

ΠΑΡΑΔΟΤΕΟ

4.3.1. Λειτουργία των πιλοτικών μονάδων

31.10.2023





ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ



ΚΥΠΡΙΑΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ



Η Πράξη συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Τ.Π.Α.) και από εθνικούς πόρους της Ελλάδας και της Κύπρου στο πλαίσιο του Προγράμματος Συνεργασίας INTERREG V-A Ελλάδα-Κύπρος 2014-2020



**ΕΛΛΗΝΙΚΟ
ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ**

Ηράκλειο, 31.10.2023

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | | |
|--------|---|----|
| 1 | ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 4 |
| 2. | ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ..... | 4 |
| 2.1 | Πιλοτική Μονάδα..... | 4 |
| 2.1.1 | Σύστημα τροφοδοσίας..... | 4 |
| 2.1.2 | Μονάδα αναερόβιου MBR, (Anaerobic Membrane Bioreactor, AnMBR)..... | 5 |
| 2.1.3 | Σύστημα Αερόβιας μονάδας MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) | 6 |
| 2.1.4 | Μονάδα μετεπεξεργασίας με φυτά Lemna minor..... | 7 |
| 2.1.5 | Μονάδα απολύμανσης με τεχνολογία προηγμένης οξείδωσης..... | 8 |
| 2.1.6 | Στρατηγική Λειτουργίας | 9 |
| 2.2 | Πιλοτική Μονάδα..... | 10 |
| 2.2.1 | Μέθοδος προσδιορισμού ολικών και πτητικών στερεών..... | 10 |
| 2.2.2 | Μέθοδος προσδιορισμού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)..... | 10 |
| 2.2.3 | Μέθοδος προσδιορισμού ολικού αζώτου | 11 |
| 2.2.4 | Μέθοδος προσδιορισμού ολικού φωσφόρου με τη μορφή ορθοφωσφωρικών ιόντων 11 | |
| 2.2.5 | Μέθοδος προσδιορισμού τιμής pH και αγωγιμότητας | 12 |
| 2.2.6 | Μέθοδος προσδιορισμού Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου..... | 13 |
| 2.2.7 | Μέθοδος προσδιορισμού νιτρώδους αζώτου..... | 13 |
| 2.2.8 | Μέθοδος προσδιορισμού της θερμογόνου δύναμης | 14 |
| 2.2.9 | Μέθοδος προσδιορισμού του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου..... | 14 |
| 2.2.10 | Μέθοδος προσδιορισμού φαινολικών ενώσεων | 14 |
| 2.2.11 | Μέθοδος προσδιορισμού μη ιονιζουσών ακτινοβολιών | 15 |
| 2.2.12 | Μέθοδος προσδιορισμού θερμικών φορτίων..... | 15 |
| 3. | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... | 17 |
| 3.1 | Δειγματοληψίες..... | 17 |
| 3.2 | Τροφοδοσία μονάδας επεξεργασίας..... | 17 |
| 3.3 | Μονάδα αναερόβιας χώνευσης | 22 |
| 3.4 | Μονάδα αερόβιας επεξεργασίας..... | 32 |
| 3.5 | Μονάδα επεξεργασίας με Lemna minor | 41 |
| 3.6 | Μονάδα προηγμένης οξείδωσης - Απομάκρυνση Φαρμακευτικών Ουσίες | 43 |
| 4. | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 49 |
| 5. | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 50 |

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το παρόν παραδοτέο **4.3.1. Λειτουργία των πιλοτικών μονάδων** πραγματοποιήθηκε από το Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο (ΕΛΜΕΠΑ) στο πλαίσιο του Πακέτου Εργασίας **(ΠΕ) 04: ΠΕ04: Λειτουργία των μονάδων επεξεργασίας**, του έργου με ακρωνύμιο **Treatment for Hospitals «T4H»** και με τίτλο πράξης: **«Επιτόπια Διαχείριση Νοσοκομειακών Υγρών Αποβλήτων με Στόχο τη Βελτίωση της Απόδοσης των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων και της Αξιοποίησης των Εκροών»**, που υλοποιείται στο πλαίσιο του προγράμματος Συνεργασίας «INTERREG V-A Ελλάδα-Κύπρος 2014-2020» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΤΠΑ) και από Εθνικούς Πόρους της Ελλάδας και της Κύπρου.

Το συγκεκριμένο παραδοτέο περιλαμβάνει τις φυσικοχημικές αναλύσεις των δειγμάτων από όλα τα στάδια του πιλοτικού συστήματος επεξεργασίας που εγκαταστάθηκε για τις δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα στο πλαίσιο της λειτουργίας της μονάδας. Με βάση τις μετρήσεις εκτιμήθηκε η απόδοση επεξεργασίας των διαφορετικών συστημάτων.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Πιλοτική Μονάδα

Η πιλοτική μονάδα επεξεργασίας των υγρών νοσοκομειακών αποβλήτων (αναλυτική περιγραφή στα αντίστοιχα παραδοτέα του έργου), εγκαταστάθηκε εντός της έκτασης του νοσοκομείου πλησίον της υπάρχουσας συμβατικής μονάδας επεξεργασίας, έτσι ώστε να ήταν εφικτό να τροφοδοτούταν με τα υγρά απόβλητα σε πραγματικό χρόνο. Η δυναμικότητα επεξεργασίας της πιλοτικής μονάδας μπορούσε να ρυθμιστεί στα επιθυμητά επίπεδα μέσω των εγκατεστημένων αντλιών, ενώ τα υγρά νοσοκομειακά απόβλητα λαμβάνονταν από ένα συγκεκριμένο φρεάτιο που χρησιμοποιούταν για την παροχή σ συμβατική μονάδα επεξεργασίας που ήταν εγκατεστημένη στο νοσοκομείο και διαχειρίζεται τα απόβλητα. Έτσι, ανάλογα με τις ρυθμίσεις ήταν εφικτό η τροφοδοσία να λαμβάνει χώρα καθόλη τη διάρκεια του 24ώρου ώστε το υγρό απόβλητο στην πιλοτική μονάδα να είναι πλήρως αντιπροσωπευτικό τόσο από επίπεδο σύστασης, όσο και από επίπεδο παροχής.

