



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ-ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**«ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΙΛΥΟΣ»**

ΠΑΝΟΥΣΗ ΕΛΕΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

ΜΑΜΑΗΣ Δ., ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**



Ευχαριστίες

Πρώτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Αναπληρωτή καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη, τόσο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όσο και για τη συνεχή παρουσία, καθοδήγηση και προθυμία σε επίλυση οποιασδήποτε απορίας μου κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στην Υποψήφια Διδάκτορα, Αντωνίου Κορνηλία, της οποίας η βοήθεια υπήρξε πολύτιμη. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω όλους τους εργαζόμενους στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας για τη συνεχή βοήθειά τους αλλά και πιο συγκεκριμένα τη στήριξη του Κουρή Νικόλαου και της Παντοπούλου Ελισσάβητ. Το συνεχές πνεύμα συνεργασίας που υπήρξε, αποτέλεσε μία από τις σημαντικότερες συμβολές στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Από τις ευχαριστίες μου δε θα μπορούσαν να λείπουν τόσο οι φίλοι μου όσο και οι γονείς μου, Γιώργος και Μαρία, για τη συνεχή στήριξη που μου παρείχαν. Θέλω όλους να τους ευχαριστήσω για τη διακριτική τους παρουσία στο παρασκήνιο κάθε μου προσπάθειας, η οποία αποτέλεσε καίρια συμβολή στην ολοκλήρωση κάθε βήματος που έχω πραγματοποιήσει στη μέχρι τώρα πορεία μου και κατ' επέκταση και στην περαίωση της εν λόγω διπλωματικής εργασίας.

Μετά τιμής
Πανούση Ελένη
Αθήνα, 2012

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περιεχόμενα	4
Περίληψη	7
Extended Abstract	10
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	22
1.1 Πρόλογος	23
1.2 Σκοπός μεταπτυχιακής διατριβής	24
1.3 Διάρθρωση διπλωματικής εργασίας	24
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο της Χρήσης Ανόργανων Κροκιδωτικών στην Γλύ και τα Λύματα	26
2.1 Εισαγωγή	27
2.2 Βασική θεωρία της χημικής κροκίδωσης.....	30
2.3 Ιστορική αναδρομή	31
2.4 Βασικοί ορισμοί.....	32
2.4.1 Διάκριση των όρων κροκίδωση – συσσωμάτωση	33
2.5 Κυριότερα κροκιδωτικά μέσα.....	34
2.6 Φύση των σωματιδίων στα απόβλητα	35
2.6.10 Μέγεθος και αριθμός σωματιδίων	36
2.6.2 Σχήμα του σωματιδίου.....	36
2.6.3 Αλληλεπίδραση σωματιδίου – διαλύτη	36
2.7 Ανάπτυξη και μέτρηση του επιφανειακού φορτίου.....	37
2.7.2 Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων με ιόντα (Potential determining ions) και ηλεκτρολύτες	39
2.7.2.1 Χρήση ιόντων (Potential determining ions)	39
2.7.2.2 Χρήση ηλεκτρολυτών	40
2.7.3 Εξουδετέρωση φορτίου και σχηματισμός πολυμερικών γεφυρών	42
2.8 Αποσταθεροποίηση σωματιδίων και απομάκρυνση με υδρολυμένα ιόντα μετάλλων.....	42
2.8.1 Δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων	42
2.9 Οργανικά κροκιδωτικά	44
2.9.1 Φυσικά οργανικά πολυμερή.....	44

2.9.2 Συνθετικά οργανικά πολυμερή	45
2.10 Βελτίωση με ανόργανα χημικά	46
2.10.1 Θεικό αργίλιο (Aluminium sulphate)	46
2.10.2 Τριχλωριούχος σίδηρος (Ferric chloride)	50
2.10.3 Βελτίωση με οργανικά πολυμερή	52
2.10.4 Σύγκριση οργανικών πολυμερών και ανόργανων χημικών	55
2.11 Χρήση των κροκιδωτικών για τη βελτίωση της ιλύος.....	56
2.11.1 Διπλή χημική βελτίωση	57
2.12 Αφυδατωσιμότητα	58
2.12.1 Αφαίρεση νερού.....	60
2.13 Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού της αφυδατωσιμότητας	62
2.13.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου CST.....	62
2.13.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου μέτρησης της ειδικής αντίστασης στη διήθηση (SRF)	64
2.13.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της φυγοκέντρισης	65
2.13.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της CML30.....	66
2.14 Παράγοντες που επηρεάζουν την αφυδατωσιμότητα της ιλύος	66
2.14.1 Παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της ιλύος	67
2.14.2 Παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου πολυμερούς	74
2.14.3 Μηχανικοί παράγοντες που αφορούν τις μεθόδους επεξεργασίας.....	76
2.15 Χρήση των κροκιδωτικών στα λύματα για την απομάκρυνση φωσφόρου.....	77
2.15.1 Απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών των υγρών αποβλήτων.....	77
2.15.2 Θρεπτικά συστατικά –Φωσφόρος.....	79
2.16 Απομάκρυνση φωσφόρου με τη διεργασία της χημικής κατακρήμνισης.....	80
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Πρωτόκολλο και Αναλυτικές Μέθοδοι.....	89
3.1 Εισαγωγή	90
3.2 Πειραματικό πρωτόκολλο για τον προσδιορισμό της προσθήκης ανόργανων κροκιδωτικών στην αφυδατωσιμότητα της ιλύος.....	90
3.2.1 Περιγραφή συσκευής μέτρησης τριχοειδούς αναρρόφησης (CST).....	93
3.2.2 Περιγραφή πειράματος φυγοκέντρισης	95
3.3 Πειραματικό πρωτόκολλο για τον προσδιορισμό της προσθήκης ανόργανων κροκιδωτικών στην απομάκρυνση φωσφόρου από τα λύματα.....	97
3.4.1 Μέθοδος προσδιορισμού του διαλυτού φωσφόρου	98

3.4.1.1 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους (UV-VIS).....	102
Κεφάλαιο 4: Ανάλυση Αποτελεσμάτων της Χρήσης Ανόργανων Κροκιδωτικών στην Επεξεργασία Ιλύος	110
4.1 Εισαγωγή	111
4.2 Παρουσίαση και σχολισμός των αποτελεσμάτων	111
4.3 Προσδιορισμός της παραγόμενης ποσότητας χημικής ιλύος λόγω της προσθήκης Fe^{+3} και Al^{+3}	124
4.4 Εκτίμηση του κόστους εφαρμογής ανόργανων κροκιδωτικών για τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος	126
Κεφάλαιο 5: Ανάλυση Αποτελεσμάτων της Χρήσης Ανόργανων Κροκιδωτικών στην Επεξεργασία Λυμάτων	129
5.1 Εισαγωγή	130
5.2 Παρουσίαση και σχολισμός των αποτελεσμάτων	130
5.3 Εκτίμηση του κόστους εφαρμογής ανόργανων κροκιδωτικών για τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου από πρωτοβάθμια λύματα.....	138
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	140
Βιβλιογραφία	144

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, είναι η μελέτη της επιρροής των κροκιδωτικών FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ όταν προστίθενται σε χωνεμένη ιλύ και σε πρωτοβάθμια λύματα, όσον αφορά την αφυδατωσιμότητα και την απομάκρυνση φωσφόρου αντίστοιχα. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα εργαστηριακής κλίμακας ώστε να προσδιοριστεί σε ποιο βαθμό είναι σκόπιμη η χρήση ανόργανων κροκιδωτικών σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος.

Η αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος εξετάστηκε με βάση πειράματα μέτρησης του Χρόνου Τριχοειδούς Αναρρόφησης (CST). Αξιολογήθηκε η ευκολία στην αφαίρεση νερού σε χωνεμένη ιλύ προερχόμενη από την ΕΕΑ της Ψυττάλειας, με την ταυτόχρονη χρήση των κροκιδωτικών και ενός κατιονικού πολυμερούς σε ένα εύρος δόσεων. Σκοπός ήταν η διερεύνηση της επιρροής της προσθήκης σιδήρου και αργιλίου στα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος αλλά και στην απαιτούμενη δόση πολυμερούς προκειμένου η ιλύς να αποκτήσει ικανοποιητικές ιδιότητες αφυδάτωσης.

Η χημική απομάκρυνση φωσφόρου από τα πρωτοβάθμια λύματα τα οποία επίσης προέρχονταν από την ΕΕΑ της Ψυττάλειας, εξετάστηκε φασματοφωτομετρικά. Αξιολογήθηκε η ικανότητα του σιδήρου και του αργιλίου να σχηματίζουν ιζήματα με το φωσφόρο και να τον απομακρύνουν από τα λύματα με τη μορφή ιζήματος. Διερευνήθηκε ποιος είναι ο βέλτιστος λόγος του μετάλλου που προστίθεται (Fe^{+3} ή Al^{+3}) ως προς το φωσφόρο που απομακρύνεται ώστε να επιτευχθεί η ελάχιστη συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου.

Σε ένα δεύτερο επίπεδο, γινόταν και συνεχής παρακολούθηση του ποσοστού των ολικών στερεών (TS) που υπήρχαν σε συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος ιλύος-κροκιδωτικών καθώς και των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) προερχόμενων από φυγοκέντριση και διήθηση του παραπάνω δείγματος. Σκοπός αυτού ήταν να αποδειχθεί κατά πόσο τα κροκιδωτικά μειώνουν τα ολικά στερεά στην ιλύ και τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο υπερκείμενο υγρό, λόγω της κροκίδωσης-καθίζησης που προκαλούν σε αυτά. Όσον αφορά τα λύματα, υπολογίστηκε η χημική ιλύς (SS

αδρανών) που παράγεται ανάλογα με τη δοσολογία και το είδος του κροκιδωτικού, διηθώντας τα δείγματα.

Σχετικά με τη χρήση των κροκιδωτικών FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ στην αφυδατωσιμότητα της ιλύος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα CST σε δείγματα χωνεμένης ιλύος και σε δόσεις πολυμερούς 0-30 g/kg TS και δόσεις κροκιδωτικών 0,5% (g/ kg TS), 1% (1 g/kg TS), 2% (2 g/kg TS).

Στη μηδενική δόση πολυμερούς και κροκιδωτικού όπως προαναφέρθηκε, τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανάγκη για χρήση κροκιδωτικών στην αφυδατωσιμότητα της ενεργού ιλύος.

Από τα αποτελέσματα της αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος χρησιμοποιώντας FeCl_3 προέκυψε ότι η βέλτιστη και οικονομικότερη δόση κροκιδωτικού και πολυμερούς που δίνει το ελάχιστο CST είναι 1% και 15 g/kg TS αντιστοίχως, με μικρή διαφορά από το Fe^{+3} με συγκέντρωση 2%, που επίσης έχει πολύ καλή απόδοση όσον αφορά το μέσο χρόνο τριχοειδούς αναρρόφησης.

Όσον αφορά την επίδραση στην αφυδατωσιμότητα της ιλύος χρησιμοποιώντας $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ως κροκιδωτικό, η βέλτιστη και οικονομικότερη δόση κροκιδωτικού και πολυμερούς που δίνει το ελάχιστο CST είναι 1% και 15 g/kg TS αντιστοίχως, με μικρή διαφορά από το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ με συγκέντρωση 0,5%, που επίσης έχει πολύ καλή απόδοση όσον αφορά το μέσο χρόνο τριχοειδούς αναρρόφησης.

Επίσης αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στη βέλτιστη δόση του εκάστοτε κροκιδωτικού, η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο υπερκείμενο υγρό ήταν σχεδόν η μικρότερη δυνατή, δεδομένο που ενισχύει την ορθότητα των μετρήσεων.

Σχετικά με τη χρήση των κροκιδωτικών FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ στην απομάκρυνση φωσφόρου από πρωτοβάθμια λύματα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με φασματοφωτόμετρο σε διάφορες δόσεις (1-300 mg/L).

Οι αναλύσεις αφορούσαν την επίδραση του λόγου προστιθέμενης δόσης Fe^{+3} προς P απομακρυνόμενου, στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου που παρέμενε στα λύματα. Αποδείχτηκε πως καθώς προστίθεται το συγκεκριμένο κροκιδωτικό (FeCl_3), η συγκέντρωση του φωσφόρου μειώνεται με σταθερό ρυθμό και φτάνει περίπου μέχρι τα 0,4 mg/L. Από αυτό το σημείο και μετά, παρόλο που εξακολουθεί να αυξάνεται η συγκέντρωση του κροκιδωτικού, η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου δε μειώνεται παραπάνω. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει πως καθώς προστίθεται κροκιδωτικό στο διάλυμα, δεν αντιδρά πλέον με το φωσφόρο αλλά

σχηματίζει τα αντίστοιχα υδροξείδια του μετάλλου. Η απαιτούμενη δόση ισούται περίπου με 2,3 g Fe⁺³ προστ/g P απομακρυνόμενου, τιμή εξαιρετικά ικανοποιητική βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας.

Αντίστοιχα από τα πειράματα που σχετίζονταν με την επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Al⁺³/ P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου, φάνηκε πως καθώς προστίθεται το συγκεκριμένο κροκιδωτικό (Al₂(SO₄)₃), η συγκέντρωση του φωσφόρου μειώνεται με σταθερό ρυθμό και φτάνει περίπου μέχρι τα 0,2 mg/L. Από αυτό το σημείο και μετά, παρόλο που εξακολουθεί να αυξάνεται η συγκέντρωση του κροκιδωτικού, η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου δε μειώνεται παραπάνω. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει πως καθώς προστίθεται κροκιδωτικό στο διάλυμα, δεν αντιδρά πλέον με το φωσφόρο αλλά σχηματίζει τα αντίστοιχα υδροξείδια του μετάλλου (Al). Η απαιτούμενη δόση κυμαίνεται στο 1,6-2 g Al⁺³ προστ/g P απομακρυνόμενου.

Όσον αφορά την επίδραση της προσθήκης μετάλλων στην δευτεροβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση φωσφόρου, η παραγόμενη ποσότητα ιλύος προέκυψε ίση με 2,5 g SS/g προστιθέμενου Fe⁺³ ή περίπου 14,4 g SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο και 3 g SS/g προστιθέμενου Al⁺³ ή περίπου 13,5 g SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο, τιμές σύμφωνες με την ξένη βιβλιογραφία.

Extended Abstract

1. Introduction

Chemical conditioning improves sludge dewatering and removes the phosphorus from the primary effluent. The choice of inorganic coagulants is very much dependent on the characteristics of the sludges and the effluents and it also depends on the type of dewatering/phosphorus treatment devices. Alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ferric chloride (FeCl_3) and polyelectrolytes are commonly used as chemical conditioners. Digested sludge samples and primary effluent were collected from a sewage treatment plant (Psytalia) and analyzed in the Sanitary Engineering Laboratory of the Department of Civil Engineering National Technical University of Athens, in order to find out the specific resistance, capillary suction time and filter yield of the sludge and the concentration of the effluent soluble phosphorus existed after the use of inorganic flocculants (FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

2. Experimental section

a. Sludge dewaterability

Dewaterability can be characterised by the sludge bound water content as it represents the not easily removable fraction of sludge water and is an indicator of the extent of dewatering. Actually, the removal of sludge water is a solid/liquid separation requiring the forces binding the liquid to the solids to be overcome. Due to the complex structure of sludge flocs, it is agreed that there are four types of water in sludges:

Bulk water: surrounds sludge flocs but is not related to the solids. Represents the largest part of the sludge and can be eliminated by the application of weak mechanical strains. Thermodynamically, it behaves as pure water.

Interstitial water: trapped within the floc structure or held by capillary forces between particles. Becomes bulk water when flocs units are broken. Removed by classical mechanical dewatering devices.

Surface water: associated with individual particles by adsorption or absorption. It cannot be removed by purely mechanical means.

Chemically bound water: fixed to the solids by strong chemical bindings. Is released only by thermal drying at temperatures above 105°C.

To simplify, the aqueous part of sludge that behaves like pure water is generally called free water while the other part, which, due to significant binding to the solids has different properties from those of pure water, is called bound water. For good dewatering performances, it must be as low as possible.

The aim of this study was to investigate how chemical conditioning of digested sludge can modify the structure and dewaterability of flocs. To characterise sludge dewaterability, capillary suction time (CST) is among the most commonly used indices for filtering techniques. The CST is shown as a good index for sludge filterability, if only the product of solid concentration and average specific resistance is of interest. On the other hand, the bound water content cannot be directly evaluated from the CST data. It provides an empirical measure of the resistance offered by the sludge to the withdrawal of water and is a good indicator of the rate of dewatering (the lower the CST the higher the dewatering rate).

Digested sludges were conditioned by metal ion addition using ferric chloride (FeCl_3) or aluminium sulphate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) in proportions 0,5% (5 g Fe^{+3} or Al^{+3} /kg TS), 1% (10 g Fe^{+3} or Al^{+3} /kg TS) or 2% (20 g Fe^{+3} or Al^{+3} /kg TS) and a cationic polyelectrolyte in different dosages (0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 g / kg TS). It was followed by dewaterability tests measuring the bound water content of the sludges and their capillary suction time. Primary emphasis was placed on the response of these floc properties to the varied initial clay suspension concentrations and the different coagulants. From these results, the impact of the flocs structural properties on the sludge dewaterability was investigated. Correlations between conditions of coagulation, flocs properties and resulting sludges dewaterability were sought in order to deduce rules for the choice of conditions for coagulation leading to the best sludge dewaterability.

The experiments also included the measuring of total solids (TS) after centrifugation. Parallel with the examination of sludge dewaterability it was needed to calculate the chemical sludge created by the addition of flocculants, and monitored the percentage of total suspended solids (TSS) in the supernatant after centrifugation.

b. Phosphorus chemical removal

Phosphorus occurs in natural waters and in wastewaters almost solely as phosphates. These are classified as orthophosphates, condensed phosphates (pyro-, meta-, and other polyphosphates), and organically bound phosphates. They occur in solution, in particles or detritus, or in the bodies of aquatic organisms.

These forms of phosphate arise from a variety of sources. Small amounts of orthophosphate or certain condensed phosphates are added to some water supplies during treatment. Larger quantities of the same compounds may be added when the water is used for laundering or other cleaning, because these materials are major constituents of many commercial cleaning preparations. Phosphates are used extensively in the treatment of boiler waters. Orthophosphates applied to agricultural or residential cultivated land as fertilizers are carried into surface waters with storm runoff and to a lesser extent with melting snow. Organic phosphates are formed primarily by biological processes. They are contributed to sewage by body wastes and food residues, and also may be formed from orthophosphates in biological treatment processes or by receiving water biota.

Phosphorus is essential to the growth of organisms and can be the nutrient that limits the primary productivity of a body of water. In instances where phosphate is a growth-limiting nutrient, the discharge of raw or treated wastewater, agricultural drainage, or certain industrial wastes to that water may stimulate the growth of photosynthetic aquatic micro- and macroorganisms in nuisance quantities.

Phosphates also occur in bottom sediments and in biological sludges, both as precipitated inorganic forms and incorporated into organic compounds.

The experiments included the addition of inorganic flocculants (FeCl_3 or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) in concentrations between 1-300 mg/L. Parallel with the examination of the phosphorus chemical removal it was needed to calculate the chemical sludge produced by the addition of flocculants, and monitored the percentage of total suspended solids (TSS) in the primary effluents.

3. Results and discussion

a. Sludge dewaterability

CST results

Ferric chloride (FeCl_3) and alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) were used separately as conditioners. Different dosages of conditioner varying from 0,5% to 2% by weight were used to determine the optimum chemical dosage for varying dosages of polyelectrolyte (0-30 gr/kg TS). Ferric chloride dosages of about 1% and 15 g polymer / kg TS were found to yield favourable characteristics (Figure 3.1). Alum dosages of about 1% and 15 g polymer / kg TS were found to yield favourable characteristics (Figure 3.2). Alum and ferric chloride dosages beyond 2% and polyelectrolyte dosages beyond 30 gr/kg TS only increase the solids content in the sludge cake and increase the sludge volume to be handled. A correlation between CST and specific resistance to filtration was established.

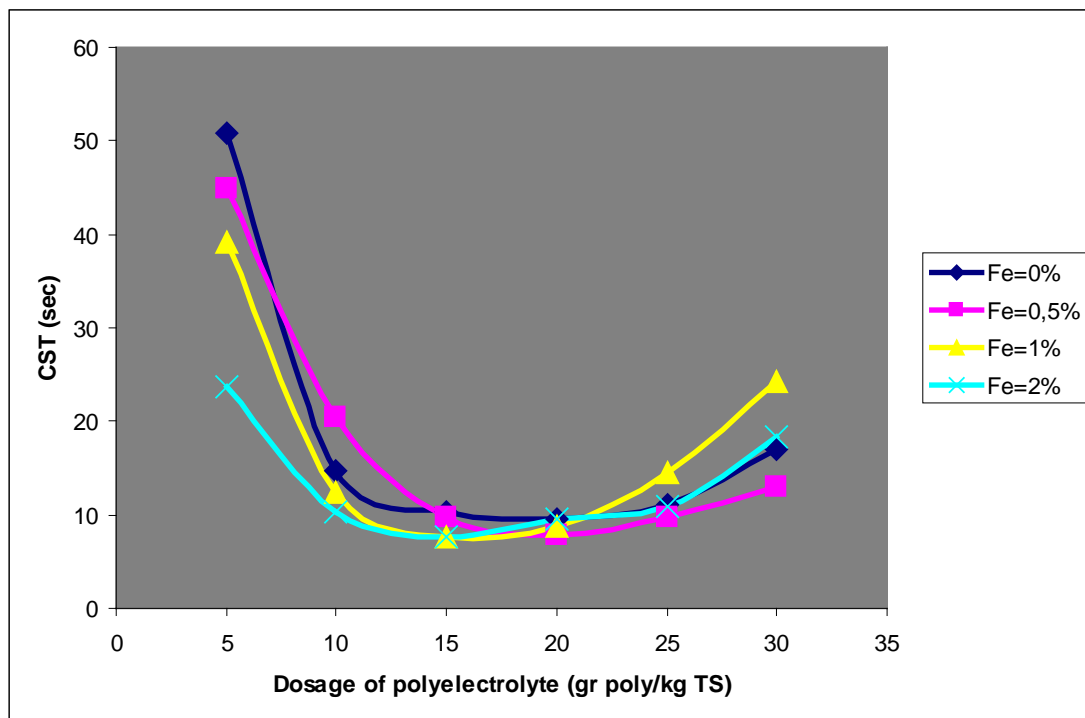


Figure 3.1: Average capillary suction time for using FeCl_3 in different dosages

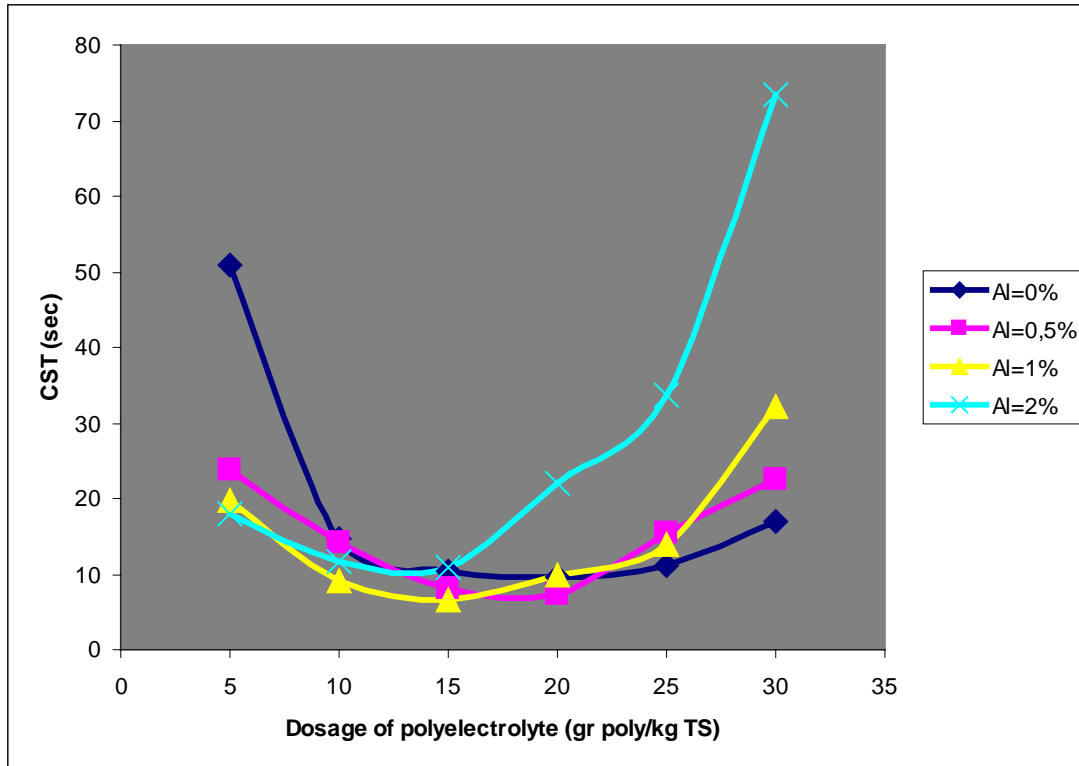


Figure 3.2: Average capillary suction time for using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in different dosages

TSS concentration in the supernatant

The criterion of the minimization of the TSS concentration in the supernatant seemed to correlate well with the CST results. This criterion was used for the centrifugation as well, because of its good correlation with the other experiments. Overdosing had a negative impact on the parameter of the TSS concentration in the supernatant but not on the cake solids content (centrifugation), which indicates that dewaterability deterioration in the overdosing region is due to the increase in sludge viscosity as a result of a significant portion of residual polymer remaining in solution, and does not reflect the inability of sludge to further agglomerate.

The concentration of total suspended solids in the supernatant as mentioned above, was measured by the method of centrifugation. The more effective the centrifugation, the fewer the TSS in the supernatant. The optimum dosage of FeCl_3 (10 g Fe^{+3} / kg TS and 15 g polymer / kg TS) resulted to a concentration of total suspended solids in the supernatant about 245 mg / L and the optimum dosage of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 g Al^{+3} / kg TS and 15 g polymer / kg TS) resulted to a concentration of total suspended solids in the

supernatant about 45 mg / L. This indicates that generally the TSS in the supernatant is less when the flocculation is done with $Al_2(SO_4)_3$ rather than $FeCl_3$.

Supernatant TSS concentrations obtained with the optimum polymer dose (20 g / kg TS) without flocculant were much higher. Therefore in order to avoid high concentrations of total suspended solids in the leachate, the combined use of polymer and flocculant is preferable.

TS concentration in the digested sludge

Along with the dewaterability examination experiments and in order to be able to better interpret the outcoming results, there was constant observation of the overall efficiency of total solids concentration in dewatered digested sludge after centrifugation (Figure 3.3, Figure 3.4).

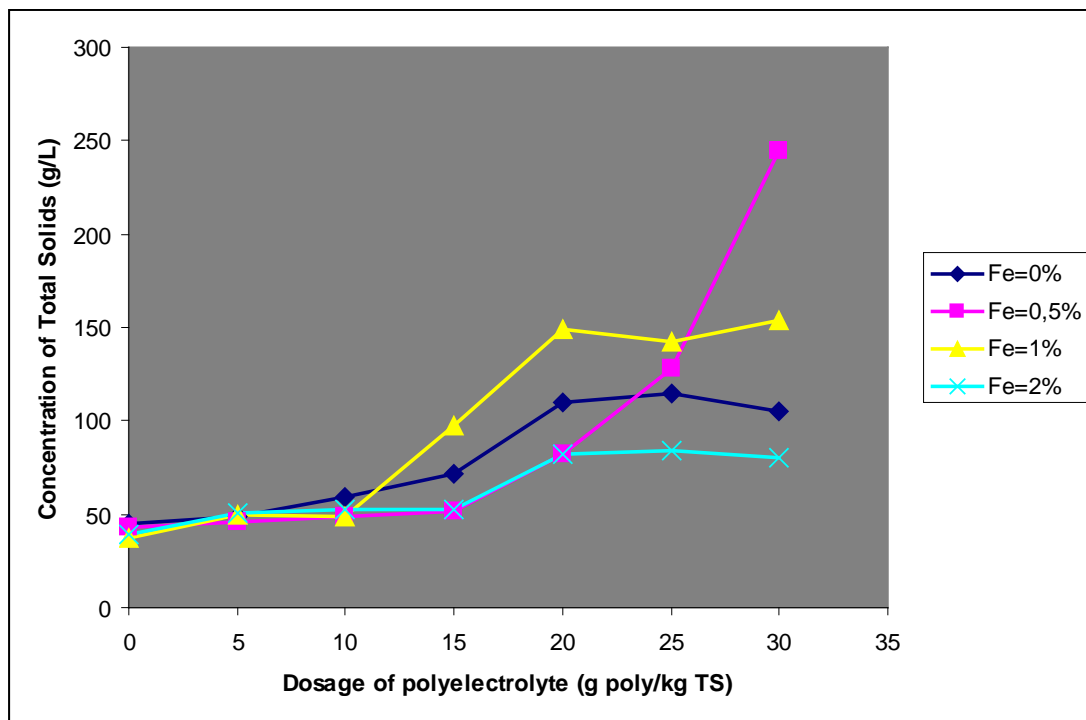


Figure 3.3: Concentration of the total solids in the dewatered sludge after centrifugation by the addition of $FeCl_3$ depending on the dosage of polyelectrolyte

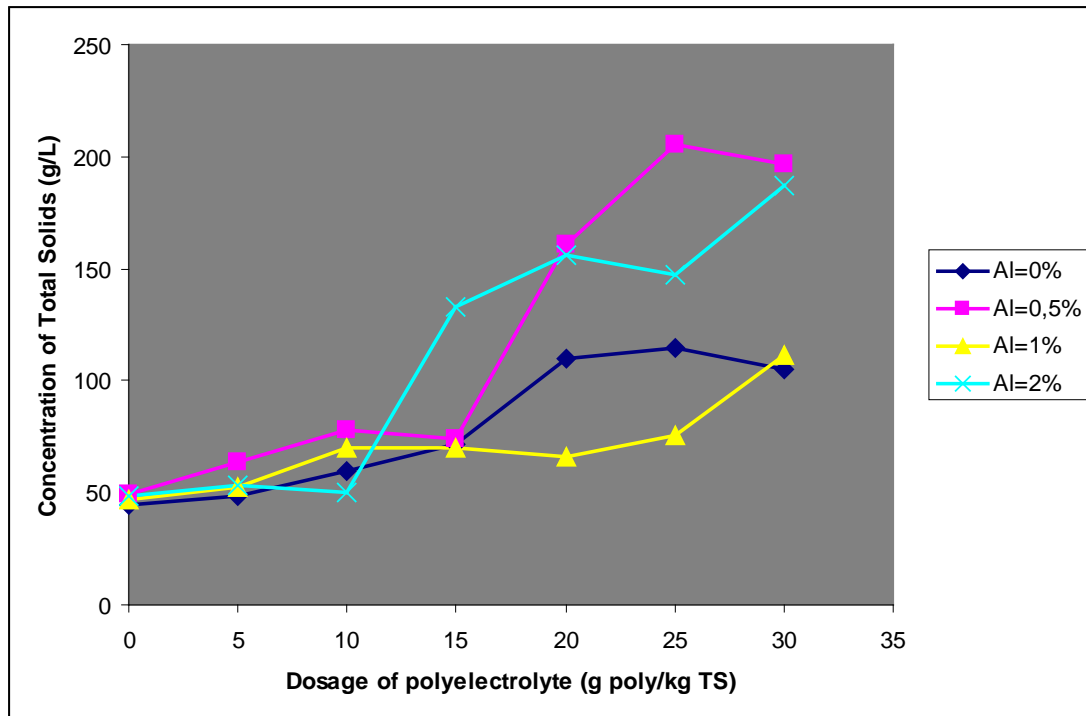


Figure 3.4: Concentration of the total solids in the dewatered sludge after centrifugation by the addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ depending on the dosage of polyelectrolyte

From the results above it is concluded that while the concentration of the total solids in the dewatered sludge after centrifugation was increased, the concentration of suspended solids in the supernatant was reduced, proving thereby the success of the dewaterability examination experiments.

Production of chemical sludge

As shown below (Figure 3.5, Figure 3.6), the use of both FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ produces extra chemical sludge. The increase is linear and the coefficient of determination R^2 reaches 0,99. The use of FeCl_3 as an inorganic flocculant has the effect of producing more chemical sludge (7 g TS/g Fe^{+3} added) than the increase of the quantity of total solids by the use of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,85 g TS/g Al^{+3} added).

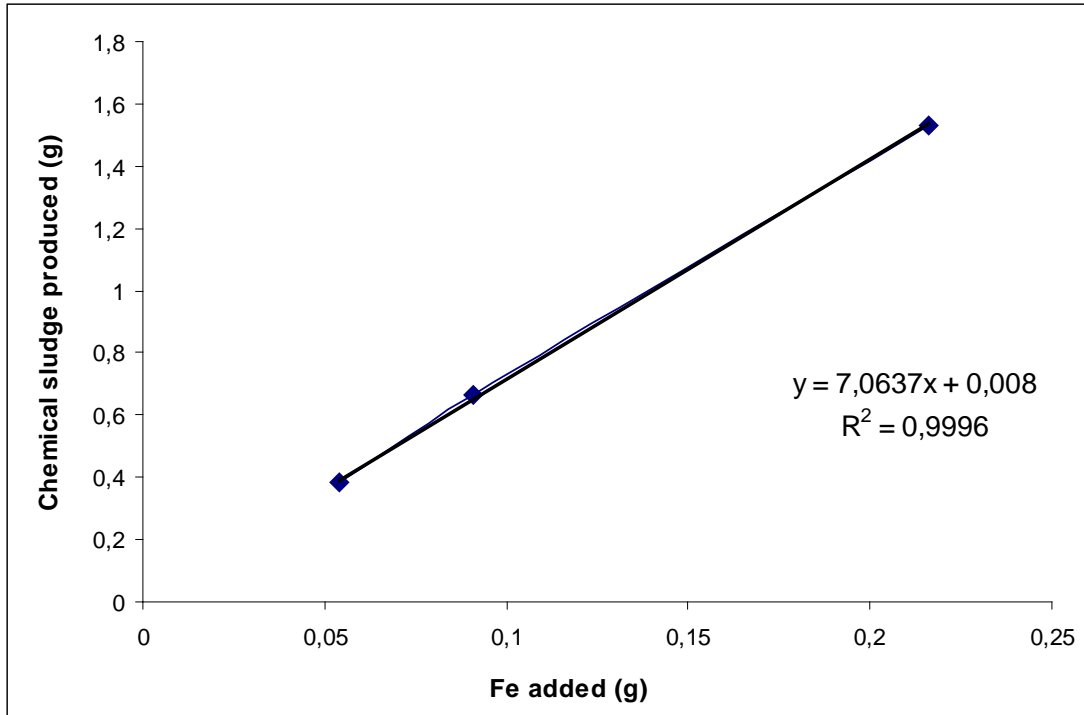


Figure 3.5: Determination of the amount of chemical sludge produced by adding FeCl_3

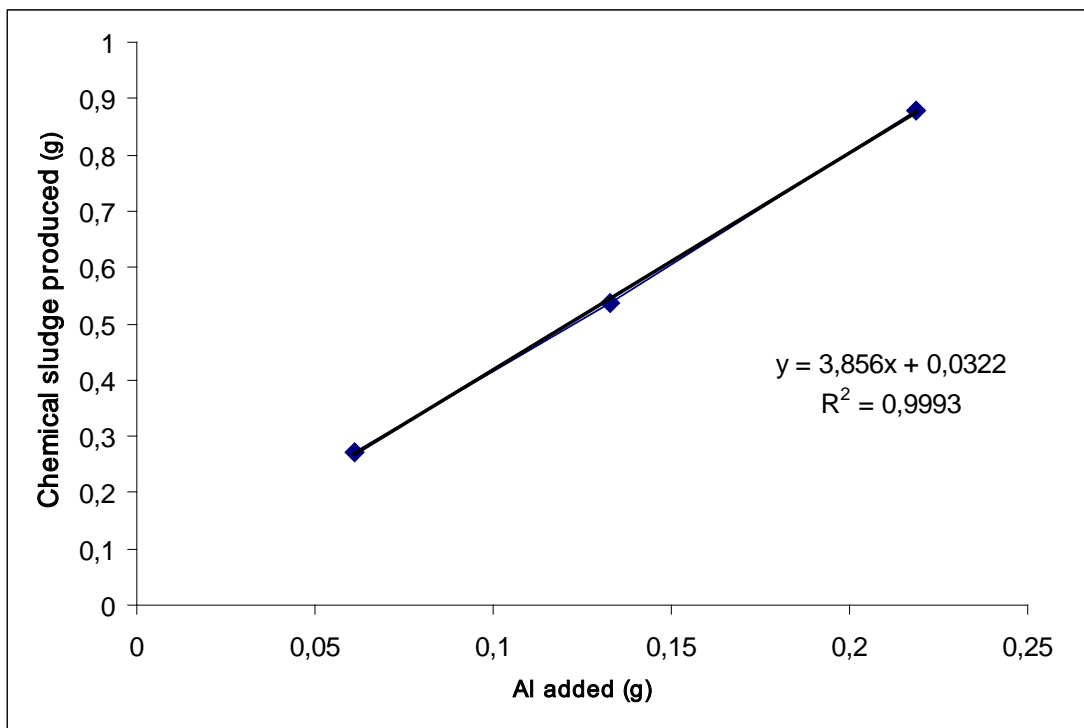


Figure 3.6: Determination of the amount of chemical sludge produced by adding $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

indicates that as flocculant is added to the solution, it does not react with the phosphorus but forms hydroxy groups of the metal (Al). The dose required is around 1,6-2 g Al⁺³ added/ g P removed.

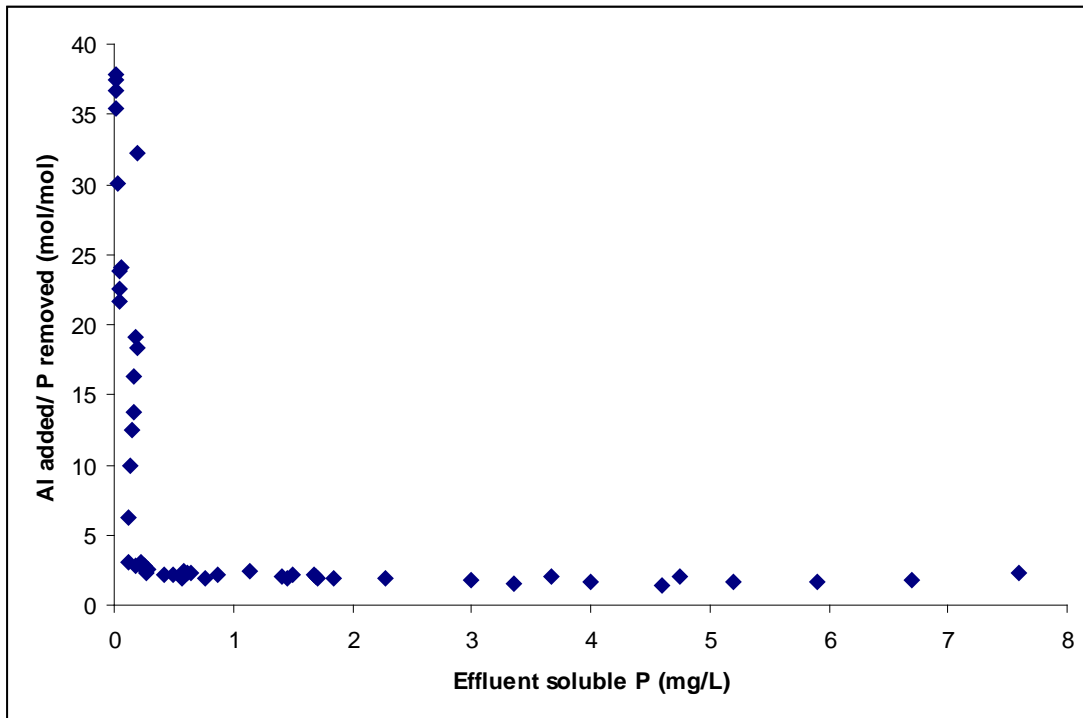


Figure 3.8: The effect of the ratio of the added dosage of g Al⁺³ / g P removed to the concentration of soluble phosphorus

TSS concentration in the primary effluent

As shown in Figures 3.9 and 3.10 The suspended solids created by adding flocculants differ between FeCl₃ and Al₂(SO₄)₃. More specifically, adding flocculants in the primary effluent produced 2,58 g SS / g Fe⁺³ added and 3 g SS / g Al⁺³ added. The chemical sludge generated which is a function of the mass of SS produced by the mass of phosphorus removed is greater by flocculation with Fe⁺³ (6 g SS / g P removed) than Al⁺³ (5,4 g SS / g P removed).

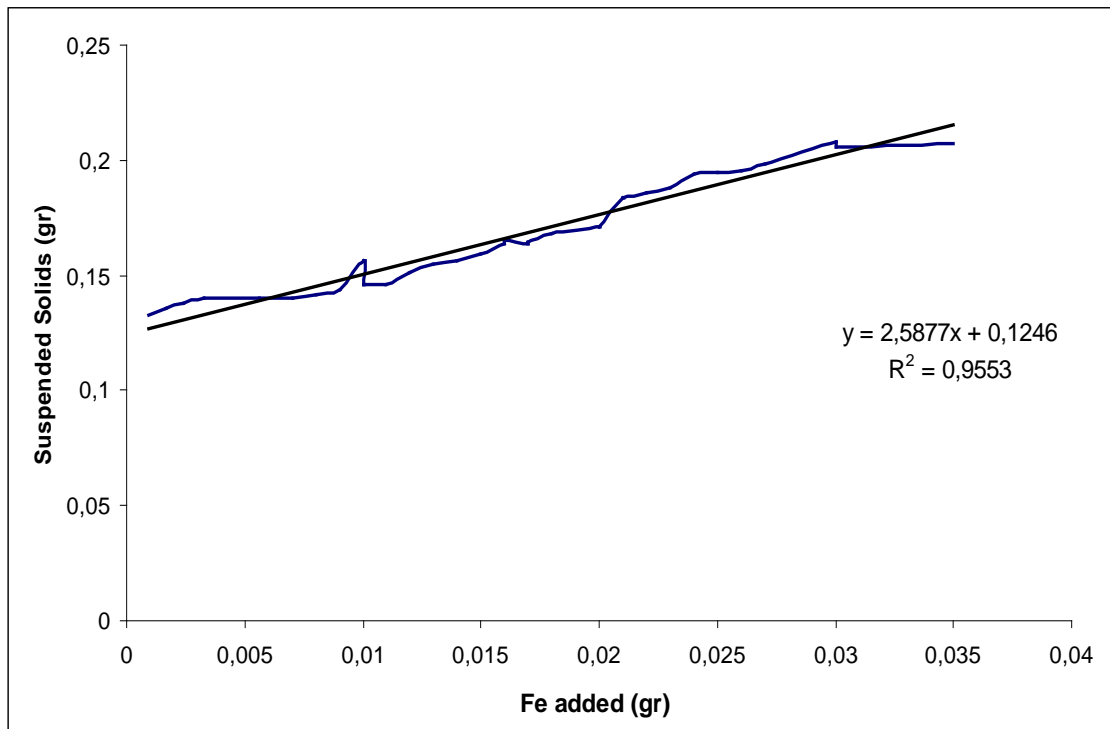


Figure 3.9: Determination of the amount of suspended solids produced by adding FeCl_3

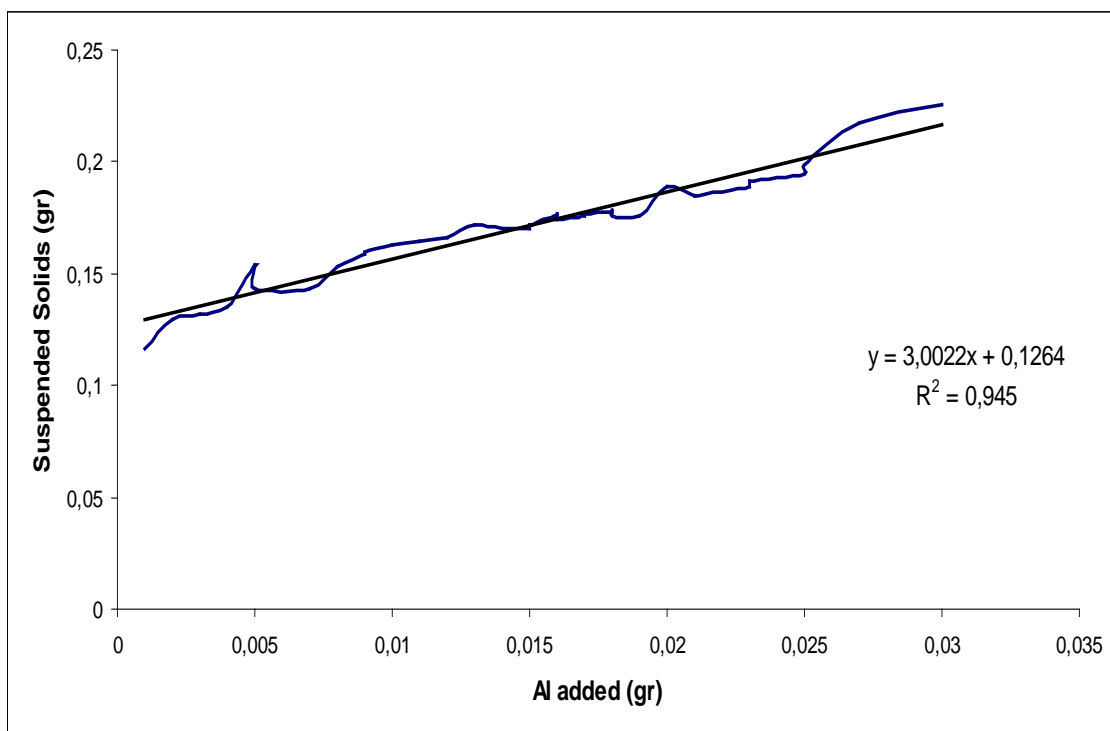


Figure 3.10: Determination of the amount of suspended solids produced by adding $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

4. Conclusions

The results obtained in this thesis, are useful in evaluating the use of inorganic flocculants FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ to optimize the operation of a Wastewater Treatment Plant. This thesis provides sufficient data to calculate the specified flocculant dosages according to the percent of P removal and the degree of sludge dewaterability required. It is obvious that by the end of this work, knowing the percentage of phosphorus removal in primary effluent or the percentage of dewatering digested sludge to be achieved, the calculation of the appropriate dosages of flocculants is easy. Undoubtedly, the combined use of flocculants and polymers in the optimal dosage can produce satisfactory results in digested sludge and in primary effluents, thus resulting in minimal environmental impact.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Πρόλογος

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων παράγονται μεγάλες ποσότητες ιλύος, οι οποίες απαιτούν περιβαλλοντικά ασφαλείς μεθόδους χρησιμοποίησης ή διάθεσής τους. Η παραγωγή ιλύος αυξάνεται συνεχώς και με γρήγορους ρυθμούς, ενώ αυτή η αύξηση αναμένεται να γίνει εντονότερη στα επόμενα χρόνια. Δεδομένων αυτών των συνθηκών, καθώς και της συνεχώς αυστηρότερης υιοθετούμενης νομοθεσίας γύρω από τη διαχείριση και διάθεση της ιλύος, προβάλλει έντονη η ανάγκη της στροφής της προσοχής της επιστημονικής κοινότητας στην ανάπτυξη αποδοτικών και ταυτόχρονα οικονομικών μεθόδων προς την κατεύθυνση της μετατροπής της ιλύος σε ένα όσο το δυνατόν πιο μικρού όγκου, υγειονοποιημένο και άοσμο προϊόν, ώστε να διευκολύνεται η διαχείριση και η διάθεσή του.

