



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Ανάκτηση φωσφόρου από ενεργό ιλύ αστικών λυμάτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΧΑΜΠΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΙΩΑΝΝΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022

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.

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην υπεύθυνη της διπλωματικής μου εργασίας, καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., κυρία Αικατερίνη Ιωάννα Χαραλάμπους για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, το οποίο μου προσέφερε πληθώρα γνώσεων.

Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συνεισφορά των Δρ. Jelica Novaković και Δρ. Μαρίας Κυριαζή. Θα ήθελα να τις ευχαριστήσω θερμά για τη συνεχή και πολύτιμη καθοδήγησή τους, τη στήριξη και τη βοήθεια που μου προσέφεραν. Η συνεργασία μας όλους αυτούς τους μήνες ήταν άψογη και η παρουσία τους έπαιξε καίριο ρόλο στην προσπάθειά μου και στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Νικολέτα Κοντογιάννη για την αδιάκοπη βοήθεια που μου προσέφερε και γιατί ήταν πάντα δίπλα μου σε ό,τι χρειαζόμουν.

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.

Τέλος, θέλω να αφιερώσω την Διπλωματική Εργασία μου στην οικογένεια μου και στους ανθρώπους που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε όλα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μία από τις προτεραιότητες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα τελευταία χρόνια είναι η όσο το δυνατό ευρύτερη εφαρμογή του σχεδίου Κυκλικής Οικονομίας. Στα πλαίσια αυτής της προτεραιότητας βασίζεται και η υλοποίηση των πειραμάτων που πραγματοποιούνται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, που έχει σαν στόχο την αξιοποίηση αστικών λυμάτων και την μετέπειτα χρήση τους σε διάφορους τομείς. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη ανάκτησης φωσφόρου από την ιλύ που παράγεται κατά την αερόβια χώνευση των αστικών αποβλήτων με μορφή κρυσταλλικού βιβιανίτη.

Η παρούσα διπλωματική εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Στο θεωρητικό μέρος επιδιώχθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τη σημασία του φωσφόρου ως βασικό συστατικό των λιπασμάτων, τη σύσταση των αστικών λυμάτων και των πόρων που μπορούν να ανακτηθούν από αυτά, των διεργασιών επεξεργασίας των αστικών λυμάτων που συνοδεύονται από παραγωγή βιοαερίου και την ανάκτηση φωσφόρου από λύματα με χρήση σιδήρου.

Στο πειραματικό μέρος αρχικά, προσδιορίστηκαν οι ποσότητες του φωσφόρου που υπάρχουν στα αστικά λύματα. Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας προέκυψε πως η προσθήκη σιδήρου βοηθά στην ανάκτηση φωσφόρου από τα λύματα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι πειραμάτων ανάκτησης φωσφόρου από λύματα με προσθήκη διαφόρων μορφών σιδήρου. Στον πρώτο κύκλο πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε μη αυτόματοι αντιδραστήρες με μανομετρική μέτρηση πίεσης παραγωγής βιοαερίου ενώ στον δεύτερο κύκλο χρησιμοποιήθηκε σύστημα αυτόματων αντιδραστήρων BMP της εταιρείας CJC Labs.

Πιο συγκεκριμένα, κατά την αναερόβια χώνευση ενεργού ιλύος έγιναν δοκιμές με Fe (II), Fe (III), Fe (0) και αυτά συγκρίθηκαν με δείγματα στα οποία δεν έγινε προσθήκη σιδήρου. Στην πορεία παρατηρήθηκε η δημιουργία βιβιανίτη (ορυκτό). Ο βιβιανίτης φαίνεται να προκύπτει από την ένωση φωσφόρου με το σίδηρο, έχει μοριακό τύπο $(\text{Fe(II)}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ και κρυσταλλική μορφή.

Εν συνεχεία, εξετάστηκε η παραγωγή βιοαερίου μέσω του Biomethane Potential Test (BMP) ανάλογα με το είδος του σιδήρου που προστέθηκε στα δείγματα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παραγωγή μεθανίου συνοψίζονται στα εξής: η υψηλότερη παραγωγή μεθανίου ανά g TS και VS (90-100 mlCH₄/gVS) εμφανίζεται σε δείγματα ελέγχου και δείγματα με μεταλλικό σίδηρο. Η παρουσία πηγών δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου φαίνεται ότι καταστέλλει ελαφρώς την παραγωγή βιομεθανίου που είναι περίπου 60-70 mlCH₄/gVS. Από την άλλη πλευρά, οι υψηλότερες αποικοδομήσεις στερεών παρατηρούνται στα δείγματα με δισθενή και τρισθενή σίδηρο, γεγονός που μπορεί να υποδεικνύει ότι η παραγωγή CO₂ ευνοείται έναντι του βιομεθανίου. Αυτή η μελέτη δείχνει ότι η χρήση επιπλέον σιδήρου κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης μπορεί να επηρεάσει σε κάποιο βαθμό την παραγωγή βιομεθανίου.

Βάσει των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από το XRD, ο βιβιανίτης φαίνεται να υπάρχει σε όλα τα δείγματα που περιείχαν σίδηρο και στους δυο κύκλους, εν αντιθέσει με αυτά στα οποία δεν έγινε

προσθήκη σιδήρου. Επιπρόσθετα, συμπεραίνεται πως οι τιμές του pH παρέμειναν σε αλκαλικά επίπεδα με αποτέλεσμα ευνοϊκή λειτουργία των μικροοργανισμών.

προσθήκη σιδήρου. Επιπρόσθετα, συμπεραίνεται πως οι τιμές του pH παρέμειναν σε αλκαλικά επίπεδα με αποτέλεσμα ευνοϊκή λειτουργία των μικροοργανισμών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:

Βιβιανίτης, σίδηρος, φώσφορος, αστικά λύματα, κυκλική οικονομία, μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, BMP Test

ABSTRACT

One of the priorities of the European Union in recent years is the widest possible implementation of the Circular Economy plan. Within the framework of this priority is based the implementation of the experiments carried out in the present Diploma Thesis, which aims at the utilization of urban wastewater and its subsequent use in various fields. The purpose of the dissertation is the study of phosphorus recovery from the sludge produced during aerobic digestion of municipal waste in the form of crystalline vivianite.

This study is divided into two parts, the theoretical and the experimental. In the theoretical part, a literature review was sought on the importance of phosphorus as a key component of fertilizers, the composition of urban wastewater and the resources that can be recovered from it, urban wastewater treatment processes accompanied by biogas production and phosphorus recovery from wastewater using iron.

Initially, in the experimental part the amounts of phosphorus present in the urban wastewater were determined. A review of the literature showed that the addition of iron helps in the recovery of phosphorus from wastewater. For this reason, two cycles of phosphorus recovery experiments were performed with the addition of various forms of iron. In the first cycle of experiments, non-automatic reactors with manometric measurement of biogas production pressure were used, while in the second cycle, a BMP system of automatic reactors from CJC Labs was used.

More specifically, during anaerobic digestion of activated sludge, tests were performed with Fe (II), Fe (III), Fe (0) and these were compared with samples to which no iron was added. In the process, the formation of vivianite (mineral) was observed. Vivianite appears to be derived from the compound phosphorus with iron, has a molecular formula $(\text{Fe(II)}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ and a crystalline form.

Next, biogas production was tested using the Biomethane Potential Test (BMP) depending on the type of iron added to the samples. The results obtained from methane production can be summarized as follows: the highest methane production per g TS and VS (90-100 mlCH₄ / gVS) occurs in control samples and samples with metallic iron. The presence of divalent and trivalent iron sources appears to slightly suppress biomethane production which is about 60-70 mlCH₄ / gVS. On the other hand, higher solids degradation is observed in bivalent and trivalent iron samples, which may indicate that CO₂ production is favored over biomethane. This study shows that the use of extra iron during anaerobic digestion of sludge may to some extent affect biomethane production.

Based on the XRD results, vivianite appears to be present in all samples containing iron in both cycles, in contrast to those in which no iron was added. In addition, it is concluded that pH values remained at alkaline levels resulting in favorable function of microorganisms.

KEYWORDS:

Vivianite, iron, phosphorus, urban wastewater, circular economy, urban wastewater treatment plants, BMP Test

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : ΦΩΣΦΟΡΟΣ.....	11
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.2. ΔΟΜΗ.....	12
1.3. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	13
1.4. ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗ ΓΕΩΡΓΙΑ.....	14
1.5. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΥ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ	18
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	18
2.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ.....	18
2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	19
2.3.1. ΦΥΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ	20
2.3.2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ.....	20
2.3.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ	21
2.4. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ	22
2.4.1. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΣ.....	24
2.5. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΕ.....	25
2.5.1. Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ	27
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	27
3.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	28
3.2.1. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΩΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ	28
3.3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ.....	29
3.4. ΜΟΝΑΔΕΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	29
3.5. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ.....	31
ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : ΒΙΟΑΕΡΙΟ.....	33
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	33

4.2.	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ.....	33
4.3.	ΟΦΕΛΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΟΙΝΩΝΙΑ.....	34
4.3.1	ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	34
4.3.2	ΜΕΙΩΜΕΝΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΠΟ ΤΑ ΕΙΣΑΓΟΜΕΝΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ.....	34
4.3.3	ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	34
4.4.	ΟΦΕΛΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΓΕΩΡΓΙΑ	35
4.4.1.	ΠΡΟΣΘΕΤΗ ΠΗΓΗ ΕΣΟΔΩΝ.....	35
4.4.2.	ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΩΝΕΜΕΝΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ.....	35
4.5.	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ.....	36
4.6.	ΑΜΕΣΗ ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : Ο ΒΙΒΙΑΝΙΤΗΣ ΩΣ ΒΑΣΙΚΟ ΟΡΥΚΤΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ, Ο ΔΥΝΑΤΟΣ ΤΟΥ ΡΟΛΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΚΑΙ Η ΣΧΕΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΙΔΗΡΟ.....		
5.1.	ΣΗΜΑΣΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ.....	37
5.1.2.	ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	37
5.1.2.1.	ΟΡΥΚΤΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ.....	38
5.1.2.2.	ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΛΑΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ.....	38
5.2.	ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ	38
5.3.	ΒΙΒΙΑΝΙΤΗΣ (VIVIANΙΤΕ)	38
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
	ΣΚΟΠΟΣ.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ		
6.1.	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	41
6.1.1.	SAMPLE	42
6.1.2.	INOCULUM.....	42
6.2.	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	42
6.2.1.	ΟΡΙΣΜΟΙ.....	43
6.2.2.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS).....	43
6.2.3.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VS).....	44
6.2.4.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)	45
6.2.5.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS).....	45
6.2.6.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TDS).....	46
6.2.7.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ...	46
	ΧΩΝΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΥΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	47

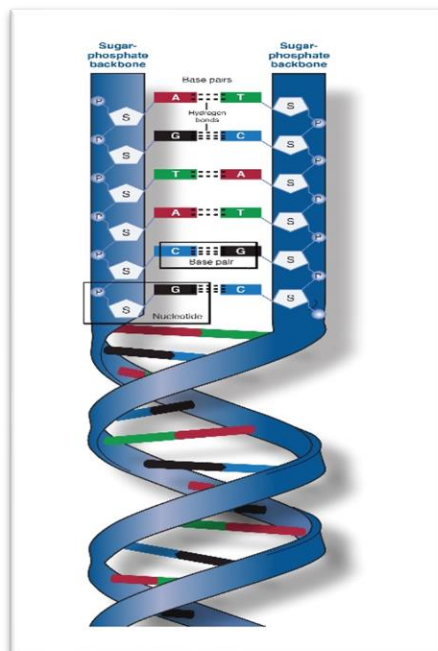
ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ	47
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	47
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	48
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	48
6.2.8. ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (AAS).....	51
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ	51
ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ	51
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	53
ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	54
6.2.9. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟC.....	54
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ	54
ΟΡΙΣΜΟΙ – ΣΥΜΒΟΛΑ.....	55
ΠΡΟΦΥΛΑΞΕΙΣ	55
ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ	56
ΑΡΧΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TC).....	56
ΑΡΧΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TIC).....	56
6.2.10. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΤΝ.....	57
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ	57
ΟΡΙΣΜΟΙ – ΣΥΜΒΟΛΑ.....	58
ΠΡΟΦΥΛΑΞΕΙΣ	58
ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ	58
ΧΩΝΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	58
ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ	59
ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ	59
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	59
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΠΡΟΤΥΠΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ.....	61
6.2.11. ΑΝΑΛΥΣΗ ΧRD	64
ΣΚΟΠΟΣ	64
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	64
ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΑΡΧΗ	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ (1 ^ο ς ΚΥΚΛΟΣ)	66
7.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (BMP TEST)	67
7.1.1. ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ	73

7.1.2.	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ.....	76
7.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD	83
7.2.1.	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD	86
7.3.	ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΙΒΙΑΝΙΤΕ ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΣΩ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ .	88
7.3.1.	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ	99
7.4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 1 ^{ου} ΚΥΚΛΟΥ	100
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ (2 ^ο ς ΚΥΚΛΟΣ).....		101
8.1.	ΣΤΗΣΙΜΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	102
8.1.1.	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ.....	120
8.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD	122
8.2.1.	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD	124
8.3.	ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΙΒΙΑΝΙΤΕ ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΣΩ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ	126
8.3.1.	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ..	139
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ		145
ΒΙΟΑΕΡΙΟ.....		148
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		151
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		152

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΦΩΣΦΟΡΟΣ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο **Φωσφόρος (P)** είναι ένα από τα σημαντικότερα χημικά στοιχεία στη ζωή. Κατέχει έναν από τους πρωταγωνιστικούς ρόλους στη βιολογία αφού αποτελεί βασικό δομικό συστατικό των δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ **DNA**, ριβονουκλεϊκό **RNA**, **τριφωσφορικής αδενοσίνης** ATP και φωσφολιπιδίων που αποτελούν τα βασικά δομικά στοιχεία των κυτταρικών μεμβρανών. Εξυπηρετεί πολλαπλούς ρόλους που συντελούν στη ζωή του κυττάρου. [1] [7] Τα μόρια του DNA αποτελούνται από ελικοειδείς δομές οι οποίες σχηματίζονται από φωσφορικά σάκχαρα. [1] Αναλυτικότερα, η «σπονδυλική

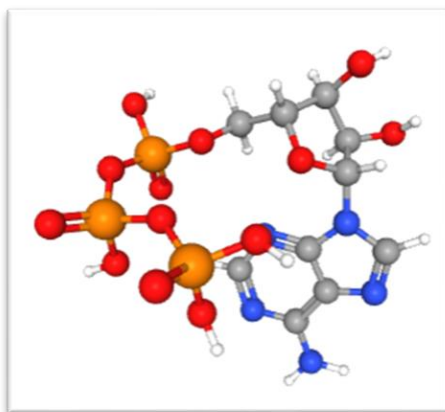


Εικόνα 1: DNA [2]

στήλη - ραχοκοκαλιά» που αποτελείται από φωσφόρο είναι το τμήμα της διπλής έλικας του DNA που παρέχει δομική υποστήριξη στο μόριο. Το DNA αποτελείται από δύο κλώνους που τυλίγονται ο ένας γύρω από τον άλλο σαν μια περιστρεφόμενη σκάλα. Κάθε σκέλος έχει μια ραχοκοκαλιά που αποτελείται από εναλλασσόμενες ομάδες σακχάρων και φωσφορικών. [2]

Ο φωσφόρος είναι επίσης βασικό δομικό στοιχείο του **ATP**, (5'-φωσφορική αδενοσίνη) και των φωσφορολιπιδίων, επομένως και για των κυτταρικών μεμβρανών, οι οποίες αποτελούν τις εξωτερικές μεμβράνες που περιβάλλουν τα κύτταρα και τα προστατεύουν από το περιβάλλον τους. [1] Η τριφωσφορική αδενοσίνη είναι ένα νουκλεοτίδιο αδενίνης που αποτελείται από τρεις φωσφορικές

ομάδες εστεροποιημένες στο τμήμα του σακχάρου, βρίσκεται σε όλα τα ζωντανά κύτταρα και εμπλέκεται άμεσα στην παραγωγή ενέργειας με σκοπό τις μεταβολικές διεργασίες και τη σύνθεση RNA. [3]



Εικόνα 2: ATP [3]

Ο φωσφόρος κατέχει εξίσου σημαντικό ρόλο και είναι απαραίτητος στο σχηματισμό και τη συντήρηση των οστών και των δοντιών σε όλα τα σπονδυλωτά. Ένα μέσο ανθρώπινο σώμα περιέχει περίπου 650gr P, κυρίως στα οστά του. Το 20% ενός ανθρώπινου σκελετού και των δοντιών, αποτελούνται από φωσφορικό ασβέστιο $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. [1]

Με μια πρώτη ματιά ο φωσφόρος είναι ένα άφθονο στοιχείο επάνω στη Γη. Ωστόσο, η αφθονία του στον φλοιό της Γης είναι σχετικά χαμηλή (στα πετρώματα του φλοιού κυριαρχούν τα Si, O, Al, Ca, Fe, Na, κ.λπ.). Το σημαντικότερο όμως είναι ο φωσφόρος παγιδύεται στα πετρώματα και επομένως η τελική παροχή στα οικοσυστήματα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τους σχετικά αργούς ρυθμούς διάβρωσης των βράχων. [7]

Ο ορυκτός φωσφόρος αποτελεί το 0,12% του φλοιού της Γης. Όλα τα φωσφορικά ορυκτά προέρχονται από τον απατίτη με διάβρωση. Κυρίως τα φωσφορικά άλατα βρίσκονται σε διάφορες μορφές όπως χαλαζία, ασβεστίτης, δολομίτης, απατίτης, ορυκτά οξειδίου του σιδήρου και ορυκτά αργίλου. Το ορυκτό απατίτης χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων. Η εξόρυξη του φωσφόρου εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες των πετρωμάτων και τη γεωλογική του θέση. [12]

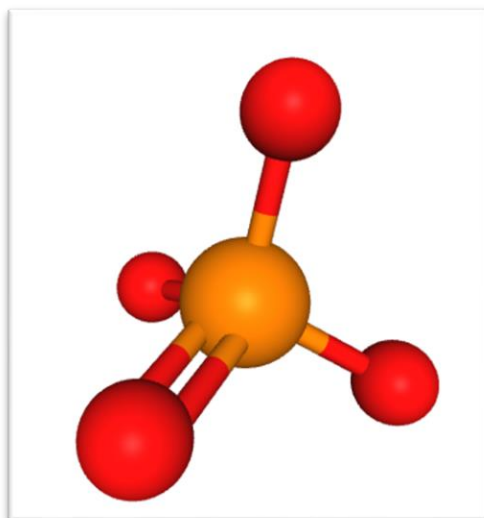
1.2. ΔΟΜΗ

Ο Φωσφόρος (Phosphorus) είναι ένα μονοϊσοτοπικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97376 amu, σύμφωνα με την IUPAC. [9]

Ο φωσφόρος που απαντάται στη φύση (σε ένα ποσοστό 99%), βρίσκεται είτε με τη μορφή ανόργανων φωσφορικών αλάτων είτε με τη μορφή οργανικών φωσφορικών εστέρων .

Ένα ανόργανο φωσφορικό άλας (PO_4^{3-}) είναι ένα άλας φωσφορικού οξέος με μεταλλικά ιόντα. Αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο φωσφόρου που περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου σε τετραεδρική διάταξη και προέρχεται από το φωσφορικό οξύ με την απομάκρυνση τριών πρωτονίων H^+ . Με την απομάκρυνση ενός ή δύο πρωτονίων προκύπτει το διόξινο φωσφορικό ιόν $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ και το όξινο φωσφορικό ιόν $[\text{HPO}_4]^{2-}$. [4]

Το φωσφορικό άλας (PO_4^{3-}) έχει μοριακό βάρος 94,971 g/mol. [5]



Εικόνα 3: Φωσφορικό άλας (PO_4^{3-}) [8]

Τα φωσφορικά PO_4 είναι ένα φορτισμένο σωματίδιο που περιέχει ορυκτό φώσφορο που είναι απαραίτητος για την επισκευή και το χτίσιμο των οστών και των δοντιών, τις νευρικές λειτουργίες και τις μυϊκές συσπάσεις ενός σώματος. [8]

1.3. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ο φωσφόρος ανακαλύφθηκε το 1669 από τον Γερμανό αλχημιστή **Hennig Brand** στο Αμβούργο της Γερμανίας. Συγκεκριμένα, ο Brand άφησε σε 50 κουβάδες ούρα μέχρι να νεκρωθούν και να «αναπαραχθούν σκουλήκια». Έπειτα έβρασε τα ούρα σε πάστα και τα ζέστανε με άμμο, αποστάζοντας έτσι στοιχειακό φώσφορο από το μείγμα. Στη συνέχεια, ο Brand δημοσίευσε την ανακάλυψη του και τότε άρχισαν οι επιδείξεις αυτού του στοιχείου και της ικανότητάς του να λάμπει στο σκοτάδι, ή να «φωσφορίζει», οι οποίες φαίνεται να εντυπωσίασαν το κοινό του.

Ωστόσο, ο φωσφόρος παρέμεινε μια «χημική περιέργεια» για έναν αιώνα περίπου όταν πλέον αποδείχθηκε ότι αποτελούσε συστατικό των οστών. Αυτό που προέκυψε στην πορεία ήταν ότι η πέψη των οστών με νιτρικό ή θειικό οξύ οδηγεί στο σχηματισμό φωσφορικού οξέος, από το οποίο αποστάζεται ο φωσφόρος με θέρμανση χρησιμοποιώντας ξυλάνθρακα.

Κοντά στα τέλη του 1800, ο **James Burgess Readman** από το Εδιμβούργο ανέπτυξε μια μέθοδο για την παραγωγή του στοιχείου από φωσφορικά πετρώματα, με χρήση ηλεκτρικού κλιβάνου, η οποία είναι ουσιαστικά η μέθοδος που χρησιμοποιείται και σήμερα. [10]



Εικόνα 4: Hennig Brand, Hamburg Germany, 1669 [11]

1.4. ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

Η έλλειψη του φωσφόρου επιφέρει διάφορα προβλήματα, αλλά ένα από τα κυριότερα ίσως προβλήματα και με το οποίο ασχολείται η παρούσα εργασία, αφορά τον τομέα της γεωργίας. Εδώ και αρκετό καιρό φαίνεται να υπάρχει αρκετή έλλειψη του φωσφόρου στα γεωργικά εδάφη, επομένως τονίζεται η ανάγκη αναπλήρωσης του P προκειμένου να ενισχυθεί και να διατηρηθεί η παραγωγικότητα. [7] Ο βιολογικός κύκλος του φωσφόρου είναι σπάνια επαρκής για την παροχή φωσφόρου σε συστήματα καλλιέργειας υψηλής παραγωγικότητας. Απαιτούνται συνεχείς εισροές P με τη μορφή λιπασμάτων για να διατηρηθούν υψηλά επίπεδα παραγωγής μετά την αρχική ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης του εδάφους, που συνήθως συνδέεται με την καλλιέργεια της γης. [16]

Για την επίλυση του προβλήματος, έχει βρεθεί ως λύση στο πρόβλημα η χρήση λιπασμάτων στα γεωργικά εδάφη, τα οποία αναπληρώνουν το φώσφορο.

Η ζήτηση των λιπασμάτων φωσφόρου αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια και αυτό οφείλεται στη ραγδαία αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού, τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου και τις αλλαγές στις διατροφικές συνήθειες που αυτή έχει επιφέρει και την αύξηση της κατανάλωσης κρέατος. Αυτοί είναι και οι κύριοι λόγοι για τους οποίους τα τελευταία χρόνια εκφράζονται ανησυχίες σχετικά με τη μακροπρόθεσμη γεωλογική, οικονομική και γεωπολιτική βιωσιμότητα του φωσφόρου που εξορύσσετε για την παραγωγή λιπασμάτων. [7]

Επιπρόσθετα, η εμφάνιση ανόργανων λιπασμάτων P και η συμπυκνωμένη κτηνοτροφική παραγωγή σε ορισμένες περιοχές έχει αυξήσει σημαντικά τα φορτία P στα επιφανειακά ύδατα. Ιδιαίτερα σε πλουσιότερα έθνη, η χρήση ανόργανων λιπασμάτων P και η συμπυκνωμένη κτηνοτροφική παραγωγή έχουν αυξήσει τα φορτία και τις μεταφορές P στα επιφανειακά ύδατα. [16]

Η διαθεσιμότητα φωσφόρου σε κάποια εδάφη είναι πολύ χαμηλή και δεν μπορεί να ικανοποιήσει τους αναπτυσσόμενους πληθυσμούς, χωρίς την ύπαρξη επιπλέον εισροής φωσφόρου. Δυστυχώς τα τελευταία χρόνια υπάρχει έλλειψη φωσφόρου ή κάποια δυσκολία εντοπισμού του μέσω της εξόρυξης ορυκτών σε κάποιες χώρες. Αυτό οδηγεί στην δημιουργία ενός χάσματος ανάμεσα στις διάφορες χώρες. Αυτό συμβαίνει επειδή δημιουργείται ένα μονοπώλιο. Συγκεκριμένα, πολλοί αγρότες οι οποίοι χρειάζονται τον φωσφόρο στα λιπάσματα τους, αναγκάζονται να τα προμηθευτούν από άλλες χώρες. Πολλές φορές όμως δυσκολεύονται να ανταπεξέλθουν οικονομικά στις τιμές των λιπασμάτων φωσφόρου. Επομένως, σε παγκόσμιο επίπεδο, σήμερα, το γεωργικό σύστημα που βασίζεται στον ορυκτό πλούτο της κάθε χώρας φαίνεται να είναι προβληματικό. [7]

Κάποιες φορές, τα αποθέματα φωσφόρου σε εδάφη κάποιων υψηλά ανεπτυγμένων γεωργικών περιοχών αυξάνονται και μάλιστα φθάνουν σε κορεσμό, ενώ ορισμένα τροπικά εδάφη παρουσιάζουν μεγάλο έλλειμμα P. [16]

Δεδομένου ότι οι εμπορικές ροές είναι άνισες μεταξύ των περιοχών στον κόσμο, αυτό υποδηλώνει ότι κάποιες περιοχές εμπλουτίζονται περισσότερο με φωσφόρο και αυτές συνήθως είναι οι περιοχές με μεγάλους και πλούσιους πληθυσμούς και οι οποίες καταφέρνουν να εισάγουν όχι μόνο λίπασμα το οποίο περιέχει φωσφόρο αλλά και διάφορα άλλα εμπορεύματα φωσφόρου σε αντίθεση με τις φτωχότερες περιοχές.

Για να επιτευχθεί η βιωσιμότητα του φωσφόρου, η εκμετάλλευση του πρέπει να γίνει πιο αποτελεσματική ως προς τον τρόπο χρήσης του. Όσον αφορά την κοινωνία ως σύνολο, είναι υπεύθυνη να αναπτύξει τεχνολογίες και πρακτικές με σκοπό την ανακύκλωση του P από την τροφική αλυσίδα. Τέτοιες αλλαγές μεγάλης κλίμακας θα απαιτήσουν πιθανώς μια ριζική αναδιάρθρωση ολόκληρου του συστήματος τροφίμων, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για άμεση αλλά διαρκή δράση. [7]

1.5. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΥ

Σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε πως αποκλίσεις από τα φυσιολογικά όρια συγκέντρωσης του φωσφόρου στο αίμα μπορεί να οδηγήσουν σε ασθένειες. Αντιστοίχως, αποκλίσεις από τις φυσιολογικές τιμές του φωσφόρου στα υδάτινα περιβάλλοντα μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της βιοποικιλότητας και γενικότερα σε περιβαλλοντικά προβλήματα.

Ο ευτροφισμός είναι το περιβαλλοντικό φαινόμενο κατά το οποίο η υπέρμετρη αύξηση της συγκέντρωσης θρεπτικών στοιχείων συνεπάγεται τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό και κατά συνέπεια την αλλοίωση της βιοποικιλότητας σε αυτό. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται συνήθως σε λίμνες ή κλειστούς αβαθείς κόλπους, καθώς οι εισροές φωσφόρου από σημειακές πηγές (π.χ. εκροές

λυμάτων) και μη σημειακές πηγές (π.χ. έκπλυση από γεωργικά χωράφια) οδηγούν σε υπερβολική ανάπτυξη φυκιών σε λίμνες και ποτάμια, μειώνοντας την καταλληλότητα τους. [7][13]

Αναλυτικότερα, ο ευτροφισμός προκαλείται από τον εμπλουτισμό των υδάτων με απορροές θρεπτικών στοιχείων. Τα θρεπτικά αυτά στοιχεία μπορεί να είναι νιτρικά και φωσφορικά ιόντα από λιπάσματα και απορρυπαντικά, κάλιο και οργανικά απόβλητα. Αυτά, όταν αποικοδομηθούν, παράγουν παράλληλα θρεπτικά συστατικά, τα οποία είναι η βασική τροφή για το φυτοπλαγκτόν και τα υδρόβια φυτά, που είναι καταναλωτές μεγάλων ποσοτήτων οξυγόνου, μειώνοντας έτσι και τη βιοποικιλότητα στο νερό. Η έλλειψη οξυγόνου, οδηγεί σε αναερόβιες συνθήκες μέσα στο νερό, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τοξικών ουσιών όπως είναι το μεθάνιο, το υδρογόνο, η αμμωνία, το υδρόθειο και η φωσφίνη.

Τα βακτήρια και τα φύκη αυξάνονται σε αριθμό τόσο, που σχηματίζουν επικάλυμμα στις υδάτινες επιφάνειες, προκαλώντας σκίαση στο νερό κάτω από την επιφάνεια. Χωρίς φως, οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί στον πυθμένα θανατώνονται, προσφέροντας ακόμη μεγαλύτερη ποσότητα τροφής σε άλλα βακτήρια, που συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Καθώς ο αριθμός των βακτηρίων αυξάνεται, η κατανάλωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου αυξάνεται δραματικά, ενώ η παραγωγή ελαττώνεται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει οξυγόνο για τους μη φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, όπως, π.χ. τα ψάρια. Τα ψάρια είναι οι πρώτοι οργανισμοί που πεθαίνουν ενώ εξακολουθούν να επιβιώνουν τα βακτήρια δίνοντας έτσι ζωή στο οικοσύστημα. Αποτέλεσμα του ευτροφισμού είναι η μεταβολή της χλωρίδας και πανίδας των υδροβιότοπων καθώς όμως και οι περιορισμένες δυνατότητες για αναψυχή.

Ετυμολογία:

ευτροφισμός < αγγλική: eutrophication + -ισμός < αρχαία ελληνική εϋτροφία < εϋτροφος < εϋ (ευ-) + τρέφω < καλά τρέφω

[13]

Ο ευτροφισμός συμβαίνει με φυσικό τρόπο κατά την πάροδο των αιώνων καθώς οι λίμνες γερνούν και γεμίζουν με ιζήματα. Ωστόσο, οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν επιταχύνει τον ρυθμό και την έκταση του ευτροφισμού τόσο μέσω των απορρίψεων σημειακών πηγών όσο και μέσω της μη σημειακής φόρτωσης περιοριστικών θρεπτικών ουσιών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, στα υδάτινα οικοσυστήματα (δηλ. πολιτισμικός ευτροφισμός), με δραματικές συνέπειες για τις πηγές πόσιμου νερού, αλιεία και υδάτινα σώματα.

Συχνά, επιδιώκεται ευτροφισμός των υδάτινων σωμάτων υδάτινων σωμάτων με την προσθήκη λιπασμάτων για την ενίσχυση της πρωτογενούς παραγωγικότητας και την αύξηση της πυκνότητας της βιομάζας. Ωστόσο, οι επιστήμονες συνέδεσαν την άνθηση των φυκιών με τον εμπλουτισμό των θρεπτικών ουσιών που προέκυψε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η γεωργία, η βιομηχανία και η διάθεση λυμάτων. [14]

Ένας τρόπος με τον οποίο αντιμετωπίζεται σε κάποιο βαθμό το πρόβλημα του ευτροφισμού, είναι μια τακτική η οποία πραγματοποιείται από προηγμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Γίνεται

διάσπαση των οργανικών αποβλήτων στα λύματα, με παράλληλη αφαίρεση του P πριν από την απόρριψη επεξεργασμένων υδάτων. [7]

Ωστόσο, ακόμη και στις ανεπτυγμένες ευρωπαϊκές χώρες το ποσοστό των λυμάτων που υποβάλλονται σε προηγμένη επεξεργασία λυμάτων με αφαίρεση P ποικίλλει σημαντικά, από <4% στην Τουρκία έως >97% στην Ολλανδία. [7]

Ο ευτροφισμός επιφέρει προβλήματα και στην οικονομία μιας χώρας. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με μια έρευνα την οποία έκανε ο Dodds στις ΗΠΑ, εκτιμάται ότι ο ευτροφισμός των εσωτερικών υδάτων επέβαλε 2,7 δισεκατομμύρια δολάρια σε οικονομικό κόστος ετησίως (το 2010). [15]

Ο φωσφόρος επομένως, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ανθρώπινες ζωές, τη γεωργία και την κτηνοτροφία, και η σταδιακή έλλειψη του σε μορφή ορυκτών πόρων ολοένα και αυξάνεται. Η ανακύκλωση και η μετέπειτα εκμετάλλευση του είναι πλέον μονόδρομος και ο άνθρωπος δεν έχει παρα μόνο να σκεφτεί τρόπους με τους οποίους μπορεί να τον εκμεταλλευτεί σε κάθε του μορφή.

Κύριο θέμα αυτής της εργασίας είναι η εκμετάλλευση του από τα αστικά λύματα και μετέπειτα χρήση του ως λίπασμα στη γεωργία. Επομένως, οποιαδήποτε χώρα μπορεί να εκμεταλλευτεί τα λύματα της επιτυγχάνοντας μάλιστα έναν από τους στόχους της κυκλικής οικονομίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αστικά λύματα χαρακτηρίζονται τα μη στερεά απόβλητα, τα οποία προέρχονται από τις οικιακές κατοικίες, τις εμπορικές ιδιότητες και από τη βιομηχανία ενός αστικού ιστού. Τα λύματα είναι κάθε νερό που έχει επηρεαστεί αρνητικά σε ποιότητα από ανθρωπογενείς επιδράσεις και μπορούν να περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα πιθανών ρύπων και συγκεντρώσεων. Τα λύματα που προέρχονται από τα νοικοκυριά και την βιομηχανία δημιουργούν σημαντική πίεση στο υδάτινο περιβάλλον λόγω των φορτίων οργανικής ύλης και των θρεπτικών συστατικών. Εάν όμως απελευθερωθούν σε υδάτινες οδούς, η αμμωνία και οι φυσικές διεργασίες διαλύουν την οργανική ύλη στο νερό αλλά μπορούν να καταναλώσουν το οξυγόνο, καθιστώντας έτσι το νερό ακατοίκητο για ψάρια και ασπόνδυλα. [17][18]

Η περίσσεια θρεπτικών ουσιών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, μπορούν να προκαλέσουν υπερβολική ανάπτυξη των φυτών και των φυκιών. [17]

Για αυτό το λόγο χρειάζονται ειδική διαχείριση. Η διαχείριση τους πραγματοποιείται σε ειδικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας (Μονάδες Επεξεργασίας Αστικών Αποβλήτων) μεγάλης ή μικρής κλίμακας. Στις μεγάλες πόλεις, εφαρμόζεται ένα κεντρικό αποχετευτικό σύστημα και η επεξεργασία των αστικών λυμάτων γίνεται σε μεγάλες εγκαταστάσεις, οι οποίες είναι κατάλληλα διαμορφωμένες και εξοπλισμένες. [19]

Πολλά νοικοκυριά σε όλη την Ευρώπη συνδέονται με εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

- Στη δυτική-κεντρική Ευρώπη, για παράδειγμα, το ποσοστό σύνδεσης είναι 97%.
- Στις χώρες της νότιας, νοτιοανατολικής και ανατολικής Ευρώπης, είναι γενικά χαμηλότερο το ποσοστό, αν και έχει αυξηθεί τα τελευταία 10 χρόνια και φτάνει περίπου το 70%.

Παρά τις σημαντικές αυτές βελτιώσεις τα τελευταία χρόνια, περίπου 30 εκατομμύρια άνθρωποι δεν είναι ακόμη συνδεδεμένοι με εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ευρώπη.

Σε περιοχές όπου οι άνθρωποι ζουν μακριά, μπορεί να είναι πιο πρακτικό να χρησιμοποιηθούν ατομικές μέθοδοι επεξεργασίας, όπως σηπτικές δεξαμενές για την αντιμετώπιση λυμάτων. [19]

2.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Τα οικιακά λύματα περιέχουν περίπου 99,9% νερό. Τα αστικά λύματα είναι κυρίως ένα μείγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών μαζί με διάφορα βακτήρια και ιούς.

Η σύνθεση των λυμάτων είναι συνάρτηση των χρήσεων στις οποίες το νερό υποβλήθηκε. Ο προσδιορισμός της σύστασης των λυμάτων είναι δύσκολος. Τα λύματα εμπεριέχουν διάφορα συστατικά

και η σύνθεση τους δεν είναι τόσο απλή. Παρ' όλα αυτά, στην παρούσα εργασία, γίνεται μια προσπάθεια προσδιορισμού της σύστασης τους.[20] [21]

2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

Η σύνθεση των λυμάτων ποικίλλει σημαντικά, ειδικά όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία. Ωστόσο, γενικά θεωρείται ότι τα λύματα έχουν ακαθάριστη σύνθεση. Μια σύνοψη παρουσιάζεται στον **Πίνακας 1**. Αυτά προέρχονται από βιβλιογραφικές πηγές.

	Συστατικά	Συγκέντρωση
Στερεά <i>mg/l</i>	Ολικά	700
	Διαλυμένα ολικά	500
	Πτητικά	200
	Ολικά ανασταλτικά	200
	Πτητικά	150
	Διευθετήσιμα στερεά	10
Άζωτο <i>mg/l</i>	Ολικά	40
	Οργανικά	15
	Αμμωνία	25
	Νιτρικά ή νιτρώδη	0
Φώσφορος <i>mg/l</i>	Ολικά	10
	Οργανικά	3
	Ανόργανα	7
Χλωριούχα <i>mg/l</i>		50
Αλκαλικά <i>mg/l</i>	CaCO₃	100
Γράσο (grease) <i>mg/l</i>		100
BOD₅ <i>ppm</i>		200

COD ppm	200
TOC ppm	500

Πίνακας 1: Τυπική σύνθεση λυμάτων

2.3.1. ΦΥΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Το κύριο συστατικό των λυμάτων που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία ή και τα λύματα που έχουν υποστεί επεξεργασία, είναι το νερό.

Σε κάθε πόλη ή χωριό υπάρχουν συστήματα αποχέτευσης τα οποία ενδέχεται να είναι αποκλειστικά αποχετευτικοί αγωγοί νερού από οικιακούς και βιομηχανικούς χώρους. Ωστόσο, υπάρχουν πολλά συστήματα που περιλαμβάνουν αποχετεύσεις επιφανειακών υδάτων καθώς και βρώμικους υπονόμους.

Σύμφωνα με έρευνες που έγιναν στο Ηνωμένο Βασίλειο, κάθε άτομο παράγει περίπου 200 l/d στην αποχέτευση, ενώ στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής αυτή η τιμή είναι σχεδόν 300 l/d. Σε άλλα μέρη ανά τον κόσμο, που είναι λιγότερο ανεπτυγμένα, η ποσότητα αυτή μπορεί να είναι σημαντικά μικρότερη.

Κάποια φυσικά συστατικά τα οποία βρίσκονται στα λύματα, είναι προϊόντα υγιεινής, συμπεριλαμβανομένων πλαστικών και κουρελιών. Βέβαια αυτό εξαρτάται από την κουλτούρα των ανθρώπων στη λεκάνη απορροής και μπορεί να διαφέρουν από τοποθεσία σε τοποθεσία.

Είναι επίσης δυνατό να βρεθούν αντικείμενα όπως κλαδιά, φύλλα, και ακόμη και ζώα στα ρεύματα αποχέτευσης.[21]

2.3.2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

Η χημική φύση των λυμάτων ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τους αγωγούς αποχέτευσης. Συγκεκριμένα, σε περιοχές με αραιή βιομηχανική δραστηριότητα, τα οικιακά απόβλητα αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της ύλης. Αυτά τα υλικά είναι πλούσια σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπίδια και μη εύπεπτες ύλες. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πολλές οργανικές χημικές ουσίες που υπάρχουν στα ύδατα, οι οποίες τα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό. [21]

2.3.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

Η φύση των λυμάτων παρέχει ένα εξαιρετικό μέσο ανάπτυξης για πληθώρα μικροοργανισμών. Πολλά από αυτά τα μικρόβια είναι απαραίτητα για την αποικοδόμηση και τη σταθεροποίηση της οργανικής ύλης και έτσι είναι ευεργετικά. Η ποικιλία των μικροοργανισμών που συμμετέχουν διασφαλίζει ότι θα υπάρχει ένα περίπλοκο οικοσύστημα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων. Στα λύματα συναντώνται σε μεγάλο αριθμό μικρόβια όπως οι Βάκιλοι και τα Κλοστρίδια, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το περιβάλλον. Κάποια άλλα βακτήρια που φαίνεται να εμφανίζονται εξίσου συχνά στα λύματα είναι τα εντερικά βακτήρια, όπως Salmonella, Shigella, Escherichia, Staphylococcus, Streptococcus, Pseudomonas, και Vibrio. [21]

Δυο άλλα βακτήρια, τα οποία παίζουν κεντρικό ρόλο σε ότι αφορά το άζωτο στα λύματα είναι τα Nitrosomonas και Nitrobacter. Η **απομάκρυνση του αζώτου** από τα λύματα πραγματοποιείται μέσω της μετατροπής του διαλυμένου νιτρικού άλατος σε αέριο άζωτο (απονιτροποίηση). Τα βακτήρια που αναλαμβάνουν αυτήν τη διαδικασία είναι ίσα με τα Alcaligenes, τα Micrococcus και τα Pseudomonas. Η ανάπτυξή τους συμβαίνει κάτω από συνθήκες όπου το οξυγόνο απουσιάζει επειδή η απονιτροποίηση είναι μια αναερόβια διαδικασία. [21]

Στα λύματα υπάρχουν επίσης και τα μυκητιακά κύτταρα, τα οποία είναι ευκαρυωτικά και παρόλο που βρίσκονται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, ο αριθμός τους είναι συνήθως χαμηλός χωρίς να εντοπίζονται τακτικά κανένα μοναδικό χαρακτηριστικό είδος. [21]

Στα λύματα υπάρχουν τρεις κατηγορίες πρωτόζωων.

- **Πρωτόζωα** που κινούνται χρησιμοποιώντας μαστίγια. Τα πρωτόζωα αυτά, είναι αυτά τα οποία είναι τα πιο άφθονα είδη που βρίσκονται στα λύματα.
- Τα **τριχοειδή (subphylum ciliophora)** αντιπροσωπεύουν την πιο διαφορετική ομάδα που βρίσκεται στα λύματα, αν και υπάρχουν σε χαμηλούς αριθμούς.
- Ο τελευταίος από τους τρεις κύριους τύπους πρωτόζωων που βρίσκονται στα λύματα είναι οι αμοιβάδες (subphylum sarcodina).

Γενικότερα, τα λύματα περιέχουν παθογόνους ή δυνητικά παθογόνους μικροοργανισμούς που αποτελούν απειλή για τη δημόσια υγεία. [21]

Ένας παθογόνος οργανισμός είναι ένας οργανισμός ικανός να προκαλέσει βλάβη στον ξενιστή του, όπως για παράδειγμα κάποιες ασθένειες (Waterborne) των οποίων οι παθογόνοι παράγοντες εξαπλώνονται μέσω των κοπράνων – στοματικής οδού (με το νερό ως ενδιάμεσο μέσο) και μπορεί να προκληθούν από βακτήρια, ιούς και παράσιτα (συμπεριλαμβανομένων των πρωτόζωων και των σκουληκιών). Στον **Error! Reference source not found**. αναγράφονται τα κύρια παθογόνα βακτήρια και οι σχετικές τους ασθένειες. [21]

Βακτηριακοί παθογόνοι παράγοντες	Σχετικές ασθένειες
Salmonela	Salmonellosis
S. typhimurium	Typhoid fever
Shigella	Shigellosis
Enterococcus	Diarrhea
E. coli	Diarrhea
Vibro cholerae	Cholera
Camplyobacter jejuni	Gastroenteritis

Πίνακας 2: Τα κυριότερα παθογόνα βακτήρια [21]

2.4. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Η κυκλική οικονομία (CIRCULAR ECONOMY – CE) τα τελευταία χρόνια έχει γίνει ένα καινοτόμο και δημοφιλές επιστημονικό θέμα στους τομείς που πραγματοποιούν μηχανικές/φυσικές μελέτες, όπως επίσης και διαχειρισιακές/οικονομικές μελέτες. Τα δυο συστατικά που συντελούν στην έννοια της CE είναι ένα τεχνικό (CIRCULAR) και ένα οικονομικό στοιχείο (ECONOMY). [22]

Βασικός στόχος του νέου αυτού μοντέλου είναι η παραγωγή προϊόντων και υπηρεσιών με λιγότερους και πιο «πράσινους πόρους». Δηλαδή με ελαχιστοποίηση ή και μηδενισμό των αποβλήτων σε όλα τα στάδια παραγωγής, αλλά και μετά το τέλος του κύκλου ζωής των προϊόντων. Επιδιώκει και ενθαρρύνει την χρήση δευτερογενών υλικών και αποβλήτων ως παραγωγικών πόρων και χρήσιμων υλικών, προσδίδοντας τη διάσταση της βιωσιμότητας στο παραγωγικό μοντέλο.[24]

Η έννοια της κυκλικής οικονομίας έρχεται να ανταποκριθεί στην ιδέα της αειφόρου ανάπτυξης που είναι επηρεαζόμενη από την αυξανόμενη παραγωγή και κατανάλωση των πόρων του πλανήτη. Έως τώρα, η οικονομία λειτουργούσε κυρίως σύμφωνα με το μοντέλο «παίρνω-φτιάχνω-απορρίπτω» - ένα γραμμικό μοντέλο στο οποίο κάθε προϊόν αναπόφευκτα φτάνει στο «τέλος της ωφέλιμης ζωής» του. Αυτό το μοντέλο όμως δεν αποφέρει σημαντικά οφέλη. [23] Παύει λοιπόν πλέον να χρησιμοποιείται το γραμμικό μοντέλο και σκοπός είναι η χρήση του κυκλικού.



Εικόνα 5: Το μοντέλο της Κυκλικής Οικονομίας [30]

Με σκοπό την παραγωγή τροφίμων, την κατασκευή υποδομών και κατοικιών, την παραγωγή καταναλωτικών αγαθών ή την παροχή ενέργειας, χρησιμοποιείται πληθώρα πολύτιμων υλικών και όχι μόνο. Όταν τα προϊόντα αυτά καταναλωθούν ή δεν είναι πλέον απαραίτητα, τότε απορρίπτονται. Ωστόσο, η αύξηση του πληθυσμού αλλά και του πλούτου, καθιστά τη ζήτηση για σπάνιες πρώτες ύλες να είναι μεγαλύτερη από ποτέ, και οδηγεί σε υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Αυτό συμβαίνει επειδή είτε γίνεται εκμετάλλευση των περιβαλλοντικών πόρων σε σημείο που να οδηγεί στην σταδιακή καταστροφή του περιβάλλοντος, είτε επειδή απορρίπτεται σε αυτό, τι θεωρείται πως δεν μπορεί να ανακυκλωθεί και να χρησιμοποιηθεί ξανά, μολύνοντας το με αυτό τον τρόπο. [23]

Κάθε χρόνο στην ΕΕ, χρησιμοποιούνται σχεδόν 15 τόνοι υλικών ανά άτομο, ενώ κάθε πολίτης της ΕΕ παράγει, κατά μέσο όρο, πάνω από 4,5 τόνους αποβλήτων ετησίως, εκ των οποίων πάνω από το μισό καταλήγει σε ΧΥΤΑ (Χώροι Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων). Διαπιστώνεται επομένως, ότι η γραμμική οικονομία, η οποία βασίζεται αποκλειστικά στην εξόρυξη πόρων, δεν αποτελεί πλέον βιώσιμη επιλογή. Η μετάβαση σε μια κυκλική οικονομία προϋποθέτει αλλαγή της εστίασης στην επαναχρησιμοποίηση, επισκευή, ανανέωση και ανακύκλωση υφιστάμενων υλικών και προϊόντων. Δηλαδή, ό,τι προηγουμένως θεωρούνταν «απόβλητο», μπορεί να μετατραπεί σε πρώτη ύλη. [23]

Ακολουθώντας επομένως το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας, τα προϊόντα σχεδιάζονται πλέον με στόχο να εντάσσονται σε κύκλους υλικών, με αποτέλεσμα τα υλικά να μεταφέρονται με τέτοιο τρόπο ώστε η προστιθέμενη αξία να διατηρείται όσο το δυνατόν περισσότερο - ενώ τα υπολειμματικά απόβλητα να προσεγγίζουν μηδενικές ποσότητες. [23]

Για να μπορέσει να επιτευχθεί με τον καλύτερο τρόπο το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας, απαιτείται η συμμετοχή και η δέσμευση πολλών διαφορετικών ομάδων ανθρώπων. Ο ρόλος των υπευθύνων χάραξης της πολιτικής είναι να παρέχουν τις βασικές προϋποθέσεις, αυτοπεποίθηση και τη στήριξη στις επιχειρήσεις, να ενισχύουν το ρόλο των καταναλωτών, και να ορίζουν πώς οι πολίτες μπορούν να εξασφαλίσουν τα οφέλη των αλλαγών που πραγματοποιούνται. Μια τέτοια συστημική μετάβαση υποστηρίζεται από τις εξελίξεις στις τεχνολογίες της πληροφορίας και της επικοινωνίας, αλλά και από την κοινωνική αλλαγή. [23]

Έτσι, η κυκλική οικονομία μπορεί να δημιουργήσει νέες αγορές που θα ανταποκρίνονται στην απομάκρυνση της κατανάλωσης από το παραδοσιακό ιδιοκτησιακό καθεστώς, και την προσέγγισή της στη χρήση, την επαναχρησιμοποίηση και τον διαμοιρασμό προϊόντων, συμβάλλοντας παράλληλα στην αύξηση και τη βελτίωση της απασχόλησης. Η Ευρώπη έχει ήδη προετοιμάσει το έδαφος για αυτή τη μετάβαση: μία Ευρώπη αποδοτική από πλευράς πόρων είναι μία από τις βασικές πρωτοβουλίες της στρατηγικής «Ευρώπη 2020», η οποία συντονίζει δράσεις σε πολλούς τομείς πολιτικής, ώστε να διασφαλιστεί η αειφόρος ανάπτυξη και η απασχόληση μέσω της καλύτερης χρήσης των πόρων. [23]

Αναμενόμενα οφέλη:

Με την κυκλική οικονομία ενισχύεται η παραγωγικότητα των πόρων, μειώνεται η εξάρτηση από μη ανανεώσιμους πόρους και κρίσιμες πρώτες ύλες, εξοικονομείται κόστος και δημιουργούνται θέσεις εργασίας. Για παράδειγμα, με βάση τα στατιστικά στοιχεία τα αναμενόμενα οφέλη της Κυκλικής Οικονομίας για την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι:

- μείωση των εκπομπών του θερμοκηπίου από 2% έως 4%,
- εξοικονόμηση 600 δισ. ευρώ για τις επιχειρήσεις (ισοδυναμεί με το 6%-8% του κύκλου εργασιών τους),
- δημιουργία άνω των 2 εκατομμυρίων θέσεων εργασίας,
- ανάπτυξη έως 6% με ταυτόχρονη εξοικονόμηση πόρων – σήμερα, για παράδειγμα, το 80% των προϊόντων μετατρέπονται σε απόβλητα μέσα στους πρώτους 6 μήνες από τη διάθεσή τους στην αγορά.[24]

2.4.1. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Η κυκλική οικονομία αποτελεί προτεραιότητα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Για να μπορούν να αναπτυχθούν καλλιέργειες, γίνεται παρέμβαση στα αποθέματα της Γης ενός από τα τρία κορυφαία βασικά στοιχεία. Στην παρούσα εργασία γίνεται σύνδεση του φωσφόρου (P) με την κυκλική οικονομία. Ο φώσφορος δεν είναι ανανεώσιμος πόρος και γι' αυτό προκύπτουν διάφορα προβλήματα που σχετίζονται με την υψηλή κατανάλωσή του σε σύγκριση με τους διαθέσιμους πόρους. [25]

Σύμφωνα και με το 1^ο κεφάλαιο ο φώσφορος τα τελευταία χρόνια είναι σε έλλειψη. Επομένως είναι απαραίτητες οι προσπάθειες ανάκτησης του από άλλες πηγές και μετέπειτα αξιοποίησή του.

Η έννοια της κυκλικής οικονομίας έχει προκύψει για να διατηρήσει το φωσφόρο στην αλυσίδα εφοδιασμού και προορίζεται για τη διατήρηση της αξίας του υλικού εντός του οικονομικού συστήματος όσο το δυνατόν περισσότερο. Αυτή η ιδέα εξυπηρετεί τον μετριασμό της κρισιμότητας του φωσφόρου, καθώς στοχεύει στην παράταση της ωφέλιμης ζωής των πρώτων υλών που εξάγονται από το περιβάλλον. [25]

Γι' αυτό το λόγο αξιοποιούνται τα αστικά λύματα τα οποία φαίνεται να περιέχουν μεγάλες ποσότητες φωσφόρου και μέσω της ανάκτησης του, μπορεί να αξιοποιηθεί μετέπειτα στην γεωργία. Επομένως, γίνεται αξιοποίηση τους, χωρίς να χρειαστεί να ελευθερωθούν κάπου στο περιβάλλον και να το μολύνουν και σταματά να υπάρχει και η έλλειψη του φωσφόρου.

2.5. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΕ

Τα αστικά απόβλητα που παράγονται ετησίως στην ΕΕ, είναι αρκετά ορατά και πολύπλοκα από τη φύση τους.

