνισης.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται διαγραμματικά η παραγωγή μεθανίου ανά γραμμάριο TS και VS για κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε κατά τον Α' κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.8: Παραγωγή μεθανίου ανά g των VS υποστρώματος κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

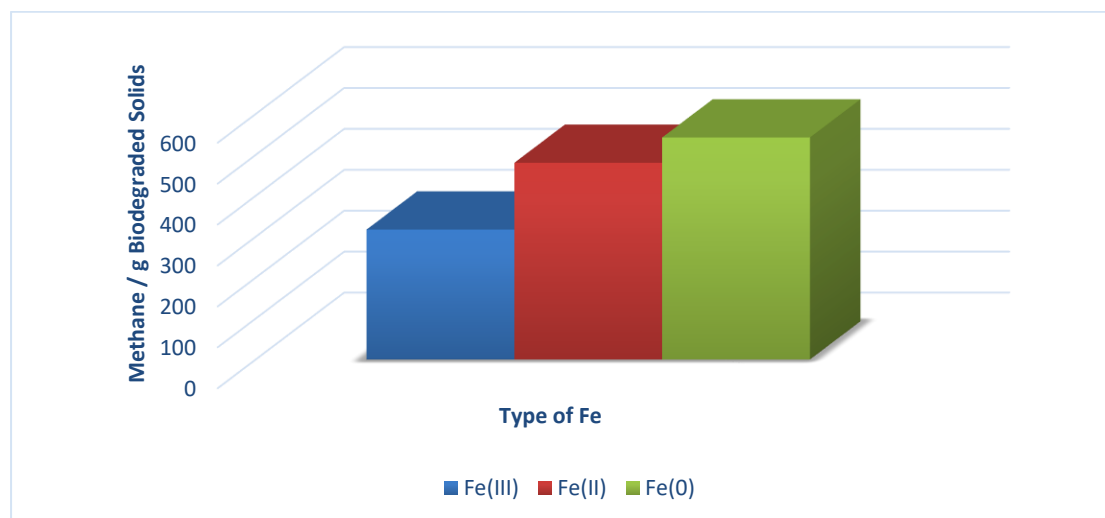


Διάγραμμα 4.9: Παραγωγή μεθανίου ανά g των TS υποστρώματος κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

Με βάση τα Διαγράμματα 4.8 και 4.9, η μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου ανά g TS και VS πραγματοποιείται στα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο. Επομένως, η

απόδοση σε αυτά τα συστήματα είναι μεγαλύτερη.

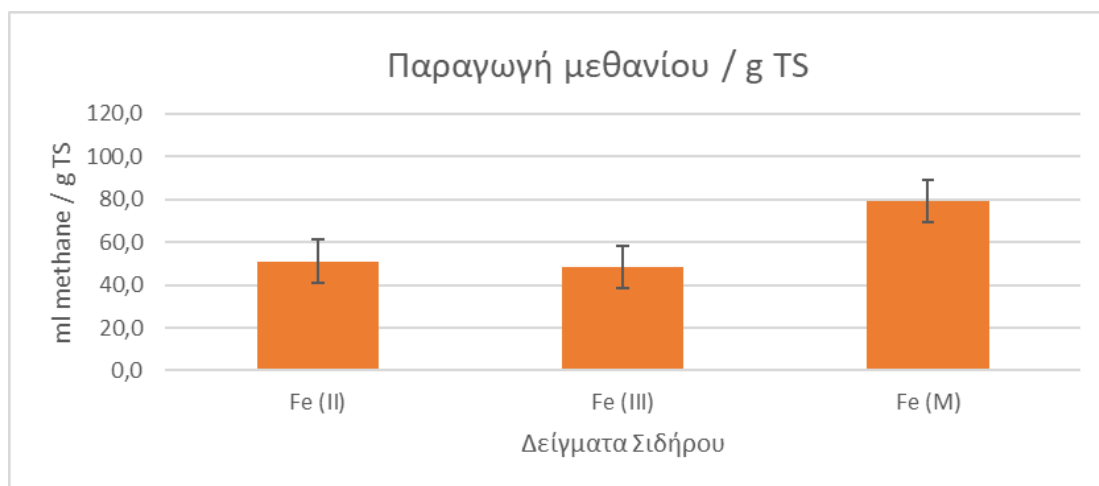
Στην συνέχεια, παρουσιάζεται διαγραμματικά η παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού για κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε κατά τον Α' κύκλο πειραμάτων.



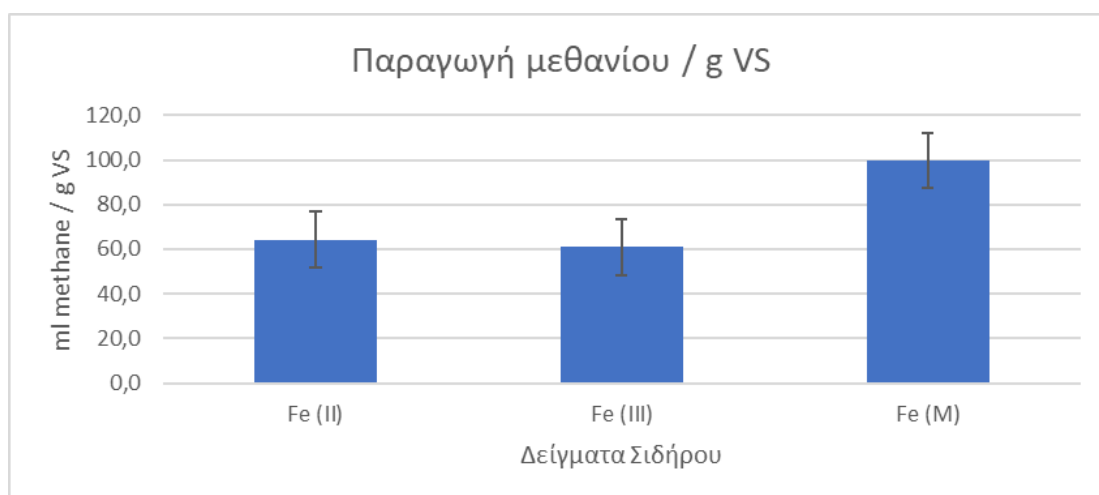
Διάγραμμα 4.10: Παραγωγή βιομεθανίου ανά g βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

Στο ανωτέρω διάγραμμα, παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου ανά γραμμάριο βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού του υποστρώματος. Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι για την περίπτωση του μεταλλικού σιδήρου έχουμε την υψηλότερη τιμή.

Ακολούθως παρουσιάζονται διαγράμματα με την παραγωγή ανά γρ. TS και VS σε σχέση με τις κατηγορίες δειγμάτων όπου έχει τοποθετηθεί δισθενής, τρισθενής και μεταλλικός σίδηρος κατά τον Α' κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.11: Μέσος όρος παραγωγής μεθανίου και τυπική απόκλιση ανά g TS ανά είδος σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα.



Διάγραμμα 4.12: Μέσος όρος παραγωγής μεθανίου και τυπική απόκλιση ανά g VS ανά είδος σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα.

Στον ακόλουθο Πίνακα 4.4, παρουσιάζεται ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για την παραγωγή μεθανίου ανά γρ. TS και VS.

Πίνακας 4.4: Μέσος όρος παραγωγής μεθανίου ανά TS και VS και η τυπική απόκλιση κατά τον A κύκλο.

| ml methane / TS | M.O. | Standard Deviation |
|-----------------|------|--------------------|
| Fe (II) | 51,1 | 3,8 |
| Fe (III) | 48,5 | 1,9 |
| Fe (0) | 79,4 | 3,8 |
| ml methane / VS | M.O. | Standard Deviation |

| | | |
|----------|------|-----|
| Fe (II) | 64,3 | 4,8 |
| Fe (III) | 60,9 | 2,4 |
| Fe (0) | 99,8 | 4,8 |

Τέλος, παρουσιάζεται στον ακόλουθο Πίνακα 4.5 ένα θεωρητικό σενάριο εκτίμησης της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από το παραγόμενο μεθάνιο των δειγμάτων ανηγμένο σε τόνους υποστρώματος.

Πίνακας 4.5: Παράδειγμα εκτίμησης παραγωγής ηλεκτρικής από το παραγόμενο μεθάνιο των δειγμάτων κατά τον Α' κύκλο πειραμάτων κατά τον Α' κύκλο.

| Δείγματα | Μεθάνιο (ml) / kg substrate | Μεθάνιο (m ³) / kg substrate | Βιοαέριο (m ³) / kg substrate ¹ | Βιοαέριο (m ³) / t substrate | Ηλεκτρική Ενέργεια (kwh) / t substrate ² | Μ.Ο. Ηλεκτρική Ενέργεια (kwh) / t substrate |
|--------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Δείγμα 1 [Fe(II)] | 749 | 0,0007 | 0,00115 | 1,152 | 3,180 | 3,36 |
| Δείγμα 2 [Fe(II)] | 832 | 0,0008 | 0,00128 | 1,280 | 3,533 | |
| Δείγμα 4 [Fe(III)] | 770 | 0,0008 | 0,00118 | 1,184 | 3,268 | 3,18 |
| Δείγμα 5 [Fe(III)] | 728 | 0,0007 | 0,00112 | 1,120 | 3,091 | |
| Δείγμα 7 [Fe(0)] | 1186 | 0,0012 | 0,00182 | 1,824 | 5,034 | 5,21 |
| Δείγμα 8 [Fe(0)] | 1269 | 0,0013 | 0,00195 | 1,952 | 5,388 | |
| Δείγμα 10 (λάσπες) | 998 | 0,0010 | 0,00154 | 1,536 | 4,239 | 4,55 |
| Δείγμα 11 (λάσπες) | 1144 | 0,0011 | 0,00176 | 1,760 | 4,858 | |

1: Θεωρώ ότι το 65% του βιοαερίου είναι μεθάνιο

2: Θεωρώ ότι 1 m³ παράγει 2,76 kWh

Όπως είναι ξεκάθαρο από τον Πίνακα 4.5, η μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας ανά τόνο υποστρώματος ανέρχεται σε 5,21 kwh και αφορά στα δείγματα που περιείχαν μεταλλικό σίδηρο.

B' Κύκλος

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων του Β' κύκλου των πρώτων υλών των δειγμάτων, οι οποίες αποτελούνται από δευτεροβάθμια ιλύ από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλειας (substrate), καθώς και σε χωνεμένη ιλύ από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Λάρνακας (inoculum). Να σημειωθεί ότι το substrate στον Β' κύκλο, λήφθηκε σε διαφορετική ημερομηνία από ότι στον Α' κύκλο.

Πίνακας 4.6: Σύσταση των πρώτων υλών του 2^{ου} κύκλου πειραμάτων.

| Παράμετροι | Μονάδες μέτρησης | Inoculum | Substrate |
|-----------------------|------------------|----------|-----------|
| pH | - | 8,34 | 7,04 |
| ORP | mV | -62,3 | 7,8 |
| Αγωγιμότητα | mS | 13,37 | 5,08 |
| TS | g/l | 30,98 | 17,12 |
| VS | g/l | 23,01 | 11,82 |
| TSS | g/l | 16,00 | 4,90 |
| VSS | g/l | 12,53 | 3,64 |
| TDS | g/l | 0,706 | 1,63 |
| Total P | g/l | 0,144 | 0,396 |
| Ολικό COD | g/l | 34,76 | 19,00 |
| ACID EXTRACTED | | | |
| Total Fe | g/l | 0,012 | 0,077 |
| Fe(II) | g/l | 0,010 | 0,010 |
| Fe(III) | g/l | 0,002 | 0,067 |
| LIQUID PHASE | | | |
| K | mg/l | 232,83 | 134,30 |
| Na | mg/l | 165,14 | 365,76 |
| Ca | mg/l | 77,60 | 126,20 |
| Mg | mg/l | 5,445 | 69,29 |
| Fe | mg/l | 0,55 | n.d. |
| Dissolved TOC | mg/l | 1724,8 | 180,1 |
| Dissolved TN | mg/l | 1351,2 | 273,6 |
| Dissolved P | mg/l | 86,0 | 98,7 |
| Dissolved sulfate | mg/l | 300,0 | 90,0 |
| SOLID PHASE | | | |
| Cr | g/kg | 0,40 | 0,04 |
| Cu | g/kg | 0,37 | 0,17 |
| Mn | g/kg | 0,19 | 0,20 |
| Ni | g/kg | 0,06 | 0,03 |
| Cd | g/kg | 0,00 | 0,00 |
| Pb | g/kg | 0,11 | 0,00 |
| Zn | g/kg | 0,83 | 0,62 |
| K | g/kg | 4,93 | 4,93 |
| Na | g/kg | 15,70 | 15,69 |
| Ca | g/kg | 43,74 | 43,72 |
| Mg | g/kg | 7,50 | 7,50 |
| Fe | g/kg | 18,94 | 18,93 |
| TOC (TC-IC) | % | 41,00 | 41,60 |
| TN | g/kg | 47,52 | 31,79 |

Στον ακόλουθο Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται η σύσταση των δειγμάτων κατόπιν της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης η οποία διήρκεσε 22 ημέρες. Κατά τον Β' κύκλο, τοποθετήθηκαν δείγματα τα οποία περιείχαν τις ανωτέρω πρώτες ύλες σε προκαθορισμένες ποσότητες και σε 2 διπλά δείγματα τοποθετήθηκε τρισθενής σίδηρος σε μορφή λάσπης καθώς επίσης και μεταλλικός σίδηρος σε μορφή iron wool, με στόχο την επαλήθευση των θετικών αποτελεσμάτων από την άποψη της παραγωγής του μεθανίου και του βιβιανίτη του Α' κύκλου.