Επιπλέον η παρουσία φωσφόρου σε ένα υδατικό οικοσύστημα έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς ο φωσφόρος συχνά αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη παραγωγικών οργανισμών (αλγών). Ο φωσφόρος στο νερό βρίσκεται είτε διαλυτός ως ανόργανος φωσφόρος με τη μορφή ορθοφωσφορικών ριζών (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , H_2PO_4^-) και με τη μορφή πολυφωσφορικών αλυσίδων είτε σωματιδιακός ως οργανικός φωσφόρος δεσμευμένος σε μη υδατοδιαλυτές οργανικές ουσίες όπως νουκλεοτίδια και ορισμένα φωσφολιπίδια. Τα φωσφορικά σχηματίζουν με τα συνήθη κατιόντα Ca^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} αδιάλυτες ενώσεις, πράγμα που περιορίζει πολύ την κίνηση του ανόργανου φωσφόρου από το έδαφος προς τα επιφανειακά και ιδιαίτερα προς τα υπόγεια υδάτινα σώματα.

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η ρύπανση των υδάτινων σωμάτων με φωσφόρο οφείλεται συνήθως όχι τόσο στην υπερλίπανση των αγρών, αλλά κυρίως στην αποχέτευση λυμάτων. Οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα αστικά λύματα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά. Με δεδομένο ότι τα λύματα δεν περιέχουν μόνο οργανικό φορτίο αλλά περιέχουν και χημικό φορτίο, το νερό ρυπαινεται και γίνεται χημικά ενεργό. Σαν συνέπεια, στο χημικά ενεργό νερό αρχίζουν να διαλύονται διάφορα χημικά στοιχεία από την σύνθεση των εδαφών.

Το αποτέλεσμα αυτής της χημικής διεργασίας λέγεται ευτροφισμός. Όταν δεν υπάρχουν επιδράσεις από ανθρώπινους παράγοντες ο ευτροφισμός αποτελεί βραδύ φυσικό φαινόμενο. Όταν όμως η αύξηση των θρεπτικών συστατικών προέρχεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα τότε είναι αποτέλεσμα ρύπανσης.

1.2 Σκοπός μεταπτυχιακής διατριβής

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της χρήσης κροκιδωτικών, ιδιαίτερα του τριχλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) και του θειικού αργιλίου ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) και ενός κατιονικού πολυηλεκτρολύτη στην αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος καθώς και στην απομάκρυνση του φωσφόρου από τα πρωτοβάθμια λύματα.

1.3 Διάρθρωση διπλωματικής εργασίας

Στο 2ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο και γίνεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με το θέμα της αφυδατωσιμότητας της ιλύος με τη χρήση κροκιδωτικών. Περιγράφονται και συγκρίνονται οι συνηθέστερες μέθοδοι βελτίωσης της ιλύος, αναλύεται η επιρροή της χώνευσης στην αφυδατωσιμότητα καθώς και ο μηχανισμός με τον οποίο το νερό συγκρατείται και αφαιρείται από την ιλύ, περιγράφονται οι συνηθέστερες μέθοδοι αφυδάτωσης σε πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις καθώς και οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες πειραματικές αναλύσεις για την εξέταση της αφυδατωσιμότητας, ενώ στο τέλος παρατίθενται οι παράγοντες που έχουν βρεθεί να επηρεάζουν τη διαδικασία της αφαίρεσης του νερού από την ιλύ.

Επιπλέον σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση του ρόλου που διαδραματίζει ο φωσφόρος στα επιφανειακά νερά και οι τρόποι απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα λύματα (βιολογικός και χημικός). Εξετάζονται ακόμη οι αντιδράσεις ιζηματοποίησης, η παραγωγή χημικής ιλύος και οι εναλλακτικές θέσεις προσθήκης χημικών σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος.

Στο 3ο Κεφάλαιο περιγράφεται το πειραματικό πρωτόκολλο και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για τη διερεύνηση της απόδοσης της προσθήκης σιδήρου και αργιλίου στα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος αλλά και για την απαιτούμενη δόση πολυμερούς προκειμένου η ιλύς να αποκτήσει ικανοποιητικές ιδιότητες αφυδάτωσης. Παράλληλα με την εξέταση της αφυδατωσιμότητας και προκειμένου να μπορέσει η συμπεριφορά αυτής να ερμηνευθεί, γινόταν και συνεχής παρακολούθηση του ποσοστού των ολικών στερεών (TS) που υπήρχαν σε συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος ιλύος-κροκιδωτικών καθώς

των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) προερχόμενων από φυγοκέντριση και διήθηση του παραπάνω δείγματος. Επιπλέον στο 3ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας της προσθήκης σιδήρου ή αργιλίου στην απομάκρυνση φωσφόρου από τα λύματα.

Στο 4ο Κεφάλαιο παραθέτονται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις σχετικά με τη χρήση των κροκιδωτικών στην απόδοση της αφυδάτωσης της χωνεμένης ιλύος.

Στο 5ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις σχετικά με τη χρήση των κροκιδωτικών στα λύματα για τη χημική απομάκρυνση του διαλυτού φωσφόρου.

Τέλος, στο 6ο κεφάλαιο εμπεριέχονται τα γενικά συμπεράσματα του παρόντος πονήματος

***Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο της Χρήσης
Ανόργανων Κροκιδωτικών στην Γλύ και τα Λύματα***

2.1 Εισαγωγή

Η μείωση του όγκου της λάσπης αποτελεί σημαντικό οικονομικό και περιβαλλοντικό παράγοντα όσον αφορά την ολοκληρωμένη επεξεργασία των λυμάτων. Μισό από το ολικό αρχικό και λειτουργικό κόστος μιας τυπικής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων οφείλεται στη διαχείριση της λάσπης και μεγάλο τμήμα αυτού επηρεάζεται από την αύξηση ή τη μείωση του όγκου της λάσπης, εξαιτίας της βελτιστοποίησης και της αφυδάτωσης της.

Στην πραγματικότητα, η βελτίωση της λάσπης αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό ποσοστό, που συχνά, υπερβαίνει το 50%, πρώτον, εξαιτίας του υψηλού κόστους των μονάδων και δεύτερον, εξαιτίας των μεγάλων δόσεων πολυηλεκτρολύτη που απαιτείται να προστεθούν στη λάσπη. Η σωστή επιλογή και χρήση των χημικών βελτιωτικών είναι, συνεπώς, το κλειδί για μία οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον διαχείριση της λάσπης. Επιπλέον, η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων, της ροής, των χαρακτηριστικών της λάσπης που πρόκειται να αφυδατωθεί, οδηγούν σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις πολυηλεκτρολύτη, που μόνο συνεχείς και επισταμένες μελέτες θα μπορούσαν να δώσουν λύση στο πρόβλημα.

Η αφυδάτωση και διαχείριση της λάσπης, λαμβάνει πλέον, χώρα σε όλες τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, αν και παλαιότερα ερχόταν σε δεύτερη μοίρα. Πρόκειται για τεχνολογίες αφυδάτωσης της λάσπης στις εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας, έτσι ώστε, είτε η λάσπη να είναι διαθέσιμη για επαναχρησιμοποίηση, είτε να μειωθεί το κόστος της επεξεργασίας της.

Σχετικά με τα αστικά λύματα, η διάθεση σημαντικών ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου που περιέχονται σε επιφανειακούς αποδέκτες ή σε υπόγεια νερά είναι δυνατόν να προκαλέσει μια σειρά από ανεπιθύμητα φαινόμενα που περιληπτικά αναφέρονται

κάτωθι:

- ευτροφισμό
- τοξικότητα αμμωνίας στα ψάρια
- αποξυγόνωση αποδεκτών λόγω νιτροποίησης αμμωνίας
- τοξικότητα από την παρουσία νιτρικών στο πόσιμο νερό (προκαλεί κυάνωση σε βρέφη)

Για την αντιμετώπιση των ανωτέρω προβλημάτων είναι αναγκαία η ορθή διαχείριση των θρεπτικών (N, P) κατά την επεξεργασία των λυμάτων. Πολλές χώρες

της Ευρώπης και της Βορείου Αμερικής έχουν επενδύσει σημαντικά ποσά σε προγράμματα ελέγχου των παραγόμενων φορτίων θρεπτικών από αστικά λύματα.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αναφέρθηκαν ανωτέρω είναι ο ευτροφισμός που συνίσταται στην υπερανάπτυξη των αλγών. Τα απαιτούμενα θρεπτικά για την ανάπτυξη των αλγών είναι ο άνθρακας, το άζωτο, ο φωσφόρος και το πυρίτιο. Ο άνθρακας με τη μορφή του HCO_3^- βρίσκεται σε περίσσεια στο νερό λόγω του εμπλουτισμού του αποδέκτη με το CO_2 της ατμόσφαιρας. Το πυρίτιο στις περισσότερες μορφές αλγών απαιτείται σε πολύ μικρές ποσότητες που συνήθως περιέχονται στο νερό. Συνηθέστερα ο περιοριστικός παράγοντας της ανάπτυξης των αλγών είναι ο φωσφόρος και το άζωτο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα είδη αλγών έχουν τη δυνατότητα να προσλαμβάνουν άζωτο στη μοριακή του μορφή (N_2) απ' ευθείας από την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα ο περιορισμός των παραγόμενων φορτίων αζώτου να μην προστατεύει απόλυτα την υδατοποιότητα των αποδεκτών.

Αναμφισβήτητη η κρισιμότητα των προβλημάτων εξαρτάται από το συγκεκριμένο αποδέκτη και στις χώρες της Βορείου Ευρώπης η υποβάθμιση της υδατοποιότητας των αποδεκτών είναι ιδιαίτερα αυξημένη (π.χ. Βόρειο θάλασσα, Βαλτική) λόγω των υψηλών ρυπαντικών φορτίων που περιέχονται στα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα καθώς και στις επιφανειακές απορροές. Σημαντικά προβλήματα όμως (όπως ευτροφισμός, τοξικότητα αμμωνίας, αποξυγόνωση υδάτινων αποδεκτών) αντιμετωπίζει σε ορισμένες περιοχές και η Ελλάδα όπως έχει προκύψει από σχετικές μελέτες της αφομοιωτικής ικανότητας ορισμένων αποδεκτών (π.χ. Θεσσαλικός Πηνειός, Λίμνη Ιωαννίνων, Λίμνη Καστοριάς, Θερμαϊκός, κ.α.).

Οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα αστικά λύματα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά που περιέχουν 0,5-12% κατά βάρος φωσφόρο. Το ποσοστό του φωσφόρου στα λύματα που οφείλεται στη χρήση απορρυπαντικών κυμαίνεται από 30 μέχρι και το 50% του συνολικού ρυπαντικού φορτίου φωσφόρου.

Ο φωσφόρος περιέχεται στα απόβλητα ορισμένων βιομηχανιών όπως των βιομηχανιών παρασκευής λιπασμάτων, ζωοτροφών, επεξεργασίας κρέατος, παρασκευής απορρυπαντικών και γαλακτοβιομηχανιών. Για τον περιορισμό του ευτροφισμού σε ορισμένες ευαίσθητες περιοχές κυρίως στις ΗΠΑ απαγορεύεται η πώληση και χρήση απορρυπαντικών που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου.

Στα αστικά λύματα βρίσκεται είτε σαν ανόργανος σε ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , H_2PO_4^-) και πολυφωσφορικές αλυσίδες που αποτελούν συνήθως το 90-100% του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες όπως νουκλεοτίδια (γενετικό υλικό οργανισμών) και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια τα φωσφατίδια που αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών. Στα αστικά λύματα η ποσότητα του φωσφόρου ανέρχεται σε 2,5-4 g/κατ/ημ εκ των οποίων το 80% βρίσκεται σε ανόργανη μορφή. Οι συνήθειες συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου στα αστικά λύματα ανέρχονται σε 10-20 mg/L (Μαμαής Δ., 2000).

Τα ορθοφωσφορικά, αποτελούν την απλούστερη μορφή φωσφόρου στα λύματα και παράγονται από την υδρόλυση ανόργανων πολυφωσφορικών αλυσίδων ή οργανικών ενώσεων που περιέχουν φωσφόρο. Σε φρέσκα λύματα τα ορθοφωσφορικά αποτελούν περί το 50% του ολικού φωσφόρου. Στα λύματα που παραμένουν κάποιο σημαντικό χρονικό διάστημα στο δίκτυο ή και σε επεξεργασμένα λύματα λόγω της ταχύτητας υδρόλυσης των σύνθετων μορφών φωσφόρου τα ορθοφωσφορικά μπορεί να φθάσουν και το 90% του ολικού φωσφόρου στα λύματα. Τα ορθοφωσφορικά αποτελούν τη μορφή φωσφόρου που μπορεί ευκολότερα να αφαιρεθεί με χημική κατακρήμνιση καθώς και ευκολότερα να καταναλωθεί από άλγη και φυτά.

Κατά την επεξεργασία λυμάτων σε ένα τυπικό σύστημα βιολογικής επεξεργασίας, τόσο το άζωτο όσο και ο φωσφόρος χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς για τη σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος. Οι ποσότητες που καταναλώνονται όμως είναι μικρές και κυμαίνονται μεταξύ 10-20% όπως προκύπτει από τους κάτωθι τύπους (Μαμαής, 2000):

$$\text{Απαιτούμενο N (Kg/ημ)} \approx 0.10 \times \text{Υπαρ} \times \text{Qεισ} \times (\text{BODεισ} - \text{BODεξ})$$

$$\text{Απαιτούμενος P (Kg/ημ)} \approx 0.015 \times \text{Υπαρ} \times \text{Qεισ} \times (\text{BODεισ} - \text{BODεξ})$$

Για την επίτευξη μεγαλύτερων βαθμών απομάκρυνσης θρεπτικών είναι αναγκαία η προσθήκη μονάδων που δίνουν τη δυνατότητα πρόσθετης φυσικοχημικής ή βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών. Στον Πίνακα 2.1 δίδονται οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ή βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου και οι σχετικοί βαθμοί απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται σε κάθε σύστημα (Μαμαής, 2000).

Πίνακας 2.1: Βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου σε διάφορα συστήματα επεξεργασίας

Μέθοδοι απομάκρυνσης	Απομάκρυνση φωσφόρου (%)
Τυπικό σύστημα	10-20
Τυπικό σύστημα με χημική κατακρήμνιση	90-95
Βιολογική απομάκρυνση P	60-95

2.2 Βασική θεωρία της χημικής κροκίδωσης

Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι από τις πιο σημαντικές διεργασίες επεξεργασίας των αποβλήτων και απαιτούν το συνδυασμό φυσικών και χημικών φαινομένων για την παραγωγή νερού κατάλληλου για χρήση από τον άνθρωπο. Ουσιαστικά είναι τεχνικές επεξεργασίας των αποβλήτων για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών μικρού μεγέθους (μικρότερα από 10 μ m) (Γκίνος, 2005).

Κροκίδωση είναι η διεργασία αποσταθεροποίησης των κολλοειδών σωματιδίων έτσι ώστε ο όγκος των σωματιδίων να αυξάνεται ως αποτέλεσμα των συγκρούσεων τους. Η κροκίδωση πραγματοποιείται με την προσθήκη χημικών ουσιών στα λύματα, ώστε να επιτευχθεί μεταβολή της φυσικής κατάστασης των διαλυμένων και αιωρούμενων σωματιδίων και να διευκολυνθεί η απομάκρυνσή τους από τα λύματα με καθίζηση (Metcalf & Eddy, 1991). Συνεισφέρουν δε ουσιαστικά στον αποτελεσματικό καθαρισμό του νερού και των αποβλήτων με χαμηλό κόστος επεξεργασίας (Γκίνος, 2005).

Η διαδικασία της κροκίδωσης συνίσταται στα εξής τρία στάδια:

1. Προσθήκη των χημικών μέσων και διασπορά τους στο υγρό διάλυμα κάτω από συνθήκες ταχείας ανάμιξης, με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του αρχικού διαλύματος κυρίως με την εξουδετέρωση των φορτίων των κολλοειδών σωματιδίων (coagulation)

2. Με ενδομοριακές συγκρούσεις, τα αποσταθεροποιημένα πλέον κολλοειδή σωματίδια, προσεγγίζουν το ένα το άλλο και συσσωματώνονται (flocculation)

3. Τα μεγάλα συσσωματώματα απομακρύνονται με καθίζηση (sedimentation) (Μεγάλου Κ.,2003).

Τα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται στα απόβλητα έχουν συνήθως αρνητικό καθαρό επιφανειακό φορτίο. Το μέγεθος των κολλοειδών (περίπου 0,01 έως

1 μm) είναι τέτοιο ώστε οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων είναι σημαντικά μικρότερες από τις απωστικές δυνάμεις του ηλεκτρικού φορτίου. Κάτω από αυτές τις σταθερές συνθήκες, η κίνηση Brown κρατάει τα σωματίδια σε αιώρηση. Η κίνηση Brown (τυχαία κίνηση) επηρεάζεται από το σταθερό θερμικό βομβαρδισμό των κολλοειδών σωματιδίων από τα σχετικά μικρά μόρια του νερού που τα περιβάλλουν.

2.3 *Ιστορική αναδρομή*

Η χημική κατακρήμνιση ανακαλύφθηκε το 1762 στην Αγγλία και εφαρμόστηκε ως μία κανονική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων με χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου είτε μόνο του είτε μαζί με άλλες χημικές ουσίες. Όπως υποχλωριώδες ασβέστιο ή νάτριο, θειικό αργίλιο κλπ. Με την ανάπτυξη των βιολογικών διεργασιών άρχισε να εγκαταλείπεται η χημική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λόγω του μεγάλου κόστους των χημικών ουσιών.

Στην περίοδο 1930–1936 έγιναν ορισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων χημικών μεθόδων, ενώ σήμερα το ενδιαφέρον για τη χημική κατακρήμνιση έχει ανανεωθεί. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανάγκη για πιο αποτελεσματική απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται στα λύματα και είναι οι κύριοι παράγοντες που ευθύνονται για το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η χημική κατακρήμνιση και η διεργασία της κροκίδωσης χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, των θρεπτικών συστατικών και άλλων ρυπαντικών ουσιών από τα υγρά απόβλητα.

Πρόκειται για δύο διαφορετικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση διαφόρων ενώσεων από το νερό, αν και στη διεργασία της κροκίδωσης συμπεριλαμβάνεται η χημική κατακρήμνιση. Η κροκίδωση βασίζεται κυρίως στην αποσταθεροποίηση κολλοειδών διαλυμάτων, ενώ η χημική κατακρήμνιση βασίζεται στη δημιουργία ενός αδιάλυτου ιζήματος (Μαρκαντωνάτος, 1990).

2.4 Βασικοί ορισμοί

Ο όρος χημική κροκίδωση όπως χρησιμοποιείται εδώ περιλαμβάνει όλες τις αντιδράσεις και μηχανισμούς που εμπλέκονται στη χημική αποσταθεροποίηση των σωματιδίων και στο σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων μέσω της περικινητικής συσσωμάτωσης (συσσώρευση σωματιδίων μεγέθους 0,01 έως 1 μm). Κροκιδωτικό και συσσωματικό είναι όροι που επίσης υπάρχουν στη βιβλιογραφία της κροκίδωσης. Γενικά, το κροκιδωτικό είναι μια χημική ένωση που προστίθεται για να αποσταθεροποιήσει τα σωματίδια στο απόβλητο έτσι ώστε να σχηματιστούν συσσωματώματα. Το συσσωματικό (floculent), είναι μια χημική ένωση, συνήθως οργανική, που προστίθεται για να βελτιώσει τη διαδικασία της συσσωμάτωσης. Συνήθως τα κροκιδωτικά και τα συσσωματικά περιλαμβάνουν φυσικά και συνθετικά οργανικά πολυμερή, μεταλλικά άλατα όπως θειικό αργίλιο ή σίδηρος και προϋδρολυμένα μεταλλικά άλατα όπως το PACl (polyaluminum chloride) και PCl (polyiron chloride).

Τα συσσωματικά, ειδικά τα οργανικά πολυμερή, χρησιμοποιούνται επίσης για να βελτιώσουν την απόδοση φίλτρων σωματιδιακών μέσων και στην αφύγρανση χωνευμένων βιοστερεών. Σε αυτές τις εφαρμογές, τα χημικά συσσωμάτωσης συχνά ονομάζονται ως βοηθητικά της διήθησης (filter aids).

Ο όρος συσσωμάτωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία όπου το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται ως αποτέλεσμα της σύγκρουσης τους. Υπάρχουν δύο τύποι συσσωμάτωσης:

1. η μικροσυσσωμάτωση (γνωστή και ως περικινητική συσσωμάτωση), στην οποία η συσσώρευση των σωματιδίων επιτυγχάνεται από την τυχαία θερμική κίνηση των μορίων του ρευστού, γνωστή ως κίνηση Brown.
2. η μακροσυσσωμάτωση (γνωστή και ως ορθοκινητική συσσωμάτωση), στην οποία η συσσώρευση σωματιδίων επιτυγχάνεται από την πρόκληση βαθμίδας ταχύτητας και ανάμιξης στο ρευστό που περιέχει τα σωματίδια που θα συσσωματωθούν.

Μια άλλη μορφή μακροσυσσωμάτωσης προκαλείται από τη διαφορική καθίζηση στην οποία μεγάλα σωματίδια παρασύρουν μικρότερα σωματίδια για να σχηματίσουν ακόμα μεγαλύτερα σωματίδια.

Ο σκοπός της συσσωμάτωσης είναι να παράγει σωματίδια μέσω της συσσώρευσης, που μπορούν να απομακρυνθούν από φθηνές διεργασίες διαχωρισμού

σωματιδίων, όπως καθίζηση λόγω βαρύτητας και διήθηση. Η μακροσυσσωμάτωση είναι αναποτελεσματική μέχρι που τα κολλοειδή σωματίδια φτάσουν το μέγεθος από 1 έως 10 μm μέσω της επαφής από την κίνηση Brown και την ανάμιξη (Metcalf & Eddy, 2003).

2.4.1 Διάκριση των όρων κροκίδωση – συσσωμάτωση

Κατά την επεξεργασία του νερού η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι φαινόμενα που συμβαίνουν συνήθως ταυτόχρονα και αλληλεπικαλύπτονται, επομένως επικρατεί μία ασάφεια στη χρήση του κατάλληλου κάθε φορά όρου που περιγράφει ένα φαινόμενο. Οι όροι κροκίδωση (coagulation) και συσσωμάτωση (flocculation) χρησιμοποιούνται για δύο διαφορετικούς μηχανισμούς αντιδράσεων, που κάθε μία μόνη ή και οι δύο μαζί συμβάλλουν στο σχηματισμό κροκίδων, διαφέρουν όμως καθαρά μεταξύ τους στην έκβαση. Έτσι, ο μηχανισμός της κροκίδωσης αναφέρεται όταν συμβαίνει μείωση των απωστικών δυνάμεων των ομώνυμα φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων και ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης όταν με τη σύνδεση των κολλοειδών σωματιδίων σχηματίζονται ορατές κροκίδες. Αυτή η αλληλοεπικάλυψη των δύο εννοιών και φαινομένων κάνει πρακτικά αδύνατη τη διάκρισή τους.

Προτείνεται ωστόσο και μία άλλη διάκριση, η οποία απορρέει από την κινητική της συσσωμάτωσης. Σαν συσσωμάτωση εννοείται ο σχηματισμός ορατών κροκίδων. Προϋπόθεση για το σχηματισμό κροκίδων είναι πρώτα η άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς και ύστερα η πραγματοποίηση συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό κροκίδων. Έτσι, στη δράση για την άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς υπάγεται όχι μόνο η κροκίδωση αλλά και οι πρωτογενείς αντιδράσεις συσσωμάτωσης. Η διάκριση αυτή ανταποκρίνεται ορθότερα στη γενική παρατήρηση του τρόπου που προχωρεί ο σχηματισμός των κροκίδων. Δε γίνεται λόγος για κροκίδωση ή συσσωμάτωση, άλλα για άρση της σταθερότητας των κολλοειδών και συνένωση των σωματιδίων μεταξύ τους για σχηματισμό κροκίδων.

2.5 Κυριότερα κροκιδωτικά μέσα

Μέχρι σήμερα, τα κυριότερα ανόργανα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι (Jiang & Gaham, 1998):

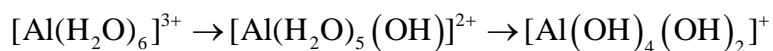
- $Al_2(SO_4)_3$
- $AlCl_3$
- $Fe_2(SO_4)_3$
- $FeCl_3$

Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω κροκιδωτικών δεν οφείλεται μόνο στο μεγάλο σθένος των ιόντων Al^{+3} και Fe^{+3} , αλλά και στη σημαντική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων που επιτυγχάνεται από τα προϊόντα υδρόλυσης των ιόντων αυτών.

Τα άλατα του αργιλίου και του σιδήρου θεωρείται ότι συμβάλλουν με δύο τρόπους στη συσσωμάτωση και κροκίδωση των κολλοειδών σωματιδίων, όταν προστεθούν στο νερό.

Πιο συγκεκριμένα, τα θετικά φορτισμένα μεταλλο – υδροξυ σύμπλοκα που δημιουργούνται μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων υδρόλυσης των ιόντων Al^{+3} και Fe^{+3} , παραμένουν διαλυμένα και προσροφώνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να εξουδετερώνουν το φορτίο τους.

Ο πολυμερισμός των συμπλόκων μπορεί να συνεχιστεί ή ακόμα τα σύμπλοκα να αρχίσουν να συνενώνονται. Στην περίπτωση αυτή προκύπτουν θετικά φορτισμένα μεταλλικά υδροξειδία, τα οποία είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό. Ενδεικτικά αναφέρεται το ακόλουθο παράδειγμα :



Τα πιο διαδεδομένα προϋδρολυμένα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι του $AlCl_3$ και του $FeCl_3$ και τα οποία παρασκευάζονται με ελεγχόμενη υδρόλυση διαλυμάτων $AlCl_3$ και $FeCl_3$. Το είδος των συμπλόκων που σχηματίζονται, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Συγκέντρωση των ιόντων Al^{+3} και Fe^{+3}
- Βαθμός προ-υδρόλυσης, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης των υδροξυλιόντων προς τη συγκέντρωση των ιόντων Al^{+3} ή Fe^{+3} ($B=[OH^-]/[Al^{3+}]$ ή $B=[OH^-]/[Fe^{3+}]$)
- Διάρκεια υδρόλυσης

- Συγκέντρωση των ανιόντων στο διάλυμα
- Συνθήκες ανάμιξης της βάσης με το διάλυμα του κροκιδωτικού
- Το είδος και η κανονικότητα της βάσης που χρησιμοποιείται για την υδρόλυση

Άλλα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται είναι αυτά του θεικού σιδήρου, το polyaluminium silicate και το sulphate polyalumino-ferric sulphate (Jiang & Gaham, 1998).

2.6 Φύση των σωματιδίων στα απόβλητα

Τα σωματίδια στα απόβλητα μπορούν για πρακτικούς λόγους να κατηγοριοποιηθούν σε αιωρούμενα και κολλοειδή. Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι συνήθως μεγαλύτερα από 1 μm και μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση λόγω βαρύτητας. Στην πράξη ο διαχωρισμός μεταξύ των κολλοειδών και των αιωρούμενων σωματιδίων δε χρησιμοποιείται επειδή τα σωματίδια που απομακρύνονται με την καθίζηση λόγω βαρύτητας εξαρτώνται από το σχεδιασμό της μονάδας καθίζησης. Επειδή τα κολλοειδή σωματίδια δεν μπορούν να απομακρυνθούν μέσω καθίζησης σε ένα λογικό χρονικό διάστημα, πρέπει να χρησιμοποιηθούν συγκεκριμένες χημικές μέθοδοι (π.χ. χρήση χημικών κροκιδωτικών και βοηθητικών συσσωμάτωσης) για να επιτευχθεί η απομάκρυνση αυτών των σωματιδίων.

Για να γίνει κατανοητός ο ρόλος που παίζουν τα χημικά κροκιδωτικά και βοηθητικά συσσωμάτωσης στην επίτευξη της απομάκρυνσης των κολλοειδών σωματιδίων είναι σημαντικό να γίνουν κατανοητά τα χαρακτηριστικά των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα. Σημαντικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στα χαρακτηριστικά των κολλοειδών σωματιδίων είναι το μέγεθος και ο αριθμός των σωματιδίων, το σχήμα, οι επιφανειακές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών, οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων και διαλύτη. Το μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα τους καθώς και η αλληλεπίδραση των σωματιδίων με το διαλύτη αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω.

2.6.1 Μέγεθος και αριθμός σωματιδίων

Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων στα απόβλητα στα οποία αναφέρεται το παρόν κείμενο κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,01 έως 1 μm . Κάποιοι ερευνητές έχουν κατηγοριοποιήσει το εύρος του μεγέθους για τα κολλοειδή σωματίδια από 0,001 έως 1 μm . Ο αριθμός των κολλοειδών σωματιδίων σε ανεπεξέργαστα απόβλητα και μετά από πρωτοβάθμια καθίζηση είναι συνήθως από 10^6 έως $10^{12}/\text{mL}$. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο αριθμός των κολλοειδών σωματιδίων θα διαφέρει ανάλογα με το σημείο που λαμβάνεται το δείγμα μέσα στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Ο αριθμός των σωματιδίων έχει ιδιαίτερη σημασία αναφορικά με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση τους.

2.6.2 Σχήμα του σωματιδίου

Τα σχήματα των σωματιδίων που βρίσκονται στα απόβλητα μπορούν να περιγραφούν ως σφαιρικά, ημισφαιρικά, ελλειψοειδή διαφόρων σχημάτων, ράβδοι διαφόρων μηκών και διαμέτρων (π.χ. E. coli), δίσκοι και δισκοειδή, ίνες διαφόρων μηκών και τυχαίες έλικες. Τα μεγάλα οργανικά μόρια βρίσκονται συνήθως στη μορφή της έλικας τα οποία μπορεί να συμπιεστούν, να ξετυλιχτούν ή σχεδόν γραμμικά. Το σχήμα των σωματιδίων διαφέρει ανάλογα με το σημείο της εγκατάστασης επεξεργασίας που αξιολογείται. Το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες, τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων μεταξύ τους και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίου και διαλύτη.

2.6.3 Αλληλεπίδραση σωματιδίου – διαλύτη

Υπάρχουν τρεις γενικοί τύποι κολλοειδών σωματιδίων σε υγρά: υδρόφοβα, υδρόφιλα και συνδυαστικά κολλοειδή. Οι δύο πρώτοι τύποι βασίζονται στην έλξη της επιφάνειας του σωματιδίου για το νερό. Τα υδρόφοβα κολλοειδή παρουσιάζουν σχετικά μικρή έλξη προς το νερό ενώ τα υδρόφιλα σωματίδια παρουσιάζουν αυξημένη έλξη προς το νερό. Πρέπει παρόλα αυτά να σημειωθεί ότι το νερό μπορεί να αλληλεπιδράσει σε κάποιο βαθμό ακόμα και με τα υδρόφοβα σωματίδια. Μερικά μόρια νερού μπορούν γενικά να προσροφηθούν στην συνήθη υδροφοβική επιφάνεια, αλλά η αντίδραση μεταξύ του νερού και υδρόφιλου κολλοειδούς συμβαίνει σε πολύ

μεγαλύτερο βαθμό. Η τρίτη κατηγορία κολλοειδών είναι γνωστή ως συνδυαστικά κολλοειδή, που συνήθως φτιάχνονται από επιφανειακώς ενεργά αντιδραστήρια όπως σαπούνια, συνθετικά καθαριστικά και βαφές τα οποία σχηματίζουν οργανωμένα συσσωρεύματα, γνωστά ως μικκύλια.

2.7 Ανάπτυξη και μέτρηση του επιφανειακού φορτίου

Ένας σημαντικός παράγοντας στη σταθερότητα του κολλοειδούς είναι η παρουσία επιφανειακού φορτίου. Μπορεί να αναπτυχθεί με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με τη χημική σύσταση του μέσου (στην περίπτωση μας απόβλητο) και τη φύση του κολλοειδούς. Το επιφανειακό φορτίο αναπτύσσεται τις περισσότερες φορές λόγω: ισόμορφης αντικατάστασης, δομικών ατελειών, προνομιακής προσρόφησης και ιονισμού. Ανεξάρτητα με το πώς αναπτύσσεται, το επιφανειακό φορτίο, το οποίο προσδίδει σταθερότητα, πρέπει να ξεπεραστεί αν αυτά τα σωματίδια πρόκειται να συσσωρευτούν (συσσωματωθούν) σε μεγαλύτερα σωματίδια που θα έχουν αρκετή μάζα για να καθιζάνουν εύκολα.

Η ανάπτυξη φορτίου μέσω της ισόμορφης αντικατάστασης συμβαίνει σε αργίλους και άλλα σωματίδια του εδάφους, στα οποία τα ιόντα στο δομικό πλέγμα αντικαθιστούνται από ιόντα του διαλύματος (π.χ. αντικατάσταση του Si^{+4} με Al^{+3}).

Στους αργίλους και σε παρόμοια σωματίδια, η ανάπτυξη φορτίου μπορεί να πραγματοποιηθεί λόγω σπασμένων δεσμών στις άκρες των κρυστάλλων και ατέλειες κατά το σχηματισμό του κρυστάλλου.

Όταν σταγόνες ελαίων, φυσαλίδες αερίων ή άλλων χημικώς αδρανών ενώσεων διασπείρονται στο νερό, αποκτούν αρνητικό φορτίο μέσω της προνομιακής προσρόφησης ανιόντων (ιδιαίτερα ιόντων υδροξυλίου).

Στην περίπτωση ουσιών όπως οι πρωτεΐνες ή μικροοργανισμοί, το επιφανειακό φορτίο αποκτάται μέσω του ιονισμού των καρβοξυλομάδων και αμινομάδων.

Όταν η επιφάνεια του σωματιδίου ή του κολλοειδούς φορτίζεται, κάποια ιόντα του αντίθετου φορτίου προσκολλούνται στην επιφάνεια. Κρατιούνται εκεί λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και δυνάμεων έλξης van der Waals τόσο ισχυρά που υπερνικάται η θερμική κίνηση τους. Γύρω από αυτή τη σταθερή (fixed) στοιβάδα ιόντων υπάρχει μια διάχυτη στοιβάδα ιόντων η οποία εμποδίζεται από το να

σχηματίζει μια συμπαγή στοιβάδα λόγω της θερμικής. Η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα αποτελείται από μια συμπαγή στοιβάδα (Stern) στην οποία το δυναμικό πέφτει από ψ_0 σε ψ_s και μια διάχυτη στοιβάδα στην οποία το δυναμικό πέφτει από ψ_s στο 0 στην κυρίως μάζα του διαλύματος.

Αν ένα σωματίδιο εισαχθεί σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, και ηλεκτρικό ρεύμα διαπεράσει το διάλυμα, το σωματίδιο ανάλογα με το επιφανειακό του φορτίο, θα υποστεί έλξη από το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, παρασύροντας μαζί του ένα νέφος ιόντων. Το δυναμικό στην επιφάνεια του νέφους (που καλείται διαχωριστική επιφάνεια) υπολογίζεται κάποιες φορές στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Η μετρούμενη τιμή συχνά αποκαλείται δυναμικό Ζήτα. Θεωρητικά, παρόλα αυτά το δυναμικό Ζήτα θα έπρεπε να ανταποκρίνεται στο δυναμικό που μετράται στην επιφάνεια που περικλείει τη σταθερή στοιβάδα ιόντων που είναι προσκολλημένη στο σωματίδιο. Η χρήση της μετρούμενης τιμής δυναμικού Ζήτα είναι περιορισμένη λόγω του ότι διαφέρει ανάλογα με τα συστατικά του διαλύματος.

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι πολύ σημαντικές όσον αφορά την επίτευξη της συσσώρευσης μέσω της κίνησης Brown. Η θεωρία που έχει αναπτυχθεί για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων βασίζεται στη θεώρηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο φορτισμένων επίπεδων δίσκων και μεταξύ δύο φορτισμένων σφαιρών. Καθώς καμία από αυτές τις θεωρίες δεν είναι άμεσα εφαρμόσιμη στα σωματίδια, όπως περιγράφονται παραπάνω, θα χρησιμοποιηθεί η ανάλυση για δύο φορτισμένους επίπεδους δίσκους. Οι δύο βασικές δυνάμεις που εμπλέκονται είναι οι απωστικές δυνάμεις λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των φορτισμένων δίσκων και οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals δε δρουν μέχρι που οι δύο δίσκοι βρεθούν πολύ κοντά μεταξύ τους.

2.7.2 Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων με ιόντα (*Potential determining ions*) και ηλεκτρολύτες

Για να επιτευχθεί η συσσώρευση των σωματιδίων μέσω μικροσυσσωμάτωσης, πρέπει να γίνουν κάποια πράγματα για να μειωθεί το φορτίο του σωματιδίου ή να ξεπεραστεί η επίδραση του φορτίου αυτού. Η επίδραση του φορτίου μπορεί να ξεπεραστεί: 1) με προσθήκη ιόντων (*Potential determining ions*), τα οποία μπορούν να αφομοιωθούν ή να αντιδράσουν με την επιφάνεια του κolloειδούς για να μειωθεί το επιφανειακό φορτίο και 2) η προσθήκη ηλεκτρολυτών οι οποίοι μπορούν να μειώσουν το πάχος της διάχυτης ηλεκτρικής στοιβάδας και κατά συνέπεια να μειωθεί το δυναμικό Ζήτα.

2.7.2.1 Χρήση ιόντων (*Potential determining ions*)

Η προσθήκη ιόντων (*Potential determining ions*) για να προωθηθεί η κροκίδωση μπορεί να παρουσιαστεί ως η προσθήκη ισχυρών οξέων ή βάσεων με σκοπό τη μείωση του φορτίου των οξειδίων ή υδροξειδίων των μετάλλων σχεδόν στο μηδέν έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η κροκίδωση. Το μέγεθος της επίδρασης θα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων που θα προστεθούν στο διάλυμα.

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη φύση των ιόντων που προστίθενται είναι πιθανόν να αντιστραφεί το φορτίο της διπλής στοιβάδας και να αναπτυχθεί ένα νέο σταθερό σωματίδιο.

Όταν το επιφανειακό φορτίο (είτε θετικό είτε αρνητικό) είναι μεγαλύτερο από τη θερμική κινητική ενέργεια των σωματιδίων, τα σωματίδια δε συσσωματώνονται και παρατηρείται η αρχική θολότητα.

Η χρήση αυτών των ιόντων (*Potential determining ions*), δεν είναι εφικτή στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων λόγω της πολύ μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων που πρέπει να προστεθούν ώστε να επιτευχθεί ικανή συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας και να πραγματοποιηθεί περικινητική συσσώματωση.

2.7.2.2 Χρήση ηλεκτρολυτών

Μπορούν επίσης να προστεθούν ηλεκτρολύτες για να κροκιδωθούν αιωρήματα κολλοειδών. Αυξημένη συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου πολυηλεκτρολύτη προκαλεί μείωση του δυναμικού Ζήτα και ανάλογη μείωση των απωστικών δυνάμεων. Η συγκέντρωση ενός ηλεκτρολύτη που απαιτείται για να αποσταθεροποιηθεί ένα κολλοειδές αιώρημα είναι γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης (critical coagulation concentration). Αυξάνοντας τη συγκέντρωση ενός ουδέτερου ηλεκτρολύτη δε θα προκύψει επανασταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων. Όπως και με την προσθήκη ιόντων (potential determining ions), η χρήση ηλεκτρολυτών δεν είναι εφικτή στην επεξεργασία αποβλήτων. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, αλλαγή στο φορτίο μπορεί να προκληθεί όταν προστίθενται χημικά για να ρυθμιστεί το pH του αποβλήτου έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά (Metcalf & Eddy, 2003).

Αποσταθεροποίηση και συσσώρευση σωματιδίων με τη χρήση πολυηλεκτρολυτών

Οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: φυσικής προέλευσης και συνθετικοί. Σημαντική φυσικοί πολυηλεκτρολύτες είναι τα πολυμερή βιολογικής προέλευσης και αυτά που προέρχονται από προϊόντα με άμυλο όπως παράγωγα κυτταρίνης και φύκη. Οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες αποτελούνται από απλά μονομερή που πολυμερίζονται σε υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις. Ανάλογα με το φορτίο τους όταν διαλύονται στο νερό, το οποίο μπορεί να είναι θετικό, αρνητικό ή ουδέτερο, οι πολυηλεκτρολύτες χωρίζονται σε κατιονικούς ανιονικούς ή μη ιονικούς αντίστοιχα. Η δράση των πολυηλεκτρολυτών μπορεί να χωριστεί στις τρεις γενικές επόμενες κατηγορίες.

Εξουδετέρωση φορτίου

Στην πρώτη κατηγορία οι πολυηλεκτρολύτες δρουν ως κροκιδωτικά που εξουδετερώνουν ή μειώνουν το φορτίο των σωματιδίων του αποβλήτου. Λόγω του ότι τα σωματίδια που περιέχονται στα απόβλητα είναι συνήθως φορτισμένα αρνητικά, χρησιμοποιούνται κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες για αυτόν τον λόγο. Σε αυτού του

είδους την εφαρμογή, οι κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες θεωρούνται ως πρωτεύοντα κροκιδωτικά. Για να επιτευχθεί η εξουδετέρωση του φορτίου θα πρέπει ο πολυηλεκτρολύτης να προσροφηθεί στο σωματίδιο. Λόγω των πολλών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα, η ένταση της ανάδευσης θα πρέπει να είναι ικανή να προκαλέσει την προσρόφηση του πολυμερούς στα κolloειδή σωματίδια. Με ανεπαρκή ανάδευση, το πολυμερές σταδιακά θα αδρανοποιηθεί και η αποδοτικότητα του όσον αφορά τη μείωση του επιφανειακού φορτίου θα ελαττωθεί. Επιπρόσθετα αν ο αριθμός των κolloειδών σωματιδίων είναι περιορισμένος θα είναι δύσκολο να απομακρυνθούν με μικρές δόσεις πολυηλεκτρολύτη (Metcalf & Eddy, 2003).

Σχηματισμός πολυμερικής γεφύρωσης

Ο δεύτερος τρόπος δράσης των πολυηλεκτρολυτών είναι η διασωματιδιακή γεφύρωση. Σε αυτή την περίπτωση τα πολυμερή που είναι ανιονικά και μη ιονικά (συνήθως ανιονικά σε πολύ μικρό βαθμό όταν προστίθενται στο νερό) προσκολλούνται σε σημεία προσρόφησης στην επιφάνεια των σωματιδίων που υπάρχουν στο απόβλητο. Μια γέφυρα σχηματίζεται όταν δύο ή περισσότερα σωματίδια προσροφώνται κατά μήκος του πολυμερούς. Τα γεφυρωμένα σωματίδια διασυνδέονται με άλλα γεφυρωμένα σωματίδια κατά τη διάρκεια της συσσωμάτωσης. Το μέγεθος των τρισδιάστατων σωματιδίων που προκύπτουν, αυξάνεται έως ότου μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα μέσω καθίζησης.

Όπου η απομάκρυνση σωματιδίων, πρόκειται να επιτευχθεί μέσω του σχηματισμού γέφυρας σωματιδίου-πολυμερούς, η αρχική ανάμιξη του πολυμερούς και του αποβλήτου που περιέχει τα προς απομάκρυνση σωματίδια πρέπει να πραγματοποιηθεί σε δευτερόλεπτα. Ακαριαία αρχική ανάδευση δεν απαιτείται συνήθως όταν τα πολυμερή έχουν ήδη σχηματιστεί, το οποίο δεν ισχύει στην περίπτωση πολυμερών που σχηματίζονται από μεταλλικά άλατα. Όπως σημειώθηκε και προηγούμενα, η ένταση της ανάμιξης θα πρέπει να είναι επαρκής για να επιτευχθεί η προσρόφηση του πολυμερούς πάνω στα κolloειδή σωματίδια. Αν η ανάμιξη είναι ανεπαρκούς έντασης, το πολυμερές αδρανοποιείται και δεν μπορεί να σχηματίσει πολυμερικές γέφυρες.

2.7.3 Εξουδετέρωση φορτίου και σχηματισμός πολυμερικών γεφυρών

Ο τρίτος τρόπος δράσης των πολυηλεκτρολυτών μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξουδετέρωση φορτίου και φαινόμενο γεφύρωσης, το οποίο προκύπτει από τη χρήση κατιονικών πολυηλεκτρολυτών ιδιαίτερα υψηλού μοριακού βάρους. Εκτός από τη μείωση του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, αυτοί οι πολυηλεκτρολύτες σχηματίζουν επίσης γεφυρώσεις σωματιδίων όπως περιγράφηκε παραπάνω.

2.8 Αποσταθεροποίηση σωματιδίων και απομάκρυνση με υδρολυμένα ιόντα μετάλλων

Σε αντίθεση με τη συσσώρευση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη χημικών που δρουν ως ιόντα αντίθετου φορτίου (counterions), ηλεκτρολύτες και πολυμερή, η συσσώρευση που επιτυγχάνεται από την προσθήκη θειικού αργιλίου ή θειικού σιδήρου είναι μια πολύ πιο περίπλοκη διεργασία.

2.8.1 Δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων

Η δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων κατά την επίτευξη της αποσταθεροποίησης και της απομάκρυνσης των κολλοειδών σωματιδίων μπορεί να χωριστεί στις τρεις παρακάτω κατηγορίες (Metcalf & Eddy, 2003):

1. προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου
2. προσρόφηση και διασωματιδιακή γεφύρωση
3. παρασυρμός από συσσωμάτωμα

Η προσρόφηση και η εξουδετέρωση φορτίου περιλαμβάνει την προσρόφηση μονοπύρηνων και πολυπύρηνων ενώσεων που προκύπτουν από την υδρόλυση του μετάλλου στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι πιθανόν να φορτιστεί αντίθετα με τα μεταλλικά άλατα, όπως συμβαίνει και με τα ιόντα αντίθετου φορτίου (counterions). Η προσρόφηση και η διασωματιδιακή γεφύρωση περιλαμβάνει την προσρόφηση ενώσεων πολυπύρηνων υδρολυμένων μετάλλων και πολυμερών, τα οποία με τη σειρά τους θα δημιουργήσουν τελικά γέφυρες σωματιδίων-πολυμερών όπως έχει περιγραφεί προηγούμενα. Καθώς η απαίτηση κροκιδωτικού για προσρόφηση και εξουδετέρωση

φορτίου ικανοποιείται, υδροξείδιο του μετάλλου καθιζάνει και διαλυτό προϊόν της υδρόλυσης του μετάλλου θα σχηματιστεί. Αν προστεθεί επαρκής ποσότητα άλατος μετάλλου, θα σχηματιστούν μεγάλες ποσότητες συσσωματωμάτων υδροξειδίου του μετάλλου. Μετά τη μακροσυσσωμάτωση, μεγάλα συσσωματώματα θα σχηματιστούν που μπορούν να καθιζάνουν εύκολα. Στη συνέχεια καθώς αυτά τα συσσωματώματα καθιζάνουν, «σαρώνουν» το νερό που περιέχει κolloειδή σωματίδια. Τα κolloειδή σωματίδια που παρασύρονται από το συσσωμάτωμα απομακρύνονται με αυτόν τον τρόπο από το απόβλητο. Στις περισσότερες εφαρμογές επεξεργασίας αποβλήτων ο παρασυρμός από το συσσωμάτωμα χρησιμοποιείται περισσότερο όταν τα σωματίδια πρόκειται να απομακρυνθούν με καθίζηση (Metcalf & Eddy, 2003).