Το 2018 η ΕΕ έθεσε νέους στόχους για την ανακύκλωση, τη συσκευασία και την υγειονομική ταφή αποβλήτων. Στόχος των νέων κανόνων είναι η προώθηση της μετάβασης προς το πιο βιώσιμο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας. [30]

Το Μάρτιο του 2020, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή παρουσίασε ένα σχέδιο δράσης για την κυκλική οικονομία που στοχεύει στη μείωση των αποβλήτων μέσω της καλύτερης διαχείρισης πόρων. [30]

Τον Φεβρουάριο του 2021, το Κοινοβούλιο ενέκρινε το νέο σχέδιο δράσης για την κυκλική οικονομία, ζητώντας πρόσθετα μέτρα για την επίτευξη μιας ουδέτερης ως προς τον άνθρακα, κυκλικής οικονομίας, που να είναι περιβαλλοντικά βιώσιμη, χωρίς τοξικές ουσίες έως το 2050, συμπεριλαμβανομένων αυστηρότερων κανόνων ανακύκλωσης και δεσμευτικών στόχων για τη χρήση και την κατανάλωση υλικών έως 2030. [30]

Η πρόταση της Ευρωβουλής ως προς τις χώρες της ΕΕ είναι να αυξήσουν την ανακύκλωση υψηλής ποιότητας, να καταργήσουν σταδιακά την υγειονομική ταφή αποβλήτων και να ελαχιστοποιήσουν την αποτέφρωση. [30]

Η μείωση των αποβλήτων και η σωστή επεξεργασία τους κρίνονται απαραίτητες ώστε να μειωθούν οι επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η ΕΕ στοχεύει στην πρόληψη των αποβλήτων και την όσο το δυνατόν συχνότερη επαναχρησιμοποίηση των προϊόντων. Εάν δεν υπάρχει αυτή η δυνατότητα, προτείνεται η μέθοδος της ανακύκλωσης (συμπεριλαμβανομένης της κομποστοποίησης) σε συνδυασμό με τη χρήση των αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας. Η επιβλαβέστερη λύση για το περιβάλλον και την υγεία, είναι η απλή διάθεση των αποβλήτων για παράδειγμα μέσω υγειονομικής ταφής, παρ' ότι συνιστά μια από τις φθηνότερες επιλογές. [30]

Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία του 2017, το 46% όλων των αστικών αποβλήτων στην ΕΕ ανακυκλώνεται ή κομποστοποιείται. Οι πρακτικές διαχείρισης αποβλήτων ποικίλλουν ωστόσο σημαντικά μεταξύ των

κρατών μελών, ενώ αρκετές χώρες εξακολουθούν να βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στην υγειονομική ταφή των δημοτικών τους αποβλήτων. [30]

Οι χώρες της βορειοδυτικής Ευρώπης (Βέλγιο, Ολλανδία, Σουηδία, Δανία, Γερμανία, Φιλανδία, Αυστρία) δε χρησιμοποιούν σχεδόν καθόλου την υγειονομική ταφή των απορριμμάτων τους, ενώ εφαρμόζουν ευρέως την μέθοδο της αποτέφρωσης, σε συνδυασμό με την ανακύκλωση. Η Γερμανία και η Αυστρία είναι οι χώρες με τα υψηλότερα επίπεδα ανακύκλωσης στην ΕΕ. [30]

Η μέθοδος της υγειονομικής ταφής εξακολουθεί να είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος διάθεσης αποβλήτων σε πολλές νοτιοανατολικές χώρες της ΕΕ: 10 χώρες (πάνω από το 80% σε Μάλτα, Κύπρο και Ελλάδα, πάνω από 60% σε Ρουμανία, Βουλγαρία, Σλοβακία, αλλά και σε Ισπανία και Πορτογαλία) στέλνουν τα μισά- ή και παραπάνω από τα μισά - απόβλητά τους σε χώρους υγειονομικής ταφής. [30]

Άλλες χώρες (Λιθουανία, Λετονία, Ιρλανδία, Ιταλία, Γαλλία, Εσθονία, Σλοβενία και Λουξεμβούργο) στέλνουν το ένα τρίτο ή και λιγότερο των αποβλήτων τους σε χώρους υγειονομικής ταφής και χρησιμοποιούν την μέθοδο της αποτέφρωσης ενώ ανακυκλώνουν πάνω από το 40% (εκτός της Εσθονίας και της Λετονίας) των οικιακών τους αποβλήτων. [30]

Μεταξύ του 2006 και του 2017, η υγειονομική ταφή των αποβλήτων περιορίστηκε σημαντικά στις εξής χώρες: Σλοβενία (69 ποσοστιαίες μονάδες), Λιθουανία (65 ποσοστιαίες μονάδες), Λετονία (64 ποσοστιαίες μονάδες), Εσθονία (60 ποσοστιαίες μονάδες) και Φινλανδία (57 ποσοστιαίες μονάδες). [30]

2.5.1. Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Από το 2005 μέχρι το 2018 η μέση ποσότητα αστικών αποβλήτων (κατά κεφαλή) μειώθηκε στην ΕΕ, ωστόσο παρατηρούνται διαφορετικές τάσεις ανά χώρα. Για παράδειγμα ενώ παρατηρήθηκε αύξηση των αστικών αποβλήτων (κατά κεφαλή) σε Δανία, Γερμανία, Μάλτα, Ελλάδα και Τσεχία, παρατηρήθηκε μείωση σε Βουλγαρία, Ισπανία, Ουγγαρία, Ρουμανία και Ολλανδία. [30]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

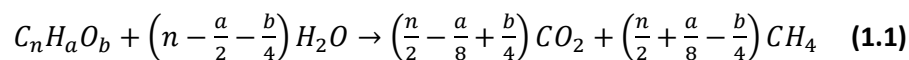
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως **αναερόβια χώνευση** μπορεί να οριστεί η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. [31]

Το πρόβλημα της διάθεσης απορριμμάτων από τις βιομηχανίες γίνεται όλο και πιο οξύ σε όλο τον κόσμο. Η καύση τέτοιων αποβλήτων σε ανοιχτές χωματερές ή σε κακώς σχεδιασμένους αποτεφρωτήρες είναι αδιαμφισβήτητα μια σημαντική πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Επομένως, απαιτείται ανακύκλωση και χρήση των οργανικών αποβλήτων και προϊόντων μέσω της ανάπτυξης οικονομικά βιώσιμων, κοινωνικά αποδεκτών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών. Η αναερόβια χώνευση είναι μία τεχνολογία που μπορεί να δώσει τη λύση σε αυτό το πρόβλημα, μιας και χρησιμοποιείται από την ανθρωπότητα εδώ και πολλούς αιώνες και είναι απολύτως αποδεκτή, αφού είναι η πιο οικονομική μέθοδος λόγω της υψηλής ανάκτησης ενέργειας και των περιορισμένων περιβαλλοντικών επιπτώσεών της. [28]

Σήμερα, η αναερόβια επεξεργασία με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την σταθεροποίηση της παραγόμενης υλούς στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμη για την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων, αστικών λυμάτων και βιομάζας για παραγωγή ενέργειας. [32] Σε πολλές περιπτώσεις, η παραγωγή μεθανίου δεν απαιτεί βιοαντιδραστήρες υψηλής τεχνολογίας και έτσι μπορεί να εφαρμοστεί σε χώρες που δεν μπορούν να επενδύσουν σημαντικά ποσά σε υποδομές. [33]

Κατά την αναερόβια χώνευση, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη διάσπαση της οργανικής ύλης, χρησιμοποιούνται ώστε να ανάγουν τον άνθρακα στην πιο ανηγμένη οξειδωτική του κατάσταση (-4 στο CH₄). Στην περίπτωση αυτή, οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την εξίσωση:



Από την αντίδραση είναι φανερό ότι η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου μείγματος (βιοαέριο) σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο υπόστρωμα. Έτσι, οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, η μεθανόλη και τα λιπίδια σε περισσότερο μεθάνιο από διοξείδιο του άνθρακα, το μυρμηκικό οξύ και το οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα από μεθάνιο, ενώ δεν παράγεται καθόλου μεθάνιο από την υδρόλυση της ουρίας.

3.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Εδώ και αρκετούς αιώνες είναι γνωστό πως όταν τα οργανικά απόβλητα αφήνονται ώστε να σαπίσουν σε τεράστιους σωρούς, παράγονται εύφλεκτα αέρια. [26]

Ένα παράδειγμα αποτελεί ο Van Helmont, ο οποίος κατέγραψε ότι το οργανικό υλικό σε αποσύνθεση παρήγαγε εύφλεκτα αέρια. Το 1776, ο Volta, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι υπήρχε άμεση σχέση μεταξύ του πόση οργανική ύλη χρησιμοποιήθηκε και πόσο αέριο παρήγαγε το υλικό. [26]

Κατα τον 19^ο αιώνα όμως έγινε η ανακάλυψη του είδους αυτού του εύφλεκτου υλικού, που δεν είναι άλλο από το μεθάνιο. Η ανακάλυψη αυτή έγινε το διάστημα 1804-1808 από τους John Dalton και Humphrey Davy. [26]

Ο Bechamp, το 1868, ανέφερε ότι ο σχηματισμός μεθανίου κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης έγινε μέσω μιας μικροβιολογικής διαδικασίας. [26]

Ο Omelianski, τη δεκαετία του 1890, απομόνωσε μικρόβια υπεύθυνα για την απελευθέρωση υδρογόνου, οξικού οξέος και βουτυρικού οξέος κατά τη ζύμωση κυτταρίνης μεθανίου. Επίσης, ανέφερε ότι το μεθάνιο σχηματίστηκε ίσως λόγω της αντίδρασης που προκαλείται από μικροοργανισμούς μεταξύ υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. [26]

Αργότερα, το 1910, ο Sohngen υποστήριξε τα ευρήματα του Omelianski και συμπλήρωσε με την αναφορά ότι η ζύμωση πολύπλοκων υλικών λαμβάνει χώρα μέσω κάποιων αντιδράσεων οξειδωαναγωγής για να σχηματιστεί υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και οξικό οξύ. Έδειξε ότι στη συνέχεια το υδρογόνο αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα για να σχηματίσει μεθάνιο και τέλος έκανε μια υπόθεση πως το οξικό οξύ μέσω της αποκαρβοξυλίωσης σχηματίζει μεθάνιο. Αυτή η υπόθεση παρέμεινε εξαιρετικά αμφιλεγόμενη για δεκαετίες, αλλά είναι πλέον γνωστό ότι είναι ουσιαστικά σωστή. [26][27]

3.2.1. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΩΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

Ένας Γάλλος, ο Mouras, εφάρμοσε την πρακτική της αναερόβιας χώνευσης για πρώτη φορά στην επεξεργασία των λυμάτων, κατά την εφεύρεση μιας ακατέργαστης έκδοσης σηπτικής δεξαμενής το 1881.

Το 1895, ένας Άγγλος, ο Cameron, κατασκεύασε μια δεξαμενή πολύ παρόμοια με του Mouras, η οποία όμως είχε μεγαλύτερη επιτυχία και ονομάστηκε «σηπτική δεξαμενή». Λόγω των επιτυχημένων αποτελεσμάτων που επιτεύχθηκαν στη χρήση αυτών των δεξαμενών, η τοπική κυβέρνηση του Έξετερ το 1897 ενέκρινε την επεξεργασία των λυμάτων ολόκληρης της πόλης από αυτές τις σηπτικές δεξαμενές. Επιπλέον, η αξία του αερίου μεθανίου που παρήχθη κατά την αποσύνθεση της λάσπης στις σηπτικές δεξαμενές αναγνωρίστηκε από τον Cameron και μέρος του αερίου χρησιμοποιήθηκε για σκοπούς θέρμανσης και φωτισμού στα έργα διάθεσης. [26]

Κατά το μεγαλύτερο μέρος του επόμενου αιώνα, η ανάπτυξη της τεχνολογίας της αναερόβιας χώνευσης παρέμεινε αποκλειστικά συνδεδεμένη με τη σταθεροποίηση των σάπιων στερεών από τα οικιακά λύματα. Αυτό οδήγησε στον σχεδιασμό θερμαινόμενων, πλήρως μικτών, αντιδραστήρων του τύπου που χρησιμοποιούνται ευρέως ακόμη και σήμερα για την πέψη λυματολάσπης και ζωικής κοπριάς.

3.3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Η αναερόβια χώνευση γίνεται σε σχετικά πολύ μεγάλες κλειστές δεξαμενές - χωνευτές - χωρίς οξυγόνο (αναερόβιες συνθήκες), από μικροοργανισμούς που καταστρέφουν τα δυσάρεστα - δύσοσμα χαρακτηριστικά της ιλύος μετατρέποντάς τα σε ένα μείγμα διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου, το γνωστό **βιοαέριο**, το οποίο μπορεί να καεί με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και άλλων μορφών ενέργειας, εξοικονομώντας σημαντικά ποσά ενέργειας. [29]

Η αφυδάτωση της ιλύος αποσκοπεί στην απομάκρυνση μεγάλου μέρους του νερού και γίνεται με ειδικά μηχανήματα. Μετά την αφυδάτωση - ξήρανση της ιλύος, που δεν είναι πάντα απαραίτητη, η ιλύς διατίθεται σε χωματερή ή για λίπασμα. [29]

3.4. ΜΟΝΑΔΕΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

Τα τελευταία χρόνια σύμφωνα με την εφαρμογή της οδηγίας 91 / 271 /EC , "για την διαχείριση των αστικών λυμάτων", κατασκευάστηκαν και συνεχίζονται να κατασκευάζονται σε όλη τη χώρα εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Ε.Ε.Λ), που έχουν σαν στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος και ειδικότερα των υδατικών αποδεκτών. Κατά την λειτουργία των (Ε.Ε.Λ) παράγονται σημαντικές ποσότητες ιλύς, αλλά κι άλλα πάρα προϊόντα, όπως είναι τα εσχαρίσματα και η άμμος. Τα προϊόντα αυτά απαιτούν ασφαλή και περιβαλλοντικά αποδεκτή διαχείριση και διάθεση. [29]

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων εκτός από την ποσότητα στερεού υλικού η οποία συλλέγεται από τις διεργασίες καθίζησης (πρωτοβάθμια επεξεργασία), παράγεται κι ένα άλλο προϊόν που είναι η ενεργή ιλύς (Δευτεροβάθμια επεξεργασία) και συγκεκριμένα είναι αστική και πρέπει να υποβάλλεται σε μία επεξεργασία πριν την διάθεση της με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος. [29]

Μεταξύ των διαφόρων επιλογών οι οποίες είναι διαθέσιμες σήμερα για την επεξεργασία της αστικής ιλύς, η αναερόβια χώνευση είναι πιθανώς η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία. [29]

Μέχρι το 2017 στην Ελλάδα είχαν μετρηθεί 11 μονάδες αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή ρεύματος με αστικά υπολείμματα. [29]

Για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων κατασκευάζονται υπόνομοι, που έχουν σαν σκοπό τη συλλογή λυμάτων και τη μεταφορά τους σε κάποιες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Με βάση την οδηγία η οποία εξέδωσε το Συμβούλιο υπουργών Περιβάλλοντος της ΕΟΚ το 1992, για τον καθαρισμό

των αστικών αποβλήτων, θα πρέπει να εγκατασταθούν μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, σε όλες τις πόλεις της κοινότητας.

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων έχουν σαν σκοπό τον καθαρισμό (διαχωρισμό), των αστικών λυμάτων, από τα περιεχόμενα σ' αυτά βλαβερά συστατικά, ώστε να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον. Ως βλαβερά συστατικά των λυμάτων θεωρούνται τα ογκώδη στερεά αντικείμενα, η άμμος, τα μικρού μεγέθους στερεά που αιωρούνται στη μάζα των αποβλήτων (αιωρούμενα στερεά), τα οργανικά - φυσικά συστατικά (π.χ. υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη), οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα θρεπτικά στοιχεία (P, N). [29]

Στις μονάδες αυτές μπορούν να εφαρμοστούν διαφορετικά επίπεδα επεξεργασίας των λυμάτων που συνήθως περιλαμβάνουν:

- **Προ-επεξεργασία**, η οποία αφαιρεί από τα λύματα μεγάλα αντικείμενα όπως κουρέλια και πλαστικά, και μικρότερα αντικείμενα όπως χαλίκια. Αυτό αποτρέπει κάθε πιθανή ζημιά στον εξοπλισμό της μονάδας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επεξεργασίας.
- **Πρωτοβάθμια επεξεργασία**, η οποία αφαιρεί τα λεπτά σωματίδια. Τα λύματα διατηρούνται σε μια δεξαμενή όπου βαρύτερα στερεά μπορούν να κατακάθονται στον πυθμένα, ενώ τυχόν ελαφρύτερα στερεά και λίπος επιπλέουν στην επιφάνεια. Τα καταβυθισμένα και πλωτά υλικά διαχωρίζονται, ενώ το υπόλοιπο υγρό προχωρά σε δευτερογενή επεξεργασία ή απορρίπτεται στο περιβάλλον.
- **Η δευτερογενής επεξεργασία**, γνωστή και ως βιολογική επεξεργασία, αφαιρεί την εναπομένουσα οργανική ύλη, αιωρούμενα στερεά και μερικά από τα βακτήρια, τους ιούς και τα παράσιτα, και σε κάποιο βαθμό θρεπτικά συστατικά και χημικές ουσίες.
- **Η τριτοβάθμια επεξεργασία**, εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των υπόλοιπων θρεπτικών συστατικών (φώσφορο και άζωτο). [30]

Οι βασικές μονάδες σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, με πρωτοβάθμιο καθαρισμό είναι οι εξής:

- Εσχάρες (σειρά από μεταλλικές ράβδους στις οποίες συγκρατούνται τα ογκώδη στερεά),
- Εξαμμωτές (ειδικά σχεδιασμένες δεξαμενές στις οποίες δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες ροής που προκαλούν την καθίζηση της άμμου σε αυτές),
- Δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (όπου καθιζάνει και απομακρύνεται μεγάλο μέρος των αιωρούμενων στερεών 70% και μέρος των οργανικών συστατικών 30%).

Τα αιωρούμενα στερεά που καθιζάνουν στον πυθμένα των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης αποτελούν την πρωτοβάθμια αστική ιλύ.

Η ιλύς λυμάτων, που σχηματίζεται από βακτήρια ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης οργανικής ρύπανσης, προκύπτει ως υποπροϊόν της επεξεργασίας λυμάτων. Μια σειρά από θεραπείες επιτρέπουν την ασφαλή

απόρριψη της λάσπης. Ο περιορισμός και η αερόβια ή αναερόβια πέψη σταθεροποιούν τη λάσπη, αποφεύγοντας την οσμή και μειώνοντας τους παθογόνους οργανισμούς.

Η αναερόβια πέψη μειώνει την ποσότητα λάσπης και παράγει βιοαέριο, ενώ η αφυδάτωση απομακρύνει την περίσσεια νερού, μειώνοντας το βάρος και το κόστος μεταφοράς. Υπάρχουν διαφορετικές διαδρομές διάθεσης, ανάλογα κυρίως με τα εθνικά ρυθμιστικά πλαίσια και την ποιότητα της ιλύος. Περίπου το ήμισυ της λυματολάσπης που παράγεται από τα κράτη μέλη της ΕΕ απλώνεται στην ξηρά ως λίπασμα και ένα τέταρτο αποτεφρώνεται.

Η λάσπη μπορεί να περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, παθογόνων και ανθεκτικών ιχνοστοιχείων οργανικών ρύπων, επομένως η χρήση της στην ξηρά μπορεί να περιοριστεί για την προστασία του περιβάλλοντος.

[30]

3.5. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Η αναερόβια σταθεροποιημένη ιλύς μπορεί να προκύψει από διαφορετικού τύπου υποστρώματα (κοπριές ζώων, απόβλητα τροφίμων και αγροτικών αχύρων ή συγχωνεύσεις αυτών) και η σύσταση του τελικού προϊόντος της χώνευσης θα είναι παρόμοια και πλούσια σε θρεπτικά συστατικά. Η επεξεργασία της πραγματοποιείται με τη χρήση διαφορετικών τεχνολογιών που στόχο έχουν τη μείωση του όγκου (μερική επεξεργασία) ή τον εξευγενισμό της (πλήρης επεξεργασία). Στη δεύτερη περίπτωση επιδιώκεται η ανάκτηση των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται στο στερεό και το υγρό κλάσμα της αναερόβιας σταθεροποιημένης ιλύος, με ταυτόχρονη παραγωγή καθαρού νερού και θρεπτικών συμπυκνωμάτων.

[41]

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

Ο διαχωρισμός αποτελεί το 1ο στάδιο στην επεξεργασία της αναερόβιας σταθεροποιημένης ιλύος και γίνεται σε 2 κλάσματα (ένα στερεό και ένα υγρό κλάσμα). Παρόλο που δεν οδηγεί σε μείωση του όγκου, μπορεί να εξασφαλίσει την μείωση των αναγκών αποθήκευσης του υγρού υπολείμματος κατά 10-20%. Ο διαχωρισμός συνήθως προηγείται κάποιων διεργασιών επεξεργασίας. [41]

Το στερεό κλάσμα που συσσωρεύεται με περιεχόμενο σε ξηρή μάζα 20-40% μεταφέρεται εύκολα, έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άζωτο και K_2O αλλά είναι πλούσιο σε P_2O_5 και άνθρακα. Η σύσταση αυτή καθιστά την ιλύ κατάλληλη για απευθείας χρήση ως λίπασμα. Εναλλακτικά μπορεί να κομποστοποιηθεί ή ξηρανθεί και ακολούθως να αποθηκευτεί για άλλες χρήσεις. [41]

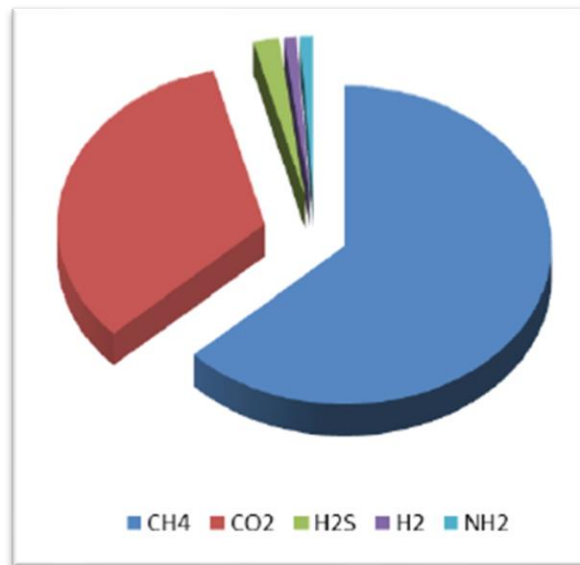
Το υγρό κλάσμα με περιεκτικότητα σε ξηρή μάζα 1-8% είναι πολύ ρευστό, κι έτσι μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί από την εγκατάσταση και να εισέλθει στο έδαφος. Έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε NH_4 , κι έτσι μπορεί να δράσει ταχύτατα ως αζωτούχο λίπασμα, άμεσα διαθέσιμο για τα φυτά. Για την ενίσχυση του διαχωρισμού των δύο κλασμάτων μπορούν να προστεθούν στο σύστημα παράγοντες

κροκίδωσης ή καθίζησης. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές διαχωρισμού είναι η κοχλιωτή πρέσα (screw press) και η φυγόκεντρος (centrifuge). Λιγότερο διαδεδομένες τεχνικές είναι η πρέσα φίλτρου μάντα και οι δεξαμενές επίπλευσης. [41] [42]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΒΙΟΑΕΡΙΟ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βιοαέριο είναι πολύ σταθερό, μη τοξικό, άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο. Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση (ΑΧ) είναι χημικά δεσμευμένο στο μεθάνιο. Οι ιδιότητες και η σύσταση του βιοαερίου ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο και τη δομή της πρώτης ύλης, το σύστημα της μονάδας, τη θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής και άλλους παράγοντες. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4) σε ποσοστό 50-75% και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) 25-45%, αλλά



Εικόνα 6: Σύσταση βιοαερίου [29]

αναφέρονται και τιμές μεθανίου σε ποσοστά 55-80% με συνηθέστερη αναφορά η περιεκτικότητα σε μεθάνιο των κτηνοτροφικών αποβλήτων να κυμαίνεται μεταξύ 60-65%. [34]

Ίχνη υδρογόνου (H_2), αζώτου (N_2), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), κορεσμένοι ή αλογονωμένοι υδατάνθρακες και οξυγόνο (O_2) δύναται να παρουσιαστούν στη σύσταση του βιοαερίου. Συνήθως, το μείγμα αερίων είναι κορεσμένο με υδρατμούς και μπορεί να περιέχει σωματίδια σκόνης και σιλοξάνες. [29]

4.2. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Η παραγωγή και η χρήση του βιοαερίου που προέρχεται από την Αναερόβια Χώνευση την οδηγεί στη δημιουργία πολλών περιβαλλοντικών και κοινωνικο-οικονομικών οφελών τόσο για την κοινωνία ως σύνολο, όσο και για τους εμπλεκόμενους γεωργούς. Η παραγωγή του βιοαερίου ενισχύει τις τοπικές

οικονομίες, εξασφαλίζει θέσεις εργασίας στις αγροτικές περιοχές και αυξάνει την αγοραστική δύναμη. Επίσης, βελτιώνει το βιοτικό επίπεδο και συμβάλλει στην οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη. [34]

4.3. ΟΦΕΛΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΟΙΝΩΝΙΑ

4.3.1 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η παγκόσμια ενεργειακή τροφοδοσία εξαρτάται σήμερα ιδιαίτερα από τις ορυκτές πηγές ενέργειας (αργό πετρέλαιο, λιγνίτης, λιθάνθρακας, φυσικό αέριο). Οι πηγές αυτές είναι τα απολιθωμένα κατάλοιπα νεκρών φυτών και ζώων, που έχουν εκτεθεί σε θερμότητα και πίεση στο φλοιό της γης κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων ετών. Για το λόγο αυτό, τα ορυκτά καύσιμα είναι μη ανανεώσιμοι πόροι και τα αποθέματα τους μειώνονται πολύ γρηγορότερα απ' ό,τι διαμορφώνονται νέα. [34]

Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, το βιοαέριο από την ΑΧ αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς έχει παραχθεί από βιομάζα, η οποία είναι μία έμβια αποθήκη της ηλιακής ενέργειας μέσω της φωτοσύνθεσης. Το βιοαέριο από την ΑΧ δεν βελτιώνει μόνο το ενεργειακό ισοζύγιο μιας χώρας αλλά συμβάλλει σημαντικά στη διατήρηση των φυσικών πόρων και στην προστασία του περιβάλλοντος. [34]

4.3.2 ΜΕΙΩΜΕΝΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΠΟ ΤΑ ΕΙΣΑΓΟΜΕΝΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Τα ορυκτά καύσιμα είναι περιορισμένα και συγκεντρώνονται σε πολύ λίγες γεωγραφικές περιοχές του πλανήτη. Το γεγονός αυτό, δημιουργεί για τις χώρες που βρίσκονται εκτός αυτών των περιοχών ένα μόνιμο και μη ασφαλές αίσθημα εξάρτησης από τις εισαγωγές ενεργειακών πόρων. Οι περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες έχουν σημαντική εξάρτηση από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων από περιοχές πλούσιες σε αυτά, όπως είναι η Ρωσία ή η Μέση Ανατολή. Η ανάπτυξη και υλοποίηση συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι το βιοαέριο από ΑΧ, στηριζόμενα σε εθνικούς και περιφερειακούς πόρους, αυξάνει την αειφορία και την ασφάλεια του εθνικού ενεργειακού εφοδιασμού και μειώνει την εξάρτηση από τις εισαγωγές ενέργειας. [34]

4.3.3 ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της παραγωγής βιοαερίου είναι η δυνατότητα μετατροπής των αποβλήτων σε έναν πολύτιμο πόρο, με τη χρήση τους ως πρώτη ύλη για την ΑΧ. Πολλές ευρωπαϊκές χώρες αντιμετωπίζουν τεράστια προβλήματα που σχετίζονται με μια υπερπαραγωγή οργανικών αποβλήτων από τη βιομηχανία, τον γεωργικό τομέα και τα νοικοκυριά. Η παραγωγή βιοαερίου είναι ένας άριστος τρόπος συμμόρφωσης με τους όλο και περισσότερο περιοριστικούς εθνικούς και ευρωπαϊκούς κανονισμούς στον τομέα της αξιοποίησης των οργανικών αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας, ενώ

το χωνεμένο υπόστρωμα ανακυκλώνεται ως εδαφοβελτιωτικό. Η ΑΧ συμβάλει επίσης στη μείωση του όγκου των αποβλήτων και των δαπανών για τη διάθεσή τους. [34]

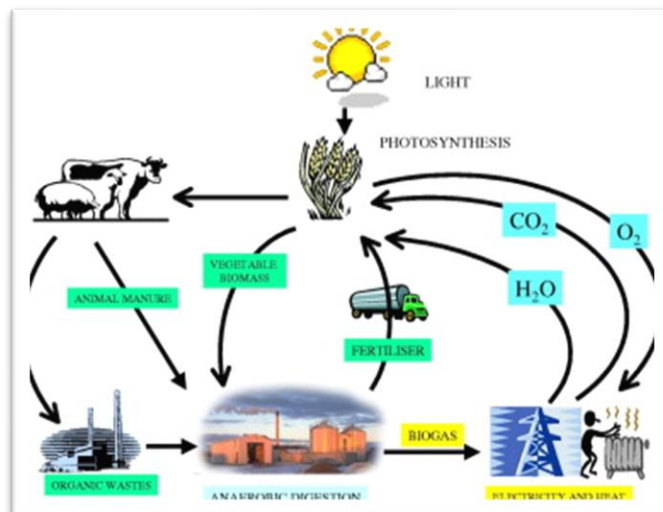
4.4. ΟΦΕΛΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΓΕΩΡΓΙΑ

4.4.1. ΠΡΟΣΘΕΤΗ ΠΗΓΗ ΕΣΟΔΩΝ

Η παραγωγή της πρώτης ύλης για τη λειτουργία των μονάδων βιοαερίου καθιστά τις τεχνολογίες του βιοαερίου οικονομικά ελκυστικές για τους γεωργούς και συμβάλλει στην αύξηση του εισοδήματός τους. Επίσης, οι γεωργοί αποκτούν ένα νέο και σημαντικό κοινωνικό ρόλο ως προμηθευτές ενέργειας και ως υπεύθυνοι για την επεξεργασία των αποβλήτων.

4.4.2. ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΩΝΕΜΕΝΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ

Μια μονάδα βιοαερίου δεν είναι μόνο προμηθευτής ενέργειας. Το χωνεμένο υπόστρωμα, που συνήθως ονομάζεται “χωνεμένο υπόλειμμα”, είναι ένα πολύτιμο εδαφοβελτιωτικό εδάφους, πλούσιο σε άζωτο, φώσφορο, κάλιο και θρεπτικούς μικροοργανισμούς, το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί στα εδάφη με το συνηθισμένο εξοπλισμό εφαρμογής της υγρής κοπριάς. Σε σχέση με την ακατέργαστη ζωική στερεή κοπριά, το χωνεμένο υπόλειμμα έχει βελτιωμένη αποδοτικότητα λίπανσης λόγω της ομοιογένειας και της υψηλότερης διαθεσιμότητας θρεπτικών συστατικών, την καλύτερη αναλογία C/N και τις σημαντικά μειωμένες οσμές.



Εικόνα 7: Ο αειφόρος κύκλος του βιοαερίου από την Αναερόβια Χώνευση [35]

4.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου από την ΑΧ είναι χημικά δεσμευμένο στο μεθάνιο. Οι ιδιότητες και η σύσταση του βιοαερίου ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο και τη δομή της πρώτης ύλης, το σύστημα της μονάδας, τη θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής και άλλους παράγοντες.

Στον **Error! Reference source not found.** παρουσιάζονται κάποιες από τις μέσες τιμές σύστασης του βιοαερίου με βάση την βιβλιογραφία. Θεωρώντας ότι το βιοαέριο περιέχει 50% μεθάνιο, η μέση θερμοαντική τιμή του είναι περίπου 21 MJ/Nm³, η μέση πυκνότητα 1,22 kg/Nm³ και η μάζα του είναι παρόμοια με αυτή του αέρα (1,29 kg/Nm³). [34]

Συστατικό	Χημικός τύπος	Περιεκτικότητα κατ' όγκο
Μεθάνιο	CH ₄	50-75
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	25-45
Υδρατμοί	H ₂ O	2-7
Οξυγόνο	O ₂	<2
Άζωτο	N ₂	<2
Αμμωνία	NH ₃	<1
Υδρογόνο	H ₂	<1
Υδρόθειο	H ₂ S	<1

Πίνακας 3: Σύσταση του Βιοαερίου

4.6. ΑΜΕΣΗ ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Ο απλούστερος τρόπος χρήσης του βιοαερίου είναι η άμεση καύση του σε λέβητες ή καυστήρες, που χρησιμοποιούνται κατά κόρον, για το βιοαέριο που παράγεται από μικρούς οικογενειακούς χωνευτές. Η άμεση καύση εφαρμόζεται σε αρκετές χώρες, σε καυστήρες φυσικού αερίου. Το βιοαέριο μπορεί να καεί για την παραγωγή θερμότητας είτε επί τόπου, είτε να μεταφερθεί με σωληνώσεις στους τελικούς χρήστες. Για τις εφαρμογές θέρμανσης το βιοαέριο δεν χρειάζεται καμία αναβάθμιση, ενώ το επίπεδο μόλυνσής του δεν περιορίζει τη χρήση του αερίου τόσο όσο στην περίπτωση άλλων εφαρμογών. Ωστόσο, το βιοαέριο πρέπει να υποβληθεί σε συμπύκνωση και αφαίρεση των σωματιδίων, συμπύεση, ψύξη και ξήρανση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Ο ΒΙΒΙΑΝΙΤΗΣ ΩΣ ΒΑΣΙΚΟ ΟΡΥΚΤΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ, Ο ΔΥΝΑΤΟΣ ΤΟΥ ΡΟΛΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΚΑΙ Η ΣΧΕΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΙΔΗΡΟ

5.1. ΣΗΜΑΣΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ

Ο φώσφορος απομακρύνεται από τα λύματα για να αποτραπεί ο ευτροφισμός στα επιφανειακά ύδατα. Οι πιο δημοφιλείς τεχνικές αφαίρεσης φωσφόρου είναι η ενισχυμένη βιολογική αφαίρεση φωσφόρου (EBPR) και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη χημική αφαίρεση φωσφόρου (CPR) με τη χρήση αλάτων σιδήρου ή αλουμινίου. Συνήθως προτιμώνται τα άλατα σιδήρου, αφού είναι φθηνότερα. Εκτός από την απομάκρυνση του φωσφόρου, ο σίδηρος παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη επεξεργασία των λυμάτων γενικότερα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για την πρόληψη των εκπομπών υδρόθειου κατά την αναερόβια χώνευση και δρα ως πηκτικό για τη βελτίωση της αφυδάτωσης της ιλύος. [38]

5.1.2. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Ο σίδηρος είναι ένα μεταβατικό μέταλλο και η χημεία του είναι πολύ διαφορετική. Μπορεί να υπάρχει σε πολλές καταστάσεις οξειδωσης που κυμαίνονται από -2 έως +6. Το +2 (ferrous) και το +3 (ferric) είναι οι πιο κοινές καταστάσεις οξειδωσης που συναντώνται. Η διαλυτότητα των σιδηρούχων (**Ferrous iron (Fe²⁺)**) και των ιόντων σιδήρου (**ferric iron (Fe³⁺)**) ποικίλλει ανάλογα με το pH και το δυναμικό μείωσης οξειδωσης (ORP). Ανάλογα με το pH, τα σιδηρούχα και τα ιόντα σιδήρου μπορούν να σχηματίσουν διάφορα αδιάλυτα οξείδια, οξυ-υδροξείδια και υδροξείδια, που συλλογικά ονομάζονται οξείδια σιδήρου. [38]

Υπάρχουν κάποια παραδείγματα από τα οποία φαίνεται ότι ο φώσφορος μπορεί να συνδεθεί με τον σίδηρο με διάφορους τρόπους και ότι η ποσότητα και η ισχύς του φωσφόρου που συνδέεται με τον σίδηρο διαφέρει. [38]

Ο Φωσφόρος ανακτάται από το σίδηρο μέσω της προσρόφησης του στα οξείδια του σιδήρου. Αυτό συμβαίνει αφού ο σίδηρος δρα ως οξύ Lewis κάτω από την επιφάνεια υδροξυλίου και ανταλλάσσει τις επιφανειακές ομάδες υδροξυλίου με άλλους συνδέτες. Όταν ο Φωσφόρος συνδέεται απευθείας σε μια επιφάνεια οξειδίου του σιδήρου μέσω ενός μηχανισμού ανταλλαγής χωρίς καθόλου μόρια νερού μεταξύ του φωσφόρου και της επιφάνειας, προκύπτει ένα σύμπλοκο, το οποίο ονομάζεται «σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας». Το σύμπλοκο αυτό μπορεί να αποτελείται από ένα μόνο μόριο φωσφόρου συνδεδεμένο μέσω ενός ή δύο δεσμών οξυγόνου με ένα ή δύο άτομα σιδήρου. Οι τύποι συμπλεγμάτων εσωτερικής σφαίρας διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο των οξειδίων του σιδήρου και τις συνθήκες, όπως το pH και η αρχική συγκέντρωση φωσφόρου. Επομένως, η προσρόφηση καθίστανται μια πολύ ευέλικτη διαδικασία και προσφέρει τη δυνατότητα κατασκευής ειδικών προσροφητών με βάση τα οξείδια του σιδήρου. [38]

5.1.2.1. ΟΡΥΚΤΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Τα ορυκτά φωσφορικού σιδήρου είναι πολυατομικά σύμπλοκα σιδήρου και φωσφορικού. Σε αντίθεση, λοιπόν, με τα σύμπλοκα προσρόφησης, που ο φωσφόρος απομακρύνεται από το διάλυμα με δέσμευση στην επιφάνεια ενός στερεού, τα ορυκτά φωσφορικού σιδήρου σχηματίζονται συνήθως παρουσία ο-P και διαλυμένου σιδήρου. Ωστόσο, οι ακριβείς μηχανισμοί που εμπλέκονται στο σχηματισμό ιζημάτων φωσφορικού σιδήρου μπορεί να είναι πολύπλοκοι. Ο βιβιανίτης ανήκει σε αυτά τα ορυκτά. Ανήκουν επίσης και ο στρεγκίτης, ο βεραουνίτης, ο lipscombite και το rockbridgeite. 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, που με τη σειρά τους μπορεί να έχουν επιπτώσεις στην απελευθέρωση φωσφόρου από αυτές τις ενώσεις.

5.1.2.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΛΑΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

Σκοπός της προσθήκης αλάτων σιδήρου στα λύματα είναι η απομάκρυνση του φωσφόρου. Σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (STP) αφαιρείται από τα λύματα ο φωσφόρος με μια αποτελεσματικότητα, η οποία επηρεάζεται από τη συγκέντρωση οξυγόνου (για τα άλατα σιδήρου), τις συγκεντρώσεις των ιόντων, την παρουσία οργανικής ύλης, το pH, την αλκαλικότητα κτλ.

5.2. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΒΙΒΙΑΝΙΤΗ

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων μπορεί να σχηματιστεί βιβιανίτης, όταν προστίθεται σίδηρος για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Ο βιβιανίτης μπορεί να φανεί μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και μέσω αναλύσεων περίθλασης ακτινών X (XRD).

5.3. ΒΙΒΙΑΝΙΤΗΣ (VIVIANITE)

Η ανάκτηση του φωσφόρου από δευτερογενείς πηγές όπως η λυματολάσπη είναι απαραίτητη σε έναν κόσμο που υποφέρει από εξάντληση πόρων. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι ο φώσφορος μπορεί να ανακτηθεί μαγνητικά ως **Vivianite (Βιβιανίτης¹)** ($\text{Fe(II)}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) από την από τη χωνευμένη ιλύ (DS) των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (WWTP) με την προσθήκη σιδήρου. Μέσα από αναλύσεις φαίνεται ότι σχηματίζονται αρκετοί τύποι βιβιανίτη στις WWTP και θα μπορούσαν να

¹ Vivianite, (φωσφορικό ορυκτό, ένυδρος φωσφορικός σίδηρος [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]), που εμφανίζεται ως άχρωμος. Μετά την έκθεση του στον αέρα, ο σίδηρος οξειδώνεται και το χρώμα του ορυκτού γίνεται ανοιχτό πράσινο, γαλάζιο, μπλε-πράσινο, σκούρο πράσινο, σκούρο μπλε ή μαύρο, ανάλογα με τη διάρκεια έκθεσης. Ο βιβιανίτης εμφανίζεται ως υαλώδεις κρύσταλλοι στις ξεπερασμένες ζώνες των αποθέσεων φωσφορικών αλάτων και ως κόνιαμα σε άργιλους (ευρέως διαδεδομένο). Εμφανίζεται επίσης σε πρόσφατα ιζήματα, σε λιγνίτη και τύρφη, σε δασικά εδάφη και ως χρωστική ουσία στον οδοντολίτη.

διαφέρουν ως προς την καθαρότητα, την κατάσταση οξείδωσης ή την κρυσταλλικότητα τους. Αυτή η μελέτη είναι σημαντική από την άποψη της ανάκτησης φωσφόρου, αλλά και επειδή η προσθήκη σιδήρου μπορεί να διαδραματίσει κρίσιμο ρόλο στη μελλοντική ανάκτηση των λυμάτων. [37]



Εικόνα 8: Vivianite [36]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι:

- Να αποδειχτεί ότι είναι δυνατός ο σχηματισμός βιβιανίτη στη λυματολάσπη Λάρνακας με προσθήκη σιδήρου.
- Να μελετηθεί η επίδραση διαφορετικών πηγών σιδήρου στο σχηματισμό βιβιανίτη και την ποσότητα του βιοαερίου - βιομεθανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

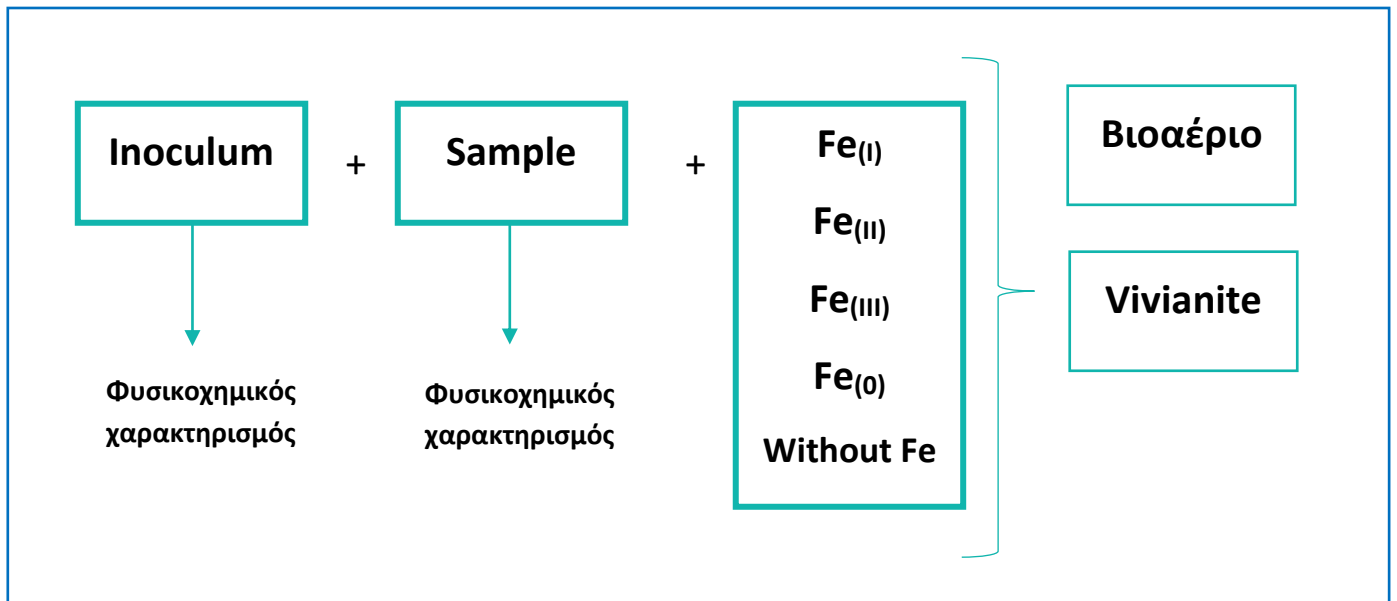
Στο εργαστήριο αναλύονται ως προς τον χαρακτηρισμό τους δυο λάσπες. Η πρώτη είναι η μικροβιακή καλλιέργεια (**Inoculum**) και η δεύτερη είναι η λάσπη που προέρχεται από μια μονάδα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αποβλήτων στη Λάρνακα (**Sample**).

Σε αυτό το Κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι μεθοδολογίες και οι αναλύσεις που εφαρμόστηκαν και στις δυο λάσπες (Inoculum και Sample) και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την κάθε μια ξεχωριστά.

Με σκοπό τον χαρακτηρισμό των αστικών λυμάτων χρησιμοποιήθηκαν κάποιες μεθοδολογίες. Οι μεθοδολογίες αυτές βασίζονται σε ήδη αποδεδειγμένες μεθόδους και η κάθε μια από αυτές εξυπηρετεί κάποιο συγκεκριμένο σκοπό και ζητούμενο. Μετέπειτα γίνεται εφαρμογή του κυρίου πειράματος με σκοπό τον σχηματισμό του βιβιανίτη και την παραγωγή βιοαερίου.

Συγκεκριμένα, σε αυτό το Κεφάλαιο, περιγράφονται:

1. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των 2 λασπών
2. Η πειραματική διαδικασία μέτρησης του βιοαερίου από την ανάμιξη των 2 λασπών και την προσθήκη σιδήρου στις διάφορες μορφές του κάτω από αναερόβιες συνθήκες
3. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του μείγματος των 2 λασπών μετά το πέρας των 2 κύκλων πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης



Σχήμα 1: Συνοπτικό διάγραμμα διαδικασίας που ακολουθήθηκε

6.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό την εξυπηρέτηση του πειράματος, είναι το **Inoculum**, που είναι αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ) και το **Sample**, το οποίο είναι λάσπη από αστικά λύματα, προέρχεται από την Κύπρο και συγκεκριμένα από την Λάρνακα όπου υπάρχει μια Μονάδα Επεξεργασίας Αποβλήτων (Larnaca Waste Water Treatment Plant).

Πολύ σημαντικό κομμάτι της εργασίας είναι ο καθορισμός της σύστασης των αποβλήτων και ο καθορισμός της αναερόβιας ιλύος με σκοπό πάντα την παραγωγή βιοαερίου. Και στις δυο λάσπες προσδιορίζονται οι ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι δυο λάσπες αναλύονται και στην υγρή αλλά και στην στερεή τους φάση. Η κάθε φάση θα δώσει κάποια χαρακτηριστικά τα οποία χαρακτηρίζουν την λάσπη στο σύνολο της. Ο λόγος που χρειάζεται να υπάρχει η λάσπη και σε υγρή και σε ξηρή μορφή είναι επειδή η κάθε μέθοδος που θα δώσει ένα χαρακτηρισμό απαιτεί κάποιες διαδικασίες κατά τις οποίες το δείγμα πρέπει να βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη κατάσταση για να αναλυθεί. Όλα αυτά αναλύονται καλύτερα παρακάτω.

Οι φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίζονται είναι οι εξής:

- Ολικά στερεά (TS)
- Ολικά πτητικά στερεά (VS)
- Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)

- Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)
- Βαρέα μέταλλα (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)
- Φώσφορος (P), Θειϊκα (SO₄), Σίδηρος (Fe)
- Στοιχεία (K,Na,Ca,Mg,Fe)
- Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)
- Ολικό άζωτο (TN)

6.1.1. SAMPLE

Το Sample είναι η λάσπη που προέρχεται από τα αστικά λύματα και η οποία έχει καταλήξει στην Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων (Larnaca Waste Water Treatment Plant - WWTP) της Λάρνακας.

6.1.2. INOCULUM

Η μικροβιακή καλλιέργεια προήλθε από αναερόβιο μεσοφιλικό αντιδραστήρα που επεξεργάζεται πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ από μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων.

6.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο μετρούνται τα Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (**Total Suspended Solids – TSS**), τα Πτητικά και Σταθερά Αιωρούμενα Στερεά (**Volatile and Fixed Solids – VSS & FSS**) και τα Ολικά Διαλυτά Στερεά (**Total Dissolved Solids – TDS**) στα υγρά δείγματα και Ολικών, Στερεών και Πτητικών Στερεών σε στέρεα ή ημι-στερεά δείγματα. *Η Οδηγία της Εργασίας βασίζεται στο Standard Methods, 21st edition (part 2540C, 2540D, 2540E, 2540G).*

Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις αναλύσεις, αναφέρονται στην αιωρημένη ή διαλυμένη ύλη 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. Κάποια επιπλέοντα στερεά επηρεάζουν δυσμενώς την αισθητική των υδάτινων αποδεκτών, όπως και τα αιωρούμενα και κολλοειδή και επιπλέον μπορούν να παρεμποδίσουν την μεταφορά οξυγόνου μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού.

Για τα πόσιμα νερά, το επιθυμητό όριο είναι 500 mg διαλυμένων στερεών/L. Τα ύδατα με εξαιρετικά ψηλά ανόργανα συστατικά είναι επίσης ακατάλληλα για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Επομένως, οι αναλύσεις στερεών είναι σημαντικές στον έλεγχο των βιολογικών και φυσικών διεργασιών επεξεργασίας

λυμάτων και για την αξιολόγηση της συμμόρφωσης με τους περιορισμούς και κανόνες για την διαχείριση λυμάτων.

6.2.1. ΟΡΙΣΜΟΙ

“**Ολικά στερεά – Total Solids**” είναι ο όρος που εφαρμόζεται στο υπόλειμμα που έμεινε στο δοχείο μετά από εξάτμιση ενός δείγματος και την επακόλουθη ξήρανση του στο φούρνο σε καθορισμένη θερμοκρασία.

“**Ολικά αιωρούμενα στερεά – Total Suspended Solids**” περιλαμβάνονται στα ολικά στερεά και είναι το υπόλειμμα στερεών που συγκρατούνται από φίλτρο.

“**Ολικά διαλυμένα στερεά – Total Dissolved Solids**” περιλαμβάνονται στα ολικά στερεά και είναι το υπόλειμμα των στερεών που διέρχεται μέσω του φίλτρου.

“**Σταθερά στερεά**” είναι ο όρος που εφαρμόζεται στο υπόλειμμα των ολικών αιρούμενων στερεών ή ολικών διαλυμένων στερεών μετά της θέρμανση έως ξηρού για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε καθορισμένη θερμοκρασία. Η απώλεια βάρους κατά την ανάφλεξη είναι αποκαλούμενη “**πτητικών στερεών**”.

**Σημείωση: Χρησιμοποιούνται 2 δείγματα από κάθε λάσπη και ακολουθεί ο υπολογισμός του Μ.Ο.*

6.2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS)

Με σκοπό τον προσδιορισμό των ολικών στερεών η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- 1) Ζυγίζονται 50 ml από την κάθε λάσπη μέσα σε ένα προ-ζυγισμένο ποτήρι ζέσεως και ζυγίζεται στην υγρή του μορφή.
- 2) Το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο ξήρανσης Carbolite στους 105 °C και μετά από 24 ώρες ζυγίζεται ξανά.
- 3) Παράλληλα, τοποθετείται προ-ζυγισμένη κάψα πορσελάνης στο φούρνο στους 105 °C μαζί με τα 50 ml από την κάθε λάσπη.
- 4) Μετά από 24 ώρες ζυγίζεται ξανά.

Ο υπολογισμός του ποσοστού των ολικών στερεών υπολογίζεται από το λόγο της τελικής μάζας προς την αρχική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\% TS = \frac{\text{τελική μάζα δείγματος}}{\text{αρχική μάζα δείγματος}} \cdot 100$$

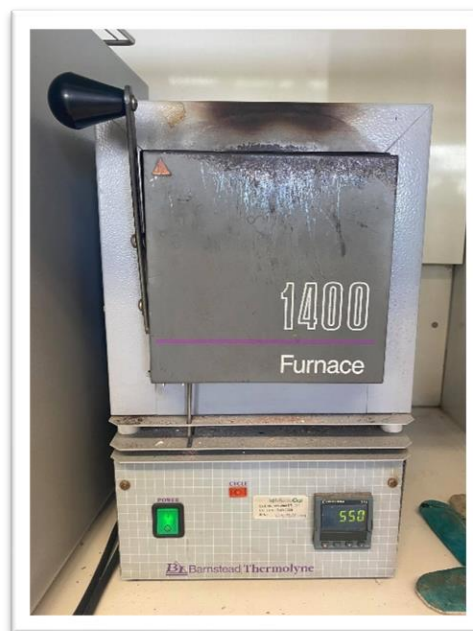
6.2.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VS)

Με σκοπό τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού φορτίου ενός στερεού δείγματος χρησιμοποιείται μια συγκεκριμένη μεθοδολογία. Η λάσπη καίγεται σε υψηλές θερμοκρασίες για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- 1) Εν συνεχεία του βήματος (4) παραπάνω, η κάψα αφού ζυγίζεται στους 105 °C μετά τοποθετείται στον φούρνο Barnstead Thermolyne στους 550 °C για 24 ώρες.
- 2) Η κάψα ζυγίζεται ξανά με το περιεχόμενο και καταγράφονται οι μάζες.



Εικόνα 9: Φούρνος Carbolite στους 102 - 105 °C – μέτρηση ολικών στερεών



Εικόνα 10: Φούρνος Barnstead Thermolyne στους 550 °C – μέτρηση πτητικών στερεών

Η εκτίμηση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου γίνεται με τον υπολογισμό της απώλειας βάρους πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο. Η οξειδωση των οργανικών ουσιών πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της καύσης. Γι' αυτό το λόγο η απώλεια βάρους που υπολογίζεται αποτελεί στην ουσία μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα στερεά, παρόλο που κατά την καύση απομακρύνονται μερικές φορές και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά του δείγματος.

Ο υπολογισμός του ποσοστού των πτητικών στερεών γίνεται βάσει της αρχικής και της τελικής μάζας του ξηρού δείγματος προς την αρχική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\% VS = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100$$

Όπου:

m_i = αρχική μάζα δείγματος

m_f = τελική μάζα μετά από 24hr στους 550 °C

6.2.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)

Είναι το υπόλειμμα που παραμένει στο φίλτρο μετά τη διήθηση του δείγματος και μετά την ξήρανσή του στους 103 – 105 °C. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- 1) Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος (5ml) διηθείται μέσω ενός προζυγισμένου φίλτρου GF/C 45mm και το φίλτρο με το κατακρατούμενο στερεό ξηραίνεται στους 103 – 105 °C ± 2 °C μέχρι σταθερού βάρους.
- 2) Μετά τις 24 ώρες στο φούρνο το διηθητικό μαζί με το στερεό ζυγίζεται ξανά.

Οι τιμές των αιωρούμενων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$\% TSS \left[\frac{mg}{l} \right] = \frac{(B - A)}{V_{\text{δείγματος}} [ml]} \cdot 10^6$$

Όπου:

A = αρχική μάζα φίλτρου σε g

B = μάζα φίλτρου με στερεά μετά την ξήρανση στους 103 – 105 °C σε g

6.2.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS)

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

Με σκοπό τον προσδιορισμό τους, η ποσότητα λάσπης η οποία έχει διηθηθεί για τον προσδιορισμό των TSS, τοποθετείται σε προ-ζυγισμένη κάψα στους 105 °C για 24 ώρες. Ακολούθως, ζυγίζεται μετά την ξήρανση και τοποθετείται στους 550 °C για 24 ώρες και ζυγίζεται ξανά.

Οι τιμές των πτητικών αιωρούμενων και των σταθερών στερεών υπολογίζονται με βάση τους τύπους:

$$VSS [mg/l] = \frac{(B - \Gamma)}{V_{\text{δείγματος}}[ml]} \cdot 10^6$$

Όπου:

B = μάζα κάψας με το δείγμα μετά την ξήρανση στους 103 – 105°C σε g

Γ = μάζα κάψας με το δείγμα μετά την ξήρανση στους 550°C σε g

6.2.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TDS)

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

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

$$TDS [mg/l] = \frac{(M_2 - M_1)}{V_{\text{δείγματος}}[ml]} \cdot 10^6$$

Όπου:

M₂ = μάζα κάψας με το δείγμα μετά την ξήρανση στους 180 ± 2 °C σε g

M₁ = αρχική μάζα κάψας σε g

6.2.7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Η μέτρηση των μετάλλων **χρωμίου (Cr)**, **χαλκού (Cu)**, **νικελίου (Ni)**, **μαγγανίου (Mn)**, **καδμίου (Cd)**, **μολύβδου (Pb)**, **ψευδαργύρου (Zn)**, στα στερεά χωνεμένα δείγματα (απόβλητα, ιλύες, λάσπη) γίνεται με τη χρήση Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS) Agilent AA240FS.