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού δειγμάτων κατόπιν αναερόβιας χώνευσης κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

| Δείγματα: | Δείγμα 1 [Fe(III) ίζημα] | Δείγμα 2 [Fe(III) ίζημα] | Δείγμα 3 [blank - Fe(III) ίζημα] | Δείγμα 4 [Fe(0)] | Δείγμα 5 [Fe(0)] | Δείγμα 6 [blank - Fe(0)] | Δείγμα 7 Blank |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------|
| pH | 8,37 | 8,43 | 8,52 | 8,32 | 8,29 | 8,35 | 8,40 |
| ORP (mV) | -70,6 | -74,3 | -78,7 | -68,4 | -66,5 | -70,3 | -72,2 |
| Αγωγιμότητα (mS) | 7,46 | 4,94 | 3,47 | 5,22 | 4,93 | 3,46 | 2,76 |
| ACID EXTRACTED | | | | | | | |
| Fe(II) (mg/l) | 110,0 | 115,0 | 101,5 | 198,0 | 178,5 | 62,5 | 16,0 |
| Fe(III) (mg/l) | 105,0 | 105,0 | 96,5 | 8,5 | 44,0 | 34,5 | 12,5 |
| Fe(II+III) (mg/l) | 215,0 | 220,0 | 198,0 | 206,5 | 222,5 | 97,0 | 28,5 |
| LIQUID PHASE | | | | | | | |
| Dissolved P (mg/l) | 217,0 | 175,0 | 13,0 | 57,5 | 61,0 | 53,5 | 59,0 |
| K (mg/l) | 6,58 | 6,95 | 3,63 | 5,97 | 6,62 | 2,96 | 3,26 |
| Na (mg/l) | 18,38 | 17,66 | 10,45 | 14,27 | 16,29 | 6,10 | 6,58 |
| Ca (mg/l) | 4,09 | 3,23 | 0,76 | 1,62 | 1,75 | 0,89 | 1,22 |
| Mg (mg/l) | 1,26 | 1,21 | 0,38 | 0,22 | 0,33 | 0,88 | 0,42 |
| Fe (mg/l) | 0,04 | 0,05 | 0,11 | 0,03 | 0,03 | 0,00 | 0,01 |
| Dissolved TOC (mg/l) | 747,0 | 616,0 | 375,8 | 621,5 | 668,5 | 361,4 | 389,2 |
| Dissolved TN (mg/l) | 351,8 | 324,9 | 155,3 | 360,6 | 338,2 | 117,8 | 139,3 |
| Dissolved sulfate (mg/l) | 28,0 | 35,0 | 69,0 | 42,0 | 51,0 | 14,0 | 87,0 |
| SOLID PHASE | | | | | | | |
| Cr (g/kg) | 0,16 | 0,21 | 0,27 | 0,21 | 0,18 | 0,42 | 0,35 |
| Cu (g/kg) | 0,19 | 0,24 | 0,29 | 0,24 | 0,24 | 0,32 | 0,30 |
| Mn (g/kg) | 0,22 | 0,26 | 0,30 | 0,29 | 0,39 | 0,58 | 0,16 |
| Ni (g/kg) | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,13 | 0,05 |
| Cd (g/kg) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Pb (g/kg) | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,08 |
| Zn (g/kg) | 5,11 | 6,24 | 6,41 | 6,38 | 6,11 | 6,91 | 6,64 |

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

| | | | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| K (g/kg) | 7,77 | 9,06 | 10,46 | 7,88 | 8,36 | 10,09 | 7,56 |
| Na (g/kg) | 20,89 | 22,00 | 28,50 | 16,93 | 19,25 | 19,53 | 13,50 |
| Ca (g/kg) | 50,96 | 58,12 | 60,40 | 57,03 | 55,28 | 59,59 | 49,98 |
| Mg (g/kg) | 6,46 | 8,14 | 6,20 | 6,44 | 6,50 | 5,63 | 4,42 |
| Fe (g/kg) | 29,42 | 36,13 | 39,18 | 28,32 | 34,00 | 47,18 | 8,90 |
| TOC (TC-IC) (%) | 33,6 | 32,45 | 33,01 | 34,76 | 34,86 | 34,32 | 37,09 |
| TN (g/kg) | 42,06 | 39,84 | 37,78 | 45,92 | 45,12 | 38,20 | 50,51 |
| Total P (g/kg) | 5,51 | 5,72 | 4,47 | 5,42 | 5,37 | 4,30 | 2,84 |

Με βάση τον Πίνακα 4.7, όσον αφορά στις παραμέτρους του ORP και του pH δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφοροποίηση σε σχέση με τον Α' κύκλο.

Αντιθέτως, υπάρχουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά στον διαλυτό φώσφορο, καθώς και σε όλα τα υπόλοιπα στοιχεία που αναλύθηκαν στο υγρό μέρος των δειγμάτων και επομένως ήταν διαλυμένα σε αυτό. Αυτό εκτιμάται ότι οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα, το οποίο λήφθηκε σε διαφορετικές ημερομηνίες από την ΕΕΛ της Ψυτάλλειας.

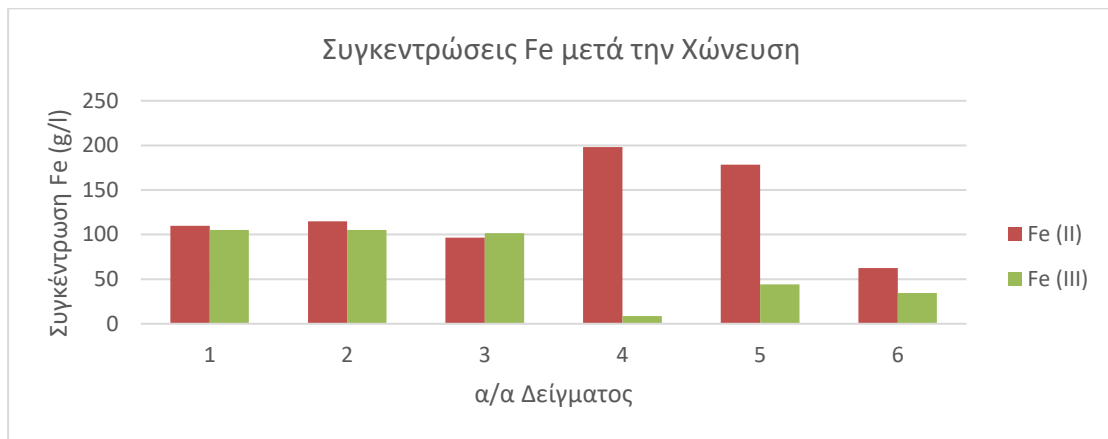
Κατόπιν παρουσιάζεται το διάγραμμα της διακύμανσης της μείωσης του δυναμικού οξειδωσης για τα δείγματα κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης κατά τον Β' κύκλο της μελέτης σύστασης.



Διάγραμμα 4.13: Δυναμικό μείωσης οξειδωσης (ORP) των δειγμάτων κατά τον 2^ο κύκλο αναλύσεων.

Με βάση το Διάγραμμα 4.13, παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ORP βρίσκεται στα δείγματα με τον τρισθενή σίδηρο σε σχέση με τον μεταλλικό σίδηρο, το οποίο βέβαια έρχεται σε αντιδιαστολή με τα αποτελέσματα του ORP του Α' κύκλου.

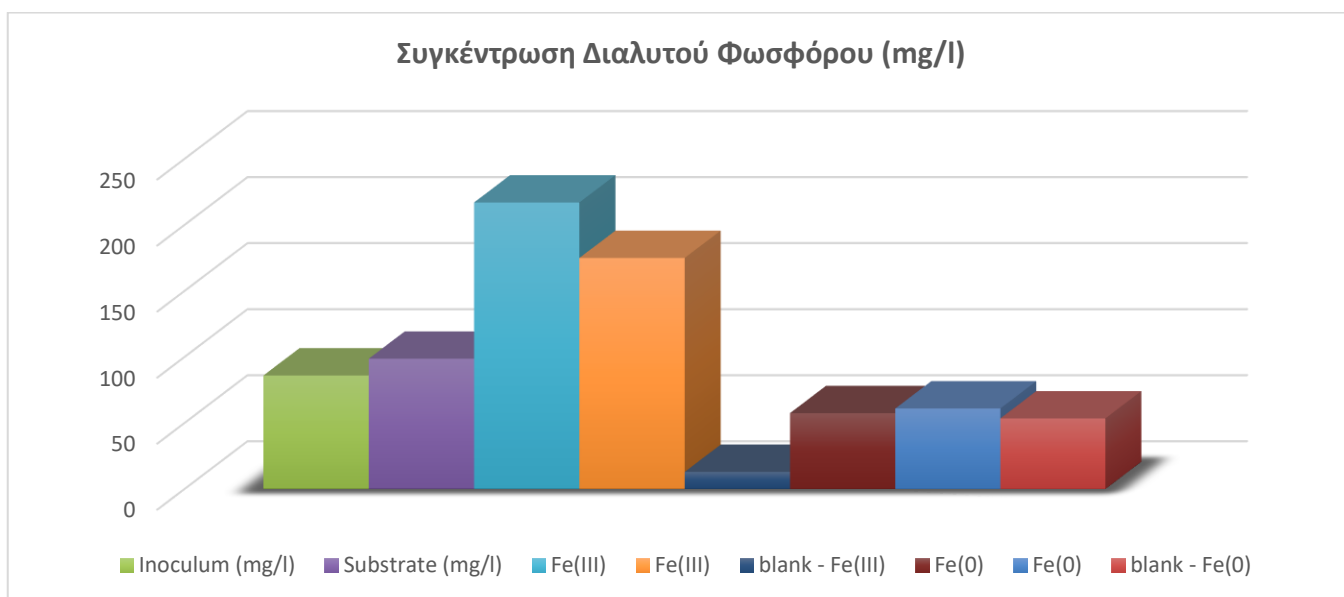
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, οι οποίες έχουν υπολογιστεί κατόπιν όξινης εκχύλισης, για τα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί περίσσεια ποσότητα σιδήρου, κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης, κατά τον Β' κύκλο των αναλύσεων.



Διάγραμμα 4.14: Συγκεντρώσεις σιδήρου σε υγρή φάση κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Σύμφωνα με το ανωτέρω Διάγραμμα 4.14, παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλα τα δείγματα ο δισθενής σίδηρος είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από ότι ο τρισθενής το οποίο είναι λογικό, διότι επικρατούν αναγωγικές συνθήκες εντός του αντιδραστήρα.

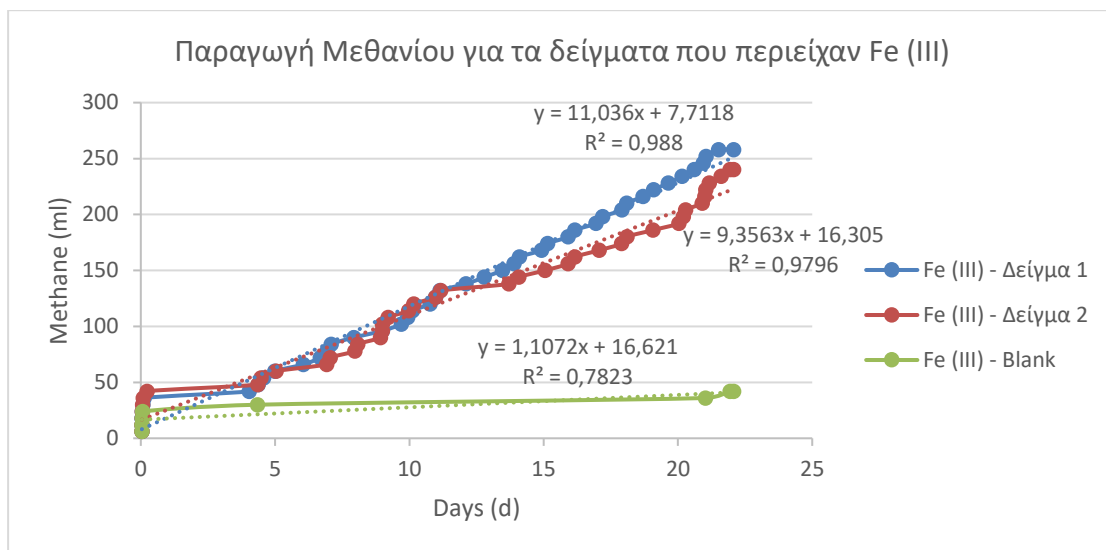
Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου μετά την αναερόβια χώνευση των δειγμάτων μας κατά τον Β' Κύκλο.



Διάγραμμα 4.15: Συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Με βάση το παραπάνω Διάγραμμα 4.15, οι χαμηλότερες τιμές του διαλυτού φωσφόρου αφορούν στα δείγματα όπου είχε προστεθεί μεταλλικός σίδηρος, συνεπώς η πιθανότητα δημιουργίας βιβιανίτη σε αυτή την περίπτωση είναι συγκριτικά αυξημένη. Σε σχέση με τον Α' κύκλο, παρατηρείται ότι υπάρχει διαφοροποίηση όσον αφορά στα δείγματα με την χαμηλή τιμή διαλυτού φωσφόρου, καθώς στον Α' κύκλο η τιμή αυτή ανήκε στον τρισθενή σίδηρο.

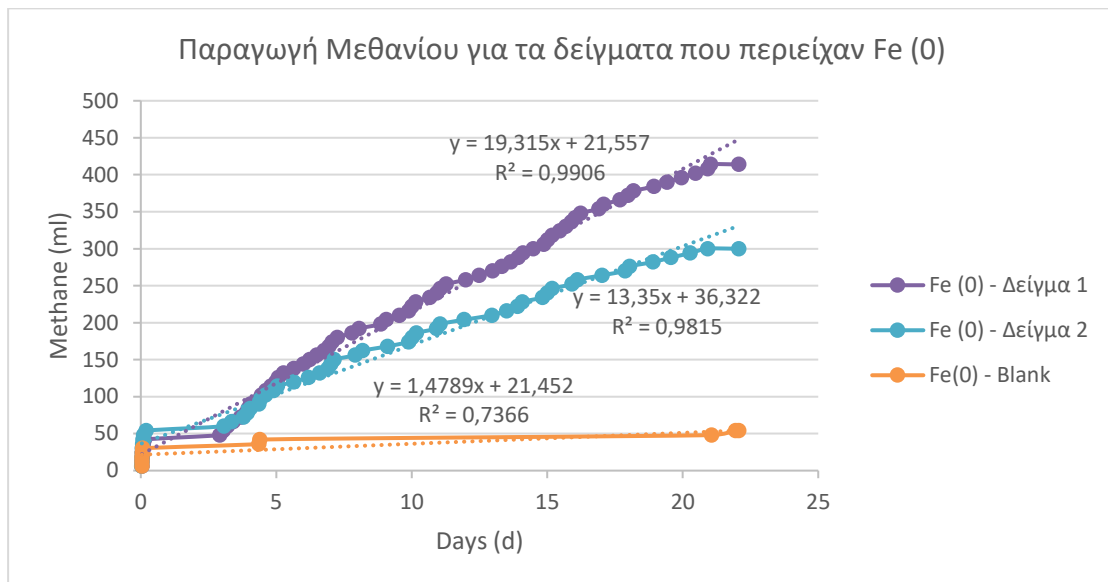
Στην συνέχεια, παρουσιάζεται σε μορφή διαγραμμάτων η παραγωγή μεθανίου ανά κατηγορία δειγμάτων (Fe^{3+} , Fe^0) κατά τον Β' κύκλο.