Όπως έχει προαναφερθεί η πιλοτική μονάδα επεξεργασίας αποτελείται από μια σειρά τεσσάρων τεχνολογιών σε σειρά: α) μονάδα αναερόβιου βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (AnMBR), β) αερόβιος αντιδραστήρας κινούμενης κλίνης βιοϋμενίου (MBBR) με βιοφορείς, γ) μικρή μονάδα επεξεργασίας με επιπλέοντα φυτά Lemna minor και δ) μονάδα υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου. Ακολουθεί μία συνοπτική περιγραφή.

2.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας

Τα νοσοκομειακά λύματα τροφοδοτούνται από το φρεάτιο εισόδου του βιολογικού καθαρισμού του νοσοκομείου, μετά τη πρωτοβάθμια καθίζηση, μέσω αντλητικού συστήματος συνεχούς και

αυτόματης τροφοδοσίας. Πριν την είσοδο των λυμάτων στο δοχείο τροφοδοσίας της πιλοτικής μονάδας, τα λύματα εισέρχονται σε φίλτρο screen, για την προστασία του εξοπλισμού. Το αντλητικό σύστημα αποτελείται από υποβρύχια αντλία λυμάτων παροχής τουλάχιστον 7m³/h σε μανομετρικό 8m και η διάταξη του αυτοματισμού αποτελείται από φλοτεροδιακόπτες και αισθητήρα στάθμης της δεξαμενής τροφοδοσίας. Το δοχείο τροφοδοσίας όγκου 500L διαθέτει κοχλιωτή αντλία με σκοπό τη ρύθμιση της λειτουργίας της από 30-100l/h η οποία θα τροφοδοτεί την μονάδα αναερόβιου αντιδραστήρα.

2.1.2 Μονάδα αναερόβιου MBR, (Anaerobic Membrane Bioreactor, AnMBR)

Το πρώτο στάδιο επεξεργασίας είναι η αναερόβια διάσπαση των εύκολα βιο-αποδομήσιμων οργανικών ενώσεων, η οποία επιτυγχάνεται με τα ακόλουθα στάδια: υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και τέλος μεθανογένεση. Τα λύματα μέσω της αντλίας τροφοδοσίας, εισέρχονται στην μονάδα αναερόβιου αντιδραστήρα, η οποία αποτελείται από δύο κυλινδρικούς ανοξείδωτους αντιδραστήρες (Εικόνα 1). Στο πρώτο αντιδραστήρα συμβαίνει η διαδικασία της υδρόλυσης και οξεογένεσης με συνεχή ρύθμιση του pH και ανακυκλοφορίας με τον δεύτερο αντιδραστήρα, ο οποίος χρησιμοποιείται για την κύρια αναερόβια επεξεργασία με το στάδιο της μεθανογένεσης. Η αναερόβια επεξεργασία πραγματοποιείται σε μεσόφιλες θερμοκρασίες 35-37°C, επομένως οι αντιδραστήρες είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 304, μονωμένοι, με τον δεύτερο να διαθέτει σύστημα θέρμανσης με συνεχή ανακυκλοφορία ζεστού νερού. Για την αποτροπή της διαφυγής μικροοργανισμών της αναερόβιας κοινότητας προς την αερόβια μονάδα επεξεργασίας, κατασκευάστηκε σύστημα μεμβρανών PVDF υπερδιήθησης, τύπου cross flow με διάταξη λειτουργίας "Feed and Bleed". Μέσω του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης (External MBR), επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του αναερόβιου μείγματος (στερεή και υγρή φάση).



Εικόνα 11: Μονάδα Αναερόβιας Επεξεργασίας AnMBBR, Αντιδραστήρα υδρόλυσης – οξυκογένεσης και σύστημα μεμβρανών

2.1.3 Σύστημα Αερόβιας μονάδας MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor)

Μετά το στάδιο της αναερόβιας επεξεργασίας, η επεξεργασμένη εκροή από το σύστημα υπερδιήθησης, εισέρχεται στο στάδιο της αερόβιας επεξεργασίας, στο οποίο γίνεται χρήση αντιδραστήρα MBBR. Το στάδιο αερόβιας επεξεργασίας πραγματοποιείται σε ένα αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα ποιότητας AISI 304 , χωρητικότητας όγκου αερισμού 500L (Εικόνα. 2), με σύστημα διάχυσης οξυγόνου μέσω κατάλληλης διάταξης φυσητήρα αερισμού και δίκτυο αέρα. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα τοποθετείται πληρωτικό υλικό, πλαστικοί βιοφορείς, κατάλληλης ειδικής επιφάνειας ($>500\text{m}^2/\text{m}^3$), κατά ποσοστό 40% του ωφέλιμου όγκου του αντιδραστήρα, για τη προσκόλληση της βιομάζας. Το πληρωτικό υλικό λειτουργεί ως φορέας ανάπτυξης βιομάζας. Ο αντιδραστήρας, διαθέτει επίσης ένα διαμέρισμα ηρεμίας όπου καθιζάνει η περίσσεια της βιομάζας. Το επεξεργασμένο υγρό, με υπερχείλιση, μεταφέρεται στο επόμενο στάδιο της μονάδας.