Πριν όμως τα δείγματα μετρηθούν στο φασματοφωτόμετρο, προηγείται μια άλλη διαδικασία, η οποία έχει σαν σκοπό την προετοιμασία του δείγματος με στόχο την εύρεση των ποσοτήτων των βαρέων μετάλλων. **Η διαδικασία αυτή ονομάζεται χώνευση.**

ΧΩΝΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΥΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Η **χώνευση** είναι μια πολύ σημαντική μέθοδος γιατί θα δώσει τις ποσότητες των βαρέων μετάλλων στα στερεά δείγματα. Στην διαδικασία χώνευσης με ισχυρά οξέα (σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται το νιτρικό οξύ) υποβάλλονται τα στερεά δείγματα (στερεά απόβλητα, ιλύες, λάσπη, κόμποστ, έδαφος και συναφή υλικά) προκειμένου να διαλυτοποιηθούν και να παραχθούν διαλύματα για την μέτρηση των περιεχόμενων μετάλλων. Η μέθοδος αυτή δεν έχει σκοπό να επιτύχει συνολική αποσύνθεση του δείγματος. Οι τελικές συγκεντρώσεις της αναλυόμενης ουσίας μπορεί να μην αντικατοπτρίζουν τη συνολική περιεκτικότητα του δείγματος. Το προϊόν χώνευσης είναι κατάλληλο για την ανάλυση μετάλλων: **καδμίου (Cd), χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn).**

ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το ξηραμένο στερεό δείγμα (ιλύες, λάσπη, κόμποστ, έδαφος) υποβάλλεται σε χώνευση με νιτρικό οξύ χρησιμοποιώντας την θέρμανση με μικροκύματα στην κατάλληλη μονάδα του φούρνου μικροκυμάτων. Η οξειδωση της οργανικής μήτρας που γίνεται στην διάρκεια της χώνευσης παρουσιάζεται με την πιο κάτω αντίδραση:



Το δείγμα και το οξύ που επιλέγουμε να πραγματοποιήσουμε την χώνευση τοποθετούνται σε δοχεία από πολυμερές φθορανθράκων (PFA ή TFM) ή χαλαζία. Το δοχείο κλείνεται καλά και θερμαίνεται στη μονάδα φούρνου μικροκυμάτων για συγκεκριμένο χρόνο.

Μετά την πραγματοποίηση της χώνευσης και αφού το περιεχόμενο έλθει σε θερμοκρασία δωματίου, ακολουθεί διήθηση υπο κενό. Στη συνέχεια αραιώνονται σε συγκεκριμένο όγκο και αναλύονται με το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Νερό, αγωγιμότητας 18.2 ΜΩ·cm (συσκευή Barnstead Easy Purell)
- Νιτρικό οξύ 65%, HNO₃, ρ = 1.41 g/ml

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται πρέπει να πληρούν τις προϋποθέσεις καθαρότητας της ακόλουθης ανάλυσης. Λαμβάνεται μέριμνα τα οξέα που χρησιμοποιούνται να είναι τουλάχιστον “ProAnalysis”.

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Φούρνος μικροκυμάτων Milestone Start D με ATCCE 400 Temperature Sensor (controlled by an electronic board), και SK-10 Segmented rotor με 10 δοχεία για χώνευση. SK-10 περιλαμβάνει ένα τμήμα αναφοράς που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και 9 κανονικά τμήματα.
- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων ψηφίων οίκου KERN / ALS 120-4
- Δοχεία χώνευσης TFM με χωρητικότητα 100 ml
- Σύστημα διήθησης υπό κενό.
- Φίλτρα μεμβράνης (mixed cell uloseester) διαμέτρου πόρων 0.45 μm και διαμέτρου 47 mm.
- Υδρόλουτρο Polyscience S/NG22884



Εικόνα 11: Φούρνος μικροκυμάτων
MilestoneStartD

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

- 1) Τοποθετείται ένα τεφλόν δοχείο χώνευσης κατευθείαν στην πλάκα ζυγού (το βάρος του δοχείου είναι περίπου 110 g).
- 2) Μηδενίζεται το βάρος του δοχείου και άμεσα ζυγίζονται 0.5 g ξηρού και κοσκινισμένου δείγματος, με (για να αποφευχθεί η μόλυνση προσπαθούμε να μειώσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο τη μεταφορά του δείγματος).

- 3) Στο δοχείο χώνευσης που περιέχει το δείγμα προστίθενται 10 ± 0.1 ml πυκνού νιτρικού οξέος
- 4) Το δοχείο ανακινάται καλά μέχρι να ομογενοποιηθούν τα δείγματα με το οξύ και τοποθετείται το τεφλόν κάλυμμα στο δοχείο.

ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΟΤΟΡΑ SK-10

Ο ρότορας του φούρνου μικροκυμάτων είναι ένα σύστημα που αποτελείται από τα εξής μέρη:

- α. την βάση του ρότορα η οποία είναι πάντα τοποθετημένη στον θάλαμο του φούρνου μικροκυμάτων
- β. από δέκα ξεχωριστά τμήματα, που κλειδώνουν στην βάση του ρότορα. Στα τμήματα αυτά τοποθετούνται τα τεφλόν δοχεία (με το καπάκι τους και την ασπίδα) που στο πάνω μέρος τους τοποθετούνται άλλα δύο εξαρτήματα ασφαλείας
- γ. από το κάλυμμα του ρότορα.

Εξαίρεση αποτελεί το τμήμα του ρότορα με τον αριθμό 1. Στο δοχείο αυτό, το οποίο ονομάζεται «δοχείο αναφοράς» και συνδέεται με εξάρτημα ελέγχου θερμοκρασίας.

- 1) Τοποθετείται το κλειστό τεφλόν δοχείο στην ασπίδα προστασίας HTC (σκούρο κίτρινο κύλινδροι)
- 2) Τοποθετούνται στο πάνω μέρος του τεφλόν τα δύο εξαρτήματα ασφαλείας. Το πρώτο εξάρτημα είναι μία πλάκα προσαρμογής (γκρί σκούρο) με το επίπεδο μέρος της στραμμένο προς τα κάτω ώστε να έχει το χώρο για το δεύτερο εξάρτημα ασφαλείας το λεγόμενο ελατήριο με το κυρτό μέρος προς τα πάνω (μπεζ).
- 3) Κάθε τέτοιο δοχείο με την παραπάνω συνδεσμολογία τοποθετείται το καθένα στα δέκα ξεχωριστά τμήματα πολυπροπυλενίου (λευκό τμήμα/βάση κλειδώματος) και σφραγίζονται με τον μοχλό μέχρι τον χαρακτηριστικό ήχο κλειδώματος.
- 4) Κάθε σφραγισμένο πλέον τμήμα τοποθετείται πάνω στην βάση του ρότορα που βρίσκεται στον εσωτερικό του θαλάμου μικροκυμάτων. Το δοχείο αναφοράς τοποθετείται στο τέλος.
- 5) Στον θάλαμο του φούρνου μικροκυμάτων, στην πάνω αριστερή πλευρά αποσυνδέεται το κάλυμμα από την υποδοχή του βύσματος του αισθητήρα θερμοκρασίας και αμέσως συνδέεται το καλώδιο του αισθητήρα θερμοκρασίας με το τμήμα του ρότορα 1 στο οποίο υπάρχει κατάλληλη υποδοχή.
- 6) Τέλος αφού τοποθετηθεί και το τμήμα του ρότορα 1 με τον αισθητήρα θερμοκρασίας τοποθετείται το κάλυμμα του ρότορα (λευκός δίσκος) προσέχοντας να κλειδώσει σωστά.

- 7) Κλείνει η πόρτα του φούρνου και αρχίζει το πρόγραμμα της χώνευσης.

ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΑΡΞΗ ΤΗΝ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΘΟΝΗ ΕΛΕΓΧΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ TERMINAL 260

- 1) Ελέγχεται η σύνδεση των καλωδίων της μονάδας χώνευσης με την οθόνη ελέγχου TERMINAL 260 (με το λογισμικό easy CONTROL). Όταν συνδέεται ή αποσυνδέεται το TERMINAL 260 από την μονάδα, η μονάδα χώνευσης πρέπει να είναι κλειστή να μην προκληθεί κάποια ζημιά στη πλάκα επαφής.
- 2) Ανοίγει η συσκευή της χώνευσης και ενεργοποιείται με την εντολή "ON" (με την ενεργοποίηση της συσκευής μικροκυμάτων, θα ξεκινήσει την ίδια στιγμή το TERMINAL 260 και το πρόγραμμα).
- 3) Εισάγεται ο κωδικός του διαχειριστή στο TERMINAL 260 και μετά το "OK". Στην οθόνη εμφανίζεται η επιφάνεια εργασίας του Easy Control.
- 4) Για να φτιαχτεί το πρόγραμμα χώνευσης επιλέγεται το "Program" και στην οθόνη θα δείξει "Method". Επιλέγεται το "Parameter" και στην συνέχεια επιλέγεται QP σε "50" για μεσαία ευαισθησία και μετά "QPCheck".
- 5) Επιλέγεται το παράθυρο "Ventilation", στο οποίο δηλώνεται το που θα γίνει ο έλεγχος από το σύστημα, δηλαδή στην θερμοκρασία ή στην πίεση. Εισάγεται "30" (30 min Ventilation) και μετά OK.

Επιλέγεται Twist για τον αισθητήρα θερμοκρασίας T1 και Start parameters πάντα ενεργοποιημένο για τον αισθητήρα T1.
- 6) Επιλέγεται το παράθυρο "Wave" και απεικονίζεται το πρόγραμμα μικροκυμάτων. Εισάγονται οι επιθυμητές παράμετροι για το χρόνο και την ισχύ και OK.
- 7) Για να αποθηκευτεί το πρόγραμμα χώνευσης επιλέγεται το εικονίδιο "Floppydisk" και εμφανίζεται "Savefile". Εισάγεται το όνομα και μετά το OK. Οι μέθοδοι αποθηκεύονται σε μορφή:όνομα.mpr

ΈΝΑΡΞΗ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Επιλέγεται το "Program" και στην οθόνη δείχνει "Method". Επιλέγεται ακολούθως το εικονίδιο του φακέλου και στην συνέχεια επιλεγούμε στο "Loadfiles" το επιθυμητό πρόγραμμα.

- 1) Επιλέγεται "Wave" και στην οθόνη θα δείξει αντίστοιχο διάγραμμα και μετά το "Run" και ακολούθως το "Start". Σε μερικά δευτερόλεπτα ξεκινήσει αυτόματα το πρόγραμμα χώνευσης.

- 2) Στο τέλος επιλέγεται το “Floppydisk” και το “Savefile”. Εισάγουμε το όνομα και πατάμε OK. Οι μέθοδοι αποθηκεύονται σε μορφή: όνομα.dpr

ΨΥΞΗ ΚΑΙ ΑΦΑΪΡΕΣΗ ΤΩΝ ΔΟΧΕΙΩΝ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

- [1]. Όταν ο κύκλος θέρμανσης έχει ολοκληρωθεί, τα δοχεία αφήνονται στην κούλοτητα μικροκυμάτων να κρυώσουν. Μόλις φτάσει η θερμοκρασία κοντά σε θερμοκρασία δωματίου (μικρότερη των 60 °C), το δοχείο μπορεί να ανοίξει.
- [2]. Τοποθετείται ο σταθμός εργασίας στον απαγωγό και προσεκτικά χαλαρώνεται η βίδα στο πάνω μέρος του κάθε τμήματος, χρησιμοποιώντας το δυναμό κλειδο.
- [3]. Αφαιρούνται τα δοχεία από το τμήμα πολυπροπυλενίου.

Σαν τελικό βήμα πριν από την τοποθέτηση στο φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης AAS, το κάθε δείγμα περνάει από διήθηση χρησιμοποιώντας απεσταγμένο νερό για να ξεπλυθούν τα τεφλόν και τα δείγματα τοποθετούνται σε σφαιρικές φιάλες των 25ml. μέχρι τη χαραγή προστίθεται νερό.

6.2.8. ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (AAS)

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή στοχεύει την μέτρηση των μετάλλων χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), μαγγανίου (Mn), καδμίου (Cd), μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), στα στερεά χωνεμένα δείγματα (απόβλητα, λύες, λάσπη, κόμποστ, έδαφος και συγκρίσιμα υλικά) με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS) Agilent AA240FS.

ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ο προσδιορισμός των μετάλλων σε χωνευμένα στερεά δείγματα 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, απορροφώντας μόνο συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες, οπότε λαμβάνεται το φάσμα

απορρόφησης. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα οδηγήσει στη 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:

- Από μια κατάλληλη πηγή εκπέμπεται ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους για κάθε προσδιοριζόμενο στοιχείο διέρχεται από ατομικό νέφος, όπου τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου την απορροφούν.
- 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 ιονίζεται.
- Τα θετικά ιόντα που προκύπτουν προσπίπτουν στην επιφάνεια της καθόδου και προκαλούν την εξαέρωση και ατομοποίηση μέρους αυτής. Τα παραγόμενα άτομα που βρίσκονται εντός της κοίλης καθόδου 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 ένα σύστημα ατομοποίησης, το οποίο περιλαμβάνει έναν καυστήρα στον οποίο 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.

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Σύστημα χώνευσης με μικροκύματα
- Σύστημα διήθησης υπό κενό
- Αναλυτική ζυγαριά (0.0001 g)
- Αυτόματη πιπέτα μεταβλητού όγκου BRAND 10-100 µL (Φύλαξη C- 6a)
- Αυτόματη πιπέτα μεταβλητού όγκου BRAND 100-1000 µL (Φύλαξη C- 6a)
- Αυτόματη πιπέτα μεταβλητού όγκου BRAND 500-5000 µL (Φύλαξη C- 6a)
- Φίλτρο μεμβράνης 0.45µm (Φύλαξη C- 6a)

- Ψυκτικός θάλαμος
- Κανονικά σκεύη εργαστηρίου
- Υδατόλουτρο
- Φασματοόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα Agilent Technologies AA240 FS, με διόρθωση υπόβαθρου με λάμπα δευτερίου. Περιφερειακά: φιάλη ακετυλενίου 99,6 % με μανόμετρο, αντλία αέρα που μεταφέρει αέρα στο σύστημα με μανόμετρο και παγίδα υγρασίας.



Εικόνα 12: Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Agilent AA240FS

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. Για την παρασκευή προτύπων βαθμονόμησης χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα, τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα και έχουν συγκέντρωση 1000 mg/l. Διατηρούνται τουλάχιστον μέχρι την ημερομηνία λήξης που αναγράφεται στο μπουκάλι ή το πιστοποιητικό τους.

6.2.9. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ TOC

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Σκοπός είναι ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα σε στερεά δείγματα (στερεά απόβλητα, ιλύες, λάσπη, κόμποστ, έδαφος και συναφή υλικά) με τη χρήση αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer – TOC). Η μέθοδος εφαρμόζεται για προσδιορισμό του TOC σε δείγματα

στερεών αποβλήτων (και των υπολοίπων αναφερόμενων παραπάνω) που περιέχουν περισσότερο από 1 g άνθρακα ανά kg ξηράς ουσίας (0.1%). Το εύρος μετρήσεων είναι από LOQ έως 500 g/kg C.

ΟΡΙΣΜΟΙ – ΣΥΜΒΟΛΑ

Ολικός Άνθρακας (Total Carbon - TC) = η συγκέντρωση του άνθρακα που περιέχει ένα στερεό δείγμα σε μορφή οργανικού, ανόργανου και στοιχειακού άνθρακα.

Ολικός Ανόργανος Άνθρακας (Total Inorganic Carbon - TIC) = η ποσότητα του άνθρακα που απελευθερώνεται ως διοξείδιο του άνθρακα μετά από επεξεργασία του δείγματος με οξύ.

Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon - TOC) = η ποσότητα του άνθρακα που μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα που προκύπτει από την καύση και όποια δεν προκύπτει μετά την όξινη επεξεργασία του δείγματος.

ΠΡΟΦΥΛΑΞΕΙΣ

Η λειτουργία του αυτόματου αναλυτή άνθρακα περιλαμβάνει τη χρήση συμπιεσμένων αερίων και άλλων επικίνδυνων υλικών (διαβρωτικά υγρά). Η ακατάλληλη χρήση του εξοπλισμού, η απροσεξία των χειριστών και η χρήση από μη εκπαιδευμένο προσωπικό μπορεί να καταλήξει σε έκρηξη και φωτιά.

Αναλυτικά οι κίνδυνοι και οι πρακτικές ασφαλείας για τον αναλυτή άνθρακα περιγράφονται στα εγχειρίδιά τους. Στην παρούσα ΟΕ αναφέρονται κάποια βασικά σημεία ασφαλείας στο μέρος όπου περιγράφεται η λειτουργία του εξοπλισμού.

Επίσης, κάποια δείγματα μπορεί να υποκύπτουν σε ζύμωση και μπορεί να είναι μολυσματικά. Εξαιτίας αυτού, συνιστάται ιδιαίτερη φροντίδα στο χειρισμό αυτών των δειγμάτων. Τα αέρια που μπορεί να προκύψουν λόγω των δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών είναι εύφλεκτα. Η υπερβολική συσσώρευση πίεσης μπορεί να προκαλέσει έκρηξη του δοχείου με δείγμα με πιθανό αποτέλεσμα τον σχηματισμό των μολυσματικών αερολυμάτων και μολυσμένων θραυσμάτων. Τα δείγματα με υψηλή οργανική περιεκτικότητα μπορεί να εκραγούν κατά την είσοδό τους στο φούρνο. Αυτός ο κίνδυνος μπορεί να μειωθεί με τη χρήση λιγότερης ποσότητας του δείγματος ή με την κάλυψη του δείγματος με αδρανές υλικό.

ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ο οργανικός άνθρακας στα απόβλητα καθώς και στο κόμποστ, στο έδαφος, στις λάσπες και στα ιζήματα βρίσκεται σε διάφορες μορφές. Λόγω της ποικιλομορφίας των οργανικών 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).

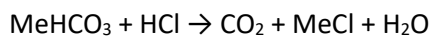
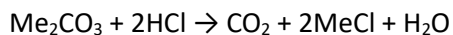
Η παρούσα μέθοδος είναι έμμεση - ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) προκύπτει από την διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων των μετρήσεων του ολικού άνθρακα (TC) και του ολικού ανόργανου άνθρακα (TIC).

ΑΡΧΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TC)

Το σκαφίδιο με το προετοιμαζόμενο στερεό δείγμα εισάγεται στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται στους 900 °C) στον σωλήνα καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το εύρος μετρήσεων είναι από 0.2 mg C έως 30 mg C.

ΑΡΧΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TIC)

Το δείγμα οξυνίζεται με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄ 85%) και εισάγεται στον φούρνο στους 200°C. Τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε οδηγείται σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία. Ακολούθως το

φέρων αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει το δείγμα) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται.

Το εύρος μετρήσεων είναι από 0.1 mg C έως 20 mg C.



Εικόνα 13: Συσκευή μέτρησης TOC

6.2.10. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ TN

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Σκοπός είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του ολικού αζώτου σε στερεά δείγματα (στερεά απόβλητα, ιλύες, λάσπη, κόμποστ, έδαφος και συναφή υλικά) με τη χρήση συστημάτων χώνευσης Gerhardt Kjeldatherm και απόσταξης Gerhardt Varodest. Το άζωτο στις ενώσεις με τους N-N-συνδέσμους, N-O-συνδέσμους και σε ορισμένες ετεροκυκλικές ενώσεις (ειδικά στην πυριδίνη) προσδιορίζεται μόνο εν μέρει. Το εύρος μετρήσεων είναι από LOQ έως 100 mg/g N.

ΟΡΙΣΜΟΙ – ΣΥΜΒΟΛΑ

Ολικό άζωτο (Total Nitrogen - TN) = η συγκέντρωση του αζώτου που περιέχει ένα στερεό δείγμα σε μορφή οργανικού (N-org), αμμωνιακού (N-NH₄), νιτρικού (N-NO₃), και νιτρώδους αζώτου (N-NO₂).

Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (Total Kjeldahl Nitrogen – TKN) = η συγκέντρωση του αζώτου που περιέχει ένα στερεό δείγμα σε μορφή οργανικού (N-org) και αμμωνιακού (N-NH₄) αζώτου.

ΠΡΟΦΥΛΑΞΕΙΣ

Η λειτουργία των συστημάτων χώνευσης και απόσταξης περιλαμβάνει την χρήση επικίνδυνων και διαβρωτικών υλικών (θειικό οξύ, καυστικό νάτριο) και υψηλές θερμοκρασίες. Η ακατάλληλη χρήση του εξοπλισμού, η απροσεξία των χειριστών και η χρήση από μη εκπαιδευμένο προσωπικό μπορεί να καταλήξει σε έκρηξη και εκπομπή επικινδύνων ατμών.

Αναλυτικά οι κίνδυνοι και οι πρακτικές ασφαλείας για τα συστήματα χώνευσης και απόσταξης περιγράφονται στα εγχειρίδιά τους. Στην παρούσα ΟΕ αναφέρονται κάποια βασικά σημεία ασφάλειας στο μέρος όπου περιγράφεται η λειτουργία του εξοπλισμού.

ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

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 αποστάζεται και προσδιορίζεται ογκομετρικά με τιτλοδότηση. Τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα δεν διασπώνται με την χώνευση κατά Kjeldahl οπότε πρέπει να γίνει μετατροπή τους σε αμμωνιακά.

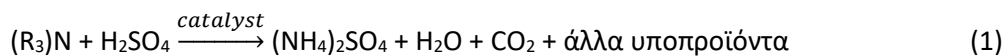
Στην τροποποιημένη μέθοδο κατά Kjeldahl, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) χρησιμοποιείται ως καταλύτης αντί σεληνίου. Η μετατροπή (αναγωγή) των νιτρικών (N-NO₃) και νιτρώδη ενώσεων (N-NO₂) σε αμμωνιακά γίνεται με χρήση σαλικυλικού οξέος και θειοθειικού νάτριου.

Η διαδικασία της μεθόδου ουσιαστικά μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη: **(1) χώνευση, (2) απόσταξη και (3) τιτλοδότηση.**

ΧΩΝΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

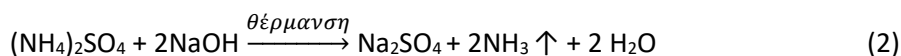
Στην παρούσα τροποποιημένη μέθοδο Kjeldahl η προζυγισμένη ποσότητα του δείγματος προεπεξεργάζεται πριν την χώνευση με το διάλυμα του σαλικυλικού οξέος διαλυμένου στο πυκνό θειικό

οξύ. Οι νίτρο-ενώσεις που σχηματίζονται σε όξινο περιβάλλον στην αντίδραση του σαλικυλικού οξέος με νιτρικό άζωτο δείγματος, ανάγονται σε άμινο-ενώσεις υπό θέρμανση του δείγματος μεθειοθειικό νάτριο. Στην συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται κοντά στους 400°C και πραγματοποιείται χημική αποσύνθεση του δείγματος. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα διάλυμαθειϊκού αμμωνίου. Η γενική εξίσωση (1) για την χώνευση ενός οργανικού δείγματος φαίνεται παρακάτω:



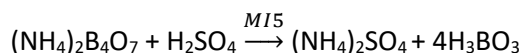
ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Μετά τον σχηματισμό τουθειϊκού αμμωνίου, η αμμωνία ελευθερώνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (2). Στην συνέχεια η αμμωνία αποστάζεται και δεσμεύεται σε διάλυμα βορικού οξέος (3), όπου και προσδιορίζεται εμμέσως.



ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ

Το ποσό παρούσας αμμωνίας (ως εκ τούτου το ποσό παρόντος αζώτου στο δείγμα) καθορίζεται με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμαθειϊκού οξέος (4) παρουσία καταλλήλου δείκτη.



ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Χρησιμοποιείται κανονικός εξοπλισμός εργαστηρίου και τα παρακάτω:

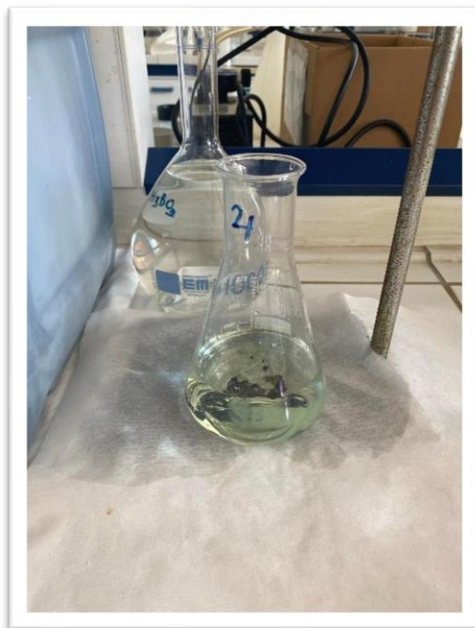
- 1) Συσκευή χώνευσης Gerhard Kjeldatherm KB / KBL
- 2) Συσκευή απόσταξης Gerhard Vapodest 30s
- 3) Ζυγός ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων οίκου KERN / ALS 120-4.
- 4) Ζυγός ακρίβειας τριών δεκαδικών ψηφίων οίκου METTLER TOLEDO / PB303-5.
- 5) Σωλήνες πέψης/χώνευσης όγκου 250 ml
- 6) Προχοΐδα (class A) βαθμονομημένη σε διαστήματα των 0.01 ml (Schott Duran)
- 7) Προχοΐδα (class A) βαθμονομημένη σε διαστήματα των 0.1 ml (Bomex)



Εικόνα 14: Χώνευση Gerhard Kjeldatherm KB / KBL



Εικόνα 15: Απόσταξη Gerhard Vapodest 30s



Εικόνα 16: Τιτλοδότηση (πριν και μετά την αλλαγή χρώματος)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΠΡΟΤΥΠΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναγνωρισμένης αναλυτικής καθαρότητας. Χρησιμοποιείται το απιονισμένο νερό (νερό βαθμού 2 σύμφωνα με το πρότυπο ISO 3696).

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- 1)** Το διάλυμα σαλικυλικού οξέος / πυκνού θειϊκού οξέος (Φύλαξη D4d).

Διαλύονται 25 g σαλικυλικού οξέος ($C_7H_6O_3$, Acros 147700010) σε 1 λίτρο πυκνού θειϊκού οξέος (98%, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$).

- 2)** Μίγμα καταλύτη: $K_2SO_4 - CuSO_4 \cdot 5H_2O - TiO_2$ (Φύλαξη D4d).

Αλέθονται και αναμειγνύονται 200 g θειϊκού καλίου (K_2SO_4 , Merck 1.05153.1000), 6 g πενταένυδρου θειϊκού χαλκού ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Merck 1.02787.1000) και 6 g διοξειδίου του τιτάνιου (TiO_2 , με την κρυσταλλική δομή του ανατάσιου, Merck 1.00808.1000).

- 3)** Πενταένυδρο θειοθειϊκό νάτριο ($Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, Merck 1.06516.1000, Φύλαξη D4d).

Αλέθονται οι κρύσταλλοι $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ για να σχηματίσουν την σκόνη που περνά από κόσκινο 0.25 mm.

- 4)** Υδροξείδιο του νατρίου $c(NaOH) = 10 \text{ mol / l}$ (Φύλαξη D4d).

Διαλύονται 400 g καυστικού νατρίου σε 1 λίτρο απιονισμένου νερού.

- 5)** Διάλυμα βορικού οξέος, $\rho(H_3BO_3) = 20 \text{ g / l}$ (Φύλαξη D4d).

Διαλύονται 20 g βορικού οξέος (Panreac 131015.1211) σε 1 λίτρο απιονισμένου νερού.

- 6)** Μικτός δείκτης - MI5 (Merck 1.06130.0250, Φύλαξη D4d)

- 7)** Θειϊκό οξύ $c(H^+) = 0,1 \text{ mol / l}$ (Φύλαξη D4d).

Αραιώνεται η αμπούλα σε 1 λίτρο απιονισμένου νερού ή χρησιμοποιείται το έτοιμο πρότυπο εμπορείου.

- 8)** Θειϊκό οξύ $c(H^+) = 0,01 \text{ mol / l}$ (Φύλαξη D4d).

Αραιώνονται τα 100 ml θειϊκού οξέως $c(H^+) = 0,1 \text{ mol / l}$ (6.7) σε 1 λίτρο απιονισμένου νερού.

ΠΡΟΤΥΠΑ ΥΛΙΚΑ

- 1)** Πρότυπο έλεγχου απόσταξης: $(NH_4)_2SO_4 > 99.5\%$ (Acros 205870010, Φύλαξη D4d).

- 2)** Πρότυπο έλεγχου χώνευσης (TN/TKN): Na_4EDTA (EDTA Tetrasodium Tetrahydrate Salt, Merck 34103, Φύλαξη E1).

Ξήρανση στους $80^\circ C$ για 2h και παραμονή σε ξηραντήρα

ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

- 1) Πιστοποιημένο υλικό αναφοράς: Aquacheck Round 423, Sludge, LGC
(Φύλαξη Ψυγείο Α)
- 2) Υλικό αναφοράς: RM Compost (Φύλαξη ξηραντήρας 1, Β6)

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Τα δείγματα προεπεξεργάζονται σύμφωνα με την ΟΕ-702Γ -0.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Οι απώλειες του αζώτου μπορεί να υπάρξουν στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνιακό και νιτρικό άζωτο. Επομένως η υπερβολική ξήρανση (105 °C) θα πρέπει να αποφεύγεται. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

1) Διαδικασία χώνευσης

Ανάλογα με τον τύπο του δείγματος (αποξηραμένου στον αέρα) ζυγίζεται διαφορετική ποσότητα στερεού

- Σε ειδικό σωλήνα καύσης μεταφέρεται ποσοτικά η ζυγισμένη ποσότητα στερεού δείγματος, και στη συνέχεια 20 ml του διαλύματος σαλικυλικού οξέος σε θειικό οξύ Ο σωλήνας ανακινείται μέχρις ότου το οξύ να αναμιχθεί καλά με το στερεό δείγμα. Το μίγμα αφήνεται για αρκετές ώρες (ή όλη τη νύχτα). Στην συνέχεια προσθέτονται 2.5 g θειοθειικού νατρίου μέσω στεγνού χωνιού στον πάτο του σωλήνα και το μίγμα θερμαίνεται στους 170 ± 10 °C στην ειδική συσκευή καύσης Gerhard Kjeldatherm KB / KBL (5.1) για 30 λεπτά (μέχρι ο αφρισμός να σταματήσει) – Πρόγραμμα 5. Ύστερα, ο σωλήνας ψύχεται και προσθέτονται 5.5 g μίγματος καταλύτη Ο σωλήνας ξανατοποθετείται στην συσκευή καύσης όπου θερμαίνεται ήπια έως σε συνθήκες έντονου βρασμού για 2 ώρες στους 400 ± 10 °C. Ο σωλήνας αφήνεται να ψυχθεί (10 min/ 300 ± 10 °C, 10 min/ 200 ± 10 °C) – Πρόγραμμα 6.
- Στο τέλος της χώνευσης ο σωλήνας αφήνεται να κρυώσει και μεταφέρεται στη συσκευή απόσταξης VaroDest (5.2).
- Επίσης, φτιάχνεται ταυτόχρονα και τουλάχιστον ένα τυφλό δείγμα (20 ml διαλύματος σαλικυλικού οξέος/ θειικού οξέος, 2.5 g θειοθειικού νατρίου και 5.5 g μείγματος καταλύτη) το οποίο ακολουθεί την ίδια διαδικασία χώνευσης, απόσταξης και τιτλοδότησης.

2) Διαδικασία απόσταξης

Ανοίγοντας την συσκευή απόσταξης αμέσως ανοίγεται και η βρύση με την οποία είναι συνδεδεμένο το όργανο, ώστε να υπάρχει ροή στο σύστημα και να ψύχει τους σχηματιζόμενους ατμούς. Κατά την έναρξη λειτουργίας της συσκευής απόσταξης χρειάζεται ένα τέταρτο μέχρι να προθερμανθεί. Υπάρχουν τέσσερα προγράμματα στην συσκευή.

3) Διαδικασία τιτλοδότησης

Συλλεγμένο απόσταγμα στην κωνική φιάλη ογκομετρείται με το θειϊκό οξύ (6.1.7 – 6.1.8) μέχρι τελικού σημείου με αλλαγή χρώματος από πράσινο σε βιολετί.

4) Υπολογισμός Ολικού Αζώτου (TN)

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο σε mg/g υπολογίζεται από παρακάτω τύπο:

$$TN = \frac{(V_{\Delta} - V_T) \cdot c(H^+) \cdot M_N}{m} \cdot \frac{100 + \% Y_{\Xi.B.}}{100}$$

όπου

V_{Δ}	=	ο όγκος, σε ml, του θειϊκού οξέος που χρησιμοποιούνται για την τιτλοδότηση του δείγματος
V_T	=	ο όγκος, σε ml, του θειϊκού οξέος που χρησιμοποιούνται για την τιτλοδότηση του τυφλού
$c(H^+)$	=	η συγκέντρωση των H^+ σε θειϊκό οξύ, σε mole/l
M_N	=	το μοριακό βάρος του αζώτου, σε g/mole (= 14.0067)
m	=	η μάζα, σε g, του ξηραμένου στερεού δείγματος
$\%Y_{\Xi.B.}$	=	η υγρασία δείγματος σε ξηρή βάση (%)

Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται με δύο σημαντικά ψηφία.

Τα αποτελέσματα του TN αναφέρονται ως μέσος όρος για τουλάχιστον δύο μετρήσεις παραμέτρου. Η διαφορά μεταξύ δύο διαφορετικών προσδιορισμών δεν πρέπει να υπερβαίνει το 15% της μετρούμενης περιεκτικότητας σε ολικό άζωτο (μέσο όρου δυο μετρήσεων), όταν η περιεκτικότητα είναι μικρότερη από 2 mg / g , και του 10%, όταν η περιεκτικότητα είναι μεγαλύτερη από 2 mg / g.

Εναλλακτικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο εκφράζεται σε %N με ακόλουθο τύπο:

$$\%TN = TN \text{ (mg/g)} / 10$$

6.2.11. ΑΝΑΛΥΣΗ XRD

ΣΚΟΠΟΣ

Μια άλλη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την υλοποίηση του πειράματος, είναι η XRD (X-ray Powder Diffraction). Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται συγκεκριμένα στα δείγματα που υπάρχουν μετά το BMP Test και ο σκοπός που χρησιμοποιείται η μέθοδος αυτή είναι για να ανιχνευτούν τα δείγματα στα οποία δημιουργήθηκε Vivianite.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η περίθλαση των ακτινών X σε σκόνη (XRD) είναι μια ταχεία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την **αναγνώριση φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού** και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις της μονάδας της κυψέλης. Το αναλυόμενο υλικό αλέθεται πολύ λεπτά, ομογενοποιείται και προσδιορίζεται κατά μέσο όρο η σύνθεση του.

Το Vivianite που δημιουργείται έχει κρυσταλλική μορφή, επομένως, μπορεί να αναγνωριστεί μέσω της ανάλυσης XRD.

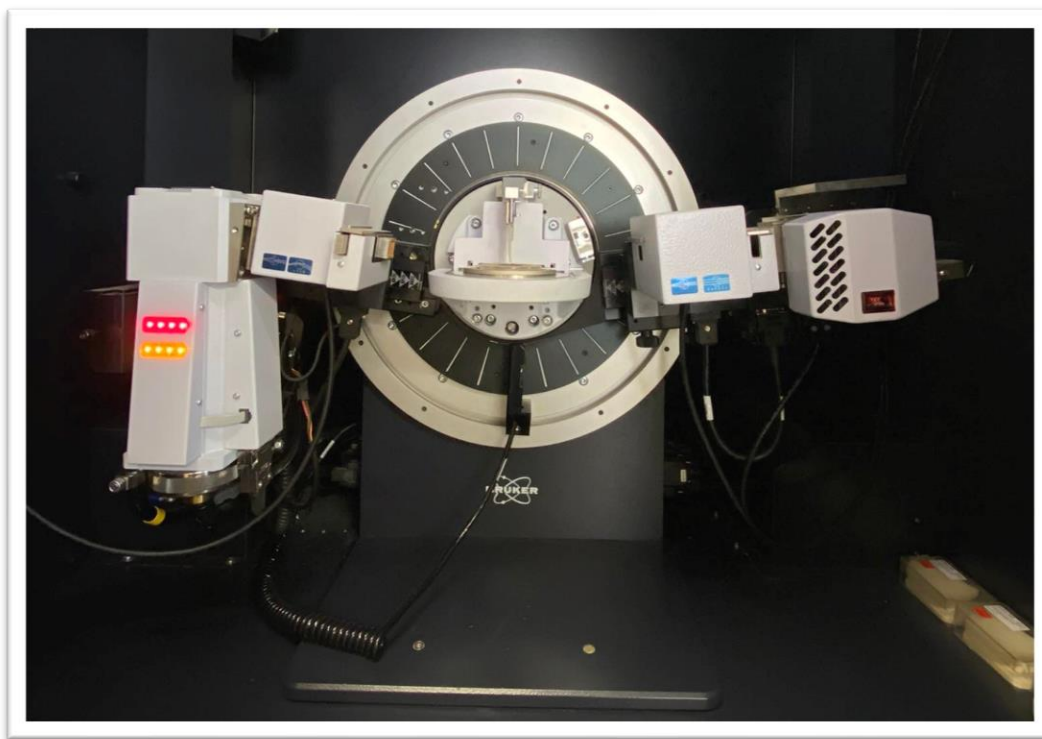


Εικόνα 17: Δείγμα σε μορφή σκόνης

ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΑΡΧΗ

Ο Max von Laue, το 1912, ανακάλυψε ότι οι κρυσταλλικές ουσίες δρουν ως τρισδιάστατα πλέγματα περίθλασης για μήκη κύματος ακτίνων X που είναι παρόμοια με την απόσταση των επιπέδων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Η περίθλαση των ακτίνων X αποτελεί μια κοινή τεχνική για την μελέτη των κρυσταλλικών δομών και της απόστασης των ατόμων. Η περίθλαση των ακτίνων X βασίζεται στην εποικοδομητική παρεμβολή μονοχρωματικών ακτίνων X και κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτές οι ακτίνες X παράγονται από έναν καθοδικό σωλήνα ακτίνων, φιλτράρονται για να παράγουν μονοχρωματική ακτινοβολία, ευθυγραμμίζονται για να συγκεντρωθούν και κατευθύνονται προς το δείγμα. Η αλληλεπίδραση των προσπίπτων ακτίνων με το δείγμα παράγει εποικοδομητική παρεμβολή (και μια περιθλασμένη ακτίνα) όταν οι συνθήκες ικανοποιούν τον νόμο του Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Ο νόμος αυτός συσχετίζεται με το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση του πλέγματος σε ένα κρυσταλλικό δείγμα. Αυτές οι περιθλασμένες ακτίνες X στη συνέχεια ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και μετρώνται. Με τη σάρωση του δείγματος σε ένα εύρος 2θ γωνιών, θα πρέπει να επιτευχθούν όλες οι πιθανές κατευθύνσεις περίθλασης του πλέγματος λόγω του τυχαίου προσανατολισμού του κονιοποιημένου υλικού. Η μετατροπή των κορυφών περίθλασης σε d-spacings επιτρέπει την αναγνώριση του ορυκτού επειδή κάθε ορυκτό έχει ένα σύνολο μοναδικών διαστημάτων d. Συνήθως, αυτό επιτυγχάνεται με σύγκριση των διαστημάτων d με τυπικά πρότυπα αναφοράς.

Επομένως, συλλέγονται οι κορυφές στις οποίες φαίνεται ο σχηματισμός του κρυσταλλικού Vivianite.



Εικόνα 18: Το περιθλασίμετρο X-ray diffraction XRD D8 Advance της Bruker

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ (1^ο ΚΥΚΛΟΣ)

Στο πρώτο στάδιο του πειράματος πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός της αναερόβιας σταθεροποιημένης ύλης (INOCULUM), από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων που αποτέλεσε την μικροβιακή καλλιέργεια που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές δοκιμές και της λάσπης που λειτουργεί ως πρώτη ύλη προς αναερόβια χώνευση. Σε δεύτερο στάδιο ακολουθούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή του [BMP TEST](#).

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΙΛΥΣ (INOCULUM)	SAMPLE
pH	7,41	7,01
ORP (mV)	-25,3	16,7

Πίνακας 4: Μέτρηση pH και οξειδοαναγωγικής πιθανότητας (ORP)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΙΛΥΣ	SAMPLE	M.M.
ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ			
<i>Ολικά Στερεά, TS</i>	29,8	9,6	<i>g/l</i>
<i>Πτητικά Στερεά, VS</i>	19,5	5,9	<i>g/l</i>
<i>Ολικά Αιωρούμενα Στερεά, TSS</i>	31,9	7,8	<i>g/l</i>
<i>Πτητικά και Σταθερά Αιωρούμενα Στερεά, VSS</i>	22,2	6,3	<i>g/l</i>
<i>Ολικά Διαλυμένα Στερεά, TDS</i>	-	1,7	<i>g/l</i>
<i>Total Fe</i>	0,16	0,08	<i>g/l</i>
<i>Fe (II)</i>	0,07	0,01	<i>g/l</i>
<i>Fe (III)</i>	0,09	0,07	<i>g/l</i>
<i>Total P</i>	0,36	0,24	<i>g/l</i>
<i>Dissolved P</i>	0,12	0,13	<i>g/l</i>
<i>Dissolved Sulfate, SO₄</i>	0,72	1,30	<i>g/l</i>
<i>Dissolved TOC</i>	0,19	0,08	<i>g/l</i>
<i>Dissolved TN</i>	0,93	0,01	<i>g/l</i>
<i>Ολικό COD</i>	15,4	13,7	<i>g/l</i>
ΜΕΤΡΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΞΥΡΗ ΒΑΣΗ			
<i>Cr</i>	0,39	0,03	<i>g/kg</i>
<i>Cu</i>	0,35	0,17	<i>g/kg</i>
<i>Mn</i>	0,13	0,13	<i>g/kg</i>
<i>Ni</i>	0,05	0,02	<i>g/kg</i>
<i>Cd</i>	0,00	-	<i>g/kg</i>
<i>Pb</i>	0,10	0,00	<i>g/kg</i>
<i>Zn</i>	1,15	0,92	<i>g/kg</i>
ΜΕΤΡΗΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΞΥΡΗ ΒΑΣΗ			
<i>K</i>	8,80	9,90	<i>g/kg</i>
<i>Na</i>	5,73	33,0	<i>g/kg</i>
<i>Ca</i>	74,7	53,9	<i>g/kg</i>
<i>Mg</i>	7,72	10,5	<i>g/kg</i>

<i>Fe</i>	10,4	13,5	<i>g/kg</i>
ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟC, ΤΝ ΣΕ ΞΥΡΗ ΒΑΣΗ			
Ολικός Οργανικός Άνθρακας (ΤΟC)	44,5	39,3	%
Ολικό Άζωτο (ΤΝ)	50,5	43,1	<i>g/kg</i>

Πίνακας 5: Σύσταση δειγμάτων 1^{ου} κύκλου

7.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (BMP TEST)

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 37 °C, σε υδατόλουτρο (Εικόνα 19) με ταυτόχρονη ανάδευση στα 40 rpm. Χρησιμοποιήθηκαν 14 φιάλες ορού των 500 ml. Στον **Πίνακας 6** παρουσιάζεται το περιεχόμενο τους, καθώς επίσης και τα pH, ORP. Η κάθε φιάλη εμβολιάστηκε με αναερόβια σταθεροποιημένη ιλύς (INOCULUM), κατάλληλη ποσότητα δείγματος Λάσπης από την Λάρνακα (SAMPLE) και 50 ml από ένα διάλυμα θρεπτικών συστατικών, έτσι ώστε το μίγμα να αποκτήσει την επιθυμητή περιεκτικότητα σε ολικά πτητικά στερεά. Επίσης, γίνεται προσθήκη μάζας σιδήρου με τις εξής μορφές: Fe(II), Fe(III), Fe(0). [43]

ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΙΑΛΗΣ		pH	ORP (mV)	INOCULUM (ml)	SAMPLE (ml)	ΘΡΕΠΤΙΚΑ (ml)	ΜΑΖΑ Fe (gr)
1		6,81	29,00				0,7470 FeCl ₂ · 4H ₂ O
2	Fe(II) addition	6,68	34,20	50	150	50	0,7484 FeCl ₂ · 4H ₂ O
3		6,77	30,80				0,7338 FeCl ₃ · 4H ₂ O
4		4,56	153,8				1,0196 FeCl ₃ · 6H ₂ O
5	Fe(III) addition	4,22	183,9	50	150	50	1,0417 FeCl ₃ · 6H ₂ O
6		4,54	164,5				1,0511 FeCl ₃ · 6H ₂ O
7		7,61	-18,60				0,2112 Fe(0)
8	Fe(0) addition	7,63	-20,70	50	150	50	0,2201 Fe(0)
9		7,64	-19,80				0,2264 Fe(0)
10		7,62	-18,90				-
11	without Fe addition	7,59	-17,70	50	150	50	-
12		7,62	-19,80				-
13*	Blank	8,11	-49,00	50	-	50	-
14*	Positive	6,32	57,80	50	-	50	-

Πίνακας 6: Περιεχόμενο φιαλών πειράματος του BPM TEST

* Στη φιάλη 13 προστίθενται 150 ml απιονισμένο νερο

* Στη φιάλη 14 προστίθενται 0,2 ml Ac. Acid

Για την παρασκευή του διαλύματος των θρεπτικών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αποθεματικά διαλύματα (για τις παρακάτω χημικές ουσίες οι συγκεντρώσεις είναι σε g/L σε απεσταγμένο νερό).

- $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (A)
- Διάλυμα ιχνοστοιχείων και σεληνίτη: $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 2; H_3BO_3 , 0.05; $ZnCl_2$, 0.05; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.038; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 0.05; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 0.05; $AlCl_3$, 0.05; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.05; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.092; ethylenediaminetetraacetate, 0.5; πυκνό HCl, 1mL; $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$, 0.1 (B)

Σε 975 mL απεσταγμένου νερού, πρέπει να προστεθούν τα αποθεματικά διαλύματα (A), 2 ml (B), 1 ml. Στο διάλυμα προστίθεται 0,5 g και $NaHCO_3$, 2.6 g διαλύονται σε 10 ml απεσταγμένου νερού και το διάλυμα οδηγείται προς χρήση και αποθήκευση.

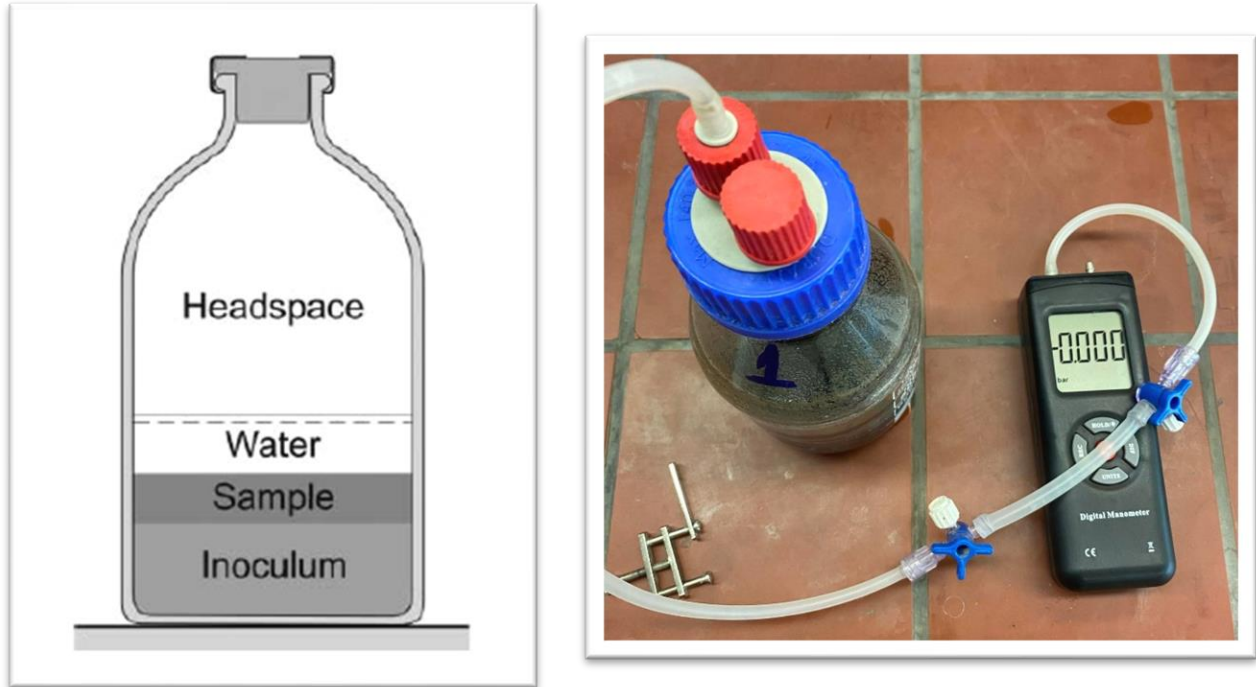
[43]



Εικόνα 19: Υδατόλουτρο

Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκαν τυφλά πειράματα, όπου περιείχαν μόνο αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια, ως μέτρο σύγκρισης για την παραγωγή βιοαερίου. Ακόμα στον κάθε κύκλο πειραμάτων εξεταζόταν και μία θετική δοκιμή, δηλαδή στο δοχείο προσθέτονταν μόνο αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια και οξικό οξύ το οποίο είναι ένα υπόστρωμα που καταναλώνεται πολύ εύκολα από τους μικροοργανισμούς. Οι φιάλες ήταν σφραγισμένες με πώμα με λαστιχένιο διάφραγμα και ειδικά διαμορφωμένα καπάκια GL 45, έτσι ώστε να

επιτευχθεί κατάλληλη μόνωση και αποτροπή διαφυγής του βιοαερίου. Η παραγωγή του βιοαερίου μετριόταν σε σχέση με το χρόνο. [43]



Εικόνα 20: Φιάλη ορού μέτρησης BMP μαζί με το μανόμετρο

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε διήρκησε 18 ημέρες. Κατά την διάρκεια των ημερών αυτών μετρούνταν καθημερινά περίπου την ίδια ώρα η πίεση σε κάθε φιάλη και καταγράφονταν σε bar. Στην πορεία τα αποτελέσματα αυτά μεταφράστηκαν σε ποσοότητες ml παραγωγής του βιοαερίου μέχρι και την μέρα στην οποία παρατηρήθηκε το τέλος της παραγωγής του. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στα αρχεία excel που ακολουθούν και στις γραφικές παραστάσεις.

Μετάπειτα, και όταν διακόπηκε το πείραμα, έγινε και ο χαρακτηρισμός του περιεχομένου σε κάθε φιάλη όπως έγινε και παραπάνω με την κάθε λάσπη ξεχωριστά.

Στους παρακάτω Πίνακες (*Error! Reference source not found.* Πίνακας 7: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου από τους μικροοργανισμούς (Σειρά Α)

), παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B), καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) που παρήγαγαν οι μικροοργανισμοί στο σύστημα μας.