Διάγραμμα 4.16: Παραγωγή μεθανίου για τα δείγματα στα οποία προστέθηκε Fe^{3+} κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Με βάση το Διάγραμμα 4.15, παρατηρείται ότι οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί εκκινούν την διαδικασία της παραγωγής του μεθανίου περίπου μετά την 5^η ημέρα, όπου στην συνέχεια πραγματοποιείται μία γραμμική αύξηση της παραγωγής του μεθανίου έως περίπου την 20^η ημέρα όπου ακολούθως παρατηρείται μία κάμψη του ρυθμού παραγωγής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αρχικά καταναλώνεται το εύκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υλικό και στην συνέχεια καταναλώνονται τα υπόλοιπα κλάσματα του βιοδιασπάσιμου οργανικού υλικού. Επίσης, στο blank, το οποίο δεν διαθέτει λυματολάσπη ως υπόστρωμα, αλλά μόνο μικροοργανισμούς (χωνεμένη ιλύς), σίδηρο και θρεπτικά συστατικά, υπάρχει μία πολύ χαμηλή και σταθερή ποσότητα παραγόμενου μεθανίου, η οποία οφείλεται στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών.

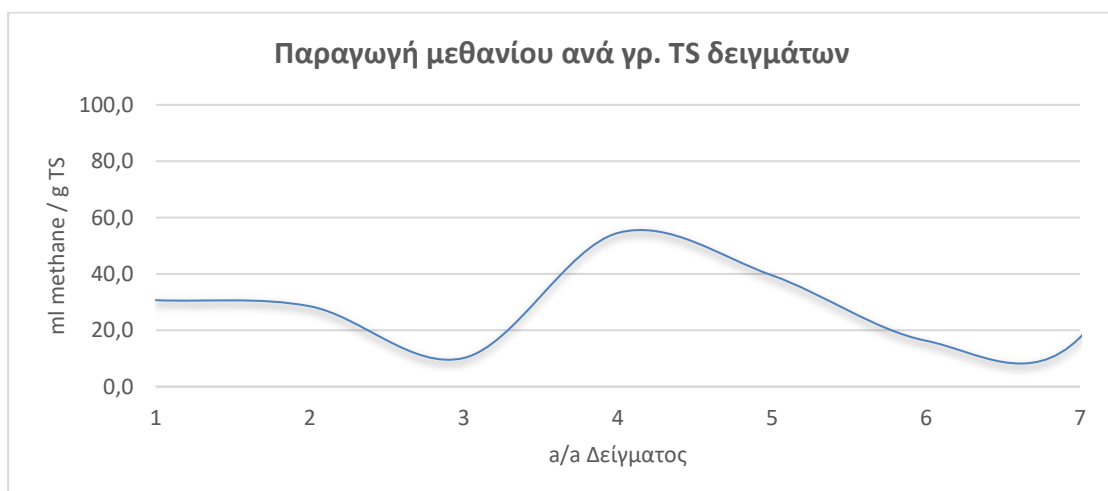
Σε σχέση με τον Α κύκλο, παρατηρείται ότι υπάρχει λιγότερη συνολική παραγωγή μεθανίου, παρόλα αυτά φαίνεται ότι η γραμμική παραγωγή του μεθανίου διαρκεί περισσότερο χρονικό διάστημα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει περισσότερη διαθέσιμη ποσότητα βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού, όμως μικρότερη συγκέντρωση μικροοργανισμών.



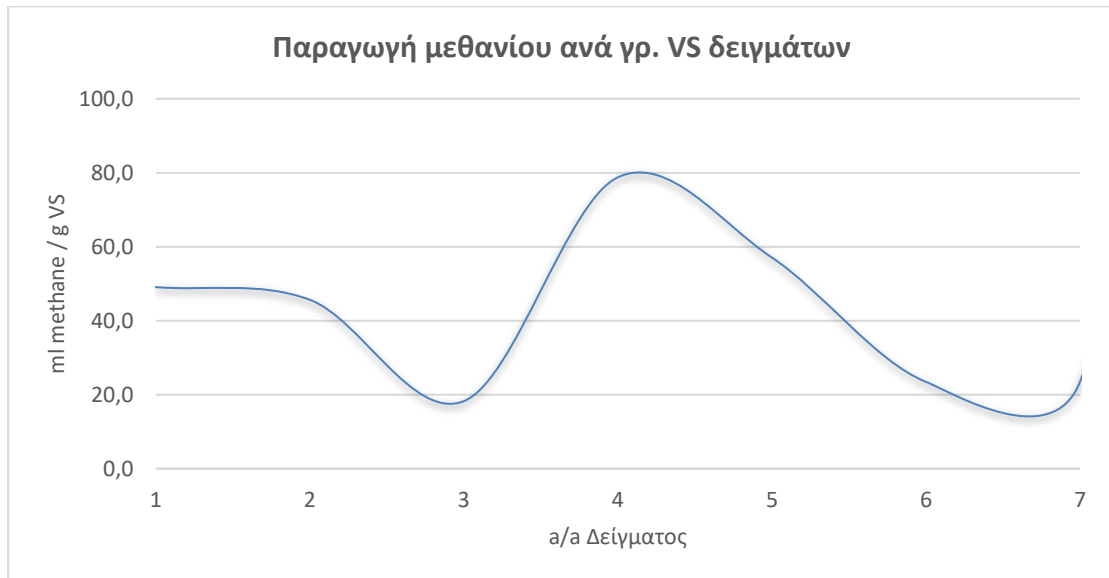
Διάγραμμα 4.17: Παραγωγή μεθανίου για τα δείγματα στα οποία προστέθηκε Fe⁰ κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Τα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο, ο οποίος ήταν σε μορφή iron wool, παρουσιάζουν μία ελαφρώς πιο γρήγορη εκκίνηση της διεργασίας σε σχέση με τα δείγματα που είχαν τρισθενή σίδηρο, περίπου στις 3 ημέρες, η γραμμική παραγωγή του μεθανίου διήρκεσε λίγο παραπάνω, περίπου μέχρι την 21^η ημέρα, και η μέγιστη ποσότητα μεθανίου ήταν μεγαλύτερη, περίπου 400 ml. Παρατηρούμε ότι ανάλογα αποτελέσματα λάβαμε όσον αφορά όλα τα παραπάνω και από τον 2^ο κύκλο πειραμάτων. Αυτό σημαίνει ότι πειραματικά τουλάχιστον σε αρχικό στάδιο φαίνεται ότι ο μεταλλικός σίδηρος δίνει πιο σταθερά και επαληθεύσιμα αποτελέσματα σε σχέση με τον τρισθενή.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται διαγραμματικά η παραγωγή μεθανίου ανά γραμμάριο TS και VS για κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε κατά τον Β' κύκλο πειραμάτων.



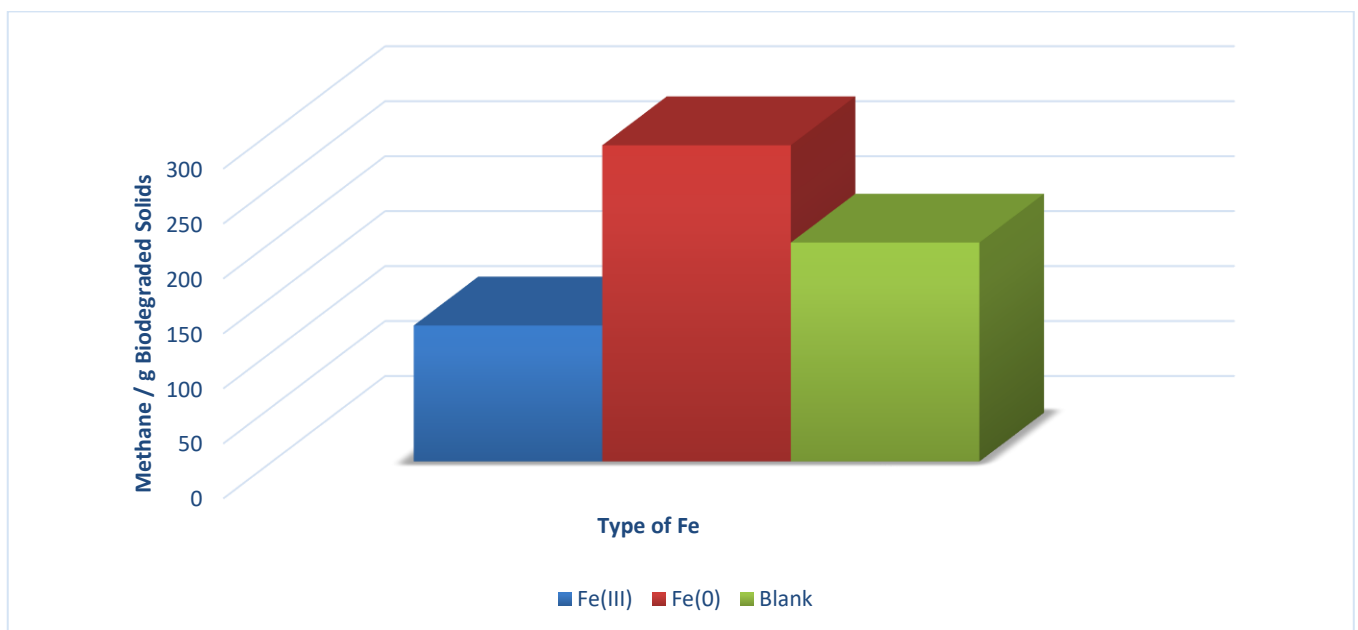
Διάγραμμα 4.18: Παραγωγή μεθανίου ανά g των TS υποστρώματος κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.19: Παραγωγή μεθανίου εξαιτίας του υποστρώματος ανά g των VS που περιείχε το υπόστρωμα κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Με βάση τα Διαγράμματα 4.17 και 4.18, η μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου ανά g TS και VS πραγματοποιείται στα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο. Επομένως, η απόδοση σε αυτά τα συστήματα είναι μεγαλύτερη, το οποίο επαληθεύεται και από τα αντίστοιχα αποτελέσματα του Α' κύκλου.

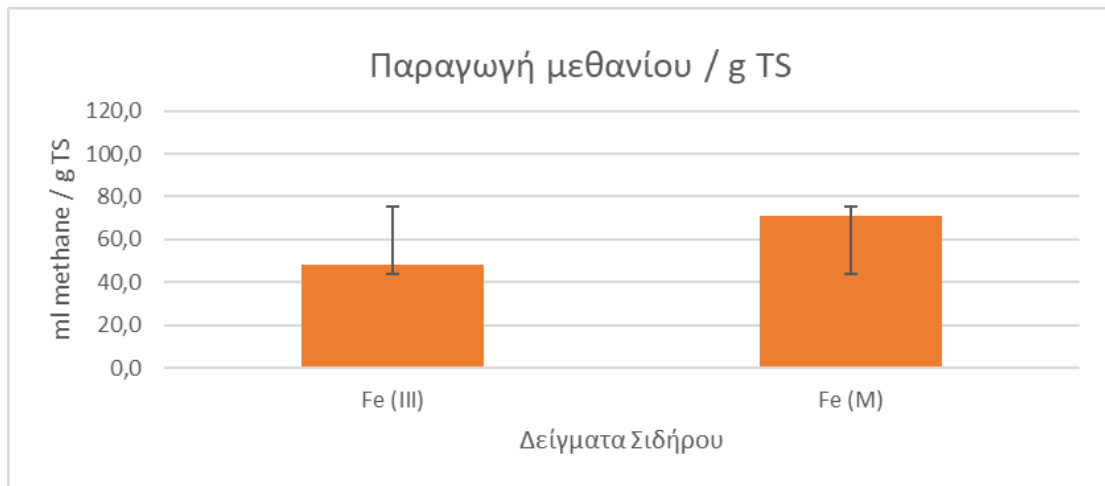
Στην συνέχεια, παρουσιάζεται διαγραμματικά η παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού για κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε κατά τον Β' κύκλο πειραμάτων.



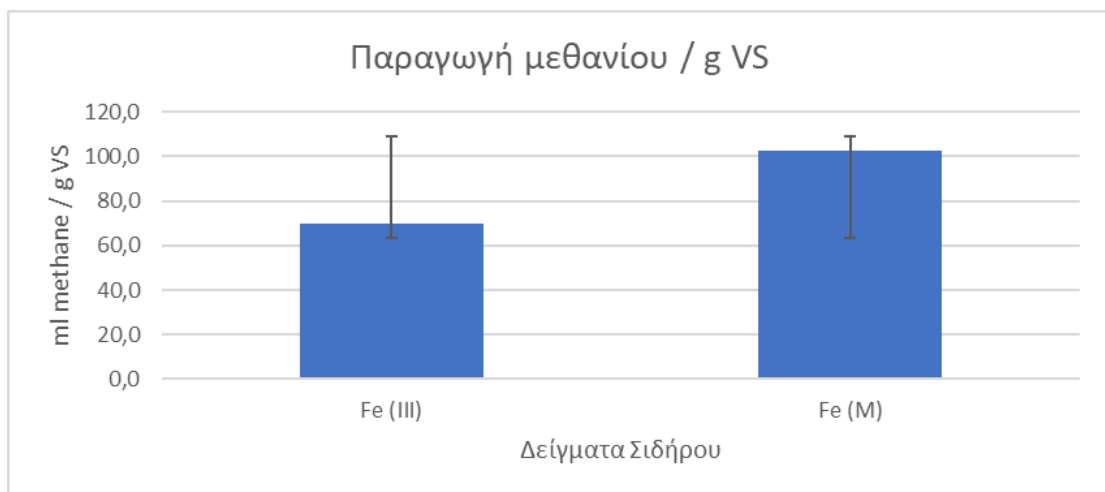
Διάγραμμα 4.20: Παραγωγή βιομεθανίου ανά g βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Στο ανωτέρω διάγραμμα, παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου ανά γραμμάριο βιοδιασπώμενου οργανικού υλικού του υποστρώματος. Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι για την περίπτωση του μεταλλικού σιδήρου έχουμε την υψηλότερη τιμή.

Ακολούθως παρουσιάζεται η παραγωγή μεθανίου ανά g TS και VS για τα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί επιπλέον ποσότητα σιδήρου κατά τον Β' κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.21: Μέσος όρος παραγωγής μεθανίου και τυπική απόκλιση ανά g TS κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.22: Μέσος όρος παραγωγής μεθανίου και τυπική απόκλιση ανά g VS κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Στον ακόλουθο Πίνακα 4.8, παρουσιάζεται ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για την παραγωγή μεθανίου ανά γραμ. TS και VS.