Εικόνα 22: Μονάδα Αερόβιας Επεξεργασίας MBBR, πλαστικοί βιοφορείς (πληρωτικό υλικό)

2.1.4 Μονάδα μετεπεξεργασίας με φυτά *Lemna minor*

Στο τρίτο στάδιο επεξεργασίας εγκαταστάθηκε μικρής κλίμακας επιφανειακή λίμνη σταθεροποίησης και βιοεξυγίανσης, μέσω των φυτών *Lemna minor*. Η εγκατάσταση της μονάδας μετεπεξεργασίας αποτελείται από μια σειρά δεξαμενών/λεκανών (Εικόνα 3), τοποθετημένες σε υπερυψωμένη βάση και συνδεδεμένες μεταξύ τους με συνολικό ωφέλιμο όγκο υγρών 3.0 m^3 με τη στάθμη των υγρών να μην υπερβαίνει τα 15-25cm. Οι δεξαμενές είναι κατασκευασμένες από πολυαιθυλένιο, PVC ή GRP και καλυμμένες με κατασκευή διάφανου υλικού ανθεκτικό στην ηλιακή ακτινοβολία για την αποφυγή πρόσβασης πτηνών, εντόμων ή άλλων ουσιών που ενδεχομένως να προκαλέσουν κάποια επιμόλυνση στα φυτά ή στο επεξεργασμένο υγρό. Τα σκέπαστρα είναι ανοιγόμενα για να διευκολύνεται η συλλογή της παραγόμενης φυτικής βιομάζας (φυτά *Lemna*).



Εικόνα 33: Εικόνα : Δεξαμενές/Λεκάνες Μονάδας μετεπεξεργασίας με φυτά Lemna minor.

2.1.5 Μονάδα απολύμανσης με τεχνολογία προηγμένης οξειδωσης

Η μονάδα απολύμανσης, ως τέταρτο και τελευταίο στάδιο επεξεργασίας, χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό συστήματος υπεριώδους ακτινοβολίας με παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Η εγκατάσταση αποτελείται από ένα δοχείο τροφοδοσίας/ανακυκλοφορίας όγκου 200L, το οποίο περιέχει την εκροή από τη μονάδα μετεπεξεργασίας, ένα δοχείο αποθήκευσης διαλύματος H_2O_2 όγκου 50L και ένα σύστημα UV (Εικόνα 4). Από τη δεξαμενή τροφοδοσίας, το υγρό τροφοδοτείται στο σύστημα απολύμανσης με λάμπες UV με αντλία παροχής $(1+r)Q$. Το σύστημα αυτό, περιέχει έναν αντιδραστήρα κατασκευασμένο με ανοξείδωτο χάλυβα στον οποίο είναι εγκατεστημένος λαμπτήρας UV με ακτινοβολία σε μήκος κύματος 200-400nm, με μέγιστη αποτελεσματικότητα απολύμανσης στα 254nm.



Εικόνα 44: Μονάδα απολύμανσης με τεχνολογία προηγμένης οξείδωσης.

2.1.6 Στρατηγική Λειτουργίας

Για την παρακολούθηση των φυσικοχημικών παραμέτρων της πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας επιλέχθηκαν 10 σημεία δειγματοληψίας, ώστε να αντιπροσωπεύουν το σύνολο της διεργασίας. Αυτά είναι:

ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΓΝΗ:

- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 1 : Ανεπεξέργαστα νοσοκομειακά υγρά απόβλητα μετά από εσχάρωση
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 2 : Είσοδος αναερόβιου βιοντιδραστήρα
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 3 : Ανάμεικτο υγρό αναερόβιου αντιδραστήρα
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 4 : Έξοδος αναερόβιου βιοαντιδραστήρα
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 5 : Έξοδος μεμβρανών υπερδιήθησης
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 6 : Ανάμεικτο υγρό αερόβιου βιοαντιδραστήρα
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 7 : Έξοδος αερόβιου βιοαντιδραστήρα
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 8 : Έξοδος δεξαμενών/ λεκανών Lemna Minor
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 9: Αντιδραστήρας προηγμένης οξείδωσης με υπεροξείδιο - UV ακτινοβολία
- ✓ Σημείο Δειγματοληψίας 10: Τελική εκροή

Οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος της πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας νοσοκομειακών λυμάτων ρυθμίστηκαν ώστε η ημερήσια παροχή τροφοδοσίας λυμάτων στον αναερόβιο αντιδραστήρα να ήταν 1.4 m^3 . Έτσι προκύπτει ότι ο χρόνος παραμονής στο σύστημα AnMBR είναι 8 h. Εντός του αναερόβιου αντιδραστήρα λάμβανε χώρα ρύθμιση της τιμής του pH ώστε να διατηρείται άνω του 6.5, ενώ η θερμοκρασία στον αναερόβιο αντιδραστήρα ρυθμίστηκε στους 35 βαθμοί Κελσίου. Στις δεξαμενές Lemna Minor εφαρμόστηκε παροχή ανακυκλοφορίας $1.0 \text{ m}^3 / \text{h}$ ενώ η παροχή ανακυκλοφορίας στην μονάδα UV είναι $1.9 \text{ m}^3 / \text{h}$.

2.2 Πιλοτική Μονάδα

Στην ενότητα αυτή αναλύονται επεξηγηματικά όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων στην προτεινόμενη διεργασία και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φαρμακευτικών ουσιών. Επιπλέον, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αντιδραστήρια και ο απαιτούμενος εξοπλισμός που απαιτούνται για τη διεκπεραίωση της κάθε αναλυτικής μεθόδου.

2.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού ολικών και πτητικών στερεών

Τα ολικά στερεά TS (Total Solids) ενός υγρού αποβλήτου είναι το στερεό υπόλειμμα το οποίο παραμένει μετά από την αφαίρεση της υγρασίας. Πιο συγκεκριμένα, μετά την αφαίρεση υγρασίας από ποσότητα 10ml δείγματος υγρών αποβλήτων που έχει τοποθετηθεί πάνω σε προζυγισμένη κάψα. Η εξάτμιση του δείγματος πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 103-105°C και για 24 ώρες μέχρι σταθεροποίησης του βάρους και εκφράζεται σε mg/L. Η αύξηση του βάρους της κάψας μετά την ξήρανση αντιστοιχεί στα ολικά στερεά. Τα πτητικά ή οργανικά συστατικά (Volatile Solids) προσδιορίζονται ομοίως με καύση (πύρωση) του στερεού υπολείμματος στους 550 °C μέχρι σταθεροποίησης του βάρους. Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο 2540 B. Total Solids Dried at 103–105°C που περιγράφεται στο βιβλίο "Standard Methods for the examination of water and wastewater" [1]. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών χρησιμοποιώντας φίλτρα διήθησης ινών υάλου με πορώδες 0.7μm.