ΗΜΕΡΑ	Η/ΝΙΑ	ΩΡΕΣ	ΜΕΡΕΣ	13 Blank		14 Positive		1		2		3	
				(ml)		(ml)		(ml)		(ml)		(ml)	
				B	ΣB	B	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB
1	1/7/21 12:30	0,00	0,00	0,00	0,00	9,82	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	54,21	54,21
2	2/7/21 12:17	23,78	0,99	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	29,07	83,27
3	5/7/21 12:12	0,51	1,01	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	5,11	88,38
4	6/7/21 12:28	24,27	2,02	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,38
5	7/7/21 12:42	24,23	3,03	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,38
6	8/7/21 13:10	24,47	4,05	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,38
7	9/7/21 13:02	23,87	5,05	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,38
8	12/7/21 11:38	70,60	7,99	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,38
9	13/7/21 12:38	25,00	9,03	0,00	0,00	0,00	9,82	9,03	9,03	0,00	0,00	0,00	88,38
10	14/7/21 13:25	24,78	10,06	0,00	0,00	0,00	9,82	9,43	18,46	0,00	0,00	0,00	88,38
11	15/7/21 12:27	23,03	11,02	0,00	0,00	0,00	9,82	5,50	23,96	3,93	3,93	3,93	92,31
12	16/7/21 14:25	25,97	12,10	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	23,96	15,32	19,25	15,32	107,63
13	19/7/21 13:30	71,08	15,07	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	29,07	0,00	19,25	0,00	107,63
14	20/7/21 12:33	23,05	16,03	0,00	0,00	0,00	9,82	5,11	29,07	2,75	22,00	2,75	110,38
15	21/7/21 13:20	24,78	17,06	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	29,07	0,00	22,00	3,93	114,30
16	22/7/21 9:20	20,00	17,89	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	29,07	0,00	22,00	0,00	114,30

17	23/7/21 13:45	28,42	19,08	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	29,07	0,00	22,00	0,00	114,30
18	24/7/21 11:03	21,30	19,96	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	29,07	0,00	22,00	0,00	114,30

Πίνακας 7: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου από τους μικροοργανισμούς (Σειρά Α)

4		5		6		7		8		9		10		11		12	
(ml)		(ml)		(ml)		(ml)		(ml)		(ml)		(ml)		(ml)		(ml)	
B	ΣB	B	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB	Σ	ΣB
52,64	52,64	0,00	0,00	3,54	3,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	31,42	31,42	31,03	31,03	30,25	30,25
50,67	103,31	0,00	0,00	10,61	14,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,64	62,06	27,50	58,53	23,96	54,21
45,96	149,26	0,00	0,00	1,18	15,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,35	86,42	23,57	82,10	11,39	65,60
28,67	177,94	0,00	0,00	0,00	15,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,57	109,98	0,00	82,10	0,00	65,60
23,57	201,51	0,00	0,00	0,00	15,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	109,98	0,00	82,10	10,61	76,20
10,61	212,11	0,00	0,00	0,00	15,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	31,42	141,41	0,00	82,10	0,00	76,20
8,25	220,36	0,00	0,00	0,00	15,32	0,39	0,39	3,93	3,93	0,00	0,00	37,71	179,12	0,39	82,49	0,00	76,20
5,89	226,25	0,00	0,00	0,00	15,32	0,00	0,39	0,00	3,93	0,00	0,00	42,03	221,15	0,39	82,88	0,00	76,20
0,00	226,25	0,00	0,00	0,00	15,32	7,46	7,86	0,00	3,93	0,00	0,00	6,71	247,86	0,39	83,27	1,96	78,17
0,00	226,25	0,00	0,00	0,00	15,32	5,50	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	3,14	251,00	0,00	83,27	2,75	80,92
6,28	232,54	0,00	0,00	0,00	15,32	0,00	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	7,46	258,46	5,89	89,17	11,00	91,92
1,96	234,50	0,00	0,00	0,00	15,32	0,00	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	11,39	269,85	9,03	98,20	3,14	95,06
20,43	254,93	0,39	0,39	0,39	15,32	0,39	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	6,28	276,14	4,32	102,52	0,79	95,84

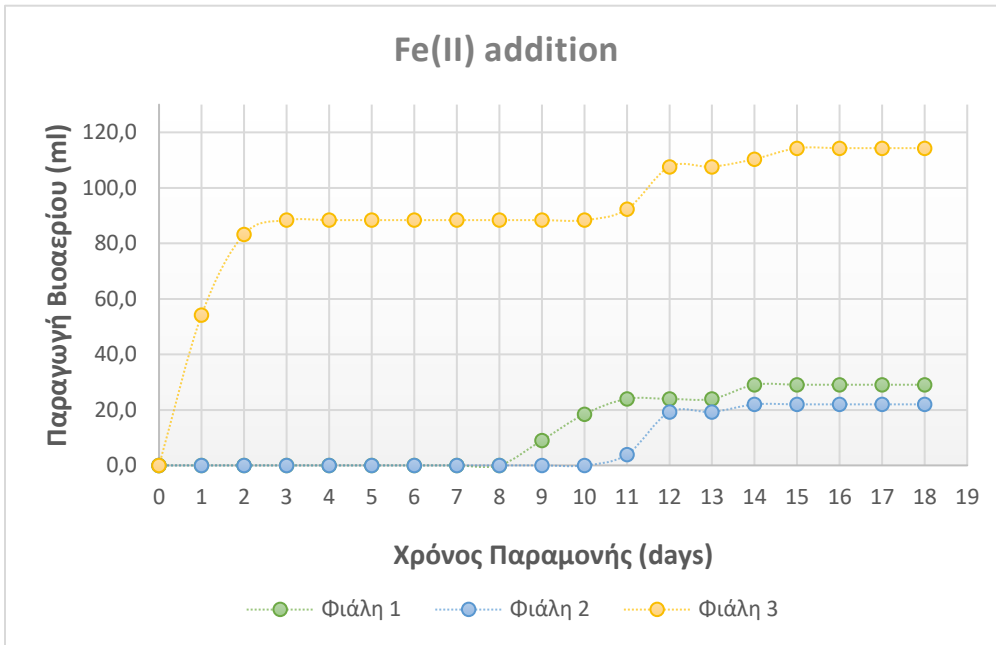
0,00	254,93	0,00	0,39	0,00	15,32	0,00	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	9,82	285,96	0,00	102,52	11,78	107,63
0,00	254,93	0,00	0,39	0,00	15,32	0,00	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	0,00	285,96	0,00	102,52	6,68	114,30
0,00	254,93	0,00	0,39	0,00	15,32	0,00	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	0,00	285,96	0,00	102,52	6,68	120,98
0,00	254,93	0,00	0,39	0,00	15,32	0,00	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	0,00	285,96	0,00	102,52	0,00	120,98
0,00	254,93	0,00	0,39	0,00	15,32	0,00	13,36	0,00	3,93	0,00	0,00	0,00	285,96	0,00	102,52	0,00	120,98

Πίνακας 8: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου από τους μικροοργανισμούς (Σειρά Α)

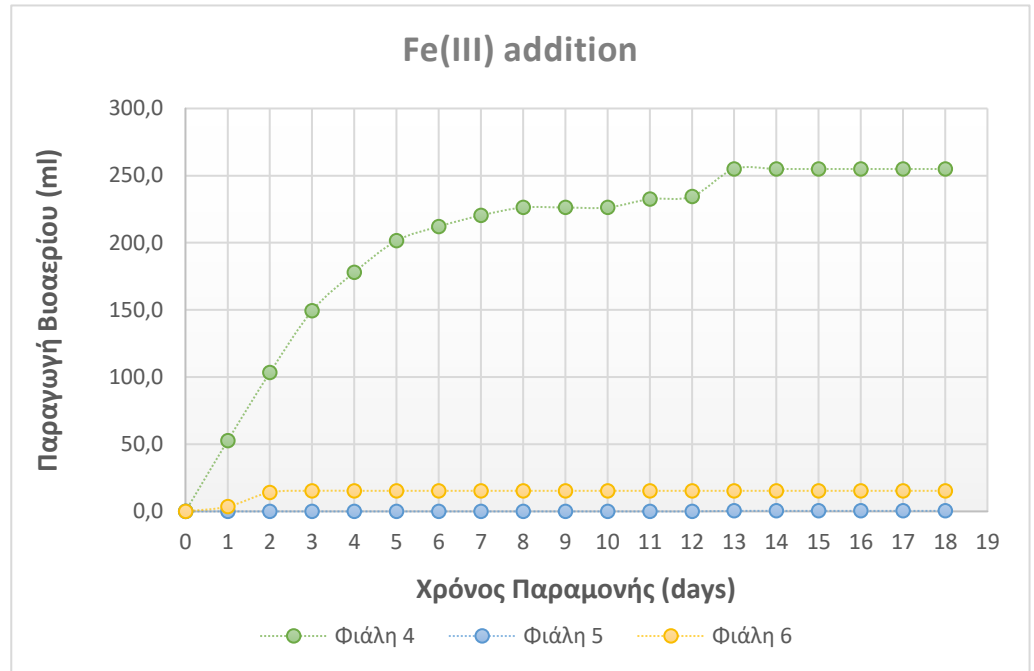
7.1.1. ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Με βάση τα πρωτογενή δεδομένα των παραπάνω Πινάκων (Error! Reference source not found. Πίνακας 7: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου από τους μικροοργανισμούς (Σειρά Α)

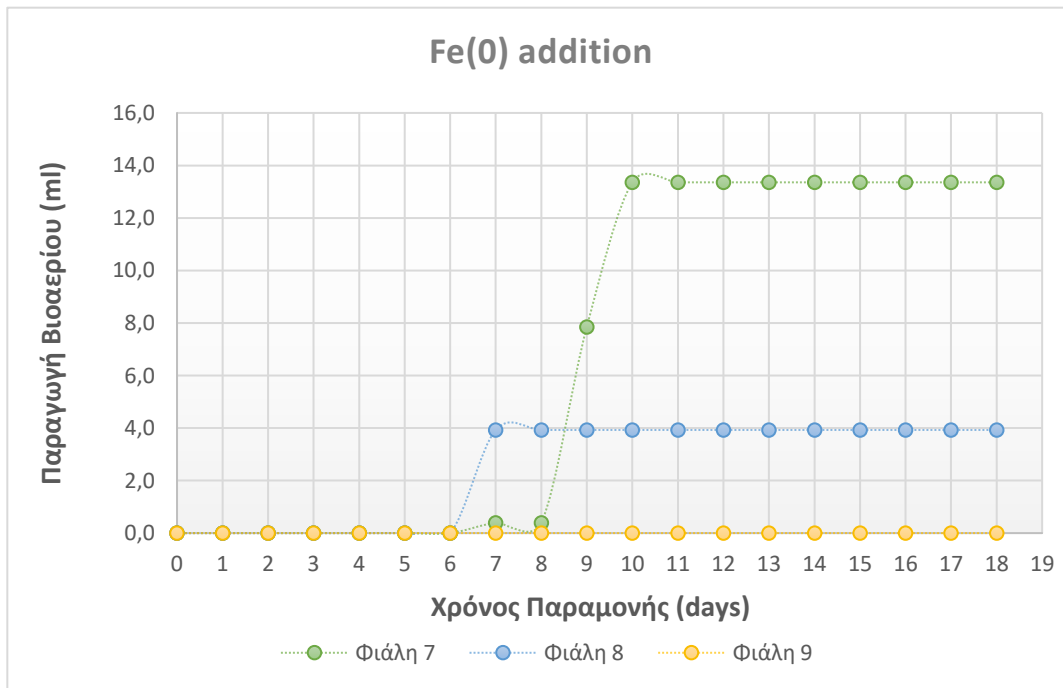
κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα, στα οποία παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου παραμονής ανάλογα με τις μορφές σιδήρου που έχει η κάθε φιάλη.



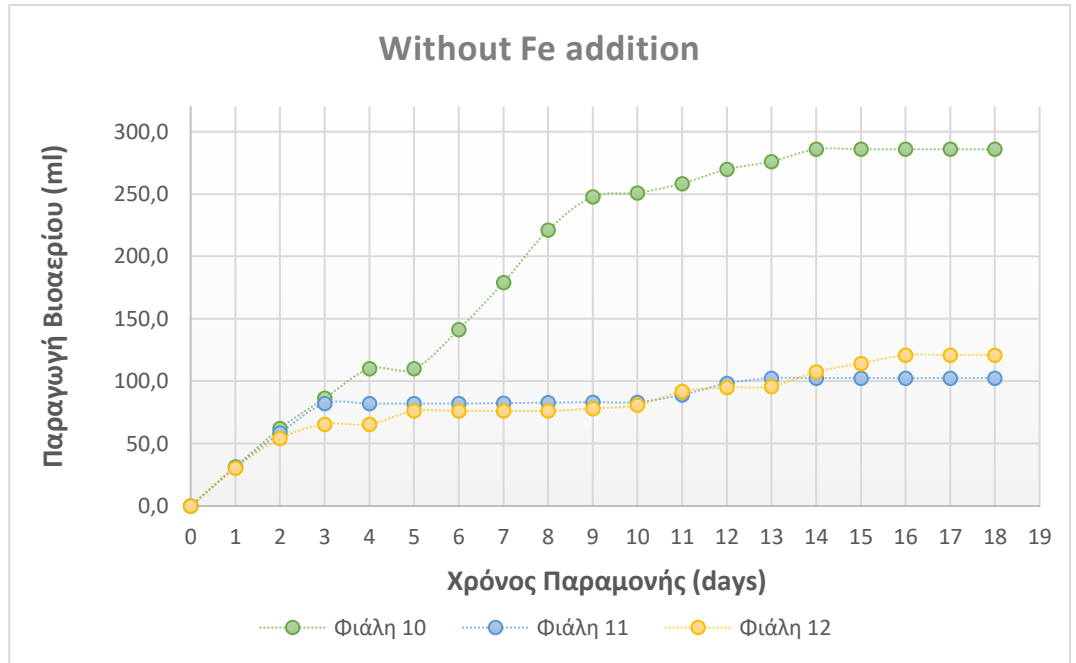
Διάγραμμα 1: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (II)



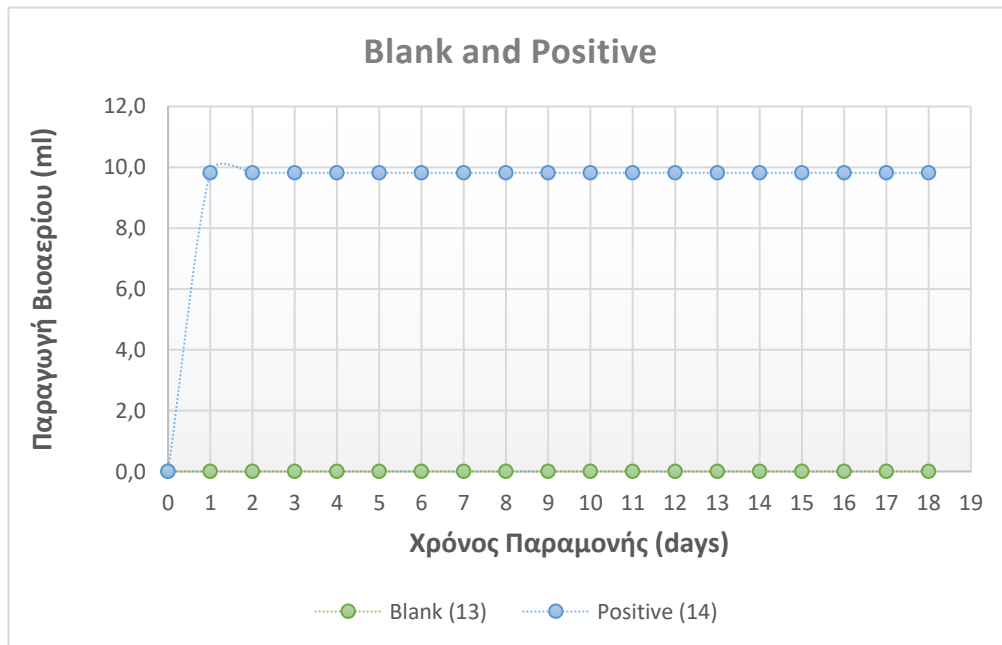
Διάγραμμα 2: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (III)



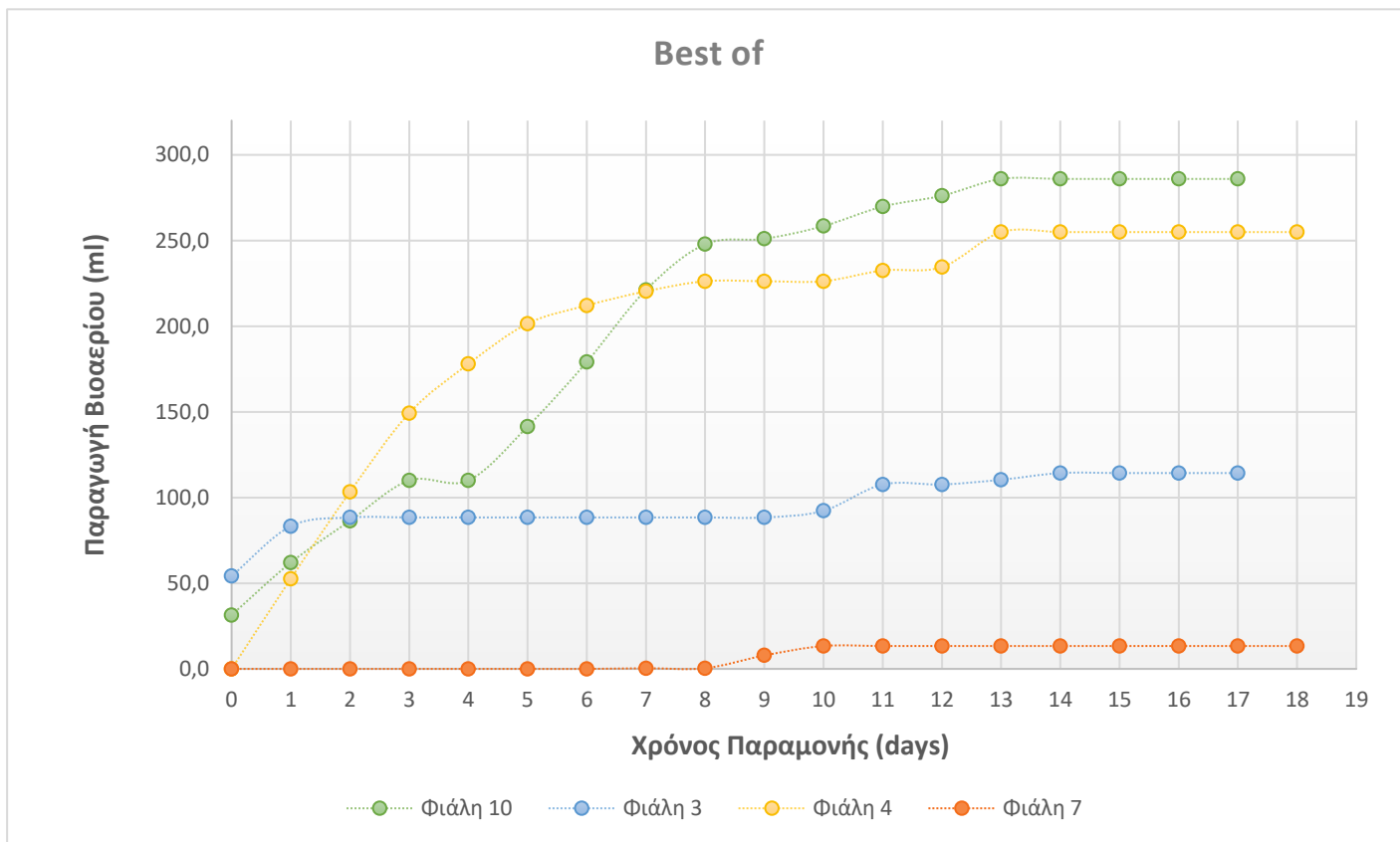
Διάγραμμα 3: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (0)



Διάγραμμα 4: Παραγωγή βιοαερίου χωρίς την επίδραση Fe



Διάγραμμα 5: Παραγωγή βιοαερίου στα Blank και Positive



Διάγραμμα 6: Οι καλύτερες ποσότητες παραγωγής βιοαερίου

7.1.2. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 1: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (II)

- Παρατηρείται ότι οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί ξεκινούν με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου περίπου μετά την 2η ημέρα (φιάλη 3) και την 9η ημέρα (φιάλες 1 και 2). Παρατηρείται η σταθεροποίηση της παραγωγής γύρω στα 90ml για 9 ημέρες περίπου, ακολούθως αυξάνεται εως ότου να σταθεροποιηθεί στα 119 ml περίπου μέχρι το τέλος του πειράματος (φιάλη 3). Οι 2 άλλες φιάλες συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο περίπου, με μια διαφορά. Η παραγωγή βιοαερίου είναι περίπου 30 ml.
- Συγκριτικά ανάμεσα στις τρεις φιάλες η 1η φαίνεται να λειτουργεί καλύτερα.

Διάγραμμα 2: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (III)

- Εδώ απεικονίζεται η παραγωγή μεθανίου σε δείγμα λυματολάσπης όπου έχει προστεθεί τρισθενής σίδηρος. Οι τρεις φιάλες συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο.

➤ Στην φιάλη 5 δεν παράγεται καθόλου βιοαέριο και στη φιάλη 6, την 2η ημέρα ξεκινά η παραγωγή, η οποία όμως σταθεροποιείται στα 10 ml περίπου έως το τέλος. Αντίθετα, η φιάλη 4 συμπεριφέρεται πολύ διαφορετικά. Η παραγωγή βιοαερίου αρχίζει από την 1η κιόλας ημέρα, με ανοδική πορεία έως την 13η ημέρα, κατά την οποία παρατηρείται σταθεροποίηση της παραγωγής στα 251 ml περίπου.

Διάγραμμα 3: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (0)

- Για τον μονοσθενή σίδηρο τα πράγματα λειτουργούν ως εξής. Η καμπύλη 9 δεν παρουσιάζει καμιά παραγωγή βιοαερίου.
- Στην φιάλη 8 δεν παράγεται καθόλου βιοαέριο. Στην φιάλη 8 η παραγωγή αρχίζει την 7η ημέρα και είναι σταθερή στα 4ml. Στην φιάλη 7 η παραγωγή αρχίζει την 8η ημέρα, αυξάνεται γραμμικά και την 10η ημέρα έως και το τέλος του πειράματος, σταθεροποιείται στα 13,5 ml περίπου.

Διάγραμμα 4: Παραγωγή βιοαερίου χωρίς την επίδραση Fe (0)

- Εδώ απεικονίζεται η παραγωγή μεθανίου σε δείγματα, στα οποία δεν έχει προστεθεί κάποια μορφή σιδήρου.
- Σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται πως η παραγωγή μεθανίου αρχίζει από την ημέρα 0 και η αύξηση της παραγωγής μεθανίου γίνεται γραμμικά. Οι φιάλες 11 και 12 συμπεριφέρονται περίπου με τον ίδιο τρόπο. Αρχικά, παράγονται σχεδόν 90 ml βιοαερίου και στη συνέχεια υπάρχει μια αύξηση έως τα 130 ml. Στην φιάλη 10 η παραγωγή είναι περισσότερη, επομένως η μέγιστη ποσότητα βιοαερίου είναι περίπου ίση με 290 ml.

Διάγραμμα 5: Παραγωγή βιοαερίου στα Blank και Positive

- Όσον αφορά το θετικό και το blank τα πράγματα είναι σε μόνιμες καταστάσεις. Στο τυφλό δεν παρατηρείται καμιά παραγωγή βιοαερίου. Στο θετικό παρατηρείται την 1^η ημέρα παραγωγή 10 ml βιοαερίου σταθερά.

Διάγραμμα 6: Οι καλύτερες ποσότητες παραγωγής βιοαερίου

- Στο διάγραμμα αυτό γίνεται μία σύγκριση ανάμεσα στις διάφορες μορφές που παίρνει ο σίδηρος που έχει προστεθεί στην κάθε φιάλη ανάλογα με την παραγωγή της ποσότητας βιοαερίου. Η φιάλη η οποία συμπεριφέρεται με τον καλύτερο τρόπο και έχει τη μεγαλύτερη παραγωγή σε βιοαέριο είναι η φιάλη 10 στην οποία δεν προστίθεται καθόλου σίδηρος. Εξίσου καλά συμπεριφέρεται και η φιάλη 4, η οποία αφορά τον τρισθενή σίδηρο και παράγει 250 ml βιοαέριο. Η συμπεριφορά των φιαλών 3 και 7 δεν είναι τόσο καλή. Παρόλαυτα παρατηρείται και πάλι βιοαέριο απλώς σε μικρότερες ποσότητες. Επομένως, η μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου γίνεται με την προσθήκη τρισθενούς σιδήρου και χωρίς την προσθήκη σιδήρου, ακολουθεί ο δισθενής σίδηρος που έχει μία καλή επιρροή και τέλος ο μονοσθενής σίδηρος ο οποίος φαίνεται να μην βοηθάει πολύ στην παραγωγή βιοαερίου.

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 9, Πίνακας 10, Πίνακας 11) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 1^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου:

	SAMPLE	SOLID PHASE			
		TS g/kg	VS g/kg	TN g/kg	TOC g/kg
Fe (II)	1	15,07	8,74	40,50	32,57
	2	15,60	8,79	40,12	29,81
	3	15,44	8,79	41,31	30,37
Fe (III)	4	17,29	9,90	41,84	27,33
	5	15,56	9,14	41,62	28,23
	6	15,83	9,36	41,81	28,20
Fe (0)	7	14,92	8,03	40,69	34,29
	8	12,95	6,97	40,69	34,29
	9	15,15	7,98	36,47	31,71
Without Fe	10	11,46	6,82	43,22	37,56
	11	11,33	6,71	42,98	37,17
	12	12,92	7,73	40,74	37,51
Blank	13	7,67	4,71	42,02	39,06
Positive	14	8,08	5,05	-	39,78

Πίνακας 9: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Α)

	SAMPLE	SOLID PHASE						
		Cr g/kg	Cu g/kg	Mn g/kg	Ni g/kg	Cd g/kg	Pb g/kg	Zn g/kg
Fe (II)	1	0,16	0,20	0,32	0,03	0,00	0,04	0,61
	2	0,15	0,18	0,32	0,03	n.d.	0,05	0,56
	3	0,15	0,18	0,31	0,03	n.d.	0,04	0,58
Fe (III)	4	0,14	0,16	0,38	0,04	0,00	0,03	0,40
	5	0,15	0,18	0,34	0,04	n.d.	0,04	0,53
	6	0,16	0,24	0,38	0,05	n.d.	0,04	0,60
Fe (0)	7	0,16	0,16	0,85	0,06	n.d.	0,04	0,55
	8	0,16	0,16	0,85	0,06	n.d.	0,04	0,55
	9	0,21	0,21	1,24	0,07	n.d.	0,05	0,71
Without Fe	10	0,18	0,18	0,13	0,03	n.d.	0,05	0,68
	11	0,19	0,19	0,13	0,04	n.d.	0,06	0,66
	12	0,18	0,18	0,13	0,04	n.d.	0,05	0,69
Blank	13	0,38	0,38	0,13	0,05	n.d.	0,09	0,84
Positive	14	0,31	0,31	0,13	0,04	n.d.	0,09	1,02

Πίνακας 10: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόθιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Α)

	SAMPLE	SOLID PHASE				
		K g/kg	Na g/kg	Ca g/kg	Mg g/kg	Fe g/kg
Fe (II)	1	10,24	24,36	43,01	7,30	63,34
	2	11,07	26,99	41,95	7,72	60,77
	3	11,79	28,42	43,03	7,94	62,46
Fe (III)	4	9,39	26,28	39,19	7,33	65,12
	5	9,88	27,99	41,65	7,67	52,93
	6	8,43	23,93	38,76	7,05	45,31
Fe (0)	7	5,78	17,03	38,37	5,63	30,71
	8	5,78	17,03	38,37	5,63	30,71
	9	6,98	19,67	39,83	6,21	53,96
Without Fe	10	13,90	36,46	191,97	11,44	12,61
	11	12,68	34,24	65,94	11,24	11,91
	12	12,36	32,43	64,55	12,28	11,36
Blank	13	13,60	30,49	78,49	8,71	9,77
Positive	14	14,32	28,42	71,36	8,94	10,69

Πίνακας 11: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Α)

		LIQUID PHASE												
SAMPLE		pH	ORP mV	Total Fe mg/l	Fe (II) mg/l	Fe(III) mg/l	PO4 - P mg/l	TOC mg/l	TN mg/l	K mg/l	Na mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l
Fe (II)	1	7,18	1,90	1027,50	765,00	262,50	4,60	22,00	28,00	190,12	205,64	238,88	44,89	0,78
	2	7,19	0,90	1057,50	780,00	277,50	16,00	17,04	26,98	280,49	313,18	289,58	62,55	0,48
	3	7,25	-2,30	660,00	600,00	60,00	15,00	18,52	31,10	321,55	383,02	339,20	77,06	0,51
Fe (III)	4	6,99	12,50	592,50	450,00	142,50	15,00	17,57	30,20	313,70	336,96	467,55	76,67	0,18
	5	7,13	4,70	765,00	682,50	82,50	15,00	17,30	30,55	226,94	350,28	557,77	78,44	0,69
	6	7,01	11,00	245,00	40,00	205,00	16,00	17,96	31,83	148,84	365,26	652,07	93,82	1,08
Fe (0)	7	7,86	-40,80	255,00	165,00	90,00	35,00	19,53	25,72	202,71	341,99	355,48	54,27	1,47
	8	7,83	-36,70	487,50	32,50	455,00	31,00	18,46	22,28	153,45	266,48	140,70	29,70	0,48
	9	7,86	-36,70	547,50	420,00	127,50	45,00	13,56	21,76	171,11	403,76	131,07	36,59	0,93
Without Fe	10	8,29	-67,40	62,75	42,25	20,50	83,00	16,15	22,40	176,09	335,44	74,35	22,43	22,08
	11	7,41	-12,20	100,00	75,50	24,50	81,00	15,86	23,06	270,25	388,98	98,86	26,26	0,84
	12	7,51	-17,20	117,25	51,25	66,00	69,00	14,14	19,81	222,90	393,26	86,47	28,29	0,45
Blank	13	7,35	-7,90	59,25	37,00	22,25	120,00	18,03	10,30	119,96	248,42	47,40	18,16	0,87
Positive	14	8,02	-46,80	38,00	25,25	12,75	83,00	17,31	15,37	88,34	189,69	41,61	14,37	0,30

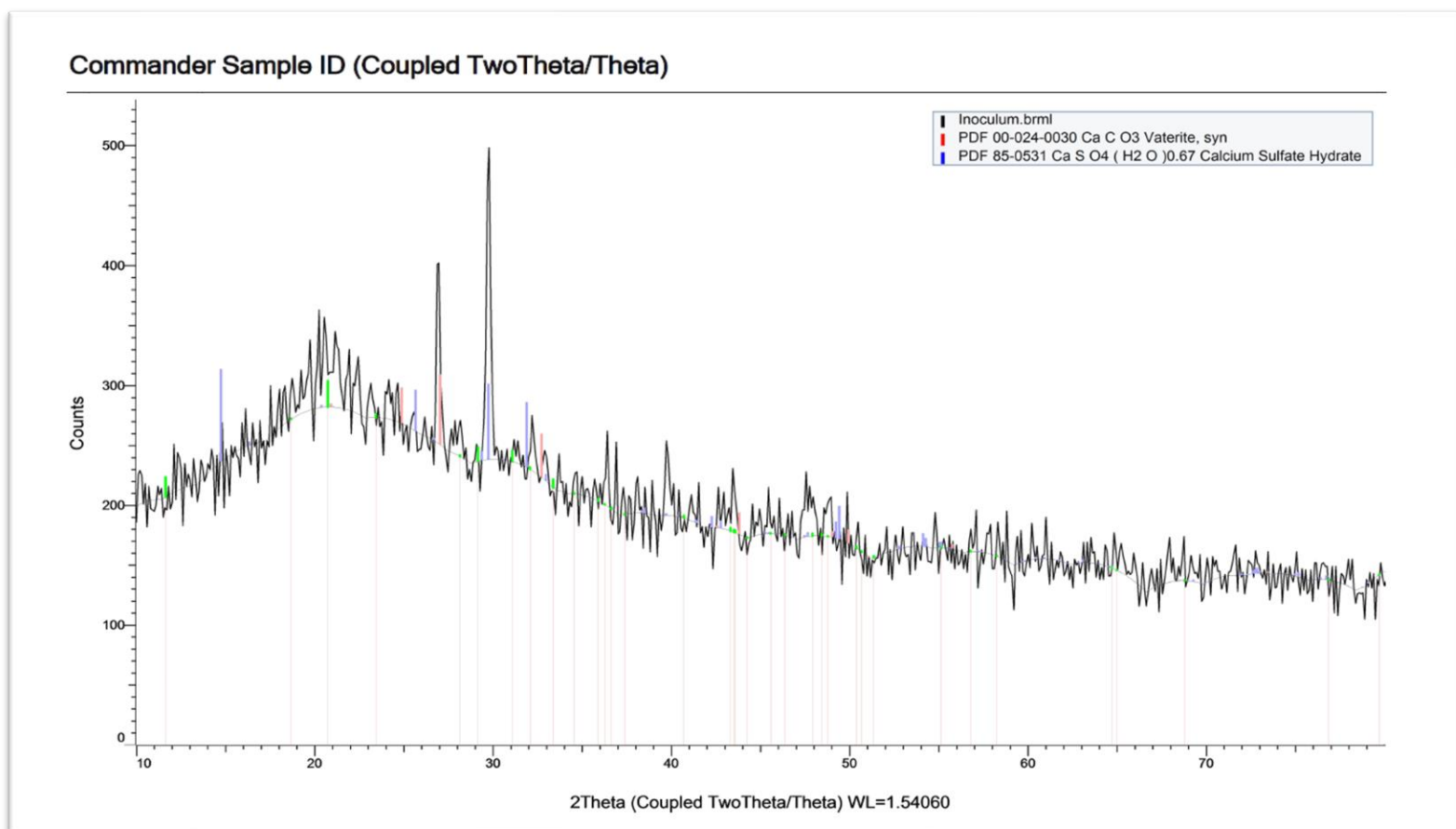
Πίνακας 12: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Α)

7.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD

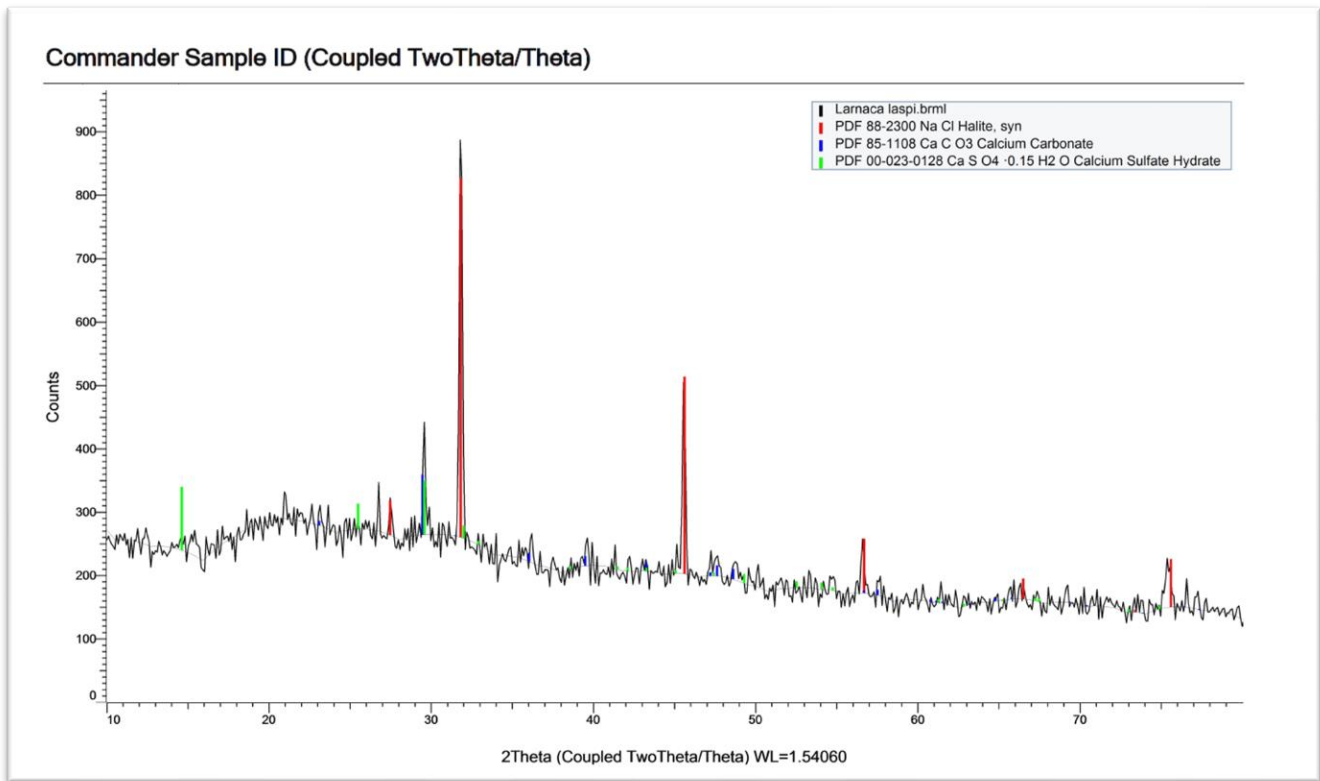
Η περίθλαση των ακτίνων Χ σε σκόνη (XRD) είναι μια ταχεία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την **αναγνώριση φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού** και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις της μονάδας της κυψέλης. Το αναλυόμενο υλικό αλέθεται πολύ λεπτά, ομογενοποιείται και προσδιορίζεται κατά μέσο όρο η σύνθεση του.

Το Vivianite που δημιουργείται έχει κρυσταλλική μορφή, επομένως, μπορεί να αναγνωριστεί μέσω της ανάλυσης XRD. Συλλέγονται οι κορυφές στις οποίες φαίνεται ο σχηματισμός του κρυσταλλικού Vivianite.

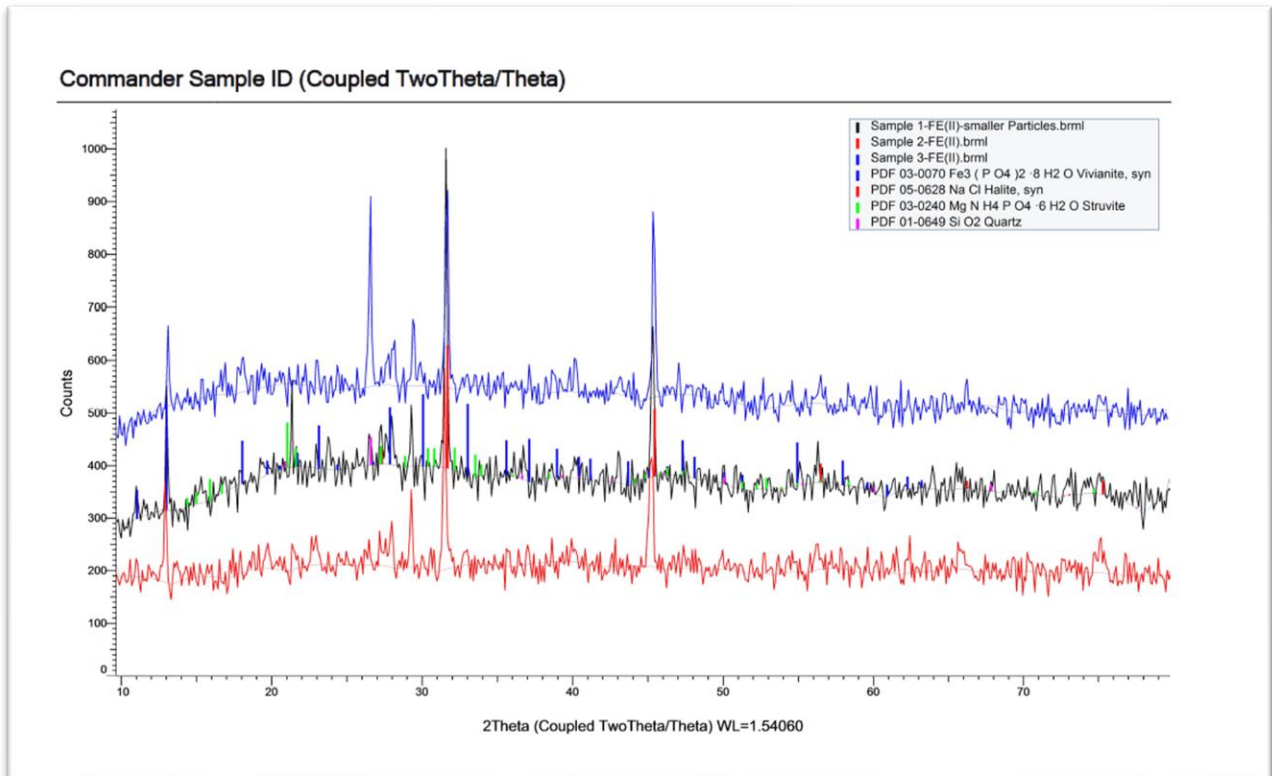
Όσον αφορά τις πρώτες ύλες, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ για την παρακολούθηση της δομικής τροποποίησης, που επέφερε κάθε στάδιο επεξεργασίας. Μετά την ανάλυση XRD προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα γωνίας σάρωσης συναρτήσει της έντασης. Αναλόγως των μοιρών που εμφανίζονται οι κορυφές υπολογίζεται σε πρώτη φάση ποιοτικά η κύρια μορφή κρυσταλλικότητας.



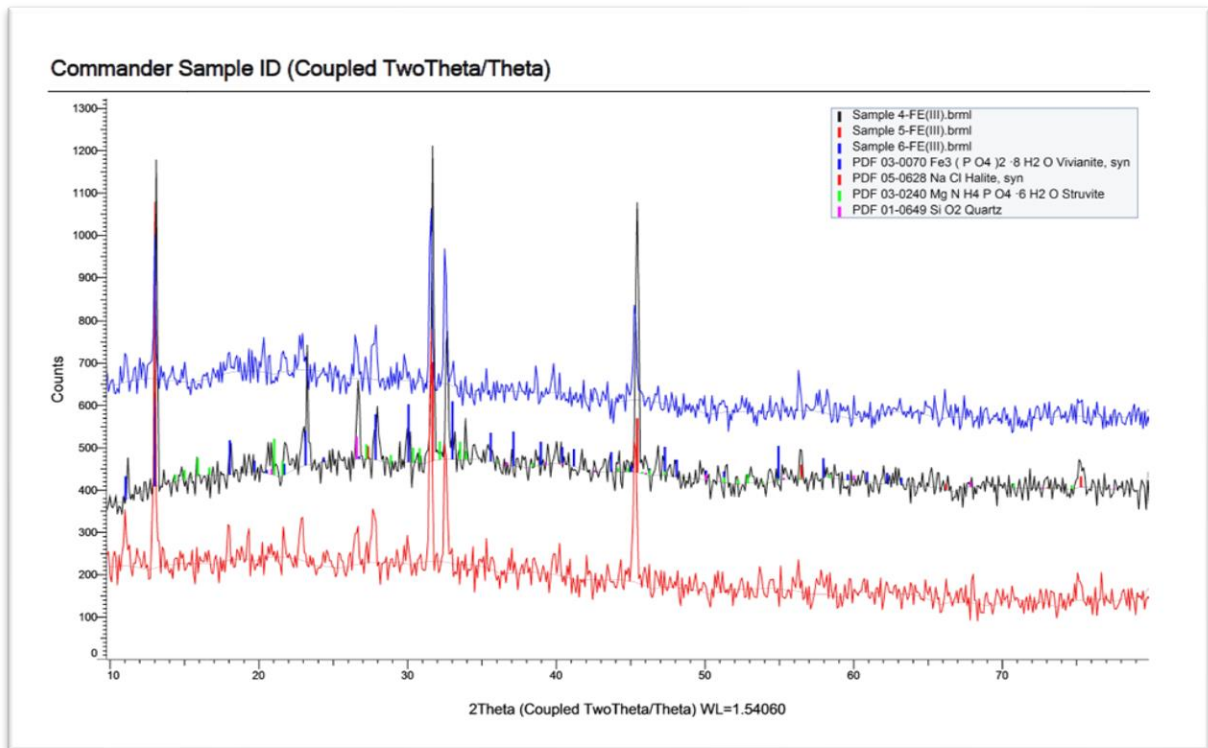
Διάγραμμα 7: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για την αναερόβια σταθεροποιημένη ιλύ (INOCULUM)



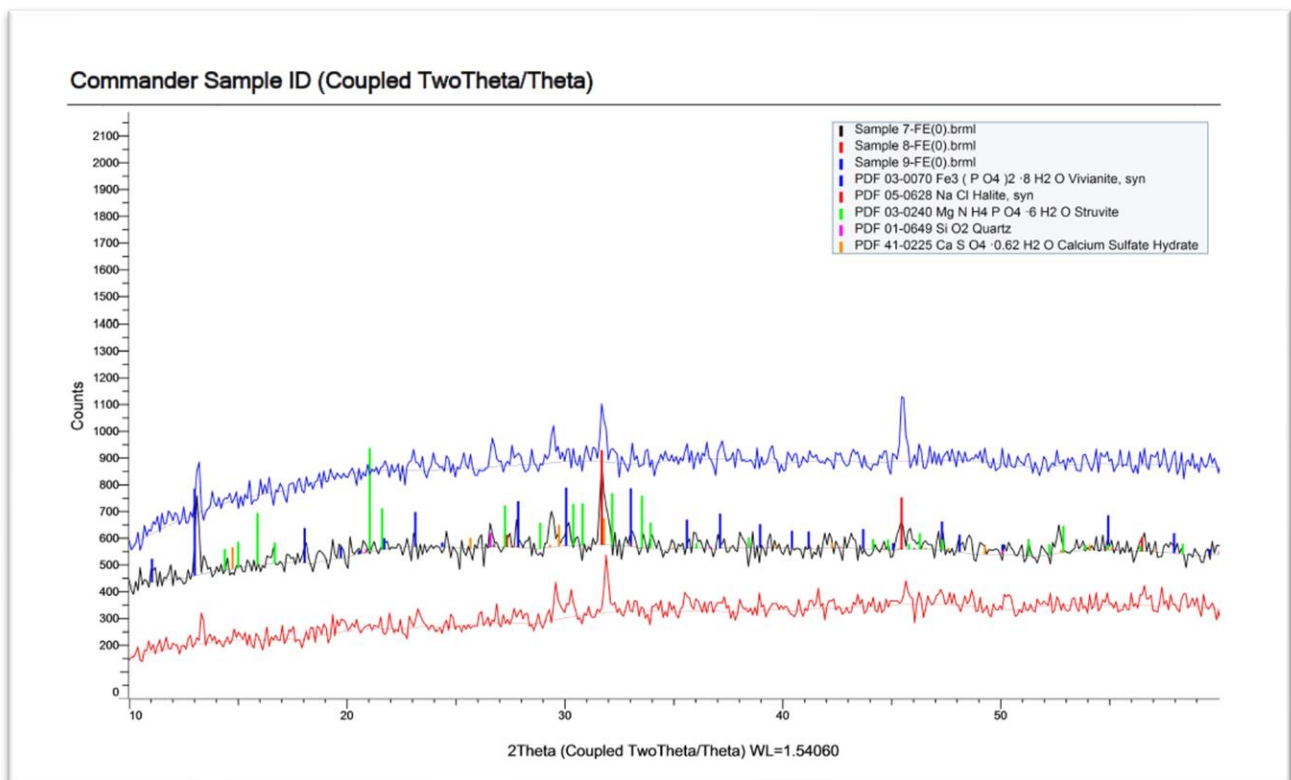
Διάγραμμα 9: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για την Λάσπη από την Λάρνακα (SAMPLE)



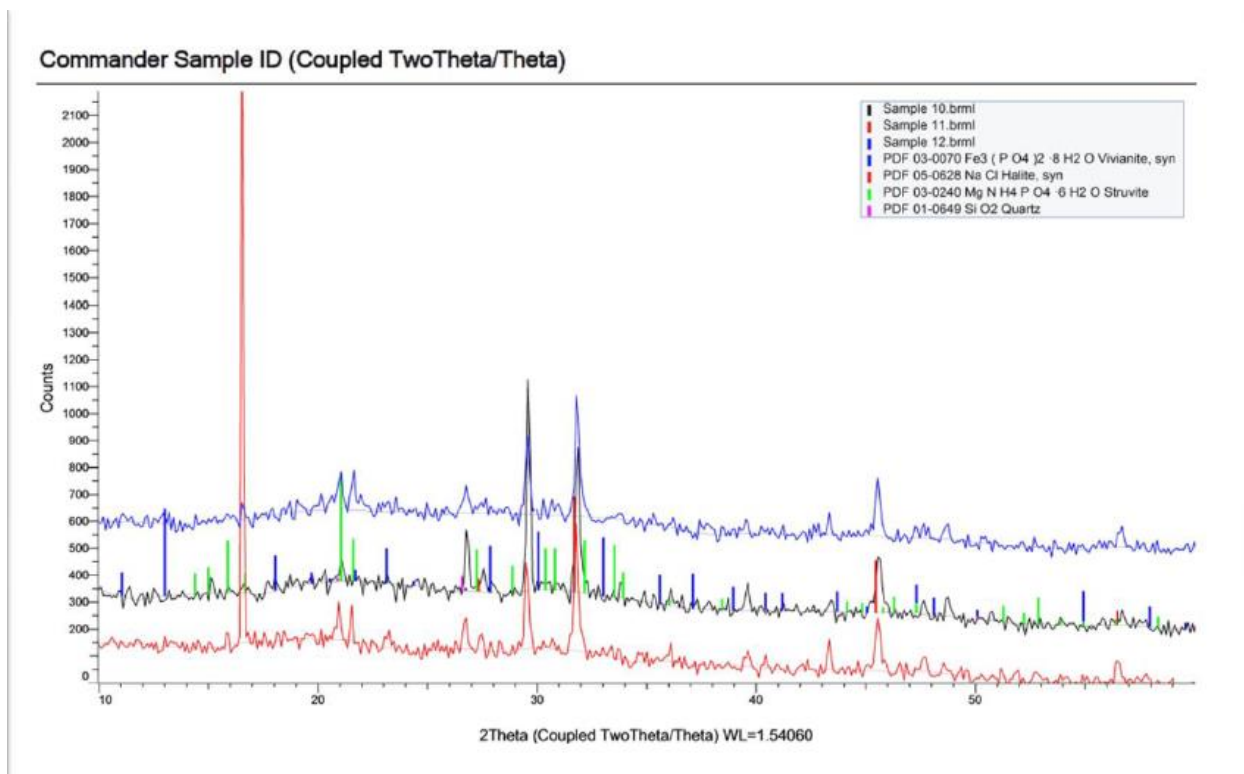
Διάγραμμα 8: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 1-2-3 που περιέχουν Fe (II) μετά το BMP TEST



Διάγραμμα 10: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 4-5-6 που περιέχουν Fe (III) μετά το BMP TEST



Διάγραμμα 11: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 7-8-9 που περιέχουν Fe (0) μετά το BMP TEST



Διάγραμμα 12: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 10-11-12 που δεν περιέχουν Fe μετά το BMP TEST

7.2.1. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD

Διάγραμμα 7: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για την αναερόβια σταθεροποιημένη ιλύ (INOCULUM)

- Δεν παρατηρείτε παρουσία βιβιανίτη στην αναερόβια σταθεροποιημένη ιλύ Inoculum. Εντοπίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο ένυδρο θειικό ασβέστιο (CaSO_4) και CaCO_3 .

Διάγραμμα 8: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 1-2-3 που περιέχουν Fe (III) μετά το BMP TEST

- Στο δείγμα - λάσπη από την Λάρνακα, επίσης δεν υπάρχει παρουσία βιβιανίτη ενώ παρατηρείτε σχηματισμός ένυδρου θειικό ασβέστιο (CaSO_4), χαλίτη (NaCl) και ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3).
- Τα άλατα παρουσιάζουν μεγάλη κρυσταλλικότητα (ιδιαίτερα τα άλατα νατρίου).

Διάγραμμα 9: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για την Λάσπη από την Λάρνακα (SAMPLE)

- Παρατηρείται ο σχηματισμός Βιβιανίτη με χρώμα μπλε σε αρκετές κορυφές και αυτό επιβεβαιώνει το σχηματισμό του. Επομένως, αποδεικνύεται πως ο Fe (II) μπορεί να βοηθήσει στο σχηματισμό του νινιανίτη.
- Σχηματίζεται χαλίτης (NaCl) σε μεγάλες ποσότητες, αφού παρατηρούνται και οι μεγαλύτερες κορυφές (κόκκινο χρώμα), καθώς και στρουβίτης
- Δημιουργείται επίσης και χαλαζίας (Quartz), που είναι ένα σκληρό, κρυσταλλικό ορυκτό που αποτελείται από πυρίτιο (διοξείδιο του πυριτίου).

Επομένως, αποδεικνύεται πως η προσθήκη Fe (II) οδηγεί στο σχηματισμό βιβιανίτη.

Διάγραμμα 10: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 4-5-6 που περιέχουν Fe (III) μετά το BMP TEST

- Ο χαλίτης (NaCl) παρατηρείται σε μεγάλες ποσότητες πάλι, αφού βρίσκεται και στις μεγαλύτερες κορυφές.
- Ο βιβιανίτης εμφανίζεται εξίσου σε αρκετές κορυφές, επομένως αποδεικνύεται η ύπαρξη του.
- Δημιουργείται επίσης και χαλαζίας (Quartz) και στρουβίτης.

Επομένως, αποδεικνύεται πως η προσθήκη Fe (III) οδηγεί στο σχηματισμό βιβιανίτη.

Διάγραμμα 11: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 7-8-9 που περιέχουν Fe (0) μετά το BMP TEST

- Ο χαλίτης (NaCl) παρατηρείται σε μεγάλες ποσότητες, αφού βρίσκεται και στις μεγαλύτερες κορυφές.
- Ο βιβιανίτης εμφανίζεται εξίσου σε αρκετές κορυφές, επομένως αποδεικνύεται η ύπαρξη του.
- Δημιουργείται επίσης και χαλαζίας (Quartz), ένυδρο θειικό ασβέστιο (CaSO₄) και στρουβίτης.

Επομένως, αποδεικνύεται πως η προσθήκη Fe (0) οδηγεί στο σχηματισμό βιβιανίτη.

Διάγραμμα 12: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τις φιάλες 10-11-12 που δεν περιέχουν Fe μετά το BMP TEST

- Ο χαλίτης (NaCl) παρατηρείται σε μεγάλες ποσότητες, αφού βρίσκεται και στις μεγαλύτερες κορυφές.
- Ο βιβιανίτης δεν εμφανίζεται σε κορυφές
- Δημιουργείται επίσης και χαλαζίας (Quartz) και στρουβίτης.

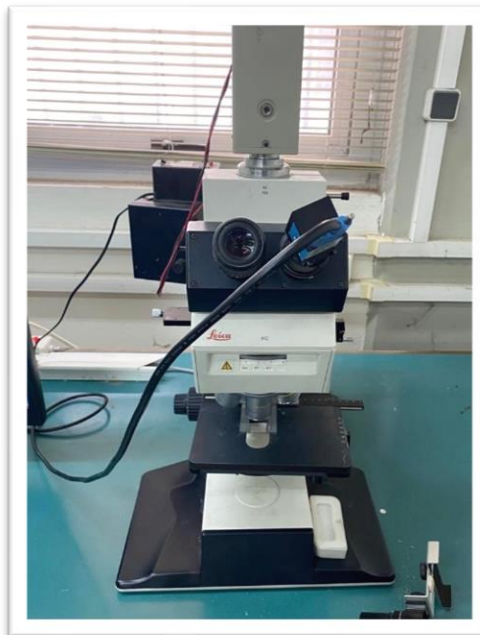
Επομένως, αποδεικνύεται πως όταν δεν υπάρχει προθήκη σιδήρου δεν μπορεί να επιτευχθεί σχηματισμός βιβιανίτη.