Πίνακας 4.8: Μέσος όρος παραγωγής μεθανίου ανά TS και VS και η τυπική απόκλιση κατά τον Β' κύκλο.

| ml methane / TS | M.O. | Standard Deviation |
|-----------------|-------|--------------------|
| Fe (III) | 48,4 | 3,0 |
| Fe (0) | 70,8 | 18,8 |
| ml methane / VS | M.O. | Standard Deviation |
| Fe (III) | 70,1 | 4,3 |
| Fe (0) | 102,5 | 27,3 |

Τέλος, παρουσιάζεται στον ακόλουθο Πίνακα 4.9 ένα θεωρητικό σενάριο εκτίμησης της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από το παραγόμενο μεθάνιο των δειγμάτων αναγόμενο σε τόνους υποστρώματος.

Πίνακας 4.9: Παράδειγμα εκτίμησης παραγωγής ηλεκτρικής από το παραγόμενο μεθάνιο των δειγμάτων κατά τον Β' κύκλο πειραμάτων.

| Δείγματα | Μεθάνιο (ml) / kg substrate | Μεθάνιο (m ³) / kg substrate | Βιοαέριο (m ³) / kg substrate ¹ | Βιοαέριο (m ³) / t substrate | Ηλεκτρική Ενέργεια (kwh) / t substrate ² | M.O. Ηλεκτρική Ενέργεια (kwh) / t substrate |
|--------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Δείγμα 1 [Fe(III)] | 899 | 0,0009 | 0,00138 | 1,382 | 3,815 | 3,66 |
| Δείγμα 2 [Fe(III)] | 824 | 0,0008 | 0,00127 | 1,267 | 3,497 | |
| Δείγμα 4 [Fe(0)] | 1498 | 0,0015 | 0,00230 | 2,304 | 6,359 | 5,35 |
| Δείγμα 5 [Fe(0)] | 1023 | 0,0010 | 0,00157 | 1,574 | 4,345 | |

1: Θεωρώ ότι το 65% του βιοαερίου είναι μεθάνιο

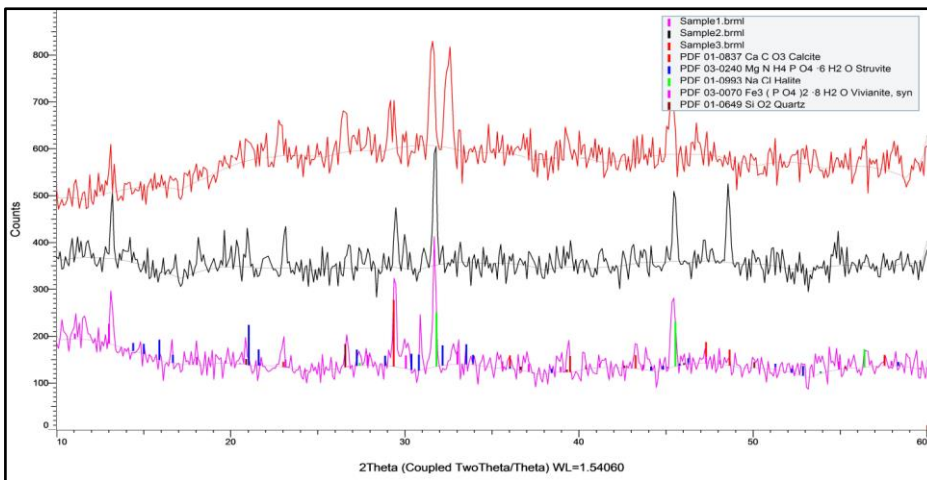
2: Θεωρώ ότι 1 m³ παράγει 2,76 kWh

Όπως είναι ξεκάθαρο από τον Πίνακα 4.10, η μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας ανά τόνο υποστρώματος ανέρχεται σε 5,35 kwh και αφορά στα δείγματα που περιείχαν μεταλλικό σίδηρο, το οποίο έρχεται να επαληθεύσει και τα αποτελέσματα του Α' κύκλου.

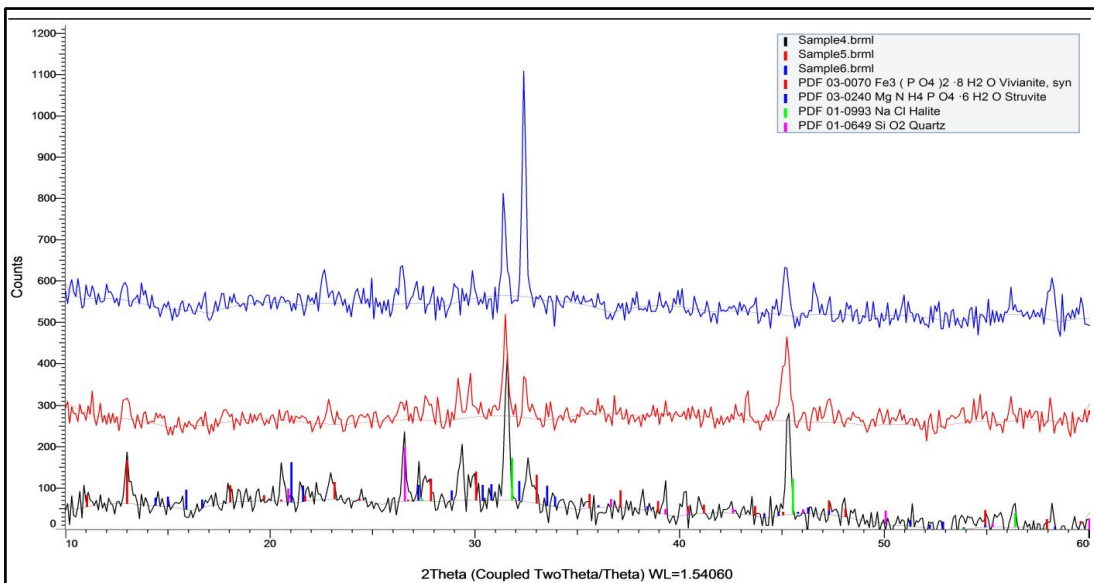
4.1.2 ΑΝΑΛΥΣΗ XRD

Α' Κύκλος

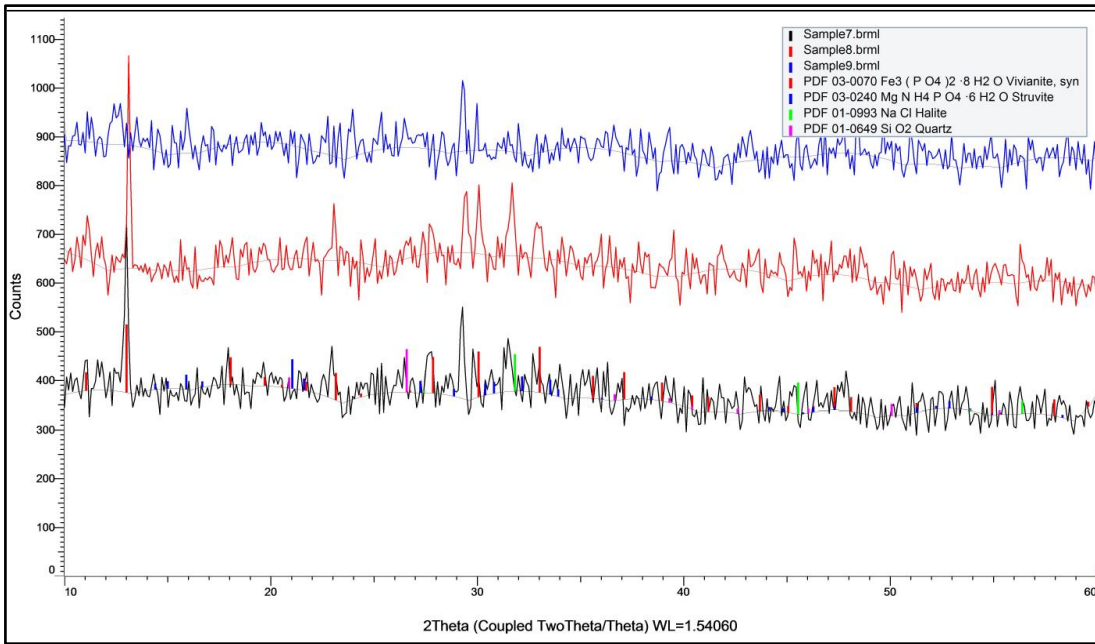
Στο πλαίσιο προσδιορισμού της δημιουργίας βιβιανίτη κατά την αναερόβια χώνευση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ. Κατά τη διαδικασία αυτή, προσδιορίστηκαν και άλλες κρυσταλλικές ενώσεις οι οποίες σχετίζονται με τα εξής στοιχεία: Mg, Ca, Si, Na, στα οποία είδαμε διακυμάνσεις κατά τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν. Μετά την ανάλυση XRD προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα γωνίας σάρωσης συναρτήσεως της έντασης. Αναλόγως των μοιρών που εμφανίζονται οι κορυφές υπολογίζεται σε πρώτη φάση ποιοτικά η κύρια μορφή κρυσταλλικότητας.



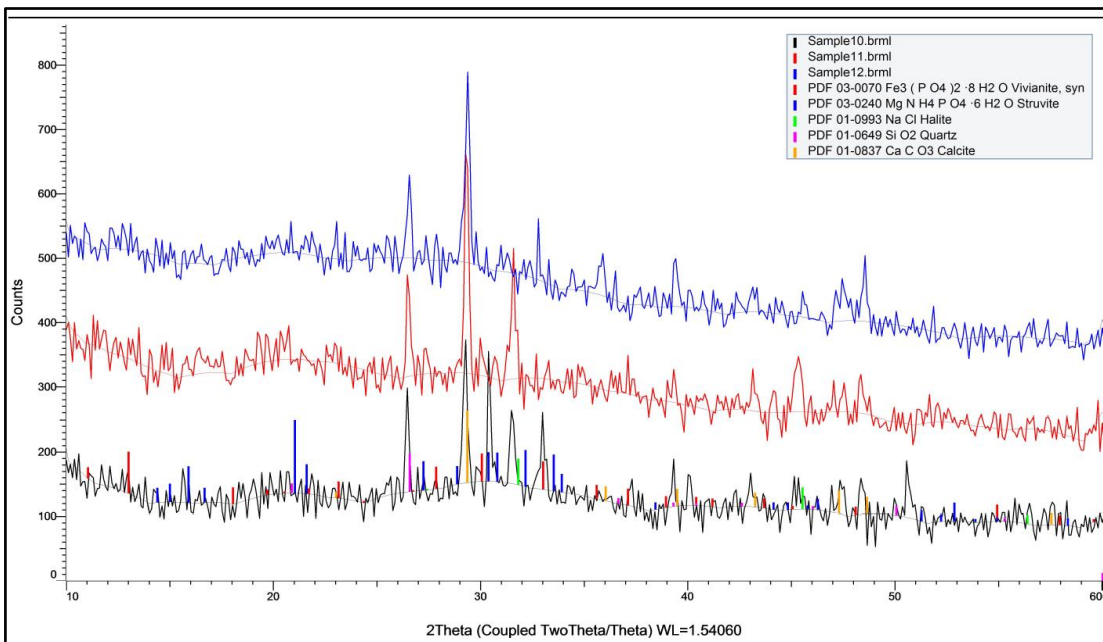
Διάγραμμα 4.23: Ανάλυση XRD για τα δείγματα με α/α 1 έως 3, τα οποία περιλαμβάνουν περίσσεια δισθενούς σιδήρου κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.24: Ανάλυση XRD για τα δείγματα με α/α 4 έως 6, τα οποία περιλαμβάνουν περίσσεια τρισθενούς σιδήρου κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.25: Ανάλυση XRD για τα δείγματα με α/α 7 έως 9, τα οποία περιλαμβάνουν περίσσεια μεταλλικού σιδήρου κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

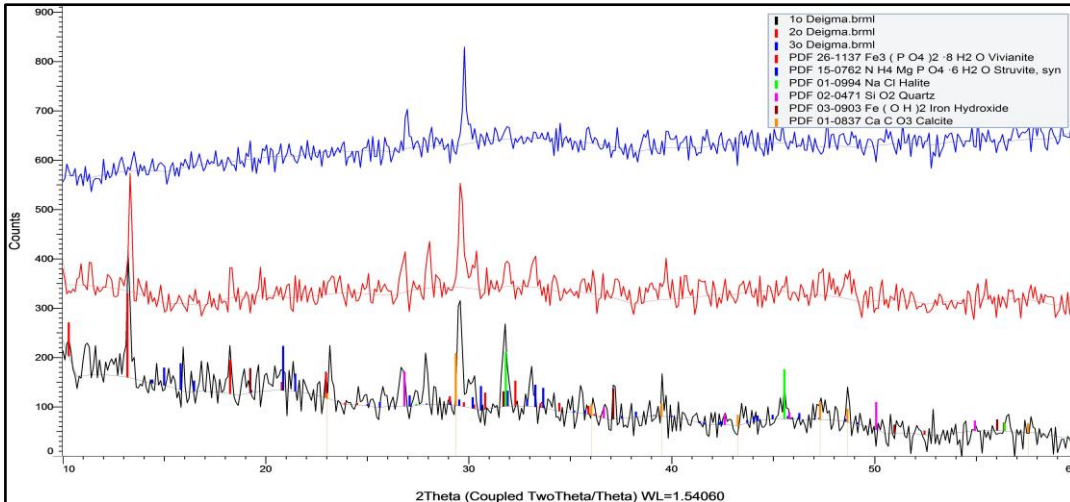


Διάγραμμα 4.26: Ανάλυση XRD για τα δείγματα με α/α 10 έως 12, τα οποία δεν περιλαμβάνουν περίσσεια σιδήρου κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

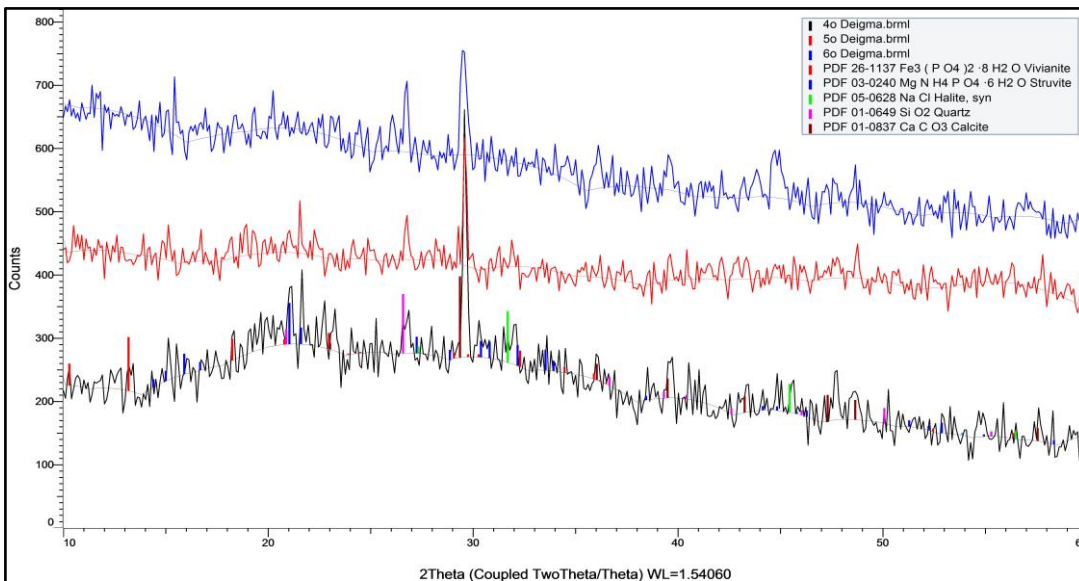
Παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα με περίσσεια σιδήρου έχουμε σχηματισμό βιβιανίτη, στρουβίτη, χαλίτη και καλσίτη.