2.2.2 Μέθοδος προσδιορισμού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (ΧΑΟ) καλείται η ελάχιστη ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος (οξείδωση ουσιών σε όποια μορφή κι αν βρίσκονται στην ανώτατη μορφή που μπορούν να πάρουν λαμβάνοντας άτομα οξυγόνου,) με τη χρήση ενός ισχυρά οξειδωτικού μέσου. Στην ουσία, με το COD υπολογίζεται η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που χρειάζεται για τη διάσπαση των βιολογικά αποδομήσιμων και των μη βιοαποδομήσιμων οργανικών συστατικών με τη βοήθεια ενός χημικού μέσου και συγκεκριμένα,

ενός οξειδωτή. Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις, μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$), το οποίο λειτουργεί ως διάλυμα χώνευσης με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου με τη μορφή θειικού υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας τα σε ίζημα.

Ο προσδιορισμός του ολικού και του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής ("closed reflux") [1] και πιο συγκεκριμένα, για τη μέτρηση του COD χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του κάθε δείγματος και του δείγματος αναφοράς (τυφλό) στα 600nm των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού. Εναλλακτικά σε κάποια από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν και kit της εταιρείας HACH LCK514 (150–2000 mg/L).

2.2.3 Μέθοδος προσδιορισμού ολικού αζώτου

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου στα εκάστοτε δείγματα ήταν η 4500-N C. Persulfate Method [1]. Στο προς ανάλυση δείγμα προστίθεται το αντιδραστήριο digestion reagent και ακολουθεί θέρμανση για 30 min σε χύτρα ταχύτητας. Μετά τη χώνευση προστίθεται το διάλυμα borate buffer, γίνεται κατάλληλη αραιώση στο δείγμα και προστίθεται 0.5ml του αντιδραστήριου υδροχλωρικού οξέος ($HCl, 1N$). Στη συνέχεια πραγματοποιείται φασματοφωτομετρική μέτρηση του δείγματος και του δείγματος αναφοράς (τυφλό) στα 220nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων και συνεπώς και της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου στο δείγμα γίνεται με την καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία έχει προκύψει από απορροφήσεις προτύπων διαλυμάτων νιτρικού καλίου (KNO_3). Εναλλακτικά σε κάποια από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του ολικού αζώτου τα kit Tube test NANOCOLOR total-Nitrogen TNb 220 της Γερμανικής εταιρείας MACHERY-NAGEL.

2.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού ολικού φωσφόρου με τη μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων

Ο φώσφορος στα δείγματα αποβλήτων βρίσκεται με τη μορφή είτε ορθοφωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4), είτε πολυφωσφορικών ιόντων, είτε βρίσκεται ενωμένος με οργανικές ενώσεις. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου σε ένα δείγμα πρέπει να προηγηθεί μετατροπή όλων των μορφών του σε ορθοφωσφορικά ιόντα. Για τη μετατροπή των πολυφωσφορικών ιόντων αρκεί η υδρόλυσή τους σε όξινες συνθήκες σε θερμοκρασία $100^\circ C$. Όμως

η μετατροπή του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικά ιόντα απαιτεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού. Η μέθοδος χώνευσης η οποία χρησιμοποιήθηκε βασίζεται στις οξειδωτικές ιδιότητες των υπερθειικών ιόντων και έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του “Standard Methods” (Κεφάλαιο 4500-P B. Sample Preparation ενότητα 5. Persulfate Digestion Method) [1]. Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών ιόντων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος όπως περιγράφεται στο “Standard Methods” (ascorbic acid method). Το μολυβδαινικό αμμώνιο και το τρυγικό-αντιμμονιακό κάλιο αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες με τα ορθοφωσφορικά ιόντα και σχηματίζουν φωσφομολυβδαινικό οξύ το οποίο ανάγεται από το ασκορβικό οξύ (ascorbic acid) και δίνει μια έγχρωμη ένωση η οποία αναφέρεται ως “molybdenum blue” και έχει μέγιστο απορρόφησης στα 880 nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών ιόντων και συνεπώς της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στο δείγμα γίνεται με καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία έχει προκύψει από απορροφήσεις προτύπων διαλυμάτων δισόξινου φωσφορικού καλίου (KH_2PO_4).

2.2.5 Μέθοδος προσδιορισμού τιμής pH και αγωγιμότητας

Πρόκειται για μια αριθμητική έκφραση του βαθμού οξύτητας. Η ενεργός οξύτητα είναι μια καθοριστική ιδιότητα των υδατικών διαλυμάτων και κατ’ επέκταση μια σημαντική παράμετρος του ελέγχου ρύπανσης των νερών αλλά και των υγρών αποβλήτων. Οι υδρόβιοι οργανισμοί είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH. Η μέτρηση της τιμής του pH και της αγωγιμότητας κατά τη διάρκεια των αναλύσεων πραγματοποιούταν με τη χρήση φορητού μετρητή της Hach, Σειρά HQ (HQ2200, multi) για το pH, EC (Εικόνα 5).



Εικόνα 55: Συσκευή Μέτρησης τιμής pH και αγωγιμότητας.

2.2.6 Μέθοδος προσδιορισμού Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε το Test 0-08 της Γερμανικής εταιρείας MACHERY-NAGEL, με κωδικό 985008. Η περιοχή αναλυτικής ευαισθησίας με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι 4–80 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$. Η μέτρηση της συγκέντρωσης του δείγματος γίνεται αυτόματα από το φωτόμετρο, αμέσως μετά την τοποθέτηση του ειδικού φιαλιδίου που περιέχει το δείγμα στο όργανο.