Η διαδοχή των αντιδράσεων και γεγονότων που συμβαίνουν κατά την κροκιδωση και απομάκρυνση των σωματιδίων φαίνεται στην Εικόνα 2.1.

Στη ζώνη 1 δεν έχει προστεθεί ικανή δόση κροκιδωτικού ώστε να αποσταθεροποιηθούν τα σωματίδια, αν και κάποια μείωση του επιφανειακού φορτίου πραγματοποιείται λόγω της παρουσίας του Fe^{+3} και κάποιων μονοπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων.

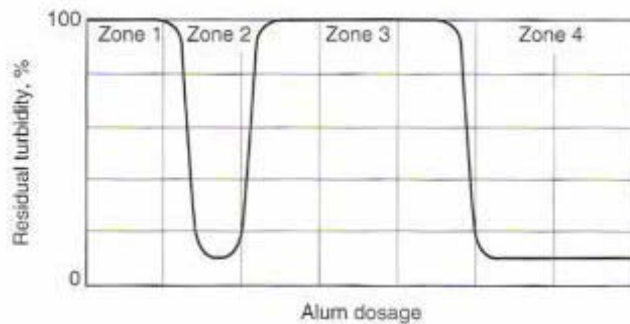
Στη ζώνη 2 τα κolloειδή σωματίδια έχουν αποσταθεροποιηθεί λόγω της προσρόφησης μονο- και πολυπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων και αν επιτρέπεται να συσσωματωθούν και να καθιζάνουν, η απομένουσα θολότητα θα μειωνόταν όπως φαίνεται.

Στη ζώνη 3 καθώς προστίθεται περισσότερο κροκιδωτικό, το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων γίνεται αντίθετο λόγω της συνεχούς προσρόφησης μονο- και πολυπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων. Καθώς τα κolloειδή σωματίδια είναι τώρα θετικά φορτισμένα, δεν μπορούν να απομακρυνθούν με περικινητική συσσωμάτωση.

Καθώς προστίθεται επιπλέον κροκιδωτικό, φτάνουμε στην ζώνη 4, όπου σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα υδροξειδίων. Καθώς τα συσσωματώματα καθιζάνουν, τα κolloειδή σωματίδια παρασύρονται από τα καθιζάνοντα συσσωματώματα και η απομένουσα θολότητα μειώνεται όπως φαίνεται. Η δόση κροκιδωτικού που απαιτείται για να επιτευχθούν αυτά που προαναφέρονται εξαρτάται από τη φύση των κolloειδών σωματιδίων, τη θερμοκρασία και το pH του αποβλήτου. Συγκεκριμένα συστατικά (π.χ. οργανικές ενώσεις) επηρεάζουν επίσης τη δόση κροκιδωτικού.

Είναι επίσης πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι η διεργασία της κροκιδωσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1 είναι εξαρτώμενη από το χρόνο. Για παράδειγμα αν

είναι επιθυμητό να αποσταθεροποιηθούν τα κολλοειδή σωματίδια στο απόβλητο με μονο- και πολυπύρηνες ενώσεις, τότε είναι ιδιαίτερης σημασίας η γρήγορη και έντονη αρχική ανάδευση του άλατος μετάλλου και του αποβλήτου που περιέχει τα προς αποσταθεροποίηση σωματίδια. Αν η αντίδραση επιτραπεί να προχωρήσει στο σχηματισμό συσσωματώματος υδροξειδίων του μετάλλου, θα είναι δύσκολο να έρθουν σε επαφή τα χημικά με τα σωματίδια. Έχει εκτιμηθεί ότι ο σχηματισμός μονο- και πολυπύρηνων ενώσεων και πολυμερών που αποτελούνται από υδροξείδια συμβαίνει σε λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο (Metcalf & Eddy, 2003).



Εικόνα 2.1: Επίδραση της συνεχούς προσθήκης ενός κροκιδωτικού (π.χ. alum) στην αποσταθεροποίηση και συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων (Metcalf & Eddy, 2003)

2.9 Οργανικά κροκιδωτικά

2.9.1 Φυσικά οργανικά πολυμερή

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες φυσικών οργανικών υδατοδιαλυτών ενώσεων οι οποίες χρησιμοποιούνται σαν κροκιδωτικά. Η πρώτη είναι τα πολυσακχαρίδια ενώ η δεύτερη είναι τα οργανικά πολυμερή φυσικών πρωτεϊνών. Για την παρασκευή δραστικότερων υλικών γίνεται χημική επεξεργασία των φυσικών προϊόντων, με σκοπό την προσθήκη ενεργών ομάδων. Παράδειγμα η εισαγωγή της καρβοξυλικής ομάδας στην κυτταρίνη δίνει την καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη. Η δράση των ενώσεων αυτών εξηγείται με το σχηματισμό γεφυρών μεταξύ διασπαρμένων σωματιδίων, ενώ και στην περίπτωση αυτή μπορεί να υπάρξει επανασταθεροποίηση τους (Jiang & Gaham, 1998).

Μεγάλη είναι η σημασία των ανοικτών φυσικών οργανικών πολυμερών στην άρση της σταθερότητας αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων σε βιολογικά συστήματα. Πολλά βακτηρίδια και άλγη έχουν την τάση να κολλούν σε επιφάνειες και μεταξύ τους. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται βιοσυσσώματωση. Τα φυσικά πολυμερή που σχηματίζουν κατά το μεταβολισμό τους οι μικροοργανισμοί, τα οποία είτε τα εκκρίνουν, είτε τα εκθέτουν στις επιφάνειες των κυττάρων τους, μπορούν να χρησιμεύσουν για τη συσσωμάτωση τόσο των μικροοργανισμών μεταξύ τους, όσο και των μικροοργανισμών με άλλα οργανικά κολλοειδή.

2.9.2 Συνθετικά οργανικά πολυμερή

Τα συνθετικά οργανικά πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια, τα οποία δημιουργούνται από επαναλαμβανόμενα άτομα συγκεκριμένης δομής, ώστε να προσδίδουν χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες στο πολυμερές. Ανάλογα με το φορτίο του μεγαλομορίου μετά την υδρόλυση τους, διακρίνονται σε κατιονικά, ανιονικά και ουδέτερα πολυμερή, για το λόγο αυτό δε ονομάζονται και πολυηλεκτρολύτες.

Για να υπάρχει επιτυχημένη χρήση των πολυμερών, πρέπει να διασφαλίζεται η κατάλληλη διασπορά τους, ώστε να δημιουργείται ομοιόμορφη προσρόφηση. Πρέπει επίσης να καθορισθεί η άριστη δόση του πολυμερούς, αφού η άριστη δόση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με τη συγκέντρωση των σωματιδίων (Jiang & Gaham, 1998).

Τα συνθετικά πολυμερή, σε αντίθεση με τα ιόντα αργιλίου και σιδήρου, δε δημιουργούν ογκώδεις θρόμβους. Για αυτό χρησιμοποιούνται σε διεργασίες όπου απαιτούνται μικρές κροκίδες, ή χρησιμοποιούνται φίλτρα με κοκκώδες πληρωτικό υλικό για την απομάκρυνση των σωματιδίων. Σήμερα όμως, η χρήση των πολυμερών έχει περιοριστεί, εξαιτίας του υψηλού κόστους και της δημιουργίας ανεπιθύμητων προϊόντων κατά τη σύνθεση τους. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους τα πολυμερή περιέχουν λίγο ή πολύ μονομερές. Οι χρησιμοποιούμενες δόσεις των διαφόρων πολυηλεκτρολυτών κυμαίνονται από 1 – 5 mg/L.

Όσον αφορά τη δράση των πολυμερών, η αποσταθεροποίηση των σωματιδίων συμβαίνει χάρη σε δύο κύριους μηχανισμούς (Jiang & Gaham, 1998):

1. Την εξουδετέρωση φορτίου. Επειδή τα περισσότερα σωματίδια του νερού (άργιλοι, χουμικά οξέα, βακτήρια) έχουν αρνητικό φορτίο, οι κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες

χρησιμοποιούνται για την αποσταθεροποίησή τους διαμέσου της εξουδετέρωσης του φορτίου τους. Η δόση του προστιθέμενου πολυμερούς εξαρτάται κυρίως από την εξουδετέρωση το φορτίου, η οποία ανάλογα με το πλουμερές εξαρτάται ή όχι από το pH του διαλύματος. Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι, επειδή τα κατιονικά πολυμερή προσροφώνται από τα σωματίδια, δε χρειάζεται να έχουν μεγάλο μοριακό βάρος για να είναι ενεργά.

2. Τη δημιουργία γεφυρών. Στην περίπτωση αυτή αλυσίδες πολυμερών προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων σε ένα ή και σε περισσότερα σημεία της αλυσίδας. Το υπόλοιπο μέρος της αλυσίδας παραμένει ελεύθερο στο διάλυμα, οπότε μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια άλλων σωματιδίων, δημιουργώντας μία «γέφυρα» ανάμεσα στις επιφάνειες. Εάν η εκτιθέμενη αλυσίδα του πολυμερούς δεν μπορεί να συναντήσει κενές επιφάνειες σωματιδίων, δε δημιουργείται «γέφυρα». Επομένως, στο μηχανισμό αυτό έχουμε μόνο χημικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία μεγάλων και ισχυρών κροκίδων. Στο σχηματισμό γεφυρών μπορούν να οδηγήσουν όλα τα συνθετικά είδη πολυμερών, ωστόσο όμως χρησιμοποιούνται κυρίως ανιονικοί και ουδέτεροι πολυηλεκτρολύτες μεγάλου μοριακού βάρους.

2.10 Βελτίωση με ανόργανα χημικά

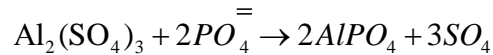
2.10.1 Θεϊκό αργίλιο (*Aluminium sulphate*)

Το θεϊκό αργίλιο είναι γνωστό στο εμπόριο σαν στυπτηρία ή alum και ο χημικός του τύπος είναι $[Al_2(SO_4)_3] \cdot 14H_2O$.

Διαλύεται εύκολα στο νερό και αντιδρά με την αλκαλικότητα σύμφωνα με την αντίδραση: $Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 + 6CO_2$

Το υδροξείδιο του αργιλίου που σχηματίζεται συνιστά μια ογκώδη ζελατινοειδή μάζα που καθώς καθιζάνει συμπαρασύρει και απορροφά κολλοειδή σωματίδια. Αν η αλκαλικότητα του νερού δεν επαρκεί για την παραπάνω αντίδραση τότε πρέπει να προστεθεί η κατάλληλη δόση ανθρακικού ασβεστίου ή ανθρακικού νατρίου ή υδροξειδίου του ασβεστίου. Γενικά για κάθε γραμμάριο θεϊκού αργιλίου απαιτούνται 0,5 γραμμάρια αλκαλικότητας $CaCO_3$.

Το θεϊκό αργίλιο αντιδρά επίσης με το φωσφόρο σχηματίζοντας αδιάλυτο ίζημα φωσφορικού αργιλίου. Η σχετική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Το θεικό αργίλιο διατίθεται στο εμπόριο σε στερεά μορφή και σαν διάλυμα. Το στερεό θεικό αργίλιο συσκευάζεται συνήθως σε σάκους των 45 kg και διατίθεται σε μορφή σκόνης ή κόκκων. Η μορφή σκόνης πρέπει κανονικά να αποφεύγεται γιατί δημιουργεί κινδύνους για την υγεία του προσωπικού. Έχει χρώμα λευκό και ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 640-1120 kg/m³, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων. Έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό που κυμαίνεται από 0,94-1,1 kg/L νερού για θερμοκρασίες από 0-35 °C. Το στερεό θεικό αργίλιο διαλύεται συνήθως πριν τη χρήση του για αποτελεσματικότερο έλεγχο της δόσης εφαρμογής (Κατσίρη, 1992).

Το υγρό θεικό αργίλιο είναι διαβρωτικό, το pH διαλύματος περιεκτικότητας 1% είναι 3,5. Συνήθως συσκευάζεται σε βαρέλια και η χρήση του είναι εύκολη αλλά το κόστος μεταφοράς του στην εγκατάσταση είναι συχνά υψηλό. Η επιλογή των δύο τύπων εξαρτάται από το μέγεθος της εγκατάστασης, την τιμή και τη διαθεσιμότητα του προϊόντος. Γενικά το υγρό θεικό αργίλιο είναι οικονομικότερο για εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν πάνω από 200 kg/ημέρα θεικού αργιλίου. Ανεξάρτητα από τον τύπο που θα επιλεγεί απαιτείται να υπάρχει εφεδρεία στην εγκατάσταση για τις ανάγκες τουλάχιστον 10 ημερών (Κατσίρη, 1992)

Το θεικό αργίλιο είναι το κύριο κροκιδωτικό που χρησιμοποιείται στα έργα βελτίωσης της ποιότητας του πόσιμου νερού. Οι απαιτούμενες δόσεις εξαρτώνται από την ποιότητα του φυσικού νερού και από τη φύση των ρυπαντών. Προσδιορίζεται πειραματικά με εργαστηριακές δοκιμές (jar tests). Ενδεικτικές δόσεις στο πόσιμο νερό είναι 10-50 mg/L ενώ στα λύματα ξεπερνούν τα 30-60 mg/L. Βέλτιστη περιοχή pH 4-7 (Κατσίρη, 1992).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2), αναφέρονται οι ιδιότητες του προϊόντος που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων από το τεχνικό φυλλάδιο της εταιρίας που το προμηθεύει (FERI-TRI A.B.E.E).

Πίνακας 2.2: Πληροφορίες για το προϊόν που χρησιμοποιήθηκε από το τεχνικό φυλλάδιο της εταιρίας που προμηθεύει το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

<p>Το προϊόν και οι χρήσεις του</p>	<p>Το “ALUSOL 30” είναι κατάλληλο για την κατεργασία νερού προς παραγωγή πόσιμου νερού, νερού κολυμβητηρίων, καθώς επίσης για την κατεργασία νερού βιομηχανικής χρήσης και τον καθαρισμό αστικών λυμάτων και βιομηχανικών απόνερων</p> <p>Η ποιότητα του προϊόντος ανταποκρίνεται στον γερμανικό κανονισμό DIN 19600 και της Ε.Ε. Ε.Υ.878. Με τη χρήση του “ALUSOL 30” στις κατεργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω, επιτυγχάνεται βελτίωση του δείκτη λάσπης, μείωση της περιεκτικότητας των φωσφορικών, του Β.Ο.Δ., του C.Ο.Δ. και των μετάλλων στο νερό που προκύπτει.</p>
<p>Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά</p>	<p>Χημικός τύπος : $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$</p> <p>Μορφή: υδατικό διάλυμα 30% κ.β.</p> <p>Ειδικό βάρος 20 °C: περ. 1,2 g/cm³</p> <p>pH: περ. 2,8</p> <p>Σημείο πήξης : περ. -15 °C</p> <p>Χημική σύνθεση : Al_2O_3 : περ. 5,15 % κ.β. SO_4 : περ. 14,5 % κ.β.</p>
<p>Δράση</p>	<p>Το “ALUSOL 30” υδρολύεται στο νερό και μετατρέπεται σε πολυμερισμένα σωματίδια, θετικά φορτισμένα. Αυτά εξουδετερώνουν τα αιωρούμενα και κolloειδή σωματίδια που βρίσκονται μέσα στα νερά και απόνερα και είναι αρνητικά φορτισμένα. Στη συνέχεια αυτά ενώνονται μεταξύ τους και δημιουργούν μεγαλύτερες κροκίδες, που είναι εύκολο να διαχωριστούν. Τα φωσφορικά που περιέχονται μέσα στα απόνερα ενώνονται με τα ιόντα του αργιλίου σχηματίζοντας δυσδιάλυτες χημικές ενώσεις. Τα προϊόντα της καθίζησης συσσωματώνονται με τα προϊόντα της κροκιδώσης, που προχωρά ταυτόχρονα, σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια που διαχωρίζονται και μπορούν να απομακρυνθούν. Οργανικές ενώσεις που περιέχονται μέσα στο νερό και καταμετρώνται ως BOD και COD, κατακρημνίζονται με το “ALUSOL 30” ή προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια (absorption) των νυφάδων του υδροξειδίου του αργιλίου και καθιζάνουν με αυτές.</p>

1. Νερό κολυμβητηρίων

Στην περίπτωση αυτή το “ALUSOL 30” χρησιμοποιείται για κροκίδωση της θολότητας του νερού που οφείλεται σε οργανικές και ανόργανες προσμίξεις που καταλήγουν μέσα στο νερό

2. Πόσιμο νερό και νερό γενικής χρήσης

Το “ALUSOL 30” ιζηματοποιεί τις οργανικές και ανόργανες προσμίξεις που προκαλούν τη θολότητα στα επιφανειακά νερά και απομακρύνει τις καρκινογενείς ουσίες και τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται ειδικά στα επιφανειακά νερά.

3. Αστικά λύματα – βιομηχανικά απόνερα

Αυτά περιέχουν ακόμα και μετά το βιολογικό καθαρισμό αιωρούμενα σωματίδια και διαλυμένα φωσφορικά άλατα. Το “ALUSOL 30” κροκιδώνει/κατακρημνίζει τις ουσίες αυτές και μειώνει έτσι το οργανικό και ανόργανο φορτίο τους

Το “ALUSOL 30” μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως παραλαμβάνεται, σε υψηλή συγκέντρωση, ή αραιωμένο με νερό. Πάντως αραιώση του διαλύματος μεγαλύτερη από 1:6 δεν επιτρέπεται γιατί τότε η υδρόλυση θα πραγματοποιηθεί μέσα στο δοχείο αραιώσης και όχι, όπως οφείλει, πρώτα μέσα στο ίδιο το λύμα – νερό – απόνερο, αρχίζοντας από τη θέση έγχυσης όπου πρέπει να επικρατεί ισχυρός στροβιλισμός, ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα.

Δοσολογία

Η δοσολογία εξαρτάται από την ποιότητα του νερού-λύματος-από-νερού, το βαθμό καθαρισμού που επιδιώκεται, από τις τεχνικές που έχουν επιλεγεί στο σύστημα επεξεργασίας καθώς επίσης από τις τιμές συγκέντρωσης για τα διάφορα κριτήρια που ορίζουν οι αρμόδιες τοπικές αρχές, για διάθεση στο φυσικό αποδέκτη π.χ. C.O.D., B.O.D., pH, υπολειμματικό P, διαύγαση.

Το ιόν του αργιλίου είναι διαλυτό τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Για το λόγο αυτό και το διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιοχή pH μεταξύ 4,4 και 8.

**Συσκευασίες
διάθεσης**

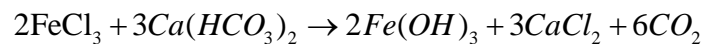
Το “ALUSOL 30” μπορεί αν παραδοθεί με βυτιοφόρα οχήματα, των οποίων τα βυτία είναι εσωτερικά επενδεδυμένα με υλικά ανθεκτικά σε οξέα καθώς επίσης και συσκευασίες δοχείων HDPE των 30, 60, 200 και

	1000 L.
Συστάσεις	Κατά τη χρήση/διακίνηση του διαλύματος πρέπει να έχει ο χρήστης υπόψη του ότι πρόκειται για ένα ασθενές οξύ.

2.10.2 Τριχλωριούχος σίδηρος (*Ferric chloride*)

Ο τριχλωριούχος σίδηρος είναι ένα από τα τρία άλατα σιδήρου που χρησιμοποιούνται στην κροκίδωση. Είναι διαθέσιμος στο εμπόριο σε τρεις μορφές, σε διάλυμα, άνυδρος (χρησιμοποιείται σπάνια) και σε ένυδρους κρυστάλλους με ακανόνιστο σχήμα. Η κρυσταλλική μορφή $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ έχει περιεκτικότητα 60% σε $FeCl_3$ και 25% σε Fe, χρώμα κιτρινωπό και ειδικό βάρος $950-1024 \text{ Kg/m}^3$ (Κατσίρη Α., 1992).

Ο τριχλωριούχος σίδηρος αντιδρά με την αλκαλικότητα και τον φωσφόρο με τρόπο ανάλογο με αυτόν που προαναφέρθηκε για το αργίλιο. Η βασική χημική αντίδραση με την αλκαλικότητα είναι:



Ο τριχλωριούχος σίδηρος τροφοδοτείται πάντα σε μορφή διαλύματος εξαιτίας της υγροσκοπικότητας του. Βέλτιστη περιοχή pH 3,5-6,5 (Κατσίρη, 1992).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.3), αναφέρονται οι ιδιότητες του προϊόντος που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων από το τεχνικό φυλλάδιο της εταιρίας που το προμηθεύει (FERI-TRI A.B.E.E).

Πίνακας 2.3: Πληροφορίες για το προϊόν που χρησιμοποιήθηκε από το τεχνικό φυλλάδιο της εταιρίας που προμηθεύει το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

	<p>Το διάλυμα του τριχλωριούχου σιδήρου έχει σκούρο καφέ χρώμα και ανταποκρίνεται πλήρως στο γερμανικό κανονισμό DIN 19602 που αναφέρεται στα άλατα του τρισθενούς σιδήρου για την κατεργασία του νερού.</p>			
<p>Το προϊόν και οι χρήσεις του</p>	<p>Το διάλυμα του τρισθενούς χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) είναι ένα κροκιδωτικό βαρυντικό για κατεργασία τόσο του πόσιμου νερού, όσο και του νερού για βιομηχανική χρήση καθώς και των αστικών λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων.</p> <p>Ενδείκνυται για την απομάκρυνση των φωσφορικών, των θειούχων, τη διάσπαση των γαλακτωμάτων, τη συμπύκνωση της λάσπης για την καλύτερη κατεργασία και αφυδάτωσής της.</p>			
<p>Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά</p>	<p>Συγκέντρωση FeCl_3:</p>	<p>41 % κ.β.</p>		
	<p>Περιεκτικότητα FeCl_3:</p>	<p>593 g/L</p>		
	<p>Πυκνότητα:</p>	<p>1,445 g/cm³</p>		
	<p>Πυκνότητα σε βαθμούς Baume:</p>	<p>44,8 °Be</p>		
	<p>Σημείο πήξης :</p>	<p>-12 °C</p>		
	<p>Συγκέντρωση Fe^{3+}:</p>	<p>14,0 – 14,1 % κ.β.</p>		
<p>Πλεονεκτήματα</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Αυτό το οξειδωμένο διάλυμα άλατος του τριχλωριούχου σιδήρου παρουσιάζει εξαιρετική κροκιδωτική δράση σ' ένα ευρύ φάσμα pH. • Η περιεκτικότητα του σε ιχνοστοιχεία (βαρέα μέταλλα) βρίσκεται αξιοσημείωτα σε χαμηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με άλλα προϊόντα με παρεμφερή δράση που διατίθενται στην αγορά. • Εύκολη και ακριβής δοσομέτρηση. 			
<p>Σύνθεση και προσμίξεις</p>	<p>Χλωριούχα</p>	<p>~ 26,9 %κ.β.</p>	<p>Σίδηρος II</p>	<p>< 0,05 % κ.β</p>
	<p>Μαγγάνιο</p>	<p>< 0,04 %κ.β.</p>	<p>Νικέλιο</p>	<p>< 0,005 % κ.β</p>
	<p>Χαλκός</p>	<p>< 0,01 »</p>	<p>Κάδμιο</p>	<p>< 0,001 % κ.β</p>
	<p>Μόλυβδος</p>	<p>< 0,005 »</p>	<p>Υδράργυρος</p>	<p>μη προσδιορισίμος</p>
	<p>Χρώμιο</p>	<p>< 0,005 »</p>	<p>Αρσενικό</p>	<p>< 0,01 %κ.β</p>
	<p>ψευδάργυρος</p>	<p>< 0,005 »</p>	<p>Αδιάλυτα στερεά</p>	<p>< 0,01 %κ.β</p>
			<p>υδροχλωρικό</p>	<p>0 %κ.β</p>

<p>Υλικά διακίνησης - αποθήκευσης</p>	<p>PVC έως του 40 °C PE έως του 60 °C PP έως του 90 °C Πολυεστέρας Οξύμαχος έως του 100 °C Πέρα και πάνω από τις θερμοκρασίες αυτές συνιστώνται κεραμικά υλικά, επενδεδυμένος με κατάλληλο λάστιχο χάλυβας, τιτάνιο και ταντάλιο.</p>
<p>Μεταφορά και διάθεση</p>	<p>Μεταφέρεται χύμα με επενδεδυμένα εσωτερικά βυτιοφόρα οχήματα, σιδηροδρομικά βαγόνια, και HDPE δεξαμενές 30, 60, 200 και 1000 L.</p>
<p>Ασφάλεια</p>	<p>Το διάλυμα του τριγλωριούχου σιδήρου είναι διαβρωτικό αλλά και καυστικό. Συνιστάται προσοχή για το δέρμα και ιδιαίτερα για τα μάτια και τα ευπαθή σημεία του σώματος. Για το λόγο αυτό και επιβάλλεται κατά τη διακίνηση του υλικού και ιδιαίτερα κατά τη παρασκευή διαλυμάτων (αραίωση), η χρήση κατάλληλων μέσων προστασίας (γυαλιά, γάντια, λαστιχένια ποδιά).</p>

2.10.3 Βελτίωση με οργανικά πολυμερή

Στις ΕΕΑ χρησιμοποιούνται τα συνθετικά οργανικά πολυμερή ή όπως αλλιώς αποκαλούνται οι πολυηλεκτρολύτες εδώ και πάνω από 30 χρόνια προκειμένου να υποβοηθηθεί η κροκίδωση των σωματιδίων της ιλύος. Πρόκειται για μακρομόρια, τα οποία δημιουργούνται από επαναλαμβανόμενα άτομα συγκεκριμένης δομής, ώστε να προσδώσουν χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες στο πολυμερές (Κατσίρη, 1992).

Διατίθενται στο εμπόριο σε μεγάλη ποικιλία χημικών τύπων τόσο σε μορφή σκόνης όσο και σε υγρή μορφή. Το ειδικό βάρος των στερεών πολυηλεκτρολυτών κυμαίνεται από 130-980 kg/m³. Πρέπει απαραίτητα να διαλυθούν στο νερό πριν την χρήση τους και η διάλυση είναι δύσκολη και απαιτεί ειδικό εξοπλισμό. Ο χρόνος διάλυσης κυμαίνεται από 15 min ως 1 h. Η συνιστώμενη συγκέντρωση του

διαλύματος τροφοδοσίας κυμαίνεται από 0,1-4%. Οι απαιτούμενες δόσεις είναι συνάρτησης της ποιότητας του διαλύματος (Κατσίρη, 1992).

Υπάρχουν δύο ευρέως αποδεκτοί μηχανισμοί κροκίδωσης. Η γεφύρωση μεταξύ των σωματιδίων και η εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου.

Με το μηχανισμό της γεφύρωσης, οι αλυσίδες του πολυηλεκτρολύτη προσροφώνται στην επιφάνεια των στερεών με αποτέλεσμα τη διαμόρφωση σχηματισμών τύπου «θηλιάς» ή «ουράς». Όταν δύο σωματίδια προσεγγίζουν τότε οι «θηλιές» και οι «ουρές» του ενός προσκολλώνται στους αντίστοιχους ελεύθερους σχηματισμούς του άλλου με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας γεφύρωσης μεταξύ τους. Η αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης μέσω του μηχανισμού της γεφύρωσης θεωρείται άμεσα συσχετιζόμενη με το μοριακό βάρος (MB) του πολυηλεκτρολύτη καθώς και με το μήκος της αλυσίδας αυτού (Thapa *et al.*, 2009).

Με το μηχανισμό εξουδετέρωσης επιφανειακού φορτίου, η κροκίδωση προκύπτει λόγω του ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις άπωσης μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων της ιλύος εξασθενούν. Συνεπώς, οι πολυηλεκτρολύτες με υψηλή πυκνότητα φορτίου (CD=charge density) είναι οι πιο αποτελεσματικοί στο σχηματισμό κροκίδων μέσω αυτού του μηχανισμού. Το δυναμικό ζήτα (ZP=zeta potential) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αλλαγής στο επιφανειακό φορτίο κατά την κροκίδωση.

Έχει βρεθεί ότι η κροκίδωση είναι βέλτιστη όταν η δόση του πολυμερούς επαρκεί για το μηδενισμό του ZP. Παρ' όλα αυτά η ικανοποίηση του προαναφερθέντος κριτηρίου δεν είναι απαραίτητη στη περίπτωση πολυηλεκτρολύτη υψηλού MB όπου βέλτιστη κροκίδωση μπορεί να προκύψει και σε δόσεις σημαντικά χαμηλότερες αυτών που απαιτούνται για το μηδενισμό του ZP (Thapa *et al.*, 2009). Έχουν αναφερθεί μελέτες (Clark T. & Stephenson T., 1998) στις οποίες η εξουδετέρωση του φορτίου αποδείχτηκε να μην είναι αναγκαία προϋπόθεση για ικανοποιητική βελτίωση. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι δεν υπάρχει τυποποιημένη διαδικασία προετοιμασίας δειγμάτων για μετρήσεις ZP οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το ZP δε θα έπρεπε να χρησιμοποιείται αυτούσιο ως τρόπος εκτίμησης της βέλτιστης δόσης βελτιωτικού αλλά μπορεί σε συνεργασία με άλλες παραμέτρους αφυδατωσιμότητας (όπως το SRF και το CST) να παρέχει μία καλή βάση για την κατανόηση του μηχανισμού εξουδετέρωσης του φορτίου κατά τη βελτίωση της ιλύος (Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005).

Οι πολυηλεκτρολύτες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το φορτίο τους σε κατιονικούς, ουδέτερους και ανιονικούς. Η σημασία του φορτίου του κροκιδωτικού έγκειται στο γεγονός ότι τα σωματίδια της ιλύος είναι αρνητικά φορτισμένα με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ηλεκτροστατικής άπωσης η οποία αναχαιτίζει τη συσσωμάτωσή τους. Η επιτυχία του προστιθέμενου κροκιδωτικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ικανότητα του να εξουδετερώσει αυτό το φορτίο. Τα υψηλού φορτίου πολυμερή αλληλεπιδρούν έντονα με το αρνητικό επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων της ιλύος με αποτέλεσμα αυτά να έρχονται πολύ κοντά κατά το σχηματισμό κροκίδων ώστε να προσφέρεται ένα ισχυρός δεσμός που εμποδίζει τη σχετική κίνηση μεταξύ τους (Lee & Liu, 2001). Για τα αστικά λύματα συνήθως τα βελτιωτικά είναι κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες και η βέλτιστη δόση αυτών βρίσκεται στο σημείο μηδενικού φορτίου της ιλύος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι τα στερεά που συσχετίζονται με την αφυδάτωση είναι αρνητικού φορτίου και αναμένεται να είναι στο μέγεθος των κολλοειδών στερεών (Novak J.T., 2006).

Πέραν του φορτίου τους, μία τυπική ταξινόμηση των οργανικών πολυμερών γίνεται και με βάση το μοριακό τους βάρος (MB), σε χαμηλού, μέσου και υψηλού μοριακού βάρους. Οι πολυηλεκτρολύτες χαμηλού μοριακού βάρους είναι πιο διαλυτοί, λιγότερο ιξώδεις και έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου στο νερό ενώ οι μέσου και υψηλού μοριακού βάρους παρουσιάζουν μεγαλύτερο ιξώδες και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην προεπεξεργασία της ιλύος για τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της (Κατσίρη, 1992).

Η χρήση του κατάλληλου πολυηλεκτρολύτη τόσο από άποψη φορτίου όσο και από άποψη μοριακού βάρους αποτελεί ένα πρόβλημα το οποίο πρέπει κάθε φορά να προσεγγίζεται λαμβάνοντας υπ' όψιν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της προς αφυδάτωση ιλύος. Έρευνα των Lee & Liu (2001) έδειξε ότι η βελτίωση με κατιονικό πολυηλεκτρολύτη προσφέρει πιο συμπαγή δομή στις κροκίδες και το υψηλό μοριακό βάρος φαίνεται να συμβάλλει στην αύξηση του μεγέθους τους, χαρακτηριστικά τα οποία ευνοούν τη διαδικασία της αφυδάτωσης. Πρέπει όμως να αποφευχθεί η παρεξήγηση ότι με βάση αυτά τα συμπεράσματα η χρήση κατιονικών πολυηλεκτρολυτών υψηλού μοριακού βάρους είναι βέλτιστη σε κάθε περίπτωση.

Σε έρευνα των ιδίων, για παράδειγμα, η χρήση ουδέτερου πολυηλεκτρολύτη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα (με βάση δοκιμές CST και SRF) από αυτήν κατιονικού. Αυτό γενικά είναι ιδιαίτερα ασυνήθιστο και ενδεχομένως να οφείλεται στο ότι, εν προκειμένω, οι επιφάνειες των σωματιδίων της ιλύος δεν ήταν ιδιαίτερα

αρνητικά φορτισμένες, με αποτέλεσμα οι δυνάμεις ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και του κατιονικού πολυμερούς να είναι ασθενέστερες από την ισχυρή γεφύρωση λόγω του μεγάλου MB του ουδέτερου πολυμερούς.

Οι πολυηλεκτρολύτες δεν είναι συνήθως αποτελεσματικοί από μόνοι τους για νερά με χαμηλή θολότητα γι' αυτό και χρησιμοποιούνται συχνά σε συνδυασμό με τα άλλα κροκιδωτικά που προαναφέρθηκαν (Κατσίρη, 1992).

2.10.4 Σύγκριση οργανικών πολυμερών και ανόργανων χημικών

Κατά τη λειτουργία μίας ΕΕΛ είναι απαραίτητη η λήψη της απόφασης του κροκιδωτικού που θα χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της ιλύος. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, στην πλειονότητα των περιπτώσεων, χρησιμοποιούνται οργανικά πολυμερή. Η προσθήκη ανόργανων κροκιδωτικών μπορεί να αυξήσει τα ολικά στερεά στην ιλύ κατά 15–30% (Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005) ενώ η βελτίωση με πολυμερή δημιουργεί λιγότερη αφυδατωμένη ιλύ (cake) λόγω των χαμηλότερων δόσεων που απαιτούνται (Lee & Liu, 2001).

Στην περίπτωση που η αφυδατωμένη ιλύς οδηγείται προς αποτέφρωση, ένας ακόμη λόγος προτίμησης των οργανικών πολυμερών αποτελεί η μείωση της θερμικής αξίας της ιλύος στην περίπτωση που αυτή έχει βελτιωθεί με ανόργανα χημικά (Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005). Επιπλέον, η προσθήκη σιδήρου είναι δυνατόν να μεταβάλει τα χαρακτηριστικά της ιλύος και να μειώσει την αξία της ως ένα εμπορεύσιμο ξηρό προϊόν (Novak, 2006).

Ένα ακόμη μειονέκτημα του χλωριούχου σιδήρου αποτελεί το γεγονός ότι η χρήση του προκαλεί διάβρωση με αποτέλεσμα το αυξημένο κόστος της χρήσης ειδικών ανοξειδωτων υλικών για τη διαχείρισή του. Στον αντίποδα όμως αυτού υπάρχει το πλεονέκτημα της ικανότητας αποθήκευσης χωρίς να υποστεί φθορά για μεγάλα χρονικά διαστήματα (U.S. EPA., 1974).

Παρά τα πλεονεκτήματα που φαίνεται να έχει η χρήση οργανικών πολυμερών ως κροκιδωτικά, το κόστος τους δεν παύει να ευθύνεται σχεδόν για το 50% του συνολικού κόστους αφυδάτωσης και διάθεσης της ιλύος (Lee & Liu, 2001). Προκειμένου να μειωθεί αυτό το κόστος η επιστημονική κοινότητα σταδιακά ερευνά και άλλους τρόπους βελτίωσης όπως η διπλή χημική βελτίωση, είτε αυτή αφορά την ταυτόχρονη χρήση ανόργανων χημικών και οργανικών πολυμερών, είτε την

ταυτόχρονη εφαρμογή δύο διαφορετικού τύπου οργανικών πολυμερών. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι οι πολυηλεκτρολύτες καταναλώνονται κυρίως για την εξουδετέρωση των βιοπολυμερών και την κροκίδωση των κολλοειδών και σε μικρότερο βαθμό για τον ανασχηματισμό των κροκίδων και τη βελτίωση των ήδη υπαρχόντων (Nguyen *et al.*, 2008), η ταυτόχρονη χρήση οργανικών και ανόργανων πολυμερών μπορεί να συνδυάσει τα πλεονεκτήματα των δύο μεθόδων και να δώσει μια οικονομικά βέλτιστη λύση.

2.11 Χρήση των κροκιδωτικών για τη βελτίωση της ιλύος

Η προσθήκη κροκιδωτικών κατά την προεπεξεργασία της ιλύος πριν την αφυδάτωση είναι μια συνήθης πρακτική λόγω των αυξημένων αποδόσεων και της ευελιξίας που προσφέρουν. Η χημική επεξεργασία στηρίζεται στην κροκίδωση/ συσσωμάτωση των στερεών και τη μετατροπή του δεσμευμένου νερού σε ελεύθερο. Τα κροκιδωτικά που συνήθως προστίθενται, περιλαμβάνουν τα οργανικά πολυμερή, τον τριχλωριούχο σίδηρο, την υδράσβεστο και ενώσεις αργιλίου. Τα βελτιωτικά, είτε είναι συνθετικά οργανικά πολυμερή είτε μεταλλικά ιόντα, χρησιμοποιούνται τυπικά για το «πήξιμο» των κολλοειδών. Γενικά δεν αυξάνουν τα στερεά στο cake αλλά καθιστούν τη διαδικασία της αφυδάτωσης ταχύτερη. Ερευνητές έχουν προσπαθήσει να σπάσουν τα σωματίδια που περιέχονται στην ιλύ και να τα αναδιαμορφώσουν σε πιο συμπαγή, αλλά αυτή η μέθοδος δεν έχει βρει εφαρμογή στην επεξεργασία αστικών λυμάτων (Novak, 2006).

Η επεξεργασία με ανόργανα χημικά, όπως ο χλωριούχος σίδηρος, επιτυγχάνεται είτε με τη γεφύρωση των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων με τα θετικά υδροξύλια του σιδήρου είτε με παγίδευση μέσα στο ίζημα του υδροξειδίου του σιδήρου. Η προσθήκη υδρασβέστου ενισχύει περισσότερο τους δεσμούς ανάμεσα στα συστατικά της ιλύος (Deneux-Mustin *et al.*, 2001). Όταν προστίθενται οργανικά πολυμερή, η κροκίδωση και η συσσωμάτωση της ιλύος πραγματοποιούνται μέσω της εξουδετέρωσης του φορτίου και/ ή γεφύρωση των σωματιδίων.

Η αφυδατωσιμότητα της κροκιδωμένης με οργανικά πολυμερή ιλύος μπορεί να βοηθηθεί περαιτέρω με την προσθήκη φυσικών βελτιωτικών που είναι γνωστά ως «κτίστες σκελετού» (skeleton builders). Αυτά σχηματίζουν μία διαπερατή άκαμπτη

δικτυωτή δομή η οποία έχει την ιδιότητα να παραμένει πορώδης κατά τη μηχανική αφυδάτωση. Προς αυτή την κατεύθυνση μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά με βάση τον άνθρακα όπως ο γαιάνθρακας (Thapa *et al.*, 2009).

Πέραν της προσθήκης κροκιδωτικών, μελετώνται επίσης και άλλες τεχνικές που σχετίζονται με την επεξεργασία της ιλύος προ της αφυδάτωσης όπως συστήματα θερμοφιλικής/ μεσοφιλικής χώνευσης ή διαχωρισμός των φάσεων της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης, οι οποίες μπορούν να παράγουν ιλύ με βελτιωμένες ιδιότητες, ειδικά όσο αφορά τη φάση της αφαίρεσης του νερού (expression) κατά την αφυδάτωση. Έρευνες έχουν δείξει για παράδειγμα, ότι ιλύς που προέρχεται από σύστημα διαδοχικής αναερόβιας-αερόβιας χώνευσης απαιτεί μικρότερες δόσεις πολυμερούς (Novak, 2006).

Η προεπεξεργασία και η επιλογή των κροκιδωτικών εξαρτάται από τα επακόλουθα συστήματα αφυδάτωσης όπως η φυγοκέντριση και οι ταινιοφιλτρόπρεςσες. Τα οργανικά πολυμερή συνήθως χρησιμοποιούνται σε συστήματα χαμηλής πίεσης ενώ τα ανόργανα, όπως ο σίδηρος και το αργίλιο αντίστοιχα, σε υψηλής. Η ταξινόμηση αυτή δεν είναι υποχρεωτική, αλλά συχνά εξαρτάται από τις προτιμήσεις του σχεδιαστή. Η εν λόγω εργασία εστιάζει στη βελτίωση της ιλύος με τη χρήση ανόργανων κροκιδωτικών.

2.11.1 Διπλή χημική βελτίωση

Η διπλή χημική βελτίωση, εκτός της περίπτωσης χρήσης δύο διαφορετικών τύπων πολυμερών περιλαμβάνει και τη συνδυασμένη χρήση πολυμερών και ανόργανων χημικών. Έχει βρεθεί ότι η ενεργός ιλύς προβελτιωμένη με μεταλλικά άλατα ή με ένα κατιονικό επιφανειακής δράσεως παρουσιάζει καλύτερη αφυδατωσιμότητα. Η συνδυασμένη χρήση μεταλλικών πηκτικών και επαμφοτερίζοντων πολυμερών οδηγεί σε υψηλότερο βαθμό αφυδάτωσης, μείωση της παραμένουσας υγρασίας και σε μηχανικά ισχυρότερες κροκίδες (Lee & Liu, 2001). Ο διαχωρισμός υγρού-στερεού της βιολογικής ιλύος γίνεται πιο αποτελεσματικός στην περίπτωση προβελτίωσης με άλατα του σιδήρου, καθώς ορισμένα από αυτά ικανοποιούν την υψηλή ανάγκη της σε κατιόντα. Τα άλατα του σιδήρου συμβάλλουν στο σχηματισμό μέσου μεγέθους αλλά υψηλής πυκνότητας κροκίδων, με αποτέλεσμα την πιο εύκολη απελευθέρωση του νερού. Στην περίπτωση χρήσης

ταινιοφιλτρόπρεσσας, η βελτίωση με άλατα του σιδήρου βοηθά στη μείωση της απαιτούμενης δόσης πολυμερούς και στην επίτευξη υψηλότερης συγκέντρωσης στερεών στο cake. Ακόμη, υπάρχει το επιπλέον όφελος της μείωσης των στερεών του διηθήματος καθώς προσροφώνται λιγότερα στερεά στις ταινίες, το οποίο έχει το συνεπακόλουθο πλεονέκτημα της μείωσης της κατανάλωσης νερού για έκπλυση των ταινιών. Επίσης, είναι συχνό και το πρόβλημα των οσμών λόγω της ύπαρξης υδρόθειου στην ιλύ, το οποίο επίσης μειώνεται με τη χρήση αλάτων σιδήρου. Η προβελτίωση με σίδηρο όμως αποδεικνύεται αποτελεσματικός όχι μόνο στις ταινιοφιλτρόπρεσσες αλλά και στα φυγόκεντρα, καθώς η δομή των σχηματιζόμενων κροκίδων είναι κατάλληλη ώστε αυτές να μπορούν να αντεπεξέλθουν στις υψηλές διατμητικές τάσεις που τους ασκούνται κατά τη φυγοκέντριση (www.GeneralChemical.com).

Οι Krishnamurthy & Viraraghavan (2005), έχοντας σαν στόχο τη μείωση του κόστους της αφυδάτωσης, λόγω του ότι έρευνες έδειξαν ότι το κόστος της χημικής βελτίωσης με πολυηλεκτρολύτη ήταν πολύ υψηλό, μελέτησαν τη συνδυασμένη χρήση κατιονικών πολυμερών και ανόργανων χημικών (FeCl_3). Η διπλή χημική βελτίωση έδειξε ότι ο συνδυασμός 50% της βέλτιστης δόσης FeCl_3 (όπως αυτή προσδιορίστηκε για μονή βελτίωση με FeCl_3) και 50% της βέλτιστης δόσης ενός από τους δοκιμαζόμενους πολυηλεκτρολύτες (αυτή προσδιορίστηκε για μονή βελτίωση με τον εκάστοτε πολυηλεκτρολύτη) έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, με τη βέλτιστη δόση να καταλήγει σε πλήρη εξουδετέρωση του φορτίου της ιλύος.

2.12 Αφυδατωσιμότητα

Η αφυδάτωση αποτελεί ένα από τα τελευταία βήματα στη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος. Οι πιο συνήθεις μέθοδοι αφυδάτωσης είναι τα φυγόκεντρα, οι φιλτρόπρεσσες, οι ταινιοφιλτρόπρεσσες, τα περιστρεφόμενα φίλτρα κενού και οι κλίνες ξήρανσης. Πριν την αφυδάτωση, η ιλύς βελτιώνεται προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της διαδικασίας. Η βελτίωση συνίσταται στην προσθήκη ουσιών (συνήθως πολυμερών ή ανόργανων χημικών) προκειμένου να μεταβληθούν οι ιδιότητες της ιλύος και να υποβοηθηθεί η αφαίρεση του νερού. Πολλοί εξετάζουν την αφυδατωσιμότητα της ιλύος εστιάζοντας μόνο στα χαρακτηριστικά της ή μόνο στο χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό, ενώ στην πραγματικότητα πρόκειται για ένα

πολυπαραμετρικό πρόβλημα του οποίου η βέλτιστη λύση βρίσκεται στο συνδυασμό μίας ποικιλίας παραγόντων (Pan *et al.*, 2003).

Σύμφωνα με τους Mikkelsen & Keiding (2002) οι στόχοι της αφυδάτωσης μπορεί να συνοψιστούν ως εξής:

- Μείωση της μάζας της προς διάθεση ιλύος μέσω της μείωσης της μάζας των ολικών στερεών και της επίτευξης υψηλής περιεκτικότητας σε ξηρό υλικό στο αφυδατωμένο cake
- Υψηλός βαθμός αφυδατωσιμότητας (δηλαδή υψηλό κόστος αφαίρεσης νερού)
- Χαμηλή δόση βελτιωτικού

Τα βελτιωτικά είναι είτε συνθετικά οργανικά πολυμερή είτε μεταλλικά ιόντα. Χρησιμοποιούνται τυπικά για την κροκίδωση των κολλοειδών. Γενικά δεν αυξάνουν τα στερεά στο cake αλλά καθιστούν τη διαδικασία της αφυδάτωσης ταχύτερη. Ερευνητές έχουν προσπαθήσει να «σπάσουν» τα σωματίδια που περιέχονται στην ιλύ και να τα αναδιαμορφώσουν σε πιο συμπαγή, αλλά αυτή η μέθοδος δεν έχει βρει εφαρμογή στην επεξεργασία αστικών λυμάτων (Novak, 2006). Αναλογιζόμενοι το κόστος της βελτίωσης της ιλύος καθώς και τους πιθανούς κινδύνους που ελλοχεύουν σε υπερδοσολογία πολυμερών και των μεταλλικών ιόντων όπως η τοξικότητα, είναι σημαντική η επίτευξη μιας βέλτιστης δόσης κατά τη βελτίωση (Papavasiliopoulos & Markantonatos, 2001).