B' Κύκλος

Ομοίως με τον Α' κύκλο, πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD στα δείγματα κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης που υπέστησαν, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται διαγραμματικά στην συνέχεια.



Διάγραμμα 4.27: Ανάλυση XRD για τα δείγματα 1-3 κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.28: Ανάλυση XRD για τα δείγματα 4-6 κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα με σίδηρο (Δείγματα με α/α 1 έως 6) έχουμε σε σημαντικό βαθμό σχηματισμό σε βιβιανίτη, στρουβίτη, χαλίτη και καλσίτη, όπως έγινε και στον Α' κύκλο.

4.1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές BMP μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ληφθούν περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με το υπόστρωμα που μελετήθηκε, όπως και για την ταχύτητα υδρόλυσης. Στην πραγματικότητα, χρησιμοποιώντας το πρώτο μέρος της πειραματικής καμπύλης για τον προσδιορισμό της απόλυτης παραγωγής μεθανίου ενός δεδομένου υποστρώματος είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η σταθερά k για ένα μοντέλο υδρόλυσης πρώτης τάξης:

$$\diamond \quad dS / dT = -kS$$

Όπου:

- ❖ S είναι το βιοαποικοδομήσιμο υπόστρωμα
- ❖ t είναι ο χρόνος
- ❖ k είναι η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης

Μόλις η μεταβλητή χωριστεί και ολοκληρωθεί και ληφθεί υπόψη η υπάρχουσα σχέση μεταξύ του βιοαποικοδομήσιμου υποστρώματος και του παραγόμενου μεθανίου, τότε προκύπτει η σχέση:

$$\diamond \quad \ln[(B_{inf}-B)/B_{inf}] = -kt$$

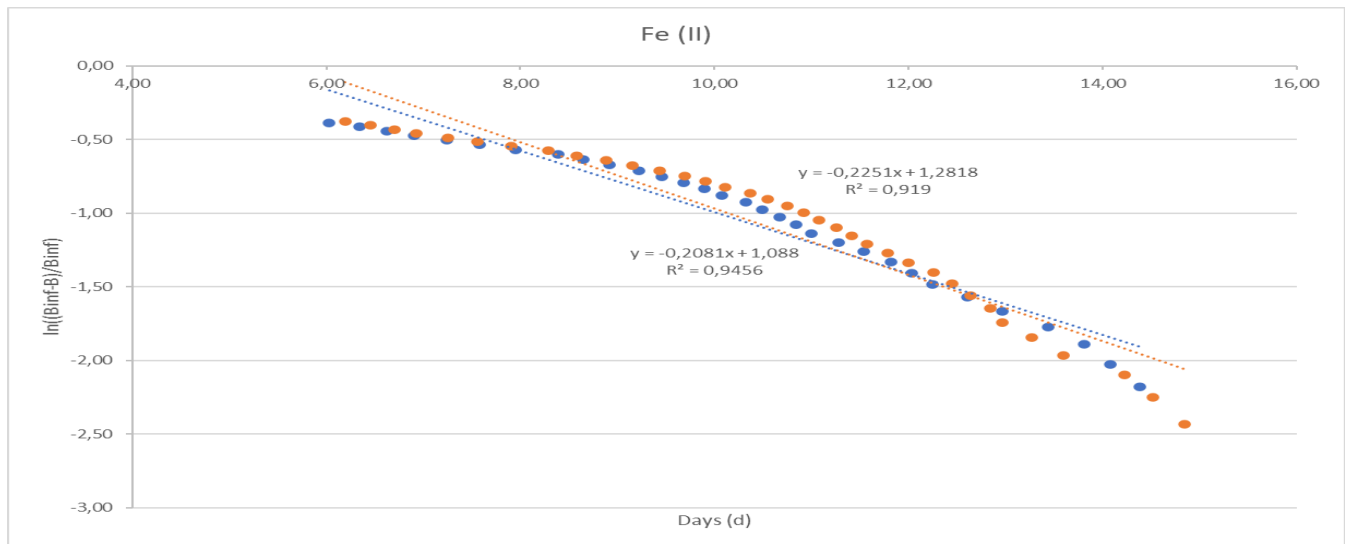
Όπου:

- ❖ B_{inf} είναι η τιμή της τελικής αθροιστικής παραγωγής μεθανίου
- ❖ B είναι το μεθάνιο που παράγεται σε δεδομένο χρόνο, t .

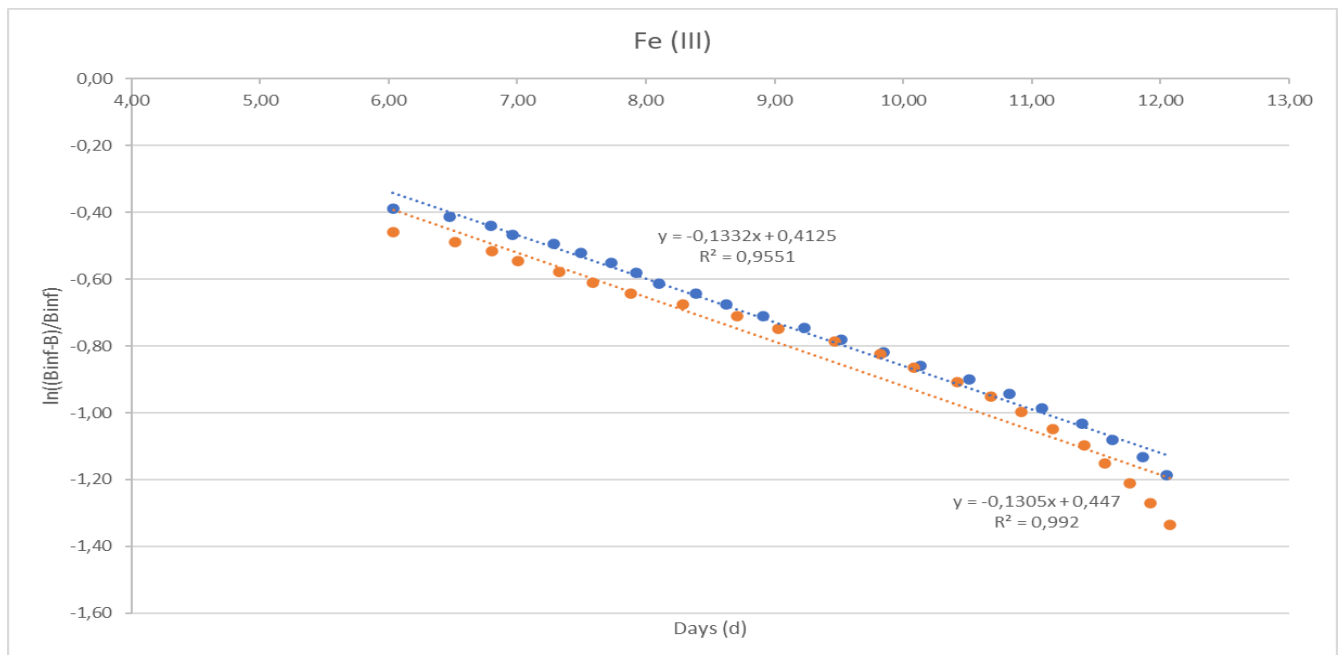
Τώρα, η τιμή της σταθεράς πρώτης τάξης, k , μπορεί να προσδιοριστεί ως η κλίση της γραμμικής καμπύλης που ελήφθη. Αυτή η τιμή είναι χαρακτηριστική ενός δεδομένου υποστρώματος και δίνει πληροφορίες σχετικά με το χρόνο που απαιτείται για τη δημιουργία μίας αναλογίας του τελικού δυναμικού μεθανίου. Μετασχηματίζοντας τα δεδομένα της παραγωγή του μεθανίου καταρτίστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα. Με γραμμική παλινδρόμηση των μετασχηματισμένων πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκε η σταθερά k καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης.

A' Κύκλος

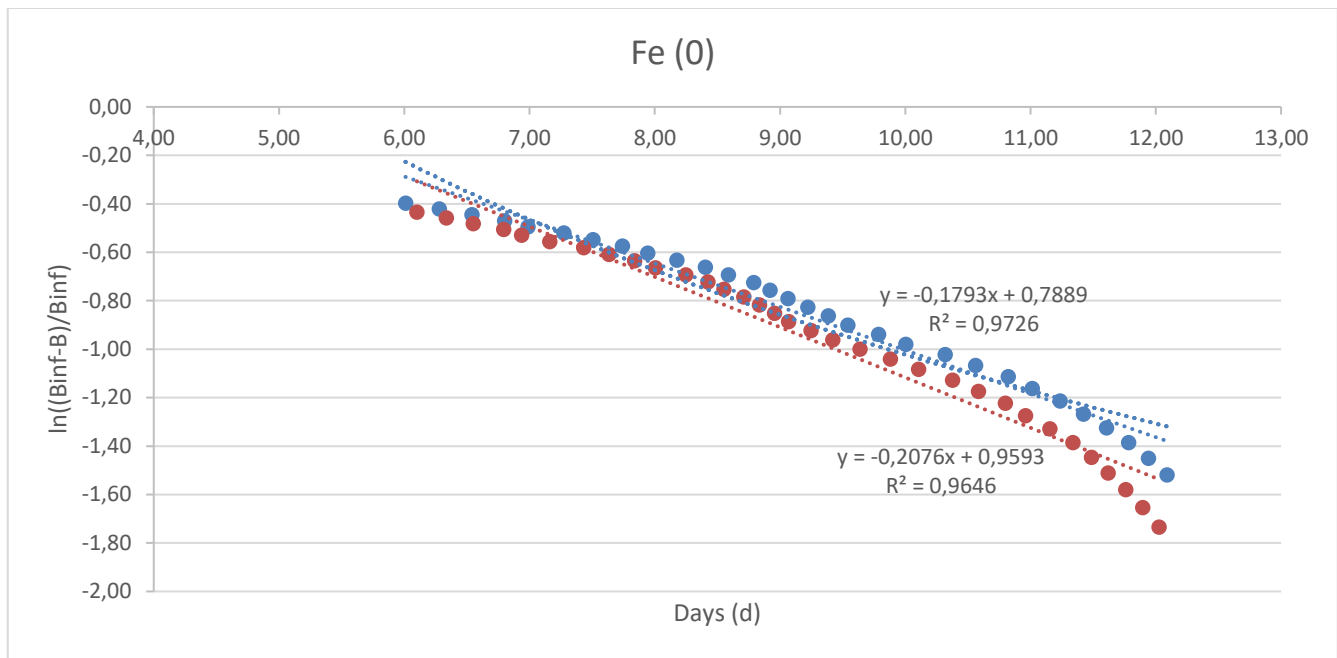
Για τον A' κύκλο του πειράματος της αναερόβιας χώνευσης των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε διάγραμμα προσέγγισης της κινητικής πρώτης τάξης της παραγωγής μεθανίου των δειγμάτων σε σχέση με τον χρόνο, από το οποίο προκύπτει και η σταθερά k της κινητικής καθώς ο βαθμός συσχέτισης των τιμών των 2 αξόνων.



Διάγραμμα 4.29: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής μεθανίου για τα δείγματα με τον δισθενή σίδηρο.



Διάγραμμα 4.30: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής μεθανίου για τα δείγματα με τον τρισθενή σίδηρο.



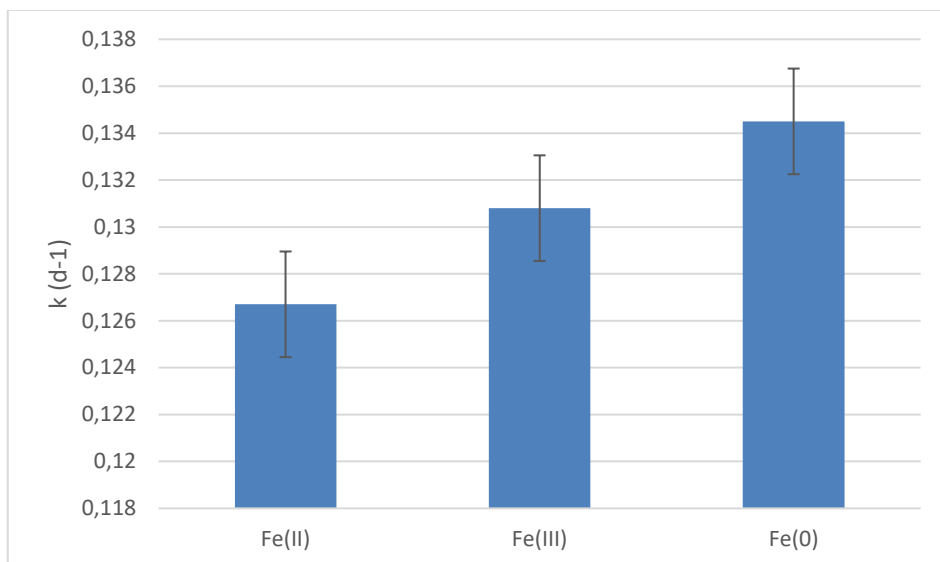
Διάγραμμα 4.31: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής μεθανίου για τα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό ότι η απλή εκθετική εξίσωση μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά ($R^2 = 0,919 - 0,992$) την παραγωγή του βιομεθανίου.