2.2.7 Μέθοδος προσδιορισμού νιτρώδους αζώτου

Για τον προσδιορισμό του νιτρώδους αζώτου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 4500- (A.P.H.A, 1995), η οποία προβλέπει τη μετατροπή τους σε ένα ερυθρό – πορφυρό αζώχρωμα, μετά από αντίδραση τους αρχικά με σουλφανιλαμίδιο και στη συνέχεια με NED dihydrochloride, σε pH 2.0 – 2.5. Ακολουθεί φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του χρώματος στα 543 nm, η οποία μετατρέπεται σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου με κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης.

2.2.8 Μέθοδος προσδιορισμού της θερμογόνου δύναμης

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης στα δείγματα από το φυτό *Lemna minor* χρησιμοποιήθηκε ένα θερμιδόμετρο βόμβας. Περιληπτική μικρές ποσότητες δειγμάτων με *Lemna minor* τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 2 ημέρες. Κατόπιν με τη χρήση της ειδικής συσκευής θερμιδομέτρησης Parr 600 το δείγμα θερμάνθηκε σε θερμοκρασίες καύσης και μετρήθηκε η θερμογόνος δύναμη.



Εικόνα 66: Συσκευή Μέτρησης Θερμογόνου Δύναμης.

2.2.9 Μέθοδος προσδιορισμού του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου

Για τον προσδιορισμό του BOD₅ χρησιμοποιήθηκε η συσκευή WTW OXITOP 12 (Germany).

2.2.10 Μέθοδος προσδιορισμού φαινολικών ενώσεων

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φαινολικών ουσιών στα εκάστοτε δείγματα ήταν η Folin & Ciocalteu's [2]. Αυτή η μέθοδος θεωρείται κατάλληλη για την ανάλυση οποιασδήποτε οργανικής χημικής ουσίας που θα αντιδράσει με το αντιδραστήριο phenol Folin και θα σχηματίσει ένα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα στη συγκέντρωση που μας ενδιαφέρει. Πιο αναλυτικά, στο προς ανάλυση δείγμα προστέθηκαν 6ml απιονισμένου νερού, το phenol reagent και

διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3). Ακολούθησε η παραμονή του δείγματος σε σκοτεινό μέρος για δύο ώρες και η μέτρηση της απορρόφησής του. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης φαινολικών ουσιών στο δείγμα γίνεται με την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας γαλλικό οξύ (gallic acid). Για τη μέτρηση της απορρόφησης του κάθε δείγματος χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος ακτινοβολίας 760 nm.

2.2.11 Μέθοδος προσδιορισμού μη ιονιζουσών ακτινοβολιών

Για τον προσδιορισμό των μη ιονιζουσών ακτινοβολιών χρησιμοποιήθηκε φορητό πυρανόμετρο το οποίο έχει τη δυνατότητα να μετρά illuminance, luminance, PAR και irradiance με τους αντίστοιχους αισθητήρες (Εικόνα 6) της εταιρείας Delta Ohm HD2302.0.



Εικόνα 67: Συσκευή Μέτρησης μη ιονιζουσών ακτινοβολιών.

2.2.12 Μέθοδος προσδιορισμού θερμικών φορτίων

Για τον προσδιορισμό των θερμικών φορτίων στους αναερόβιους αντιδραστήρες χρησιμοποιήθηκε θερμική κάμερα φάσματος ψηφιακής απεικόνισης (Εικόνα 7).



Εικόνα 78:Θερμική κάμερα φάσματος ψηφιακής απεικόνισης της κατανομής των θερμικών φορτίων

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Δειγματοληψίες

Όπως προαναφέρθηκε οι δειγματοληψίες λαμβανόταν μία φορά την εβδομάδα. Σε κάποιες από τις δειγματοληψίες της τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε αυτόματος δειγματολήπτης, ώστε να εξασφαλιστεί αντιπροσωπευτικότερο δείγμα (Εικόνα 10).



Εικόνα 10: Αυτόματος δειγματολήπτης

Στην επόμενη φωτογραφία φαίνονται τα δείγματα από μία τυχαία δειγματοληψία.