7.3. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ VIVIANITE ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΣΩ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ

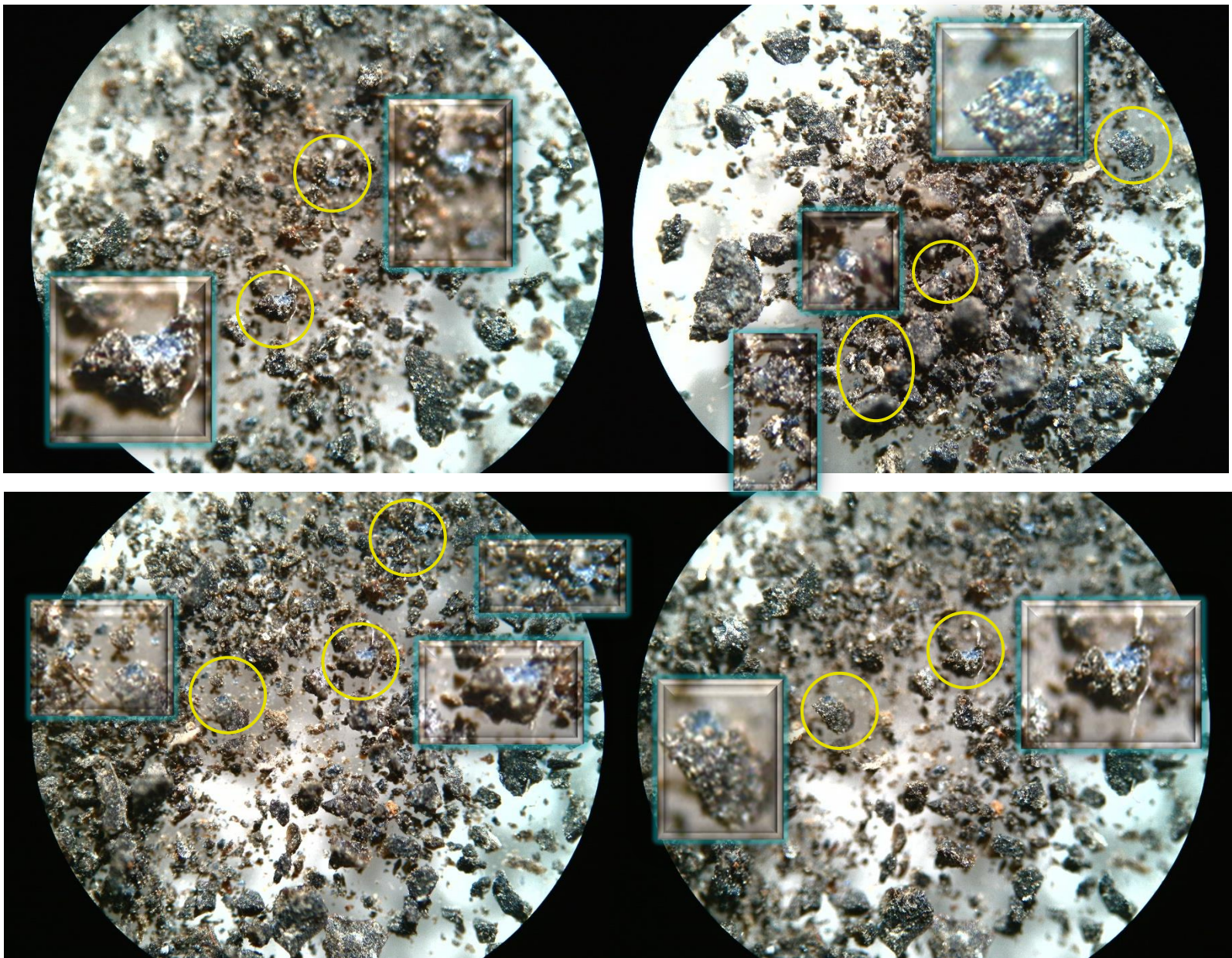
Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται το Vivianite που έχει σχηματιστεί σε όλες τις φιάλες στις οποίες γίνεται το BMP Test. Το Vivianite φαίνεται να εμφανίζεται με τη μορφή μπλε κρυστάλλων. Για να ετοιμαστεί το δείγμα πριν αναλυθεί στο μικροσκόπιο, γίνεται ξήρανση του σε φούρνο στους 105 °C και αφού γίνει σκόνη με τη χρήση γουδιού μπορεί τότε να μπει στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



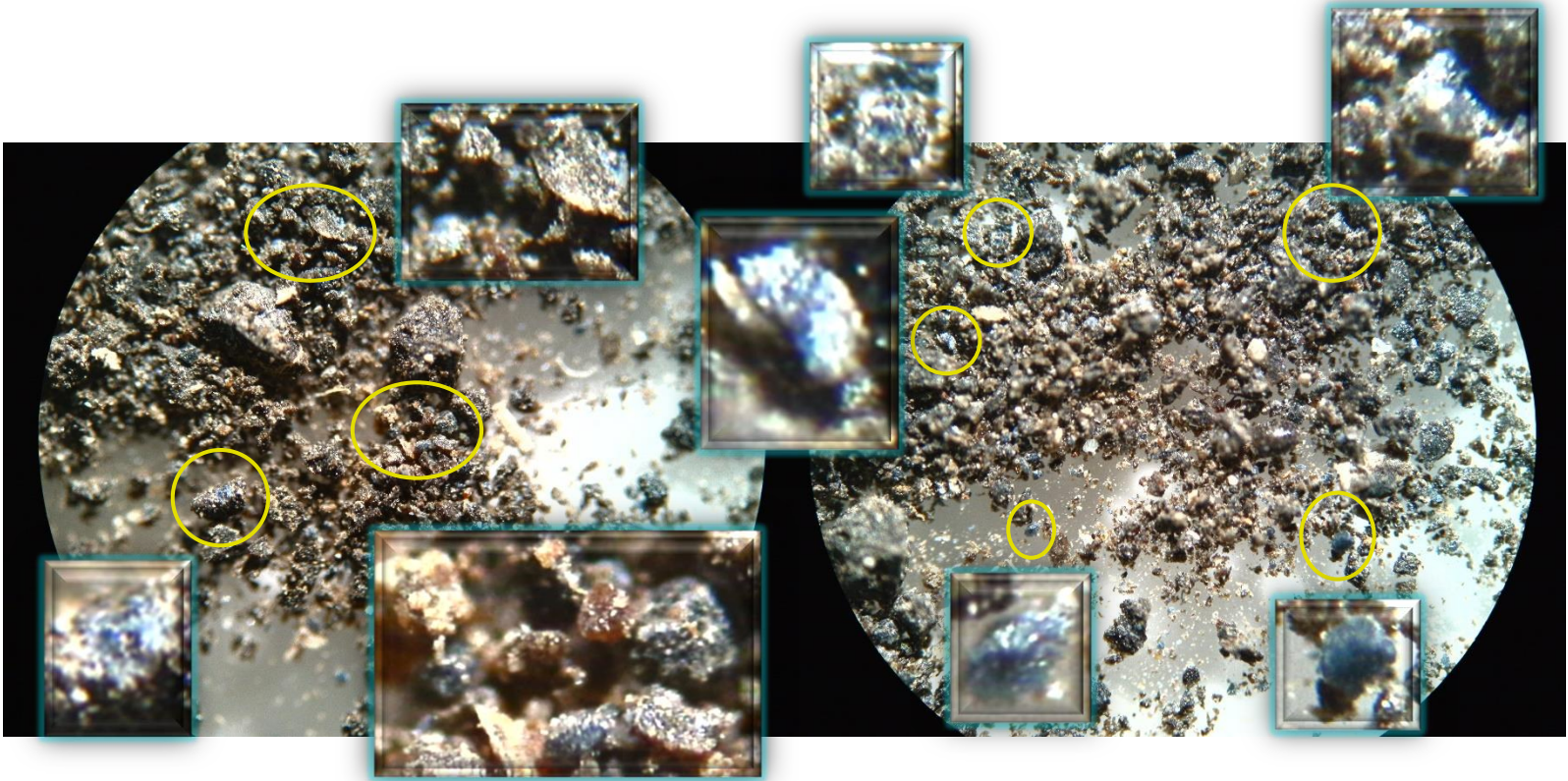
Εικόνα 22: Δείγματα που ξηράνθηκαν στους 105 °C



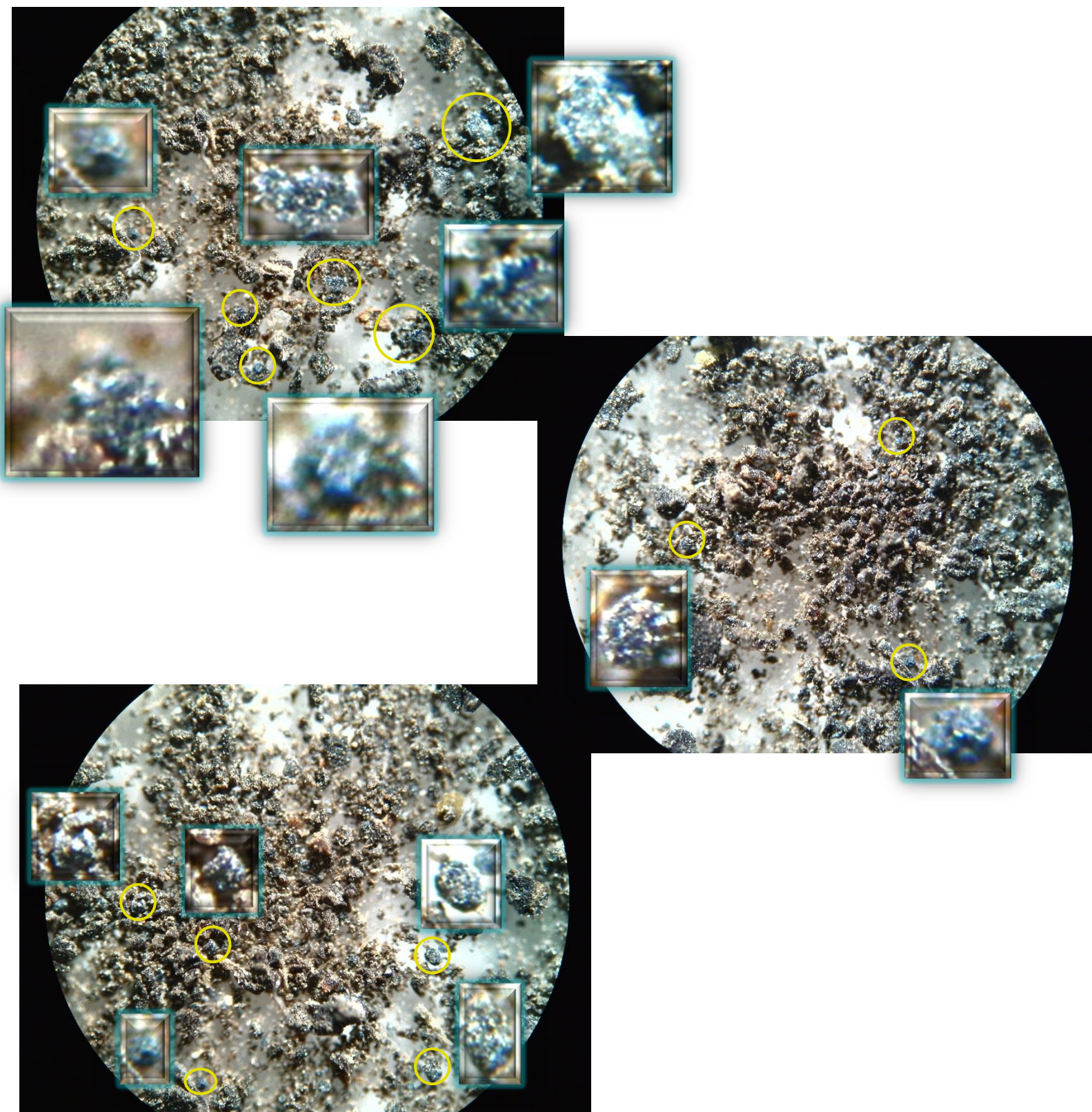
Εικόνα 21: Στερεοσκοπικό Μικροσκόπιο



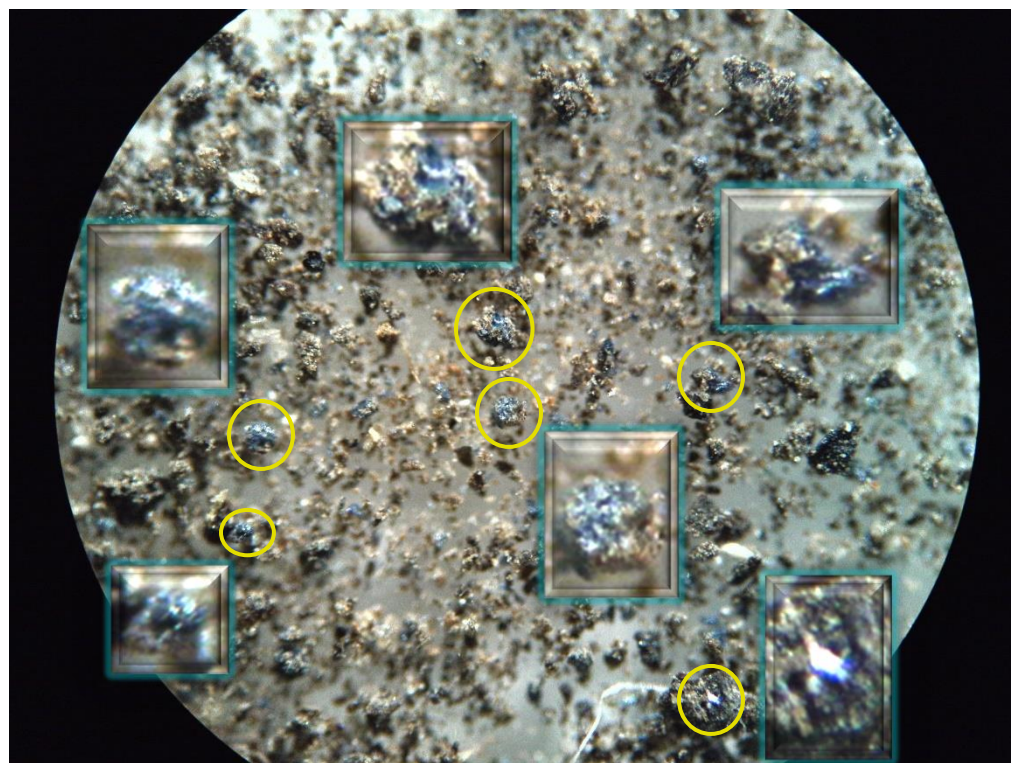
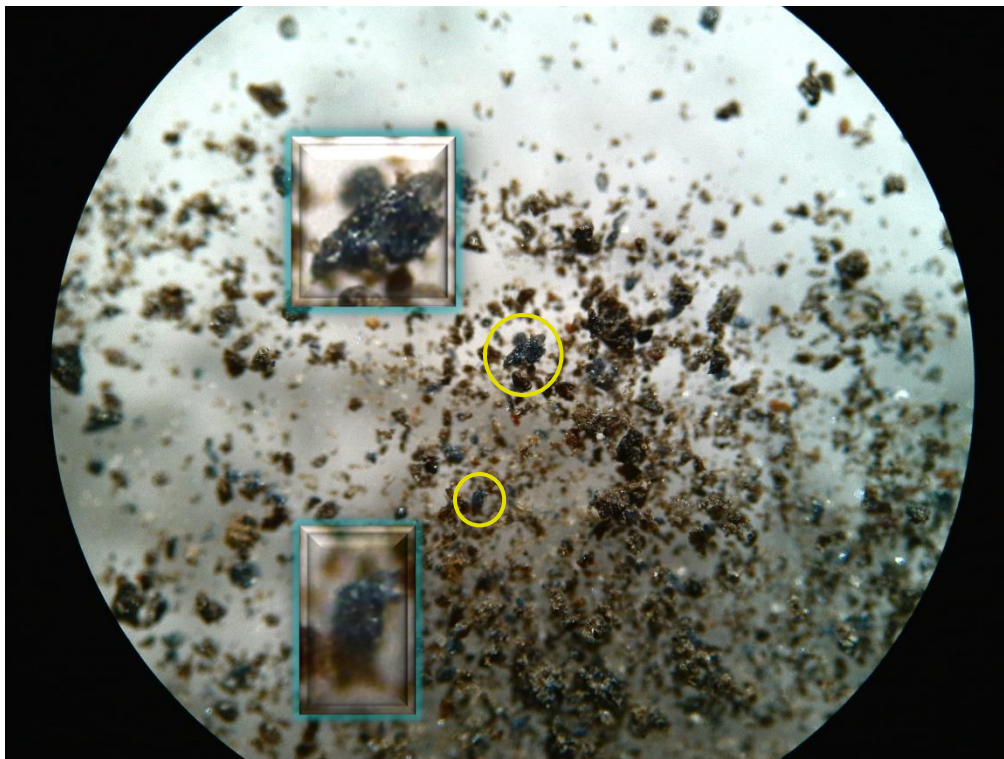
Εικόνα 23: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 1 που περιέχει Fe (II) μετά το BMP TEST



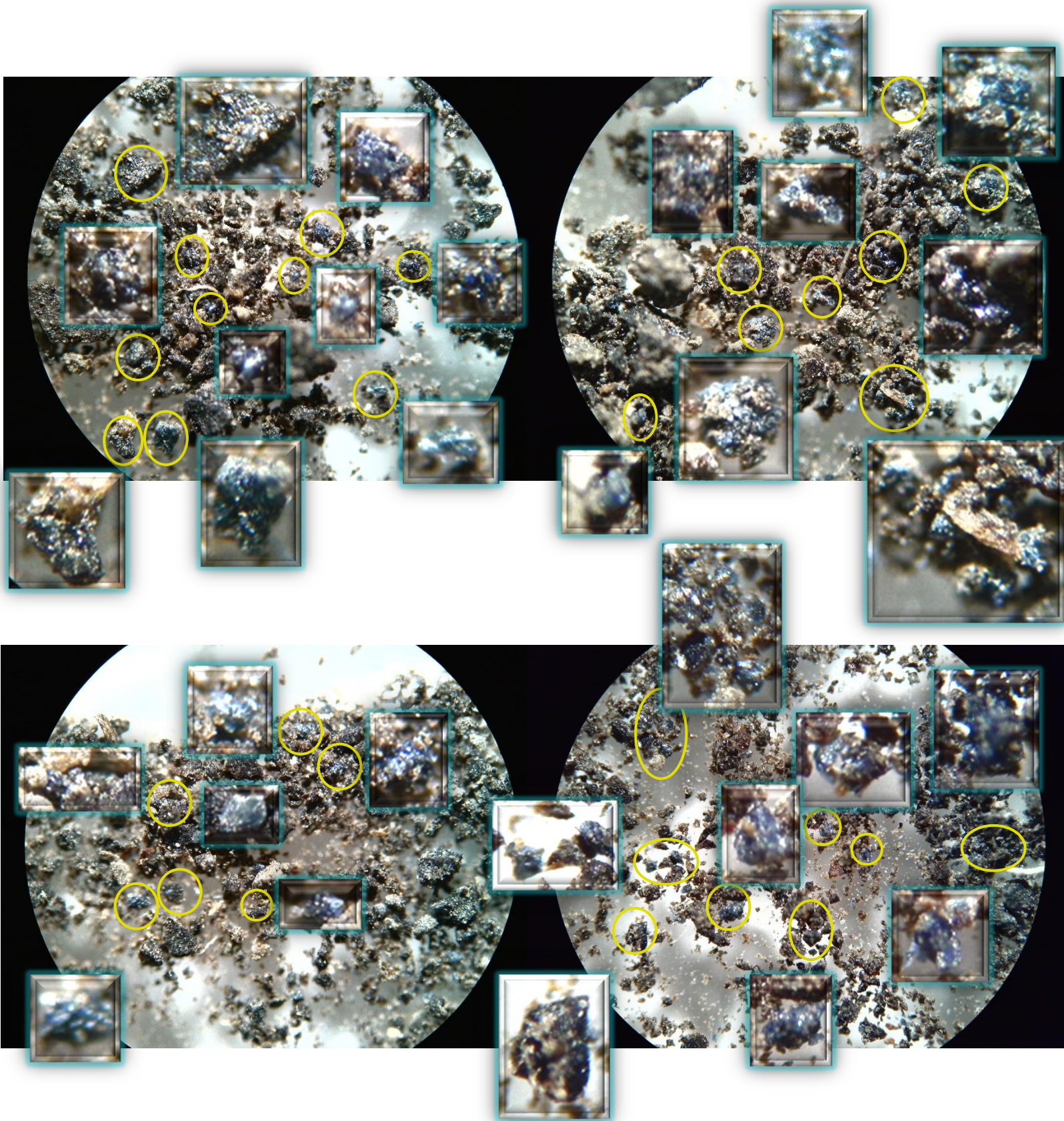
Εικόνα 24: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 2 που περιέχει Fe (II) μετά το BMP TEST



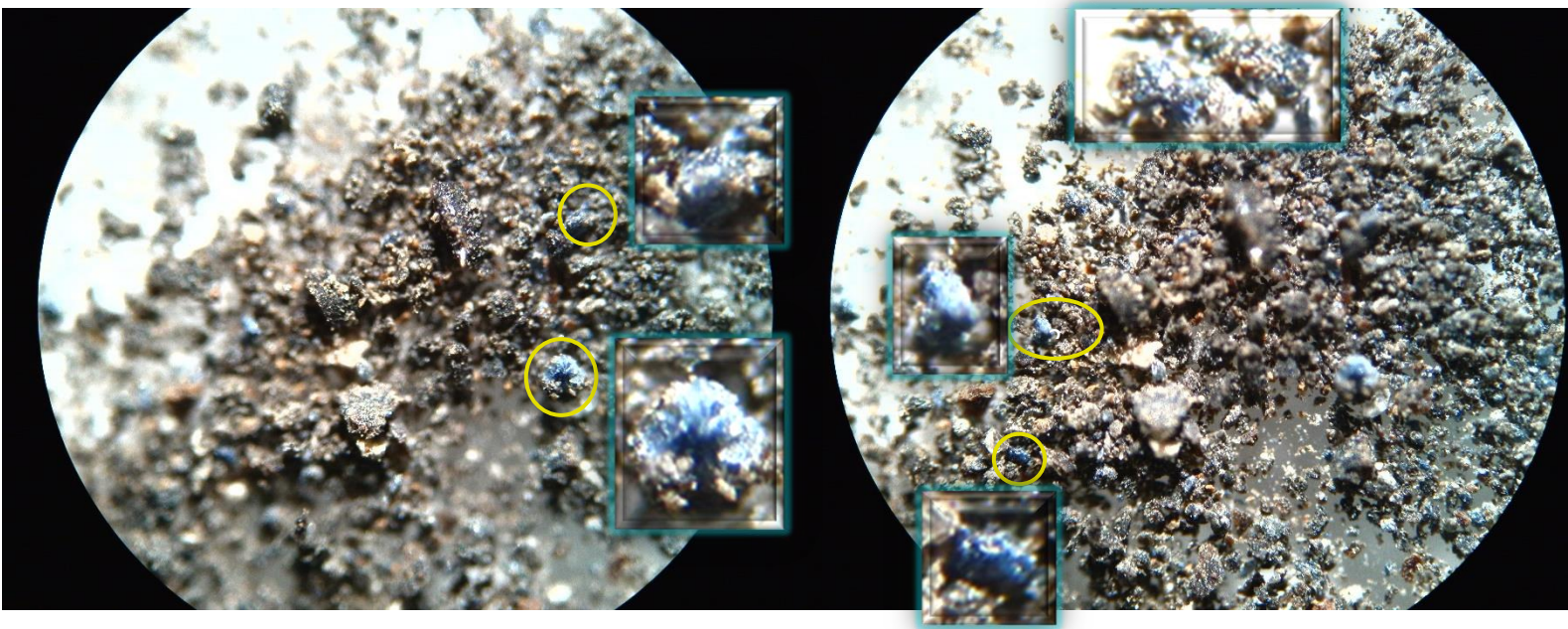
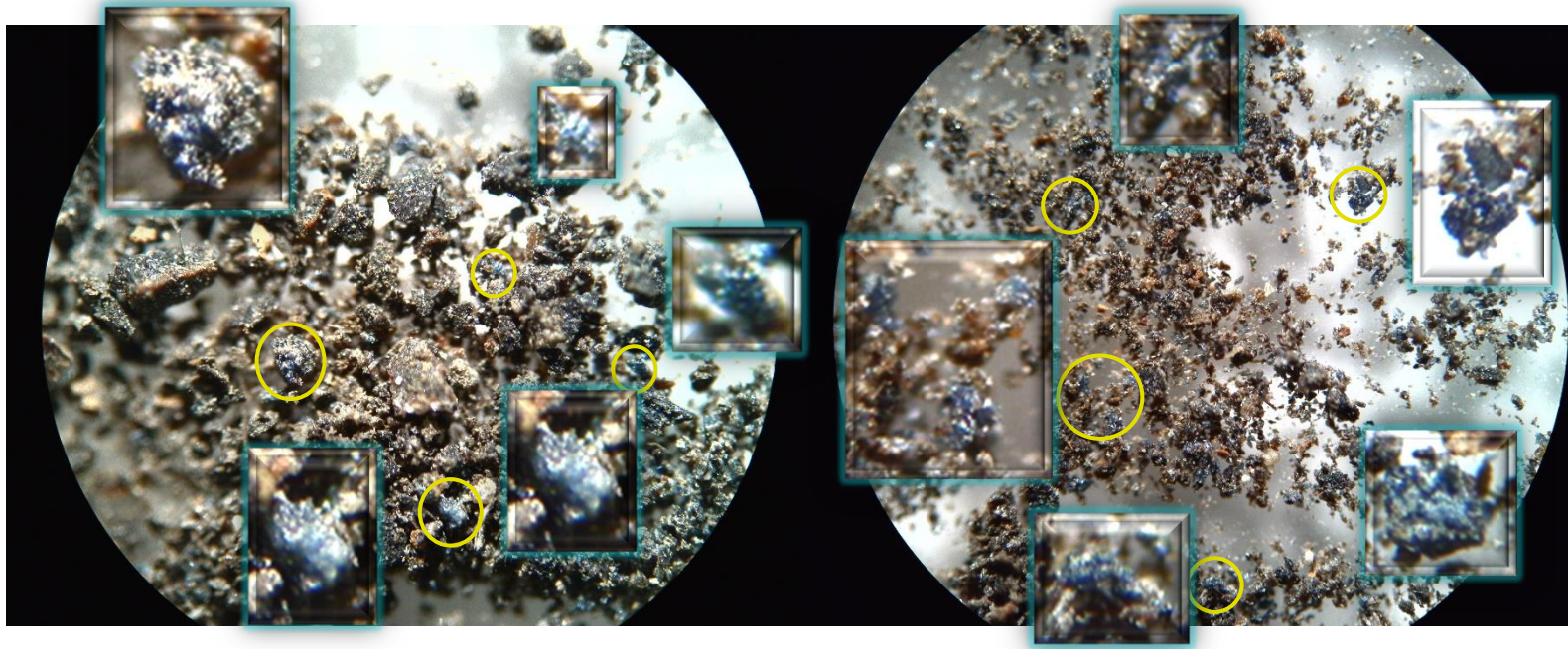
Εικόνα 25: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 3 που περιέχει Fe (II) μετά το BMP TEST

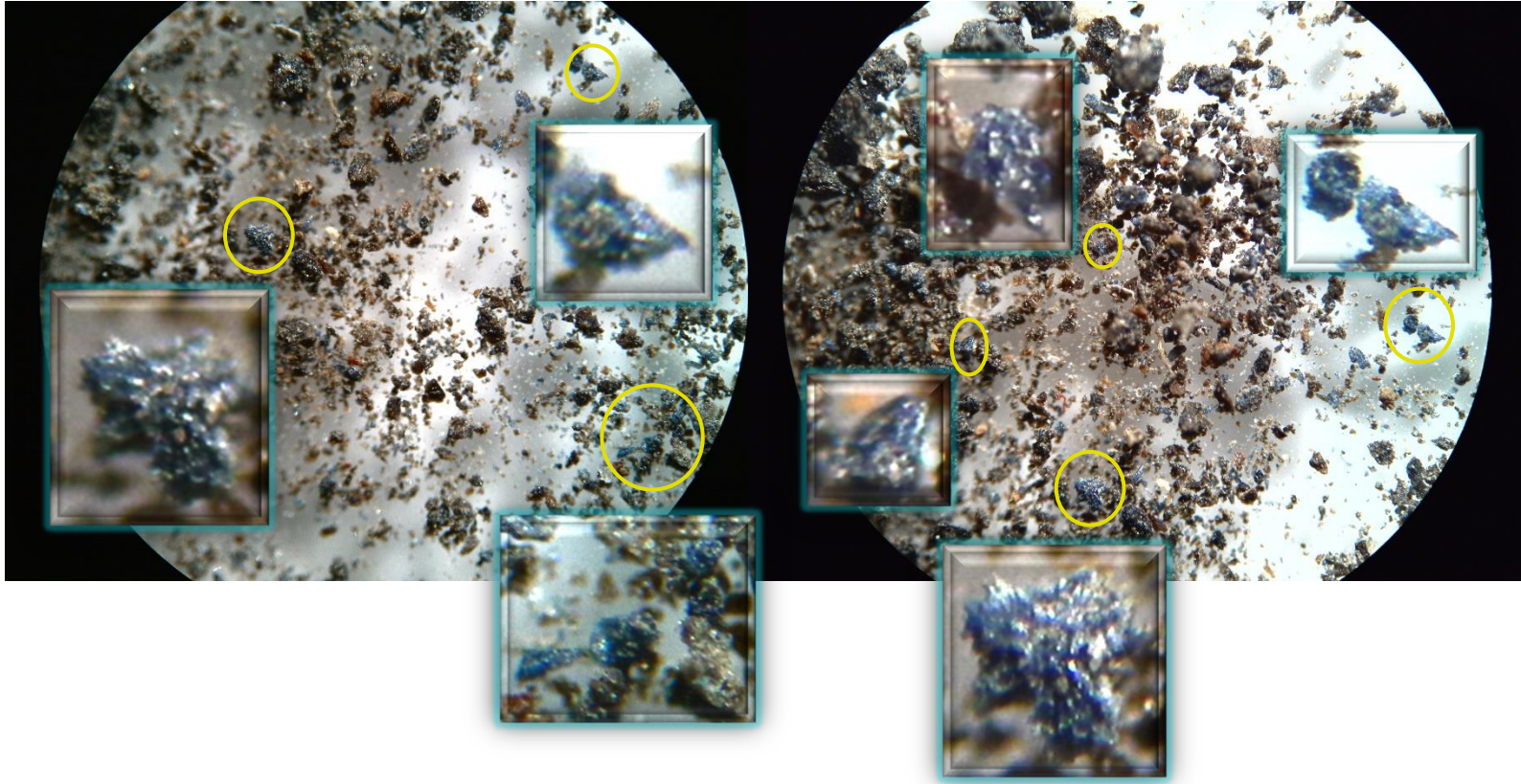


Εικόνα 26: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 4 που περιέχει Fe (III) μετά το BMP TEST



Εικόνα 27: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 5 που περιέχει Fe (III) μετά το BMP TEST

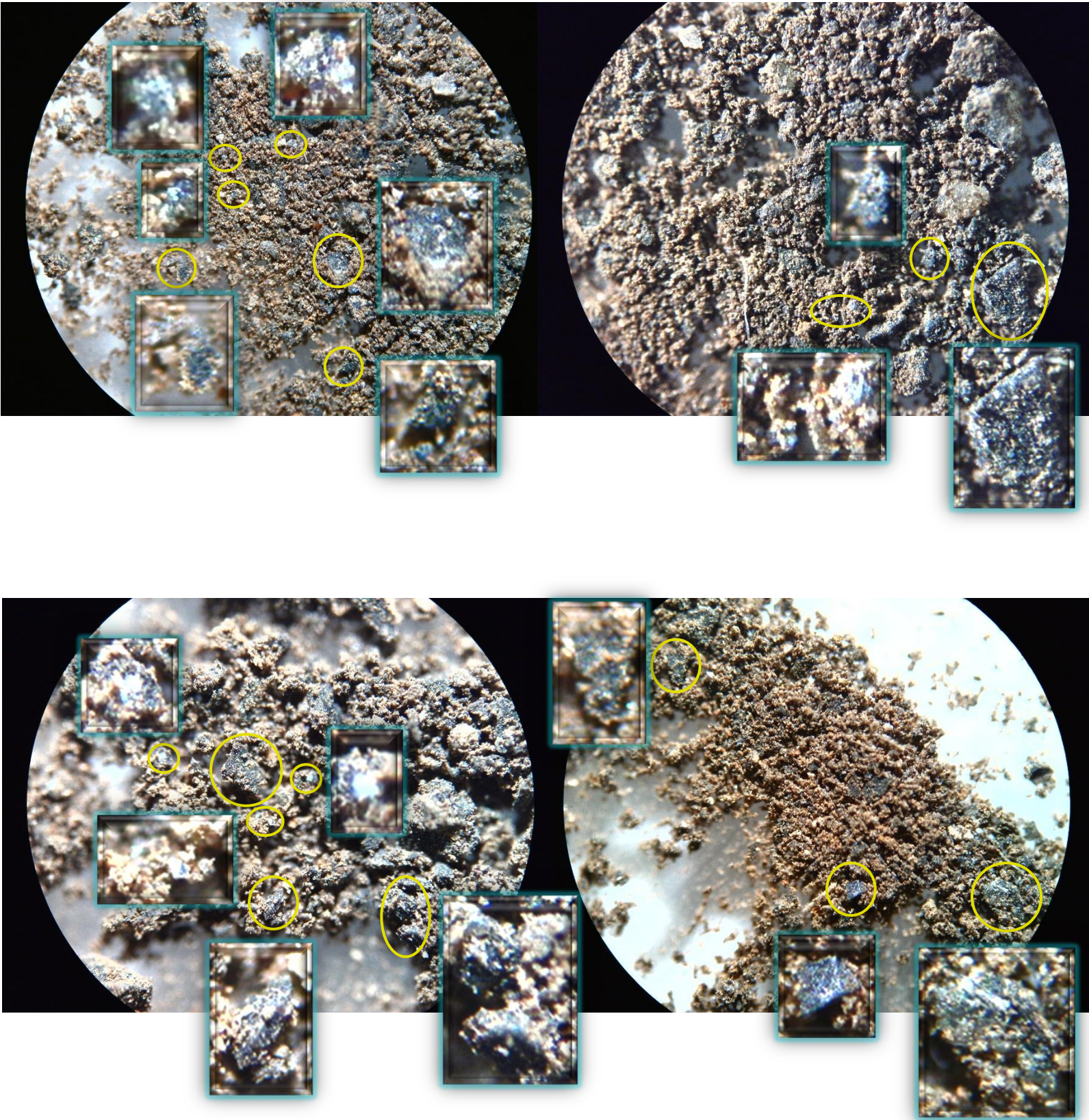




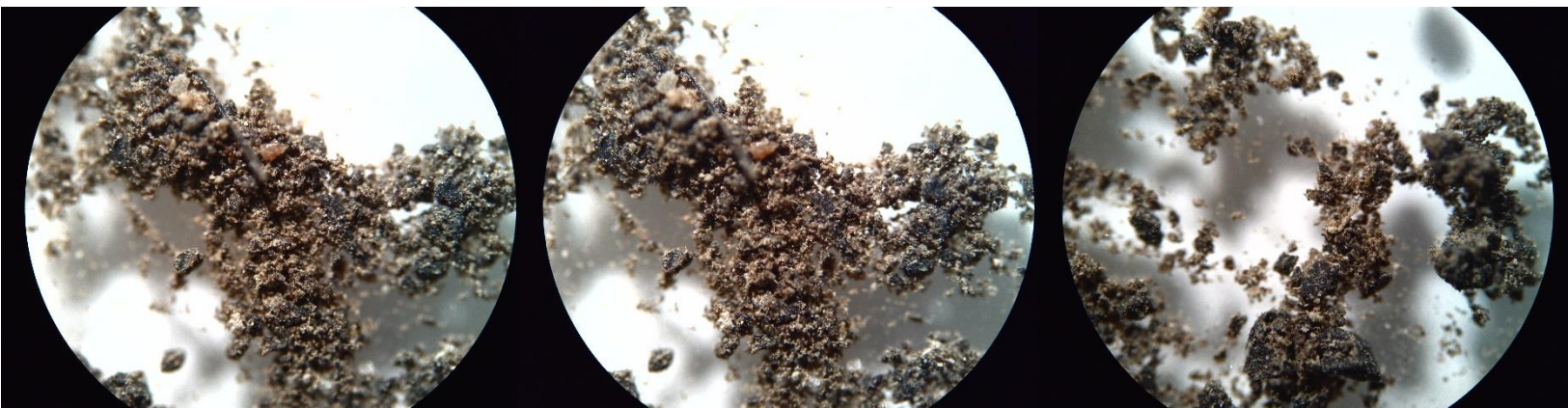
Εικόνα 28: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 6 που περιέχει Fe (III) μετά το BMP TEST



Εικόνα 29: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τις φιάλες 7 & 8 που περιέχει Fe (0) μετά το BMP TEST



Εικόνα 30: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 9 που περιέχει Fe (0) μετά το BMP TEST



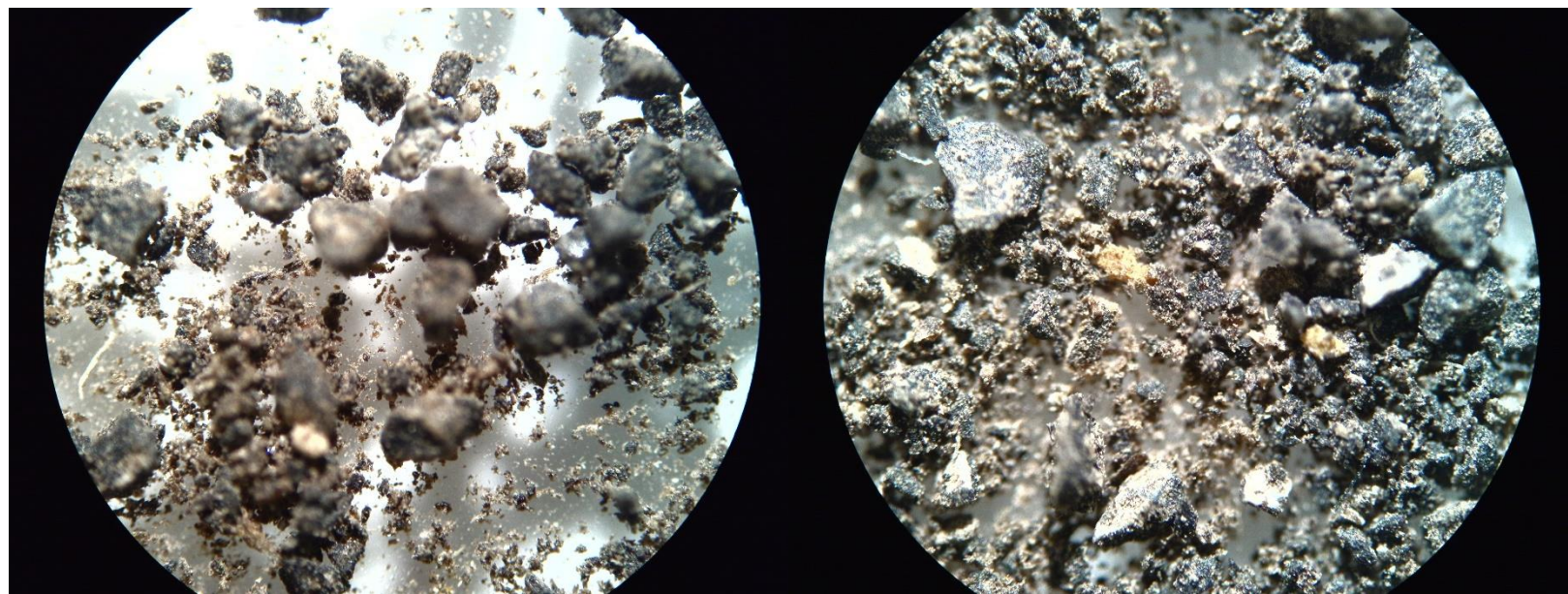
Εικόνα 32: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 10 που δεν περιέχει Fe μετά το BMP TEST



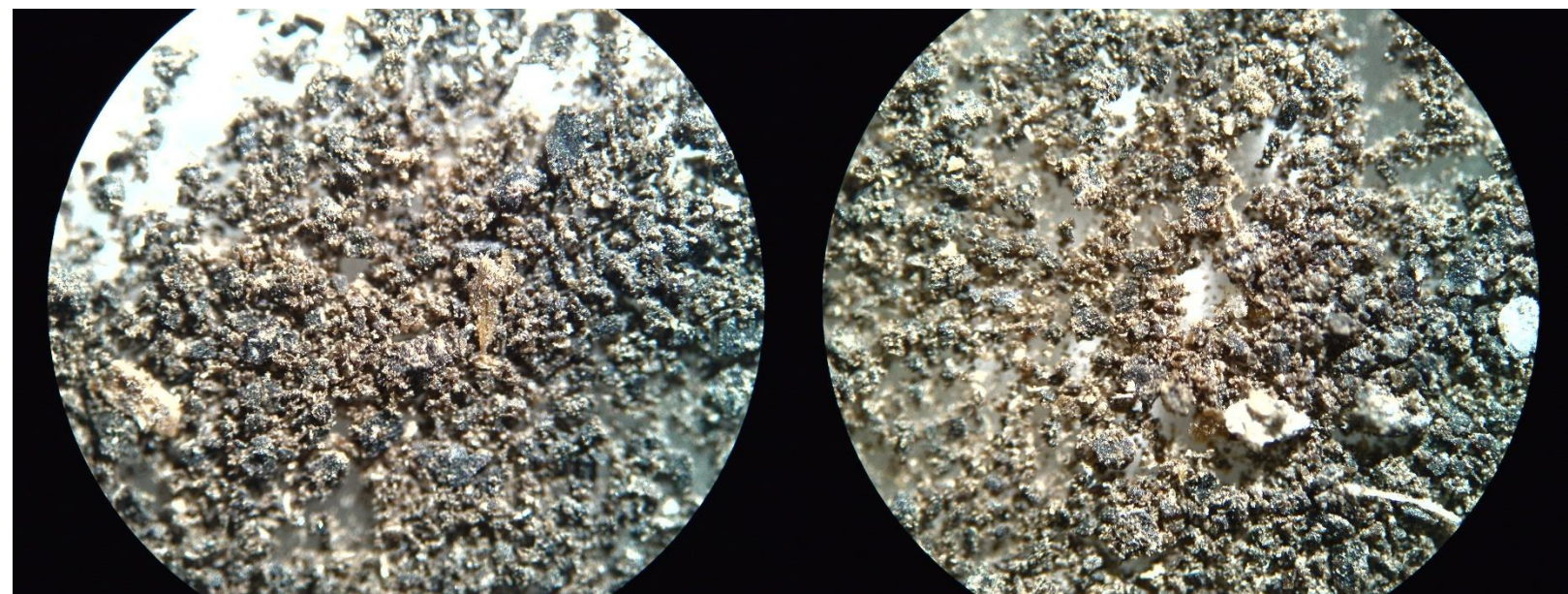
Εικόνα 31: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 11 που δεν περιέχει Fe μετά το BMP TEST



Εικόνα 33: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 12 που δεν περιέχει Fe μετά το BMP TEST



Εικόνα 34: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 13 που αποτελεί το τυφλό δείγμα μετά το BMP TEST



Εικόνα 35: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 14 που αποτελεί το Positive δείγμα μετά το BMP TEST

7.3.1. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ

Εικόνα 23: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 1 που περιέχει Fe (II) μετά το BMP TEST

Εικόνα 24: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 2 που περιέχει Fe (II) μετά το BMP TEST

Εικόνα 25: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 3 που περιέχει Fe (II) μετά το BMP TEST

Σε αυτές τις εικόνες που προέρχονται από το μικροσκόπιο, παρατηρείται ξεκάθαρα η δημιουργία του βιβιανίτη. Ο βιβιανίτης φαίνεται να έχει σκούρο μπλε χρώμα και την χαρακτηριστική μορφή κρυστάλλου. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος της κάθε φιάλης. Επομένως, χρησιμοποιώντας Fe (II) μπορεί να σχηματιστεί vivianite.

Εικόνα 26: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 4 που περιέχει Fe (III) μετά το BMP TEST

Εικόνα 27: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 5 που περιέχει Fe (III) μετά το BMP TEST

Εικόνα 28: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 6 που περιέχει Fe (III) μετά το BMP TEST

Σε αυτές τις εικόνες που προέρχονται από το μικροσκόπιο, παρατηρείται ξεκάθαρα η δημιουργία του βιβιανίτη. Ο βιβιανίτης φαίνεται να έχει σκούρο μπλε χρώμα και την χαρακτηριστική μορφή κρυστάλλου. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος της κάθε φιάλης. Επομένως, χρησιμοποιώντας Fe (III) μπορεί να σχηματιστεί vivianite.

Εικόνα 29: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τις φιάλες 7 & 8 που περιέχει Fe (0) μετά το BMP TEST

Εικόνα 30: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 9 που περιέχει Fe (0) μετά το BMP TEST

Στην Εικόνα 29, δεν παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη. Στην Εικόνα 30, παρατηρείται ξεκάθαρα η δημιουργία του βιβιανίτη. Ο βιβιανίτης φαίνεται να έχει σκούρο μπλε χρώμα και την χαρακτηριστική μορφή κρυστάλλου. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος της κάθε φιάλης. Επομένως, χρησιμοποιώντας Fe (0) υπάρχουν πολύ μεγάλες πιθανότητες να σχηματιστεί vivianite.

Εικόνα 32: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 10 που δεν περιέχει Fe μετά το BMP TEST

Εικόνα 31: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 11 που δεν περιέχει Fe μετά το BMP TEST

Εικόνα 33: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 12 που δεν περιέχει Fe μετά το BMP TEST

Σε αυτές τις εικόνες που προέρχονται από το μικροσκόπιο, δεν παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος της κάθε φιάλης. Επομένως, χρησιμοποιώντας η έλλειψη σιδήρου δεν μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό vivianite.

Εικόνα 34: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 13 που αποτελεί το τυφλό δείγμα μετά το BMP TEST

Εικόνα 35: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για την φιάλη 14 που αποτελεί το Positive δείγμα μετά το BMP TEST

Σε αυτές τις εικόνες που προέρχονται από το μικροσκόπιο, δεν παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος της κάθε φιάλης. Επομένως, χρησιμοποιώντας η έλλειψη σιδήρου δεν μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό vivianite.

7.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 1^{ου} ΚΥΚΛΟΥ

Αρχικά η πρώτη παρατήρηση που γίνεται είναι το δυναμικό (ORP) που έχουν οι 2 λάσπες που αναμειγνύονται. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η τιμή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα του οξυγόνου που υπάρχει. Η αναερόβια ιλύς έχει πολύ λιγότερο οξυγόνο σε σχέση με το δείγμα λάσπης (**Πίνακας 4**).

Το κυριότερο συμπέρασμα που προκύπτει από τον 1^ο κύκλο είναι η απόδειξη σχηματισμού του βιβιανίτη σε όλα τα δείγματα στα οποία προστέθηκε σίδηρος. Επιπρόσθετα, παρατηρείται η κακή επαναληψιμότητα του πειράματος, όσο αφορά τα BMP Tests. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον ακατάλληλο πειραματικό εξοπλισμό, εφόσον γίνονταν όλα χειροκίνητα χωρίς ακρίβεια, καθώς επίσης και στην δυσκολία του χειρισμού του. Και για αυτό ακολούθησε ο δεύτερος κύκλος πειραμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ (2^{ος} ΚΥΚΛΟΣ)

Στον 2^ο κύκλο του πειράματος, πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός της αναερόβιας σταθεροποιημένης ιλύος (INOCULUM), από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων και της λάσπης – ενεργό ιλύος από την Λάρνακα που αποτέλεσε την πρώτη ύλη (SAMPLE) που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές δοκιμές. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε ξανά αναερόβια χώνευση κατά την οποία αναμείχθηκαν οι δύο λάσπες μαζί με θρεπτικά συστατικά και σίδηρο και μετρήθηκε η παραγωγή μεθανίου.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΙΛΥΣ (INOCULUM)	SAMPLE
pH	8,24	6,77
ORP (mV)	-6,90	21,50

Πίνακας 13: Μέτρηση pH και οξειδοαναγωγικής πιθανότητας (ORP)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΙΛΥΣ	SAMPLE	M.M.
ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΤΗ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ			
<i>Ολικά Στερεά, TS</i>	37,99	14,86	<i>g/l</i>
<i>Πτητικά Στερεά, VS</i>	24,47	9,7	<i>g/l</i>
<i>Ολικά Αιωρούμενα Στερεά, TSS</i>	29,66	13,5	<i>g/l</i>
<i>Πτητικά και Σταθερά Αιωρούμενα Στερεά, VSS</i>	19,80	10,2	<i>g/l</i>
<i>Ολικά Διαλυμένα Στερεά, TDS</i>	1,20	1,96	<i>g/l</i>
<i>Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC</i>	43,0	41,0	<i>%</i>
<i>Ολικό Άζωτο, TN</i>	41,3	40,4	<i>g/kg</i>
<i>Total Fe</i>	0,04	0,09	<i>g/l</i>
<i>Fe (II)</i>	0,03	0,01	<i>g/l</i>
<i>Fe (III)</i>	0,01	0,08	<i>g/l</i>
<i>Total P</i>	0,14	0,46	<i>g/l</i>
<i>Dissolved P</i>	0,042	0,12	<i>g/l</i>
<i>Dissolved Sulfate, SO₄</i>	0,21	0,021	<i>g/l</i>
<i>Dissolved TOC</i>	0,277	0,41	<i>g/l</i>
<i>Dissolved TN</i>	0,999	0,38	<i>g/l</i>
<i>K</i>	193,6	6,24	<i>mg/l</i>
<i>Na</i>	251,1	8,04	<i>mg/l</i>
<i>Ca</i>	104,3	3,34	<i>mg/l</i>
<i>Mg</i>	14,7	0,45	<i>mg/l</i>
<i>Fe</i>	n.d.	0,00	<i>mg/l</i>
ΜΕΤΡΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ – ΣΕ ΞΥΡΗ ΒΑΣΗ			
<i>Cr</i>	1,17	0,05	<i>g/kg</i>
<i>Cu</i>	1,15	0,18	<i>g/kg</i>
<i>Mn</i>	0,49	0,24	<i>g/kg</i>
<i>Ni</i>	0,16	0,04	<i>g/kg</i>
<i>Cd</i>	0,00	0,00	<i>g/kg</i>
<i>Pb</i>	0,00	0,00	<i>g/kg</i>

Zn	3,33	0,83	g/kg
ΜΕΤΡΗΣΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ – ΣΕ ΞΥΡΗ ΒΑΣΗ			
K	7,39	15,31	g/kg
Na	21,73	13,28	g/kg
Ca	59,35	203,12	g/kg
Mg	10,13	20,26	g/kg
Fe	32,62	20,48	g/kg

Πίνακας 14: Σύσταση δειγμάτων 2^{ου} κύκλου

8.1. ΣΤΗΣΙΜΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Σε αυτό το κύκλο χρησιμοποιήθηκαν 16 αναερόβιοι αντιδραστήρες και η μέτρηση μεθανίου έγινε με τη χρήση ειδικού οργάνου (Εικόνα 36). Στον 1ο κύκλο χρησιμοποιήθηκε ένα Blank δείγμα και ένα Positive. Ενώ στον 2ο κύκλο χρησιμοποιήθηκε 1 τυφλό δείγμα για κάθε ζεύγος φιαλών που εμπεριείχαν ακριβώς το ίδιο περιεχόμενο, ένα τυφλό για όλα και τρία δείγματα Positive στα οποία προστέθηκε γλυκόζη η οποία είχε σαν σκοπό την ολική κατανάλωση της από τους μικροοργανισμούς. Ο λόγος που έγινε αυτό ήταν για να είμαστε σίγουροι πως λειτουργεί το πείραμα δηλαδή να βεβαιωθεί δραστηριότητα των μικροοργανισμών.

ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΙΑΛΗΣ		pH	ORP (mV)	INNOCULUM (ml)	SAMPLE (ml)	ΘΡΕΠΤΙΚΑ (ml)	MAZA Fe (gr)
1		7,00	9,00		300		1,3233 FeCl ₂ · 4H ₂ O
2	Fe(II) addition	6,8	15,9	100	300	100	1,3238 FeCl ₂ · 4H ₂ O
3*		6,8	13,5		-		1,3286 FeCl ₃ · 6H ₂ O
4		5,8	71,8		300		1,0196 FeCl ₃ · 6H ₂ O
5	Fe(III) addition	5,6	84,0	100	300	100	1,0417 FeCl ₃ · 6H ₂ O
6*		4,7	121,5		-		1,0511 FeCl ₃ · 6H ₂ O
7		7,7	-33,8		300		0,2112 Fe(0)
8	Fe(0) addition	7,73	-34,3	100	300	100	0,2201 Fe(0)
9*		8,3	-65,0		-		0,2264 Fe(0)
10		7,8	-36,6		300		-
11	without Fe addition	7,8	-38,4	100	300	100	-
12*		8,3	-66,9		-		-
13*	Blank	8,3	-67,4	100	-	100	-

14 *	Positive 3,0 gr glucose	8,3	-67,0	100	-	100	-
15	Positive 4,5 gr glucose	8,3	-66,4	100	-	100	-
16	Positive 6,0 gr glucose	8,3	-67,5	100	-	100	-

Πίνακας 15: Περιεχόμενο αντιδραστήρων πειράματος του BPM TEST

* στην 3^η φιάλη στη θέση των 300 ml Λάσπης Λάρνακας προστέθηκαν 300 ml απιονισμένο νερό (Blank)
στην 6^η φιάλη στη θέση των 300 ml Λάσπης Λάρνακας προστέθηκαν 300 ml απιονισμένο νερό (Blank)
στην 9^η φιάλη στη θέση των 300 ml Λάσπης Λάρνακας προστέθηκαν 300 ml απιονισμένο νερό (Blank)
στην 13^η φιάλη στη θέση των 300 ml Λάσπης Λάρνακας προστέθηκαν 300 ml απιονισμένο νερό (Blank)
στην 14^η φιάλη στη θέση των 300 ml Λάσπης Λάρνακας προστέθηκαν 300 ml απιονισμένο νερό (Blank) + 3,0 gr glucose
στην 15^η φιάλη στη θέση των 300 ml Λάσπης Λάρνακας προστέθηκαν 300 ml απιονισμένο νερό (Blank) + 4,5 gr glucose
στην 16^η φιάλη στη θέση των 300 ml Λάσπης Λάρνακας προστέθηκαν 300 ml απιονισμένο νερό (Blank) + 6,0 gr glucose

Η επίδραση σιδήρου στην αναερόβια επεξεργασία των αστικών λυμάτων διερευνήθηκε με τη διεξαγωγή πειραμάτων μέτρησης του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (Biomethane Potential Tests). Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το σύστημα BMP της εταιρείας CJC labs που απεικονίζεται στην **Εικόνα 36**. 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 αναερόβιου 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.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε παραγωγή μεθανίου ανα ημέρα (ml/d) με τα ανάλογα κτυπήματα που δίνει το όργανο την ημέρα. Δηλαδή, σε μια ημέρα μπορεί να δώσει χ σήματα σε παραγωγή μεθανίου και την επόμενη μέρα ψ κ.ο.κ.



Εικόνα 36: Στήσιμο πειράματος 2^{ου} κύκλου

Στους παρακάτω Πίνακες, παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B), καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιομεθανίου (ΣB) που παρήγαγαν οι μικροοργανισμοί στο σύστημα μας.