Η εύρεση αυτής της δόσης ανάγεται σε ένα πολυπαραμετρικό πρόβλημα το οποίο πρέπει να λάβει υπ' όψιν τα ειδικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε ιλύος, τη φύση του χρησιμοποιούμενου ανόργανου κροκιδωτικού και πολυμερούς, το κόστος και τον επιθυμητό βαθμό αφυδάτωσης. Πρόκειται συνεπώς για ένα πρόβλημα η λύση του οποίου πρέπει κάθε φορά να αξιολογείται με βάση τις συγκεκριμένες απαιτήσεις της κάθε επεξεργασίας (Papavasiliopoulos & Markantonatos, 2001).

Σε περίπτωση υποδοσολογίας η διαδικασία δεν προχωρά με ικανοποιητικά υψηλό ρυθμό ενώ σε περίπτωση υπερδοσολογίας υπάρχουν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στον οικονομικό τομέα όσο και στα χαρακτηριστικά των κροκίδων (Onay & Gonenç, 1998). Μέχρι πρόσφατα η εύρεση της κατάλληλης δόσης γινόταν μέσω της μεθόδου δοκιμής και λάθους (Nguyen *et al.*, 2008). Κρίνεται συνεπώς απαραίτητη η διεξαγωγή έρευνας προκειμένου να βρεθεί και να υιοθετηθεί ένας πιο εύλογος τρόπος εκτίμησης της βέλτιστης δόσης βελτιωτικού για την αφυδάτωση.

Σύμφωνα με τους Papavasiliopoulos & Markantonatos (2001), ορισμένα κριτήρια βάσει των οποίων μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχής η διαδικασία της αφυδάτωσης είναι τα εξής:

- Επίτευξη μίας προκαθορισμένης συγκέντρωσης TSS στα στραγγίδια, είτε αυτή καταλήγει σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη είτε επιστρέφει στην είσοδο της εγκατάστασης.
- Διατήρηση πάνω από ένα καθορισμένο ποσοστό στην παγίδευσης στερεών στο σχηματιζόμενο cake.
- Παραγωγή ενός cake τέτοιας συνεκτικότητας (παραδείγματος χάριν όσο αφορά στο ποσοστό ξηρών στερεών) ώστε μετά την απόρριψη του σε κατάλληλους χώρους διάθεσης να μην μετατραπεί σε μία ζελατινώδη κατάσταση και να έχει επαρκή χαρακτηριστικά διαμητικής αντοχής σε φορτία.
- Ελαχιστοποίηση της ενέργειας και του κόστους ανά μονάδα εισερχόμενου προς αφυδάτωση όγκου ιλύος.
- Ο ρυθμός παραγωγής (σε όρους παραγωγής ξηρής μάζας στη μονάδα του καθαρού χρόνου λειτουργίας της αφυδάτωσης) καθώς ακόμα και η οπτική παρατήρηση της ανάπτυξης των κροκίδων από εκπαιδευμένο προσωπικό μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα επίτευξης της βέλτιστης λειτουργίας της αφυδάτωσης.

2.12.1 Αφαίρεση νερού

Προκειμένου να είναι επιτυχής η διαδικασία της αφυδάτωσης είναι απαραίτητη η κατανόηση του μηχανισμού μέσω του οποίου αυτή λαμβάνει χώρα. Στο σώμα της προς αφυδάτωση ιλύος το νερό υπάρχει σε τέσσερις διακριτές μορφές κάθε μία από τις οποίες απαιτεί και διαφορετική επεξεργασία για την αφαίρεσή της. Η γνώση αυτών των μορφών αποτελεί το πρωταρχικό βήμα για την περαιτέρω μελέτη της αφυδάτωσης.

Σύμφωνα με τον Novak (2006), οι τέσσερις μορφές του νερού στην ιλύ είναι οι εξής:

- Ελεύθερο νερό που μπορεί να αφαιρεθεί με τη βαρύτητα.

- Νερό κροκίδων ή ενδιάμεσο νερό το οποίο είναι παγιδευμένο μεταξύ των σωματιδίων, μέσα στις κροκίδες ή μέσα στο κύτταρο και μπορεί να αφαιρεθεί μηχανικά. Το νερό που κατακρατά ένα σφουγγάρι αποτελεί μία προσέγγιση αυτού του τύπου νερού.
- Τριχοειδές νερό το οποίο κατακρατείται από την επιφάνεια των στερεών και αφαιρείται μέσω της ξήρανσης. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η επιφάνεια (όπως συμβαίνει στην ενεργό ιλύ) τόσο μεγαλύτερη η συμβολή αυτού του είδους.
- Χημικά δεσμευμένο νερό το οποίο αφαιρείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Όσο αφορά την ποσοστιαία κατανομή κάθε είδους νερού σε τυπικές ιλύες, το 70% είναι ελεύθερο νερό το οποίο μπορεί να αφαιρεθεί με την πάχυνση (βαρύτητα), το 20% είναι ενδιάμεσο (νερό που παγιδεύεται στα διάκενα μεταξύ των κροκίδων) και μπορεί να αφαιρεθεί μόνο με μηχανική αφυδάτωση ενώ το υπόλοιπο 10% μοιράζεται μεταξύ της τριχοειδούς υγρασίας η οποία μπορεί να αφαιρεθεί με μηχανικά μέσα μόνο μετά από βελτίωση της ιλύος και δεσμευμένου νερού που μπορεί να διαχωριστεί μόνο μέσω καταστροφής της δομής των κυττάρων (Yang *et al.*, 2007). Οι δυνάμεις που επιδρούν στο ενδιάμεσο νερό είναι μικρότερες αυτών που επιδρούν στο επιφανειακά δεσμευμένο νερό (τριχοειδές). Ένα σημαντικό ποσοστό του ενδιάμεσου νερού μπορεί να είναι νερό που συγκρατείται λόγω της οσμωτικής πίεσης στο εσωτερικό των κροκίδων (Mikkelsen & Keiding, 2002).

Αξίζει σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι κατά την αφυδάτωση (ανάλογα και με τη χρησιμοποιούμενη συσκευή) συνήθως παρατηρούνται δύο διακριτές φάσεις. Αυτή της διήθησης (filtration) και αυτή της αφαίρεσης (extraction). Κατά την πρώτη πραγματοποιείται απομάκρυνση του νερού μέχρι το σημείο που τα σωματίδια έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Το ποσοστό στερεών σε αυτό το σημείο δεν ξεπερνά το 6 με 10%. Στη δεύτερη φάση συνεχίζεται να ασκείται πίεση μέχρι την παραμόρφωση των σωματιδίων (deformation) και συμβαίνει απελευθέρωση νερού τόσο μέσα από τα σωματίδια όσο και ανάμεσα από αυτά, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού στερεών σε επίπεδα 15-25%. Η διήθηση και μόνο δεν είναι επαρκής για την επίτευξη ικανοποιητικής συγκέντρωσης στερεών στο cake. Στην ουσία η extraction είναι η πιο κρίσιμη φάση. Παρόλα αυτά όμως οι συνήθεις εργαστηριακές δοκιμές (CST και SRF) επικεντρώνονται στη φάση της διήθησης (Novak, 2006; Mamais *et al.*, 2008).

2.13 Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού της αφυδατωσιμότητας

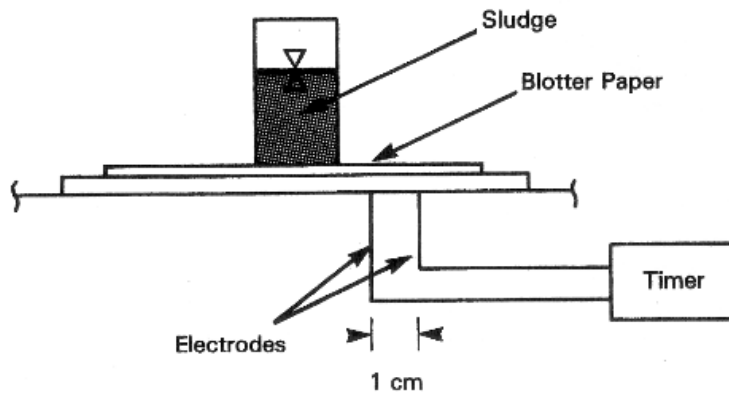
Σε εργαστηριακό επίπεδο, όπως είναι κατανοητό, δεν είναι δυνατόν να εξεταστεί η αφυδατωσιμότητα μέσω των μεθόδων που χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας. Για αυτό το λόγο έχει υιοθετηθεί η χρήση άλλων μεθόδων που να ανταποκρίνονται στους περιορισμούς ενός εργαστηρίου (οικονομικούς, χώρου κ.α.) Οι πιο δημοφιλείς από αυτές τις μεθόδους είναι το CST (Capillary Suction Time = Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης), το SRF (Specific Resistence to Filtration = Ειδική Αντίσταση στη Διήθηση) και η εργαστηριακής κλίμακας φυγοκέντριση. Μία λιγότερο δημοφιλής αλλά πολλά υποσχόμενη μέθοδος είναι το CML30, το οποίο βασίζεται σε 30λεπτη καθίζηση 100 mL βελτιωμένου ή μη δείγματος ιλύος σε κύλινδρο των 100 mL και πιστεύεται ότι μπορεί να διαφωτίσει τους μηχανισμούς που διέπουν την καθιζησιμότητα της ιλύος και να δώσει μία ικανοποιητική προσέγγιση της βέλτιστης δόσης κροκιδωτικού κατά την αφυδάτωση.

2.13.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου CST

Η μέθοδος CST είναι ένας γρήγορος και απλός τρόπος προσδιορισμού της αφυδάτωσης, ο οποίος εξετάζει τη διηθητικότητα (Pan *et al.*, 2003). Στηρίζεται στην ικανότητα ενός χρωματογραφικού χαρτιού να απορροφήσει το νερό από ένα δείγμα ιλύος των 5 mL (βελτιωμένης ή μη) σύμφωνα με τη διηθητική του δράση.

Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε μία κυλινδρική υποδοχή άνωθεν του χρωματογραφικού χαρτιού. Ο χρόνος που χρειάζεται το νερό μιας έφυδρης ιλύος σε ένα διηθητικό φίλτρο να περάσει ανάμεσα από δύο ομόκεντρους κύκλους με διαφορά ακτίνας 1 cm καταγράφεται ηλεκτρονικά ως CST (Capillary Suction Time = Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης). Μεγάλος χρόνος τριχοειδούς αναρρόφησης συνήθως σημαίνει μεγάλη αντίσταση του σχηματιζόμενου cake στη διήθηση (Εικόνα 2.2). Η τυπική τιμή για μια ανεπεξέργαστη ιλύ είναι περίπου 200 sec ή και μεγαλύτερη. Καλή αφυδατωσιμότητα συνεπάγεται CST μικρότερο των 20 sec ώστε να παραχθεί ένα καλό cake από τα συστήματα μηχανικής αφυδάτωσης. Η τιμή μπορεί να αυξηθεί πολύ, μέχρι και 50000 sec σε ιλύες που συγκρατούν σταθερά το νερό τους, όπως

αυτές που προέρχονται από θερμοφιλική χώνευση και είναι δύσκολα αφυδατώσιμες (Novak, 2006).



Εικόνα 2.2: Συσκευή CST (Novak, 2006)

Καθώς η ιλύς γίνεται πιο αφυδατώσιμη λόγω της αλλαγής στην ποσότητα της δόσης των κροκιδωτικών και του πολυηλεκτρολύτη, η αντίσταση στην απομάκρυνση του νερού από την ιλύ μειώνεται και συνεπώς ελαττώνεται και ο απαιτούμενος χρόνος για το δεδομένο όγκο νερού να αποστραγγιστεί. Συνεπώς η βέλτιστη δόση για ένα εξεταζόμενο κροκιδωτικό θεωρείται ότι είναι αυτή που δίνει το μικρότερο CST.

Μετά την υπέρβαση ενός ορίου στην εφαρμοζόμενη δόση κροκιδωτικού, ο χρόνος τριχοειδούς αναρρόφησης αρχίζει να μεγαλώνει, στοιχείο το οποίο υποδεικνύει χειροτέρευση στην αφυδατωσιμότητα. Η χειροτέρευση αυτή φαίνεται να οφείλεται στην αύξηση του ιξώδους της ιλύος λόγω της παρουσίας υπολειμματικού πολυμερούς και όχι στην απώλεια της ικανότητας συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Συνεπώς, αύξηση του CST αναμένεται να έχει καλή συσχέτιση με την αύξηση των στερεών στα στραγγίδια (φιλτρόπρεσσεσ-ταινιοφιλτρόπρεσσεσ) ή στο υπερκείμενο (φυγόκεντρα) και όχι με το ποσοστό στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ (Mamais *et al.*, 2008).

Παρ' ότι το CST αποτελεί την πιο απλή μέθοδο προσδιορισμού της αφυδατωσιμότητας, η μέθοδος πολλές φορές αντιμετωπίζεται ως αμφιβόλου αξιοπιστίας (Dentel & Abu-Orf, 1995), καθώς τα αποτελέσματά της συχνά δε συνάδουν με την πραγματικότητα, πιθανώς λόγω του ότι δεν υπάρχει άσκηση πίεσης. Λόγω της έλλειψης πίεσης, το CST έχει βρεθεί να μη συσχετίζεται καλά με συστήματα αφυδάτωσης όπως η φιλτρόπρεσσα και η ταινιοφιλτρόπρεσσα, με

αποτέλεσμα να έχουν αναφερθεί περιπτώσεις υπερδοσολογίας πολυηλεκτρολύτη ως αποτέλεσμα μετρήσεων CST (Pan *et al.*, 2002; Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005). Είναι πρακτικά αδύνατο να εξετασθεί η εξάρτηση της αντίστασης στη διήθηση από την πίεση μέσω του CST και να συλλεχθούν πληροφορίες για τη συμπεριφορά του στρώματος διήθησης -cake κατά την αναρρόφηση.

Μία επιπλέον αδυναμία της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι τόσο αυτή όσο και άλλα εργαστηριακά πειράματα (όπως το SRF) εστιάζει στην πρώτη φάση της αφυδάτωσης, τη διήθηση (filtration), μη λαμβάνοντας υπ' όψιν το τι συμβαίνει αφού τα σωματίδια έρθουν σε επαφή και ξεκινήσει η φάση της αφαίρεσης (extraction) (Novak, 2006). Ακόμη, αναλογιζόμενοι ότι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την επιτυχία της αφυδάτωσης είναι η ορθή ανάμιξη ιλύος- πολυμερούς, το γεγονός ότι το CST δε βρέθηκε εξίσου ευαίσθητο με άλλες εργαστηριακές δοκιμές στο καθεστώς μίξης (Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005), καθιστά αναγκαία την αντιμετώπιση των αποτελεσμάτων του με ιδιαίτερη επιφυλακτικότητα.

Από τα παραπάνω μπορεί κανείς να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι, παρά το γεγονός της κοινής αποδοχής του CST ως δείκτη αφυδατωσιμότητας, αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συνεχή έλεγχο των ιδιοτήτων της ιλύος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί όμως για την εξαγωγή συγκριτικών αποτελεσμάτων σε συνδυασμό με άλλες εργαστηριακές μετρήσεις (όπως το SRF, η φυγοκέντριση, μετρήσεις ιξώδους και φορτίου της ιλύος) ή ακόμα και με μετρήσεις πλήρους κλίμακας (Dentel & Abu-Orf, 1995).

2.13.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου μέτρησης της ειδικής αντίστασης στη διήθηση (SRF)

Για τη μέτρηση της αφυδατωσιμότητας των δειγμάτων χωνεμένης ιλύος η πιο αξιόπιστη επιλογή θεωρείται ότι είναι η μέτρηση της ειδικής αντίστασης στη διήθηση ή Specific Resistance to Filtration (SRF) ή Buchner Funnel Test. Η μέθοδος προτείνεται από την U.S. EPA (1987). Λόγω όμως του ότι η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό του SRF είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και πολυπαραμετρική, η εφαρμογή της συχνά αποφεύγεται (Onay & Gonenc, 1998). Το πείραμα περιλαμβάνει τη διήθηση 30 mL δείγματος υπό κενό, μέσω φίλτρου Whatman Gade No. 41 με άνοιγμα πόρων 20-25 μm . Κατά τη διήθηση καταγράφεται ο όγκος του διηθήματος

σε σχέση με το χρόνο και σχηματίζεται ένα στερεό υπόλειμμα (cake) στο φίλτρο, το οποίο κάποια στιγμή καταστρέφεται με επακόλουθη πτώση στην πίεση (Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005).

Ο προσδιορισμός της βέλτιστης δόσης ενός κροκιδωτικού προκύπτει από μια καμπύλη που σχηματίζεται από εκείνη και τη μέτρηση της αφυδατωσιμότητας. Από την καμπύλη αυτή μπορεί να καθοριστεί η βέλτιστη δόση, η οποία αντιστοιχεί στη μικρότερη ειδική αντίσταση. Αυτό ισχύει και για το CST.

2.13.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της φυγοκέντρισης

Η μέθοδος της ειδικής αντίστασης στη διήθηση προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη διαδικασία αφυδάτωσης είναι μία φιλτρόπρεσσα ή μία ταινιοφιλτρόπρεσσα. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που οι δύο προαναφερθείσες μέθοδοι πρέπει να παραμεριστούν προκειμένου να υιοθετηθεί η αφυδάτωση με φυγόκεντρα, όπως στην περίπτωση που τα χαρακτηριστικά της ιλύος οδηγούν στο σχηματισμό ενός ιδιαίτερα κολλώδους cake το οποίο παρουσιάζει σημαντικά τεχνικά προβλήματα κατά την αφαίρεση του από το φίλτρο. Στην περίπτωση αυτή, το SRF δεν είναι σε θέση να προσομοιάσει ικανοποιητικά τη λειτουργία του φυγόκεντρου προκειμένου να εκτιμηθεί η βέλτιστη δόση πολυμερούς και κρίνεται απαραίτητη η διεξαγωγή εργαστηριακής κλίμακας πειραμάτων με φυγόκεντρα (Vesilind P.A. & Zhang G., 1984).

Η ικανότητα των στερεών σωματιδίων της ιλύος να κινούνται διά μέσου της υγρής φάσης υπό την επίδραση κεντρομόλου επιτάχυνσης μπορεί να προσομοιωθεί ικανοποιητικά με τη χρήση μίας εργαστηριακής φυγόκεντρης συσκευής. Η συσκευή αυτή αποτελείται από ένα στέλεχος που έχει την ικανότητα να περιστρέφεται με προσδιοριζόμενη ταχύτητα σε όρους στροφών ανά λεπτό (rpm) και το οποίο φέρει υποδοχές (ζυγό τον αριθμό ώστε να διατηρείται η συμμετρία και να μην υπάρχουν προβλήματα στρέβλωσης του άξονα περιστροφής) για την τοποθέτηση των σωλήνων που περιέχουν την προς αφυδάτωση ιλύ. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων η ιλύς υποβάλλεται σε φυγοκέντρωση για 1-2 min σε ταχύτητα 1200-3500 rpm.

Σύμφωνα με τους Hatziconstantinou & Efstathiou (2003), σε μία γενική περίπτωση, κατά την πειραματική διαδικασία φυγοκεντρείται ένα δείγμα ιλύος (βελτιωμένης ή μη), προσδιορίζεται το ποσοστό ξηρών στερεών στο cake (DS= Dry

Solids) (%), η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο δείγμα προς αφυδάτωση (SS_{feed}), η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο φυγοκέντημα (centrate) (SS_{centrate}) και προσδιορίζεται ένας δείκτης ανάκτησης στερεών. Σκοπός είναι να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό ποσοστό ξηρών στερεών στο φυγοκέντημα ταυτόχρονα με μία ικανοποιητική ανάκτηση στερεών και όσο το δυνατόν χαμηλότερη συγκέντρωση στερεών στο υπερκείμενο.

2.13.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της CML30

Μία εναλλακτική μέθοδος που αναπτύχθηκε από τον Zhao Y.Q. (2004) είναι η CML 30. 100 mL δείγματος τοποθετούνται σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο και αφήνονται σε ηρεμία για 30 min μετά το πέρας των οποίων μετράται το ύψος της ζώνης καθίζησης. Το test αυτό έχει αποδειχθεί να σχετίζεται καλά με τη βέλτιστη δόση πολυμερούς και προσφέρει στο χειριστή την ευκαιρία να αποκτήσει μία εποπτεία της απαιτούμενης δόσης για καθίζηση και αφυδάτωση. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για να απεικονίσει τη συμπεριφορά βελτιωμένης λάσπης σε παχυντές προ της αφυδάτωσης και σε κάθε τύπο αφυδάτωσης με βαρύτητα (Papavasiliopoulos & Markantonatos, 2001).

2.14 Παράγοντες που επηρεάζουν την αφυδατωσιμότητα της ιλύος

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αφυδατωσιμότητα της ιλύος μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της ιλύος.
- Παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου πολυμερούς.
- Μηχανικοί παράγοντες που αφορούν τις μεθόδους επεξεργασίας.

2.14.1 Παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της ιλύος

Ισχύς κροκίδων

Ένας σημαντικό παράγοντας για την αφυδατωσιμότητα της ιλύος είναι η ισχύς των κροκίδων. Η απόλυτη ισχύς μετράται στο εσωτερικό της κροκίδας στην οποία ασκείται μια διατμητική ή κανονική δύναμη. Ένας άλλος ορισμός της ισχύος της κροκίδας μπορεί να είναι η αναλογία μεταξύ του CST μετά από ανάδευση 10 sec και του CST μετά ανάδευση για 110 sec σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση κροκιδωτικού και πολυμερούς. Επιπροσθέτως το μέγεθος των κροκίδων στη αρχική ιλύ δίνει ένα μέτρο της δύναμης αλληλεπίδρασης σωματιδίου-κροκιδωτικού μετά την κροκίδωση (Lee C.H. & Liu J.C., 2001). Έχει αναφερθεί και παρατήρηση των κροκίδων της ιλύος μετά από ανάμιξη σε οικιακό blender προκειμένου να εκτιμηθεί η ισχύς των κροκίδων.

Η ισχύς της κροκίδας είναι σημαντικότερη για την αφυδάτωση απ' ό,τι για την κροκίδωση λόγω των πολύ μεγαλύτερων δυνάμεων συμπίεσης και διάτμησης που ασκούνται με την εκάστοτε μέθοδο αφυδάτωσης (Lee & Liu, 2001). Ειδικά στην περίπτωση της φυγοκέντρισης, η ισχύς των κροκίδων διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο λόγω των υψηλών διατμητικών τάσεων (Hatziconstantinou & Efstathiou, 2003). Όσο αφορά την επιρροή της βελτίωσης με κροκιδωτικά, η ισχύς μειώνεται με την αύξηση της δόσης μέχρι μία ελάχιστη τιμή και μετά αυξάνεται ελαφρά, σε αντίθεση με το μέγεθος των κροκίδων το οποίο αυξάνεται με την αύξηση της δόσης. Διαπιστώνεται ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η κροκίδα, τόσο μικρότερη είναι η ισχύς της.

Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και ιδιαίτερα η ύπαρξη μικρών σωματιδίων, πιστεύεται να είναι ένας από τους θεμελιώδεις παράγοντες που επηρεάζουν την αφυδατωσιμότητα της ιλύος. Επειδή τα μικρά σωματίδια μπορούν να προκαλέσουν πλήρωση του διηθητικού μέσου σε περίπτωση χρήσης φιλτρόπρεσσας ή ταινιοφιλτρόπρεσσας, ανεξάρτητα των διαδικασιών από τις οποίες προέρχονται (φυσικές, χημικές ή βιολογικές) και κατ' επέκταση να ωθήσουν στην παραγωγή ενός cake με υψηλότερη αντίσταση στη διήθηση, η κροκίδωση αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντική (Thapa *et al.*, 2009; Mikkelsen & Keiding, 2002).

Η αύξηση του ποσοστού μικρών σωματιδίων αυξάνει ταυτόχρονα εκθετικά το λόγο επιφάνειας/όγκου. Αύξηση της επιφάνειας των σωματιδίων σημαίνει μεγαλύτερη ενυδάτωση, υψηλότερη χημική απαίτηση και μείωση στην αφυδατωσιμότητα. Συνεπώς, η επιφάνεια και ιδιαίτερα το φορτίο της, επιδρά σημαντικά στα χαρακτηριστικά των κροκίδων με δύο διαφορετικούς τρόπους. Πρώτον, το νερό και οι διαλυτές ενώσεις συγκρατούνται στην επιφάνεια του σωματιδίου μέσω της προσρόφησης έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικής ειδικής πυκνότητας και της βαρύτητας του. Δεύτερον, η επιφάνεια του σωματιδίου τείνει να αποκτήσει ηλεκτρικό φορτίο από την απορρόφηση των ιόντων από τη διάλυση ή τον ιονισμό των ενώσεων, όπως οι καρβοξυλικές ουσίες, τα υδροξύλια (U.S. E.P.A.,1987).

Βασικός στόχος συνεπώς της βελτίωσης είναι η συσσωμάτωση των σωματιδίων μέσω της κροκίδωσης. Σε όλες τις διαδικασίες μηχανικής αφυδάτωσης το μέγεθος των κροκίδων είναι ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος, η οποία μπορεί να προσδιοριστεί μέσω οπτικής παρατήρησης (Hatziconstantinou & Efstathiou, 2003). Βέλτιστη δόση κροκιδωτικού θεωρείται αυτή που δίνει το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης νερού και ταυτόχρονα το μικρότερο διαλυτών στερεών μετά την κροκίδωση. Έχει βρεθεί ότι τα σωματίδια των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται στο εύρος 1-10 μm είναι η κύρια αιτία πλήρωσης του διηθητικού μέσου (Hatziconstantinou & Efstathiou, 2003).

Τα παραπάνω βρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή στην περίπτωση ενεργού ιλύος προερχόμενη από εγκαταστάσεις επεξεργασίας με λειτουργία παρατεταμένου αερισμού, οι οποίες τείνουν να παράγουν ιλύ με περισσότερα μικρά σωματίδια κολλοειδούς τύπου και κατά συνέπεια χρειάζονται κατιονικούς πολυηλεκτρολύτες υψηλότερου φορτίου και μοριακού βάρους για την παραγωγή ισχυρών κροκίδων εύρος 1-10 μm , είναι η κύρια αιτία πλήρωσης του διηθητικού μέσου (Hatziconstantinou & Efstathiou, 2003).

Η αποδοτικότητα της βελτίωσης με κροκιδωτικά μελετάται συνεπώς και από την άποψη της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων. Με την αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού, ο αριθμός των μη κροκιδωμένων σωματιδίων μειώνεται. Μετά από ένα όριο, περαιτέρω αύξηση της δόσης βελτιώνει ανεπαίσθητα την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων. Το όριο αυτό συμπίπτει με τη βέλτιστη δόση όπως αυτή προσδιορίστηκε από δοκιμές αφυδατωσιμότητας και μετρήσεις ZP (Thapa *et al.*, 2009).

Ηλεκτρικό δυναμικό και ιζώδες

Το ηλεκτρικό δυναμικό ή όπως συνήθως αναφέρεται, δυναμικό ζήτα (ZP=zeta potential) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αλλαγής στο επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων κατά την κροκίδωση (Thapa *et al.*, 2009). Τα σωματίδια της μη βελτιωμένης ιλύος έχει βρεθεί ότι είναι αρνητικά φορτισμένα με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ τους, η οποία εμποδίζει τη συσσωμάτωση τους και κατ' επέκταση και την αποτελεσματική αφυδάτωση. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα πιο αποτελεσματικά βελτιωτικά για τα αστικά λύματα είναι τα ανόργανα κροκιδωτικά και από τους πολυηλεκτρολύτες οι κατιονικοί, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει ότι τα στερεά που συσχετίζονται με την αφυδάτωση είναι αρνητικού φορτίου και αναμένεται να είναι στο μέγεθος των κolloειδών στερεών (Novak, 2006).

Όπως έχει αναφερθεί, ένας από τους σημαντικότερους μηχανισμούς συσσωμάτωσης των σωματιδίων είναι αυτός της εξουδετέρωσης του επιφανειακού φορτίου, μέσω του οποίου η κροκίδωση προκύπτει λόγω του ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις άπωσης μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων της ιλύος εξασθενούν. Έχει βρεθεί ότι η κροκίδωση είναι βέλτιστη όταν η δόση του κροκιδωτικού επαρκεί για το μηδενισμό του ZP. Παρ' όλα αυτά η ικανοποίηση του προαναφερθέντος κριτηρίου δεν είναι απαραίτητη στη περίπτωση πολυηλεκτρολυτών υψηλού μοριακού βάρους, όπου βέλτιστη κροκίδωση μπορεί να προκύψει και σε δόσεις σημαντικά χαμηλότερες αυτών που απαιτούνται για μηδενισμό του ZP (Thapa *et al.*, 2009).

Με την προσθήκη επιπλέον κροκιδωτικού και πολυμερούς πέραν της βέλτιστης δόσης όπως αυτή ορίστηκε παραπάνω (μηδενισμός του ZP), αναμένεται μείωση των χαρακτηριστικών της αφυδατωσιμότητας λόγω μείωσης της ικανότητας συσσωμάτωσης των κolloειδών στερεών που σχετίζεται με τον κορεσμό της επιφάνειάς τους.

Αυτός ο κορεσμός συνήθως συνοδεύεται από αντιστροφή του επιφανειακού φορτίου των κolloειδών από αρνητικό σε θετικό ενώ η βέλτιστη δόση συσχετίζεται με μερική κάλυψη της επιφάνειάς τους και συνεπώς από την επίτευξη ελάχιστου επιφανειακού φορτίου (Nguyen *et al.*, 2008). Σε έρευνα όμως των Krishnamurthy & Viraraghavan (2005) η αντιστροφή αυτή του φορτίου δε συνέβη. Αυτό βέβαια οφείλεται πιθανότατα στο ότι σε τιμές του ZP κοντά στο μηδέν τα κolloειδή

σωματίδια κινούνται με πολύ αργούς ρυθμούς με αποτέλεσμα η κίνηση τους να μην εντοπίζεται από τη συσκευή μέτρησης και να εξάγεται το αποτέλεσμα μηδενικού φορτίου παρ' ότι αυτό μπορεί να είναι ελαφρώς θετικό.

Όπως γίνεται αντιληπτό, παρ' ότι η εξουδετέρωση του φορτίου πιστεύεται ότι είναι ένας σημαντικός μηχανισμός, το γεγονός ότι υπάρχουν έρευνες στις οποίες αυτή δεν ήταν απαραίτητη προϋπόθεση για την επίτευξη βέλτιστης αφυδατωσιμότητας σε συνδυασμό με το ότι δεν υπάρχει τυποποιημένη διαδικασία προετοιμασίας δειγμάτων για μετρήσεις ZP, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το ZP δε θα έπρεπε να χρησιμοποιείται αυτούσιο ως τρόπος εκτίμησης της βέλτιστης δόσης βελτιωτικού. Αντίθετα μπορεί σε συνεργασία με άλλες παραμέτρους αφυδατωσιμότητας (όπως το CST) να παρέχει μία καλή βάση για την κατανόηση του μηχανισμού εξουδετέρωσης του φορτίου κατά τη βελτίωση της ιλύος (Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005).

Το ιξώδες αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες που συνδέονται με την αφυδατωσιμότητα της ιλύος. Συνηθέστερα μετρώνται το ιξώδες του υπερκείμενου υγρού (σε περίπτωση φυγοκέντρισης ή καθίζησης) και του διηθήματος (σε περίπτωση φιλτρόπρεσσας/ταινιοφιλτρόπρεσσας) προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τη διαδικασία. Όσο υψηλότερη η τιμή του ιξώδους τόσο πιο «πυκνό» το διάλυμα της υγρής φάσης, τόσο πιο δύσκολη η κίνηση των στερεών διά μέσου αυτής και σαν αποτέλεσμα αυτών, τόσο πιο μεγάλη και η αντίσταση στην απελευθέρωση νερού.

Ένας από τους μηχανισμούς που καθιστούν τη βελτίωση με κροκιδωτικά επιτυχή είναι και η μείωση του ιξώδους της προς αφυδάτωση ιλύος. Απαιτείται όμως ιδιαίτερη προσοχή, καθώς υπερδοσολογία πολυμερούς μπορεί να έχει τα αντίθετα αποτελέσματα. Σε γενικές γραμμές, το ιξώδες μειώνεται σταδιακά με την προσθήκη πολυμερούς, καθώς πραγματοποιείται συσσωμάτωση των σωματιδίων, μέχρι να φτάσει μία ελάχιστη τιμή πέραν της οποίας, με τη συνέχιση προσθήκης πολυηλεκτρολύτη, το ιξώδες αυξάνεται λόγω της παρουσίας υπολειμματικού πολυμερούς που δεν έχει απορροφηθεί. Λέγεται ότι η ελαφρά χειροτέρευση της αφυδατωσιμότητας σε μεγάλες δόσεις είναι πιο πιθανό να απορρέει από επιδράσεις ιξώδους παρά από την αποτυχία συσσωμάτωσης (Papavasiliopoulos & Markantonatos, 2001).

Η συμπεριφορά του ιξώδους γίνεται αντιληπτή αν σκεφτεί κανείς ότι η αύξηση του οφείλεται είτε σε αύξηση της συγκέντρωσης στερεών σωματιδίων είτε στην αύξηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού.

Σε μεγαλύτερες δόσεις η συγκέντρωση των στερεών στο υπερκείμενο αυξάνει ελαφρώς και συνοδεύεται από μία ταχεία αύξηση του ιξώδους του. Η αύξηση αυτή ενδεχομένως να μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής: η μεγάλη συγκέντρωση στερεών και η αυξημένη πιθανότητα επαφής στην ιλύ φαίνεται να επιτρέπουν την ταχεία κροκιδώση πριν ακόμα την πλήρη διασπορά του κροκιδωτικού. Αυτό σημαίνει ότι μέχρι τα σωματίδια να αντιληφθούν την παραπάνω δόση έχουν ήδη κροκιδωθεί με αποτέλεσμα το επιπλέον πολυμερές να μην μπορεί να απορροφηθεί, ειδικά εφόσον οι εκτεθειμένες επιφάνειες των κροκιδών είναι ήδη φορτισμένες θετικά. Αυτό οδηγεί στην παραμονή του κροκιδωτικού στην υγρή φάση το οποίο επιδρά στην αύξηση του ιξώδους στο μέσο στο οποίο αιωρούνται τα σωματίδια και συμβάλλει στη μείωση της αφυδατωσιμότητας μέσω της αύξησης της αντίστασης της ροής μέσα από πορώδες μέσο.

Παρόλα αυτά, οι περισσότερες εφαρμογές πάνω στα κροκιδωτικά και στους πολυηλεκτρολύτες είναι εμπειρικές και δε ρίχνουν φως στους μηχανισμούς της αφυδάτωσης. Επιπλέον, είναι σοφότερο να μη στηριχτεί κάποιος μόνο στις εργαστηριακές μετρήσεις, αλλά να τις εφαρμόσει και σε πραγματικές διαδικασίες αφυδάτωσης της λάσπης. Το ιξώδες και το ηλεκτρικό δυναμικό αποτελούν απλά κάποια χαρακτηριστικά της αποτελεσματικότητας της βελτίωσης της λάσπης.

Εξωκυτταρικά βιοπολυμερή και κατιόντα

Η ενεργός ιλύς αποτελείται από μία μικροβιακή κοινότητα και ένα σύνολο οργανικών και ανόργανων υλικών που συνυπάρχουν σε ένα πλαίσιο ανάπτυξης αποτελούμενο από εξωκυτταρικά βιοπολυμερή και κατιόντα. Αν και τα περισσότερα βιοπολυμερή είναι ενσωματωμένα στις κροκίδες, ένα ποσοστό παραμένει μη δεσμευμένο σε διάλυμα ως βιοκολλοειδή. Έρευνες δείχνουν ότι αυτά τα βιοκολλοειδή ευθύνονται για το μεγαλύτερο ποσοστό της ανάγκης για βελτίωση της ιλύος και η υποβάθμιση των χαρακτηριστικών της λάσπης συνήθως συνοδεύεται από την απελευθέρωση βιοπολυμερών από τη δομή των κροκιδών (Novak *et al.*, 2003). Τα εξωκυτταρικά πολυμερή είναι υπεύθυνα για τη δομική και τη λειτουργική ακεραιότητα των συσσωματωμάτων και θεωρούνται η παράμετρος-κλειδί για τις φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Πρόκειται για φυσικές, οργανικές, μακρομοριακές, υδατοδιαλυτές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά.

Οι κύριες κατηγορίες τους είναι τα πολυσακχαρίδια και τα οργανικά πολυμερή φυσικών πρωτεϊνών. Τα φυσικά πολυμερή που σχηματίζουν κατά το μεταβολισμό τους οι μικροοργανισμοί, τα οποία είτε τα εκκρίνουν, είτε τα εκθέτουν στις επιφάνειες των κυττάρων τους, μπορούν να χρησιμεύσουν στη συσσωμάτωση τόσο των μικροοργανισμών μεταξύ τους, όσο και των μικροοργανισμών με άλλα οργανικά κολλοειδή.

Η δόση πολυηλεκτρολύτη επηρεάζεται από τα επίπεδα βιοπολυμερών που απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία της χώνευσης (Novak *et al.*, 2003). Σύμφωνα με τους Mikkelsen & Keiding (2002) οι αναερόβιες διαδικασίες οδηγούν σε απελευθέρωση εξωκυτταρικών πολυμερών, η οποία πιθανόν συμβάλλει στην επίτευξη υψηλότερου ποσοστού ξηρών στερεών στο cake, αλλά ταυτόχρονα οδηγεί σε αύξηση των μικρών σωματιδίων και της ευαισθησίας στη διάτμηση. Παρατηρήθηκε ότι υψηλό ποσοστό διαλυτών στερεών υπάρχει σε θερμοφιλικά χωνεμένες ιλύες. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή είναι ιδιαίτερα ένυδρα και έχουν την ιδιότητα να κατακρατούν μεγάλες ποσότητες νερού.

Συγκεκριμένα, η μάζα των εξωκυτταρικών πολυμερών (EPS) μαζί με το δεσμευμένο τους νερό αντιπροσωπεύουν πάνω από το 80% της ενεργού ιλύος. Η επιρροή των EPS στην ικανότητα συγκράτησης νερού μπορεί να σχετίζεται με το επιφανειακά δεσμευμένο νερό, με το νερό που συγκρατείται λόγω της οσμωτικής πίεσης που δημιουργείται εξ' αιτίας του φορτίου των EPS και με το συγκρατούμενο ενδιάμεσο νερό. Συγκεκριμένα για τις πρωτεΐνες η ικανότητα συγκράτησης νερού (5,8 g H₂O / g protein) είναι πολύ μεγαλύτερη από την ικανότητα επιφανειακής δέσμευσής του (0,7 g / g protein) με αποτέλεσμα αυτές να ανάγονται σε σημαντικό παράγοντα για τη δομή των κροκίδων.

Σύμφωνα με τους Mikkelsen & Keiding (2002) χαμηλά εξωκυτταρικά πολυμερή συνδέονται με καλή αφυδατωσιμότητα από άποψη ξηρών στερεών στο cake, αλλά αυτές οι ιλύες είναι επιρρεπείς σε προβλήματα πλήρωσης του διηθητικού μέσου λόγω υψηλών ποσοστών μικρών σωματιδίων. Αυτό μπορεί να προκαλέσει αύξηση της απαιτούμενης δόσης κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη αν και η μείωση των TSS κατά την αναερόβια χώνευση μπορεί και να αποτρέψει αυτό το πρόβλημα.

Τα κατιόντα είναι ένα εσωτερικό μέρος της δομής των κροκίδων τα οποία συνδέουν τα βιοπολυμερή μεταξύ τους. Ο ρόλος τους είναι σημαντικός και ιδιαίτερα η αναλογία μονοσθενών προς δισθενή. Υψηλή συγκέντρωση μονοσθενών κατιόντων

συνεπάγεται και πιο χαλαρή-αδύναμη δομή στις κροκίδες καθώς και ένα μεγάλο ποσοστό διαλυτών βιοκολλοειδών.

Είναι αποδεκτό ότι τα δισθενή κατιόντα στη δομή των κροκίδων υποβοηθούν τη συσσωμάτωση λόγω του σχηματισμού κατιονικών δεσμών. Η αύξηση αυτών οδηγεί σε αύξηση ιδιοτήτων καθίζησης και της ισχύος των κροκίδων. Τα κυριότερα είναι τα Ca^{2+} και Mg^{2+} , αφαίρεση των οποίων από τη δομή της κροκίδας υποβιβάζει τα χαρακτηριστικά της. Συγκεκριμένα, βρέθηκε βελτίωση τόσο της καθιζησιμότητας όσο και της αφυδατωσιμότητας με την προσθήκη κατιόντων ασβεστίου τόσο σε συνθετική όσο και σε ενεργό ιλύ, με μεγαλύτερη επιρροή όμως στη δεύτερη (Nguyen T.P. et al., 2008).

Fractal dimension

Το Fractal Dimension είναι ένα ποσοτικό μέτρο της δομής της κροκίδας και παρέχει μία ένδειξη για το πώς είναι οργανωμένα τα σωματίδια στο εσωτερικό της. Όσο πιο μεγάλη η τιμή του, τόσο πιο συμπαγής η κροκίδα (Zhao Y.Q., 2004). Οι συμπαγείς κροκίδες αναμένεται να υποβοηθούν την αφυδάτωση καθώς μπορούν να αντεπεξέλθουν αποτελεσματικότερα σε άσκηση υψηλών διατμητικών τάσεων και συγκρατούν λιγότερο νερό. Τιμή του Fractal Dimension κοντά στο 3 καταδεικνύει ισχυρή ένωση ενώ κοντά στο 1 ιδιαίτερα χαλαρή. Η τιμή αυτή στην αρχική είναι περίπου 1,22 (Lee & Liu, 2001).

Αριθμός κροκίδων

Ο αριθμός των κροκίδων στην ιλύ αποτελεί μία παράμετρο που από μόνη της δεν μπορεί να αποτελέσει κριτήριο αφυδατωσιμότητας, αλλά η μείωση του αριθμού αυτών κατά τη βελτίωση μπορεί να δώσει μία εικόνα της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας.

Οι Thara et al. (2009) διεξήγαγαν μετρήσεις του συνολικού αριθμού των σωματιδίων εύρους 1-1000 μm στην ιλύ. Διαπιστώθηκε ότι ο αριθμός τους μειώνεται τάχιστα με την προσθήκη κροκιδωτικού και φτάνει σε ισορροπία εντός 50 sec, μετά το πέρας των οποίων παραμένει σταθερός. Αυτό υποδεικνύει τη σταθερότητα των

σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων καθώς τα σωματίδια παραμένουν κροκιδωμένα και δε διαταράσσονται κατά τη φάση της αργής ανάδευσης.

2.14.2 Παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου πολυμερούς

Μοριακό βάρος

Τα συνθετικά οργανικά πολυμερή μπορούν να φτάσουν μοριακά βάρη της τάξεως του 10^6 - 10^7 . Δρουν κυρίως μέσω των μηχανισμών της απορρόφησης και της γεφύρωσης. Η αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης μέσω του μηχανισμού της γεφύρωσης θεωρείται άμεσα συσχετιζόμενη με το μοριακό βάρος του πολυηλεκτρολύτη. Το υψηλό MB συνοδεύεται από ένα μόριο μορφής “long-branched” (τύπου «θηλιάς» και «ουράς»). Το μήκος είναι αυτό που καθιστά δυνατή τη γεφύρωση των γειτονικών σωματιδίων. Αυτά τα πολυμερή επιτυγχάνουν κροκίδωση σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, ταχέως, και παράγουν μεγάλες κροκίδες. Επιπλέον τα πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους παράγουν κροκίδες με ευέλικτη δομή και επιτρέπουν το σχηματισμό ενός συμπαγούς cake. Βασικό πλεονέκτημα αποτελεί η ικανότητα τους να πραγματοποιούν κροκίδωση υπό την επίδραση υψηλών διατμητικών τάσεων. Νέα πολυμερή χαρακτηριζόμενα ως «δομημένα» (structured) παρέχουν υψηλά μοριακά βάρη σε συνδυασμό με μια δομή τύπου δικτύου που σχηματίζει δεσμούς με τα σωματίδια-κροκίδες προσφέροντας σημαντική ισχύ στο δημιουργούμενο συσσωμάτωμα. Αυτά μπορούν να βρουν ιδιαίτερη εφαρμογή στη μηχανική αφυδάτωση με φυγοκέντριση κατά την οποία ασκούνται υψηλές διατμητικές δυνάμεις (Papavasiliopoulos & Markantonatos, 2001).

Παρά το γεγονός ότι η βέλτιστη δόση συσχετίζεται με το μηδενισμό του ηλεκτρικού δυναμικού της ιλύος, η ικανοποίηση αυτού του κριτηρίου δεν είναι απαραίτητη στη περίπτωση χρησιμοποίησης πολυηλεκτρολύτη υψηλού μοριακού βάρους, όπου βέλτιστη κροκίδωση μπορεί να προκύψει και σε δόσεις σημαντικά χαμηλότερες αυτών που απαιτούνται για μηδενισμό του ZP. Αυτό υποδεικνύει ότι για τους εν λόγω πολυηλεκτρολύτες, ο μηχανισμός της γεφύρωσης των σωματιδίων υπερισχύει αυτού της εξουδετέρωσης επιφανειακού φορτίου (Thara *et al.*, 2009).

Σε γενικές γραμμές, υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή οδηγούν στο σχηματισμό ισχυρότερων κροκίδων οι οποίες παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά υπό διάτμηση και σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες κατά τη διήθηση. Αντιθέτως, οι πολυηλεκτρολύτες χαμηλού μοριακού βάρους σχηματίζουν κροκίδες ευαίσθητες στη διάτμηση οι οποίες μπορούν να διαβρωθούν υπό την άσκηση υδροδυναμικών πιέσεων κατά τη διήθηση και να προκαλέσουν πλήρωση του διηθητικού μέσου (Thara *et al.*, 2009).

Πυκνότητα φορτίου

Κάθε πολυηλεκτρολύτης φέρει ένα φορτίο το μέγεθος του οποίου ορίζεται από την πυκνότητα αυτού του φορτίου (Charge Density). Τα πολυμερή με μοριακό βάρος μέχρι 10^4 και πυκνότητα φορτίου μεγαλύτερη από 30% δρουν κυρίως μέσω εξουδετέρωσης φορτίου. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων πραγματοποιείται λόγω της εξουδετέρωσης των απωστικών δυνάμεων των ίδιων φορτίων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και του πολυμερούς προκύπτει λόγω ηλεκτροστατικής έλξης. Έχει βρεθεί ότι βέλτιστη κροκίδωση προκύπτει μηδενικού καθαρού φορτίου (net charge) της ύλης. Παρ' όλα αυτά, άριστη κροκίδωση μπορεί να επέλθει και χωρίς πλήρη εξουδετέρωση του φορτίου. Αυτός ο τύπος κροκίδωσης είναι γνωστός ως Electrostatic Patch Mechanism. Σύμφωνα με αυτόν, ακόμα και αν δεν προστεθεί αρκετό πολυμερές για την εξουδετέρωση όλων των επιφανειών, η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των αντιθέτως φορτισμένων σωματιδίων που απομένουν, μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένους βαθμούς κροκίδωσης (Papavasiliopoulos & Markantonatos, 2001).