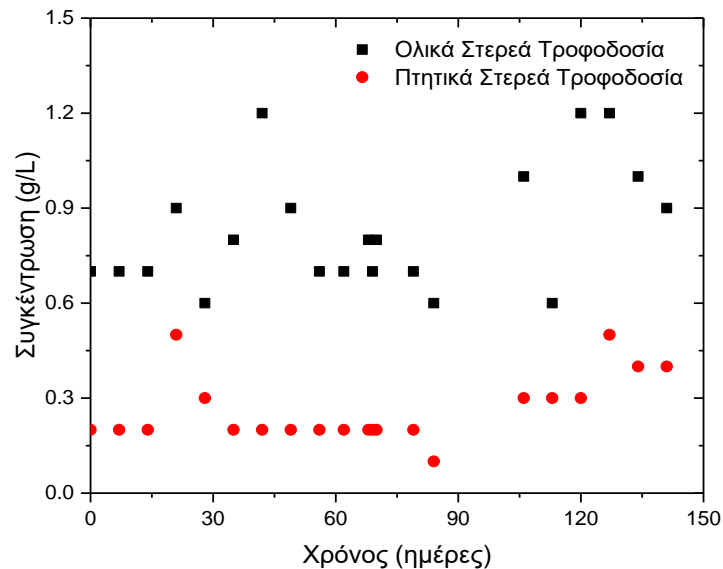
Εικόνα 11: Δείγματα Πιλοτικής Μονάδας

3.2 Τροφοδοσία μονάδας επεξεργασίας

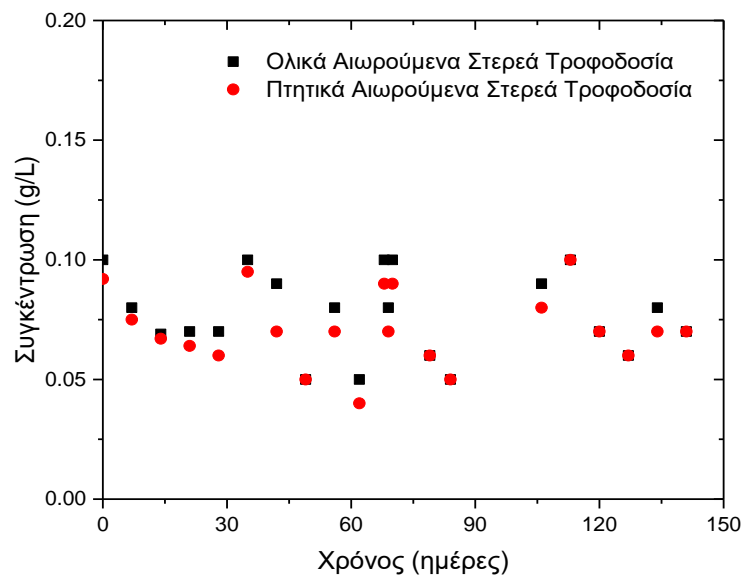
Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις για τις φυσικοχημικές παραμέτρους. Στο διάγραμμα 1 παρατίθενται η συγκέντρωση των ολικών και πτητικών στερεών για

το διάστημα που παρακολουθείτο η μονάδα. Όπως είναι εμφανές η συγκέντρωση των στερεών τόσο των ολικών, όσο και των πτητικών παρουσιάζει αυξομειώσεις.

Έτσι, ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών για τον τελευταίο μήνα λειτουργίας είναι 1.08 ± 0.13 g/L και 0.40 ± 0.07 g/L αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά της τροφοδοσίας του συστήματος, των οποίων ο αντίστοιχος μέσος όρος είναι 0.07 ± 0.01 mg/L και 0.07 ± 0.01 mg/L.

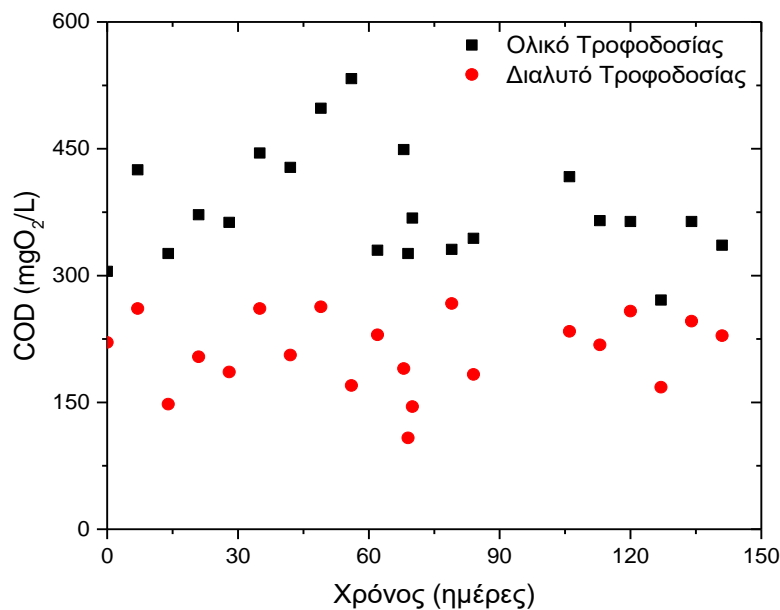


Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών στην τροφοδοσία της μονάδας επεξεργασίας.



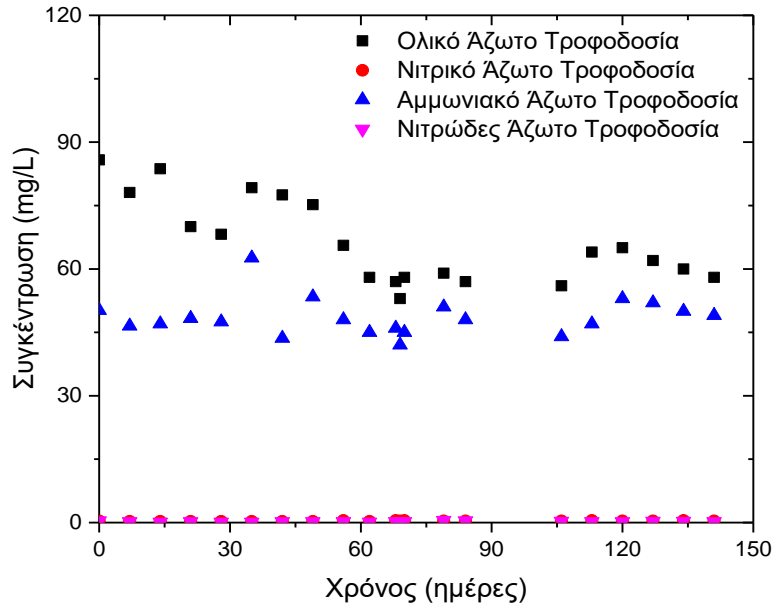
Διάγραμμα 2: Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών αιωρούμενων (VSS) στερεών στην τροφοδοσία της μονάδας επεξεργασίας.

Η τιμή του pH της τροφοδοσίας δεν είχε σημαντικές διακυμάνσεις και για τον τελευταίο μήνα ο μέσος όρος ήταν 7.05 ± 0.04 . Αντίστοιχα οι τιμές για την αγωγιμότητα ήταν 1334.5 ± 42.5 ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 3.) παρουσιάζονται οι τιμές για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) της τροφοδοσίας (ολικό και διαλυτό), όπου φαίνεται να ακολουθούν σχετικά το προφίλ των στερεών κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο. Πιο συγκεκριμένα για το ολικό COD η διακύμανση στην τροφοδοσία είναι εμφανής, ο μέσος όρος της συγκέντρωσης ανέρχεται στο 333.8 ± 38.0 mg/L και του διαλυτού COD 225.3 ± 34.6 mg/L αντίστοιχα.