1		2		3		4		5		6		7		8	
days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane
0,03	6,00	0,03	6,00	0,03	6,00	0,03	6,00	0,03	6,00	0,03	6,00	0,04	6,00	0,04	6,00
0,04	12,00	0,04	12,00	0,04	12,00	0,03	12,00	0,03	12,00	0,04	12,00	0,04	12,00	0,05	12,00
0,04	18,00	0,04	18,00	0,04	18,00	0,04	18,00	0,03	18,00	0,04	18,00	0,06	18,00	0,06	18,00
0,05	24,00	0,05	24,00	0,05	24,00	0,04	24,00	0,04	24,00	0,04	24,00	0,09	24,00	0,09	24,00
0,06	30,00	0,05	30,00	0,06	30,00	0,04	30,00	0,04	30,00	0,05	30,00	2,03	30,00	2,00	30,00
0,07	36,00	0,06	36,00	0,07	36,00	0,05	36,00	0,04	36,00	0,05	36,00	2,31	36,00	2,16	36,00
0,10	42,00	0,07	42,00	0,09	42,00	0,05	42,00	0,05	42,00	0,06	42,00	2,57	42,00	2,43	42,00
0,13	48,00	0,09	48,00	0,11	48,00	0,06	48,00	0,05	48,00	0,06	48,00	2,85	48,00	2,64	48,00
0,19	54,00	0,11	54,00	0,14	54,00	0,07	54,00	0,06	54,00	0,07	54,00	3,05	54,00	2,88	54,00
3,46	60,00	0,14	60,00	0,17	60,00	0,07	60,00	0,07	60,00	0,08	60,00	3,30	60,00	3,06	60,00
3,93	66,00	0,18	66,00	0,22	66,00	0,08	66,00	0,07	66,00	0,09	66,00	3,53	66,00	3,27	66,00
4,41	72,00	0,24	72,00	0,27	72,00	0,10	72,00	0,08	72,00	0,10	72,00	3,77	72,00	3,48	72,00
4,85	78,00	0,45	78,00	0,33	78,00	0,11	78,00	0,10	78,00	0,11	78,00	3,96	78,00	3,75	78,00
5,15	84,00	4,93	84,00	0,48	84,00	0,13	84,00	0,11	84,00	0,12	84,00	4,14	84,00	3,90	84,00
5,50	90,00	5,33	90,00	6,40	90,00	0,15	90,00	0,12	90,00	0,14	90,00	4,38	90,00	4,08	90,00
5,77	96,00	5,66	96,00	10,64	96,00	0,17	96,00	0,14	96,00	0,16	96,00	4,57	96,00	4,31	96,00
6,03	102,00	5,96	102,00	16,89	102,00	0,21	102,00	0,16	102,00	0,18	102,00	4,90	102,00	4,48	102,00
6,34	108,00	6,20	108,00			0,28	108,00	0,18	108,00	0,21	108,00	5,17	108,00	4,67	108,00
6,62	114,00	6,45	114,00			6,03	114,00	0,21	114,00	0,25	114,00	5,46	114,00	4,92	114,00

6,91	120,00	6,71	120,00			6,48	120,00	0,26	120,00	0,35	120,00	5,75	120,00	5,13	120,00
7,24	126,00	6,92	126,00			6,79	126,00	6,04	126,00	6,27	126,00	6,01	126,00	5,40	126,00
7,58	132,00	7,25	132,00			6,96	132,00	6,51	132,00	14,24	132,00	6,28	132,00	5,64	132,00
7,95	138,00	7,56	138,00			7,28	138,00	6,80	138,00			6,54	138,00	5,89	138,00
8,39	144,00	7,91	144,00			7,50	144,00	7,00	144,00			6,80	144,00	6,10	144,00
8,64	150,00	8,28	150,00			7,73	150,00	7,33	150,00			6,99	150,00	6,33	150,00
8,92	156,00	8,58	156,00			7,92	156,00	7,59	156,00			7,27	156,00	6,55	156,00
9,23	162,00	8,88	162,00			8,10	162,00	7,88	162,00			7,50	162,00	6,79	162,00
9,45	168,00	9,15	168,00			8,39	168,00	8,28	168,00			7,74	168,00	6,94	168,00
9,68	174,00	9,44	174,00			8,63	174,00	8,71	174,00			7,94	174,00	7,16	174,00
9,89	180,00	9,70	180,00			8,91	180,00	9,03	180,00			8,17	180,00	7,43	180,00
10,08	186,00	9,91	186,00			9,23	186,00	9,47	186,00			8,40	186,00	7,63	186,00
10,32	192,00	10,11	192,00			9,52	192,00	9,82	192,00			8,59	192,00	7,84	192,00
10,49	198,00	10,36	198,00			9,85	198,00	10,08	198,00			8,79	198,00	8,00	198,00
10,67	204,00	10,55	204,00			10,13	204,00	10,42	204,00			8,92	204,00	8,25	204,00
10,84	210,00	10,75	210,00			10,52	210,00	10,68	210,00			9,06	210,00	8,42	210,00
10,99	216,00	10,91	216,00			10,82	216,00	10,92	216,00			9,22	216,00	8,55	216,00
11,28	222,00	11,07	222,00			11,08	222,00	11,17	222,00			9,38	222,00	8,71	222,00
11,54	228,00	11,26	228,00			11,39	228,00	11,41	228,00			9,54	228,00	8,84	228,00
11,82	234,00	11,42	234,00			11,63	234,00	11,57	234,00			9,79	234,00	8,95	234,00
12,03	240,00	11,57	240,00			11,86	240,00	11,76	240,00			10,00	240,00	9,07	240,00
12,25	246,00	11,78	246,00			12,05	246,00	11,92	246,00			10,32	246,00	9,25	246,00

12,61	252,00	11,99	252,00			12,24	252,00	12,07	252,00			10,56	252,00	9,42	252,00
12,96	258,00	12,26	258,00			12,40	258,00	12,29	258,00			10,82	258,00	9,64	258,00
13,44	264,00	12,45	264,00			12,55	264,00	12,53	264,00			11,01	264,00	9,88	264,00
13,81	270,00	12,64	270,00			12,70	270,00	12,84	270,00			11,24	270,00	10,11	270,00
14,08	276,00	12,84	276,00			12,86	276,00	13,02	276,00			11,42	276,00	10,38	276,00
14,39	282,00	12,97	282,00			12,98	282,00	13,28	282,00			11,61	282,00	10,58	282,00
15,63	288,00	13,27	288,00			13,11	288,00	13,48	288,00			11,78	288,00	10,80	288,00
15,86	294,00	13,60	294,00			13,26	294,00	13,66	294,00			11,94	294,00	10,96	294,00
16,05	300,00	14,23	300,00			13,42	300,00	13,81	300,00			12,09	300,00	11,15	300,00
17,24	306,00	14,52	306,00			13,59	306,00	13,94	306,00			12,27	306,00	11,34	306,00
17,40	312,00	14,85	312,00			13,78	312,00	13,94	312,00			12,53	312,00	11,49	312,00
18,55	318,00	15,13	318,00			13,94	318,00	14,59	318,00			12,90	318,00	11,62	318,00
		15,52	324,00			14,91	324,00	15,79	324,00			13,24	324,00	11,76	324,00
		16,82	330,00			15,11	330,00	16,92	330,00			13,57	330,00	11,90	330,00
		17,86	336,00			15,36	336,00	17,92	336,00			13,87	336,00	12,03	336,00
		18,05	342,00			16,55	342,00	18,17	342,00			13,97	342,00	12,31	342,00
						16,75	348,00					14,92	348,00	12,59	348,00
						18,91	354,00					15,13	354,00	12,90	354,00
												15,40	360,00	13,18	360,00
												16,64	366,00	13,52	366,00
												17,89	372,00	13,79	372,00
												18,10	378,00	14,11	378,00

													18,33	384,00	14,38	384,00
															15,58	390,00
															15,85	396,00
															16,34	402,00
															17,49	408,00

9		10		11		12		13		14		15		16	
days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane	days	ml Methane
0,04	6,00	0,04	6,00	0,04	6,00	0,04	6,00	0,04	6,00	0,03	6,00	0,04	6,00	0,04	6,00
0,04	12,00	0,05	12,00	0,04	12,00	0,04	12,00	0,05	12,00	0,04	12,00	0,04	12,00	0,05	12,00
0,06	18,00	0,07	18,00	0,05	18,00	0,05	18,00	0,06	18,00	0,05	18,00	0,05	18,00	0,07	18,00
13,40	24,00	0,13	24,00	0,07	24,00	0,07	24,00	11,62	24,00	0,06	24,00	0,08	24,00	0,46	24,00
14,79	30,00	1,33	30,00	0,12	30,00	11,49	30,00	12,92	30,00	0,40	30,00	0,41	30,00	0,48	30,00
16,92	36,00	1,84	36,00	2,06	36,00	12,92	36,00	13,84	36,00	0,43	36,00	0,42	36,00	0,50	36,00
18,06	42,00	2,25	42,00	2,30	42,00	13,80	42,00	13,99	42,00	0,44	42,00	0,43	42,00	0,51	42,00
		2,71	48,00	2,53	48,00	17,53	48,00	16,22	48,00	0,45	48,00	0,44	48,00	0,53	48,00
		3,85	54,00	2,79	54,00					0,46	54,00	0,45	54,00	0,54	54,00
		4,11	60,00	3,00	60,00					0,47	60,00	0,46	60,00	0,54	60,00
		4,39	66,00	3,24	66,00					0,48	66,00	0,46	66,00	0,55	66,00
		4,59	72,00	3,46	72,00					0,49	72,00	0,47	72,00	0,56	72,00
		4,82	78,00	3,66	78,00					0,49	78,00	0,47	78,00	0,57	78,00
		4,99	84,00	3,86	84,00					0,50	84,00	0,48	84,00	0,57	84,00
		5,22	90,00	4,04	90,00					0,50	90,00	0,48	90,00	0,58	90,00
		5,40	96,00	4,28	96,00					0,51	96,00	0,49	96,00	0,59	96,00
		5,66	102,00	4,49	102,00					0,51	102,00	0,49	102,00	0,59	102,00
		5,92	108,00	4,76	108,00					0,52	108,00	0,50	108,00	0,60	108,00
		6,23	114,00	5,00	114,00					0,52	114,00	0,50	114,00	0,60	114,00

		6,52	120,00	5,31	120,00					0,53	120,00	0,51	120,00	0,61	120,00
		6,79	126,00	5,59	126,00					0,53	126,00	0,51	126,00	0,61	126,00
		6,96	132,00	5,89	132,00					0,54	132,00	0,51	132,00	0,62	132,00
		7,29	138,00	6,12	138,00					0,54	138,00	0,52	138,00	0,62	138,00
		7,54	144,00	6,40	144,00					0,55	144,00	0,52	144,00	0,63	144,00
		7,81	150,00	6,65	150,00					0,55	150,00	0,53	150,00	0,63	150,00
		8,01	156,00	6,87	156,00					0,56	156,00	0,53	156,00	0,64	156,00
		8,33	162,00	7,05	162,00					0,56	162,00	0,54	162,00	0,64	162,00
		8,53	168,00	7,36	168,00					0,57	168,00	0,54	168,00	0,65	168,00
		8,74	174,00	7,58	174,00					0,57	174,00	0,54	174,00	0,65	174,00
		8,90	180,00	7,83	180,00					0,58	180,00	0,55	180,00	0,66	180,00
		9,05	186,00	7,99	186,00					0,58	186,00	0,55	186,00	0,66	186,00
		9,24	192,00	8,24	192,00					0,59	192,00	0,56	192,00	0,67	192,00
		9,43	198,00	8,42	198,00					0,60	198,00	0,56	198,00	0,67	198,00
		9,67	204,00	8,57	204,00					0,60	204,00	0,57	204,00	0,68	204,00
		9,94	210,00	8,74	210,00					0,61	210,00	0,57	210,00	0,68	210,00
		10,30	216,00	8,89	216,00					0,62	216,00	0,58	216,00	0,69	216,00
		10,60	222,00	9,03	222,00					0,62	222,00	0,58	222,00	0,69	222,00
		10,90	228,00	9,31	228,00					0,63	228,00	0,58	228,00	0,70	228,00
		11,16	234,00	9,55	234,00					0,64	234,00	0,59	234,00	0,70	234,00
		11,41	240,00	9,82	240,00					0,64	240,00	0,59	240,00	0,71	240,00
		11,62	246,00	10,03	246,00					0,65	246,00	0,60	246,00	0,71	246,00

	11,84	252,00	10,34	252,00					0,66	252,00	0,60	252,00	0,71	252,00
	12,07	258,00	10,54	258,00					0,66	258,00	0,61	258,00	0,72	258,00
	12,39	264,00	10,78	264,00					0,67	264,00	0,61	264,00	0,72	264,00
	12,83	270,00	10,94	270,00					0,68	270,00	0,62	270,00	0,73	270,00
	13,10	276,00	11,14	276,00					0,69	276,00	0,62	276,00	0,73	276,00
	13,52	282,00	11,33	282,00					0,69	282,00	0,63	282,00	0,73	282,00
	13,81	288,00	11,49	288,00					0,70	288,00	0,63	288,00	0,74	288,00
	14,03	294,00	11,62	294,00					0,70	294,00	0,63	294,00	0,74	294,00
	14,31	300,00	11,78	300,00					0,71	300,00	0,64	300,00	0,75	300,00
	15,55	306,00	11,98	306,00					0,72	306,00	0,64	306,00	0,75	306,00
	15,82	312,00	12,36	312,00					0,72	312,00	0,64	312,00	0,75	312,00
	16,03	318,00	12,70	318,00					0,73	318,00	0,65	318,00	0,76	318,00
	16,34	324,00	13,03	324,00					0,73	324,00	0,65	324,00	0,76	324,00
	17,54	330,00	13,48	330,00					0,74	330,00	0,66	330,00	0,76	330,00
	17,78	336,00	13,80	336,00					0,74	336,00	0,66	336,00	0,77	336,00
			14,27	342,00					0,75	342,00	0,66	342,00	0,77	342,00
			14,53	348,00					0,75	348,00	0,67	348,00	0,78	348,00
			15,90	354,00					0,76	354,00	0,67	354,00	0,78	354,00
			15,94	360,00					0,76	360,00	0,67	360,00	0,78	360,00
			17,57	366,00					0,77	366,00	0,68	366,00	0,79	366,00
			18,31	372,00					0,77	372,00	0,68	372,00	0,79	372,00
			18,59	378,00					0,77	378,00	0,68	378,00	0,80	378,00

										0,78	384,00	0,69	384,00	0,80	384,00
										0,78	390,00	0,69	390,00	0,80	390,00
										0,79	396,00	0,69	396,00	0,81	396,00
										0,79	402,00	0,70	402,00	0,81	402,00
										0,79	408,00	0,70	408,00	0,81	408,00
										0,80	414,00	0,70	414,00	0,82	414,00
										0,80	420,00	0,71	420,00	0,82	420,00
										0,81	426,00	0,71	426,00	0,83	426,00
										0,81	432,00	0,71	432,00	0,83	432,00
										0,82	438,00	0,71	438,00	0,83	438,00
										0,82	444,00	0,72	444,00	0,84	444,00
										0,82	450,00	0,72	450,00	0,84	450,00
										0,83	456,00	0,72	456,00	0,85	456,00
										0,83	462,00	0,73	462,00	0,85	462,00
										0,84	468,00	0,73	468,00	0,85	468,00
										0,84	474,00	0,73	474,00	0,86	474,00
										0,84	480,00	0,73	480,00	0,86	480,00
										0,85	486,00	0,74	486,00	0,87	486,00
										0,86	492,00	0,74	492,00	0,87	492,00
										0,87	498,00	0,74	498,00	0,87	498,00
										0,88	504,00	0,75	504,00	0,88	504,00
										0,90	510,00	0,75	510,00	0,88	510,00

										0,91	516,00	0,75	516,00	0,89	516,00
										0,93	522,00	0,75	522,00	0,89	522,00
										0,94	528,00	0,76	528,00	0,90	528,00
										0,96	534,00	0,76	534,00	0,90	534,00
										0,99	540,00	0,76	540,00	0,90	540,00
										1,02	546,00	0,77	546,00	0,91	546,00
										1,19	552,00	0,77	552,00	0,91	552,00
										1,36	558,00	0,77	558,00	0,92	558,00
										1,51	564,00	0,78	564,00	0,92	564,00
										1,63	570,00	0,78	570,00	0,93	570,00
										1,78	576,00	0,78	576,00	0,93	576,00
										1,85	582,00	0,78	582,00	0,93	582,00
										1,93	588,00	0,79	588,00	0,94	588,00
										2,00	594,00	0,79	594,00	0,94	594,00
										2,09	600,00	0,79	600,00	0,95	600,00
										2,16	606,00	0,80	606,00	0,95	606,00
										2,24	612,00	0,80	612,00	0,96	612,00
										2,32	618,00	0,80	618,00	0,96	618,00
										2,38	624,00	0,80	624,00	0,97	624,00
										2,44	630,00	0,81	630,00	0,97	630,00
										2,50	636,00	0,81	636,00	0,98	636,00
										2,55	642,00	0,81	642,00	0,98	642,00

										2,61	648,00	0,82	648,00	0,99	648,00
										2,66	654,00	0,82	654,00	0,99	654,00
										2,72	660,00	0,82	660,00	1,00	660,00
										2,76	666,00	0,83	666,00	1,00	666,00
										2,81	672,00	0,83	672,00	1,01	672,00
										2,85	678,00	0,83	678,00	1,01	678,00
										2,90	684,00	0,84	684,00	1,02	684,00
										2,94	690,00	0,84	690,00	1,03	690,00
										2,98	696,00	0,84	696,00	1,03	696,00
										3,02	702,00	0,85	702,00	1,04	702,00
												0,85	708,00	1,04	708,00
												0,85	714,00	1,05	714,00
												0,86	720,00	1,05	720,00
												0,86	726,00	1,06	726,00
												0,86	732,00	1,07	732,00
												0,87	738,00	1,07	738,00
												0,87	744,00	1,08	744,00
												0,87	750,00	1,08	750,00
												0,88	756,00	1,09	756,00
												0,88	762,00	1,10	762,00
												0,88	768,00	1,10	768,00
												0,89	774,00	1,11	774,00

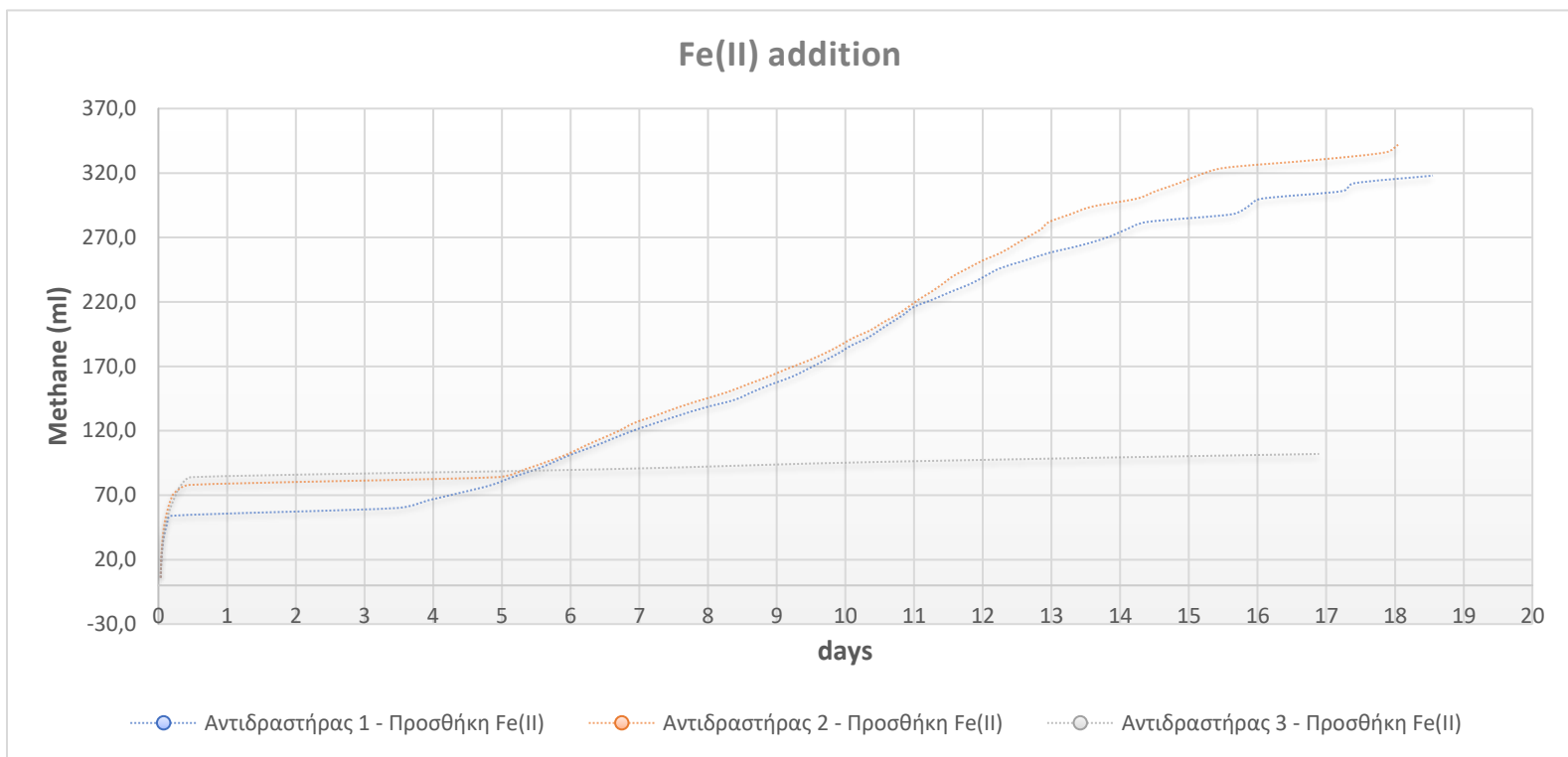
												0,89	780,00	1,12	780,00
												0,90	786,00	1,12	786,00
												0,90	792,00	1,13	792,00
												0,90	798,00	1,13	798,00
												0,91	804,00	1,14	804,00
												0,91	810,00	1,15	810,00
												0,91	816,00	1,16	816,00
												0,92	822,00	1,16	822,00
												0,92	828,00	1,17	828,00
												0,93	834,00	1,18	834,00
												0,93	840,00	1,19	840,00
												0,93	846,00	1,19	846,00
												0,94	852,00	1,20	852,00
												0,94	858,00	1,21	858,00
												0,95	864,00	1,22	864,00
												0,95	870,00	1,23	870,00
												0,96	876,00	1,24	876,00
												0,96	882,00	1,24	882,00
												0,97	888,00	1,25	888,00
												0,98	894,00	1,26	894,00
												0,99	900,00	1,27	900,00
												1,01	906,00	1,28	906,00

												1,04	912,00	1,29	912,00
												1,07	918,00	1,30	918,00
												1,11	924,00	1,31	924,00
												1,18	930,00	1,32	930,00
												2,86	936,00	1,33	936,00
												2,97	942,00	1,34	942,00
												3,05	948,00	1,35	948,00
												3,13	954,00	1,36	954,00
														1,37	960,00
														1,38	966,00
														1,39	972,00
														1,40	978,00
														1,42	984,00
														1,43	990,00
														1,44	996,00
														1,45	1002,00
														1,47	1008,00
														1,48	1014,00
														1,49	1020,00
														1,51	1026,00
														1,52	1032,00
														1,54	1038,00

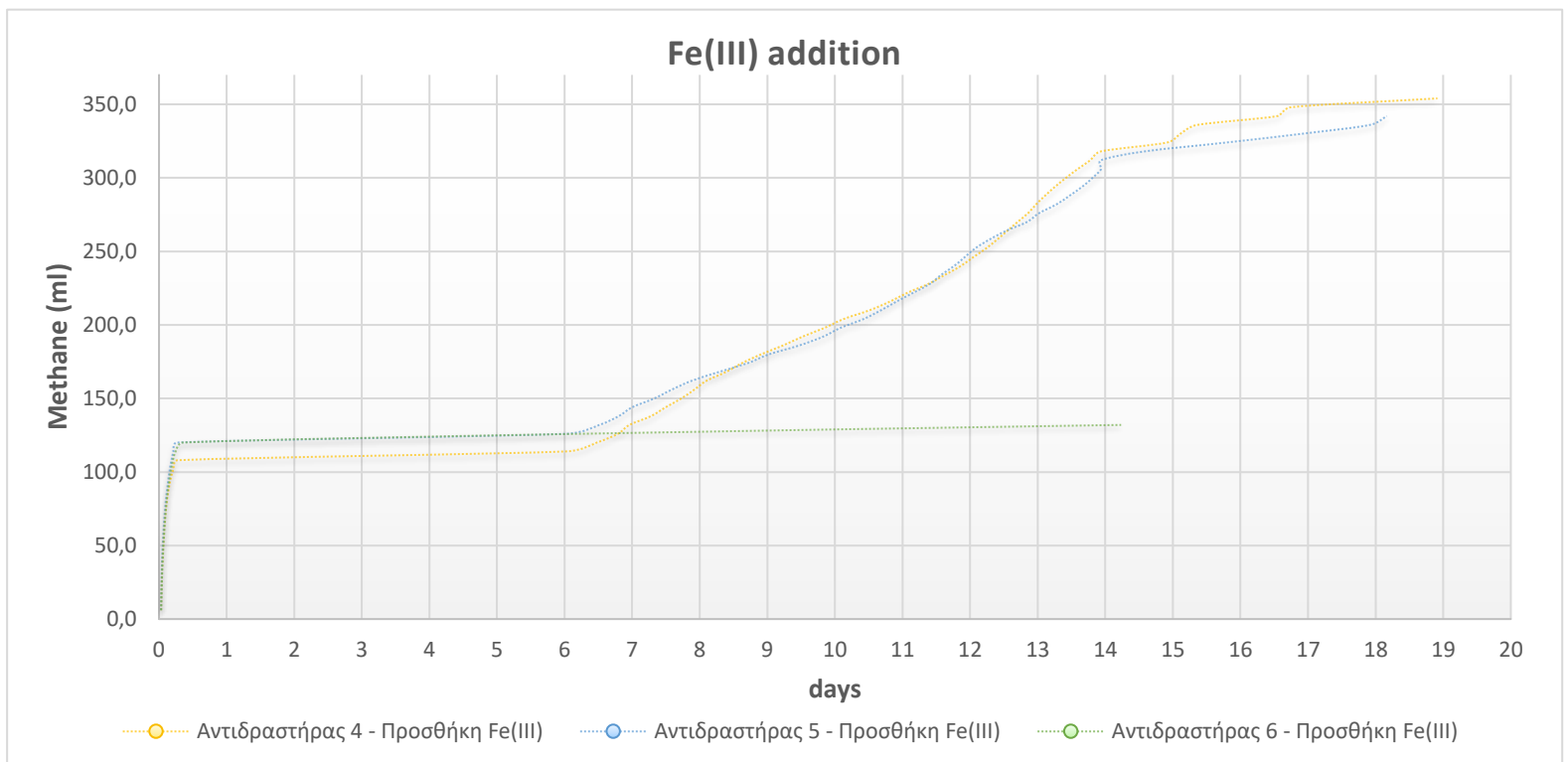
															1,55	1044,00
															1,57	1050,00
															1,59	1056,00
															1,61	1062,00
															1,63	1068,00
															1,65	1074,00
															1,67	1080,00
															1,69	1086,00
															1,72	1092,00
															1,75	1098,00
															1,78	1104,00
															1,81	1110,00
															1,86	1116,00
															3,70	1122,00
															3,78	1128,00
															3,83	1134,00
															3,89	1140,00

Πίνακας 16: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου από τους μικροοργανισμούς (Σειρά Β)

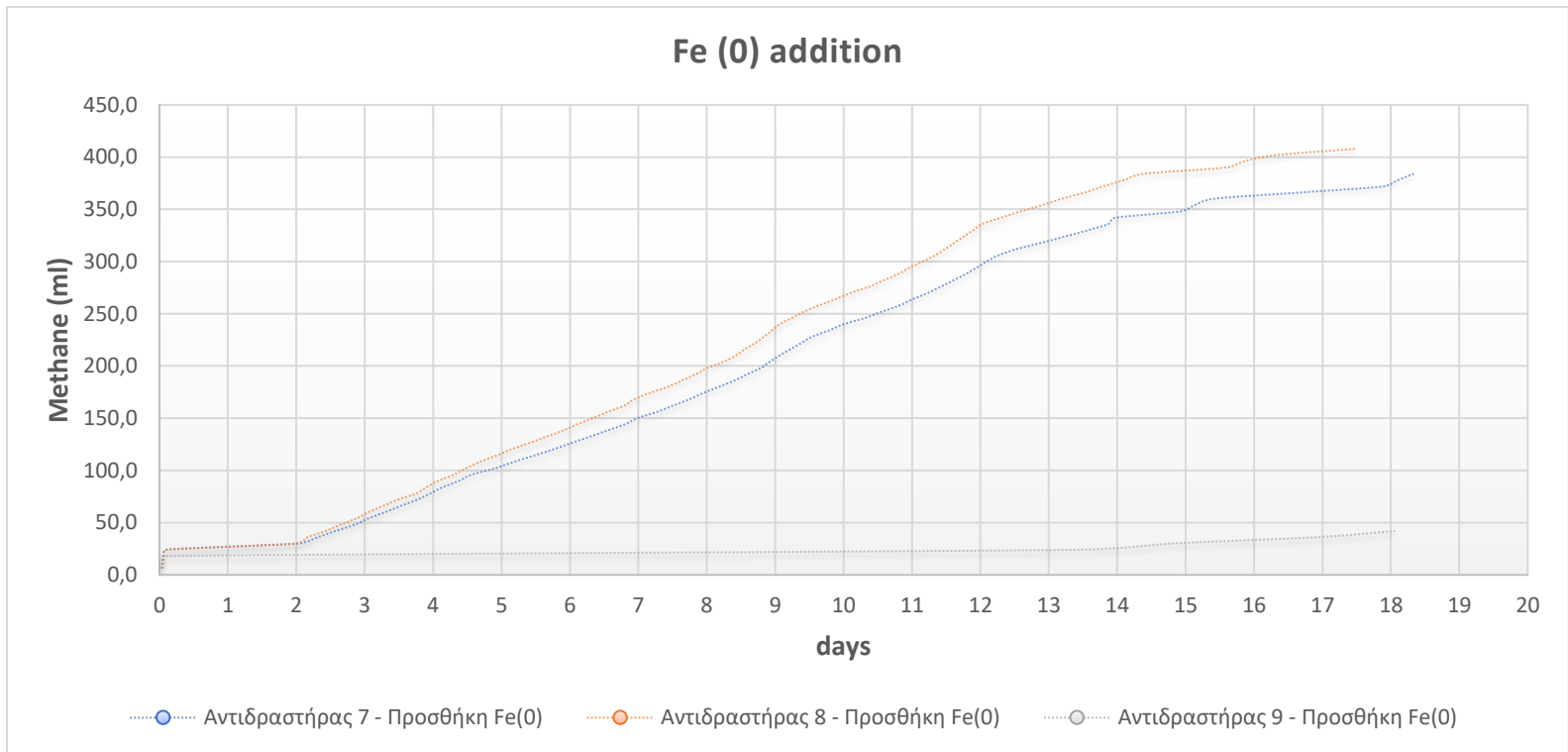
Στην πορεία σχεδιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τον παραπάνω πίνακα για τους 16 αντιδραστήρες.



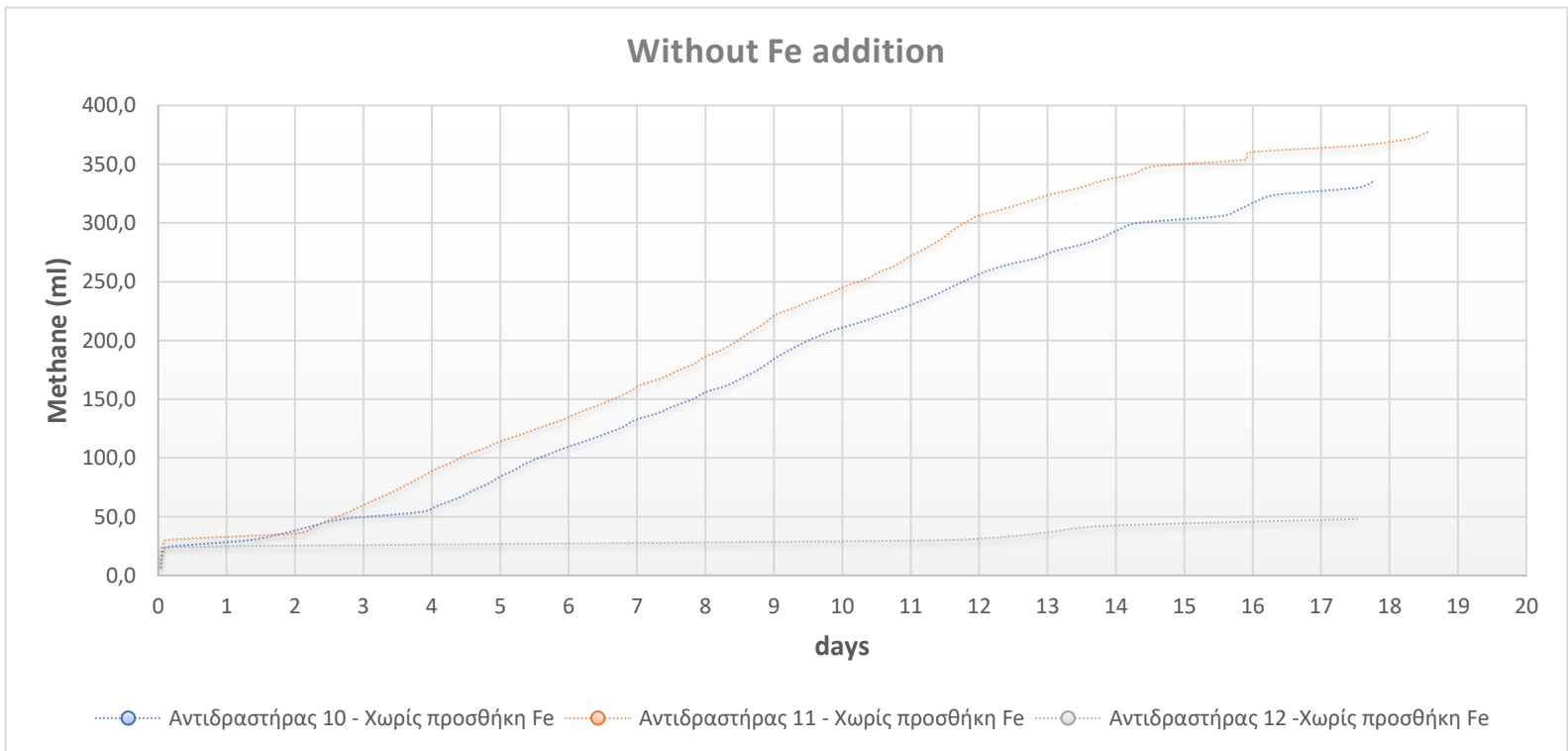
Διάγραμμα 14: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (II)



Διάγραμμα 13: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (III)



Διάγραμμα 15: Παραγωγή βιοαερίου υπο την επίδραση Fe (0)



Διάγραμμα 16: Παραγωγή βιοαερίου χωρίς την επίδραση Fe

8.1.1. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 14: Παραγωγή βιοαερίου υπό την επίδραση Fe (II)

- Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η παραγωγή μεθανίου υπό την επίδραση Fe (II) στους τρεις πρώτους αντιδραστήρες. Οι αντιδραστήρες 1,2 φαίνεται να λειτουργούν σχεδόν το ίδιο και η ποσότητα μεθανίου που παράγεται είναι σχεδόν ίση.
- Παρατηρείται ότι οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί ξεκινούν με σκοπό την παραγωγή μεθανίου περίπου μετά την 4η ημέρα, όπου στην συνέχεια πραγματοποιείται μία γραμμική αύξηση της παραγωγής του μεθανίου έως περίπου την 14η ημέρα. Ακολούθως, παρατηρείται μία κάμψη του ρυθμού παραγωγής έως ότου φθάσει η 18η ημέρα όπου σταθεροποιείται η παραγωγή του μεθανίου. Ο λόγος που υπάρχει αυτή η γραμμική καμπύλη στην παραγωγή μεθανίου είναι επειδή αρχικά καταναλώνεται το εύκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υλικό και στην συνέχεια καταναλώνονται τα υπόλοιπα κλάσματα βιοδιασπάσιμου οργανικού υλικού. Επιπρόσθετα, στο blank, όπου δεν υπάρχει 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 13: Παραγωγή βιοαερίου υπό την επίδραση Fe (III)

- Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η παραγωγή μεθανίου υπό την επίδραση Fe (III) στους αντιδραστήρες 4,5,6. Οι αντιδραστήρες 4,5 φαίνεται να λειτουργούν σχεδόν το ίδιο και η ποσότητα μεθανίου που παράγεται είναι σχεδόν ίση. Μέχρι και την 14^η ημέρα, παράγονται και στους δυο αντιδραστήρες περίπου 325 ml μεθάνιο. Μέχρι και την ολοκλήρωση του πειράματος συμπεριφέρονται και οι δύο με τον ίδιο τρόπο με τη διαφορά ότι ο 4^{ος} αντιδραστήρας παράγει 350 ml μεθάνιο, ενώ ο 5^{ος} 345 ml μεθάνιο περίπου.
- Ο αντιδραστήρας 6 που λειτουργεί ως τυφλό, θα παράγει πολύ λιγότερο μεθάνιο (140 ml).
- Το συμπέρασμα είναι πως ο Fe (III) δεν παρεμποδίζει την παραγωγή μεθανίου και ίσως πιο ευνοϊκά σε σχέση με τον Fe (II).
- Συγκριτικά με τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί διοξείδιο σιδήρου, εδώ παρατηρείται μία πιο αργή εκκίνηση της διεργασίας της μεθανογένεσης. Η διαδικασία φαίνεται να ξεκινάει την 6η ημέρα. Παρατηρείται και εδώ γραμμικής αύξησης του παραγόμενου μεθανίου και διαρκεί περίπου 8 ημέρες, με μέγιστη ποσότητα παραγωγής του μεθανίου τα 350 ml.

Διάγραμμα 15: Παραγωγή βιοαερίου υπό την επίδραση Fe (0)

- Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η παραγωγή μεθανίου υπό την επίδραση Fe (0) στους αντιδραστήρες 7,8,9. Οι αντιδραστήρες 7,8 φαίνεται να λειτουργούν σχεδόν το ίδιο και η ποσότητα μεθανίου που παράγεται είναι σχεδόν ίση. Μέχρι και την ολοκλήρωση του πειράματος

συμπεριφέρονται και οι δύο με τον ίδιο τρόπο με τη διαφορά ότι ο 8^{ος} αντιδραστήρας παράγει 405 ml μεθάνιο, ενώ ο 7^{ος} 380 ml μεθάνιο περίπου.

➤ Ο αντιδραστήρας 9 που λειτουργεί ως τυφλό, θα παράγει πολύ λιγότερο μεθάνιο (49 ml). Το συμπέρασμα είναι πως ο Fe (0) επιδρά ευνοϊκά στην παραγωγή μεθανίου.

➤ Σε αυτή την περίπτωση, τα δείγματα που περιέχουν μεταλλικό σίδηρο παρουσιάζουν πιο γρήγορη εκκίνηση της διεργασίας της μεθανογένεσης. Η διαδικασία φαίνεται να ξεκινάει την 2η ημέρα, η παραγωγή μεθανίου είναι γραμμική και διαρκεί περίπου 13 ημέρες. Η μέγιστη ποσότητα μεθανίου είναι μεγαλύτερη και περίπου ίση με 400 ml σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν δισθενή και τρισθενή σίδηρο.

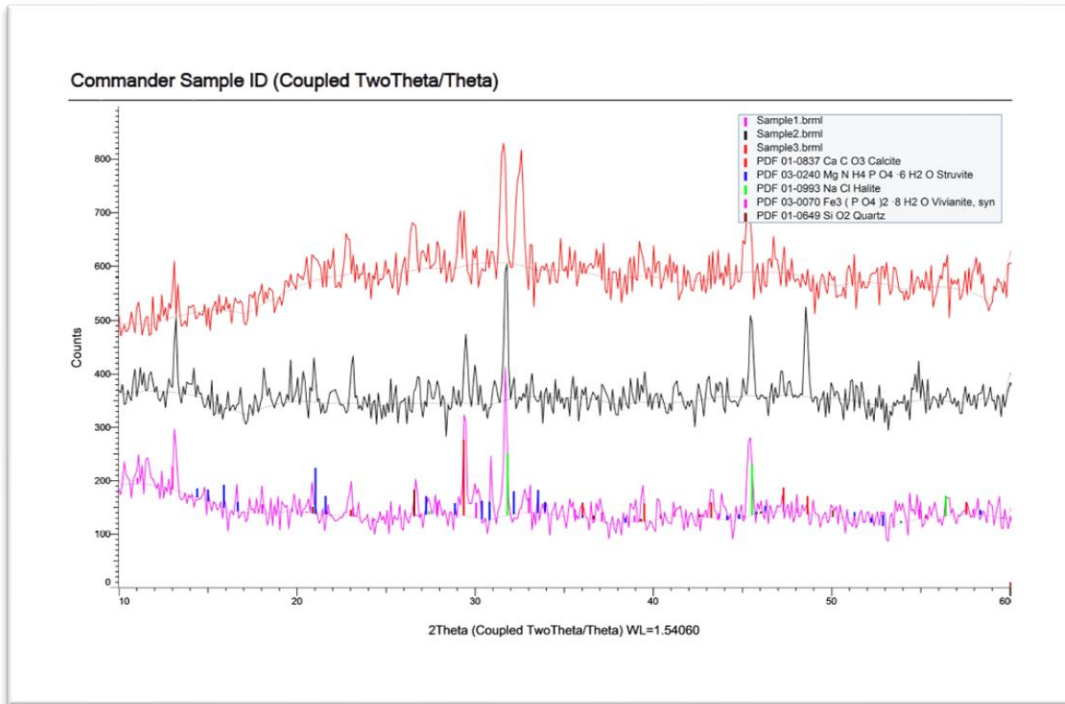
Διάγραμμα 16: Παραγωγή βιοαερίου χωρίς την επίδραση Fe

➤ Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η παραγωγή μεθανίου χωρίς την επίδραση Fe στους αντιδραστήρες 10,11,12. Οι αντιδραστήρες 10,11 φαίνεται να λειτουργούν σχεδόν το ίδιο και η ποσότητα μεθανίου που παράγεται είναι σχεδόν ίση. Μέχρι και την ολοκλήρωση του πειράματος συμπεριφέρονται και οι δύο με τον ίδιο τρόπο με τη διαφορά ότι ο 11^{ος} αντιδραστήρας παράγει 380 ml μεθάνιο, ενώ ο 10^{ος} 340 ml μεθάνιο περίπου.

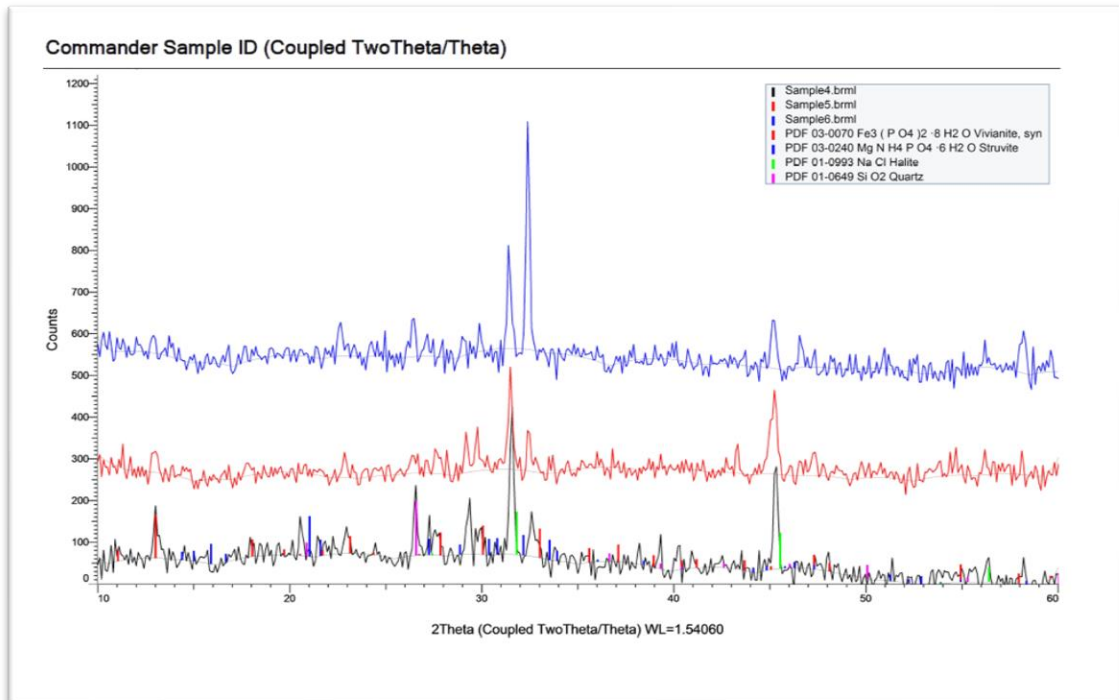
➤ Ο αντιδραστήρας 12 που λειτουργεί ως τυφλό, θα παράγει πολύ λιγότερο μεθάνιο (50 ml).

➤ Παρατηρείται πως η παραγωγή μεθανίου αρχίζει από την ημέρα 0 και η αύξηση της παραγωγής μεθανίου γίνεται γραμμικά. Δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφοροποίηση σε σχέση με τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί επιπλέον σίδηρος. Η μέγιστη ποσότητα μεθανίου είναι περίπου ίση με 400 ml σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν δισθενή και τρισθενή σίδηρο.

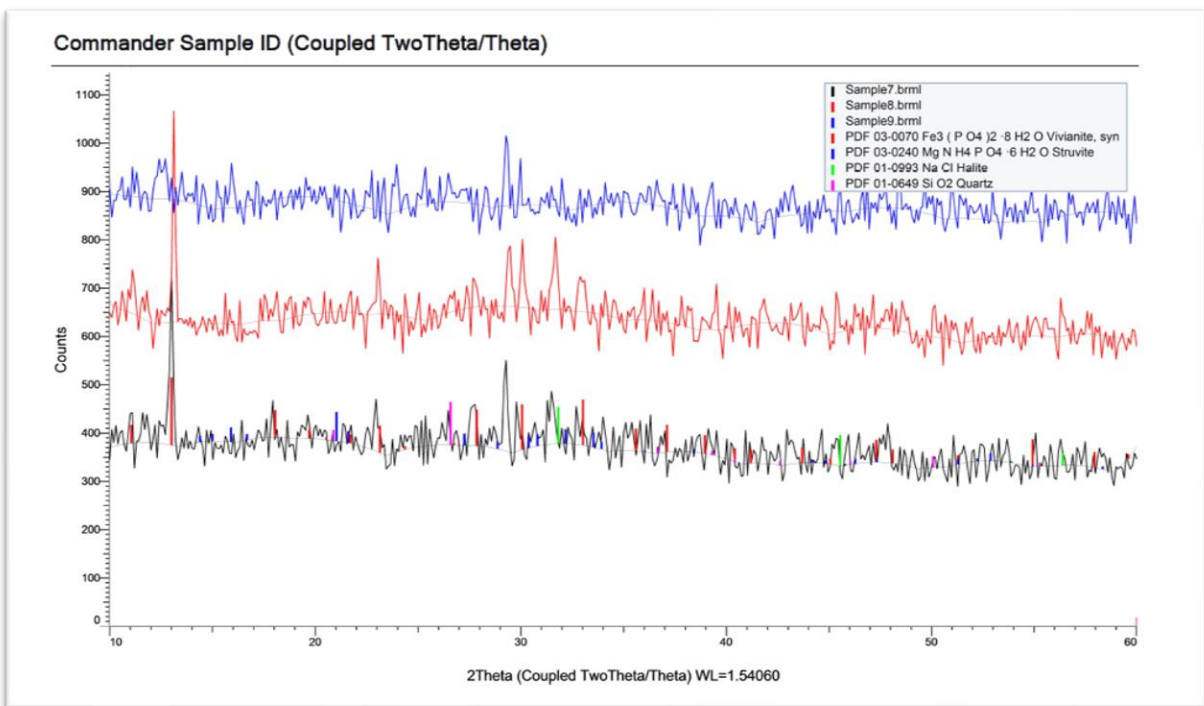
8.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD



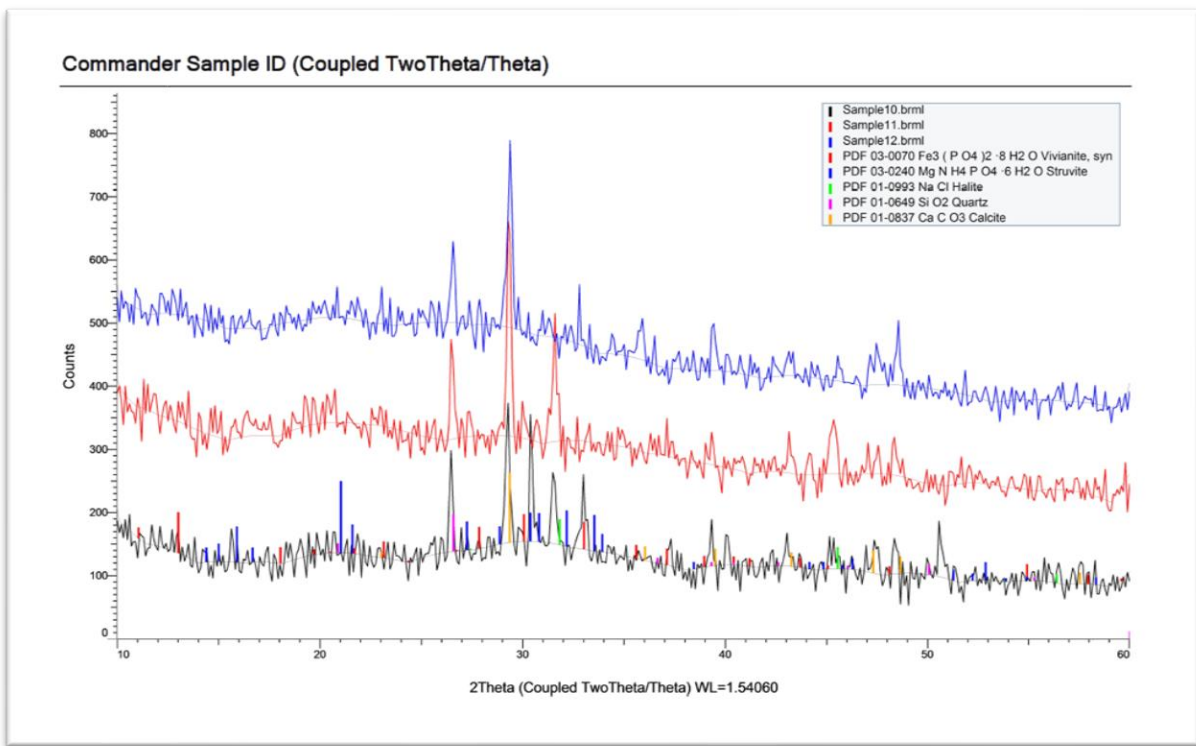
Διάγραμμα 18: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τους αντιδραστήρες 1-2-3 που περιέχουν Fe (II) μετά το BMP TEST



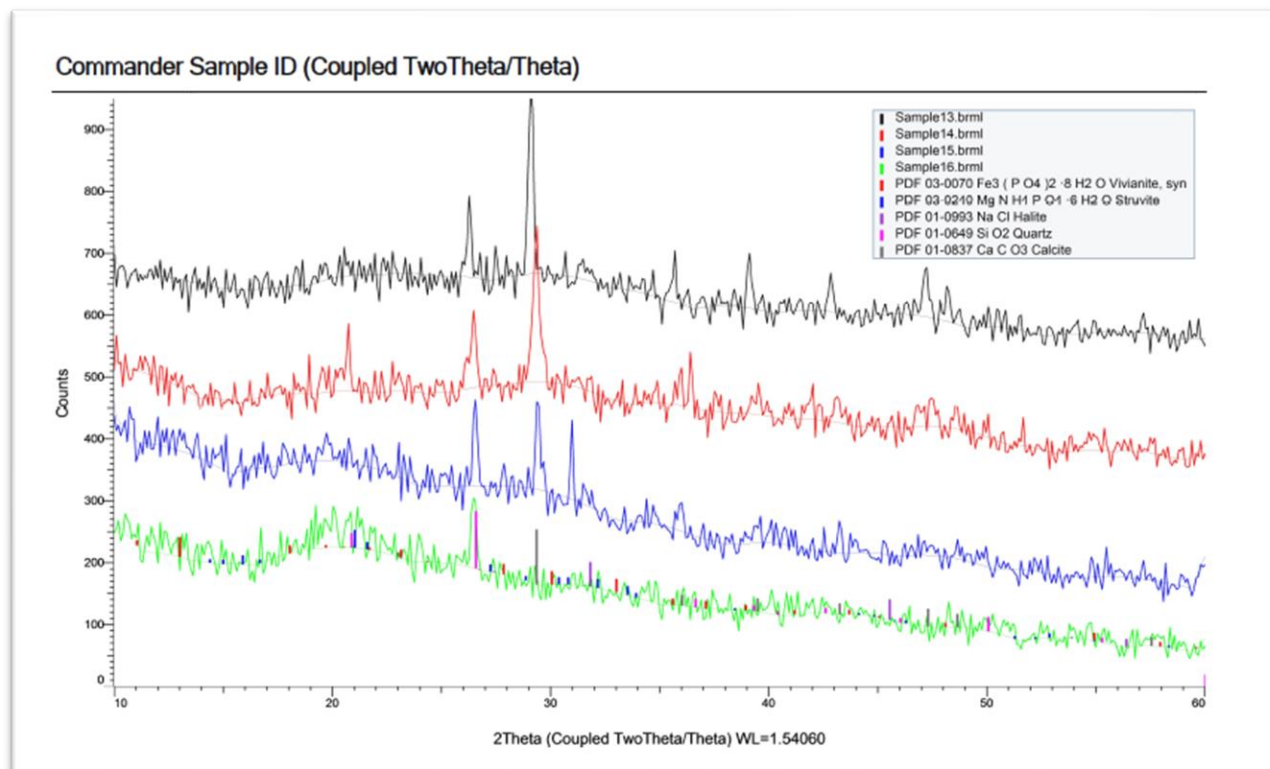
Διάγραμμα 17: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τους αντιδραστήρες 4-5-6 που περιέχουν Fe (III) μετά το BMP TEST



Διάγραμμα 20: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τους αντιδραστήρες 7-8-9 που περιέχουν Fe (0) μετά το BMP TEST



Διάγραμμα 19: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τους αντιδραστήρες 10-11-12 που δεν περιέχουν Fe μετά το BMP TEST



Διάγραμμα 21: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση XRD για τους αντιδραστήρες 13-14-15-16 που δεν περιέχουν Fe (Blank, Positive 3,0 gr glucose, Positive 4,5 gr glucose, Positive 6,0 gr glucose) μετά το BMP TEST

8.2.1. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD

Διάγραμμα 17

- Παρατηρούμε ότι δεν σχηματίζεται βιβιανίτης όταν η αναερόβια σταθεροποιημένη ιλύς βρίσκεται μόνη της. Το μόνο που σχηματίζεται είναι το ένυδρο θεικό ασβέστιο (CaSO_4).

Διάγραμμα 18

- Παρατηρούμε ότι δεν σχηματίζεται βιβιανίτης όταν η λάσπη αυτή βρίσκεται μόνη της. Σχηματίζεται ένυδρο θεικό ασβέστιο (CaSO_4), χαλίτης (NaCl) σε μεγάλες ποσότητες, αφού παρατηρούνται και οι μεγαλύτερες κορυφές και ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).
- Τα άλατα παρουσιάζουν μεγάλη κρυσταλλικότητα (ιδιαίτερα τα άλατα νατρίου).

Διάγραμμα 19

- Παρατηρείται ο σχηματισμός Βιβιανίτη με χρώμα μπλε σε αρκετές κορυφές και αυτό επιβεβαιώνει το σχηματισμό του. Επομένως, αποδεικνύεται πως ο Fe (II) μπορεί να βοηθήσει στο σχηματισμό του vivianite.
- Σχηματίζεται χαλίτης (NaCl) σε μεγάλες ποσότητες, αφού παρατηρούνται και οι μεγαλύτερες κορυφές (κόκκινο χρώμα), στρουβίτης

- Δημιουργείται επίσης και χαλαζίας (Quartz), που είναι ένα σκληρό, κρυσταλλικό ορυκτό που αποτελείται από πυρίτιο (διοξείδιο του πυριτίου).

Επομένως, αποδεικνύεται πως η προσθήκη Fe (II) οδηγεί στο σχηματισμό βιβιανίτη.

Διάγραμμα 20

- Ο χαλίτης (NaCl) παρατηρείται σε μεγάλες ποσότητες πάλι, αφού βρίσκεται και στις μεγαλύτερες κορυφές.
- Ο βιβιανίτης εμφανίζεται εξίσου σε αρκετές κορυφές, επομένως αποδεικνύεται η ύπαρξη του.
- Δημιουργείται επίσης και χαλαζίας (Quartz) και στρουβίτης.

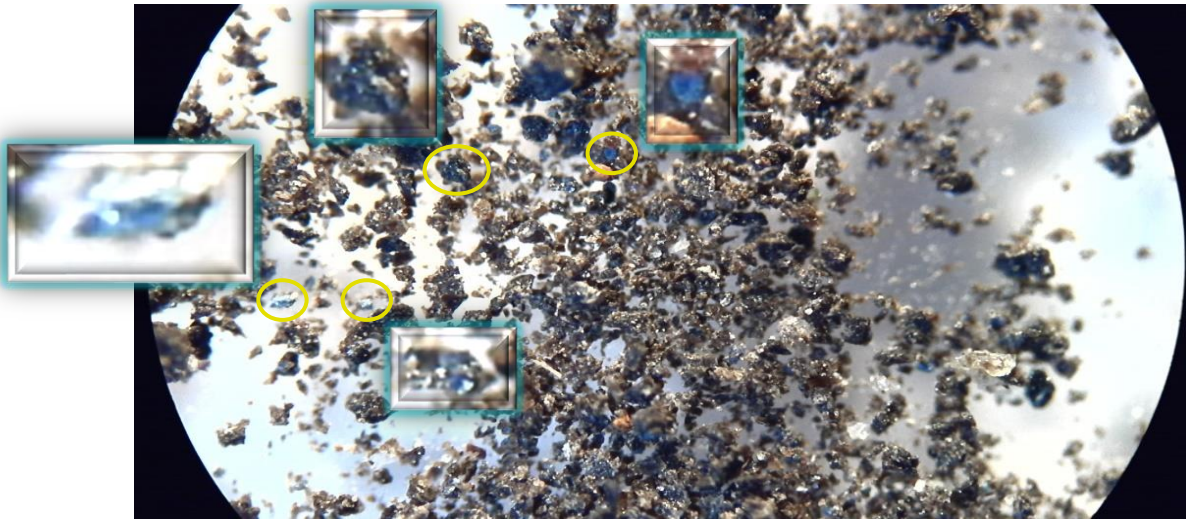
Επομένως, αποδεικνύεται πως η προσθήκη Fe (III) οδηγεί στο σχηματισμό βιβιανίτη.