Πολυηλεκτρολύτες με ιδιαίτερα χαμηλή πυκνότητα φορτίου σχηματίζουν πιο αδύναμες κροκίδες λόγω της δυσκολίας προσρόφησης τους σε αυτές ενώ στην περίπτωση υψηλής πυκνότητας με αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο ισχυρών κροκίδων αλλά και πάλι όχι τόσο ισχυρών όσο στις περιπτώσεις που υπερισχύων μηχανισμός είναι αυτός της γεφύρωσης έναντι της εξουδετέρωσης επιφανειακού φορτίου (Thara *et al.*, 2009).

2.14.3 Μηχανικοί παράγοντες που αφορούν τις μεθόδους επεξεργασίας

Ανάδευση ιλύος-κροκιδωτικών-πολυμερούς

Η ομογενής κατανομή του κροκιδωτικού είναι ιδιαίτερα σημαντική ώστε να γίνει εκμετάλλευση του πλεονεκτήματος μικρότερης απαιτούμενης δόσης που παρουσιάζει σε σχέση με την ανόργανη χημική βελτίωση. Συνεπώς, απαιτείται κατάλληλη ανάδευση αποτελούμενη από ένα αρχικό γρήγορο στάδιο ώστε να διαχυθεί το κροκιδωτικό σε όλο τον όγκο του δείγματος και στη συνέχεια ένα πιο αργό στάδιο το οποίο υποβοηθά το σχηματισμό κροκίδων.

Επίσης υψηλότερη δόση μπορεί να αντισταθμίσει μία ανεπαρκή ταχεία μείξη, όπως συχνά συμβαίνει σε πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις (Papavasiliopoulos & Markantonatos, 2001).

Τις κατάλληλες συνθήκες ταχείας μίξης ιλύος-κροκιδωτικού-πολυμερούς μελέτησαν και οι Onay & Gonenç (1998). Βέλτιστος θεωρήθηκε ο συνδυασμός ταχύτητας και χρόνου μίξης που έδωσε τη χαμηλότερη τιμή PFT (Pressure Filtration Time = χρόνος για να διηθηθούν 15 mL από δείγμα 100 mL). Βρέθηκε ότι οι βέλτιστες συνθήκες διαφέρουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ιλύος. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μελετήθηκε μία αναερόβια ιλύς με συγκέντρωση στερεών 55 kg/m^3 και μία χημική ιλύς με συγκέντρωση στερεών $93,3 \text{ kg/m}^3$. Για την πρώτη βρέθηκαν βέλτιστα χαρακτηριστικά η ταχύτητα μίξης 1000 rpm για 3 sec ενώ για τη δεύτερη 1700 rpm για 3 sec.

Άντληση

Προκειμένου να μεταφερθεί η ιλύς μετά την πάχυνση στις συσκευές αφυδάτωσης συχνά υφίσταται άντληση. Σύμφωνα με τους Hatziconstantinou & Efstathiou (2003), κατά την άντληση, λόγω των διατμητικών τάσεων, συχνά παραμορφώνονται οι κροκίδες με αποτέλεσμα την αύξηση των μικρών σωματιδίων και την απαίτηση μεγαλύτερων ποσοτήτων πολυμερούς κατά τη βελτίωση. Μία πιθανή λύση είναι η ελάττωση την πάχυνσης πριν την αφυδάτωση, δεδομένου ότι η υδραυλική φόρτιση της συσκευής αφυδάτωσης το επιτρέπει.

2.15 Χρήση των κροκιδωτικών στα λύματα για την απομάκρυνση φωσφόρου

2.15.1 Απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών των υγρών αποβλήτων

Σύμφωνα με την Οδηγία του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για τη επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ (21 Μαΐου 1991), υγρά απόβλητα με μεγάλες συγκεντρώσεις σε άζωτο και φώσφορο, δεν πρέπει να διατίθενται σε υγρούς αποδέκτες διότι επιταχύνουν τον ευτροφισμό.

Το φαινόμενο του ευτροφισμού αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των τελευταίων ετών. Ο όρος ευτροφισμός αναφέρεται στην υπέρμετρη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγικότητας, στην υπέρμετρη δηλαδή αύξηση της φυτικής βιομάζας (φυτοπλαγκτόν, υδρόβια, υδροχαρής βλάστηση) μιας "κλειστής" υδάτινης μάζας (Εικόνα 2.3). Το φαινόμενο του ευτροφισμού οφείλεται στη διοχέτευση, στην υδάτινη μάζα, μεγάλης ποσότητας θρεπτικών αλάτων, κυρίως αζώτου και φωσφόρου και μπορεί να οφείλεται σε φυσικούς παράγοντες (γεωγραφικά, γεωμορφολογικά, κλιματολογικά, μορφομετρικά, υδροδυναμικά, και άλλα χαρακτηριστικά της λίμνης) ή σε ανθρωπογενείς επιδράσεις (αστικά λύματα, κτηνοτροφικά και βιομηχανικά απόβλητα, αποπλύσεις γεωγραφικών εδαφών).

Τα αποτελέσματα του ευτροφισμού είναι δυσμενή για τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού. Ο ευτροφισμός επιφέρει σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο επιφανειακό στρώμα του νερού κατά τη διάρκεια της ημέρας, λόγω της έντονης φωτοσύνθεσης, ενώ παράλληλα προκαλεί μείωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου στα βαθύτερα υδάτινα στρώματα, λόγω αυξημένων αναπνευστικών αναγκών των βακτηρίων που αποικοδομούν τις οργανικές ουσίες και μπορεί να διαμορφώσει ανοξικές συνθήκες. Επίσης, το φαινόμενο του ευτροφισμού προκαλεί μείωση του βάθους των συστημάτων λόγω της σταδιακής εναπόθεσης ιλύος, μεταβολή του χρώματος του νερού, μείωση της διαύγειας του νερού καθώς και δημιουργία βιομάζας με την εμφάνιση ειδών ενδεικτικών του φαινομένου του ευτροφισμού (Forsberg, 1998).



Εικόνα 2.3: Σε εύτροφες λίμνες και κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου (περίοδοι ανάμιξης των νερών) εμφανίζεται το φαινόμενο της "άνθισης του νερού" (<http://kpe-kastor.kas.sch.g>)

Η διαδικασία του ευτροφισμού, όταν πραγματοποιείται με φυσικό τρόπο, μπορεί να διαρκέσει εκατοντάδες χρόνια. Ωστόσο ο γρήγορος ρυθμός εναπόθεσης οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών από αγροτικά, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της δημιουργίας ευτροφικών συνθηκών τα τελευταία χρόνια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το φαινόμενο του ευτροφισμού οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας των υδατικών συστημάτων σε χρονικό διάστημα μόλις λίγων χρόνων (Jiang & Gaham, 1998; Sala & Mujeriego, 2001).

Παρά τα οφέλη από τον περιορισμό της διάθεσης των θρεπτικών συστατικών σε υγρούς αποδέκτες, υπάρχει μία συνεχής ανάγκη για παροχή φωσφόρου και αζώτου στη γεωργία και τη βιομηχανία (Doyle & Parsons, 2002).

Όλα τα παραπάνω οδηγούν τους ερευνητές στην ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες θα έχουν ως στόχο την ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από τα υγρά απόβλητα. Η απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών επιβάλλεται πλέον από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα και αποσκοπεί στην αποτροπή εμφάνισης του φαινομένου του ευτροφισμού σε ευαίσθητες περιοχές και παράκτια ύδατα.

Συνεπώς, η μελέτη για την απομάκρυνση του φωσφόρου και του αζώτου βασίζεται στο μέγεθος του πληθυσμού μιας περιοχής και στην ελάχιστη μείωση των θρεπτικών συστατικών, όπως καθορίζεται από την οδηγία του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων 91/271/ΕΟΚ.

Η παρουσία μεγάλης ποσότητας φωσφόρου στο ρεύμα εξόδου μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί τη σημαντικότερη αιτία δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού. Η αναλογία αζώτου:φωσφόρου: άνθρακα στα φύκη είναι περίπου 15:1:105 και εάν ένα από αυτά τα συστατικά βρίσκεται σε μικρότερη συγκέντρωση, τότε η ανάπτυξη τους περιορίζεται (Jiang & Gaham, 1998). Η απομάκρυνση λοιπόν του φωσφόρου καθίσταται πολύ πιο σημαντική από την απομάκρυνση του αζώτου για την αποτροπή του φαινομένου του ευτροφισμού, διότι σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις η ύπαρξη του φωσφόρου συμβάλλει στην ανάπτυξη φυκών και άλλων μορφών φυτικής ζωής.

Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός χημικής απομάκρυνσης του φωσφόρου περιλαμβάνει επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, όπως για παράδειγμα το pH.

2.15.2 Θρεπτικά συστατικά – Φωσφόρος

Ο φωσφόρος είναι ένα από τα πιο βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα απόβλητα στις παρακάτω μορφές (Στάμου & Βογιατζής, 1994):

1. Ανόργανος φωσφόρος με τη μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) και λιγότερο με τη μορφή πολυφωσφορικών ιόντων (π.χ. $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$).
2. Οργανικός φωσφόρος, σε μικρότερες ποσότητες από ότι ο ανόργανος.

Τα πολυφωσφορικά ιόντα σε υδατικά διαλύματα υδρολύονται σε ορθοφωσφορικά ιόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας σε διάφορους μικροοργανισμούς.

Η διοχέτευση των αποβλήτων που περιέχουν φώσφορο σε συνδυασμό με την παρουσία αζώτου, ευνοεί το φαινόμενο του ευτροφισμού. Ο φωσφόρος είναι καθοριστικός παράγοντας του φαινομένου του ευτροφισμού και έτσι η απομάκρυνση του από τα απόβλητα έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία, ιδίως λόγω της αυξημένης χρήσης του στην παραγωγή απορρυπαντικών.

Στις διαδικασίες επεξεργασίας, ο φωσφόρος είναι απαραίτητος στους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διαδικασίες και στα αστικά απόβλητα βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες. Στις βιολογικές διαδικασίες τα πολυφωσφορικά ιόντα μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά και έτσι η εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας περιέχει κυρίως ορθοφωσφορικά ιόντα. Ο φωσφόρος

εκφράζεται ως ολικός φωσφόρος (οργανικός και ανόργανος) και ως ανόργανος (πολυφωσφορικά και ορθοφωσφορικά ιόντα).

2.16 Απομάκρυνση φωσφόρου με τη διεργασία της χημικής κατακρήμνισης

Η διεργασία της χημικής κατακρήμνισης χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Οι ενώσεις του αζώτου δεν απομακρύνονται με τη διεργασία αυτή. Γενικά, δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων με τη διεργασία της χημικής κατακρήμνισης με άλατα του αργιλίου και του σιδήρου (Jiang & Gaham, 1998):

1. Σχηματισμός μεταλλο-υδροξυ-φωσφορικών συμπλόκων: $Me(OH)_3-x(PO_4)_x$, όπου Me το Al ή Fe.
2. Προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στα προϊόντα υδρόλυσης των αλάτων του αργιλίου ή του σιδήρου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται τα κροκιδωτικά $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ τα προϊόντα υδρόλυσης που κυριαρχούν είναι τα υδροξείδια $Al(OH)_3$ και $Fe(OH)_3$, ενώ όταν χρησιμοποιούνται τα προ-υδρολυμένα κροκιδωτικά των $AlCl_3$, $FeCl_3$ κυριαρχούν τα πολυμερή σύμπλοκα, τα οποία αντιδρούν με τα φωσφορικά ιόντα.

Ωστόσο, η διεργασία της κροκίδωσης είναι πιο περίπλοκη σε πραγματικά υγρά απόβλητα από ότι σε συνθετικά λύματα. Κατά την προσθήκη αλάτων του αργιλίου και του τρισθενούς σιδήρου σε υγρά απόβλητα, λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις, όπως:

Υδρόλυση των αλάτων του Al^{+3} ή Fe^{+3} και σχηματισμός πολυμερών και υδροξειδίων των μετάλλων. Τα προϊόντα υδρόλυσης ενώνονται με τα φωσφορικά ιόντα ή τα προσροφούν στην επιφάνεια τους.

Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται κατά την κροκίδωση αποσταθεροποιούν και τους άλλους ρύπους που βρίσκονται στα λύματα με αποτέλεσμα να απαιτείται αύξηση της δόσης των κροκιδωτικών που προστίθεται για την απομάκρυνση του φωσφόρου.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες στρατηγικές επεξεργασίας που μελετήθηκαν με σκοπό να αυξηθούν τα ποσοστά απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα λύματα. Γενικά η κροκίδωση, σε συνδυασμό με τη διήθηση, αποδεικνύεται μία απλή και αποτελεσματική μέθοδος απομάκρυνσης μεγάλων ποσοστών του ολικού φωσφόρου. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι με συνδυασμό βιολογικής και χημικής

επεξεργασίας είναι δυνατόν να μειωθεί η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών ιόντων ως και 0,01 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου να μειωθεί ως και την τιμή των 0,5 mg/L (Thomas *et al.*, 1996).

Σε ότι αφορά τη χρήση των προϋδρολυμένων κροκιδωτικών μέσων ως προς την απομάκρυνση του φωσφόρου έχει αναφερθεί ότι όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός προ-υδρόλυσης των κροκιδωτικών τόσο πιο μεγάλη δόση κροκιδωτικού απαιτείται για την απομάκρυνση του φωσφόρου (Diamantopoulos & Vlachos, 1996; Ratnaweera *et al.*, 1992).

Άλλοι ερευνητές (Ratnaweera *et al.*, 1992), πρότειναν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου με τη διεργασία της κροκιδώσης εξαρτάται από την πυκνότητα του φορτίου των συμπλόκων, που σχηματίζονται κατά την υδρόλυση των μετάλλων.

Τέλος, σύμφωνα με τα συμπεράσματα άλλων μελετών (Hatton & Simpson, 1985), ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων είναι η ρόφηση τους από τα συσσωματώματα που σχηματίζονται κατά την προσθήκη προ-υδρολυμένων και μη κροκιδωτικών των μετάλλων Al^{+3} ή Fe^{+3} .

Οι χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου βασίζονται στη δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων φωσφόρου με την προσθήκη καταλλήλων κροκιδωτικών που στη συνέχεια καθιζάνουν και αφαιρούνται μαζί με τη πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια λάσπη ή και σε χωριστές δεξαμενές καθίζησης. Τα συνηθέστερα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση φωσφόρου είναι ο ασβέστης (CaO) και τα άλατα του αργιλίου (Al) και του σιδήρου (Fe). Κατά τη χημική απομάκρυνση φωσφόρου μόνο οι ανόργανες μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά) μπορούν να απομακρυνθούν ως ιζήματα. Από τις ενώσεις του ανόργανου φωσφόρου τα ορθοφωσφορικά (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $H_2PO_4^{-}$) απομακρύνονται με μεγαλύτερη ευκολία από ότι τα πολυφωσφορικά.

Ανάλογα με το σημείο/α προσθήκης των χημικών κροκιδωτικών η χημική απομάκρυνση φωσφόρου διακρίνεται σε προ-κατακρήμνιση, ταυτόχρονη κατακρήμνιση και μετα-κατακρήμνιση φωσφόρου. Κατά τη διαδικασία της προ-κατακρήμνισης τα χημικά προστίθενται στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και το ίζημα του φωσφόρου αφαιρείται μαζί με την πρωτοβάθμια λάσπη.

Κατά την ταυτόχρονη καθίζηση τα χημικά προστίθενται στη βιολογική επεξεργασία και τα ιζήματα αφαιρούνται μαζί με τη βιολογική λάσπη (Μαμαής, 2000).

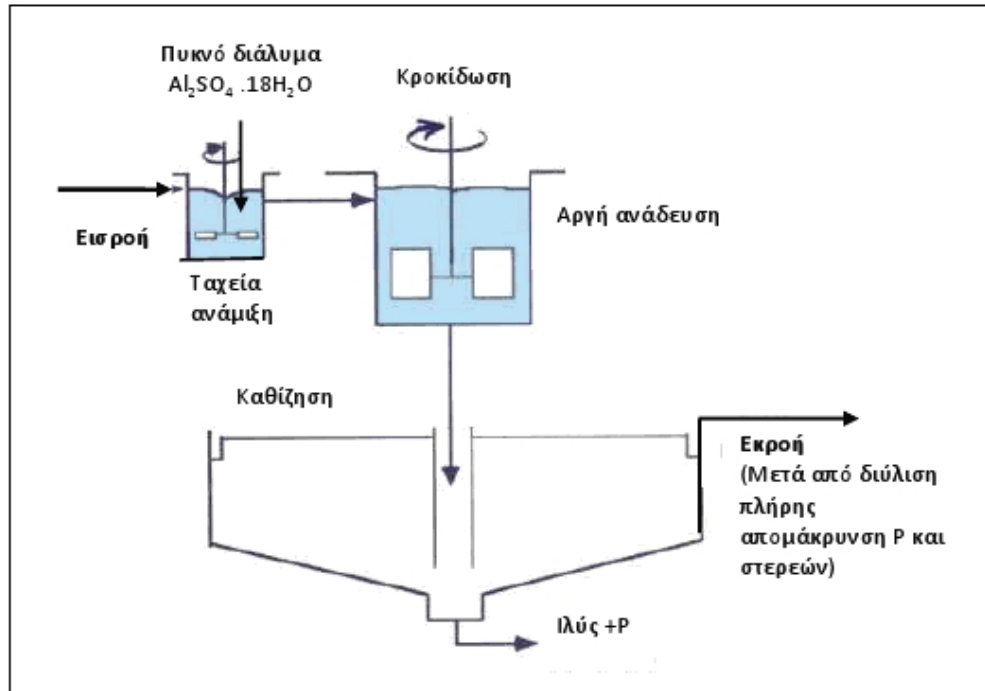
Τέλος κατά τη μετα-καθίζηση τα χημικά προστίθενται μετά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία και τα ιζήματα αφαιρούνται σε χωριστή δεξαμενή καθίζησης ή σε αμμόφιλτρα. Εξαιρέση αποτελεί ο ασβέστης, ο οποίος προκαλεί αύξηση του pH των λυμάτων και κατά συνέπεια η καθίζηση του μπορεί να γίνει μόνο στη δεξαμενή καθίζησης ή σε χωριστή δεξαμενή μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται μετά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με ασβέστη η ρύθμιση του pH στη περιοχή μεταξύ 6-9.

Κατά τη φυσικοχημική απομάκρυνση του φωσφόρου οι βαθμοί απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται κυμαίνονται μεταξύ 70-90% όταν τα κροκιδωτικά προστίθενται στη πρωτοβάθμια επεξεργασία, 80-95% όταν προστίθενται στη δευτεροβάθμια επεξεργασία και περίπου 95% όταν προστίθεται στη τριτοβάθμια επεξεργασία. Κατά τη προσθήκη χημικών κροκιδωτικών πρέπει να εξασφαλίζεται έντονη ανάμιξη ώστε το κροκιδωτικό να διαχέεται ομοιόμορφα σε όλο το υγρό. Στη περίπτωση προσθήκης κροκιδωτικών στη πρωτοβάθμια επεξεργασία σημεία έντονης ανάμιξης είναι το αντλιοστάσιο εισόδου των ακατέργαστων λυμάτων, τα κανάλια μέτρησης της παροχής, κ.α.

Η απομάκρυνση του φωσφόρου με προσθήκη κροκιδωτικών κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία έχει το πλεονέκτημα ότι υποβοηθά την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών και μπορεί να συνδυαστεί με την εφαρμογή της χημικά υποβοηθούμενης καθίζησης με πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4. Τα λύματα στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας περιέχουν σημαντικές ποσότητες πολυφωσφορικών και οργανικού φωσφόρου που χρειάζεται να υδρολυθεί για να απομακρυνθεί με χημική κατακρήμνιση. Συνήθως απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες κροκιδωτικών κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση από αυτές που απαιτούνται κατά τη δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια επεξεργασία (Μαμαής, 2000).

Η προσθήκη των κροκιδωτικών στην δεξαμενή αερισμού ή στην τελική καθίζηση, εκτός από εξοικονόμηση χημικών έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι υποβοηθά τη διαδικασία της τελικής καθίζησης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων (Εικόνα 2.4). Προσθήκη χημικών στη δευτεροβάθμια επεξεργασία έχει το μειονέκτημα της έλλειψης θέσεων όπου επικρατεί έντονη ανάμιξη ώστε να είναι δυνατή η ικανοποιητική διάχυση των κροκιδωτικών.

Στην περίπτωση που απαιτείται η επίτευξη συγκεντρώσεων ολικού φωσφόρου μικρότερη του 1 mg/L συνιστάται η ταυτόχρονη προσθήκη χημικών στη πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση ή η προσθήκη κροκιδωτικών μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και η υιοθέτηση τριτοβάθμιας επεξεργασίας.



Εικόνα 2.4: Διαδικασία κροκίδωσης στα αστικά λύματα
(<http://users.auth.g/darakas/18AzotoFosforos.pdf>)

Πίνακας 2.4: Βαθμοί απομάκρυνσης P, SS και BOD κατά τη πρωτοβάθμια καθίζηση με και χωρίς κροκιδωτικά.

	Πρωτοβάθμια καθίζηση	Πρωτοβάθμια καθίζηση με κροκιδωτικά.
Απομάκρυνση P, %	5-10	70-90
Απομάκρυνση SS, %	40-70	60-75
Απομάκρυνση BOD ₅ , %	25-40	40-65

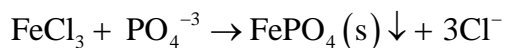
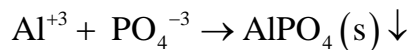
Πρέπει να σημειωθεί ότι με τη χρήση των κροκιδωτικών και κυρίως του ασβέστη προκαλείται σημαντική αύξηση της πλεονάζουσας ιλύος λόγω της προστιθέμενης χημικής ιλύος που μάλιστα στη περίπτωση του ασβέστη,

αφυδατώνεται με δυσκολία με αποτέλεσμα την οικονομική επιβάρυνση των διεργασιών επεξεργασίας και διάθεσης της ιλύος (Μαμαής, 2000).

Προσθήκη Ασβέστου: Κατά την προσθήκη ασβέστου για την απομάκρυνση φωσφόρου συνήθως σχηματίζονται δύο στερεά: το ανθρακικό ασβέστιο και το φωσφορικό ασβέστιο. Για να επιτευχθούν χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου απαιτείται ανύψωση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 10. Σε αυτήν την περιοχή του pH αντιδρά η αλκαλικότητα που περιέχεται στο νερό με τον ασβέστη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με την εξίσωση: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

Συνήθως οι ποσότητες ασβέστου που καταναλώνονται σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση είναι πολύ μεγαλύτερες από τις απαιτούμενες για χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με αποτέλεσμα η δόση του ασβέστου για την απομάκρυνση του φωσφόρου να προσδιορίζεται εμπειρικά ίση με 1,5 φορές την αλκαλικότητα του νερού (ως mg/L CaCO_3).

Αργίλιο και Σίδηρος (Μέταλλα, M^{+3}): Προσθήκη αργιλίου ή σιδήρου προκαλεί την κατακρήμνιση του φωσφόρου σύμφωνα με τις κάτωθι απλουστευμένες εξισώσεις:



Η βέλτιστη περιοχή του pH για επίτευξη των ελάχιστων συγκεντρώσεων στην εκροή κυμαίνεται μεταξύ 5-6 για το Fe και 6-7 για το Al. Οι ανωτέρω απλοποιημένες αντιδράσεις υποδηλώνουν ότι για την καθίζηση 1 mole P απαιτείται 1 mole Fe ή Al. Στην πράξη πρέπει να υπογραμμισθεί ότι οι απαιτούμενες ποσότητες είναι μεγαλύτερες καθώς τα προστιθέμενα χημικά αντιδρούν και με άλλα ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα στα λύματα όπως αλκαλικότητα (HCO_3) και υδροξύλιο (OH).

Γενικά ο λόγος των απαιτούμενων χημικών προς την απομακρυνόμενη ποσότητα φωσφόρου αυξάνεται όσο η συγκέντρωση του φωσφόρου στην τελική εκροή μειώνεται. Για παράδειγμα για να επιτευχθεί συγκέντρωση φωσφόρου στην τελική εκροή ίση με 1 mg/L απαιτείται ο λόγος Al^{+3}/P (mole:mole) να είναι ίσος με 1 ενώ για συγκέντρωση φωσφόρου στη τελική εκροή ίση με 0,5 mg/L, ο λόγος Al^{+3}/P (mole:mole) πρέπει να είναι 1,5 (Μαμαής, 2000).

Κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου που πραγματοποιείται με την προσθήκη αλάτων μετάλλων (σιδήρου ή αργιλίου) στα λύματα, μπορούμε να διακρίνουμε δύο περιοχές ανάλογα με τα σημαντικότερα στερεά που δημιουργούνται και ανάλογα με τις συγκεντρώσεις διαλυτού φωσφόρου στα επεξεργασμένα λύματα: α) στοιχειομετρική περιοχή που παρατηρείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και β) περιοχή ισορροπίας που παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου. Στη στοιχειομετρική περιοχή η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας μετάλλου που προστίθεται. Αντίθετα στην περιοχή της ισορροπίας απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων για την απομάκρυνση του φωσφόρου, ποσότητα που αυξάνει εκθετικά όσο ελαττώνεται η υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου (Μαμαής, 2000).

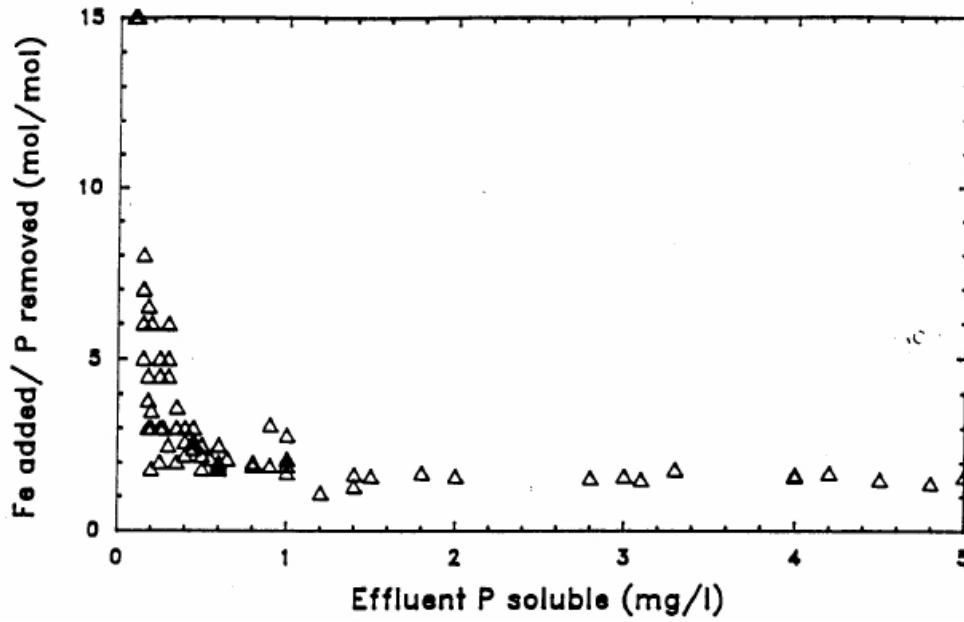
Η επικρατέστερη θεωρία για την ερμηνεία του ανωτέρω φαινομένου της χημικής κατακρήμνισης του φωσφόρου περιλαμβάνει τη δημιουργία δύο στερεών: α) ενός φωσφορικού μετάλλου $Al(III)$ ή $Fe(III)$ $Me_r H_2PO_4(OH)_{3-r-1}(s)$ και β) ενός υδροξειδίου του αργιλίου ή του σιδήρου $MeOOH(s)$. Οι αντιδράσεις σχηματισμού των στερεών καθώς και οι αντίστοιχες σταθερές των γινομένων διαλυτότητας για κάθε μέταλλο δίνονται στον Πίνακα 2.5 (Μαμαής, 2000).

Πίνακας 2.5: Χημικές αντιδράσεις σχηματισμού στερεών κατά τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου με προσθήκη $Al(III)$ ή $Fe(III)$..

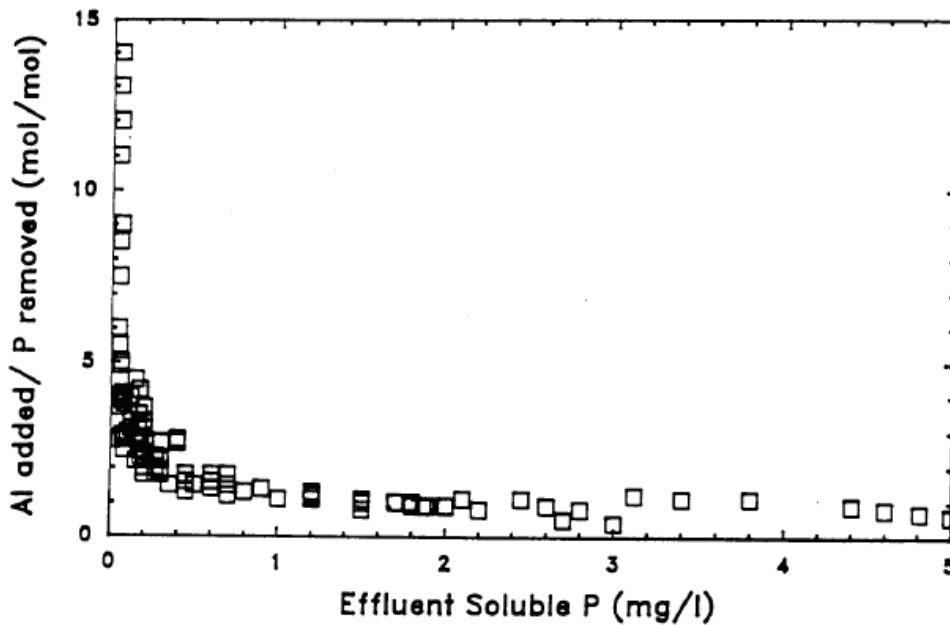
Χημική αντίδραση	pK Fe(III)	pK Al(III)
$Me_r H_2PO_4(OH)_{3-r-1}(s) \rightarrow rMe^{+3} + H_2PO_4 + (3r-1) OH^-$	67,2	25,8
$MeOOH(s) + 3H^+ \rightarrow Me^{+3} + 2 H_2O$	1,2	-9,3

Σύμφωνα με τις ανωτέρω χημικές αντιδράσεις για χαμηλές δόσεις μετάλλων το μόνο στερεό που θα σχηματίζεται θα είναι $Me_r H_2PO_4(OH)_{3-r-1}(s)$.

Σύμφωνα με το ανωτέρω μοντέλο το διάγραμμα της προστιθέμενης δόσης Me προσθήκη/ Ραπομακρυνόμενου ως προς τη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου θα έχει τη μορφή των παρακάτω διαγράμματος (Διάγραμμα 2.1, Διάγραμμα 2.2).



Διάγραμμα 2.1: Η επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Fe/P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου (pH = σταθερό) (Μαμαής, 2000)



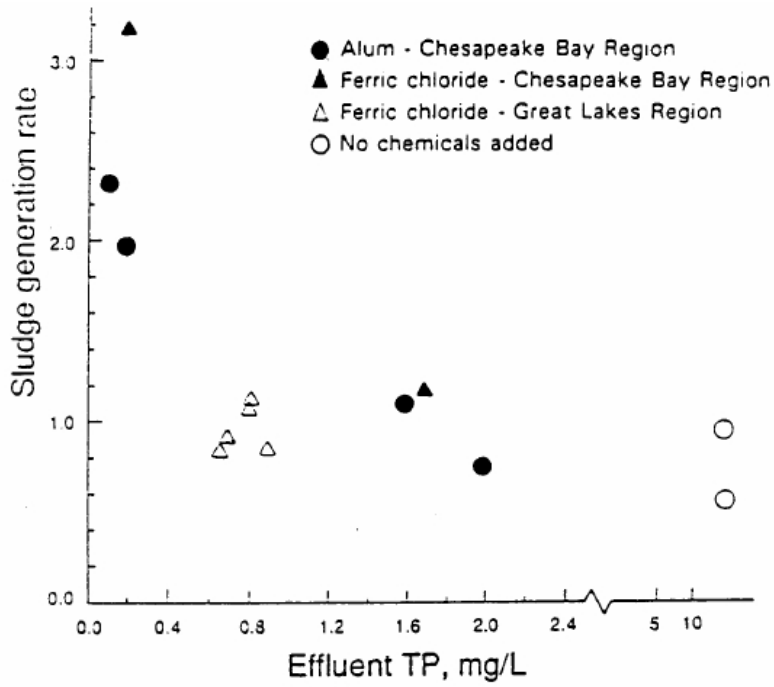
Διάγραμμα 2.2: Η επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Al/P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου (pH = σταθερό) (Μαμαής, 2000)

Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν την εγκυρότητα του ανωτέρω μοντέλου χημικής κατακρήμνισης φωσφόρου. Όπως φαίνεται στα σχήματα, δύο περιοχές μπορούν να διακριθούν: α) η στοιχειομετρική ζώνη ή ζώνη δημιουργίας ενός μόνο στερεού του $Me_r H_2PO_4(OH)_{3r-1}(s)$ και β) η ζώνη ισορροπίας ή ζώνη δημιουργίας δύο στερεών του $Me_r H_2PO_4(OH)_{3r-1}(s)$ και του $MeOOH(s)$. Η τομή του οριζόντιου τμήματος της καμπύλης (στοιχειομετρική ζώνη) με τον κατακόρυφο άξονα δίνει την τιμή του συντελεστή r για το σίδηρο και το αργίλιο που σύμφωνα με την U.S EPA (1976) ισούται με 1,8 g Fe^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου και 0,87 g Al^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου αντίστοιχα.

2.17 Παραγωγή χημικής ιλύος

Προσθήκη μετάλλων στη πρωτοβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση φωσφόρου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος κατά 50-100%. Αντίστοιχα προσθήκη μετάλλων στη δευτεροβάθμια επεξεργασία προκαλεί αύξηση της παραγόμενης περίσσειας ιλύος κατά 30-40%. Η επίδραση της προσθήκης μετάλλων στη δευτεροβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση φωσφόρου φαίνεται στο Διάγραμμα 2.4. Σύμφωνα με την Technical Guide on the Elimination of Phosphorous in Communal Sewage Treatment Plants (1989), η παραγόμενη ποσότητα ιλύος θα πρέπει να αναμένεται ίση με 3,6 g SS/g προστιθέμενου Al^{+3} ή περίπου 7 g SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο και περίπου 2,5 g SS/g προστιθέμενου Fe^{+3} ή περίπου 10 g SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο.

Στην περιοχή των ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων φωσφόρου, λόγω της δημιουργίας δύο στερεών στη ζώνη ισορροπίας, παρατηρείται σημαντική αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης χημικής ιλύος. Για παράδειγμα η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος για την επίτευξη συγκέντρωσης ολικού φωσφόρου στην τελική εκροή ίση με 0,2 mg/L είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος για την επίτευξη συγκέντρωσης ολικού φωσφόρου στην τελική εκροή που κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 2 mg/L (Μαμαής, 2000).



Διάγραμμα 2.3: Παραγωγή ιλύος (συνολική ποσότητα παραγόμενης ιλύος/εισερχόμενα ολικά στερεά) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης φωσφόρου στη τελική εκροή (Μαμαής, 2000)

***Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Πρωτόκολλο
και Αναλυτικές Μέθοδοι***

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μία ανασκόπηση της λειτουργίας κάθε πειράματος και θα παρουσιαστούν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που υιοθετήθηκαν στις εργαστηριακές αναλύσεις της εν λόγω εργασίας α) για τη διερεύνηση της απόδοσης της προσθήκης σιδήρου και αργιλίου στα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος αλλά και για την απαιτούμενη δόση πολυμερούς προκειμένου η ιλύς να αποκτήσει ικανοποιητικές ιδιότητες αφυδάτωσης και β) για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας της προσθήκης σιδήρου ή αργιλίου στην απομάκρυνση φωσφόρου από τα λύματα.

Στην πρώτη περίπτωση (α) τα πειράματα περιελάμβαναν τη χρήση του CST για τη μέτρηση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος και της συγκέντρωσης των ολικών (TS) στην ιλύ μετά από φυγοκέντριση. Στη δεύτερη περίπτωση (β) τα πειράματα περιελάμβαναν τη χρήση φασματοφωτόμετρου για τον προσδιορισμό του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα έπειτα από την προσθήκη των κροκιδωτικών. Παράλληλα με την εξέταση της αφυδατωσιμότητας και της απομάκρυνσης του φωσφόρου και προκειμένου να μπορέσει να υπολογιστεί η χημική λάσπη που δημιουργούνται με την προσθήκη των κροκιδωτικών, γινόταν και συνεχής παρακολούθηση του ποσοστού των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο υπερκείμενο υγρό μετά από φυγοκέντριση για τη λάσπη και στα πρωτοβάθμια λύματα μετά από διήθηση του μείγματος λύμα/κροκιδωτικό.

3.2 Πειραματικό πρωτόκολλο για τον προσδιορισμό της προσθήκης ανόργανων κροκιδωτικών στην αφυδατωσιμότητα της ιλύος

Το εν λόγω σκέλος της εργασίας περιλαμβάνει το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη δόση κροκιδωτικών και πολυμερούς που πρέπει να προστεθεί σε ποσότητα χωνεμένης ιλύος προκειμένου αυτή να αφυδατωθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Για το σκοπό αυτό στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου όπου διεξάγονταν τα πειράματα, σε καθημερινή βάση χρησιμοποιούνταν 3 L χωνεμένης ιλύος, προερχόμενη από την Ψυττάλεια και τα

ανόργανα κροκιδωτικά FeCl_3 ή $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, τα οποία φυλλάσσονταν σε συγκεκριμένο χώρο του εργαστηρίου ώστε να μην εκτίθενται στον ήλιο.

Οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για το σκέλος της παρούσας διατριβής που αφορά τη χρήση των ανόργανων κροκιδωτικών FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και πολυμερούς στην ιλύ είναι οι εξής:

- i. Ποτήρια ζέσως των 1000 mL
- ii. Συσκευή ανάδευσης (jar test)
- iii. Συσκευή τριχοειδούς αναρρόφησης (CST)
- iv. Φυγόκετρος
- v. Κάψες των 50 mL
- vi. Συσκευή διήθησης μονή
- vii. Φίλτρα GF/C διαμέτρου 4,7 cm
- viii. Ξηραντήρας
- ix. Ζυγαριά ακριβείας
- x. Φούρνος των 103 °C

(Οι συσκευές από iv-x χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των στερεών στην ιλύ και τα σταγίδια που θα προέκυπταν από τη χρήση των κροκιδωτικών)

Πιο αναλυτικά, σε πρώτο στάδιο ήταν απαραίτητο να παρασκευαστεί το κατάλληλο διάλυμα πολυηλεκτρολύτη. Για τις παρούσες εργαστηριακές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε κατιονικός πολυηλεκτρολύτης (είναι ο ίδιος τύπος πολυηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στην Ψυττάλεια αλλά δεν υπήρχαν λοιπά στοιχεία για αυτόν) ο οποίος βρισκόταν στο εργαστήριο σε μορφή κόκκων. Από αυτόν παρασκευαζόταν για κάθε πείραμα επαρκής ποσότητα διαλύματος πολυηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0,15 g πολυμερούς ανά 100 mL διαλύματος. Το παρασκευαζόμενο διάλυμα είχε ζελατινώδη υφή. Η διαδικασία παρασκευής του πολυηλεκτρολύτη είχε ως εξής:

α) Οι δόσεις πολυηλεκτρολύτη υπολογίζονταν σε g / kg TS. Για το λόγο αυτό, μετρούνταν τα TS (mg/L) της ιλύος και η περιεχόμενη μάζα αυτών (g) στον όγκο του δείγματος που χρησιμοποιούταν για κάθε πείραμα. Με γνωστή την εφαρμοζόμενη δόση (g/kg TS), προσδιοριζόταν η απαιτούμενη μάζα (g) πολυμερούς για κάθε μέτρηση. Άθροισμα αυτών έδινε τη συνολικά απαιτούμενη μάζα πολυμερούς για όλες τις μετρήσεις. Με γνωστή πλέον τη μάζα του πολυμερούς, προσδιοριζόταν μέσω της συγκέντρωσης του διαλύματος πολυηλεκτρολύτη (0,15 g/ 100 mL διαλύματος) ο

προς παρασκευή όγκος διαλύματος. Αυτός στρογγυλοποιούταν προς τα πάνω για να υπάρχει περιθώριο ασφαλείας.

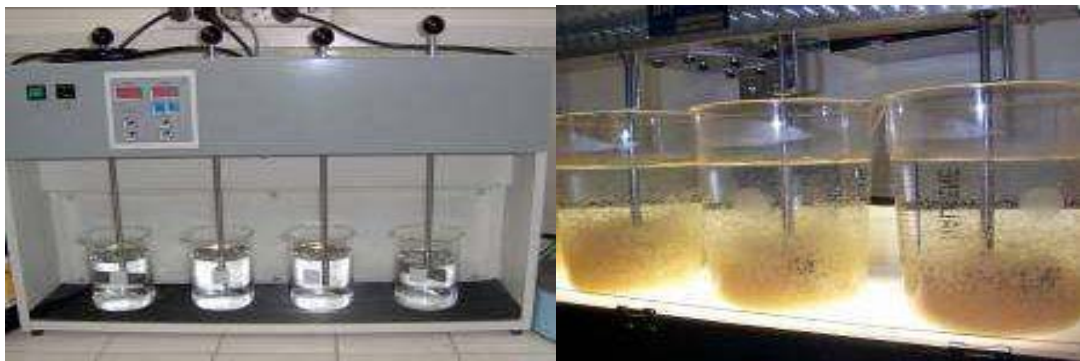
β) Προσδιοριζόταν η απαιτούμενη μάζα (g) πολυμερούς στον παραπάνω όγκο και ζυγίζόταν σε ύαλο σε ζυγό ακριβείας. Ο απαιτούμενος όγκος απιονισμένου νερού χωριζόταν σε δύο μέρη. Το ένα τοποθετούταν στο ποτήρι ζέσεως στο οποίο θα παρασκευαζόταν το διάλυμα και στη συνέχεια προστίθετο ο πολυηλεκτρολύτης. Η ύαλος ξεπλένονταν πάνω από το ποτήρι ζέσεως με το δεύτερο μέρος απιονισμένου νερού για να προστεθούν στο διάλυμα τυχόν υπολείμματα πολυμερούς που είχαν μείνει σε αυτήν.

γ) Το ποτήρι ζέσεως οδηγούνταν σε συσκευή ανάδευσης (Εικόνα 3.1) στην οποία το διάλυμα παρέμενε για 1 hr αναδεδυμένο σε ταχύτητα περίπου 175 rpm για τα πρώτα 45 min και στην συνέχεια η ταχύτητα αυξανόταν στα 215 rpm τα υπόλοιπα 15 min. Επειδή κατά την ανάδευση δημιουργούνταν φυσαλίδες εντός του διαλύματος, ήταν σκόπιμο, μετά το πέρας αυτής, το διάλυμα να ηρεμεί για περίπου 1 hr πριν τη χρήση του. Το παρασκευαζόμενο διάλυμα πολυηλεκτρολύτη μπορούσε να χρησιμοποιηθεί είτε την ημέρα της παρασκευής του είτε την επόμενη. Σε περίπτωση χρήσης την επόμενη μέρα, η φύλαξη του γινόταν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C.

Με έτοιμο πλέον το διάλυμα πολυηλεκτρολύτη μπορούσε να γίνει η παρασκευή των προς αφυδάτωση δειγμάτων ιλύος. Οι αναλύσεις πραγματοποιούνταν σε χωνεμένη ιλύ σε δόσεις 0, 5, 10, 15, 20, 25 και 30 g πολυμερούς ανά kg TS. Η απαιτούμενη μάζα πολυμερούς για κάθε ανάλυση είχε προσδιοριστεί από πριν προκειμένου να κατασκευαστεί επαρκής ποσότητα διαλύματος. Μέσω αυτής και της συγκέντρωσης 0,15% του διαλύματος πολυηλεκτρολύτη, προσδιοριζόταν και ο απαιτούμενος για κάθε ανάλυση όγκος αυτού, ο οποίος προστίθετο στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας.

Σε καθημερινή βάση συνολικά υπήρχαν 8 διαφορετικά δείγματα προς ανάλυση. Τα πρώτα 6 δείγματα περιελάμβαναν 400 mL χωνεμένης ιλύος και συγκεκριμένη πριεκτικότητα κροκιδωτικού 0,5% (0,5 g Fe^{+3} ή Al^{+3} / 100 g TS), 1% (1 g Fe^{+3} ή Al^{+3} / 100 g TS) ή 2% (2 g Fe^{+3} ή Al^{+3} / 100 g TS) τα οποία αναδεύονταν για περίπου 30 sec. Στη συνέχεια στο μείγμα ιλύος/κροκιδωτικού προστίθετο ο απαιτούμενος όγκος του πολυηλεκτρολύτη σε διαφορετικές δόσεις πολυηλεκτρολύτη για το κάθε δείγμα (5, 10, 15, 20 25 και 30 g πολυμερούς ανά kg TS). Το συνολικό αυτό μείγμα υπόκειται σε ταχεία ανάδευση για 1 min προκειμένου να γίνει ορθή διάχυση του πολυμερούς σε όλο τον όγκο του. Τέλος ακολουθούσε η διαδικασία της

βραδείας μίξης για το κάθε ένα από τα 6 μείγματα ιλύος/κροκιδωτικού/πολυηλεκτρολύτη σε ταχύτητα περίπου 70 rpm για 20 min προκειμένου να υποβοηθηθεί η κροκίδωση. Μετά το πέρας της βραδείας μίξης, ένα μέρος του κάθε μείγματος χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση του CST και ένα άλλο μέρος χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση στερεών στην ιλύ και τα στραγγίδια (μέθοδος φυγοκέντρισης). Από τα 200 mL που απέμεναν καθημερινά, τα 100 mL της χωνεμένης ιλύος χρησιμοποιούνταν για να μετρηθεί ο χρόνος τριχοειδούς αναρρόφησης, τα στερεά στην ιλύ και τα στερεά κατόπιν φυγοκέντρισης χωρίς την προσθήκη πολυηλεκτρολύτη ή κροκιδωτικών (7ο δείγμα). Τέλος τα υπόλοιπα 100 mL της χωνεμένης ιλύος καθημερινά χρησιμοποιούνταν για να μετρηθεί ο χρόνος τριχοειδούς αναρρόφησης, τα στερεά στην ιλύ και τα στερεά κατόπιν φυγοκέντρισης χωρίς την προσθήκη πολυηλεκτρολύτη αλλά μόνο του κροκιδωτικού (8ο δείγμα).



Εικόνα 3.1: Συσκευή ανάδευσης με χρονοδιακόπτη (jar test) (πηγή: προσωπικό αρχείο)

3.2.1 Περιγραφή συσκευής μέτρησης τριχοειδούς αναρρόφησης (CST)

Το CST βασίζεται στην ικανότητα ενός χρωματογραφικού χαρτιού να απορροφά το νερό από ένα μικρό δείγμα ιλύος (βελτιωμένης ή μη) συμφωνά με τη διηθητική του δράση.

Ο Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης λοιπόν ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για την υγρή φάση του υπό εξέταση δείγματος να διανύσει απόσταση 1 cm διά μέσου του διηθητικού μέσου το οποίο είναι εν προκειμένω το χρωματογραφικό χαρτί.