Συγκεντρωτικά, οι σταθερές που υπολογίστηκαν, καθώς και η μέση τους με την τυπική απόκλιση παρουσιάζεται στον ακόλουθο Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.10: Σταθερά κινητικής παραγωγής μεθανίου για τα πειράματα που περιείχαν σίδηρο και υπόστρωμα ιλύος κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

| A/A Δειγμάτων | k | R ² |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| 1 | 0,1267 | 0,8886 |
| 2 | 0,1266 | 0,8765 |
| Μέση τιμή για τα δείγματα με Fe (II) | 0,1267 | - |
| Τυπική απόκλιση για τα δείγματα με Fe (II) | 7,07 * 10⁻⁵ | - |
| 4 | 0,1288 | 0,8716 |
| 5 | 0,1328 | 0,8885 |
| Μέση τιμή για τα δείγματα με Fe (III) | 0,1308 | - |
| Τυπική απόκλιση για τα δείγματα με Fe (III) | 2,82 * 10⁻³ | - |
| 7 | 0,1308 | 0,8926 |
| 8 | 0,1381 | 0,8788 |
| Μέση τιμή για τα δείγματα με Fe (0) | 0,1345 | - |
| Τυπική απόκλιση για τα δείγματα με Fe (0) | 5,16 * 10⁻³ | - |

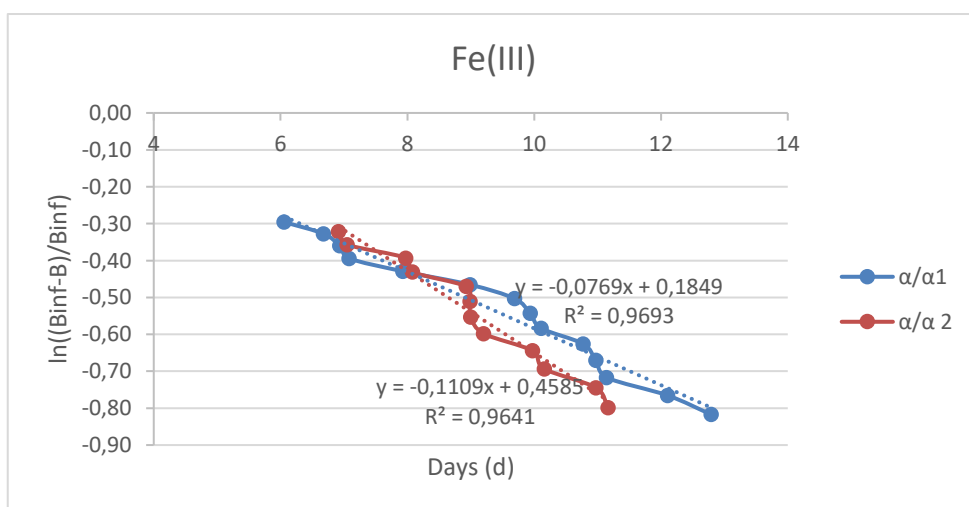


Διάγραμμα 4.32: Σταθερές κινητικής για τα δείγματα με δισθενή, τρισθενή και μεταλλικό σίδηρο.

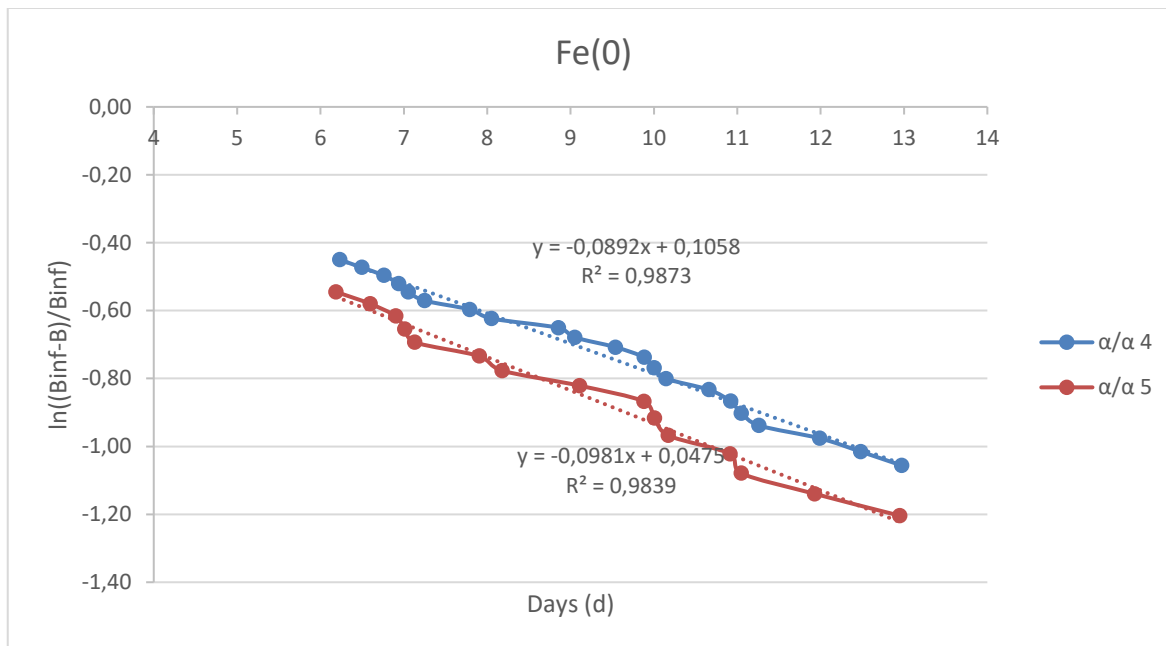
Από το ανωτέρω Διάγραμμα 4.30 είναι φανερό ότι ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου είναι μεγαλύτερος για τον μεταλλικό σίδηρο σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη σιδήρου.

Β' Κύκλος

Για τον Β' κύκλο του πειράματος της αναερόβιας χώνευσης των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε διάγραμμα προσέγγισης της κινητικής πρώτης τάξης της παραγωγής μεθανίου των δειγμάτων σε σχέση με τον χρόνο, από το οποίο προκύπτει και η σταθερά k της κινητικής καθώς ο βαθμός συσχέτισης των τιμών των 2 αξόνων.



Διάγραμμα 4.33: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής μεθανίου για τα δείγματα με τον τρισθενή σίδηρο κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.



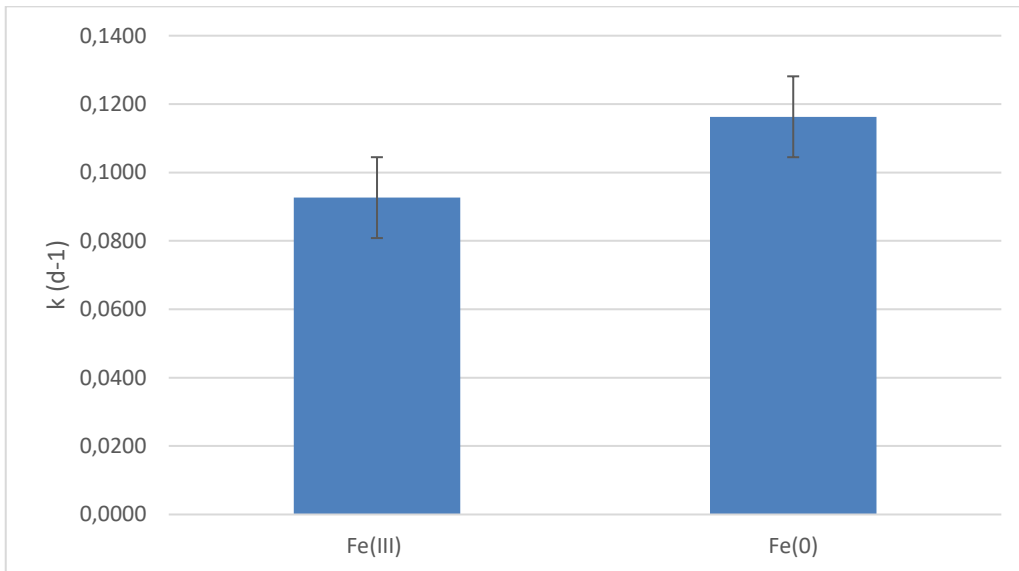
Διάγραμμα 4.34: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής μεθανίου για τα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό ότι η απλή εκθετική εξίσωση μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά ($R^2 = 0,964 - 0,997$) την παραγωγή του βιομεθανίου.

Συγκεντρωτικά, οι σταθερές που υπολογίστηκαν, καθώς και η μέση τους με την τυπική απόκλιση παρουσιάζεται στον ακόλουθο Πίνακα 4.11.

Πίνακας 4.11: Σταθερά κινητικής παραγωγής μεθανίου για τα πειράματα που περιείχαν σίδηρο και υπόστρωμα ιλύος κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

| A/A Δειγμάτων | k | R ² |
|----------------------------------------------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,0944 | 0,8850 |
| 2 | 0,0909 | 0,8912 |
| Μέση τιμή για τα δείγματα με Fe (III) | 0,0927 | - |
| Τυπική απόκλιση για τα δείγματα με Fe (III) | 0,002 | - |
| 4 | 0,1118 | 0,9085 |
| 5 | 0,1208 | 0,9382 |
| Μέση τιμή για τα δείγματα με Fe (0) | 0,1163 | - |
| Τυπική απόκλιση για τα δείγματα με Fe (0) | 0,006 | - |



Διάγραμμα 4.35: Σταθερές κινητικής για τα δείγματα με τρισθενή και μεταλλικό σίδηρο.

Από το ανωτέρω Διάγραμμα 4.33 είναι φανερό ότι ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου είναι μεγαλύτερος για τον μεταλλικό σίδηρο σε σχέση με τον τρισθενή σίδηρο.

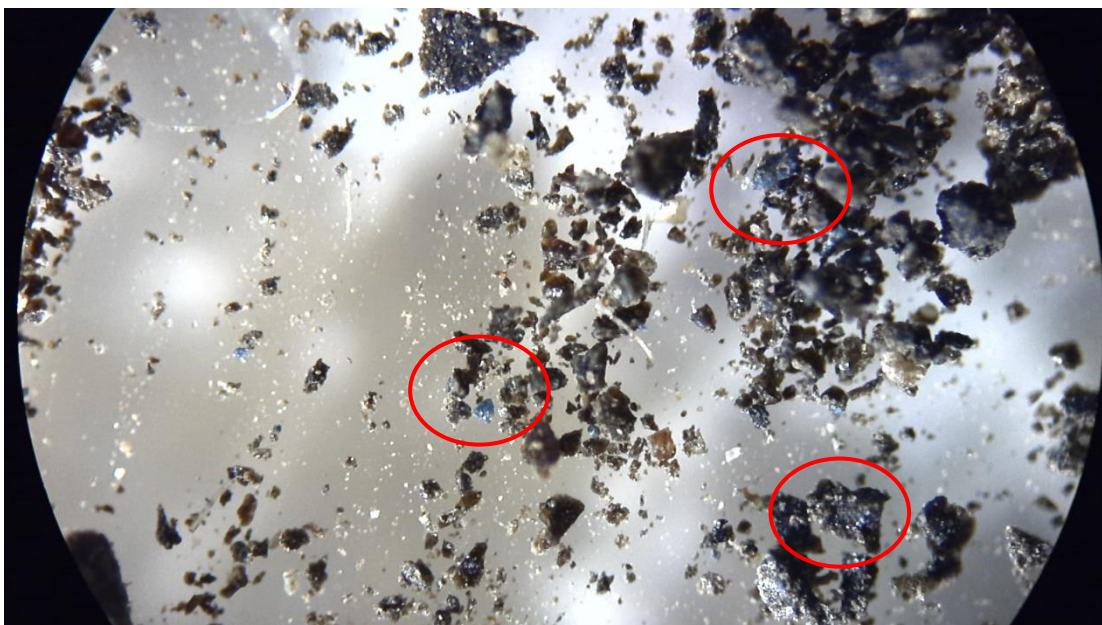
4.1.4 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ

A' Κύκλος

Κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης το στερεό μέρος των δειγμάτων εκτός από ανάλυση προς XRD οδηγήθηκαν προς μικροσκοπική παρατήρηση με σκοπό την εύρεση των κρυστάλλων του βιβιανίτη. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται εικόνες από το μικροσκόπιο.



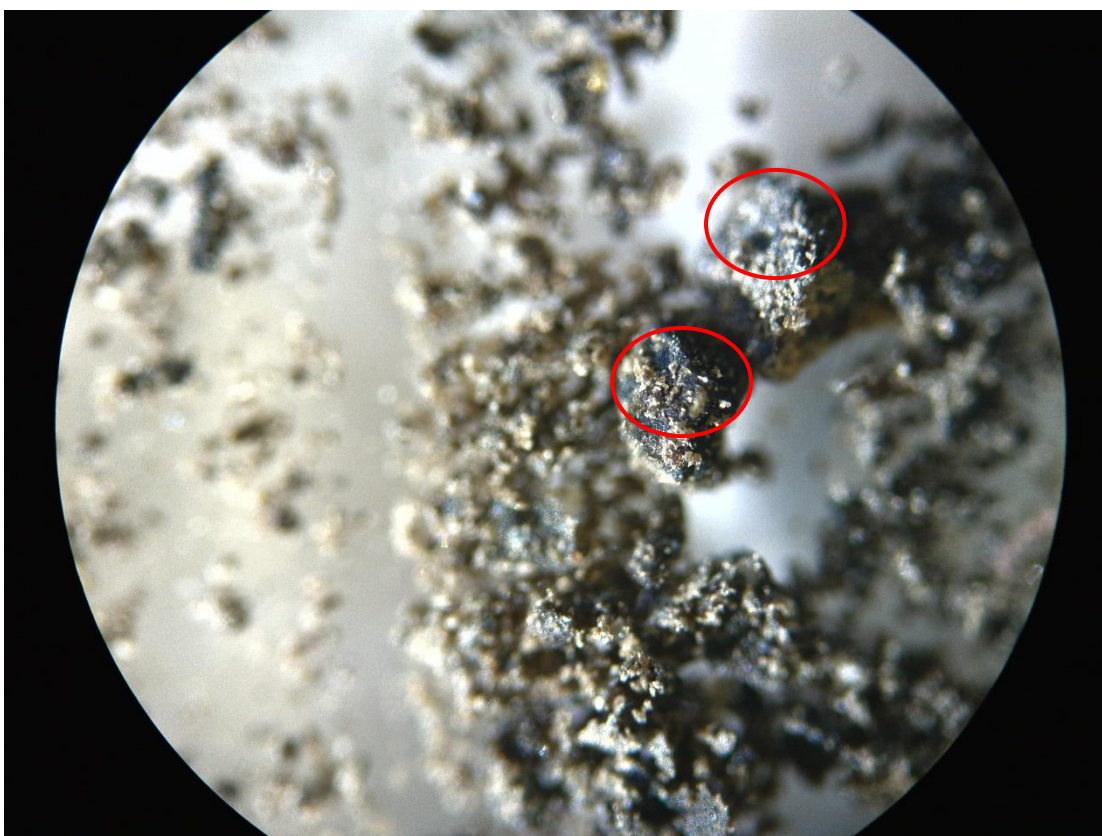
Εικόνα 4.1: Δείγμα με α/α 1.