Διάγραμμα 21

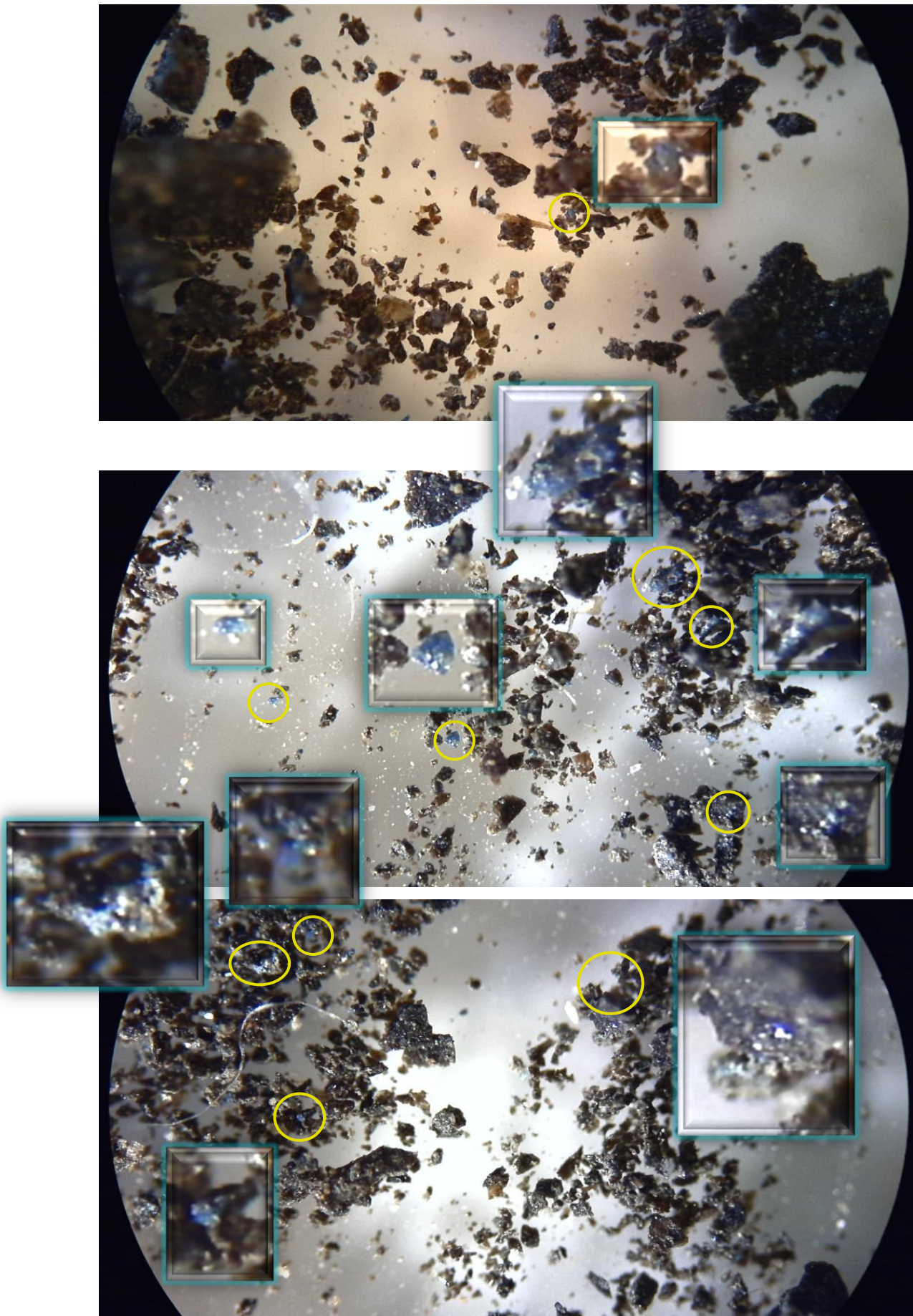
- Ο χαλίτης (NaCl) παρατηρείται σε μεγάλες ποσότητες, αφού βρίσκεται και στις μεγαλύτερες κορυφές.
- Ο βιβιανίτης εμφανίζεται εξίσου σε αρκετές κορυφές, επομένως αποδεικνύεται η ύπαρξη του.
- Δημιουργείται επίσης και χαλαζίας (Quartz), ένυδρο θεικό ασβέστιο (CaSO₄) και στρουβίτης.

Επομένως, αποδεικνύεται πως η προσθήκη Fe (0) οδηγεί στο σχηματισμό βιβιανίτη.

8.3. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ VIVIANΙΤΕ ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΣΩ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ



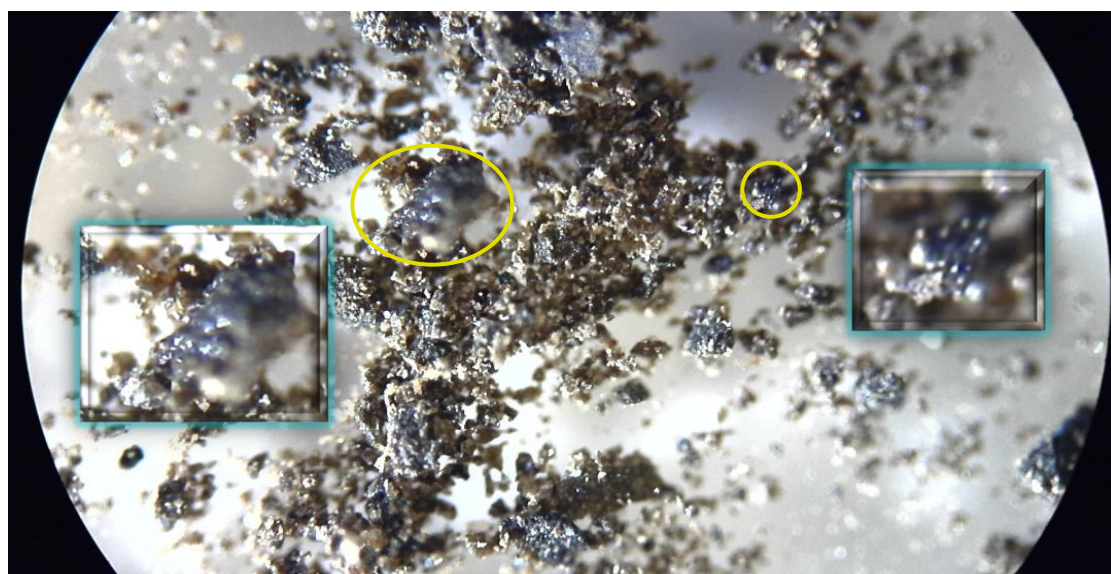
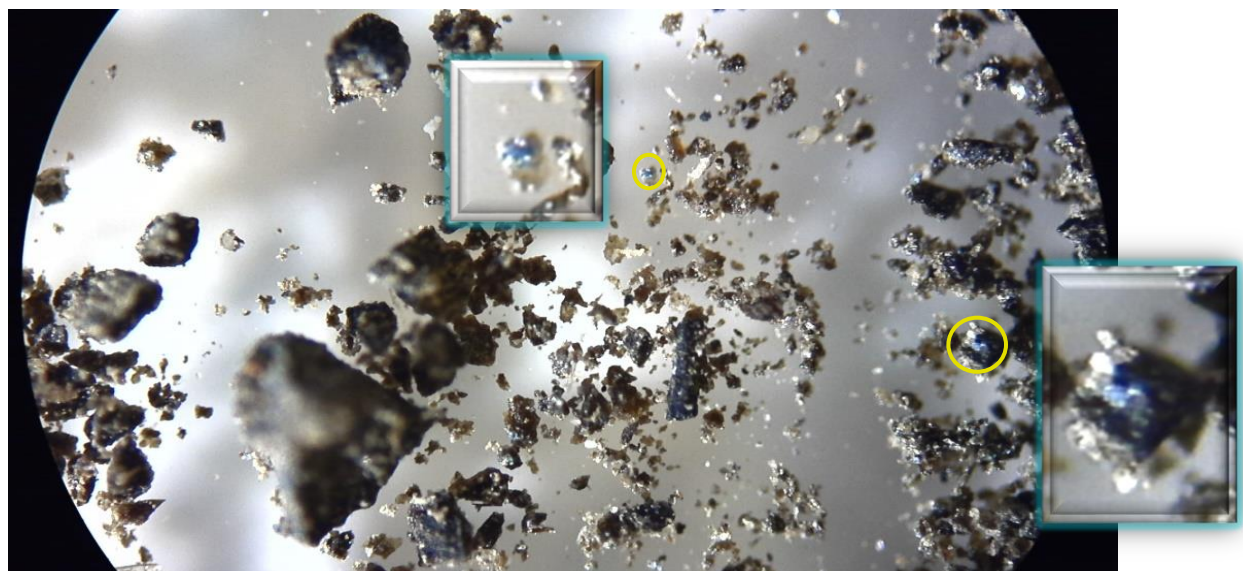
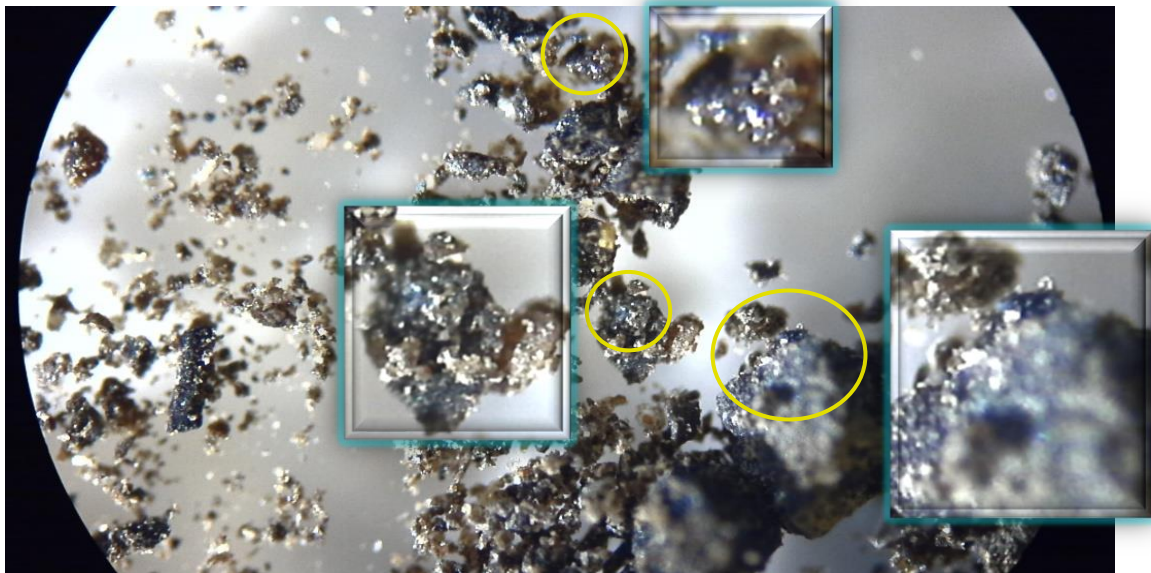
Εικόνα 37:
Αποτέλεσμα μετά την
ανάλυση
μικροσκοπίου για τον
αντιδραστήρα 1 που
περιέχει Fe (II)



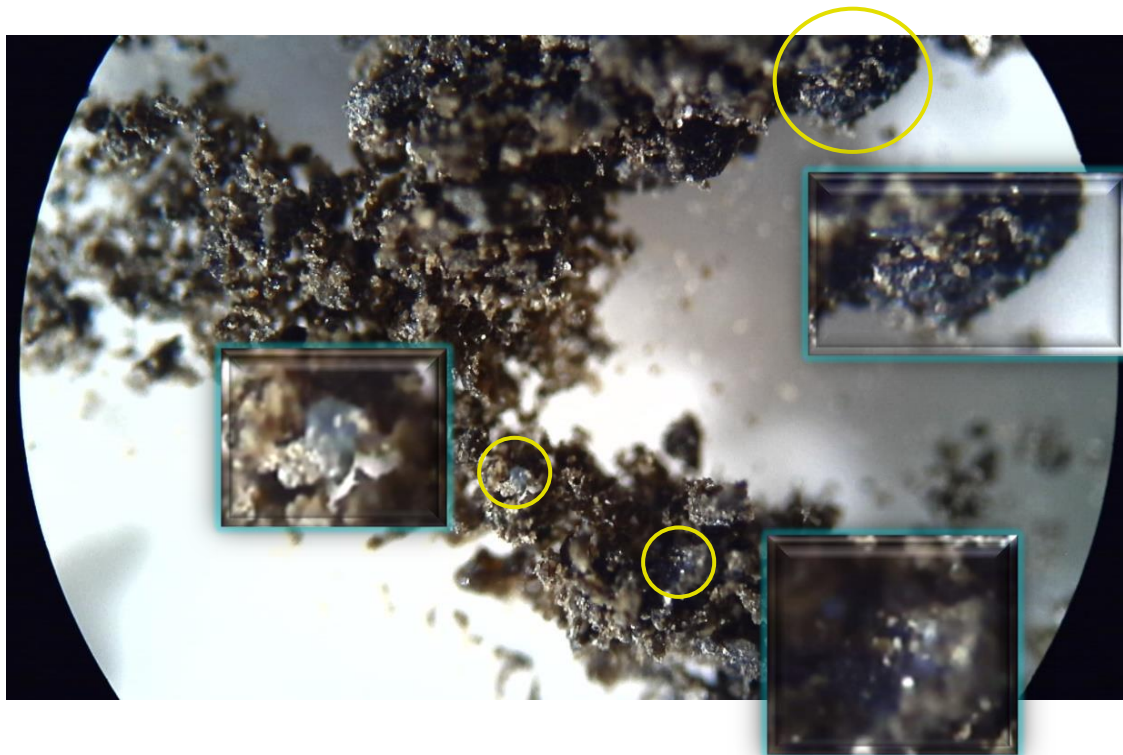
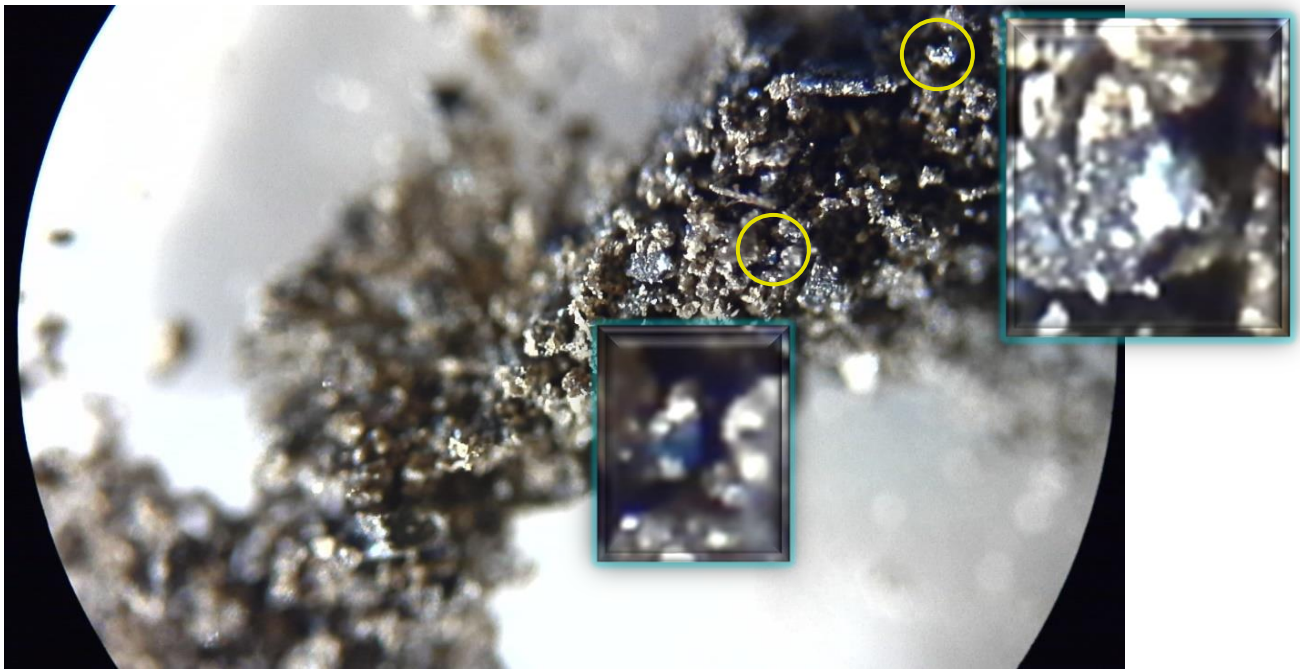
Εικόνα 38: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 2 που περιέχει Fe (II)



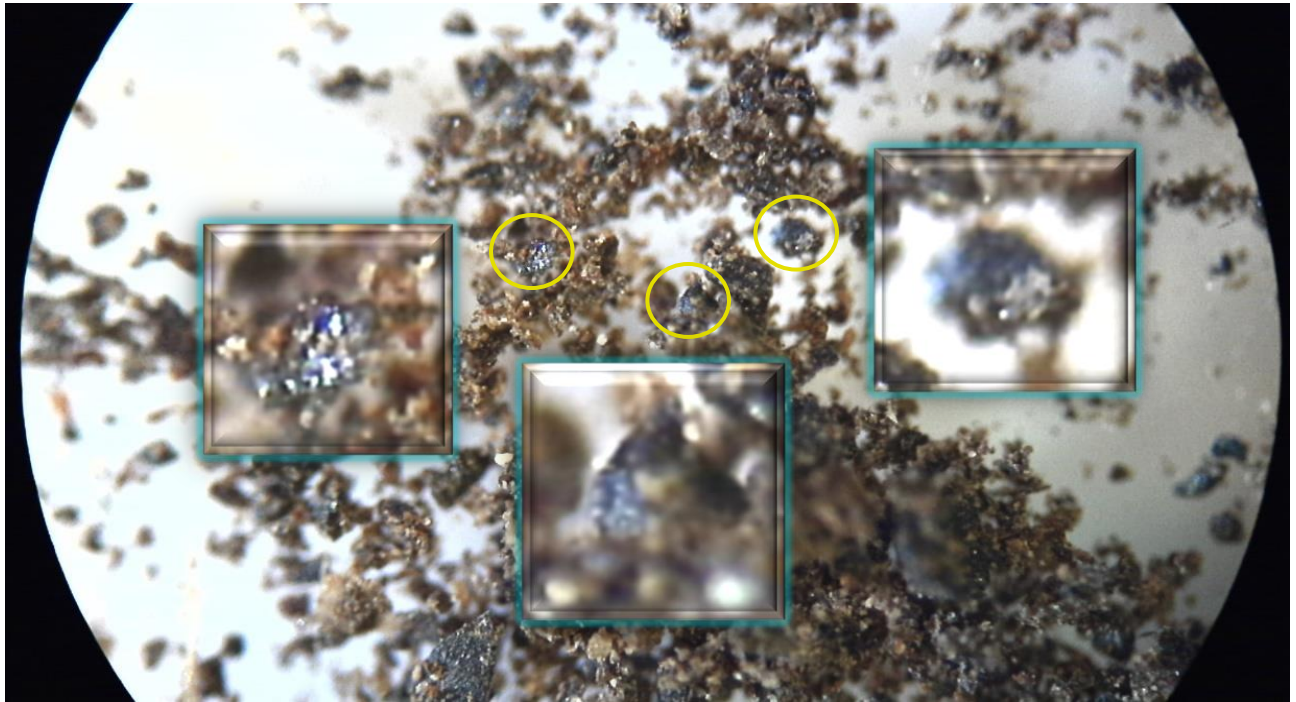
Εικόνα 39: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 3 που περιέχει Fe (II) (Blank)



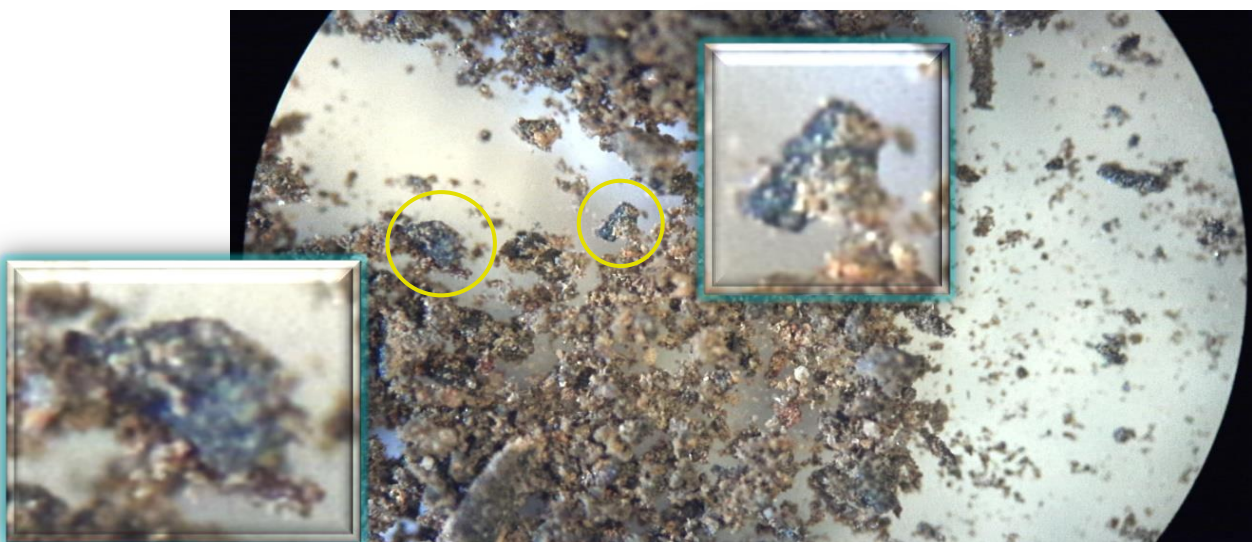
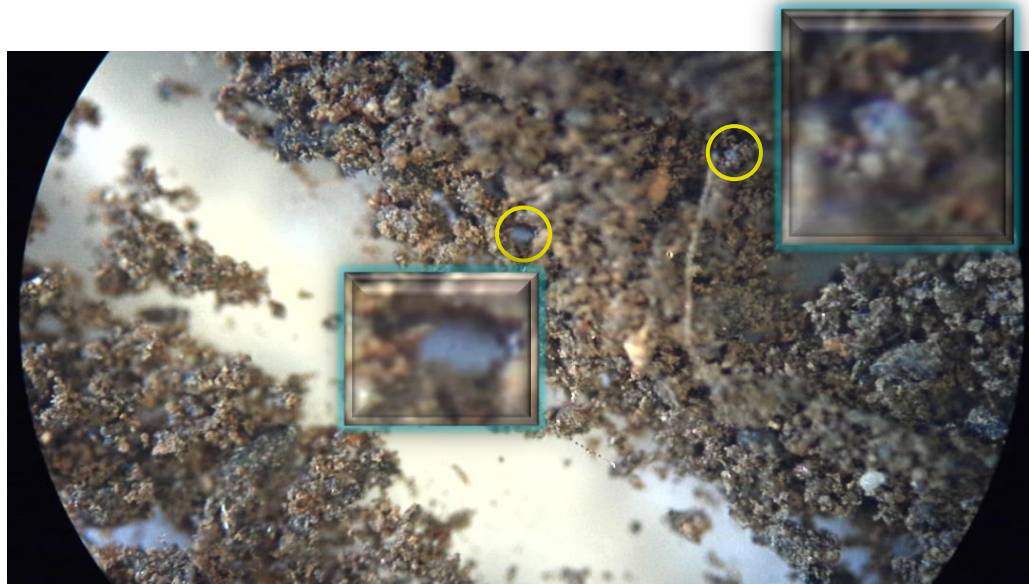
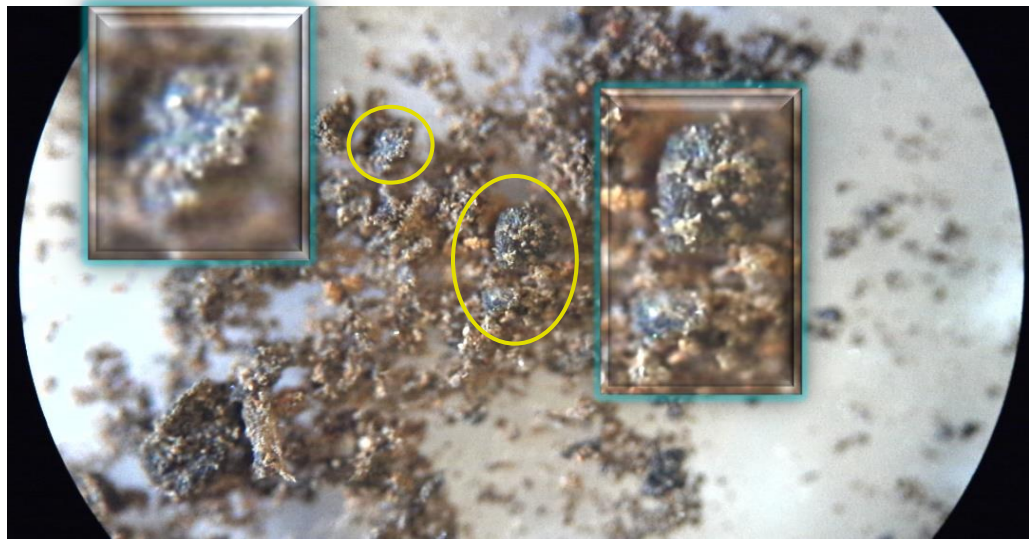
Εικόνα 40:
Αποτέλεσμα μετά την
ανάλυση
μικροσκοπίου για τον
αντιδραστήρα 4 που
περιέχει Fe (III)



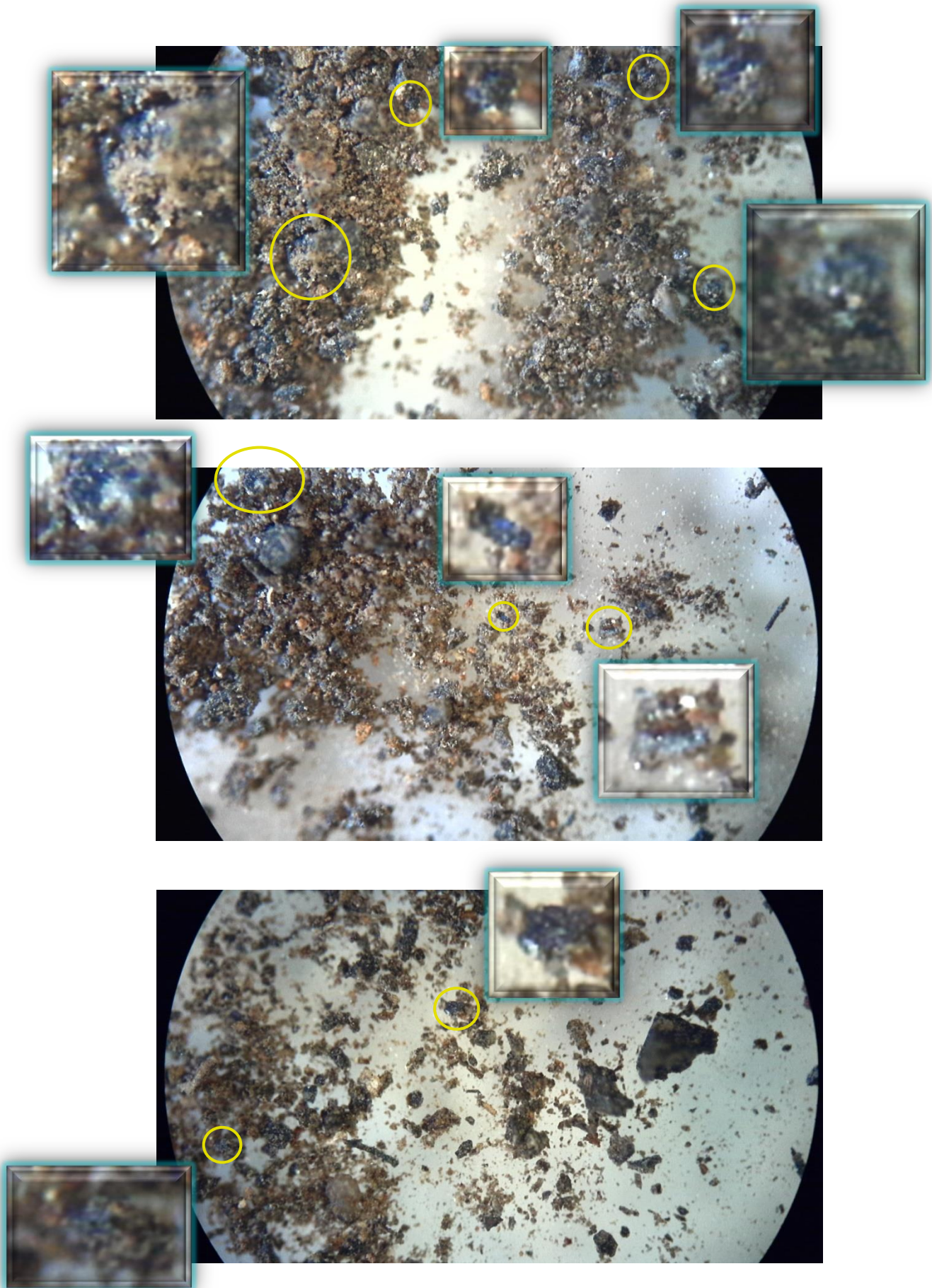
Εικόνα 41: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 5 που περιέχει Fe (III)



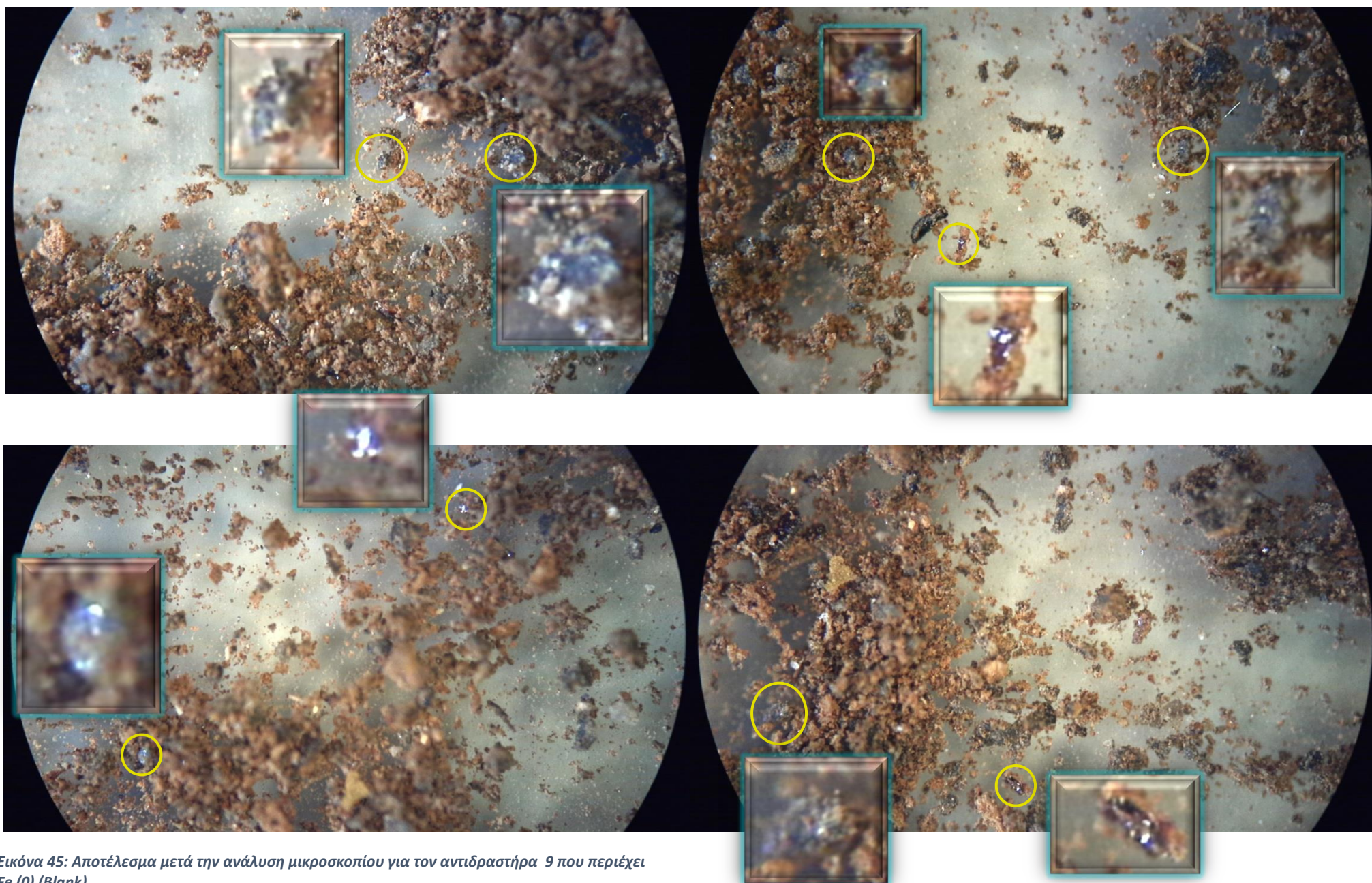
Εικόνα 42: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 6 που περιέχει Fe (III) (Blank)



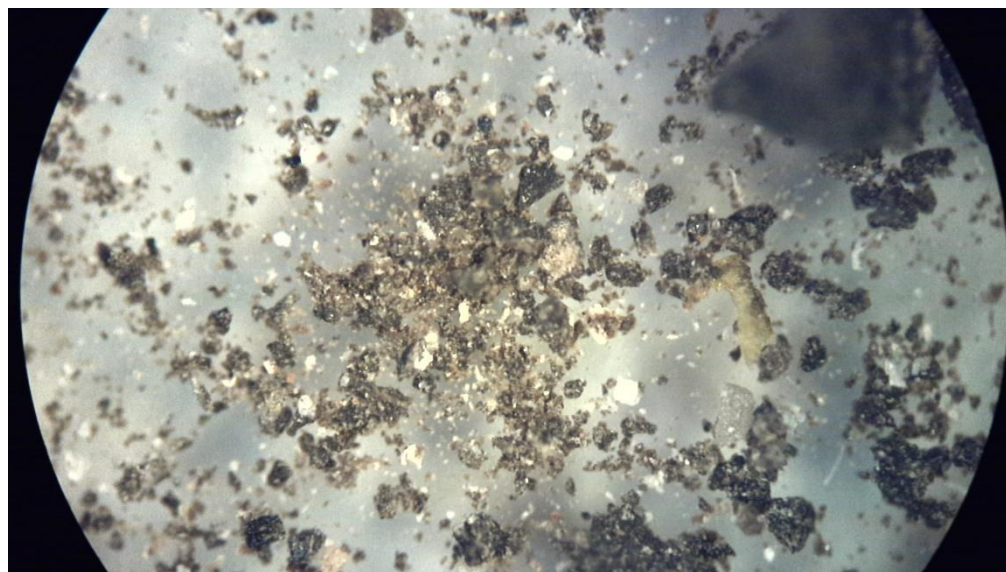
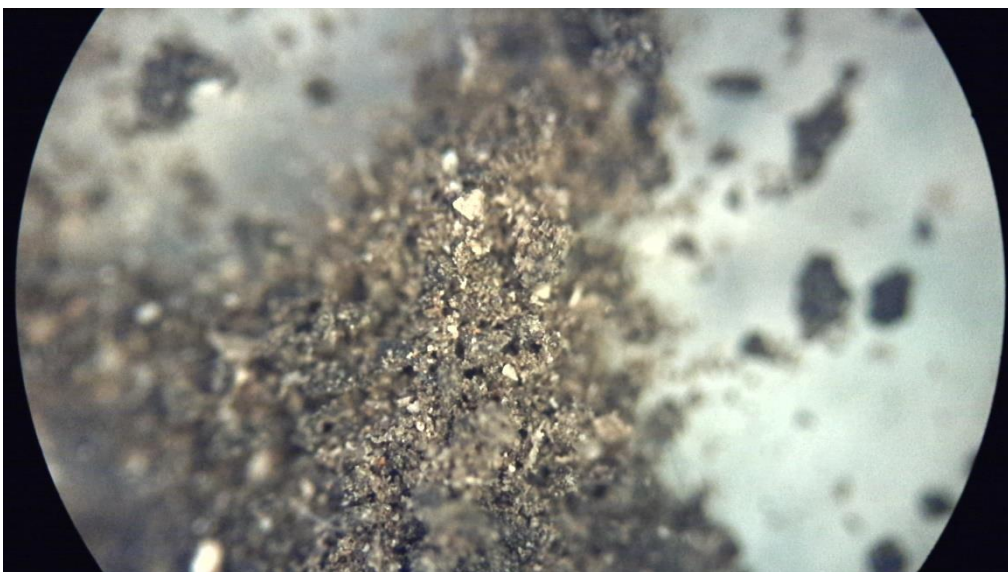
Εικόνα 43: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 7 που περιέχει Fe (0)



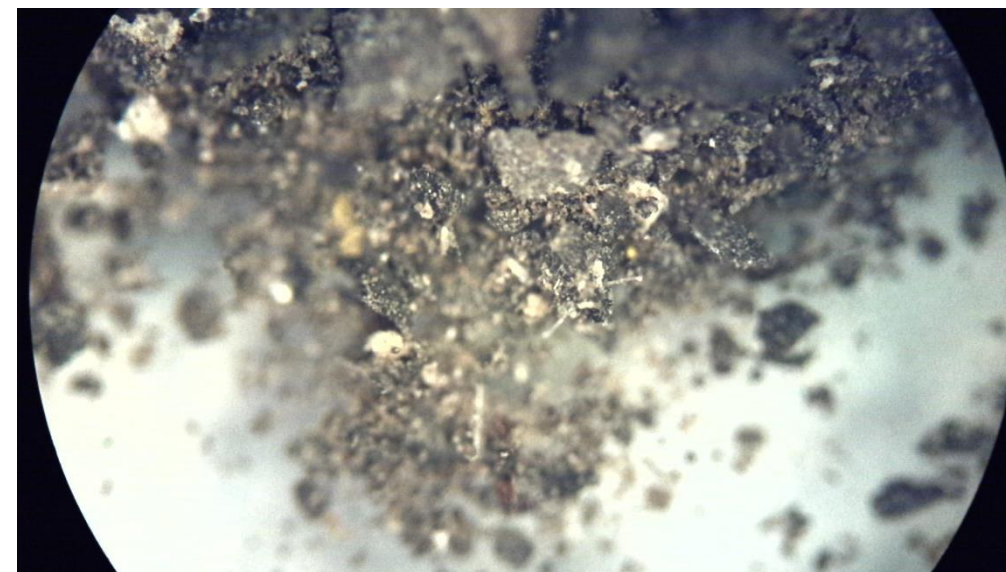
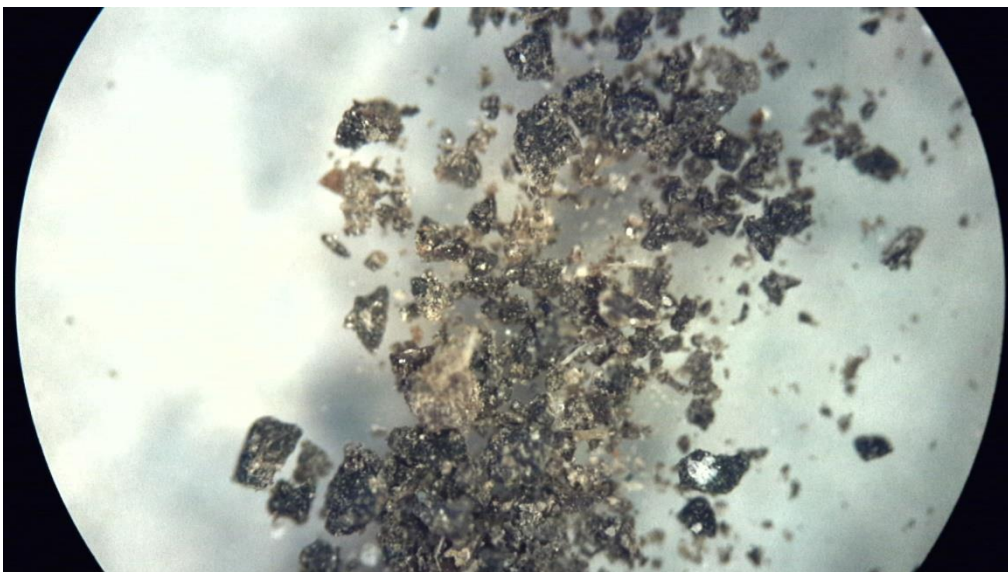
Εικόνα 44: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 8 που περιέχει Fe (0)



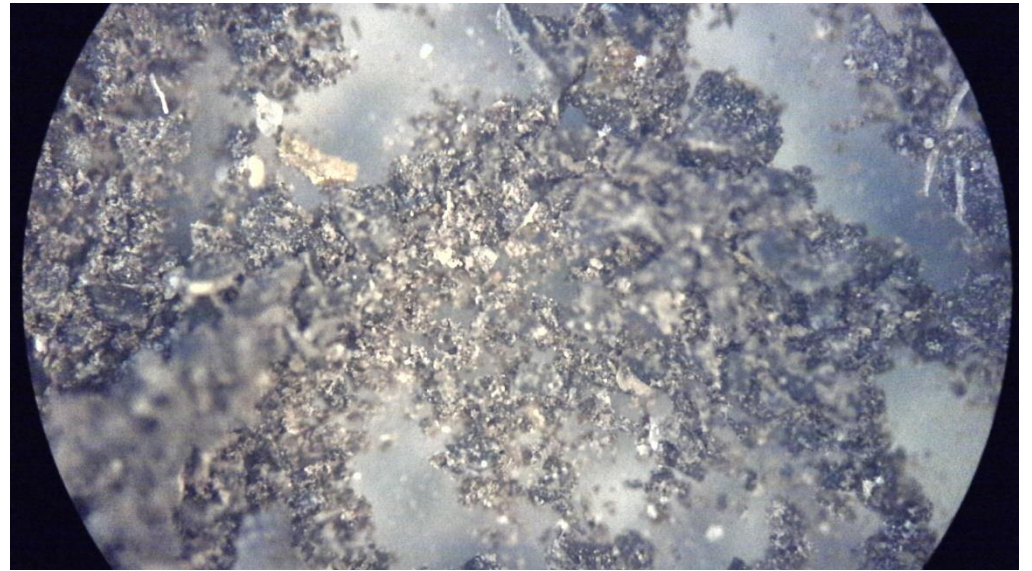
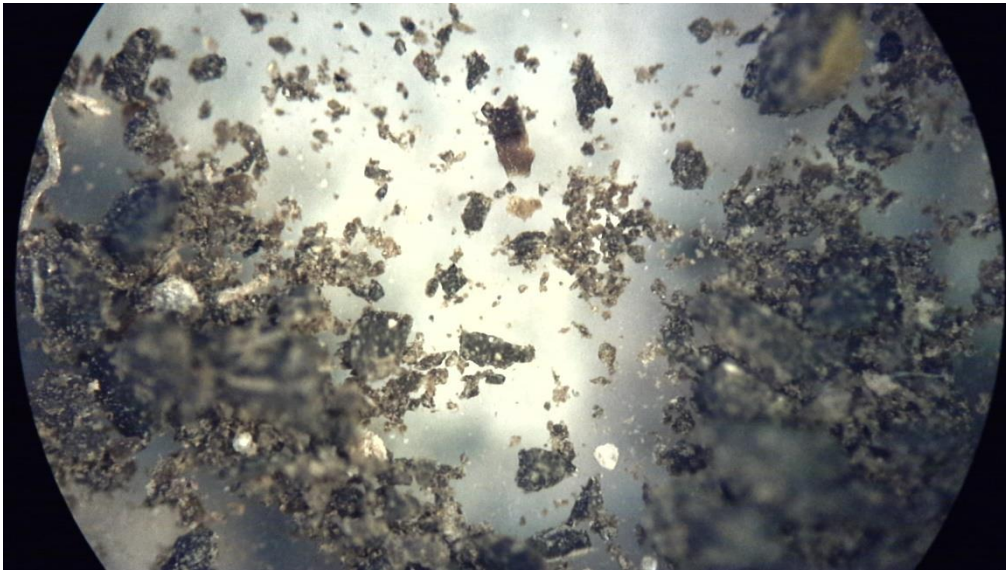
Εικόνα 45: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 9 που περιέχει Fe (0) (Blank)



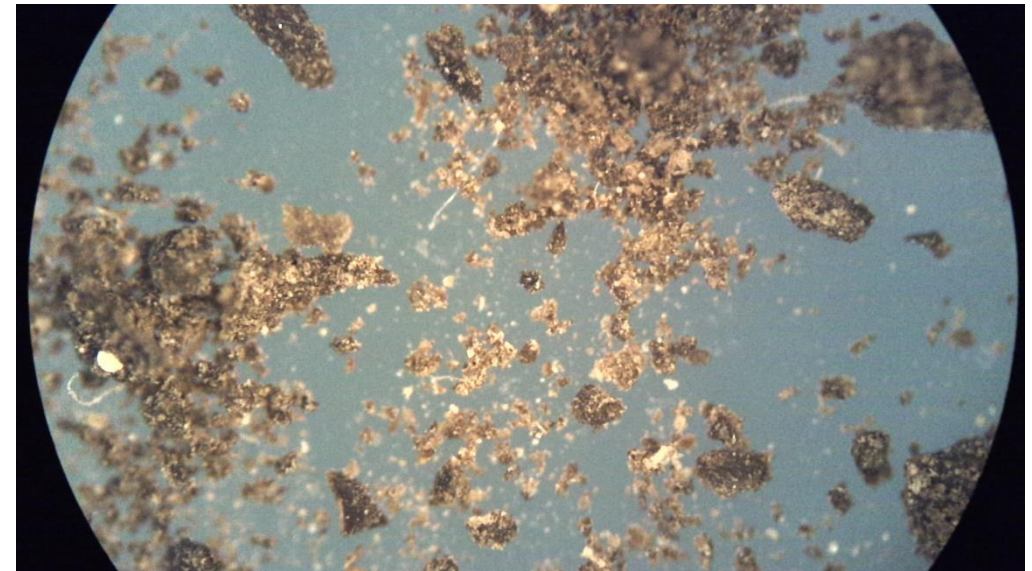
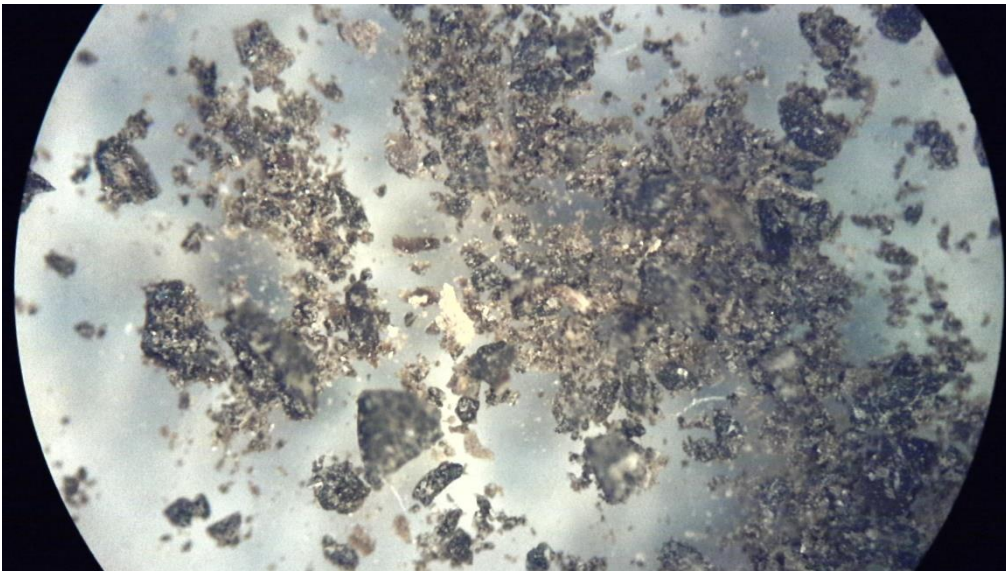
Εικόνα 46: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 10 που δεν περιέχει Fe



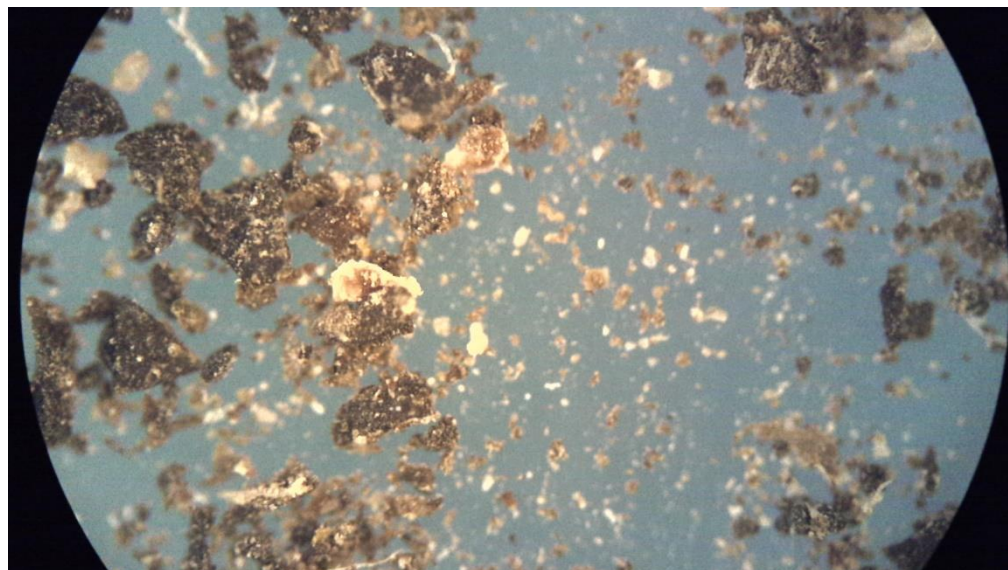
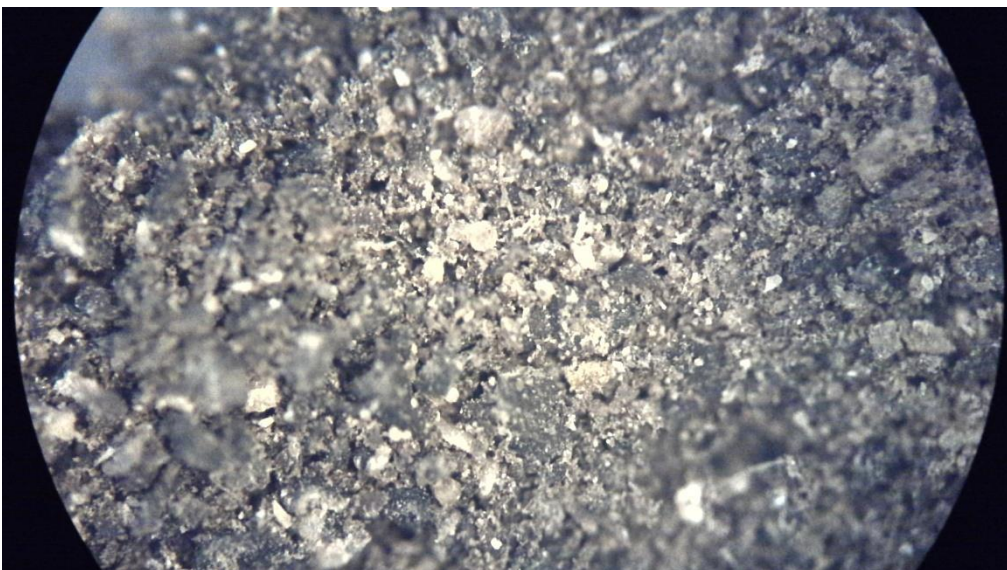
Εικόνα 47: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 11 που δεν περιέχει Fe



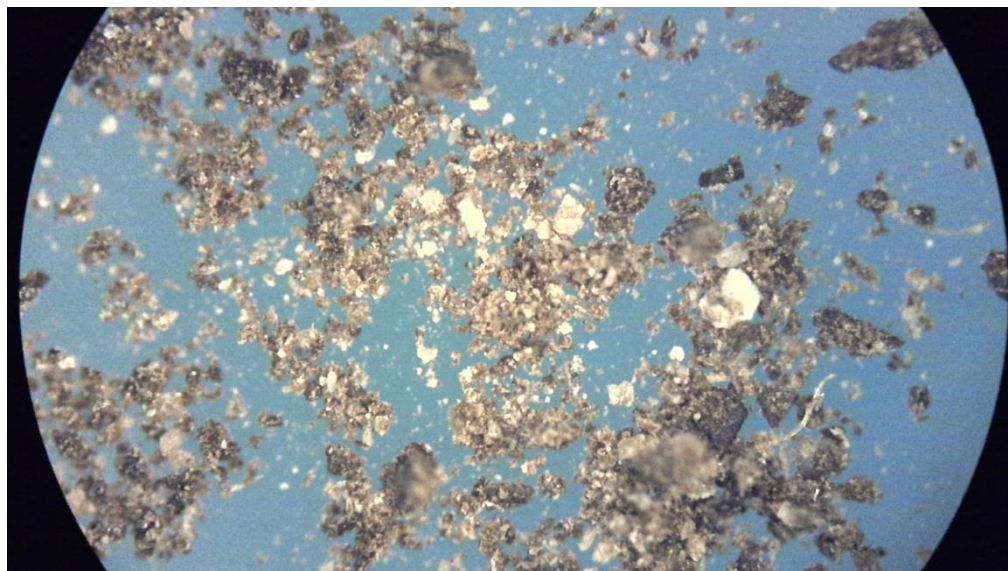
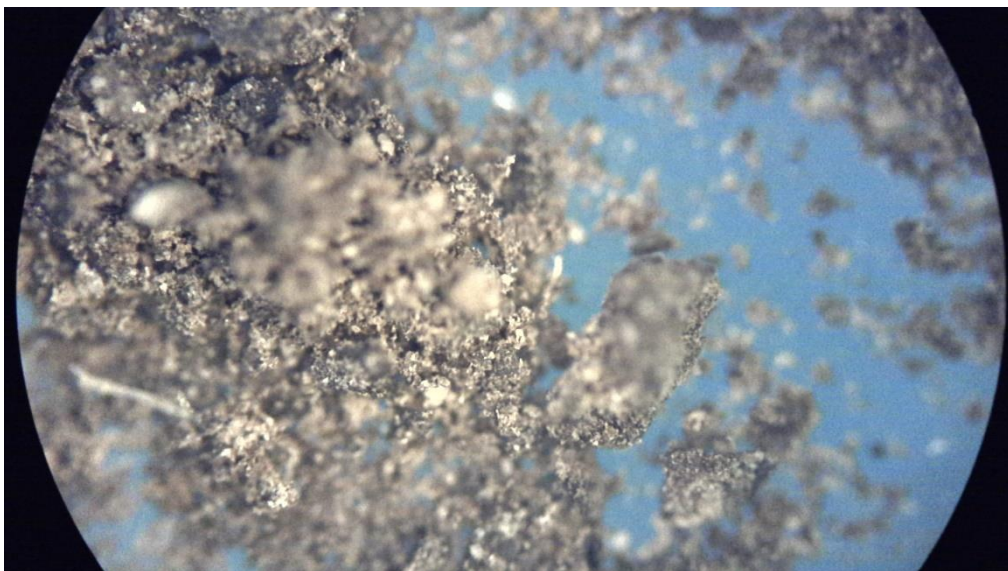
Εικόνα 49: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 12 που δεν περιέχει Fe (Blank)



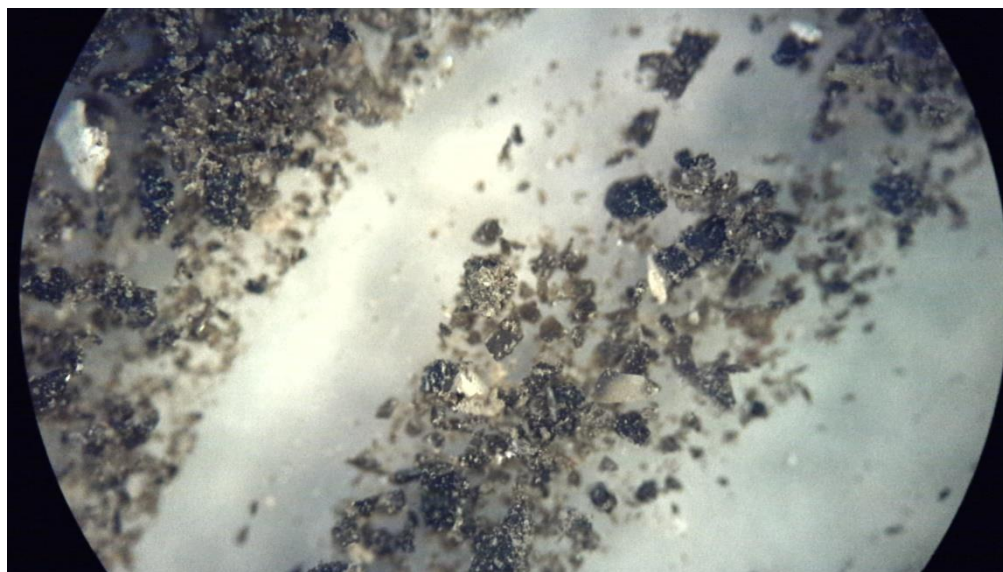
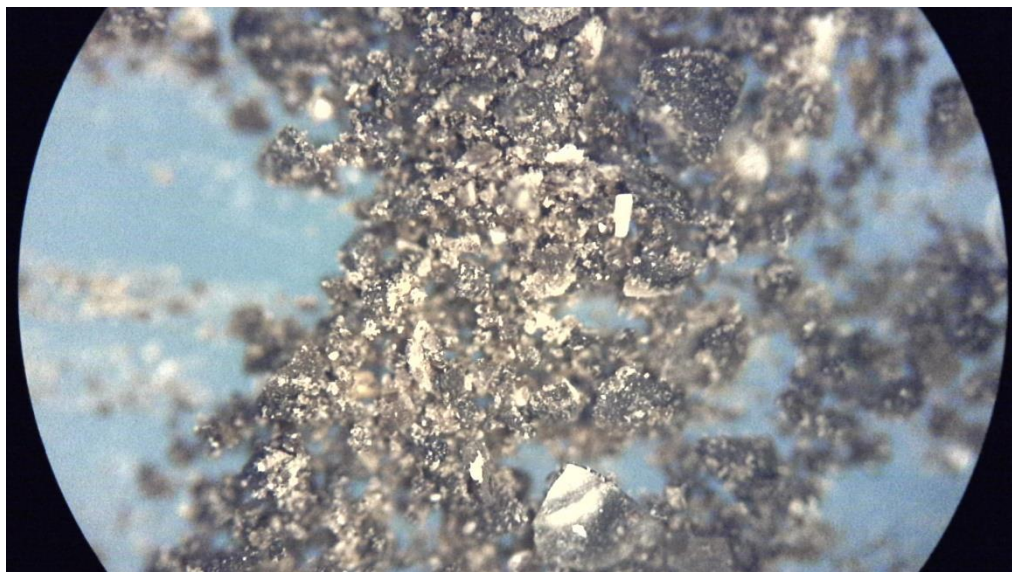
Εικόνα 48: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 13 (Blank)



Εικόνα 50: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 14 (Positive 3,0 gr Glucose)



Εικόνα 51: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 15 (Positive 4,5 gr Glucose)



Εικόνα 52: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 16 (Positive 6,0 gr Glucose)

8.3.1. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ

[Εικόνα 37: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 1 που περιέχει Fe \(II\)](#)

[Εικόνα 38: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 2 που περιέχει Fe \(II\)](#)

[Εικόνα 39: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 3 που περιέχει Fe \(II\) \(Blank\)](#)

Στις εικόνες 37,38 που προέρχονται από το μικροσκόπιο, παρατηρείται ξεκάθαρα η δημιουργία του βιβιανίτη. Ο βιβιανίτης φαίνεται να έχει σκούρο μπλε χρώμα και την χαρακτηριστική μορφή κρυστάλλου. Στην εικόνα 39 που είναι το τυφλό δείγμα δεν παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος του κάθε αντιδραστήρα. Επομένως, χρησιμοποιώντας Fe (II) μπορεί να σχηματιστεί vivianite. Και στο τυφλό που δεν υπάρχει η λυματολάσπη να αντιδράσει με τον σίδηρο δεν δημιουργείται vivianite.