Η συσκευή CST αποτελείται από (Εικόνα 3.2) τον ηλεκτρονικό μηχανισμό, ο οποίος φέρει οθόνη ανάγνωσης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης (σε sec), διακόπτη On/Off, πλήκτρο reset και υποδοχή για σύνδεση της κεφαλής. Η ορθογωνική αυτή κεφαλή είναι από plexiglass και συνδέεται με καλώδιο με τον ηλεκτρονικό μηχανισμό μέσω της προαναφερθείσας υποδοχής στην οποία βιδώνεται. Η εν λόγω κεφαλή φέρει άνοιγμα για τη χοάνη στην οποία τοποθετείται το δείγμα καθώς και δύο χαραγμένους ομόκεντρους δακτυλίους με διαφορά ακτίνας 1 cm. Κάθε δακτύλιος φέρει έναν αισθητήρα (ηλεκτρόδιο). Κατά τη διήθηση της υγρής φάσης, η μέτρηση του CST ξεκινά τη στιγμή που το νερό θα έρθει σε επαφή με τον αισθητήρα του εσωτερικού δακτυλίου και τελειώνει όταν αυτό αγγίξει το ηλεκτρόδιο του εξωτερικού (συνολική απόσταση 1 cm διά μέσου του διηθητικού μέσου).



Εικόνα 3.2: Συσκευή CST (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Επιπλέον με την συσκευή υπάρχουν και δύο χοάνες για την τοποθέτηση του υπό εξέταση δείγματος. Οι χοάνες είναι μεταλλικές και η μία έχει εσωτερική διάμετρο 1 cm ενώ η άλλη 1,8 cm. Η χοάνη μικρότερης διαμέτρου χρησιμοποιείται για εύκολα αφυδατώσιμες ιλύες (τέτοιου είδους χοάνη χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία) ενώ οι μεγαλύτερης για ιλύες με μεγαλύτερη δυσκολία αφυδάτωσης.

Τέλος υπάρχει και μία ορθογωνική βάση από plexiglass για την εναπόθεση του χρωματογραφικού χαρτιού, πάνω από το οποίο τοποθετείται η ορθογωνική κεφαλή στην οποία προσαρμόζεται η εκάστοτε κατάλληλη χοάνη.

Μετά τη συναρμολόγηση της συσκευής και την τοποθέτηση του διακόπτη On/Off στη θέση On, εισαγόταν στη χοάνη δείγμα μικρού όγκου (συνολικά 5 mL περίπου) το οποίο αφηνόταν να διηθηθεί διά μέσου του φίλτρου. Όταν η υγρή φάση έφτανε τόσο στον πρώτο όσο και στο δεύτερο δακτύλιο, ακουγόταν ένας χαρακτηριστικός ήχος ο οποίος σήμαινε την έναρξη και τη λήξη αντίστοιχα της μέτρησης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης. Η ένδειξη καταγραφόταν (sec), τα μέλη της συσκευής καθαρίζονταν και επανασυναρμολογούνταν και η συσκευή ήταν έτοιμη για το επόμενο δείγμα του πειράματος. Δείγματα ιλύος που επιδεικνύουν χαμηλούς χρόνους CST θεωρούνται ότι εμφανίζουν υψηλή αφυδατωσιμότητα.

3.2.2 Περιγραφή πειράματος φυγοκέντρησης

Το πείραμα της φυγοκέντρησης βασίζεται στην ικανότητα των στερεών σωματιδίων της ιλύος να κινούνται διά μέσου της υγρής φάσης υπό την επίδραση κεντρομόλου επιτάχυνσης, η οποία μπορεί να προσομοιωθεί ικανοποιητικά με τη χρήση μίας εργαστηριακής φυγόκεντρης συσκευής. Η συσκευή αυτή αποτελείται από ένα στέλεχος που έχει την ικανότητα να περιστρέφεται με προσδιοριζόμενη ταχύτητα σε όρους στροφών ανά λεπτό (rpm) και το οποίο φέρει υποδοχές (ζυγό τον αριθμό ώστε να διατηρείται η συμμετρία και να μην υπάρχουν προβλήματα στρέβλωσης του άξονα περιστροφής) για την τοποθέτηση των δοκιμαστικών σωλήνων (tubes) που περιέχουν την προς αφυδάτωση ιλύ.

Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό φυγόκεντρο δυναμικότητας έως 10000 rpm, σε ταχύτητα 3000 rpm και χρόνο φυγοκέντρησης 1 min (Εικόνα 3.3). Το εν λόγω φυγόκεντρο διαθέτει 12 υποδοχές για tubes των 2 mL (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.3: Εργαστηριακή συσκευή φυγοκέντρισης (πηγή: προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 3.4: Χρησιμοποιούμενοι δοκιμαστικοί σωλήνες (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Το πείραμα είχε ως εξής:

Τοποθετούνταν συνολικά 24 mL του υπό εξέταση δείγματος ιλύος-κροκιδωτικού σε 12 δοκιμαστικούς σωλήνες (tubes) των 2 mL έκαστο και αυτά εισάγονταν στη συσκευή φυγοκέντρισης. Η συσκευή λειτουργούσε για 1 min σε ταχύτητα 3000 rpm. Τα tubes ανοίγονταν, συλλεγόταν το υπερκείμενο της φυγοκέντρισης υγρό, το οποίο μπορούσε εύκολα να διαχωριστεί από το φυγοκέντημα, και μετρούταν σε ογκομετρικό σωλήνα ο όγκος του.

Λαμβανόταν συγκεκριμένος όγκος υπερκείμενου (από 5 έως 20 mL ανάλογα με το πόσο μεγάλη αναμενόταν η συγκέντρωση TSS) και γινόταν μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών σε αυτό.

Με γνωστά τα TSS στο υπερκείμενο, γινόταν μέσω ισοζυγίου ο υπολογισμός της συγκέντρωσης στερεών (TS) στο φυγοκέντημα. Όσο πιο αποτελεσματική η φυγοκέντριση, τόσο λιγότερα είναι τα αιωρούμενα στερεά στο υπερκείμενο υγρό και ταυτόχρονα τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση ολικών στερεών στο φυγοκέντημα.

3.3 Πειραματικό πρωτόκολλο για τον προσδιορισμό της προσθήκης ανόργανων κροκιδωτικών στην απομάκρυνση φωσφόρου από τα λύματα

Το εν λόγω σκέλος της εργασίας περιλαμβάνει το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη δόση κροκιδωτικών που πρέπει να προστεθεί σε ποσότητα πρωτοβάθμιων λυμάτων προκειμένου να επιτευχθεί η απομάκρυνση του φωσφόρου σε ικανοποιητικό βαθμό. Για το σκοπό αυτό στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου όπου διεξάγονταν τα πειράματα, σε καθημερινή βάση χρησιμοποιούνταν 1,2 L πρωτοβάθμιων λυμάτων, προερχόμενα από την Ψυττάλεια και τα ανόργανα κροκιδωτικά FeCl_3 ή $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, τα οποία φυλλάσσονταν σε συγκεκριμένο χώρο του εργαστηρίου ώστε να μην εκτίθενται στον ήλιο.

Οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για το σκέλος της παρούσας διατριβής που αφορά τη χρήση των ανόργανων κροκιδωτικών FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ στα λύματα είναι οι εξής:

- i. Πλάκες θέρμανσης δειγμάτων
- ii. Κωνικές φιάλες όγκου 50 mL
- iii. Φασματοφωτόμετρο τύπου ορατού φωτός
- iv. Συσκευή διήθησης μονή
- v. Φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου 0,45 μm
- vi. Ξηραντήρας
- vii. Ζυγαριά ακριβείας
- viii. Φούρνος των 103 °C

(Οι συσκευές από iv-viii χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των TSS που θα προέκυπταν από τη χρήση κροκιδωτικών στα λύματα)

Αρχικά υπολογίστηκε βάσει επαναληπτικών μετρήσεων ο απαραίτητος χρόνος ανάδευσης του μείγματος κροκιδωτικού-πρωτοβάθμιων λυμάτων που απαιτείται ώστε να σταθεροποιείται η απομάκρυνση φωσφόρου και να έχει επίσης ικανοποιητική τιμή. Ο χρόνος από τον οποίο τελικά κρίθηκε ότι μπορεί να προκύψει ασφαλές συμπέρασμα είναι τα 30 min.

Σε καθημερινή βάση δημιουργούνταν 5 διαφορετικά μείγματα λυμάτων και κροκιδωτικού όπου η ποσότητα του λύματος ανερχόταν στα 240 mL και η συγκέντρωση του κροκιδωτικού (Fe^{+3} ή Al^{+3}) που προστίθετο σε αυτό κυμαινόταν από 1-300 mg/L. Η ποσότητα του εκάστοτε κροκιδωτικού που προστίθετο στα λύματα προέκυπτε από την προσθήκη 0,55 mL Fe^{+3} και 3,05 mL Al^{+3} σε 100 mL απιονισμένου νερού αντίστοιχα. Από αυτήν την προσθήκη προέκυπτε το κροκιδωτικό σε συγκέντρωση 1 g/L και αυτό το δείγμα χρησιμοποιούνταν για τα πειράματα.

Μετά την ανάδευση του κάθε μείγματος για 30 min, είχε σειρά η διαδικασία της χώνευσης με βρασμό παρουσία θειικού οξέος και ενός καταλύτου (ammonium persulfate). Κάτω από αυτές τις συνθήκες η οργανική ύλη οξειδώνεται σε CO_2 και H_2O , ενώ ο φωσφόρος που περιέχεται στην οργανική ύλη και στις πολυφωσφορικές αλυσίδες υδρολύεται σε ορθοφωσφορικά.

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι

3.4.1 Μέθοδος προσδιορισμού του διαλυτού φωσφόρου

Όπως έχει προαναφερθεί, οι σημαντικότερες πηγές φωσφόρου στα αστικά λύματα είναι οι ανθρώπινες εκκρίσεις και τα απορρυπαντικά. Ο φωσφόρος στα αστικά λύματα βρίσκεται είτε σαν ανόργανος σε ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , H_2PO_4^-) και πολυφωσφορικές αλυσίδες που αποτελούν συνήθως το 90-100% του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες όπως νουκλεοτίδια (γενετικό υλικό οργανισμών) και ορισμένα φωσφορούχα λιπίδια τα φωσφατίδια που αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών. Ο προσδιορισμός του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών απαιτεί πρώτα την υδρόλυση τους σε ορθοφωσφορικά. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου που περιλαμβάνει και τις τρεις μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικό φωσφόρο) γίνεται σε δύο στάδια: α) στάδιο χώνευσης του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών με

στόχο τη μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικές ρίζες και β) προσδιορισμός του συνόλου του φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά ($\text{PO}_4\text{-P}$). Η ποσότητα του οργανικού φωσφόρου προσδιορίζεται στα περισσότερα δείγματα που αναμένουμε χημική κατακρήμνιση φωσφόρου ως η διαφορά του ολικού φωσφόρου ενός δείγματος χωρίς διήθηση μείον τη συγκέντρωση ολικού φωσφόρου του ίδιου δείγματος αφού υποστεί διήθηση μέσω φίλτρων τύπου μεμβράνης (0,45 μm).

Διαδικασία χώνευσης

Δείγμα πρωτοβάθμιου λύματος κατάλληλου όγκου (240 mL) υπόκειται σε ανάδευση για 30 min μετά την προσθήκη συγκεκριμένης δόσης κροκιδωτικού και επιπλέον 5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ (η αιτία της επιπλέον προσθήκης φωσφορικών οφειλόταν στο γεγονός ότι τα πρωτοβάθμια λύματα που μεταφέρονταν στο εργαστήριο για ανάλυση από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας είχαν ήδη πολύ μικρή τιμή συγκέντρωσης φωσφόρου, τέτοια που δεν ευνοούσε την προσθήκη μεγάλων δόσεων κροκιδωτικού διότι απομακρυνόταν εντελώς ο φωσφόρος).

Μετά την ανάδευση του κάθε δείγματος, μέρος αυτού (50 mL) τοποθετείται σε κωνική φιάλη ώστε να υποστεί διήθηση ώστε να προκύψει ο ολικός διαλυτός φωσφόρος (ο όγκος του δείγματος που διηθούνταν είχε σχέση με την ποσότητα του κροκιδωτικού που είχε χρησιμοποιηθεί στο εκάστοτε δείγμα).

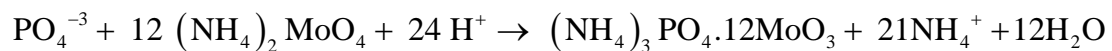
Προστίθεντο 1 mL από το θειϊκό οξύ και περίπου 0,4 g ammonium persulfate και το κατόπιν προσθήκης απιονισμένου νερού μέχρι τα 50 mL, το δείγμα έβραζε στην κατάλληλη θερμοκρατική συσκευή ώσπου έμεναν στη φιάλη 10-15 mL από αυτό. Στη συνέχεια προστίθεντο στο δείγμα περίπου 20-30 mL απιονισμένου νερού και μια σταγόνα phenolphthalein και ποσότητα καυστικού νατρίου τέτοια ώστε το διάλυμα να πάρει μια ελαφρά κόκκινη απόχρωση (Εικόνα 3.5). Τέλος γινόταν αραίωση του δείγματος ώστε να έχει μια συνολική ποσότητα 100 mL και ακολουθούσε ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών.



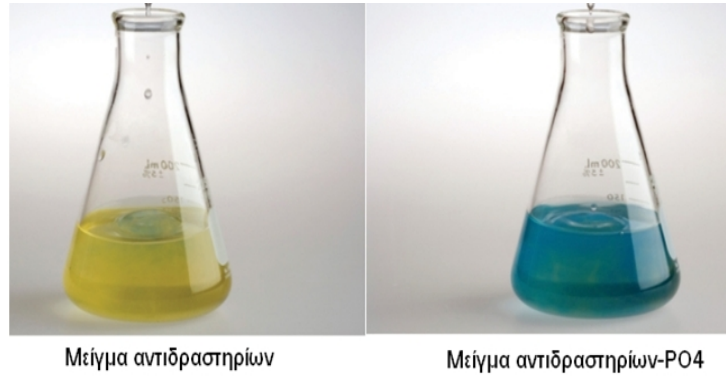
Εικόνα 3.5: Διαδικασία χώνευσης (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Διαδικασία προσδιορισμού ορθοφωσφορικών

Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών τέλος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Όπως έχει προαναφερθεί, το μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl ttrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση (ammonium phosphomolybdate), σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στη συνέχεια παρουσία ασκορβικού οξέος, το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο όταν αντιδράσει με τα ορθοφωσφορικά και δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα (Εικόνα 3.6). Μετά το πέρας της μεθόδου ασκορβικού οξέος, το κάθε διάλυμα υπόκειται σε φασματοφωτομετρική ανάλυση για να προκύψει η συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου. Η ακριβής μέθοδος προσδιορισμού του διαλυτού φωσφόρου που ακολουθήθηκε αναλύεται παρακάτω.



Εικόνα 3.6: Η απόχρωση του διαλύματος (υποκίτρινη) όταν περιέχει τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο του ασκορβικού οξέος (αριστερά) και η απόχρωση του διαλύματος (μπλε) όταν έρθουν σε επαφή με τον P (δεξιά) (Averill & Eldredge, 2005)

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν ήταν τα εξής:

1. Μέθοδος του ασκορβικού οξέος

Για τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Θειικό οξύ 5N
- Potassium antimonyl ttrate: 1.3715g $K(SbO)C_4H_4O \cdot 1/2 H_2O$ / 500 mL νερού αποσταγμένου
- Ammonium molybdate: 20 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ / 500 mL νερού αποσταγμένου
- Ασκορβικό οξύ: 1.76 g ascorbic acid/ 100 mL νερού αποσταγμένου

Τα αντιδραστήρια αναμιγνύονταν σύμφωνα με την ακόλουθη αναλογία και σειρά: 50 mL 5N H_2SO_4 , 5 mL potassium antimonyl ttrate, 15 mL ammonium molybdate και 30 mL ασκορβικό οξύ.

2. Στο κάθε δείγμα των 100 mL που προέκυπτε από την διαδικασία της χώνευσης, αφαιρούνταν 50 mL τα οποία τοποθετούνταν σε κωνική φιάλη.
3. Στη συνέχεια προστίθεντο 8 mL από τα ανάμικτα αντιδραστήρια.
4. Στο χρονικό διάστημα 10-30 min ολοκληρωνόταν ο χρωματισμός του δείγματος (αποχρώσεις του μπλε) και κατόπιν γινόταν η μέτρηση της απορροφητικότητας του δείγματος στα 880 nm χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο (Εικόνα 3.7).

Παράλληλα με τα δείγματα υπήρχε πάντα και ένα τυφλό (Blank) επιβεβαιώνοντας την ορθότητα της μέτρησης. Η απόχρωση του διαλύματος ήταν ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές φωσφόρου 0,1-1 mg P/L.

Πιο συγκεκριμένα, σχετικά με τις αναλύσεις που έγιναν για την παρούσα εργασία, τα ορθοφωσφορικά ανιόντα αντιδρούν με σύμπλοκα, όπως αμμωνιακό μολυβδαίνιο (ammonium molybdate) σχηματίζοντας ενώσεις που απορροφούν στην υπεριώδη και στην ορατή ακτινοβολία. Το χρώμα μιας διαλυμένης ουσίας οφείλεται στην απορρόφηση ορισμένου μήκους κύματος της ορατής ακτινοβολίας και την διαπερατότητα των υπολοίπων. Οι ακτίνες που δεν απορροφήθηκαν μας δίνουν το χρώμα με το οποίο εμφανίζεται η ουσία. Με το φασματοφωτόμετρο η μέτρηση της ακτινοβολίας είναι πάντα σχετική, ανεξάρτητα από τον τύπο του. Δηλαδή, απαιτείται πάντα σύγκριση της απορρόφησης του δείγματος με την απορρόφηση πρότυπου ή τυφλού δείγματος. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι με τη μέθοδο αυτή (ascorbic acid method) μπορούν να μετρηθούν συγκεντρώσεις έως 10 $\mu\text{g P/L}$.



Εικόνα 3.7: Φασματοφωτόμετρο ορατού-UV (πηγή: προσωπικό αρχείο)

3.4.1.1 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους (UV-VIS)

Ο προσδιορισμός της μέτρησης του φωσφόρου στα λύματα έγινε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού-UV. Το φασματοφωτόμετρο είναι η εξέλιξη του χρωματοφωτόμετρου. Το πρώτο τμήμα του φασματοφωτομέτρου, αποτελείται από την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Το δεύτερο τμήμα είναι αυτό που διαχωρίζει το επιθυμητό μήκος κύματος (συχνότητα) από τα υπόλοιπα που παράγει η πηγή, παρέχοντας έτσι στο τρίτο μέρος μονοχρωματική ακτινοβολία. Το τρίτο είναι αυτό που τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα και το τελευταίο είναι ο μετρητής της ακτινοβολίας που τελικά "περνά" (δεν απορροφάται) από το δείγμα.

Κάποια μόρια όταν ακτινοβοληθούν, απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας (στο εξής φως, αν και δεν είναι πάντα έτσι) και μάλιστα κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος (π.χ. η ροδαμίνη απορροφά γύρω στα 350nm με μέγιστο τα 363nm). Όσο περισσότερα μόρια υπάρχουν στη δέσμη του φωτός, τόσο περισσότερο φως απορροφάται. Άρα μετρώντας τη διαφορά της ποσότητας του φωτός, με και χωρίς τα προς μέτρηση μόρια μπορούμε να εκτιμήσουμε την ποσότητα τους. Σκούρο διάλυμα = πυκνό, ανοιχτόχρωμο = αραιό. Χρησιμοποιώντας μια σειρά πρότυπα διαλύματα π.χ. 1, 3, 5, 10 ppm μπορεί να συγκριθεί ένα άγνωστο διάλυμα και να ειπωθεί ότι αυτό είναι μεταξύ 3 και 5 ppm εφόσον η χρωματική του ένταση είναι μεταξύ του 2ου και 3ου προτύπου. Δεν μπορεί ωστόσο να διαπιστωθεί αν είναι 3,2 ή 4,0 ή 4,5 ppm.

Αυτό γίνεται με το φασματοφωτόμετρο, το οποίο για κάθε πρότυπο δίνει ως αποτέλεσμα έναν αριθμό (το ποσοστό του φωτός που πέρασε (διαπερατότητα % (T% από το transmission) ή το λογάριθμο της ποσότητας του φωτός που απορροφήθηκε (ABS από το absorbance)) οπότε με απλούς μαθηματικούς υπολογισμούς μπορεί να εξαχθεί ακριβές αποτέλεσμα (Εικόνα 3.8).

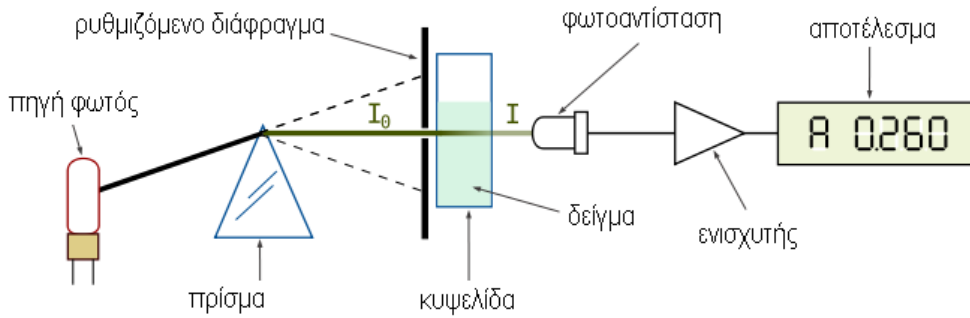
Πιο αναλυτικά, διαπερατότητα είναι ο λόγος του φωτός που διέρχεται προς το ποσό του φωτός που προσπίπτει στην επιφάνεια και εκφράζει το ποσό της μη απορροφούμενης ακτινοβολίας κατά τη δίοδο της από το διάλυμα της ουσίας (παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1). Η απορρόφηση (A) αυξάνεται όταν αυξηθεί η συγκέντρωση της έγχρωμης ουσίας στο διάλυμα και με την αύξηση του μήκους διαδρομής του φωτός στο διάλυμα. Τα παραπάνω εκφράζουν το νόμο των Beer και Lambert: $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ όπου: A = απορρόφηση του διαλύματος.

ϵ = μοριακός συντελεστής απορρόφησης και είναι χαρακτηριστικός για την ουσία για ορισμένο μήκος κύματος λ και ορισμένη θερμοκρασία (l/mol.cm).

c = συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/l.

l = μήκος διαδρομής του φωτός στο διάλυμα της ουσίας σε cm.

Οι μετρήσεις γίνονται στο μήκος κύματος που παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση η εξεταζόμενη ουσία, ώστε να περιοριστούν οι επιδράσεις από άλλες ουσίες που υπάρχουν στο ίδιο διάλυμα (και απορροφούν σε άλλα μήκη κύματος). Η φασματοφωτομετρία χρησιμοποιείται ευρέως και για ουσίες που απορροφούν στο υπεριώδες (π.χ. σορβικό οξύ), αλλά και για ουσίες που δεν έχουν χρωμοφόρες ομάδες στο μόριο τους (αόρατες), αλλά γίνονται ορατές μετά από σχετικές αντιδράσεις (π.χ. η προλίνη σχηματίζει πορτοκαλέρυθρο σύμπλοκο με τη βινυδρίνη και έτσι μπορεί να μετρηθεί φασματοφωτομετρικά).



Εικόνα 3.8: Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου ορατού και υπεριώδους (<http://el.wikipedia.org/wiki/Φασματοφωτόμετρο>)

Παρατηρήσεις

- Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλη την παραπάνω διαδικασία προσδιορισμού των ορθοφωσφορικών, η τελική αραιώση του δείγματος πριν την προσθήκη των αντιδραστηρίων γινόταν κατά προσωπική εκτίμηση και είχε άμεση σχέση με την τιμή της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού που προστίθεντο σε κάθε πείραμα.
- Κατόπιν επαναληψιμότητας των πειραμάτων εξήχθη το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση του ολικού διαλυτού φωσφόρου που παρέμενε στα πρωτοβάθμια λύματα μετά τη χρήση των κροκιδωτικών ταυτιζόταν με αυτήν των ορθοφωσφορικών, συνεπώς από ένα χρονικό διάστημα και μετά εγκαταλείφθηκε η πειραματική διαδικασία της χώνευσης και ακολουθούνταν κατευθείαν η διαδικασία προσδιορισμού των ορθοφωσφορικών.
- Σε όλο το εύρος πειραμάτων διεξαγόταν παράλληλα η μέτρηση του pH το οποίο σε όλες τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου της ποσότητας κροκιδωτικών που περιείχε το κάθε δείγμα, παρέμενε σχεδόν αμετάβλητο από 7-7,5. Το pH μετρούταν με φορητό pHμετρο (Εικόνα 3.9). Για να διασφαλιστεί η ορθή συντήρηση του pHμετρου απαιτείται προσοχή ώστε αυτό να παραμένει συνεχώς σε κατακόρυφη θέση. Επίσης, όταν δε χρησιμοποιείται, η κεφαλή του πρέπει να είναι εμβαπτισμένη σε διάλυμα KCl. Το pHμετρο, μεταξύ των μετρήσεων των τεσσάρων χωνευτών, παρέμενε σε κατακόρυφη θέση σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε απιονισμένο νερό, με το οποίο επίσης και ξεπλενόταν προσεκτικά αμέσως μετά από κάθε μέτρηση.



Εικόνα 3.9: Φορητό pHμετρο (πηγή: προσωπικό αρχείο)

3.4.2 Μέθοδος προσδιορισμού των στερεών

Το πείραμα παρουσιάζει τις βασικές τεχνικές προσδιορισμού των στερεών που περιέχονται στη λάσπη. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν: διαχωρισμό με διύλιση και ζύγιση.

Η διύλιση απαιτείται για το διαχωρισμό των στερεών μεταξύ αιωρούμενων (μη διηθήσιμων) και διαλυμένων ή διαλυτών (διηθήσιμων) στερεών. Γενικά, τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

α) φίλτρα με πόρους και β) στρωματικά φίλτρα.

Τα πρώτα (πχ μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (πχ 0,22 μm , 0,45 μm) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνεια τους μη επιτρέποντας τη διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντας τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (πχ glass fibre filters GF/C). Συνήθως τα φίλτρα τύπου μεμβρανών και συγκεκριμένα αυτά που φέρουν πόρους διαμέτρου 0,45 μm χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαλυτών ενώσεων πχ διαλυτού COD, BOD, φωσφορικών. Τα στρωματικά φίλτρα (πχ GF/C φίλτρα) χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Η εξάτμιση διαχωρίζει το νερό από τα στερεά. Η εξάτμιση του νερού συνήθως γίνεται στους 103-105°C ή 179-181°C.

Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν υπάρχουν δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180°C. Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103°C.

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των στερεών συνολικά είναι:

- i. Κάψες των 50 mL
- ii. Ψηφιακός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- iii. Φούρνος των 103 °C
- iv. Συσκευή διήθησης μονή
- v. Φίλτρα GF/C διαμέτρου 4,7 cm ή μεμβράνης διαμέτρου 0,45 μm
- vi. Φυγόκεντρος
- vii. Ξηραντήρας

Ο ξηραντήρας (Εικόνα 3.10) είναι ένα αεροστεγές κλειστό δοχείο γυάλινο (συνήθως), μεταλλικό ή πλαστικό μέσα στο οποίο διατηρείται με ξηραντικές ουσίες ελεγχόμενη ατμόσφαιρα χαμηλής υγρασίας. Μέσα στον ξηραντήρα φυλάσσονται πρότυπες ουσίες και δείγματα, φιαλίδια ζυγίσεως και γενικά οτιδήποτε πρέπει να διατηρείται ξηρό.

Ο ξηραντήρας βασικά αποτελείται από τρία τμήματα, το κύριο δοχείο στον πυθμένα του οποίου τοποθετείται το ξηραντικό μέσο, το κάλυμμα και το υπόβαθρο συνήθως από πορσελάνη το οποίο φέρει οπές για την τοποθέτηση των αντικειμένων. Υπάρχουν και ξηραντήρες κενού.

Ως ξηραντικά μέσα χρησιμοποιούνται ουσίες πολύ υγροσκοπικές οι οποίες κατακρατούν το νερό με χημική δράση ή προσρόφηση. Κατά την επιλογή του ξηραντικού μέσου λαμβάνεται υπόψη η αποδοτικότητα αυτού η οποία καθορίζει την ποσότητα υγρασίας που παραμένει στον κλειστό χώρο του ξηραντήρα και πρέπει η χωρητικότητα ξηράνσεως δηλαδή το βάρος του νερού το οποίο κατακρατείται ανά μονάδα βάρους του ξηραντικού μέσου να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη. Αντικείμενα που έχουν θερμανθεί αρκετά, αφήνονται 1 min περίπου να ψυχθούν και στην συνέχεια τοποθετούνται στον ξηραντήρα που πρέπει να παραμείνουν 20-30 min πριν ζυγιστούν.



Εικόνα 3.10: Ξηραντήρας (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Μέθοδος προσδιορισμού των ολικών στερεών (TS)

Για το προσδιορισμό των ολικών στερεών ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Ζύγιση προξηραμένης κάψας.
- Πρόσθεση καθορισμένης ποσότητας δείγματος ιλύος-κροκιδωτικού (50 mL).
- Ξήρανση του δείγματος στους 103 °C για μία ημέρα (δεν είναι απαραίτητη η παραμονή στον φούρνο για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα, απλά στην παρούσα εργασία τα πειράματα γίνονταν σε καθημερινή βάση και τα αποτελέσματα συλλέγονταν την επομένη).
- Εναπόθεση στον ξηραντήρα για 10 min ώστε να κρυώσει.
- Στη συνέχεια μέτρηση ξανά του βάρους της τελικής κάψας με τη χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας.

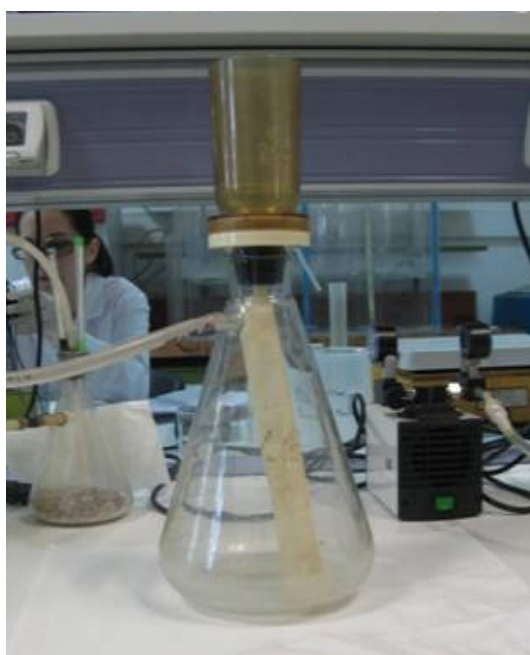
Τα TS υπολογίζονταν ως εξής: (mκάψας τελικής – mκάψας προξηραμένης) / V.

Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

- Ζύγιση προξηραμένου φίλτρου GF/C (για την ιλύ) ή μεμβράνης (για τα λύματα).

- Τοποθέτηση του φίλτρου στη μονάδα διήθησης (Εικόνα 3.11) και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού γίνεται η διήθηση ποσότητας δείγματος
- Αφαίρεση του φίλτρου με λαβίδα και τοποθέτηση του δείγματος στο φούρνο των 103 °C για μία ημέρα (δεν είναι απαραίτητη η παραμονή στον φούρνο για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα, απλά στην παρούσα εργασία τα πειράματα γίνονταν σε καθημερινή βάση και τα αποτελέσματα συλλέγονταν την επομένη).
- Μέτρηση του βάρους του τελικού φίλτρου χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό.

Τα TSS υπολογίζονται ως: (mφίλτρου τελικού -mπροξηραμένου φίλτρου) / V.



Εικόνα 3.11: Συσκευή διήθησης (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Παρατηρήσεις

- Θα πρέπει να υπάρχει προσοχή στην αρχική ζύγιση της κάψας χωρίς δείγμα. Πρέπει να είναι προξηραμένη σε ξηραντήρα και η μέτρηση να γίνει όσο το δυνατό πιο γρήγορα από τη στιγμή που θα τη βγάλουμε από τον ξηραντήρα. Το σφάλμα που υπεισέρχεται στη μέτρηση οφείλεται στην πιθανή υγρασία με αποτέλεσμα να πάρουμε βαρύτερη κάψα. Έτσι, όταν αφαιρέσουμε το βάρος της κάψας με το δείγμα στους 103 °C που λόγω της θερμοκρασίας είναι ξηρό τελικά θα προσδιορίσουμε μικρότερη μάζα στερεών.

- Κατά τη διήθηση θα πρέπει να χρησιμοποιείται μικρός όγκος δείγματος ανάλογα και με την προέλευση αυτού για να μην προκληθεί έμφραξη των πόρων.

***Κεφάλαιο 4: Ανάλυση Αποτελεσμάτων της Χρήσης
Ανόργανων Κροκιδωτικών στην Επεξεργασία Ιλύος***

4.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που σκοπό είχαν τη διερεύνηση της απόδοσης της προσθήκης ανόργανων κροκιδωτικών (FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) στα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος αλλά και την απαιτούμενη δόση κατιονικού πολυμερούς προκειμένου η ιλύς να αποκτήσει ικανοποιητικές ιδιότητες αφυδάτωσης.

Οι δόσεις των ανόργανων κροκιδωτικών που προστέθηκαν στη χωνεμένη ιλύ ήταν της τάξης του 0,5% (0,5 g Fe^{+3} ή Al^{+3} / 100 g TS), 1% (1 g Fe^{+3} ή Al^{+3} / 100 g TS) ή 2% (2 g Fe^{+3} ή Al^{+3} / 100 g TS). Οι δόσεις του κατιονικού πολυμερούς που προστέθηκαν στη χωνεμένη ιλύ ήταν 5, 10, 15, 20, 25 και 30 g πολυμερούς /kg TS.

Τα πειράματα περιελάμβαναν τη χρήση του CST για τη μέτρηση της αφυδατωσιμότητας χωνεμένης ιλύος που είχε προέλευση την Ψυττάλεια και της συγκέντρωσης των ολικών στερεών (TS) στην ιλύ μετά από φυγοκέντριση. Παράλληλα με την εξέταση της αφυδατωσιμότητας και προκειμένου να μπορέσει να υπολογιστεί η χημική λάσπη που δημιουργούνται με την προσθήκη των κροκιδωτικών, γινόταν και συνεχής παρακολούθηση του ποσοστού των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο υπερκείμενο υγρό μετά από τη φυγοκέντριση.

4.2 Παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της επίδρασης της προσθήκης Fe^{+3} ή Al^{+3} στην αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος ήταν οι εξής:

1. Μέτρηση του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης (CST)
2. Μέτρηση της συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο υπερκείμενο υγρό μετά από φυγοκέντριση
3. Μέτρηση της συγκέντρωσης ολικών στερεών (TS) στην ιλύ μετά από φυγοκέντριση

Αποτελέσματα μέτρησης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης (CST)

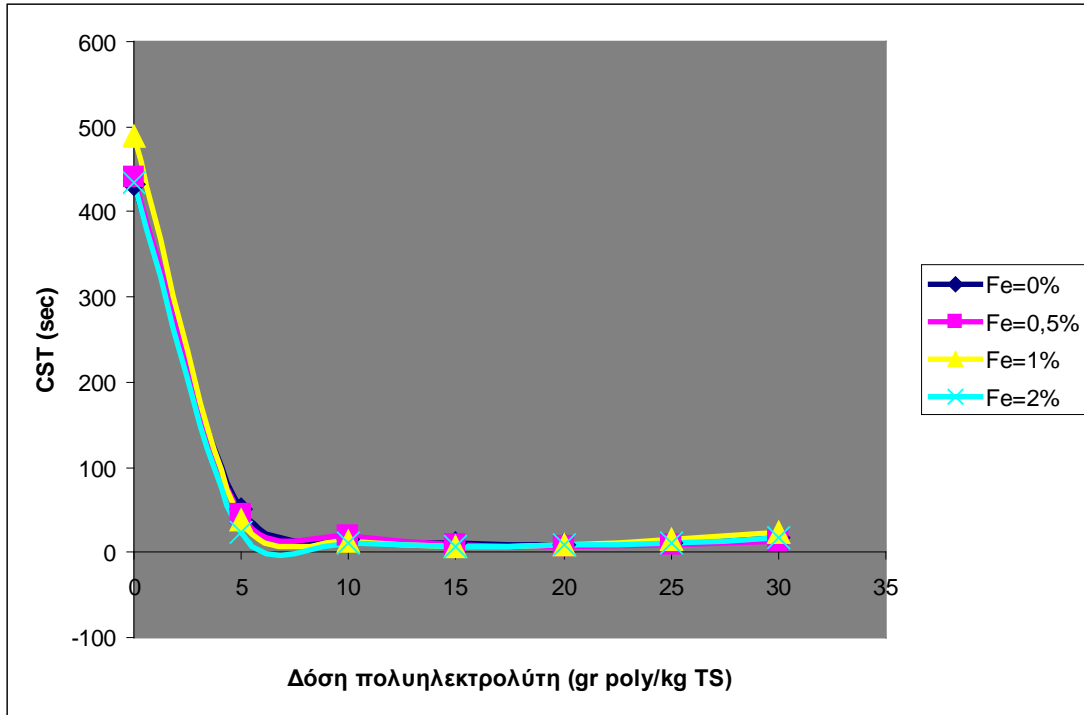
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μέτρησης CST σε δείγματα χωνεμένης ιλύος και σε δόσεις πολυμερούς 0-30 g/kg TS και δόσεις κροκιδωτικών FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ περιεκτικότητας 0,5%, 1% και 2%. Για την καλύτερη αξιοπιστία και ακρίβεια των αποτελεσμάτων όλα τα πειράματα μέτρησης CST έγιναν σε δύο επαναλήψεις. Οι μέσοι όροι των δύο επαναλήψεων για τις διάφορες δόσεις Fe^{+3} ή Al^{+3} δίνονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 4.1, Πίνακας 4.2) και διαγράμματα (Διάγραμμα 4.1, Διάγραμμα 4.2) αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα των πειραμάτων για την αφυδάτωση της ιλύος με τη συνδιασμένη χρήση του FeCl_3 και κατιονικού πολυμερούς

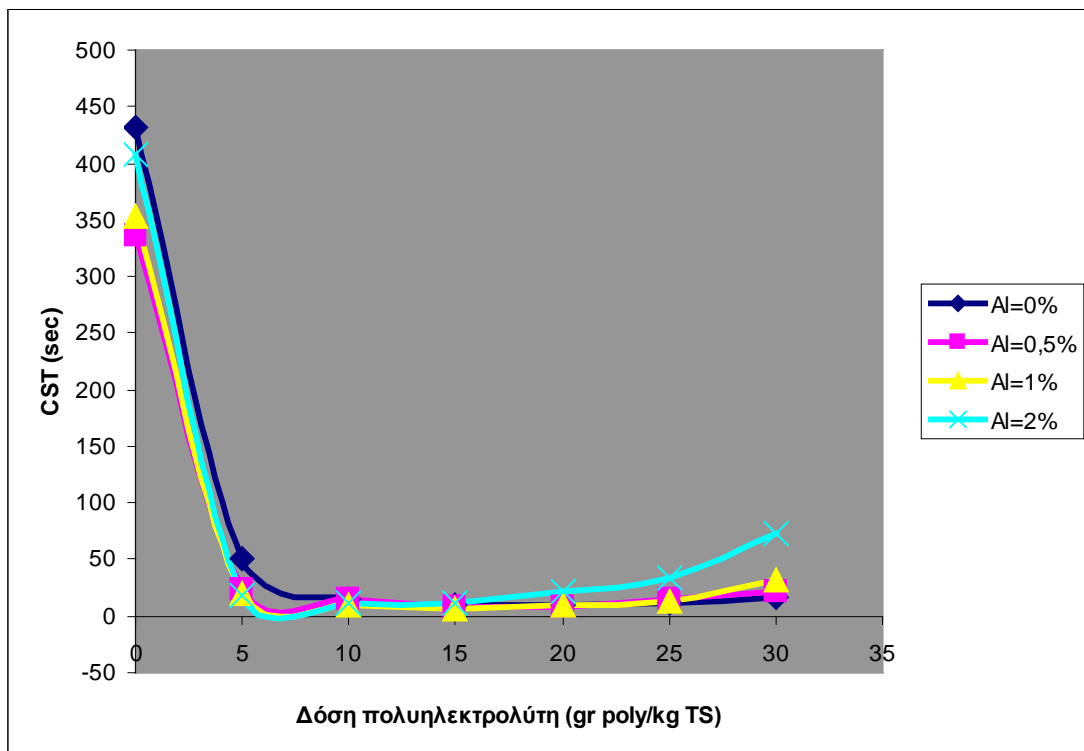
Δόση Fe^{+3}	0%	0,5%	1%	2%
Poly (g/kg TS)	CST (sec)	CST (sec)	CST (sec)	CST (sec)
0	431,8	441	489,45	434,55
5	50,9	44,95	39,1	23,75
10	14,7	20,5	12,35	10,25
15	10,3	9,65	7,65	7,6
20	9,55	7,75	8,75	9,55
25	11,05	9,65	14,45	10,8
30	17	13,05	24,3	18,35

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα των πειραμάτων για την αφυδάτωση της ιλύος με τη συνδιασμένη χρήση του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και κατιονικού πολυμερούς

Δόση Al^{+3}	0%	0,5%	1%	2%
Poly (g/kg TS)	CST (sec)	CST (sec)	CST (sec)	CST (sec)
0	431,8	335,45	353,65	408,5
5	50,9	23,8	19,85	18,05
10	14,7	14,1	9,15	11,7
15	10,3	8,15	6,6	10,95
20	9,55	7,35	9,9	21,9
25	11,05	15,4	13,95	33,75
30	17	22,45	32,15	73,35



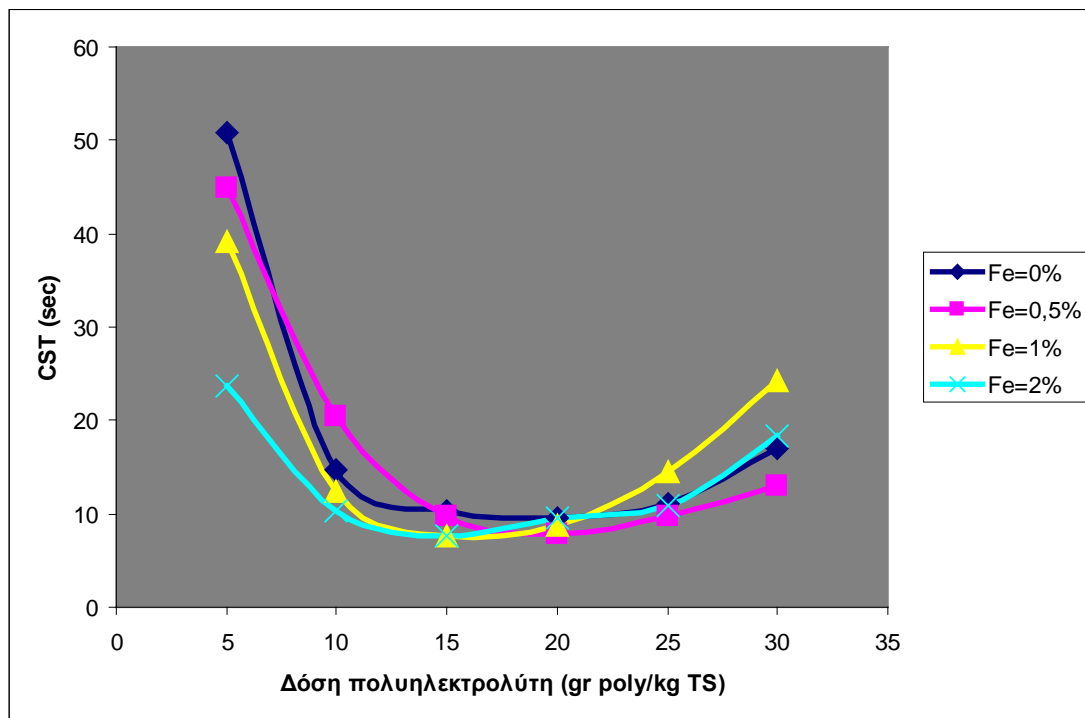
Διάγραμμα 4.1: Μέσος Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες δόσεις FeCl_3 και πολυμερούς



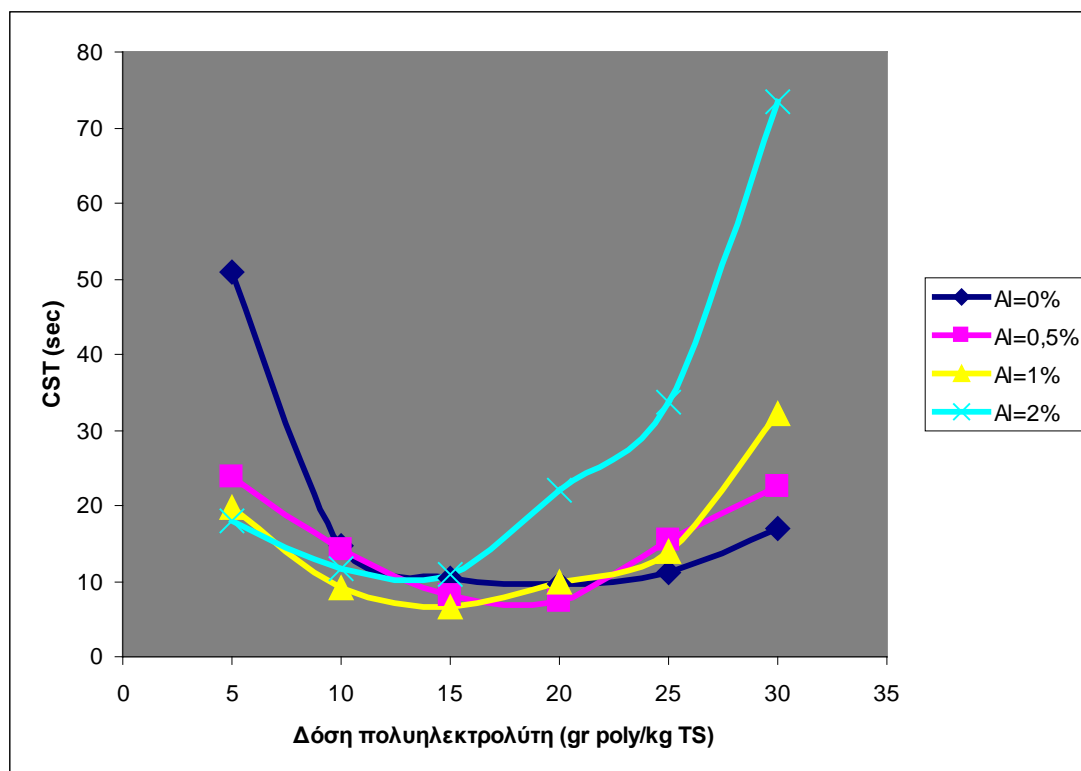
Διάγραμμα 4.2: Μέσος Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες δόσεις $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και πολυμερούς

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 4.1 και 4.2 στην περίπτωση που δεν προστίθεται πολυμερές και κροκιδωτικό, η αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος δεν είναι ικανοποιητική και οι αντίστοιχοι χρόνοι CST κυμαίνονται μεταξύ 300-500 sec. Κατά συνέπεια επιβεβαιώνεται η ανάγκη για τη χρήση πολυηλεκτρολύτη κατά την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος.