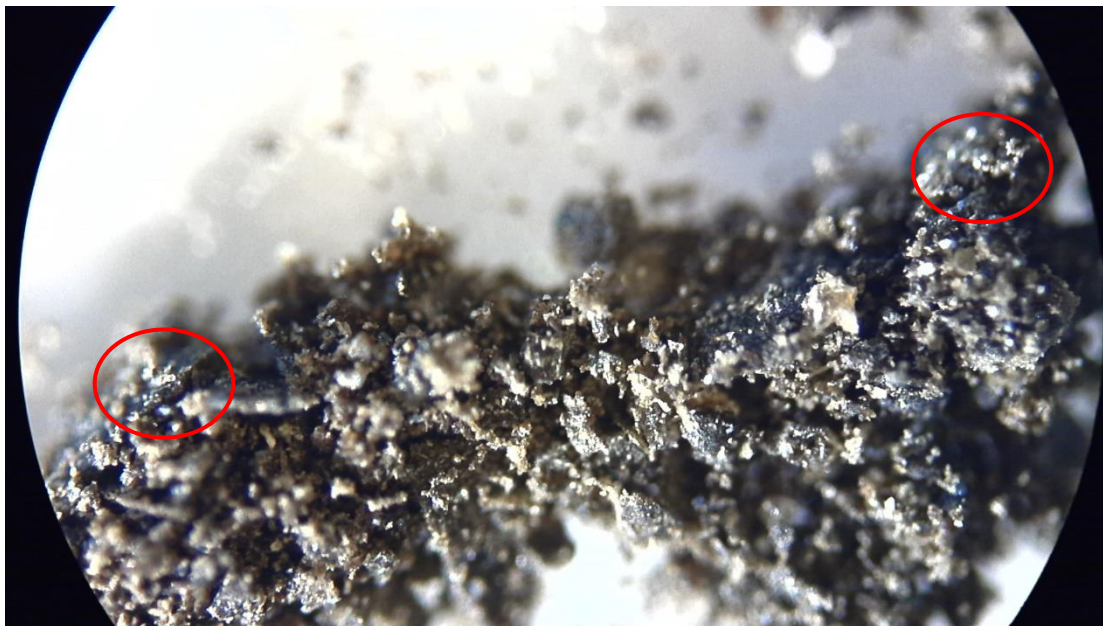
Εικόνα 4.2: Δείγμα με α/α 2.



Εικόνα 4.3: Δείγμα με α/α 3.



Εικόνα 4.4: Δείγμα με α/α 4.



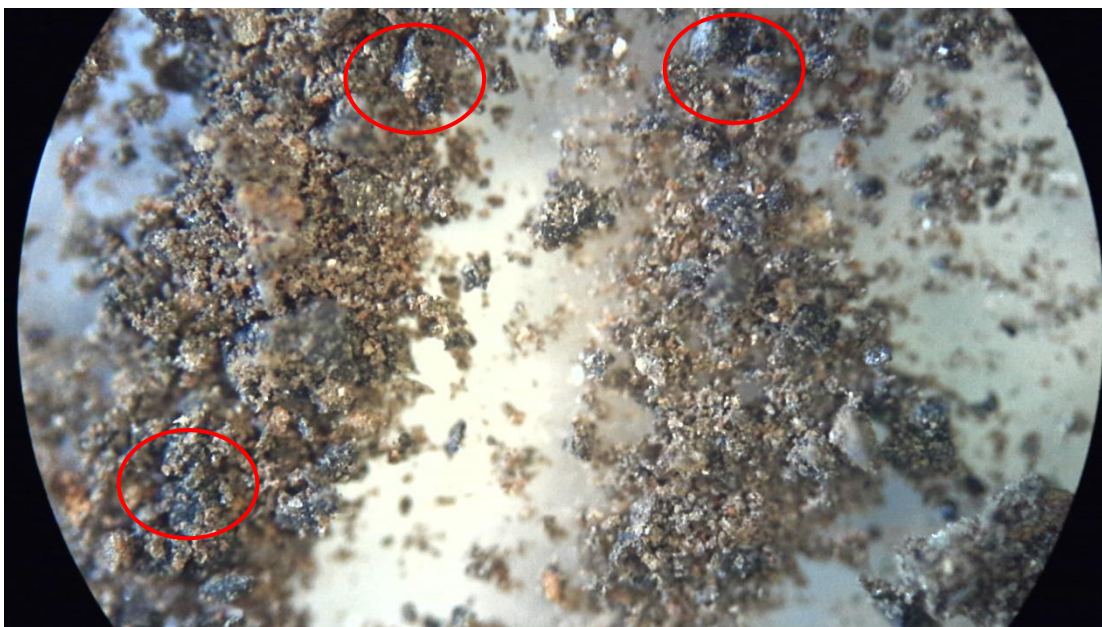
Εικόνα 4.5: Δείγμα με α/α 5.



Εικόνα 4.6: Δείγμα με α/α 6.



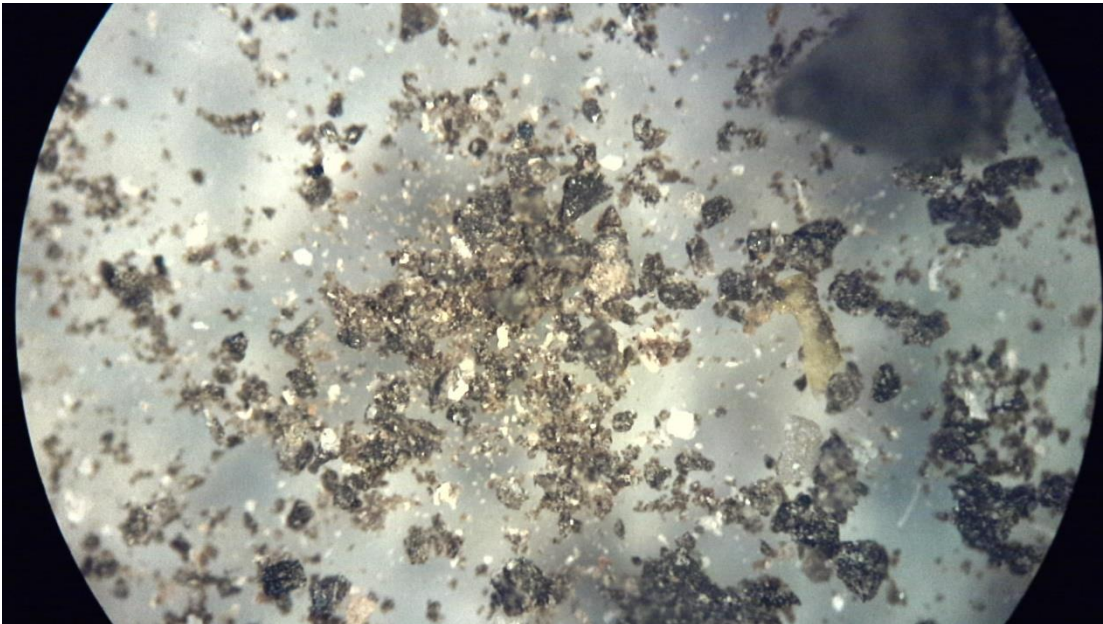
Εικόνα 4.7: Δείγμα με α/α 7.



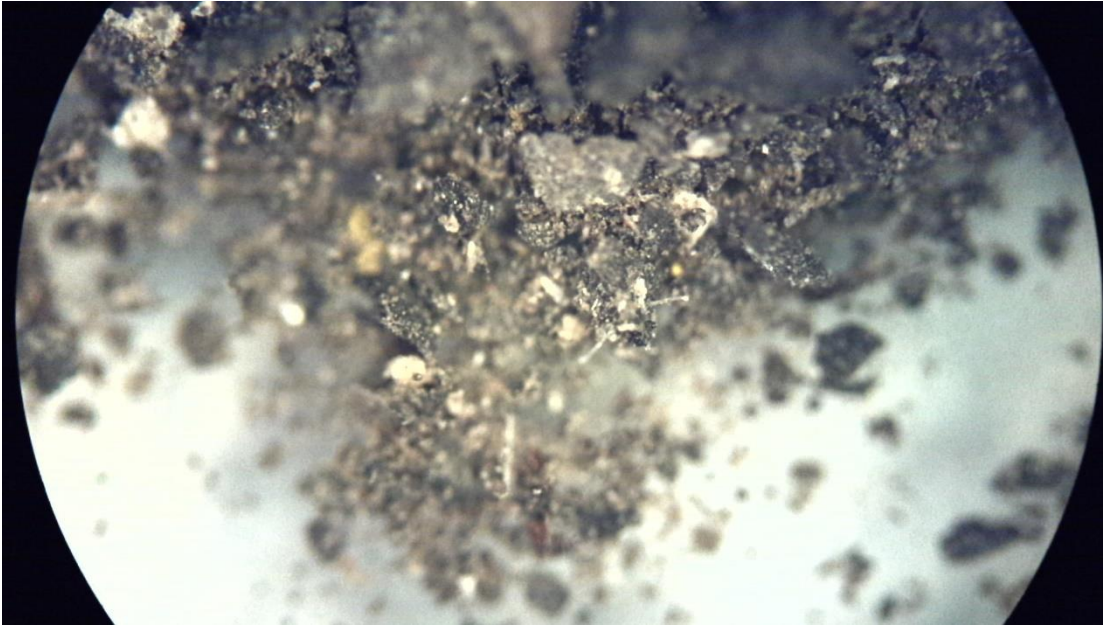
Εικόνα 4.8: Δείγμα με α/α 8.



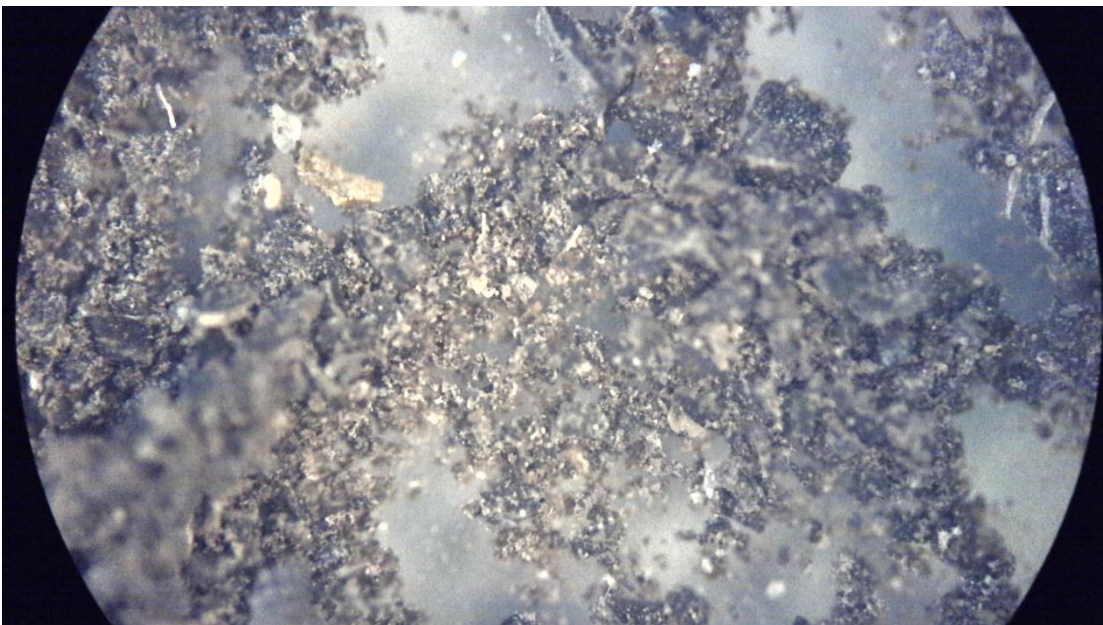
Εικόνα 4.9: Δείγμα με α/α 9.



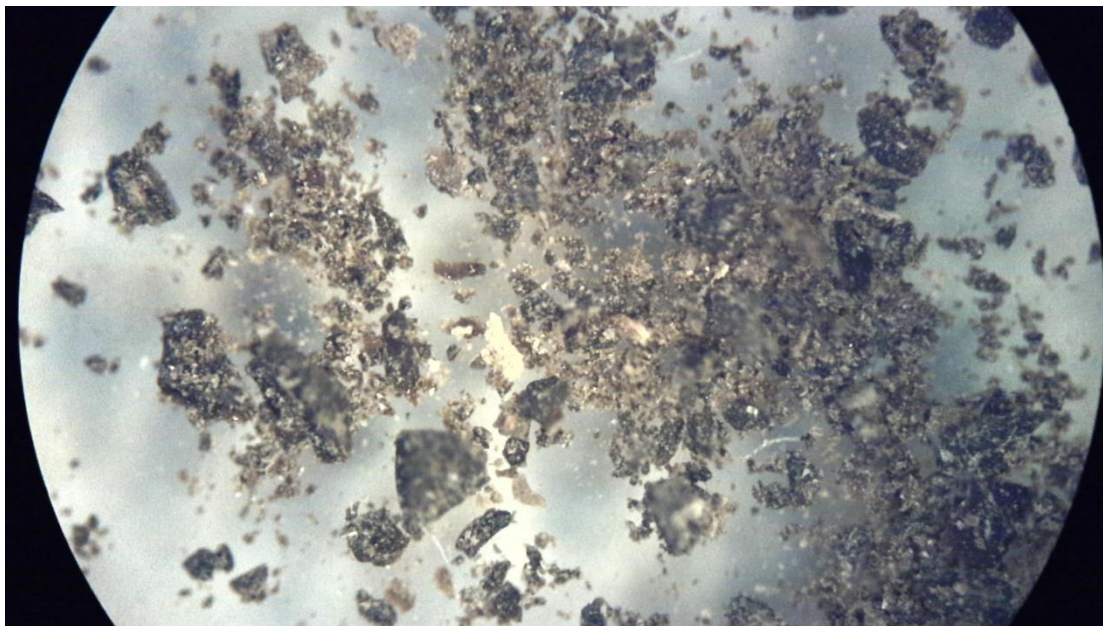
Εικόνα 4.10: Δείγμα με α/α 10.



Εικόνα 4.11: Δείγμα με α/α 11.