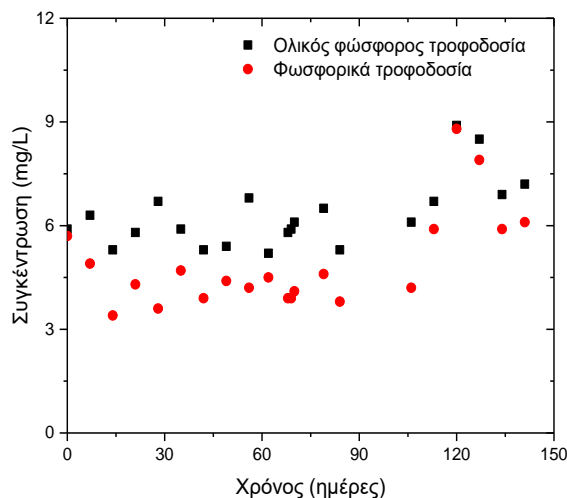
Διάγραμμα 3: Συγκέντρωση ολικού και διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) στην τροφοδοσία της μονάδας επεξεργασίας.

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 4) φαίνονται οι συγκεντρώσεις του ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου για την τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας. Είναι προφανές ότι καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας παρατηρήθηκε διακύμανση η οποία ήταν και περίπου ανάλογη. Ειδικότερα ο μέσος όρος τον τελευταίο μήνα λειτουργίας ήταν για το ολικό άζωτο 61.3 ± 2.6 mg/L, για το αμμωνιακό 51.0 ± 1.6 mg/L, για το νιτρικό 0.4 ± 0.1 mg/L και για το νιτρώδες 0.25 ± 0.05 mg/L αντίστοιχα. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις του νιτρικού και νιτρώδους αζώτου είναι αναμενόμενες και έρχονται σε συμφωνία με αυτές που απαντώνται στα αστικά λύματα.



Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού και νιτρώδους αζώτου στην τροφοδοσία της μονάδας επεξεργασίας.

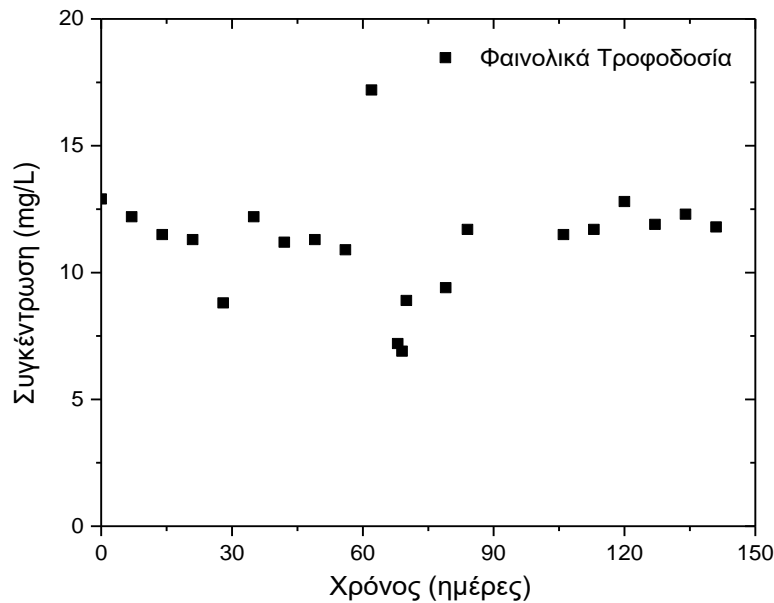
Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 5) παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη συγκέντρωση του ολικού και του διαλυτού φωσφόρου για την τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας. Γενικότερα ο ολικός φώσφορος όπως και το άζωτο έχουν μία αναλογικότητα με τη συγκέντρωση των στερεών της τροφοδοσίας, οπότε τα προφίλ τους είναι παρόμοια. Ο μέσος όρος των τιμών του ολικού φωσφόρου προσδιορίστηκε σε 7.9 ± 0.8 mg/L για τον τελευταίο μήνα παρακολούθησης, ενώ τα φωσφορικά ήταν από 7.2 ± 1.2 mg/L.



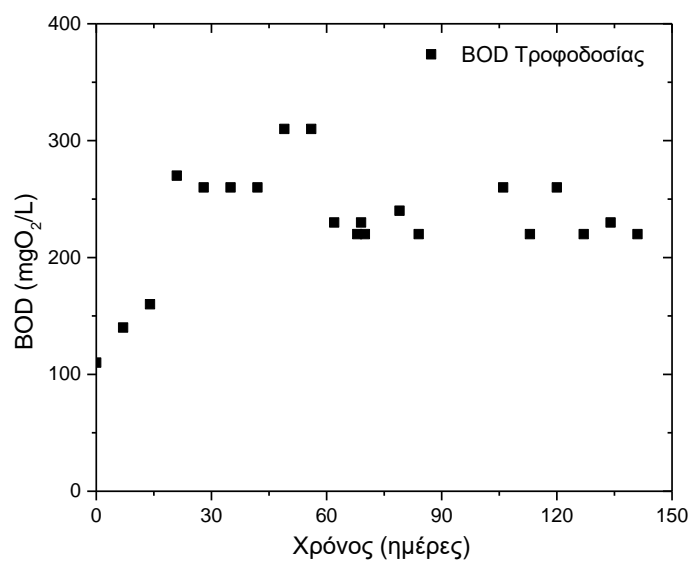
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου και φωσφορικών στην τροφοδοσία της μονάδας επεξεργασίας.