Για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 4.3, Διάγραμμα 4.4) δίνονται οι χρόνοι τριχοειδούς αναρρόφησης (CST) συναρτήσει της δόσης των κροκιδωτικών, εξαιρουμένων όμως των σημείων που αντιστοιχούν σε μηδενική δόση προσθήκης πολυμερούς.



Διάγραμμα 4.3: Μέσος Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης για την χρήση FeCl_3 και θέτοντας ως αρχή την πρώτη δόση του πολυμερούς (5 g/kg TS)



Διάγραμμα 4.4: Μέσος Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης για την χρήση $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και θέτοντας ως αρχή την πρώτη δόση του πολυμερούς (5 g/kg TS)

Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία παρουσιάζεται η εξής συμπεριφορά:

Στη μηδενική δόση πολυμερούς και κροκιδωτικού όπως προαναφέρθηκε, τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανάγκη για χρήση κροκιδωτικών στην αφυδατωσιμότητα της ενεργού ιλύος.

Σχετικά με τα αποτελέσματα της αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος χρησιμοποιώντας FeCl_3 , όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 4.3, η βέλτιστη δόση κροκιδωτικού και πολυμερούς που δίνει το ελάχιστο CST είναι 1% και 15 g/kg TS αντιστοίχως, με ελάχιστη διαφορά από το Fe^{+3} με συγκέντρωση 2%, που επίσης έχει σχεδόν την ίδια απόδοση όσον αφορά τον μέσο χρόνο τριχοειδούς αναρρόφησης.

Δεδομένου ότι μία ικανοποιητική τιμή CST είναι γύρω στα 10 sec, ως εναλλακτικές λύσεις μπορούν να θεωρηθούν η χρήση του πολυμερούς σε δόση 20 g/kg TS με όλες τις πιθανές δόσεις Fe^{+3} (0,5%, 1%, 2%).

Είναι επίσης άξιο προς αναφορά το γεγονός ότι καθώς αυξάνεται η δόση του πολυμερούς, από ένα σημείο και μετά (25 g/ kg TS), ο μέσος χρόνος τριχοειδούς αναρρόφησης για οποιαδήποτε συγκέντρωση Fe^{+3} , αντί να μειώνεται αντιθέτως αυξάνεται (Πίνακας 4.1).

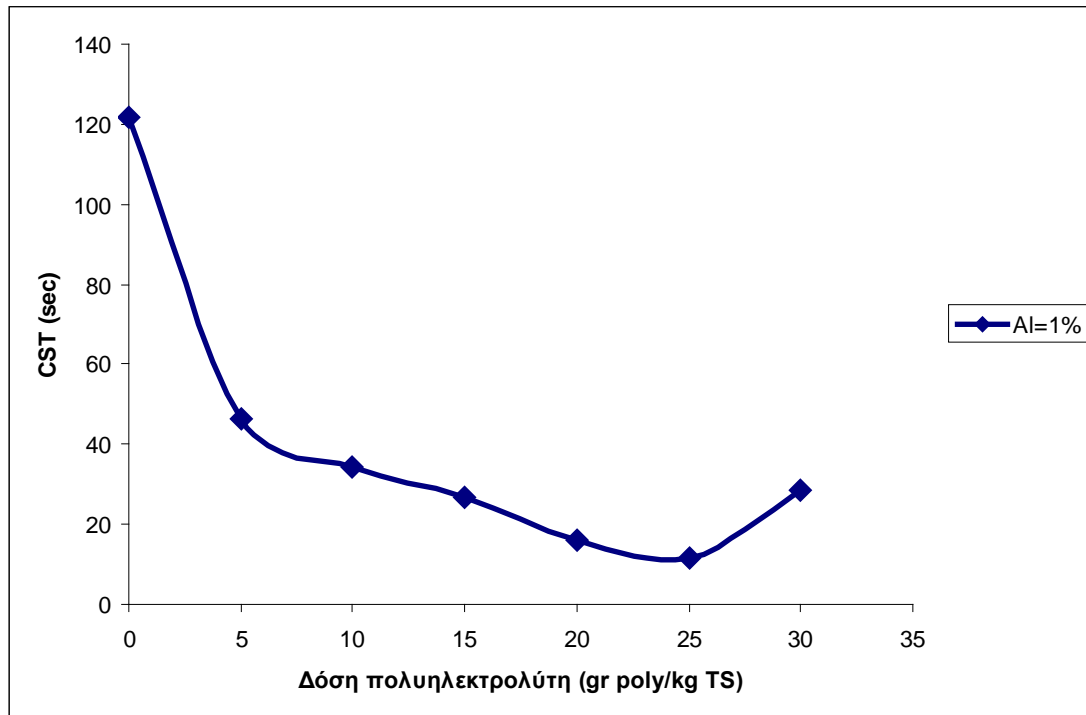
Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι υπάρχει ένα σημείο στη λειτουργία της μηχανικής αφυδάτωσης που από κει και πέρα κάθε συνδυασμός κροκιδωτικού-πολυμερούς δεν μπορεί να αφυδατώσει παραπάνω την χωνεμένη ιλύ και ως εκ τούτου δεν προκύπτουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αυτή η αύξηση, ενδεχομένως οφείλεται στην αύξηση του ιξώδους λόγω της παρουσίας υπολειμματικού πολυμερούς.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της αφυδατωσιμότητας χρησιμοποιώντας $Al_2(SO_4)_3$ ως κροκιδωτικό, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 4.4, η βέλτιστη δόση κροκιδωτικού και πολυμερούς που δίνει το ελάχιστο CST είναι 1% και 15 g/kg TS αντιστοίχως, με μικρή διαφορά από το $Al_2(SO_4)_3$ με συγκέντρωση 0,5%, που επίσης έχει πολύ καλή απόδοση όσον αφορά τον μέσο χρόνο τριχοειδούς αναρρόφησης.

Δεδομένου ότι μία ικανοποιητική τιμή CST είναι γύρω στα 10 sec, ως εναλλακτικές λύσεις μπορούν να θεωρηθούν η χρήση του πολυμερούς σε δόση 20 g/kg TS με την περιεκτικότητα του Al^{+3} να αφορά το 0,5% και 1% ή και ακόμα 0%. Είναι επίσης άξιο προς αναφορά το γεγονός ότι καθώς αυξάνεται η δόση του πολυμερούς, από ένα σημείο και μετά (20 g/ kg TS), ο μέσος χρόνος τριχοειδούς αναρρόφησης για οποιαδήποτε συγκέντρωση Al^{+3} , αντί να μειώνεται αντιθέτως αυξάνεται (Πίνακας 4.2). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι υπάρχει ένα σημείο στη λειτουργία της μηχανικής αφυδάτωσης που από κει και πέρα κάθε συνδυασμός κροκιδωτικού-πολυμερούς δεν μπορεί να αφυδατώσει παραπάνω την χωνεμένη ιλύ και ως εκ τούτου δεν προκύπτουν τα επιθυμητά αποτελέσματα, γεγονός που συνέβη και με την χρήση του $FeCl_3$.

Στο πλαίσιο της αξιολόγησης της επίδρασης της ποιότητας της ιλύος στη δυνατότητα αφυδάτωσης της ιλύος πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με μερικώς χωνεμένη ιλύ (75% χωνεμένη-25% παχυμένη ιλύς). Παρακάτω παρουσιάζεται ένα εποπτικό διάγραμμα (Διάγραμμα 4.5) της συμπεριφοράς του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης με την αύξηση της δόσης πολυμερούς, χρησιμοποιώντας $Al_2(SO_4)_3$ συγκέντρωσης 1% για διαφορετική σύσταση ιλύος από την αναμενόμενη (75% χωνεμένη ιλύς-25% παχυμένη ιλύς). Πιο συγκεκριμένα προέκυψε ότι η βέλτιστη τιμή CST είναι στα 20 sec, τιμή αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν που προέκυψε στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε 100% χωνεμένη ιλύς (≈ 10 sec). Επιπλέον σημαντική είναι η διαφορά σχετικά με την ποσότητα του πολυμερούς που οδηγεί στο βέλτιστο CST, η οποία στην προκείμενη περίπτωση είναι αυξημένη και προσδιορίζεται στα 25 g/ kg TS. Αυτές οι δύο συνιστώσες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για την καλύτερη αφυδατωσιμότητα της ιλύος, είναι προτιμότερο η

ιλύς που χρησιμοποιείται να έχει περάσει από το στάδιο της πάχυνσης αλλά και της χώνευσης.



Διάγραμμα 4.5: Μέσος Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης με την χρήση $Al_2(SO_4)_3$ συγκέντρωσης 1% συνδυαζόμενο με πολυμερές από 0 ως 30 g/ kg TS για ιλύ χωνεμένη-παχυμένη

Συμπεράσματα

Σχετικά με τον χρόνο τριχοειδούς αναρρόφησης, στην περίπτωση που δεν προστίθεται πολυμερές και κροκιδωτικό, η αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος δεν είναι ικανοποιητική και οι αντίστοιχοι χρόνοι CST κυμαίνονται μεταξύ 300-500 sec. Κατά συνέπεια επιβεβαιώνεται η ανάγκη για τη χρήση πολυηλεκτρολύτη και ανόργανων κροκιδωτικών κατά την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος.

Η βέλτιστη δόση για ένα εξεταζόμενο κροκιδωτικό θεωρείται ότι είναι αυτή που δίνει τη μικρότερη τιμή του. Καθώς η ιλύς γίνεται πιο αφυδατώσιμη λόγω της αλλαγής στην ποσότητα της δόσης των κροκιδωτικών και του πολυηλεκτρολύτη, η αντίσταση στην απομάκρυνση του νερού από την ιλύ μειώνεται και συνεπώς ελαττώνεται και ο απαιτούμενος χρόνος για τον δεδομένο όγκο νερού να αποστραγγιστεί από το βελτιωμένο δείγμα. Στην προκείμενη περίπτωση ο μικρότερος

χρόνος αναρρόφησης με το FeCl_3 έχει μεγαλύτερη τιμή (7,6 sec) σε σχέση με το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (6,6 sec). Αυτό το γεγονός μπορεί να οφείλεται και στην υφή των κροκίδων που σχηματίζονται με το πέρας της ανάδευσης των δειγμάτων (Turchiuli & Fargues, 2004) αφού όσο πιο συμπαγείς είναι τόσο λιγότερο νερό μπορεί να διαφύγει.

Από την πειραματική διαδικασία συμπεραίνεται ότι η βέλτιστη δόση για το FeCl_3 είναι ίση με αυτήν που απαιτείται για το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ δηλαδή 10 g/kg TS, παρόλο που έχουν διαφορά στη μέτρηση του CST. Η ποσότητα του πολυμερούς που απαιτείται και στις δύο περιπτώσεις είναι επίσης η ίδια (15 g/kg TS).

Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο της βιβλιογραφικής ανασκόπησης της μεθόδου CST, αυτή αποτελεί έναν από τους ευρέως αποδεκτούς και χρησιμοποιούμενους δείκτες αφυδατωσιμότητας. Παρ' όλα αυτά έχει τονιστεί από πολλούς ερευνητές ότι η εν λόγω μέθοδος, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως η έλλειψη πίεσης (Pan *et al.*, 2003), η εστίαση κυρίως στην πρώτη φάση της αφυδάτωσης (filtration) (Novak, 2006) και η μειωμένη ευαισθησία στο καθεστώς ανάδευσης ιλύος-πολυμερούς (Krishnamurthy & Viraraghavan, 2005) τα οποία αποθαρρύνουν τη χρήση της για συνεχή έλεγχο των ιδιοτήτων της ιλύος. Η αξία της μεθόδου όμως δε μειώνεται, καθώς παραμένει εξίσου χρήσιμη, ιδιαίτερα όταν τα αποτελέσματα της χρησιμοποιούνται συγκριτικά με αυτά άλλων εργαστηριακών μετρήσεων, που δίνονται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου.

Αποτελέσματα μέτρησης της συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό μετά από φυγοκέντριση

Σχετικά με τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), η ανάλυση του υπερκείμενου υγρού κατόπιν 2 σειρών επαναλήψεων έδειξε ότι η συγκέντρωση τους μειώνεται αισθητά καθώς προστίθεται το κροκιδωτικό και το πολυμερές. Η μικρότερη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών ταυτίζεται σχεδόν με τα αποτελέσματα του CST, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των πειραμάτων όσον αφορά την βέλτιστη δόση για την αφυδάτωση της ιλύος.

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 4.3-4.8) παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των TSS στο υπερκείμενο υγρό για το FeCl_3 και για το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ σε όλες τις δόσεις. Ο συμβολισμός E0-E6 αφορά την δόση του πολυμερούς όπου E0 είναι η μηδενική ποσότητα και E6 η μέγιστη (30 g/kg TS), προσθέτοντας 5 g

πολυμερούς/kg TS κάθε φορά. Όπως φαίνεται στους παρακάτω πίνακες οι βέλτιστες δόσεις κροκιδωτικού και πολυμερούς είναι 0,5% Fe^{+3} ή Al^{+3} και 20-25 g πολυμερούς/kg TS, για τις οποίες οι συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών δεν υπερβαίνουν τα 20 mg/L.

Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση των στερεών ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο υγρό μετά την προσθήκη $FeCl_3$ (0,5%)

Δείγμα	$V_{\text{δείγμα}}$ (mL)	C_1 (mg/L)	$V_{\text{υπερ}}$ (mL)	C_2 (mg/L)
E0	24	25698	10	1640
E1	24	26300	10,5	666
E2	24	24880	12	625
E3	24	23652	13	161
E4	24	22350	17,5	85,
E5	24	21374	20	20
E6	24	20414	22	40

Πίνακας 4.4: Συγκέντρωση των στερεών ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο υγρό μετά την προσθήκη $Al_2(SO_4)_3$ (0,5%)

Δείγμα	$V_{\text{δείγμα}}$ (mL)	C_1 (mg/L)	$V_{\text{υπερ}}$ (mL)	C_2 (mg/L)
E0	24	30518	9,5	1621
E1	24	30862	12,5	448
E2	24	29290	15	273
E3	24	27996	15	240
E4	24	26790	20	20
E5	24	25732	21	38
E6	24	24578	21	42

Πίνακας 4.5: Συγκέντρωση των στερεών ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο υγρό μετά την προσθήκη $FeCl_3$ (1%)

Δείγμα	$V_{\text{δείγμα}}$ (mL)	C_1 (mg/L)	$V_{\text{υπερ}}$ (mL)	C_2 (mg/L)
E0	24	30602	5	3580
E1	24	31214	9	1133
E2	24	28758	10	890
E3	24	26658	17,5	245
E4	24	25012	20	165
E5	24	23774	20	60
E6	24	22578	20,5	126

Πίνακας 4.6: Συγκέντρωση των στερεών ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο υγρό μετά την προσθήκη $Al_2(SO_4)_3$ (1%)

Δείγμα	$V_{\deltaείγμα}$ (mL)	C_1 (mg/L)	$V_{υπερ}$ (mL)	C_2 (mg/L)
E0	24	28322	10	2340
E1	24	28642	11	572
E2	24	26534	15	433
E3	24	24876	15,5	45
E4	24	23298	15,5	32
E5	24	22092	17	70
E6	24	21034	19,5	169

Πίνακας 4.7: Συγκέντρωση των στερεών ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο υγρό μετά την προσθήκη $FeCl_3$ (2%)

Δείγμα	$V_{\deltaείγμα}$ (mL)	C_1 (mg/L)	$V_{υπερ}$ (mL)	C_2 (mg/L)
E0	24	25316	10	2340
E1	24	28274	11	1381
E2	24	26686	12	458
E3	24	25220	12,5	200
E4	24	24008	17	135
E5	24	22912	17,5	154
E6	24	21898	17,5	154

Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση των στερεών ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο υγρό μετά την προσθήκη $Al_2(SO_4)_3$ (2%)

Δείγμα	$V_{\deltaείγμα}$ (mL)	C_1 (mg/L)	$V_{υπερ}$ (mL)	C_2 (mg/L)
E0	24	31052	10	2340
E1	24	31642	10	1250
E2	24	29508	10	570
E3	24	27758	19	136
E4	24	26084	20	140
E5	24	24736	20	200
E6	24	23588	21	204

Πίνακας 4.9: Συγκέντρωση των στερεών ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο υγρό μετά την προσθήκη μόνο πολυμερούς

Δείγμα	V_{δείγμα} (mL)	C₁ (mg/L)	V_{υπερ} (mL)	C₂ (mg/L)
E0	24	32658	10	2340
E1	24	32018	8,5	1470
E2	24	30060	12	716
E3	24	28040	18	277
E4	24	26598	20	210
E5	24	25080	22	231
E6	24	24082	22	240

Στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 4.9) παραθέτονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών χρησιμοποιώντας δείγμα που περιείχε μόνο πολυμερές, χωρίς την παρουσία κάποιου κροκιδωτικού. Είναι εμφανές πως οι διαφορές είναι σημαντικές σε σχέση με τις παραπάνω αναλύσεις, αφού η ελάχιστη τιμή στην οποία μπορεί να φτάσει η συγκέντρωση των TSS στο υπερκείμενο υγρό χωρίς την προσθήκη κροκιδωτικών είναι τα 210 mg/L, τιμή αρκετά μεγάλη σε σύγκριση με αυτές που προέκυψαν από τη χρήση κροκιδωτικών.

Συμπεράσματα

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό όπως έχει προαναφερθεί, μετρήθηκε με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης. Όσο πιο αποτελεσματική η φυγοκέντρωση, τόσο λιγότερα είναι τα TSS στο υπερκείμενο υγρό. Στην παρούσα διπλωματική παρατηρήθηκε ότι στη βέλτιστη δόση του FeCl_3 (5 g Fe^{+3} /kg TS και 25 g πολυμερές /kg TS) η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό μετρήθηκε στα 20 mg/L ενώ στη βέλτιστη δόση του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (5 g Al^{+3} /kg TS και 20 g πολυμερές /kg TS) η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό μετρήθηκε στα 20 mg/L.

Παρ' όλα αυτά, αν συνυπολογιστεί το τελικό κόστος χρήσης κροκιδωτικών και πολυμερούς, σαν βέλτιστη-οικονομικά βιώσιμη λύση είναι ο συνδυασμός του FeCl_3 και του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1%) με την ίδια δόση πολυηλεκτρολύτη δηλαδή 15 g/kg TS.

Το αποτέλεσμα της συγκέντρωσης των TSS στο υπερκείμενο υγρό στη βέλτιστη δόση του πολυμερούς (20 g/ kg TS) χωρίς την προσθήκη κροκιδωτικών είναι τα 210 mg/L, τιμή πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτές που προέκυψαν από τη χρήση κροκιδωτικών. Άρα για την αποφυγή υψηλών συγκεντρώσεων των ολικών

αιωρούμενων στερεών στα στραγγίδια είναι προτιμότερη η συνδυασμένη χρήση πολυμερούς και κροκιδωτικού.

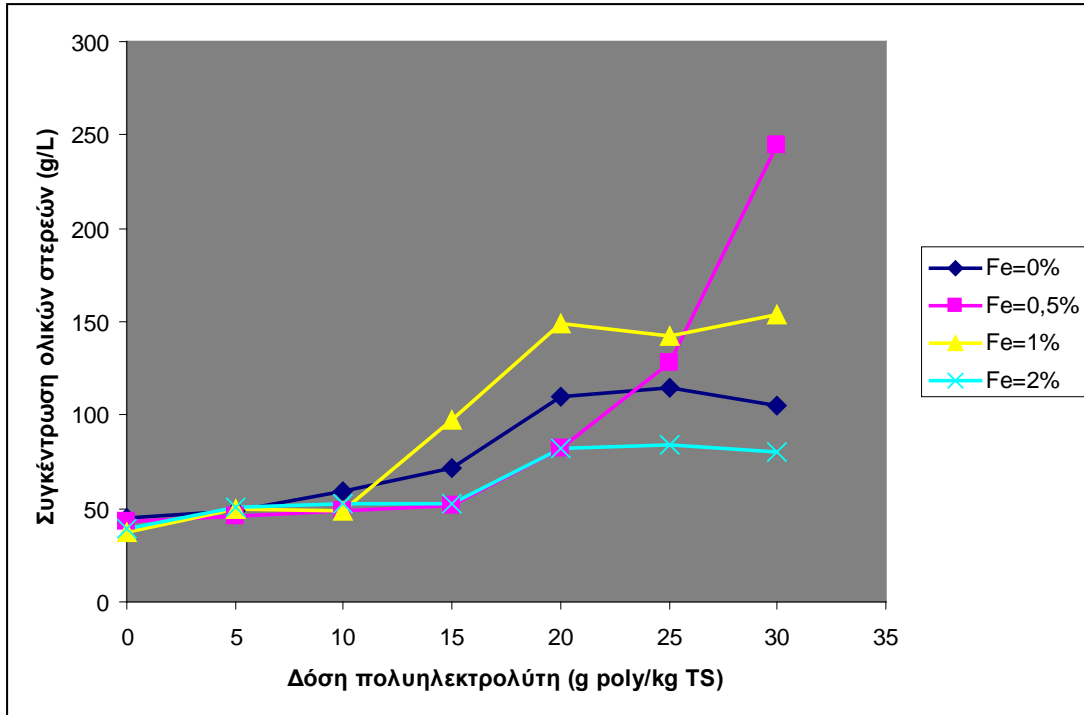
Αποτελέσματα μέτρησης της συγκέντρωσης ολικών στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ μετά από φυγοκέντριση

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ολικών στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ μετά από φυγοκέντριση λόγω της προσθήκης Fe^{+3} και Al^{+3} δεν προέκυψε με κάποια πειραματική διαδικασία αλλά είναι το αποτέλεσμα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών στο ανάμικτο υγρό και των αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό. Πιο αναλυτικά, αρχικά υπολογίστηκε η μάζα των ολικών στερεών στο ανάμικτο υγρό (M_1), η οποία προέκυψε από τον πολλαπλασιασμό της συγκέντρωσης των ολικών στερεών (C_1) στο ανάμικτο υγρό με τον όγκο του δείγματος που χρησιμοποιούνται για φυγοκέντριση ($V_{\text{δείγμα}}$) (Πίνακας 4.3-4.9). Στη συνέχεια υπολογίστηκε η μάζα των στερεών που υπήρχαν στο υπερκείμενο υγρό (M_2), η οποία προέκυψε από τον πολλαπλασιασμό της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό (C_2) με τον όγκο του υπερκείμενου υγρού ($V_{\text{υπερ}}$) (Πίνακας 4.3-4.9). Η συγκέντρωση της χημικής ιλύος

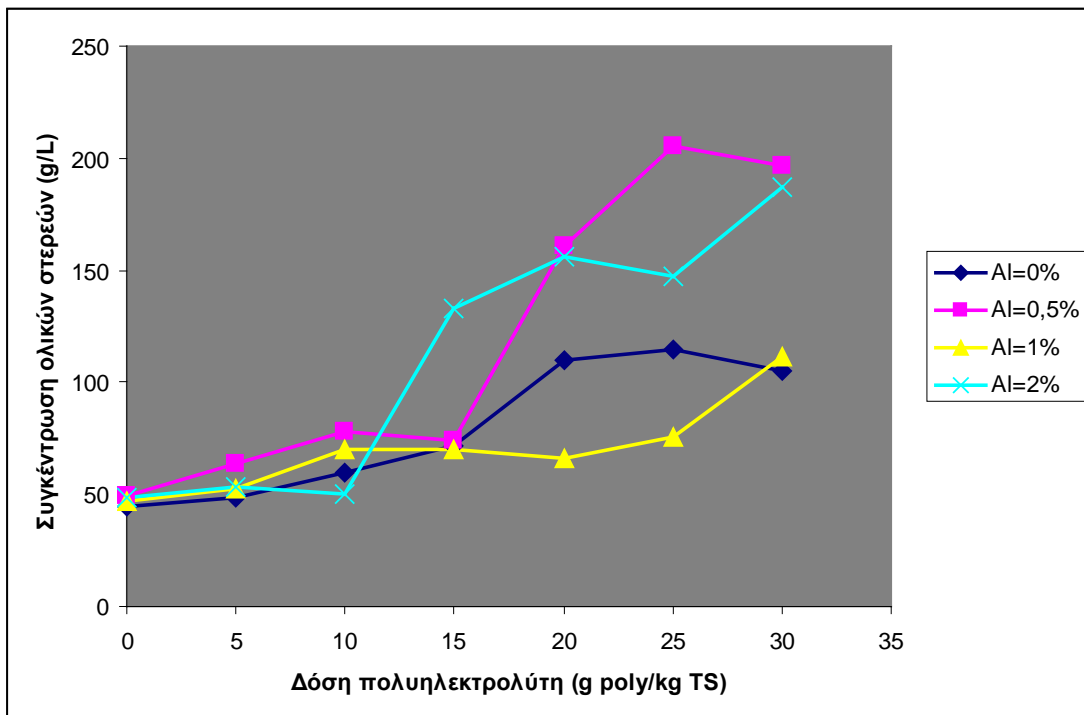
$$\text{είναι ο λόγος } \frac{M_1 - M_2}{V_{\text{δείγμα}} - V_{\text{υπερ}}} \text{ (g/L).}$$

Στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 4.6, Διάγραμμα 4.7), φαίνεται γραφικά η μεταβολή της συγκέντρωσης ολικών στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ μετά από φυγοκέντριση σε σχέση με τη δόση του πολυηλεκτρολύτη και των κροκιδωτικών.

Παρατηρείται πως η συγκέντρωση των ολικών στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ έχει αυξητική τάση, με τη μέγιστη τιμή της να αντιστοιχεί στη βέλτιστη τιμή της δόσης κροκιδωτικού-πολυηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση των ολικών στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ μετά από φυγοκέντρωση κατά την προσθήκη FeCl_3 περιεκτικότητας 0%, 0,5%, 1% και 2%



Διάγραμμα 4.7: Συγκέντρωση των ολικών στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ μετά από φυγοκέντρωση κατά την προσθήκη $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ περιεκτικότητας 0%, 0,5%, 1% και 2%

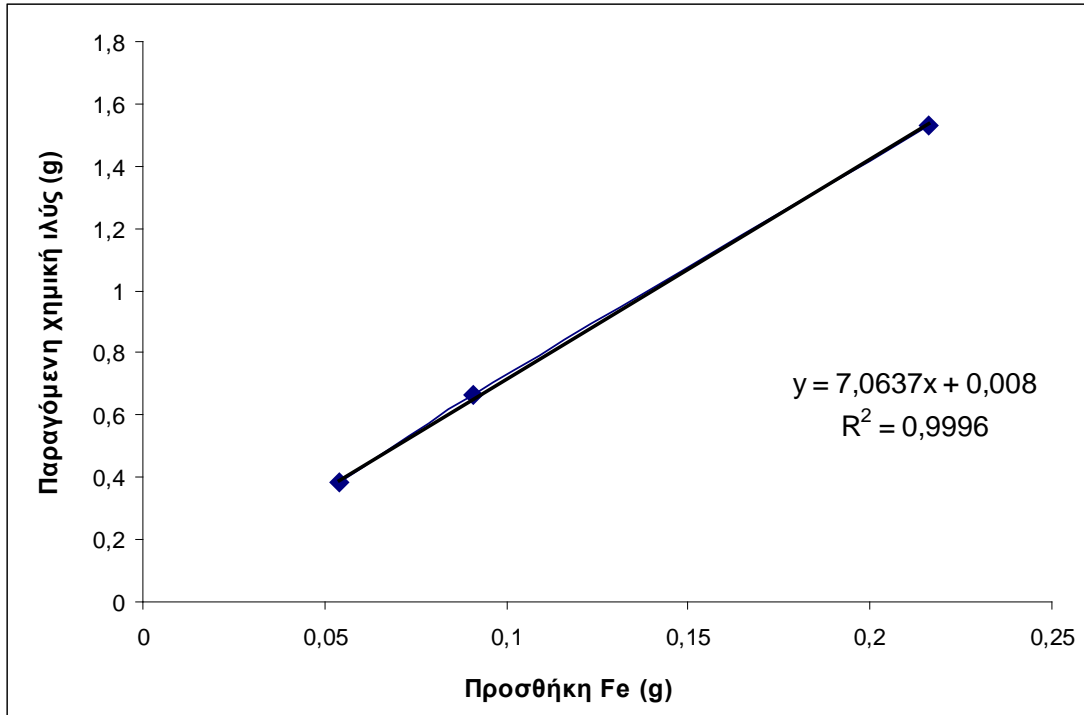
Συμπεράσματα

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ολικών στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ μετά από φυγοκέντριση τόσο μειώνονται τα αιωρούμενα στερεά στο υπερκείμενο υγρό γεγονός που προέκυψε τόσο κατά τη βελτίωση με σίδηρο όσο και με αργίλιο, αποδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο την επιτυχία των πειραμάτων για την αφυδατωσιμότητα της ιλύος. Επίσης από τα πειράματα αυτά προκύπτει ότι ο βέλτιστος συνδυασμός που δίνει υψηλή συγκέντρωση στερεών στην ιλύ και για το Fe^{+3} και για το Al^{+3} είναι 0,5% με δόση πολυηλεκτρολύτη περίπου 25 g/kg TS, αποτελέσματα που ταυτίζονται με τη με τα πειράματα μέτρησης της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στα στραγγίδια.

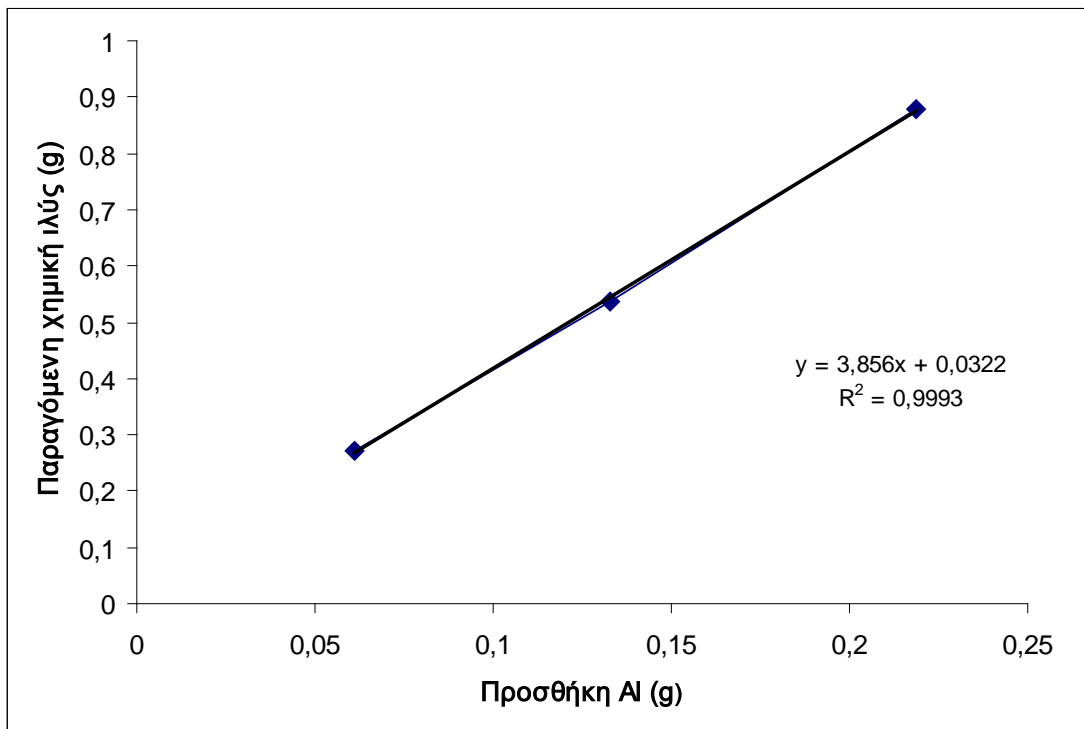
Παρ' όλα αυτά, αν συνυπολογιστεί το τελικό κόστος χρήσης κροκιδωτικών και πολυμερούς, σαν βέλτιστη-οικονομικά βιώσιμη λύση είναι ο συνδυασμός του $FeCl_3$ και του $Al_2(SO_4)_3$ (1%) με την ίδια δόση πολυηλεκτρολύτη δηλαδή 15 g/kg TS.

4.3 Προσδιορισμός της παραγόμενης ποσότητας χημικής ιλύος λόγω της προσθήκης Fe^{+3} και Al^{+3}

Σχετικά με την παραγόμενη ποσότητα χημικής ιλύος που προέκυψε από την προσθήκη των κροκιδωτικών $FeCl_3$ και $Al_2(SO_4)_3$, πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές επαναλήψεων για επαλήθευση. Όπως φαίνεται παρακάτω (Διάγραμμα 4.8, Διάγραμμα 4.9), τόσο για το $FeCl_3$ όσο και για το $Al_2(SO_4)_3$, η αύξηση είναι γραμμική και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 φτάνει το 0,99. Η γραμμικότητα που παρουσιάστηκε αποδεικνύει πως όσο περισσότερο κροκιδωτικό προστίθεται στο δείγμα ιλύος τόσο αυξανόταν η συγκέντρωση των στερεών στην αφυδατωμένη ιλύ. Συγκριτικά ωστόσο, η χρήση του $FeCl_3$ ως ανόργανο κροκιδωτικό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των ολικών στερεών σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την αύξηση της ποσότητας των ολικών στερεών κατά τη χρήση του $Al_2(SO_4)_3$. Αυτό προκύπτει αν αναλογιστεί κανείς πως όταν προστέθηκε Fe^{+3} με περιεκτικότητα 0,2% τα στερεά αυξήθηκαν κατά 1,53 g σε σχέση με το Al^{+3} περιεκτικότητας 0,2% όπου η μάζα των στερεών που δημιουργήθηκε δεν ξεπέρασε τα 0,9 g.



Διάγραμμα 4.8: Προσδιορισμός της ποσότητας παραγόμενης χημικής ιλύος κατά την προσθήκη FeCl_3 περιεκτικότητας 0,5%, 1%, 2%



Διάγραμμα 4.9: Προσδιορισμός της ποσότητας παραγόμενης χημικής ιλύος κατά την προσθήκη $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ περιεκτικότητας 0,5%, 1%, 2%

Συμπεράσματα

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της ποσότητας παραγόμενης χημικής ιλύος που παράγεται κατά την προσθήκη ανόργανων κροκιδωτικών, βάσει των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει πως για κάθε τόνο Fe^{+3} που προστίθεται σε μια ΕΕΛ, η ποσότητα της χημικής ιλύος αυξάνεται κατά 7 τόνους, ποσότητα που δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Αντίστοιχα για κάθε τόνο Al^{+3} που προστίθεται σε μια ΕΕΛ για την αφυδάτωση της χωνεμένης ιλύος, η ποσότητα της χημικής ιλύος αυξάνεται κατά 3,8 τόνους, ποσότητα που επίσης δε γίνεται να παραληφθεί. Αυτό το γεγονός οδηγεί στο συμπέρασμα πως η προσθήκη του FeCl_3 παράγει μεγαλύτερες ποσότητες χημικής ιλύος έναντι του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, όπως έχει βρεθεί και από τους Hwa & Jeyaseelan (1997).

4.4 Εκτίμηση του κόστους εφαρμογής ανόργανων κροκιδωτικών για τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος

Στο τελευταίο μέρος αυτού του κεφαλαίου θα γίνει μια εκτίμηση του κόστους της χρήσης ανόργανων κροκιδωτικών (FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) στη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος. Αρχικά θα γίνει μία συγκριτική αξιολόγηση του κόστους εφαρμογής μόνο του πολυηλεκτρολύτη σε σχέση με το συνδιασμό κροκιδωτικού-πολυηλεκτρολύτη στην αφυδατωσιμότητα της ιλύος και στη συνέχεια θα γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο κροκιδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική. Σκοπός αυτού είναι να βρεθεί η βέλτιστη οικονομικά λύση για τη χρήση των κροκιδωτικών στην αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος, λαμβάνοντας ωστόσο υπόψη και την απαιτούμενη ποιότητα του βελτιωμένου προϊόντος που παράγεται.

Από τα τρία κριτήρια (CST/ συγκέντρωση στραγγιδίων/ συγκέντρωση στερεών στην ιλύ) που χρησιμοποιήθηκαν για τη βέλτιστη δόση κροκιδωτικών – πολυμερούς όσον αφορά την αφυδατωσιμότητα ιλύος προέκυψαν κάποιες διαφορές. Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά το CST βρέθηκε πως η βέλτιστη δόση για το Fe^{+3} και το Al^{+3} είναι 1% με δόση πολυηλεκτρολύτη 15 g/kg TS. Σχετικά με τα στραγγίδια προέκυψε πως η βέλτιστη δόση κροκιδωτικών- πολυμερούς είναι 0,5% για το Fe^{+3} και το Al^{+3} και δόση πολυηλεκτρολύτη 25 g/kg TS και 20 g/kg TS αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα ταυτίζονται και με το τρίτο κριτήριο που είχε σχέση με τη συγκέντρωση των στερεών στην ιλύ. Ωστόσο επειδή προβλέπεται μεγαλύτερη

διασπάθιση χημικών με τον παραπάνω συνδυασμό δόσεων, θεωρήθηκε ότι η βέλτιστη δόση στις δύο τελευταίες μεθόδους είναι για το Fe^{+3} και το Al^{+3} 1%, με δόση πολυηλεκτρολύτη 15 g/kg TS.

Ο υπολογισμός για το κόστος εφαρμογής των κροκιδωτικών στη χωνεμένη ιλύ γίνεται ως εξής:

Η μέση δόση πολυηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σε μια ΕΕΛ, η οποία ήταν και η βέλτιστη σύμφωνα με τα πειράματα τριχοειδούς αναρρόφησης της παρούσας διπλώματικής είναι 20 g/kg TS δηλαδή 20 kg/tn TS. Η τιμή του πολυηλεκτρολύτη είναι 4 €/kg poly, άρα για έναν tn TS το κόστος της χρήσης του πολυηλεκτρολύτη ανέρχεται στα 80 €/tn TS.

Όσον αφορά τη συνδυασμένη χρήση Fe^{+3} και πολυηλεκτρολύτη βάσει των πειραμάτων τριχοειδούς αναρρόφησης της παρούσας εργασίας προέκυψε ότι η βέλτιστη δόση είναι 10 g Fe^{+3} /kg TS και 15 g poly/kg TS δηλαδή 10 kg Fe^{+3} /tn TS και 15 kg poly/tn TS αντίστοιχα. Γνωρίζοντας ότι στον 1 τόνο διαλύματος FeCl_3 (περιεκτικότητας 140 g/kg διαλ και πυκνότητας 1,445 g/mL), περιέχονται 139,8 kg Fe^{+3} με κόστος του κάθε τόνου διαλύματος να ανέρχεται στα 200 € εξάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση του Fe^{+3} για 1 τόνο λάσπης ανέρχεται στα 14 €. Αν συνυπολογιστεί και η προσθήκη του πολυμερούς (15 kg poly/tn TS), το κόστος ανεβαίνει στα 74 €. Η χρήση του ανόργανου κροκιδωτικού FeCl_3 για τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος έχει ένα μειονέκτημα, το οποίο είναι η δημιουργία χημικής ιλύος. Όπως προέκυψε από την πειραματική διαδικασία κατά την προσθήκη 1 kg Fe^{+3} παράγονται 7 kg επιπρόσθετης λάσπης, η διαχείριση της οποίας κοστίζει 60 €/tn. Για 10 kg Fe^{+3} /tn TS παράγονται 70 kg επιπρόσθετης λάσπης, η διαχείριση της οποίας κοστίζει 4,2 €. Συνολικά το κόστος της συνδυασμένης χρήσης Fe^{+3} και πολυηλεκτρολύτη ανέρχεται περίπου στα 78 €/tn TS.

Συμπερασματικά, το κόστος της χρήσης μόνο του πολυμερούς είναι μεγαλύτερο (80 €/tn TS) από αυτό της χρήσης FeCl_3 και πολυμερούς μαζί (78 €/tn TS), άρα η δεύτερη λύση είναι πιο συμφέρουσα οικονομικά. Επίσης σε αυτή τη σύγκριση πρέπει να ληφθεί υπόψη και η σημαντική βελτίωση που παρατηρείται στην ποιότητα των στραγγιδίων λόγω της υψηλής παγίδευσης στερεών με τη χρήση του Fe^{+3} σε σχέση με τη χρήση μόνο του πολυμερούς.

Όσον αφορά τη συνδυασμένη χρήση $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και πολυηλεκτρολύτη βάσει των πειραμάτων τριχοειδούς αναρρόφησης της παρούσας εργασίας προέκυψε ότι η βέλτιστη δόση είναι 10 g Al^{+3} /kg TS και 15 g poly/kg TS δηλαδή 10 kg Al^{+3} /tn TS

και 15 kg poly/tm TS αντίστοιχα. Γνωρίζοντας ότι το κόστος της σκόνης του θειικού αργιλίου ανέρχεται στα 260 €/tn ένυδρου θειικού αργιλίου ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), εξάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση του Al^{+3} για 1 τόνο λάσπης ανέρχεται στα 28,9 €. Αν συνυπολογιστεί και η προσθήκη του πολυμερούς (15 kg poly/tm TS), το κόστος ανεβαίνει στα 88,9 €. Η χρήση του ανόργανου κροκιδωτικού $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ για τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος έχει ένα μειονέκτημα, το οποίο είναι η δημιουργία χημικής ιλύος. Όπως προέκυψε από την πειραματική διαδικασία κατά την προσθήκη 1 kg Al^{+3} παράγονται 3,8 kg επιπρόσθετης λάσπης, η διαχείριση της οποίας κοστίζει 60 €/tn. Για 10 kg Al^{+3} /tm TS παράγονται 38 kg επιπρόσθετης λάσπης, η διάθεση της οποίας κοστίζει 2,3 €. Συνολικά το κόστος της συνδυασμένης χρήσης Al^{+3} και πολυηλεκτρολύτη ανέρχεται περίπου στα 91 €/tn TS.

Συμπερασματικά, το κόστος της χρήσης μόνο του πολυμερούς είναι μικρότερο (80 €/tn TS) από αυτό της χρήσης $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και πολυμερούς μαζί (91 €/tn TS), δηλαδή αποτελεί τη βέλτιστη οικονομική λύση σε αυτήν την περίπτωση, παρόλο που τα αποτελέσματα της προσθήκης $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ στη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος είναι πολύ ικανοποιητικά. Επίσης σε αυτή τη σύγκριση πρέπει να ληφθεί υπόψη και η σημαντική βελτίωση που παρατηρείται στην ποιότητα των στραγγιδίων λόγω της υψηλής παγίδευσης στερεών με τη χρήση του Al^{+3} σε σχέση με τη χρήση μόνο του πολυμερούς.

Όσον αφορά τη συγκριτική αξιολόγηση ανάμεσα στα δύο ανόργανα κροκιδωτικά (FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, όπως φαίνεται και από τους παραπάνω υπολογισμούς, διαφέρουν αρκετά στο κόστος. Πιο συγκεκριμένα η εφαρμογή του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ στην αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος είναι αρκετά ακριβότερη παρόλο που η χρήση του FeCl_3 παράγει περισσότερη χημική λάσπη.

Για τη σωστή λειτουργία μιας ΕΕΛ, η εφαρμογή των ανόργανων κροκιδωτικών και του πολυμερούς πρέπει να είναι συνδυασμός της δόσης που παράγει ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα στην ποιότητα της αφυδατωμένης ιλύος και αποτελεί μια βιώσιμη οικονομικά λύση.

***Κεφάλαιο 5: Ανάλυση Αποτελεσμάτων της Χρήσης
Ανόργανων Κροκιδωτικών στην Επεξεργασία Λυμάτων***

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που σκοπό είχαν τη διερεύνηση της απόδοσης της προσθήκης ανόργανων κροκιδωτικών (FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) στη χημική κατακρήμνιση του διαλυτού φωσφόρου από τα πρωτοβάθμια λύματα.

Τα πειράματα περιελάμβαναν την προσθήκη διαφόρων δόσεων Fe^{+3} και Al^{+3} σε δείγματα πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων και ήταν της τάξης του 1-300 mg/L έκαστο και τη χρήση του φασματοφωτόμετρου για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του διαλυτού φωσφόρου στα πρωτοβάθμια λύματα προερχόμενα από την Ψυττάλεια. Παράλληλα με την εξέταση της χημικής απομάκρυνσης του φωσφόρου και προκειμένου να μπορέσει να υπολογιστεί η χημική λάσπη που δημιουργούνται με την προσθήκη των κροκιδωτικών, γινόταν και συνεχής παρακολούθηση του ποσοστού των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στα λύματα.

5.2 Παρουσίαση και σχολισμός των αποτελεσμάτων

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της επίδρασης της προσθήκης Fe^{+3} ή Al^{+3} στα πρωτοβάθμια λύματα με στόχο τη χημική κατακρήμνιση φωσφόρου ήταν οι εξής:

1. Μέτρηση της συγκέντρωσης διαλυτού φωσφόρου στα πρωτοβάθμια λύματα πριν και μετά τη χρήση κροκιδωτικών
2. Μέτρηση της συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στα πρωτοβάθμια λύματα μετά τη χρήση κροκιδωτικών

Μέτρηση της συγκέντρωσης διαλυτού φωσφόρου στα πρωτοβάθμια λύματα μετά τη χρήση κροκιδωτικών

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που προέκυψαν από την προσθήκη ανόργανων κροκιδωτικών σε πρωτοβάθμια λύματα για την κατακρήμνιση του φωσφόρου κρίνονται ικανοποιητικά και σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν την επίδραση της δόσης του Fe^{+3} και Al^{+3} στην

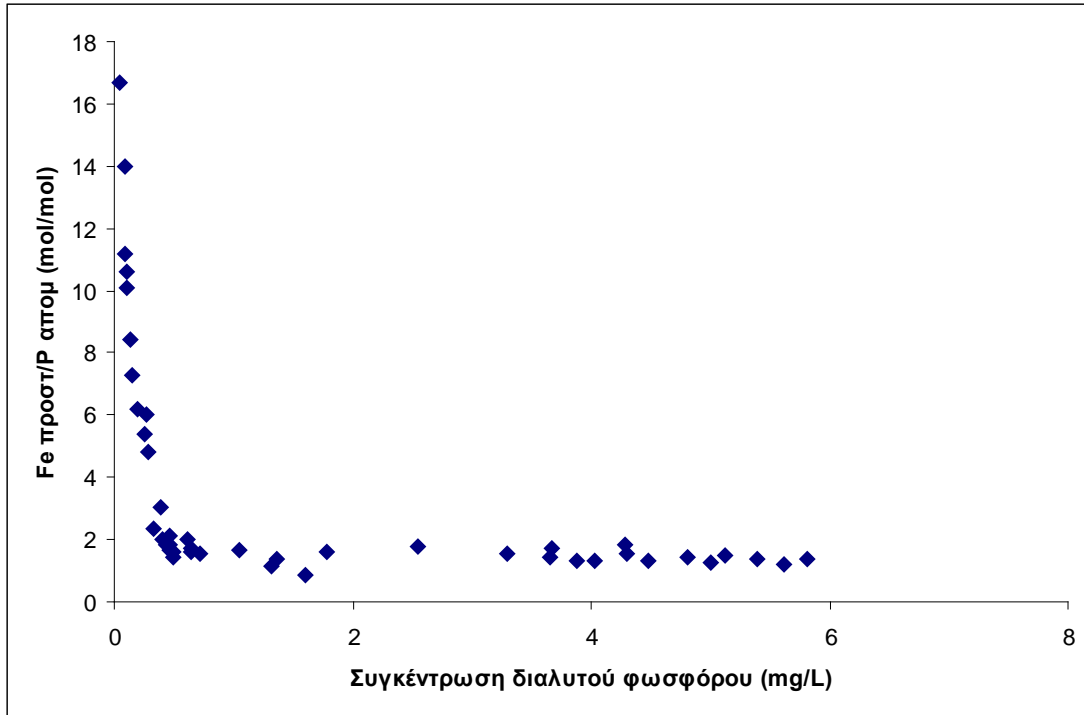
απομάκρυνση του διαλυτού φωσφόρου, που παρουσιάζονται σε παρακάτω διαγράμματα.

Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν την εγκυρότητα του μοντέλου χημικής κατακρήμνισης φωσφόρου. Όπως φαίνεται στα σχήματα, δύο περιοχές μπορούν να διακριθούν (Schroeder, 1988):

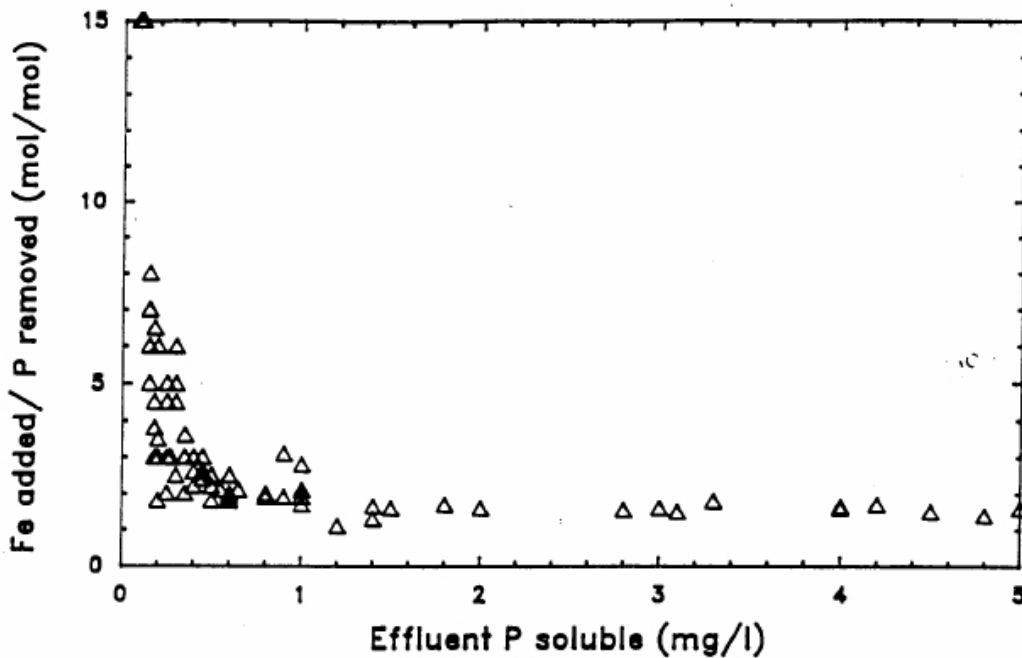
α) η στοιχειομετρική ζώνη ή ζώνη δημιουργίας ενός μόνο στερεού του $\text{Me}_r \text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-1}(\text{s})$ και β) η ζώνη ισορροπίας ή ζώνη δημιουργίας δύο στερεών του $\text{Me}_r \text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-1}(\text{s})$ και του $\text{MeOOH}(\text{s})$.

Η τομή του οριζόντιου τμήματος της καμπύλης (στοιχειομετρική ζώνη) με τον κατακόρυφο άξονα δίνει την τιμή του συντελεστή r για το σίδηρο και το αργίλιο. Η τομή του κατακόρυφου τμήματος της καμπύλης (ζώνη ισορροπίας) με τον οριζόντιο άξονα δίνει μια εκτίμηση της συγκέντρωσης διαλυτότητας του φωσφόρου για το συγκεκριμένο ίζημα μετάλλου και φωσφόρου που δημιουργείται.

Πιο αναλυτικά, στο Διάγραμμα 5.1 που αφορά την επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Fe^{+3}/P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου, φαίνεται πως καθώς προστίθεται το συγκεκριμένο κροκιδωτικό (FeCl_3), η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου μειώνεται με σταθερό ρυθμό και φτάνει περίπου μέχρι τα 0,4 mg/L. Από αυτό το σημείο και μετά, παρόλο που εξακολουθεί να αυξάνεται η συγκέντρωση του κροκιδωτικού, η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου δε μειώνεται παραπάνω. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει πως καθώς προστίθεται κροκιδωτικό στο διάλυμα, δεν αντιδρά πλέον με το φωσφόρο αλλά σχηματίζει τα αντίστοιχα υδροξείδια του μετάλλου. Ο συντελεστής r ισούται περίπου με 2,3 g Fe^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου τιμή εξαιρετικά ικανοποιητική βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας (U.S EPA, 1976). Επίσης παρατίθεται και διάγραμμα παρόμοιας μελέτης (Διάγραμμα 5.2), στο οποίο φαίνεται πως ο συντελεστής r παίρνει περίπου την τιμή 2 g Fe^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου γεγονός που αποδεικνύει την ορθότητα των μετρήσεων της παρούσας διπλωματικής.



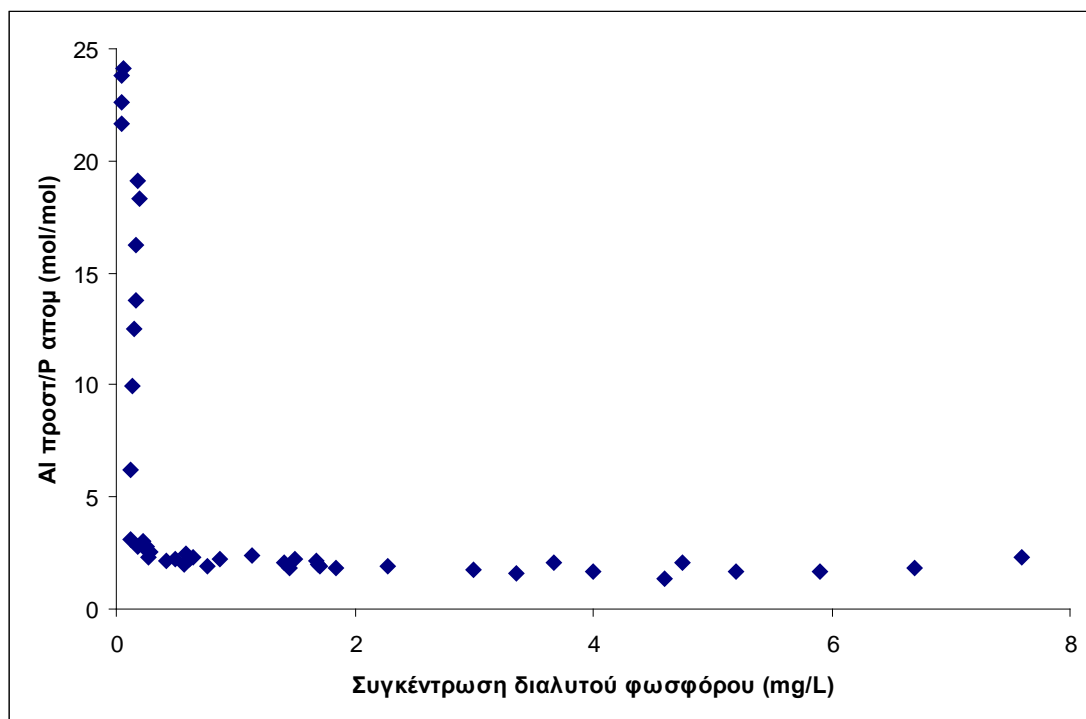
Διάγραμμα 5.1: Η επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Fe^{+3} / P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου



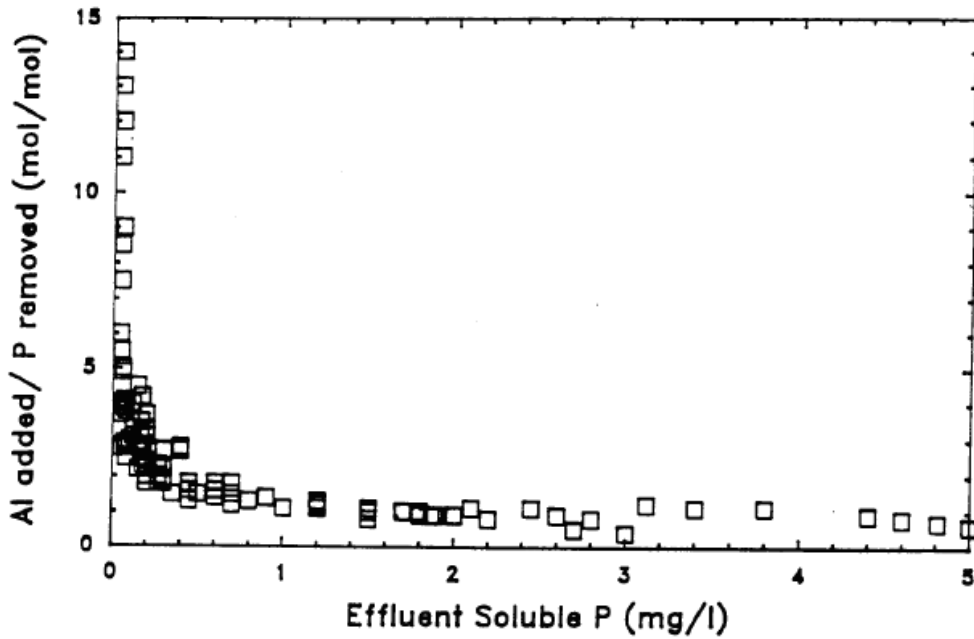
Διάγραμμα 5.2: Η επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Fe^{+3} / P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου (Μαμάης, 2000)

Αντίστοιχα στο Διάγραμμα 5.3 που αφορά την επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Al^{+3}/P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου, φαίνεται πως καθώς προστίθεται το συγκεκριμένο κροκιδωτικό ($Al_2(SO_4)_3$), η συγκέντρωση του φωσφόρου μειώνεται με σταθερό ρυθμό και φτάνει περίπου μέχρι τα 0,2 mg/L. Από αυτό το σημείο και μετά, παρόλο που εξακολουθεί να αυξάνεται η συγκέντρωση του κροκιδωτικού, η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου δε μειώνεται παραπάνω. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει πως καθώς προστίθεται κροκιδωτικό στο διάλυμα, δεν αντιδρά πλέον με το φωσφόρο αλλά σχηματίζει τα αντίστοιχα υδροξείδια του μετάλλου (Al). Ο συντελεστής r κυμαίνεται στο 1,6-2 g Al^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου, τιμή που δεν ταυτίζεται με τη διεθνή βιβλιογραφία στην οποία το r ισούται περίπου με 0,87 (U.S EPA, 1976; <http://www.Holland company.com/documents/phostreatoptions.pdf>).

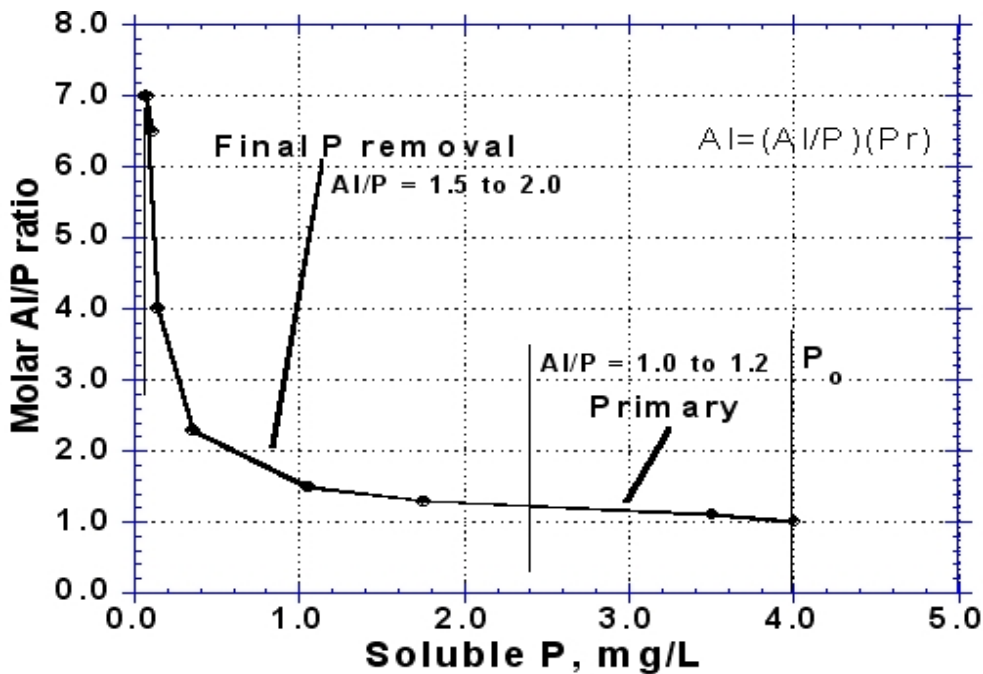
Ωστόσο παρατίθενται διάγραμματα παρόμοιων μελετών (Διάγραμμα 5.4, Διάγραμμα 5.5), στα οποία φαίνεται πως ο συντελεστής r παίρνει περίπου την τιμή 2 g Al^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου γεγονός που αποδεικνύει ότι η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ίσως περιείχε σφάλματα αλλά τουλάχιστον ήταν μικρού ποσοστού.



Διάγραμμα 5.3: Η επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Al^{+3} / P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου



Διάγραμμα 5.4: Η επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Al^{+3} / P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου (Μαμάης, 2000)



Διάγραμμα 5.5: Η επίδραση του λόγου της προστιθέμενης δόσης Al^{+3} / P απομακρυνόμενου στη συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου (Stensel *et al.*, 2006)

Συμπεράσματα

Αυτό που προκύπτει από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας είναι πως υπάρχουν κάποιες διαφορές ως προς την απόδοση των δύο ανόργανων κροκιδωτικών. Αυτές οι διαφορές αφορούν την τελική συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα μετά την κροκίδωση και το λόγο της προστιθέμενης δόσης του μετάλλου/P αποκρυνόμενου.

Πιο συγκεκριμένα από τις αναλύσεις προέκυψε ότι η κροκίδωση με αργίλιο επιφέρει μεγάλη απομάκρυνση του διαλυτού φωσφόρου από τα πρωτοβάθμια λύματα και του οποίου η συγκέντρωση φτάνει τα 0,2 mg/L. Αντίθετα ο σίδηρος δεν κατάφερε να επιφέρει την ίδια ή μεγαλύτερη χημική κατακρήμνιση στα πρωτοβάθμια λύματα (συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου 0,4 mg/L). Τα αποτελέσματα αυτά ταυτίζονται και με τη διεθνή βιβλιογραφία (<http://www.hollandcompany.com/documents/phostreatoptions.pdf>).

Σχετικά με το λόγο της προστιθέμενης δόσης του μετάλλου/P αποκρυνόμενου, εξήχθη το συμπέρασμα πως χρειάζεται να προστεθεί περισσότερη μάζα Fe^{+3} ώστε να απομακρυνθεί 1 g P σε σχέση με το Al^{+3} (2,3 g Fe^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου και 1,8 g Al^{+3} προστ/g P απομακρυνόμενου αντίστοιχα).

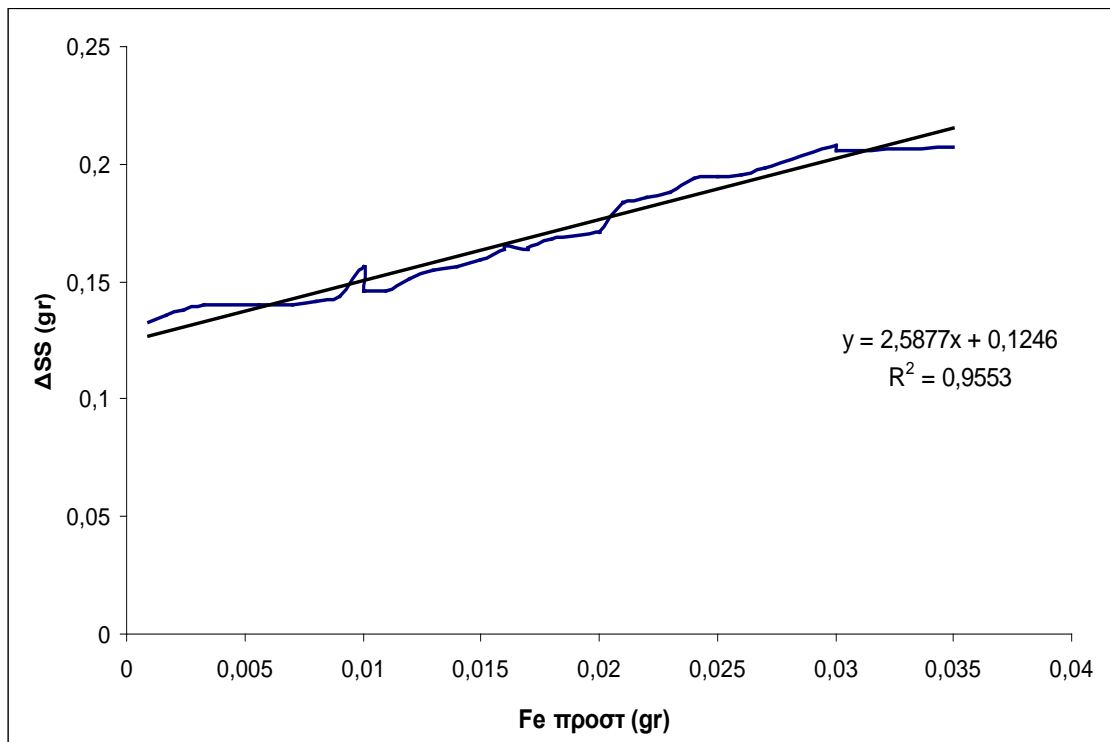
Μέτρηση της συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στα πρωτοβάθμια λύματα μετά τη χρήση κροκιδωτικών

Σχετικά με την παραγωγή χημικής ιλύος, όπως έχει προαναφερθεί, η προσθήκη μετάλλων στην πρωτοβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση φωσφόρου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος κατά 50-100 %. Αντίστοιχα προσθήκη μετάλλων στη δευτεροβάθμια επεξεργασία προκαλεί αύξηση της παραγόμενης περίσσειας ιλύος κατά 30-40%.

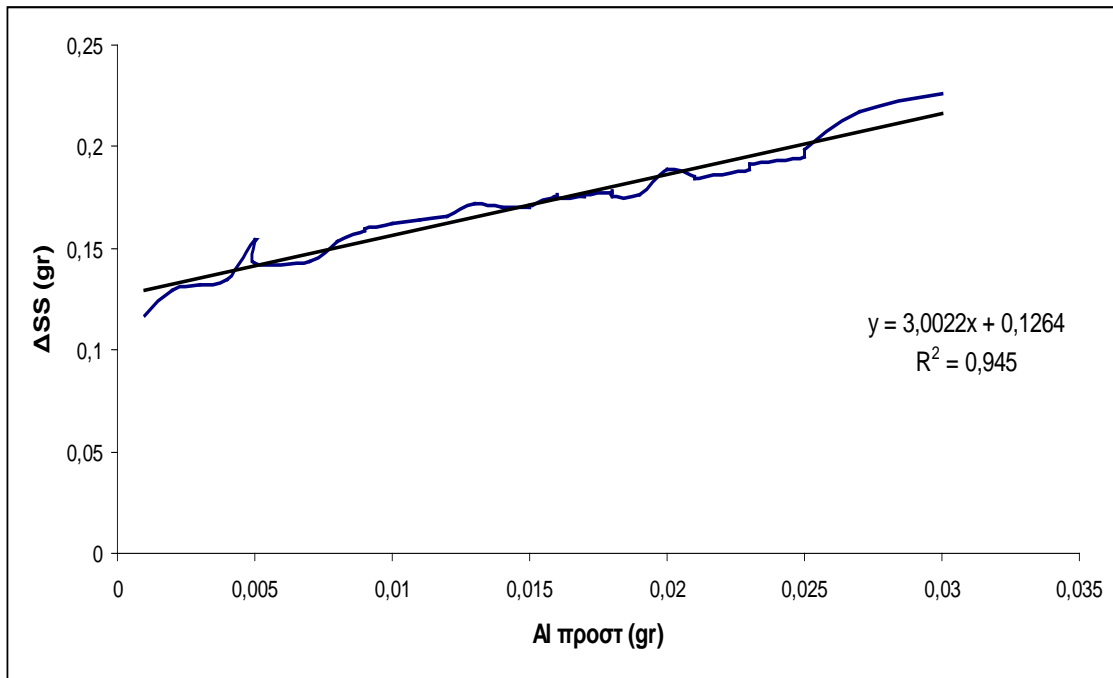
Η επίδραση της προσθήκης μετάλλων για την απομάκρυνση φωσφόρου φαίνεται στο Διάγραμμα 5.6 και 5.7. Η παραγόμενη ποσότητα ιλύος προέκυψε περίπου ίση με 2,58 g SS/g προστιθέμενου Fe^{+3} ή 14,4 g SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο και 3 g SS/g προστιθέμενου Al^{+3} ή 13,5 g SS ανά ημέρα ανά εξυπηρετούμενο κάτοικο. Όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα, τα αποτελέσματα σχετικά με την παραγωγή χημικής ιλύος είναι πολύ ικανοποιητικά και σχεδόν ταυτίζονται με την ξένη βιβλιογραφία, αφού η εξίσωση που διέπει τη σχέση

ανάμεσα στο προστιθέμενο Fe^{+3} (g) και την αύξηση των SS (g) είναι $y=2,5877x+0,1246$ και η εξίσωση που διέπει τη σχέση ανάμεσα στο προστιθέμενο Al^{+3} (g) και την αύξηση των SS (g) είναι $y=3,0022x+0,1264$.

Στη περιοχή των ιδιαίτερα χαμηλών συγκεντρώσεων φωσφόρου, λόγω της δημιουργίας δύο στερεών στη ζώνη ισορροπίας, παρατηρείται σημαντική αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης χημικής ιλύος. Για παράδειγμα η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος για την επίτευξη συγκέντρωσης ολικού φωσφόρου στη τελική εκροή ίση με 0,2 mg/L είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη της ποσότητας της παραγόμενης ιλύος για την επίτευξη συγκέντρωσης ολικού φωσφόρου στην τελική εκροή που κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 2 mg/L (Μαμάης, 2000).



Διάγραμμα 5.6: Η χημική λάσπη που παράγεται (g) ανά Fe^{+3} που προστίθεται (g)



Διάγραμμα 5.7: Η χημική λάσπη που παράγεται (g) ανά Al^{+3} που προστίθεται (g)

Συμπεράσματα

Αυτό που προκύπτει από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας είναι πως υπάρχουν κάποιες διαφορές ως προς την απόδοση των δύο ανόργανων κροκιδωτικών. Αυτές οι διαφορές αφορούν τη χημική λάσπη που παράγεται από το κάθε κροκιδωτικό και τους δεσμούς που αναπτύσσει το κάθε μέταλλο με το φωσφόρο.

Τα αδρανή τα οποία δημιουργούνται με την προσθήκη κροκιδωτικών διαφέρουν αφού όπως προέκυψε από τα διαγράμματα παράγονται 2,58 g SS/g Fe^{+3} προστ και 3 g SS/g Al^{+3} προστ. Ωστόσο, η χημική λάσπη που δημιουργείται και είναι συνάρτηση της μάζας των SS που παράγονται ανά μάζα φωσφόρου που απομακρύνεται είναι περισσότερη κατά την κροκίδωση με Fe^{+3} (6 g SS/g Ραπομ) παρά με Al^{+3} (5,4 g SS/g Ραπομ), αποτελέσματα που ταυτίζονται με παρόμοιες μελέτες (Μαμάης, 2000).

Έχεις επίσης παρατηρηθεί, ότι κάτω από ανοξικές συνθήκες οι δεσμοί που έχει σχηματίσει ο σίδηρος με το φωσφόρο μπορεί να ελευθερωθούν πάλι στο σύστημα αυξάνοντας έτσι τα επίπεδα φωσφόρου στα διαλύματα. Αυτό το γεγονός οφείλεται στους ασθενείς δεσμούς που έχει σχηματίζει ο σίδηρος με το φωσφόρο σε

αντιδιαστολή με το αργίλιο το οποίο σχηματίζει ισχυρότερους δεσμούς (<http://www.hollandcompany.com/documents/phostreatoptions.pdf>).

5.3 Εκτίμηση του κόστους εφαρμογής ανόργανων κροκιδωτικών για τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου από πρωτοβάθμια λύματα

Στο τελευταίο μέρος αυτού του κεφαλαίου θα γίνει μια οικονομική συγκριτική αξιολόγηση ανάμεσα στο FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ σχετικά με την απόδοση τους στη χημική απομάκρυνση φωσφόρου, λαμβάνοντας υπόψη την οικονομική επιβάρυνση που μπορεί να υποστεί μία ΕΕΛ, όταν δέχεται λύματα ισοδύναμου πληθυσμού 135.000 κατοίκων. Σκοπός αυτού είναι να βρεθεί η βέλτιστη οικονομικά λύση για τη χρήση των κροκιδωτικών στην απομάκρυνση φωσφόρου από τα πρωτοβάθμια λύματα, λαμβάνοντας ωστόσο υπόψη και την απαιτούμενη ποιότητα του προϊόντος που παράγεται.

Ο υπολογισμός έγινε ως εξής:

Θεωρώ ότι τα δεδομένα εισόδου της εγκατάστασης:

- $Q=27.000 \text{ m}^3/\text{d}$

Αυτή η τιμή προέκυψε ως εξής: Έστω ότι ο κάθε κάτοικος καταναλώνει κατά μέσο όρο την ημέρα 250 L νερό εκ των οποίων το 80% καταλήγει στα λύματα δηλαδή 200 L νερό/κάτ/ημ

Οι κάτοικοι της πόλης είναι 135.000 άρα η μέση ημερήσια παροχή λυμάτων ανέρχεται στα $27.000 \text{ m}^3/\text{d}$

- $P=10 \text{ mg/L}$

Η συγκέντρωση φωσφόρου στην είσοδο του βιολογικού αντιδραστήρα είναι ίση με $P=10 \text{ mg/L}$. Θεωρώ ότι το ποσοστό του φωσφόρου που θα απομακρυνθεί με βιολογικές διεργασίες στην αναερόβια δεξαμενή είναι ίσο με 20% συνεπώς ο φωσφόρος που θα απομακρυνθεί με την προσθήκη χημικών αντιπροσωπεύει το 80% της αρχικής συγκέντρωσης. Συνεπώς ενώ το όριο στην έξοδο πρέπει να είναι $P=1 \text{ mg/L}$, με χημική επεξεργασία θα απομακρύνω $P_{\text{χημ}}=8 - 1 = 7 \text{ mg/L}$

δηλαδή μάζα $P_{\text{χημ}}=Q*7 \text{ mg/L}=(27.000/1000)*7 \text{ kg P/d} \Rightarrow P_{\text{χημ}}=189 \text{ kg P/d}$

Ο τρισθενής σίδηρος που απαιτείται όπως προέκυψε από τα πειράματα είναι $2,3 \text{ kg Fe}^{+3}/\text{kg P}$ απομ άρα συνολικά θα απαιτηθούν $\text{Fe}^{+3}=2,3 \cdot P_{\text{χημ}}=2,3 \cdot 189 \text{ kg Fe}^{+3}/\text{d} \Rightarrow P_{\text{χημ}}=434,7 \text{ kg Fe}^{+3}/\text{d}$

Όπως έχει προκύψει από υπολογισμούς βάσει της περιεκτικότητας (140 g/kg διαλ) και της πυκνότητας ($1,445 \text{ g/mL}$), στον 1 tn διαλύματος FeCl_3 περιέχονται $139,8 \text{ kg Fe}^{+3}$ με κόστος του κάθε tn διαλύματος να ανέρχεται στα 200 € Συμπερασματικά η συγκεκριμένη ΕΕΛ χρειάζεται να καταναλώσει για Fe^{+3} σε καθημερινή βάση 622 € ή 226.990 €έτος ή $0,023 \text{ €m}^3$.

Το αργίλιο που απαιτείται όπως προέκυψε από τα πειράματα είναι $1,8 \text{ kg Al}^{+3}/\text{kg P}$ απομ άρα συνολικά η μάζα Al^{+3} που θα απαιτηθεί είναι: $1,8 \cdot P_{\text{χημ}}=1,8 \cdot 189 \text{ kg Al}^{+3}/\text{d} \Rightarrow P_{\text{χημ}}=340 \text{ kg Al}^{+3}/\text{d}$

Όπως έχει προκύψει από τυπολογισμούς βάσει της περιεκτικότητας του alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), στον 1 tn διαλύματος $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ περιέχονται περίπου 90 kg Al^{+3} με κόστος του κάθε tn διαλύματος να ανέρχεται στα 260 € Συμπερασματικά η συγκεκριμένη ΕΕΛ χρειάζεται να καταναλώσει για Al^{+3} σε καθημερινή βάση 982 € ή 358.511 €έτος ή $0,036 \text{ €m}^3$.

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων, η παραγόμενη ποσότητα χημικής ιλύος κατά την προσθήκη Fe^{+3} ανέρχεται σε $2,58 \text{ g SS/g Fe}^{+3}$. Κατά συνέπεια η παραγόμενη ποσότητα του Fe^{+3} ισούται με $2,58 \cdot 434,7 \text{ kg Fe}^{+3}/\text{d}=1.121,5 \text{ kg SS}/\text{d}$. Αντίστοιχα η παραγόμενη ποσότητα χημικής ιλύος κατά την προσθήκη Al^{+3} ανέρχεται σε $3 \cdot 340 \text{ kg Al}^{+3}/\text{d}=1.020 \text{ kg SS}/\text{d}$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το κόστος διάθεσης της ιλύος είναι περίπου 60 €tn TS , το κόστος διαχείρισης της χημικής ιλύος για Fe^{+3} και Al^{+3} ανέρχεται περίπου σε 67 €d και 61 €d αντίστοιχα.

Όσον αφορά τη συγκριτική αξιολόγηση ανάμεσα στα δύο ανόργανα κροκιδωτικά (FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, όπως φαίνεται και από τους παραπάνω υπολογισμούς διαφέρουν κατά πολύ στο κόστος. Πιο συγκεκριμένα η εφαρμογή του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ στη χημική απομάκρυνση φωσφόρου είναι αρκετά ακριβότερη (1.043 €d) από την εφαρμογή του FeCl_3 (689 €d).

Γενικότερα, για τη σωστή λειτουργία μιας ΕΕΛ, η εφαρμογή των ανόργανων κροκιδωτικών στα λύματα πρέπει να είναι συνδυασμός της δόσης που παράγει ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα στην απομάκρυνση του φωσφόρου από τα πρωτοβάθμια λύματα και να αποτελεί μια βιώσιμη οικονομικά λύση.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

6.1 Αναγκαιότητα και σύγκριση της χρήσης των ανόργανων κροκιδωτικών $FeCl_3$ και $Al_2(SO_4)_3$ στην επεξεργασία λυμάτων και ιλύος

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η πειραματική προσέγγιση της σωστής επιλογής και χρήσης των χημικών βελτιωτικών $FeCl_3$ και $Al_2(SO_4)_3$ για μία οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον διαχείριση των λυμάτων και της ιλύος.

Οι εφαρμογές που μελετήθηκαν στις εργαστηριακές αναλύσεις της εν λόγω εργασίας ήταν α) η διερεύνηση της απόδοσης της προσθήκης σιδήρου και αργιλίου στα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος αλλά και η απαιτούμενη δόση πολυμερούς προκειμένου η ιλύς να αποκτήσει ικανοποιητικές ιδιότητες αφυδάτωσης β) ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας της προσθήκης σιδήρου ή αργιλίου στην απομάκρυνση φωσφόρου από τα λύματα. Στην πρώτη περίπτωση (α) τα πειράματα περιελάμβαναν τη χρήση του CST για τη μέτρηση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος και της συγκέντρωση των ολικών (TS) στην ιλύ μετά από φυγοκέντριση. Στη δεύτερη περίπτωση (β) τα πειράματα περιελάμβαναν τη χρήση φασματοφωτόμετρου για τον προσδιορισμό του διαλυτού φωσφόρου στα λύματα έπειτα από την προσθήκη των κροκιδωτικών. Παράλληλα με την εξέταση της αφυδατωσιμότητας και της απομάκρυνσης του φωσφόρου και προκειμένου να μπορέσει να υπολογιστεί η χημική λάσπη που δημιουργούνται με την προσθήκη των κροκιδωτικών, γινόταν και συνεχής παρακολούθηση του ποσοστού των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο υπερκείμενο υγρό μετά από φυγοκέντριση για τη λάσπη και στα πρωτοβάθμια λύματα μετά από διήθηση του μείγματος λύμα/κροκιδωτικό.

Πιο συγκεκριμένα, σχετικά με τα αποτελέσματα αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος, προέκυψε ότι η εφαρμογή των κροκιδωτικών μείωσε τη χρήση του πολυηλεκτρολύτη κατά 25%. Η αύξηση της χημικής ιλύος ανέρχεται στο 7% όταν προστίθεται Fe^{+3} και 3,8% όταν προστίθεται Al^{+3} . Τέλος είτε χρησιμοποιείται μόνο το πολυμερές είτε ο συνδυασμός του με κροκιδωτικά, το κόστος κυμαινόταν στα ίδια επίπεδα (78 €/tn TS για το πολυμερές, 80 €/tn TS για το συνδυασμό πολυμερούς- Fe^{+3} και 91 €/tn TS για το συνδυασμό πολυμερούς- Al^{+3}) αλλά από την άποψη της ποιότητας των στραγγιδίων, η χρήση των κροκιδωτικών τη βελτίωνε κατά πολύ σε σχέση με την εφαρμογή μόνο του κροκιδωτικού.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση των κροκιδωτικών στη χημική κατακρήμνιση φωσφόρου των πρωτοβάθμιων λυμάτων,

βρέθηκε πως η αποδοτικότερη περιοχή για τη χημική κατακρήμνιση φωσφόρου όταν χρησιμοποιείται σίδηρος είναι τα 0,4 mg/L ενώ όταν χρησιμοποιείται αργίλιο αυτή η περιοχή είναι μικρότερη και φτάνει τα 0,2 mg/L. Επιπλέον η βέλτιστη δόση κυμαινόταν σε 2,3 g Fe⁺³ προστ/g Ραπομ και 1,8 g Al⁺³ προστ/g Ραπομ. Σχετικά με τη χημική λάσπη, συμπεραίνεται ότι η χρήση του Fe⁺³ παράγει πιο μεγάλη ποσότητα (6 g SS/g Ραπομ) από αυτή που παράγεται με την εφαρμογή Al⁺³ στα πρωτοβάθμια λύματα (5,4 g SS/g Ραπομ). Τέλος η οικονομική επιβάρυνση που υφίσταται μια ΕΕΛ κυμαίνεται σε 1.043 €/d για τη χρήση Al⁺³ και από την εφαρμογή του Fe⁺³ το κόστος φτάνει τα 689 €/d.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.1) παραθέτονται συνοπτικά οι διαφορές ανάμεσα στη χρήση των δύο κροκιδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική, όπως αυτές προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία και επαληθεύτηκαν από τη διεθνή βιβλιογραφία.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην παρούσα διπλωματική, καταδεικνύουν την αναγκαιότητα της χρήσης των ανόργανων κροκιδωτικών FeCl₃ και Al₂(SO₄)₃ για τη λειτουργία μιας ΕΕΛ. Τόσο το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου από τα λύματα όσο και η αφυδατωσιμότητα της ιλύος βελτιώθηκαν σημαντικά με την προσθήκη σιδήρου ή αργιλίου.

Είναι προφανές ότι με το πέρας της εργασίας αυτής, γνωρίζοντας το ποσοστό απομάκρυνσης φωσφόρου στα πρωτοβάθμια λύματα ή αφυδάτωσης στη χωνεμένη ιλύ που πρέπει να επιτευχθεί, μπορούν εύκολα να υπολογιστούν οι κατάλληλες δόσεις των κροκιδωτικών που πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Αναμφισβήτητα η συνδυασμένη χρήση κροκιδωτικών και πολυμερούς, στη βέλτιστη δόση, μπορεί να επιφέρει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα στην αφυδατωσιμότητα της ιλύος και στην απομάκρυνση διαλυτού φωσφόρου από τα πρωτοβάθμια λύματα, επιφέροντας έτσι τη λιγότερη δυνατή περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Πίνακας 6.1: Σύγκριση των κροκιδωτικών FeCl_3 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ως προς την απόδοση στην ιλύ και τα λύματα, τη διαχείριση και το κόστος

Παράμετροι	FeCl_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
<i>Χωνεμένη Ιλύς</i>		
<i>Μονή χημική βελτίωση</i>		
Βέλτιστη δόση πολυμερούς	20 g/kg TS	20 g/kg TS
<i>Διπλή χημική βελτίωση</i>		
Βέλτιστη δόση κροκιδωτ.	1% (10 g Fe^{+3} /kg TS)	1% (10 g Al^{+3} /kg TS)
Βέλτιστη δόση πολυμερούς	15 g/kg TS	15 g/kg TS
Ολικά στερεά (TS)	7 g TS/g Fe^{+3} προστ	3,85 g TS/g Al^{+3} προστ
Ολικά αιωρ. στερεά (TSS)	$C_{\text{βέλτιστης δόσης}}=245 \text{ mg/L}$	$C_{\text{βέλτιστης δόσης}}=45 \text{ mg/L}$
Αφυδατωσιμότητα	$\text{CST}_{\text{βέλτιστο}}=7,6 \text{ sec}$	$\text{CST}_{\text{βέλτιστο}}=6,6 \text{ sec}$
Υφή κροκίδων	Λιγότερο συμπαγής	Περισσότερο συμπαγής
<i>Πρωτοβάθμια Λύματα</i>		
Βέλτιστη δόση	2,3 g Fe^{+3} προστ/g Ραπομ	1,8 g Al^{+3} προστ/g Ραπομ
Αδρανή (SS)	2,58 g SS/g Fe^{+3} προστ	3 g SS/g Al^{+3} προστ
Χημική λάσπη	6 g SS/g Ραπομ	5,4 g SS/g Ραπομ
Διαλυτός φωσφόρος	$C_{\text{βέλτιστης δόσης}}=0,4 \text{ mg/L}$	$C_{\text{βέλτιστης δόσης}}=0,2 \text{ mg/L}$
Δεσμοί με φωσφόρο	Ασθενείς	Ισχυροί
<i>Διαχείριση</i>		
Χρήση	Δύσκολη	Εύκολη
Αποθήκευση	Δύσκολη	Εύκολη
<i>Κόστος</i>	Φθηνότερο	Ακριβότερο

Βιβλιογραφία

-Ελληνική βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης Α., (1986), Εγκαταστάσεις επεξεργασίας και διάθεσης αστικών αποβλήτων, Ε.Μ.Π.

Γκίνος Ανδρέας, (2005), Διαχωρισμός αποβλήτων ελαιοτριβείου με συνδυασμένη χρήση ανόργανων και οργανικών κροκιδωτικών και χαρακτηρισμός φάσεων, Μεταπτυχιακή διατριβή, Χανιά

Κατσίρη-Κουζέλη Αλεξάνδρα, (1992), Μέθοδοι βελτίωσης ποιότητας πόσιμου νερού, ΕΜΠ

Μαμάης Δανιήλ, (2000), Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων-Χημική και Βιολογική Απομάκρυνση Φωσφόρου, ΕΜΠ

Μαρκαντωνάτος Γ., (1990), Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Δεύτερη Έκδοση, Αθήνα

Μεγάλου Κωνσταντίνα, (2003), Βελτιστοποίηση της κροκιδώσης εκροής αναερόβιου αντιδραστήρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων, Μεταπτυχιακή διατριβή, Χανιά

Πούλιος Ιωάννης, Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ.

Στάμου Α. & Βογιατζής Ζ., (1994), Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων, Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, Αθήνα

FERI-TRI A.B.E.E.(Χημικά Προϊόντα για Κατεργασία Νερού, Βιομηχανικών Απόνερων & Αστικών Λυμάτων 570 22 ΒΙ.ΠΕ.Θ. / ΣΙΝΔΟΣ Τ.Θ. 22), ΤΕΧΝΙΚΟ ΦΥΛΛΑΔΙΟ “FERRISOL CI 140” Διάλυμα άλατος τριχλωριούχου σιδήρου

FERI-TRI A.B.E.E.(Χημικά Προϊόντα για Κατεργασία Νερού, Βιομηχανικών Απόνευρων & Αστικών Λυμάτων 570 22 ΒΙ.ΠΕ.Θ. / ΣΙΝΔΟΣ Τ.Θ. 22), ΤΕΧΝΙΚΟ ΦΥΛΛΑΔΙΟ “ALUSOL 30” Διάλυμα θειικού αργιλίου 30% κ.β.

-Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Averill B. & Eldredge P., (2005), General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications v. 1.0, FWK Publishes, USA

Clark T. & Stephenson T., (1998), Effects of Chemical Addition on Aerobic Biological Treatment of Municipal Wastewater, Environmental Technology, Vol. 19, 579-590

Deneux-Mustin S., Lartiges B.S., Villemin G., Thomas P.R. F., Yvon J., Bersollon J.L. & Snidaro D., (2001), Ferric chloride and lime conditioning of activated sludges: An electron microscopic study on resin-embedded samples, Water Research, Vol. 35, 3018–3024

Dentel S.K. & Abu-Orf M.M., (1995), Laboratory and full-scale studies of liquid stream viscosity and streaming current for characterization and monitoring of dewaterability, Water Research, Vol. 29, 2663-2672

Diamantopoulos E. & Vlachos C., (1996), Coagulation-filtration of a secondary effluent by means of pre-hydrolysed coagulants, Water Science and Technology, Vol. 13, 193-201

Doyle J.D. & Parsons S.A., (2002), Struvite formation, control and recovery, Water Research, Vol. 36, 3925 – 3940.

Forsberg C., (1998), Which policies can stop large scale eutrophication?, Water Science and Technology, Vol. 37.3, 193 – 200.

Hatton W. & Simpson A.M., (1985), Use of alternative aluminium based chemicals in coagulation with particular reference to phosphorous removal, Environmental Technology Letters, Vol.6, 225-230

Hatziconstantinou G.J. & Efstathiou H., (2003), Sludge Dewatering and Disposal Practices for Small Activated Sludge Wastewater Treatment Plants, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol. A38, 2401–2412

Hwa J.T. & Jeyaseelan S., (1997), Comparison of lime and alum as oily sludge conditioners, *Water Science and Technology*, Issue 12, Vol. 36, 117–124

Jiang J.Q. & Gaham N.J.D., (1998), Pre – polymerized inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation-A review, *Water SA* 24.3 Vol. 22, 237-244

Krishnamurthy S. & Viraraghavan T., (2005), Chemical Conditioning for Dewatering Municipal Wastewater Sludges, *Energy Sources*, Vol. 27, 113-122

Lee C.H. & Liu J.C., (2001), Sludge dewaterability and floc structure in dual polymer conditioning *Advances in Environmental Research*, Vol 5, 129-136

Mamais D., Tzimas A., Efthimiadou A., Kissandrakis J. & Andreadakis A., (2008), Evaluation of Different Sludge Mechanical Dewatering Technologies, *European Conference on Sludge Management*, Liege, Belgium

Metcalf L. & Eddy H.P., (1991), *Wastewater Engineering*, Third Edition, New York

Metcalf L. & Eddy H.P., (2003), *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, Fourth Edition, McGaw Hill, 478-490, New York

Mikkelsen L.H. & Keiding K., (2002), Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering, *Water Research*, Vol 36, 2451–2462

Nguyen T.P., Hilal N., Hankins N.P & Novak J.T., (2008), Characterization of synthetic and activated sludge and conditioning with cationic polyelectrolytes, *Desalination*, Vol. 227, 103–110

Novak J.T., Sadler M.E. & Murthy S.N., (2003), Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids, *Water Research*, Vol. 37, 3136–3144

Novak J.T., (2006), Dewatering of Sewage Sludge, *Drying Technology*, Vol. 24, 1257–1262

Onay T.T. & Gonenç, I.E., (1998), An application of sludge conditioning and dewatering technique: A case study, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 461-476

Pan J.R., Huang C., Cherng M., Li K.C. & Lin C.F., (2003), Correlation between dewatering index and dewatering performance of three mechanical dewatering devices, *Advances in Environmental Research*, Vol. 7, 599–602

Papavasiliopoulos E.N. & Markantonatos P.G., (2001), Managing organic polymers in the mechanical dewatering of sludges, 7th International Conference on Environmental Science and Technology Ermoupolis, Syros island, Greece

Ratnaweera H.C., Degaard H., & Fettig J., (1992), Coagulation with prepolymerised aluminium salts and their influence on particle and phosphate removal, *Water Science and Technology* Vol.26, 1229 – 1237

Sala L., & Mujeriego R., (2001), Cultural eutrophication control through ware use, *Water Science and Technology* Vol.43, 109-116

Schroeder M., (1988), A study of chemical phosphorus removal at four sewage treatment plants, University of Wisconsin – Madison, USA

Stensel H.D., Gey G.M. & Kehrberger G.J., (2006), Evaluation of alternative technologies for upgrading wastewater treatment plants in Minnesota for new phosphorus limits, 11th Annual Education Seminar Central States Water Environment Association, Washington

Technical Guide on the Elimination of Phosphorous in Communal Sewage Treatment Plants, (1989), NYWEA, USA

Thapa K.B., Qi Y. & Hoadley A.F.A., (2009), Interaction of polyelectrolyte with digested sewage sludge and lignite in sludge dewatering, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 66–73

Thomas P.R. P.R, Allen D. & McGegor D.L., (1996), Evaluation of combined chemical and biological nutrient removal, *Water Science and Technology* Vol.34, 285 – 292

Turchiuli C. & Fargues C., (2004), Influence of structural properties of alum and ferric flocs on sludge dewaterability, *Chem Eng J*, Vol. 103(1-3),123-131

U.S. Environmental Protection Agency, (1974), *Process Design Manual for Sludge Treatment and Disposal*, EPA-625/1-74-006

U.S. Environmental Protection Agency, (1976), *Process Design Manual for Phosphorus Removal*, EPA-625/1-76-001a

U.S. Environmental Protection Agency, (1987), *Design Manual: Dewatering Municipal Wastewater Sludges*, EPA-625/1-79-011

Vesilind P.A. & Zhang G., (1984), Technique for Estimating Sludge Compactability in Centrifugal Dewatering, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol.56, 1231-1237

Yang G., Shentang Dou S., Qin S. & Tong Z., (2007), Experimental Study on Sludge Dewatering under Additives Conditioning, *International Conference on Power Engineering*, Hangzhou, China, 1256-1260

Zhao Y.Q., (2004), Settling behaviour of polymer flocculated water-treatment sludge I: analyses of settling curves, *Separation and Purification Technology*, Vol. 35, 71–80

Zhao Y.Q., (2004), Settling behaviour of polymer flocculated water-treatment sludge II: effects of floc structure and floc packing, Separation and Purification Technology, Vol. 35, 175–183.

-Διαδίκτυο

<http://kpe-kastor.kas.sch.g>

<http://www.GeneralChemical.com>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Φασματοφωτόμετρο>

<http://users.auth.g/darakas/18AzotoFosforos.pdf>

<http://www.hollandcompany.com/documents/phostreatoptions.pdf>