[Εικόνα 40: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 4 που περιέχει Fe \(III\)](#)

[Εικόνα 41: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 5 που περιέχει Fe \(III\)](#)

[Εικόνα 42: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 6 που περιέχει Fe \(III\) \(Blank\)](#)

Στις εικόνες 40,41,42 που προέρχονται από το μικροσκόπιο, παρατηρείται ξεκάθαρα η δημιουργία του βιβιανίτη. Ο βιβιανίτης φαίνεται να έχει σκούρο μπλε χρώμα και την χαρακτηριστική μορφή κρυστάλλου. Στην εικόνα 42, παρόλο που είναι το τυφλό δείγμα παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη, απλώς ίσως σε μικρότερες ποσότητες. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος του κάθε αντιδραστήρα. Επομένως, χρησιμοποιώντας Fe (III) μπορεί να σχηματιστεί vivianite.

[Εικόνα 43: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 7 που περιέχει Fe \(0\)](#)

[Εικόνα 44: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 8 που περιέχει Fe \(0\)](#)

[Εικόνα 45: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 9 που περιέχει Fe \(0\) \(Blank\)](#)

Στις εικόνες 43,44,45 που προέρχονται από το μικροσκόπιο, παρατηρείται ξεκάθαρα η δημιουργία του βιβιανίτη. Ο βιβιανίτης φαίνεται να έχει σκούρο μπλε χρώμα και την χαρακτηριστική μορφή κρυστάλλου. Στην εικόνα 45, παρόλο που είναι το τυφλό δείγμα παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος του κάθε αντιδραστήρα. Επομένως, χρησιμοποιώντας Fe (0) μπορεί να σχηματιστεί vivianite.

[Εικόνα 46: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 10 που δεν περιέχει Fe](#)

[Εικόνα 47: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 11 που δεν περιέχει Fe](#)

[Εικόνα 48: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 13 \(Blank\)](#)

Σε αυτές τις εικόνες που προέρχονται από το μικροσκόπιο, δεν παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος του κάθε αντιδραστήρα. Επομένως, χρησιμοποιώντας η έλλειψη σιδήρου δεν μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό vivianite.

[Εικόνα 49: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 12 που δεν περιέχει Fe \(Blank\)](#)

[Εικόνα 50: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 14 \(Positive 3,0 gr Glucose\)](#)

[Εικόνα 51: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 15 \(Positive 4,5 gr Glucose\)](#)

[Εικόνα 52: Αποτέλεσμα μετά την ανάλυση μικροσκοπίου για τον αντιδραστήρα 16 \(Positive 6,0 gr Glucose\)](#)

Σε αυτές τις εικόνες που προέρχονται από το μικροσκόπιο, δεν παρατηρείται η δημιουργία του βιβιανίτη. Οι εικόνες πάρθηκαν σε διάφορα σημεία του ξηρού δείγματος του κάθε αντιδραστήρα. Επομένως, χρησιμοποιώντας η έλλειψη σιδήρου δεν μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό vivianite.

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 17, Πίνακας 18, Πίνακας 19, Πίνακας 20) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 2^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου:

	SAMPLE	SOLID PHASE			
		TS g/kg	VS g/kg	TN g/kg	TOC g/kg
Fe (II)	1	0,46	0,27	43,8	50,5
	2	0,45	0,26	40,9	50,6
	3	0,47	0,27	46,0	51,9
Fe (III)	4	0,45	0,27	43,1	50,3
	5	0,45	0,26	41,7	50,5
	6	0,44	0,26	45,4	51,0
Fe (0)	7	0,43	0,25	34,8	50,4
	8	0,47	0,28	40,4	51,5
	9	0,47	0,27	36,9	50,8
Without Fe	10	0,46	0,27	41,3	51,8
	11	0,46	0,28	41,4	50,1
	12	0,47	0,29	38,6	51,8
Blank	13	0,47	0,30	38,9	50,1
Positive 3,0 gr glucose	14	0,46	0,30	41,7	50,1
Positive 4,5 gr glucose	15	0,42	0,27	42,0	51,5
Positive 6,0 gr glucose	16	0,44	0,31	50,9	51,0

Πίνακας 17: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Β)

	SAMPLE	SOLID PHASE				
		K g/kg	Na g/kg	Ca g/kg	Mg g/kg	Fe g/kg
Fe (II)	1	16,35	20,02	0,30	3,43	0,05
	2	10,52	18,37	12,11	3,69	0,20
	3	22,51	10,49	14,60	1,81	0,12
Fe (III)	4	20,69	20,07	9,10	4,60	0,29
	5	17,93	17,06	29,75	3,56	0,89
	6	17,37	9,28	23,98	1,92	0,24
Fe (0)	7	18,22	19,44	22,96	1,53	0,08
	8	18,88	17,53	3,79	1,51	0,09
	9	14,63	8,58	3,66	0,71	0,12
Without Fe	10	18,87	19,52	3,14	1,48	0,03
	11	17,45	17,65	3,83	1,18	0,05
	12	14,23	8,67	3,26	0,68	0,02
Blank	13	15,36	9,94	2,21	0,74	n.d.
Positive 3,0 gr glucose	14	13,51	10,21	2,31	1,80	n.d.
Positive 4,5 gr glucose	15	11,11	8,82	15,21	2,03	0,15
Positive 6,0 gr glucose	16	15,70	9,15	23,87	2,32	0,81

Πίνακας 18: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Β)

	SAMPLE	LIQUID PHASE												
		pH	ORP mV	Total Fe mg/l	Fe (II) mg/l	Fe(III) mg/l	PO4 - P mg/l	TOC mg/l	TN mg/l	K mg/l	Na mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l
Fe (II)	1	7,9	-30,8	243,0	130,5	112,5	10,7	978,1	360,3	483,2	521,5	514,3	105,2	1,7
	2	7,8	-25,0	376,0	192,0	184,0	8,5	503,8	387,9	255,1	414,2	350,8	81,4	7,5
	3	7,6	-12,4	52,5	47,5	5,0	4,9	1829,0	268,7	849,3	363,9	338,8	63,5	2,0
Fe (III)	4	7,6	-16,7	217,0	128,0	89,0	1,1	1458,0	404,6	486,9	500,7	656,9	101,6	18,0
	5	7,5	-14,8	110,0	82,5	27,5	1,8	1178,0	338,8	430,6	388,9	521,3	86,8	8,1
	6	7,2	0,1	19,5	12,0	7,5	7,8	1422,0	286,1	406,7	268,7	529,6	43,0	13,7
Fe (0)	7	8,3	-52,7	191,5	24,0	167,5	14,4	1349,0	415,1	379,8	390,3	96,6	32,8	n.d.
	8	8,2	-51,3	104,5	103,5	1,0	12,2	1512,0	418,1	413,3	415,2	86,3	32,9	n.d.
	9	8,4	-62,6	39,0	9,0	30,0	45,0	1437,0	297,6	331,1	244,8	131,7	58,3	4,8
Without Fe	10	7,0	-24,5	104,0	36,5	67,5	97,1	1367,0	352,6	436,5	494,5	490,0	71,7	114,0
	11	7,1	-28,4	125,0	46,0	79,0	39,6	1373,0	376,6	416,0	465,6	104,9	25,7	n.d.
	12	7,7	-59,8	6,3	3,7	2,6	46,2	280,0	1339,0	338,9	193,8	143,8	19,8	n.d.
Blank	13	7,7	-61,4	200,0	125,0	75,0	44,9	1292,0	277,3	387,5	279,8	69,3	13,1	n.d.
Positive 3,0 gr glucose	14	7,0	-23,4	5,9	2,4	3,5	11,1	1223,0	241,0	350,6	240,3	281,0	33,3	n.d.
Positive 4,5 gr glucose	15	6,0	31,3	10,3	2,6	7,7	60,0	2657,0	248,9	368,4	274,6	540,8	48,1	1,3
Positive 6,0 gr glucose	16	4,4	122,5	9,0	3,0	6,0	79,0	3639,0	181,1	350,2	255,4	621,8	49,1	5,9

Πίνακας 19: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Β)

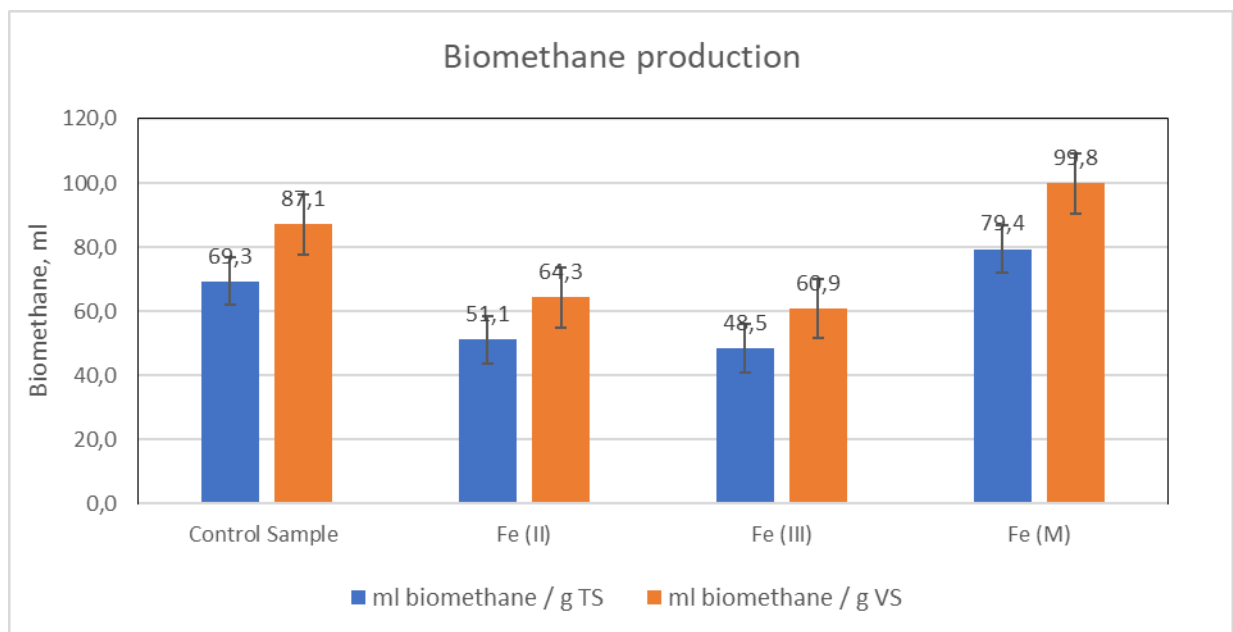
	SAMPLE	SOLID PHASE						
		Cr g/kg	Cu g/kg	Mn g/kg	Ni g/kg	Cd g/kg	Pb g/kg	Zn g/kg
Fe (II)	1	0,21	0,26	0,29	0,04	0,00	0,06	1,03
	2	0,29	0,41	0,52	0,08	0,00	0,07	1,71
	3	0,48	0,40	0,46	0,07	0,00	0,11	1,53
Fe (III)	4	0,22	0,25	0,33	0,06	0,00	0,06	1,05
	5	0,35	0,27	0,34	0,06	0,00	0,06	1,01
	6	0,55	0,30	0,40	0,20	0,00	0,09	1,28
Fe (0)	7	0,26	0,27	0,52	0,08	0,00	0,06	1,08
	8	0,26	0,30	0,36	0,08	0,00	0,07	1,14
	9	0,43	0,41	0,70	0,08	0,00	0,12	1,53
Without Fe	10	0,23	0,29	0,20	0,04	0,00	0,07	1,41
	11	0,24	0,28	0,19	0,05	0,00	0,07	1,18
	12	0,53	0,41	0,18	0,09	0,00	0,12	1,59
Blank	13	0,41	0,36	0,16	0,05	0,00	0,12	1,50
Positive 3,0 gr glucose	14	0,42	0,35	0,14	0,05	0,00	0,11	1,37
Positive 4,5 gr glucose	15	0,40	0,30	0,13	0,07	0,00	0,10	1,25
Positive 6,0 gr glucose	16	0,27	0,24	0,10	0,04	0,00	0,08	0,88

Πίνακας 20: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για BMP TEST (Σειρά Β)

TS πριν την χώνευση	8,257 g
VS πριν την χώνευση	5,357 g

Πίνακας 21: Ολικά και πτητικά στερεά πριν την χώνευση

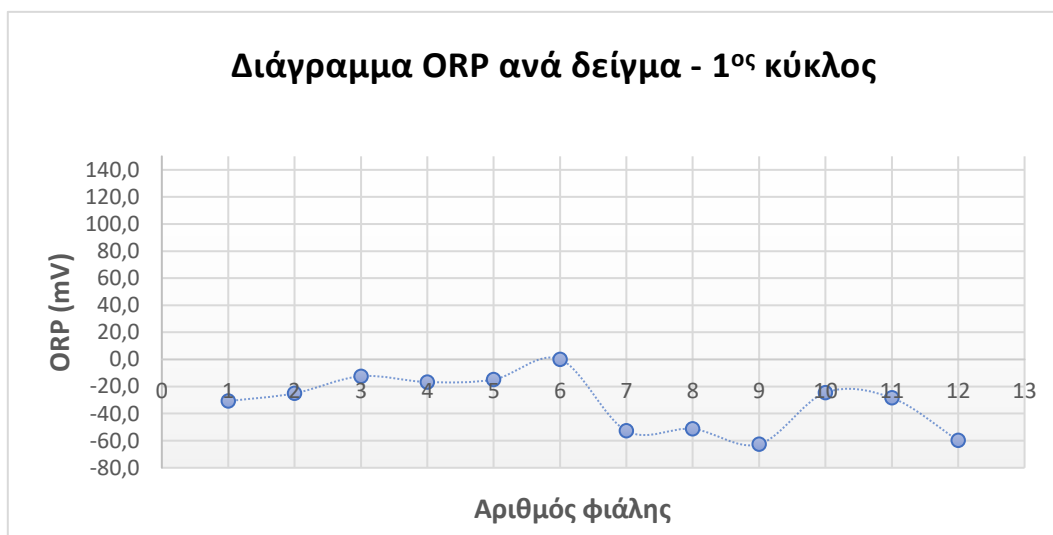
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα παραγωγής μεθανίου ανα VS ιλύς και TS ιλύς.



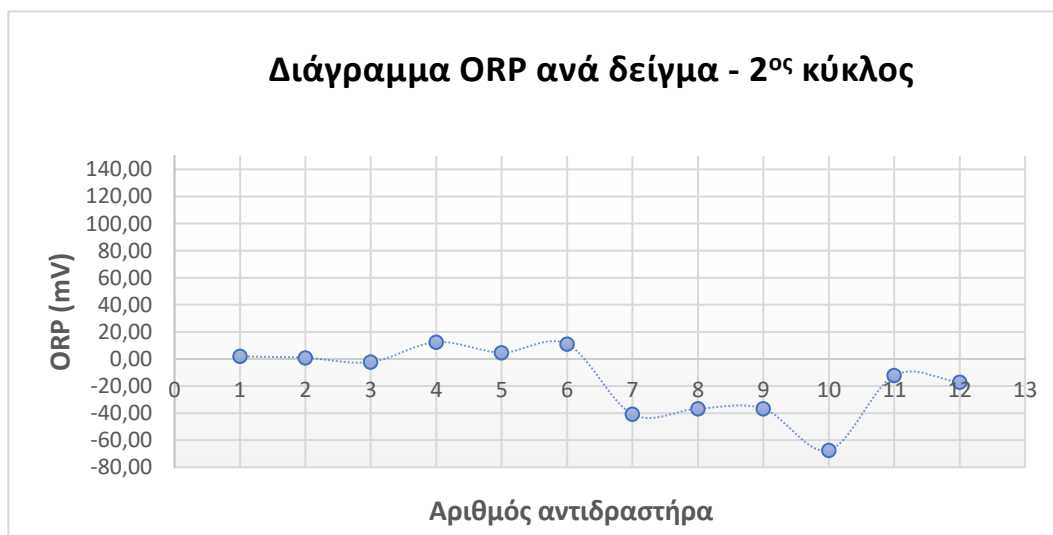
Διάγραμμα 22: Παραγωγή μεθανίου (ml) ανα ολικά στερεά και πτητικά στερεά

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Βάσει των αποτελεσμάτων, 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, κυρίως στα δείγματα με περίσσεια σιδήρου.



Διάγραμμα 24: Δυναμικό μείωσης οξείδωσης (ORP) των δειγμάτων κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

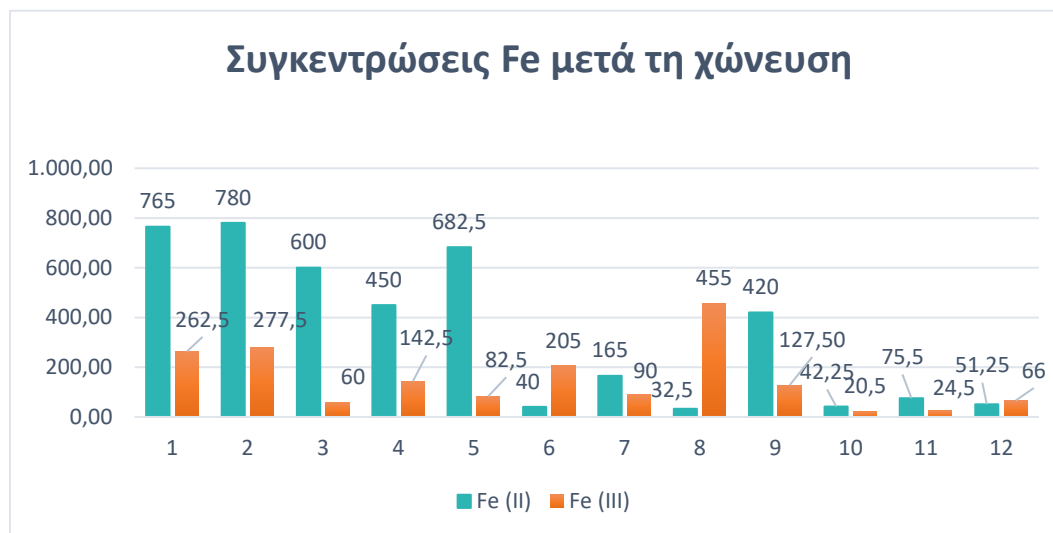


Διάγραμμα 23: Δυναμικό μείωσης οξείδωσης (ORP) των δειγμάτων κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

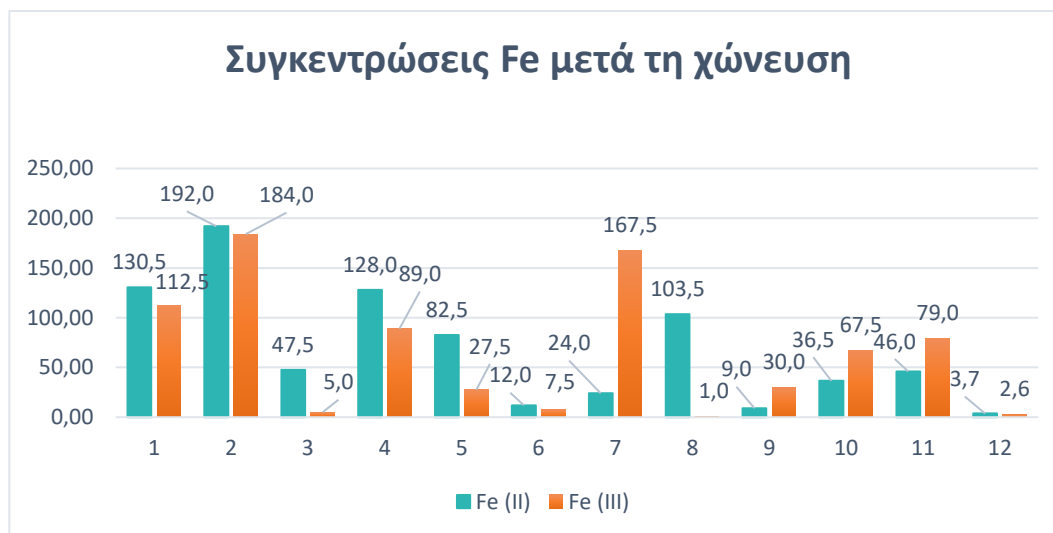
Όσον αφορά το pH, η παρατήρηση που γίνεται είναι ότι παραμένει σε αλκαλικά επίπεδα, που σημαίνει ότι οι μικροοργανισμοί λειτουργούν ομαλά και δεν αναχαιτίζονται από τυχόν όξινο pH. Επιπρόσθετα, φαίνεται να υπάρχει αύξηση της αγωγιμότητας εξαιτίας των ιόντων που επικρατούν στα δείγματα, τα οποία οφείλονται στην αναερόβια χώνευση.

Βάσει των παραπάνω διαγραμμάτων, το αρνητικότερο ORP και στους 2 κύκλους, βρίσκεται στα δείγματα με τον μεταλλικό σίδηρο και επομένως σε αυτά τα δείγματα υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες για την δημιουργία βιβιανίτη υπό εντονότερες αναγωγικές συνθήκες.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, οι οποίες έχουν υπολογιστεί κατόπιν όξινης εκχύλισης, για όλα τα δείγματα κατόπιν της αναερόβιας χώνευσης στον 1^ο κύκλο των αναλύσεων.



Διάγραμμα 25: Συγκεντρώσεις σιδήρου σε υγρή φάση κατά τον 1^ο κύκλο πειραμάτων μετά από όξινη εκχύλιση.

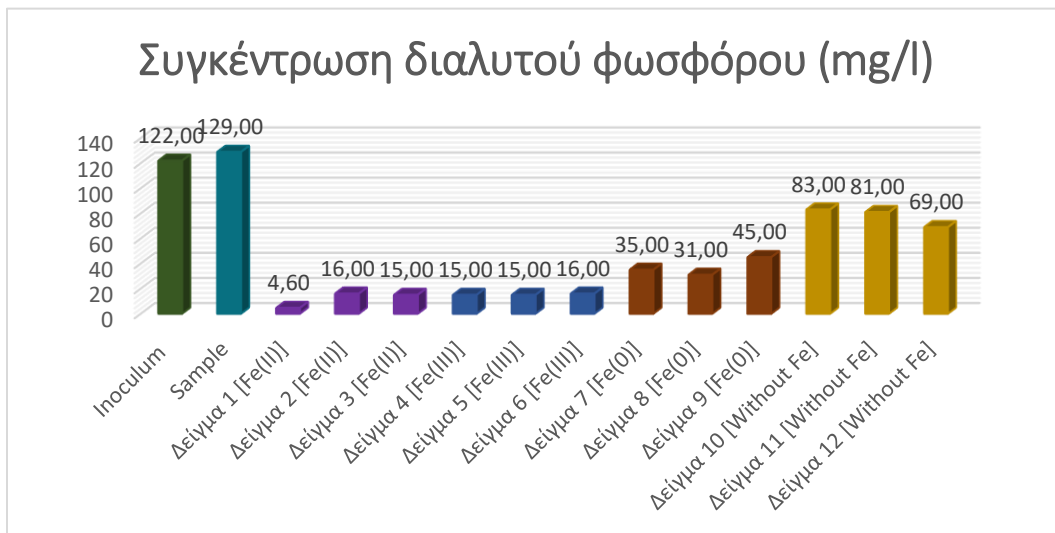


Διάγραμμα 26: Συγκεντρώσεις σιδήρου σε υγρή φάση κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων μετά από όξινη εκχύλιση.

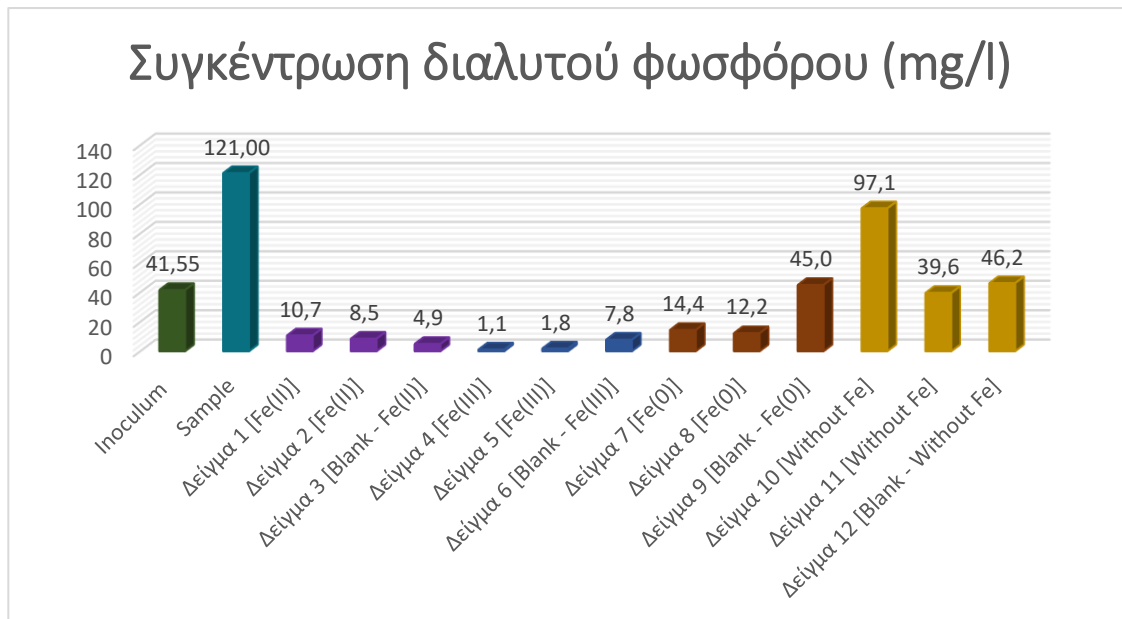
Στον 1^ο κύκλο (**Διάγραμμα 25**), παρατηρείται ότι σε όλα σχεδόν τα δείγματα ο διασθενής σίδηρος είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (εκτός από το δείγμα 6 που αποτελεί τυφλό δείγμα και το δείγμα 8, στο οποίο έγινε προσθήκη μεταλλικού σιδήρου).

Στον 2^ο κύκλο (**Διάγραμμα 26**), παρατηρείται ότι σε όλα σχεδόν τα δείγματα ο διασθενής σίδηρος είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (εκτός από το δείγμα 9 που αποτελεί τυφλό δείγμα και τα δείγματα 10 και 11 στα οποία δεν έγινε προσθήκη σιδήρου).

Στα ακόλουθα διαγράμματα, παρουσιάζεται η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου μετά την αναερόβια χώνευση των δειγμάτων:



Διάγραμμα 27: Συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου (1^{ος} κύκλος πειραμάτων)

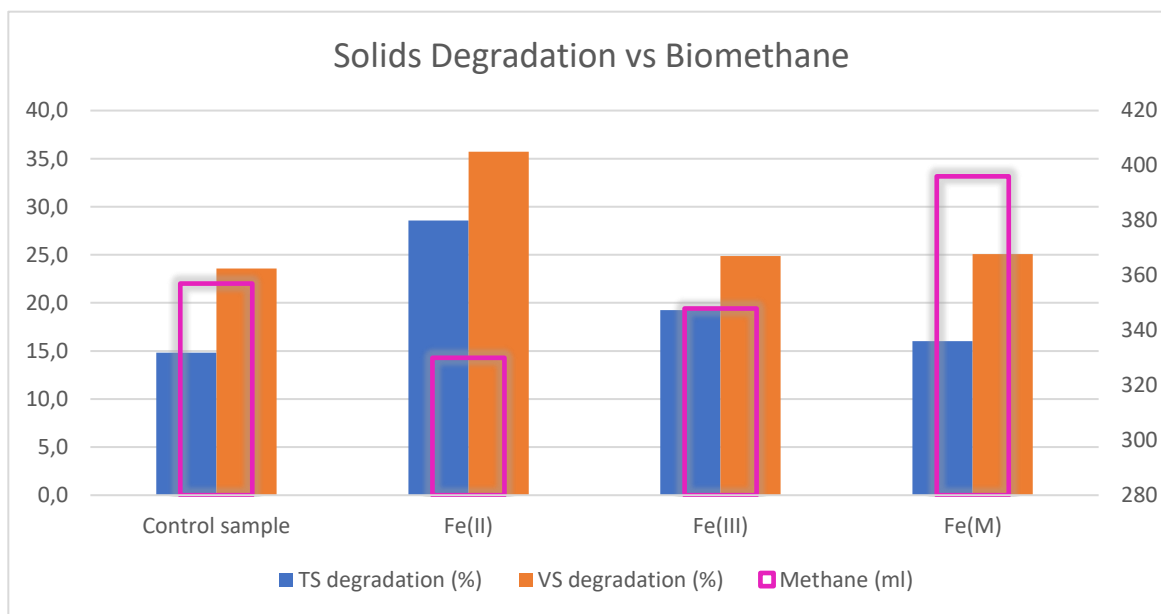


Διάγραμμα 28: Συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου (2^{ος} κύκλος πειραμάτων)

Στον 1^ο κύκλο (**Διάγραμμα 27**), παρατηρείται ότι ο διαλυτός φώσφορος βρίσκεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα όπου είχε προστεθεί δισθενής και τρισθενής σίδηρος. Αυτό οδηγεί στα εξής συμπεράσματα: φαίνεται να υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες να έχουν δημιουργηθεί μεγαλύτερες ποσότητες βιβιανίτη ή μπορεί να υποδεικνύει διαφορετικούς τρόπους προσρόφησης φωσφορικών στον τρισθενή σίδηρο.

Στον 2^ο κύκλο (**Διάγραμμα 28**), παρατηρείται ότι ο διαλυτός φώσφορος βρίσκεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα όπου είχε προστεθεί τρισθενής σίδηρος. Αυτό οδηγεί στα εξής συμπεράσματα: φαίνεται να υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες να έχουν δημιουργηθεί μεγαλύτερες ποσότητες βιβιανίτη ή μπορεί να υποδεικνύει διαφορετικούς τρόπους προσρόφησης φωσφορικών στον τρισθενή σίδηρο.

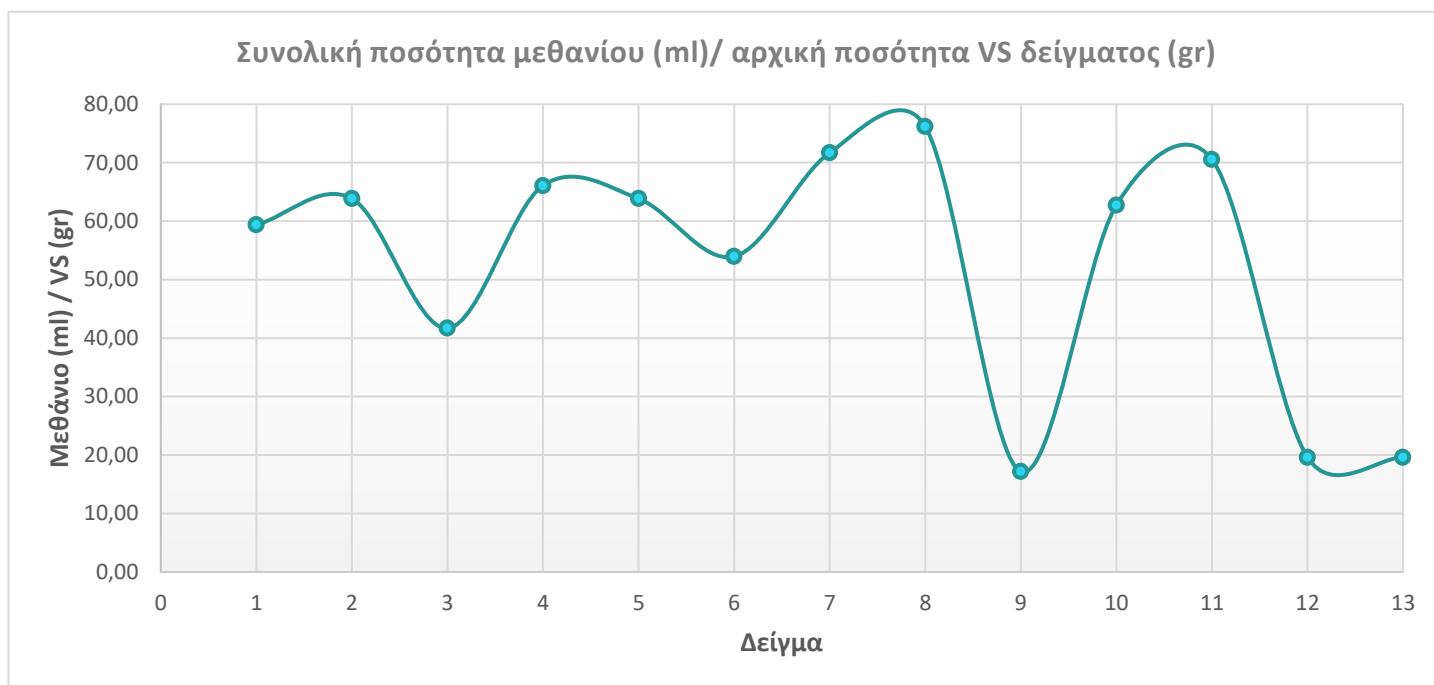
BIOAΕΡΙΟ



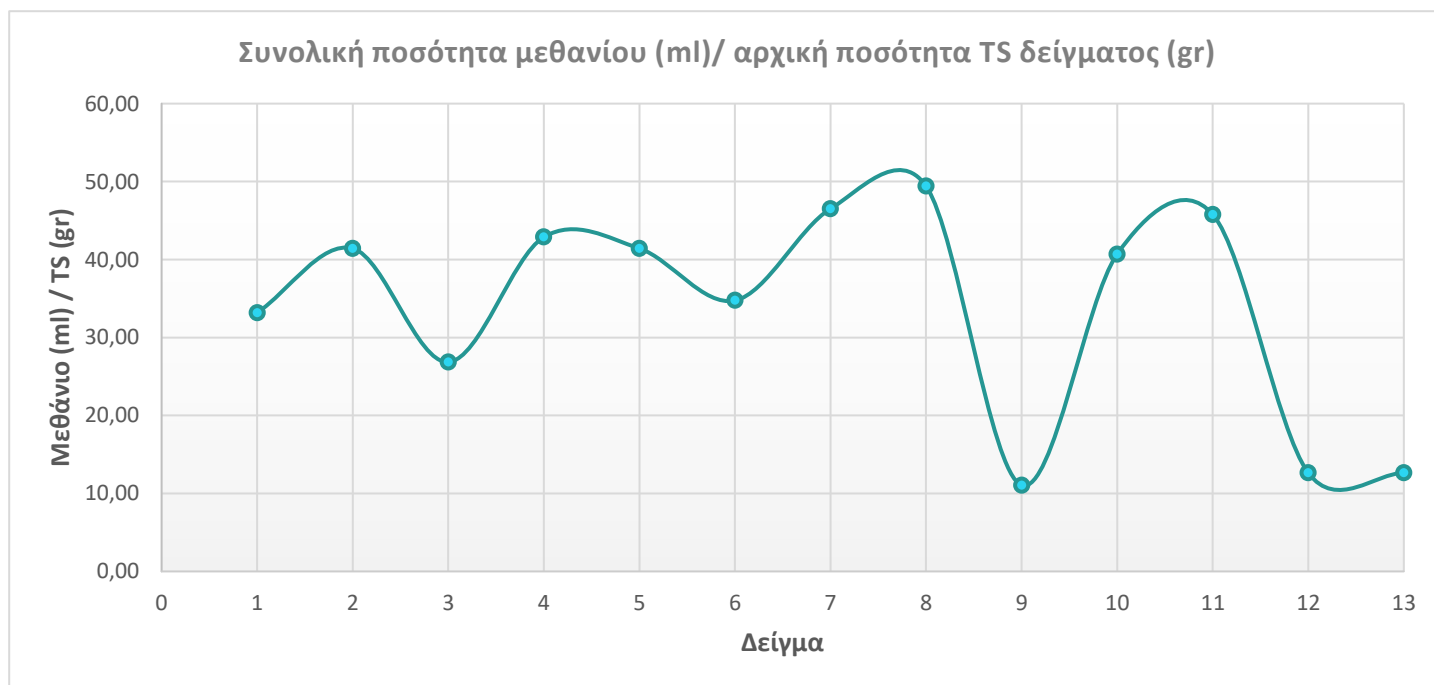
Διάγραμμα 29: Παραγωγή μεθανίου ανά γραμμάριο TS και VS των δειγμάτων

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει την παραγωγή μεθανίου ανά γραμμάριο TS και VS των δειγμάτων σχετικά με την προστιθέμενη πηγή σιδήρου. Η υψηλότερη παραγωγή μεθανίου ανά g TS και VS εμφανίζεται σε δείγματα ελέγχου και δείγματα με μεταλλικό σίδηρο, δηλαδή παράγονται 90-100 mlCH₄/gVS. Η παρουσία πηγών δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου φαίνεται ότι καταστέλλει ελαφρώς την παραγωγή βιομεθανίου που είναι περίπου 60-70 mlCH₄/gVS. Από την άλλη πλευρά, οι υψηλότερες αποικοδομήσεις στερεών παρατηρούνται στα δείγματα με δισθενή σίδηρο και τρισθενή σίδηρο, γεγονός που μπορεί να υποδεικνύει ότι η παραγωγή CO₂ ευνοείται έναντι του βιομεθανίου. Αυτή η μελέτη δείχνει ότι η χρήση επιπλέον σιδήρου κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης μπορεί να επηρεάσει σε κάποιο βαθμό την παραγωγή βιομεθανίου.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται διαγραμματικά η παραγωγή μεθανίου ανά γραμμάριο TS και VS για κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 30: Παραγωγή μεθανίου ανά gr των VS υποστρώματος κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.



Διάγραμμα 31: Παραγωγή μεθανίου ανά gr των TS υποστρώματος κατά τον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Βιβιανίτης:

Όσον αφορά το vivianite, μέσα από τα παραπάνω πειράματα αποδεικνύεται ο σχηματισμός του και στους δύο κύκλους επανάληψης. Οι 2 κύκλοι λειτουργούν με τον ίδιο περίπου τρόπο και μπορεί να διαπιστωθεί πως με προσθήκη Fe (II), Fe (III) και Fe (0), μπορεί να σχηματιστεί κρυσταλλικός βιβιανίτης σε μορφή μπλε χρώματος όπως φαίνεται στο μικροσκόπιο.

Ο σχηματισμός βιβιανίτη αποδεικνύεται σε χωνεμένη ιλύ λυμάτων για κάθε πηγή σιδήρου που δοκιμάστηκε, δηλαδή δισθενή σίδηρο, τρισθενή σίδηρο και μεταλλικό σίδηρο. Σχεδόν όλο το φωσφορικό άλας στη λάσπη λυμάτων μπορεί να δεσμευτεί σε βιβιανίτη. Η ανάλυση XRD αποδεικνύει την παρουσία του και η ανάλυση οπτικού μικροσκοπίου δείχνει ότι ο βιβιανίτης υπάρχει ως ελεύθερα σωματίδια. Αυτό θεωρητικά θα μπορούσε να επιτρέψει τον διαχωρισμό του βιβιανίτη από τη λάσπη και την ανάκτηση υψηλών φωσφορικών αλάτων. Αυτή η μελέτη δείχνει ότι η χρήση επιπλέον σιδήρου κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης μπορεί να επηρεάσει σε κάποιο βαθμό την παραγωγή βιομεθανίου, δηλαδή 60-70 mlCH₄/gVS παράγονται όταν προστίθεται περίσσεια δισθενούς σιδήρου ή τρισθενούς σιδήρου, ενώ 90-100 mlCH₄/gVS παράγονται από δείγματα ελέγχου (χωρίς περίσσεια σιδήρου) και δείγματα με μεταλλική πηγή σιδήρου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή βιβιανίτη από την ανερόβια χώνευση ιλύος που προέρχεται από την επεξεργασία αστικών λυμάτων μέσω προσθήκης διαφόρων μορφών σιδήρου (δισθενής, τρισθενής και μεταλλικός). Παράλληλα εξετάστηκε η δυνατότητα ταυτόχρονης παραγωγής βιοαερίου και το κατά πόσο αυτή επηρεάζεται από την προσθήκη του σιδήρου Βάσει των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από το XRD, ο βιβιανίτης σχηματίζεται σε όλα τα δείγματα που περιείχαν σίδηρο και στους δυο κύκλους, εν αντιθέσει με αυτά στα οποία δεν έγινε προσθήκη σιδήρου.

Ανάλογα με το είδος σιδήρου που προστέθηκε στα δείγματα στους δυο κύκλους πειραμάτων, για την παραγωγή μεθανίου προέκυψαν τα εξής:

- Η υψηλότερη παραγωγή μεθανίου ανά g TS και VS (90-100 mlCH₄/gVS) εμφανίζεται σε δείγματα ελέγχου και δείγματα με μεταλλικό σίδηρο.
- Η παρουσία πηγών δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου φαίνεται ότι καταστέλλει ελαφρώς την παραγωγή βιομεθανίου που κυμαίνεται μεταξύ 60-70 mlCH₄/gVS.
- Οι υψηλότερες αποικοδομήσεις στερεών παρατηρούνται στα δείγματα με δισθενή και τρισθενή σίδηρο, γεγονός που μπορεί να υποδεικνύει ότι η παραγωγή CO₂ ευνοείται έναντι του βιομεθανίου.

Συμπερασματικά η προσθήκη σιδήρου (ειδικότερα μεταλλικού) μπορεί να είναι μία από τις προτεινόμενες μεθόδους ανάκτησης φωσφόρου από αστικά λύματα. Επιπλέον μελέτες απαιτούνται για

- Τον προσδιορισμό των βέλτιστων παραμέτρων ανάκτησης φωσφόρου με μορφή βιβιανίτη
- Τον προσδιορισμό των βέλτιστων παραμέτρων παραγωγής βιομεθανίου
- Τη μέθοδο απομάκρυνσης των κρυστάλλων βιβιανίτη από τη λάσπη
- Πρόταση ολοκληρωμένων συστημάτων μεγάλης κλίμακας
- Τη διερεύνηση της βιωσιμότητας ενός συστήματος μεγάλης κλίμακας παραγωγής βιβιανίτη από αστικά λύματα

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Daniel L. Childers, Jessica Corman, Mark Edwards, James J. Elser, Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle, *BioScience*, Volume 61, Issue 2, February 2011, Pages 117–124, <https://doi.org/10.1525/bio.2011.61.2.6>
- [2]. Brody, L. C., χ.χ. *National Human Genome Research Institute*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://www.genome.gov/genetics-glossary/Phosphate-Backbone>
- [3]. National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 5957, Adenosine-5'-triphosphate. Retrieved December 14, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Adenosine-5'-triphosphate>.
- [4]. Luc Paquay, S. T. R. S. P. v. d. Z., n.d. *Inorganic Phosphates*, Alfa Aesar. [Online] Available at: <https://www.alfa.com/en/inorganic-phosphates/>
- [5]. National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 1061, Phosphate. Retrieved December 14, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phosphate>.
- [6]. Smol, M., 2019. The importance of sustainable phosphorus management in the circular economy (CE) model: the Polish case study. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(2), pp.227-238.
- [7]. Elser, J.J., 2012. Phosphorus: a limiting nutrient for humanity?. *Current opinion in biotechnology*, 23(6), pp.833-838.
- [8]. Dr. Sruthi M., M., 2021. *RxList*. [Ηλεκτρονικό] Available at: https://www.rxlist.com/po4_scarvengers/drug-class.htm
- [9]. J. R. DE LAETER, J. K. B. P. D. B. H. H. H. S. P. K. J. R. R. A. P. D. P. T. K. J. R. R. A. P. D. P. T., 2000. *ATOMIC WEIGHTS OF THE ELEMENTS: REVIEW 2000*, s.l.: 2000-2001.
- [10]. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. "phosphorus." *Encyclopedia Britannica*, March 26, 2021. <https://www.britannica.com/science/phosphorus-chemical-element>.
- [11]. COLE, A., 2016. *Phosphorus Starts With Pee In This Tale Of Scientific Serendipity*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://www.npr.org/sections/health-shots/2016/02/02/465188104/phosphorus-starts-with-pee-in-this-tale-of-scientific-serendipity?t=1639015769351&t=1639450299176>
- [12]. Kausar, S. S. a. S., 2018. *Phosphorus Fertilizer: The Original and Commercial Sources*. s.l.:April 30th 2019.

- [13]. Γεωργόπουλος Α., Νικολάου Κ., Δημητρίου Α, Γαβριλάκης Κ., Μπιλιώνης Γ., Γεωργόπουλος Α., Νικολάου Κ., Δημητρίου Α, Γαβριλάκης Κ., Μπιλιώνης Γ. (2013). ΓΗ, ένας μικρός και εύθραυστος πλανήτης. Αθήνα. σελ. 597
- [14]. Michael F. Chislock, E. D. R. A. Z. & A. E. W., 2013. *Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems*. [Ηλεκτρονικό]
- [15]. F Walter K. Dodds*, W. W. B. J. L. E. T. J. P. K. L. P. A. J. R. J. T. S. a. D. J. T., 2008. *Eutrophication of U.S. Freshwaters: Analysis of Potential Economic Damages*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es801217q>
- [16]. Hammond, P. J. a. J. P., 2008. THE ECOPHYSIOLOGY OF PLANT - PHOSPHORUS INTERACTIONS. Στο: *PLANT ECOPHYSIOLOGY*. s.l.:Springer, pp. 3-6.
- [17]. Environment, H., n.d. *Sewage*. [Online] Available at: <https://www.hellas-environment.com/?lang=en>
- [18]. Bodil Larsen, C. G. E. J., 2021. *Urban waste water treatment for 21st century challenges*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://www.eea.europa.eu/publications/urban-waste-water-treatment-for>
- [19]. EP, n.d. *Wastewater, Sewage and Sanitation*. [Online] Available at: <https://www.unep.org/cep/wastewater-sewage-and-sanitation>
- [20]. Sperling, Marcos von. "Wastewater Characteristics, Treatment And Disposal." (2007).
- [21]. Stephen M. Mudge, A. S. B., 2005. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. [Online] Available at: <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/sewage>
- [22]. Ma, S., Hu, S., Chen, D. and Zhu, B., 2015. A case study of a phosphorus chemical firm's application of resource efficiency and eco-efficiency in industrial metabolism under circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 87, pp.839-849.
- [23]. Γενική Διεύθυνση , Π. & Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος, 2014. *Η ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ - Συνδέοντας, δημιουργώντας και διατηρώντας την αξία*, s.l.: Ευρωπαϊκή Ένωση.
- [24]. Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας,, n.d. *Κυκλική Οικονομία*, s.l.: s.n.
- [25]. El Wali, M., Golroudbary, S.R. and Kraslawski, A., 2021. Circular economy for phosphorus supply chain and its impact on social sustainable development goals. *Science of The Total Environment*, 777, p.146060.
- [26]. Abbasi, T., Tauseef, S.M. and Abbasi, S.A., 2012. A brief history of anaerobic digestion and "biogas". In *Biogas energy* (pp. 11-23). Springer, New York, NY.
- [27]. McCarty, P.L. and PL, M., 1982. One hundred years of anaerobic treatment.
- [28]. Kiyasudeen, K., Ibrahim, M.H., Quaik, S. and Ismail, S.A., 2016. An introduction to anaerobic digestion of organic wastes. In *Prospects of organic waste management and the significance of earthworms* (pp. 23-44). Springer, Cham.

- [29]. Μαραγκάκη, Α. Ε., 2018. *Αναερόβια συν-χώνευση ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων για τη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου*, Αθήνα: Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.
- [30]. European Environment Agency, 2020. *Urban waste water treatment for 21st century challenges*. [Online]
Available at: <https://data.europa.eu/doi/10.2800/362039>
- [31]. De Mes, T.Z.D., Stams, A.J.M., Reith, J.H. and Zeeman, G., 2003. Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. *Bio-methane & Bio-hydrogen*, pp.58-102.
- [32]. Angelidaki, I., Ellegaard, L. and Ahring, B.K., 2003. Applications of the anaerobic digestion process. *Biomethanation II*, pp.1-33.
- [33]. Αγγελής, Γ., 2007. Μικροβιολογία και μικροβιακή τεχνολογία. Εκδόσεις Σταμούλης ΑΕ, Αθήνα.
- [34]. Κωνσταντίνος Σιούλας, Οκτώβριος 2008. *ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ*. ΑΘΗΝΑ: Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ).
- [35]. Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T. and Oleskowicz-Popiel, P., 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource technology*, 100(22), pp.5478-5484.
- [36]. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "vivianite". Encyclopedia Britannica, 25 Jan. 2018, <https://www.britannica.com/science/vivianite>. Accessed 20 December 2021.
- [37]. Prot, T., Wijdeveld, W., Eshun, L.E., Dugulan, A.I., Goubitz, K., Korving, L. and Van Loosdrecht, M.C.M., 2020. Full-scale increased iron dosage to stimulate the formation of vivianite and its recovery from digested sewage sludge. *Water Research*, 182, p.115911.
- [38]. Wilfert, P., 2018. Phosphate Recovery From Sewage Sludge Containing Iron Phosphate.
- [39]. Wheatley A.D. (1990) Anaerobic digestion: industrial wastewater treatment. In: Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology. Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 31, Edited by Andrew Wheatley. Amsterdam: Elsevier.
- [40]. WPCF (Water Pollution Control Federation) (1987) Anaerobic Sludge Digestion, Manual of Practice No. 16, second edition, Alexandria, VA, USA.
- [41]. Monfet, E., Aubry, G. and Ramirez, A.A., 2018. Nutrient removal and recovery from digestate: a review of the technology. *Biofuels*, 9(2), pp.247-262.
- [42]. Drosig, B., Fuchs, W., Al Seadi, T., Madsen, M. and Linke, B., 2015. *Nutrient recovery by biogas digestate processing* (Vol. 2015, p. 711). Dublin: IEA Bioenergy.
- [43]. Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., Campos, L. and Van Lier, J.B., 2008. Defining the biomethane potential (BMP) of solid

organic wastes: a proposed protocol for batch assays. In *International Symposium of anaerobic digestion of solid waste and energy crops*.