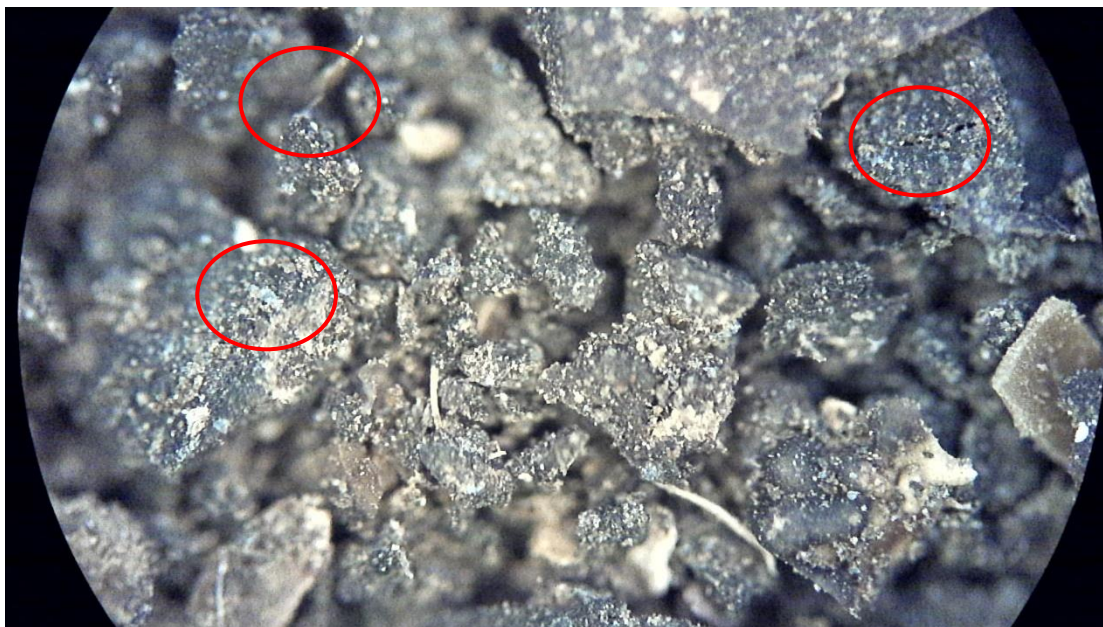
Εικόνα 4.12: Δείγμα με α/α 12.



Εικόνα 4.13: Δείγμα με α/α 13.

Β' Κύκλος

Ομοίως πραγματοποιήθηκε μικροσκοπική παρατήρηση του βιβιανίτη για τα δείγματα του Β' κύκλου. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται οι σχετικές εικόνες από τα δείγματα.



Εικόνα 4.14: Δείγμα με α/α 1.



Εικόνα 4.15: Δείγμα με α/α 2.



Εικόνα 4.16: Δείγμα με α/α 3.



Εικόνα 4.17: Δείγμα με α/α 4.



Εικόνα 4.18: Δείγμα με α/α 5.



Εικόνα 4.19: Δείγμα με α/α 6.



Εικόνα 4.20: Δείγμα με α/α 7.

5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ



5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής μεθανίου, καθώς και η παρουσία του πετρώματος του βιβιανίτη σε δείγματα που περιείχαν 3 διαφορετικές μορφές σιδήρου (δισθενής, τρισθενής, μεταλλικός) με μείγμα δευτεροβάθμιας ιλύος (υπόστρωμα) και χωνεμένης ιλύος (μικροοργανισμοί) από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Λάρνακας & Ψυτάλειας) με χρήση αναλυτικών μηχανημάτων προσδιορισμού βασικών χημικών παραμέτρων (βαρέα μέταλλα, μακροθρεπτικά, κλπ.), καθώς και προσδιορισμού ορισμένων χημικών στοιχείων μέσω XRD, αλλά και αντιδραστήρας παραγωγής μεθανίου, τα οποία βρίσκονται στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών και στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ως προς τη μεθοδολογία αποδείχθηκε ότι ήταν δυνατό να ληφθούν ακριβή, αξιόπιστα και επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Πιο συγκεκριμένα, από το πείραμα μέτρησης του δυναμικού παραγωγής μεθανίου σε σχέση και με τα αποτελέσματα από το XRD, συμπεραίνεται ότι τα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο σε μορφή iron wool είχαν συγκριτικά μεγάλη παραγωγή μεθανίου και βιβιανίτη.

Ανάλογα, με το είδος του σιδήρου που τοποθετήθηκε στα δείγματα και στους 2 κύκλους πειραμάτων μεσοσταθμικά προέκυψαν τα ακόλουθα όσον αφορά στην παραγωγή μεθανίου: 61,6 ml μεθανίου / g TS για τα δείγματα με τον δισθενή σίδηρο, 56,18 ml μεθανίου / g TS για τα δείγματα με τον τρισθενή σίδηρο, 70,95 ml μεθανίου / g TS για τα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο και 66,95 ml μεθανίου / g TS για τα δείγματα που δεν περιείχαν περίσσεια σιδήρου.

Η παρουσία του βιβιανίτη σε όλα τα δείγματα που περιείχαν σίδηρο ήταν εμφανής με βάση τα αποτελέσματα του XRD και στους δύο κύκλους. Επίσης, η συγκέντρωση του pH παρέμεινε σε αλκαλικά επίπεδα με αποτέλεσμα να μπορούν οι μικροοργανισμοί να επιβιώσουν. Επομένως, τα ιόντα σιδήρου στα επίπεδα που χρησιμοποιήθηκαν δεν επηρέασαν την τιμή του pH των δειγμάτων.

Όσον αφορά την κινητική της παραγωγής μεθανίου, τα δείγματα που περιείχαν τον μεταλλικό σίδηρο παρουσιάζουν μεγαλύτερη μεσοσταθμικά σταθερά αντίδρασης k σε σχέση με τα δείγματα του τρισθενή και του δισθενή σιδήρου. Επομένως, παρατηρούμε και πιο γρήγορη κινητική συγκριτικά σε αυτά τα δείγματα.

Κατά τη μελέτη της σύστασης των χωνεμάτων, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση χημικών στοιχείων (Mg, TN, Ca) στην στερεά φάση παρουσιάστηκε αυξημένη σε σχέση με τα δείγματα πριν την χώνευση ιδιαίτερα στον 2^ο κύκλο αναλύσεων. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανόν και στην δημιουργία χαλίτη, στρουβίτη και καλσίτη.

Τέλος, εξετάζοντας ένα υποθετικό ενεργειακό σενάριο μέσω της παραγωγής μεθανίου στα δείγματα σιδήρου το οποίο θα μπορούσε να λάβει χώρα σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων φαίνεται ότι τα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο πέτυχαν τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, δηλαδή $5,21 \text{ kWh/t}_{\text{substrate}}$ και $6,23 \text{ kWh/t}_{\text{substrate}}$ αντίστοιχα.

Προοπτικές ερευνητικής εξέλιξης της παρούσας διπλωματικής εργασίας η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει μία προκαταρκτική εξέταση της επίδρασης του σιδήρου τόσο στην παραγωγή βιβιανίτη, όσο και στην παραγωγή μεθανίου, είναι:

- ✓ Ο ποσοτικός προσδιορισμός του βιβιανίτη.
- ✓ Η εκτίμηση της επίδρασης λοιπών παραμέτρων στην παραγωγή βιβιανίτη και βιοαερίου.
- ✓ Η δυνατότητα μαγνητικού διαχωρισμού του βιβιανίτη μέσω κατάλληλης διάταξης και η εκτίμηση της καθαρότητάς του από ανεπιθύμητες προσμίξεις ανάλογα με την εφαρμογή του.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΑΝΑΦΟΡΕΣ



- 1 Childers, D.L., Corman, J., Edwards, M., Else, J.J., 2011. Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *Bioscience* 61 (117-124).
- 2 Schipanski, M.E., Bennett, E.M., 2012. The influence of agricultural trade and livestock production on the global phosphorus cycle. *Ecosystems* 15, 256–268.
- 3 Van der Salm, C., Chardon, W.J., Koopmans, G.F., van Middelkoop, J.C., Ehlert, P.A.I., 2009. Phytoextraction of phosphorus-enriched grassland soils. *J. Environ. Qual.* 38, 751–761.
- 4 Carpenter, S.R., Bennett, E.M., 2011. Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environ. Res. Lett.* 6 (1), 14009 Cordell, D., White, S. B. (2015). Tracking phosphorus security: Indicators of phosphorus vulnerability in the global food system. *Food Security*, 7(2).
- 5 Ohtake, H., Tsunade, S. (2019). Chapter 1: Development of Phosphorus recycling in Europe and Japan. *Phosphorus Recovery and Recycling*. 3-27 Graedel, T.E., Harper, E.M., Nassar, N.T., Nuss, P., Reck, B.K., Turner, B.L., 2015. Criticality of metals and metalloids.
- 6 Van Dijk, K.C., Lesschen, J.P., Oenema, O., 2016. Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of The Total Environment* 542, 1078–1093.
- 7 Rast, W., Thornton, J.A., 1996. Trends in eutrophication research and control. *Hydrol. Process.* 10 (2), 295–313 Geraarts, B., Koetse, E., Loeffen, P., Reitsma, B., Gaillard, A., 2007.
- 8 Fosfaatterugwinning uit ijzerarm slib van rioolwaterzuiveringsinrichtingen. STOWA, 83 pp. Paul, E., Laval, M.L., Sperandio, M., 2001. Excess sludge production and costs due to phosphorus removal. *Environmental technology* 22, 1363–1371.
- 9 Thomas, A.E., 1965. Phosphat-Elimination in der Belebtschlammanlage von Männedorf und Phosphat-Fixation in See- und Klärschlamm. *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich* 110, 419–434.
- 10 Wilfert, P., Kumar, P. S., Korving, L., Witkamp G.J., Van Loosdrecht, M. C. M. (2015). The relevance of Phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater. *Environmental Science and Technology*, 49(16).
- 11 Cornel, P., Schaum, C. (2009). Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*, 59(6), 1069– 1076.
- 12 Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, Bart, Verstraete, W., Rabaey, K., Meesschaert, B. (2015). Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 45(4), 336–384.
- 13 Suresh Kumar, P., Korving, L., Van Loosdrecht, M. C. M., Witkamp G.J. (2019). Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis, *Water Research X*, 4.
- 14 Li, J. Effects of Fe(III) on floc characteristics of activated sludge. (2005) *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80(3), 313–319 Azam, H.M., Finneran, K.T., 2014. Fe(III) reduction-mediated phosphate removal as vivianite (Fe₃(PO₄)₂·8H₂O) in septic system wastewater. *Chemosphere* 97, 1–9.

- 15 Carliell-Marquet, C., Oikonomidis, I., Wheatley, A., Smith, J., 2009. Inorganic profiles of chemical phosphorus removal sludge. *Proceedings of the ICE – Water Management* 163 (2), 65–77.
- 16 Čermáková, Z., Švarcová, S., Hradilová, J., Bezdička, P., Lančok, A., Vašutová, V., Blažek, J., Hradil, D., 2015.
- 17 Temperature-related degradation and colour changes of historic paintings containing vivianite.
- 18 *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 140, 101–110.
- 19 Cheng, X., Chen, B., Cui, Y., Sun, D., Wang, X., 2015. Iron(III) reduction-induced phosphate precipitation during anaerobic digestion of waste activated sludge. *Separation and Purification Technology* 143, 6–11.
- 20 Cornel, P., Schaum, C., 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies, and costs. *Water Science & Technology* 59 (6), 1069–1076.
- 21 Frossard, E., Bauer, J.P., Lothe, F., 1997. Evidence of vivianite in FeSO₄-flocculated sludges. *Water research* 31 (10), 2449–2454.
- 22 Frossard, E., Tekely, P., Grimal, J.Y., 1994. Characterization of phosphate species in urban sewage sludges by high-resolution solid-state ³¹P NMR. *Eur J Soil Science* 45, 403–408. indexmundi.com, 2017.
- 23 Kempter, A., Loges, N., Hillesheim, N., Albrecht, G., 2014. Phosphate removal from wastewater by a seeding approach using novel seeding material. *Desalination and Water Treatment* 55 (10), 2638–2646.
- 24 Mamais, D., Pitt, P.A., Cheng, Y.W., Loiacono, J., Jenkins, D., 1994. Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water Environ Res* 66 (7), 912–918.
- 25 Marx, J.J., Wilson, T.E., Schroedel, R.B., Winfield, G., Sokhey, A., 2001. Vivianite Nutrient Removal's hidden problem? *Proceedings of the Water Environment Federation* 2001 (8), 378–388.
- 26 Nriagu, J.O., Dell, C.I., 1974. Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *American Mineralogist* 59, 934–946.
- 27 Recham, N., Armand, M., Laffont, L., Tarascon, J.-M., 2009. Eco-Efficient Synthesis of LiFePO₄ with Different Morphologies for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2), A39.
- 28 Roldan, R., Barron, V., Torrent, J., 2002. Experimental alteration of vivianite to lepidocrocite in a calcareous medium. *clay miner* 37 (4), 709–718.
- 29 Rothe, M., Kleeberg, A., Hupfer, M., 2016. The occurrence, identification, and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments. *Earth-Science Reviews* 158, 51–64.
- 30 Seitz, M.A., Riedner, R.J., Malhotra, S.K., Kipp, R.J., 1973. Iron-phosphate compound identification in sewage sludge residue. *Environ. Sci. Technol.* 7 (4), 354–357.
- 31 Singer, P.C., 1972. Anaerobic control of phosphate by ferrous iron: Anaerobic control of phosphate by ferrous iron. *Journal Water Pollution Control Federation* 44 (4), 663.

- 32 Taylor, K.G., Hudson-Edwards, K.A., Bennett, A.J., Vishnyakov, V., 2008. Early diagenetic vivianite [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O] in a contaminated freshwater sediment and insights into zinc uptake: A μ-EXAFS, μ-XANES and Raman study. *Applied Geochemistry* 23 (6), 1623–1633.
- 33 WEF, 2011. Nutrient removal. WEF manual of practice no. 34. McGraw-Hill; WEF Press, New York, Alexandria, Va.
- 34 Weliky, K., Suess, E., Ungerer, C.A., Muller, P.J., Fischer, K., 1983. Problems with accurate carbon measurements in marine sediments and particulate matter in seawater: A new approach. *Limnol. Oceanogr.*
- 35 28 (6), 1252–1259.
- 36 Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I., Roskosch, A., 2013. Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland.
- 37 Wilfert, P., Korving, L., Dugulan, I., Goubitz, K., Witkamp, G.J., van Loosdrecht, M.C.M., 2017a. Vivianite as a key mineral in sewage treatment plants with potential for phosphate recovery: in prep.