Στη συνέχεια (Διάγραμμα 6) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των φαινολικών για την τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας. Γενικότερα η συγκέντρωση των φαινολικών δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη διακύμανση όπως παρατηρήθηκε στις προηγούμενες παραμέτρους. Ο μέσος όρος των τιμών της συγκέντρωσης των φαινολικών προσδιορίστηκε σε 12.2 ± 0.4 mg/L για τον τελευταίο μήνα παρακολούθησης.

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 7) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), όπου ο μέσος όρος είναι 232.5 ± 16.4 mg O₂ /L.



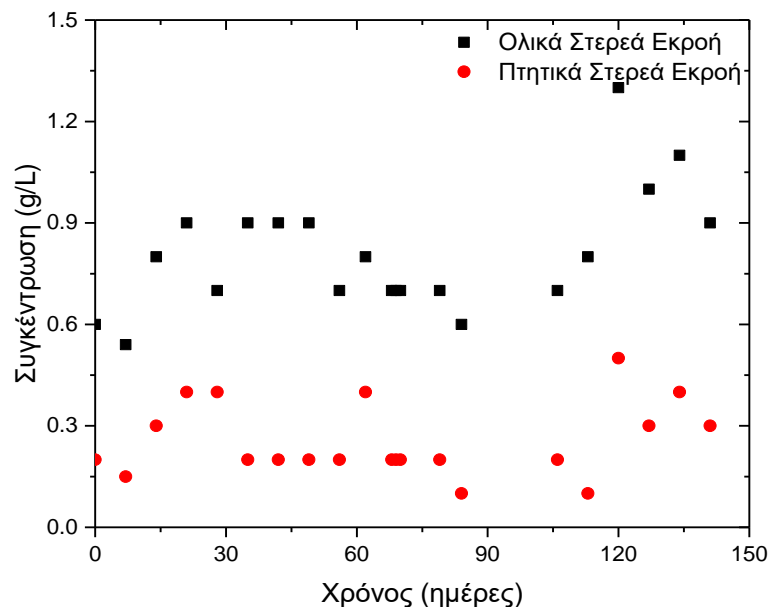
Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση φαινολικών στην τροφοδοσία της μονάδας επεξεργασίας.



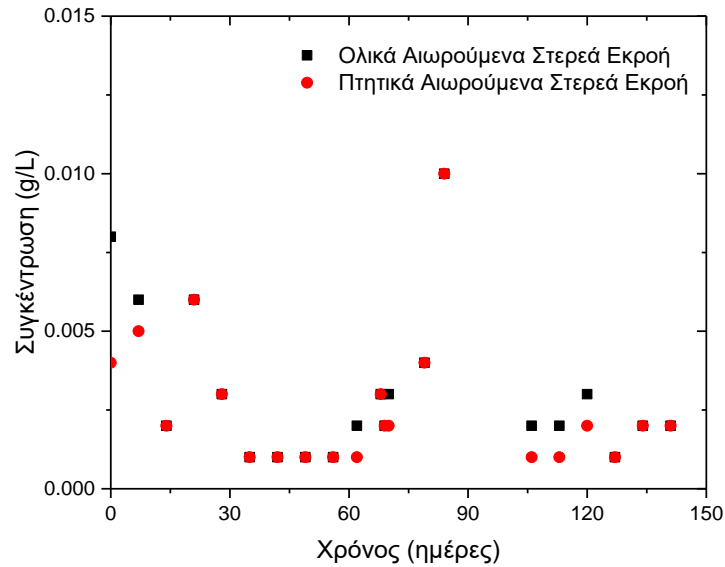
Διάγραμμα 7: Συγκέντρωση BOD στην τροφοδοσία της μονάδας επεξεργασίας.

3.3 Μονάδα αναερόβιας χώνευσης

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις για τις φυσικοχημικές παραμέτρους του δείγματος που λαμβανόταν τόσο από την έξοδο της μονάδας αναερόβιας χώνευσης, αλλά και μέσα από τις ίδιες τις μονάδες αναερόβιας χώνευσης. Στο διάγραμμα 8 παρατίθενται η συγκέντρωση των ολικών και πτητικών στερεών για το διάστημα που παρακολουθείτο η μονάδα. Έτσι, ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών για τον τελευταίο μήνα λειτουργίας είναι 1.01 ± 0.15 g/L και 0.31 ± 0.08 g/L αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά της τροφοδοσίας του συστήματος, των οποίων ο αντίστοιχος μέσος όρος είναι 2 ± 1 mg/L και 1 mg/L. Είναι προφανές ότι η χρήση των μεμβρανών δεν επιτρέπει στα αιωρούμενα στερεά να διαπεράσουν και γι αυτό το λόγο οι τιμές είναι πολύ χαμηλές.

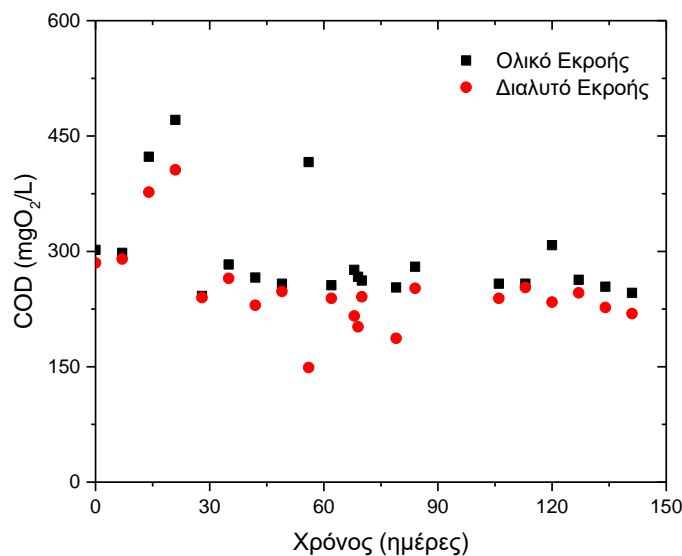


Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών στην εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης.



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών αιωρούμενων (VSS) στερεών στην εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης.

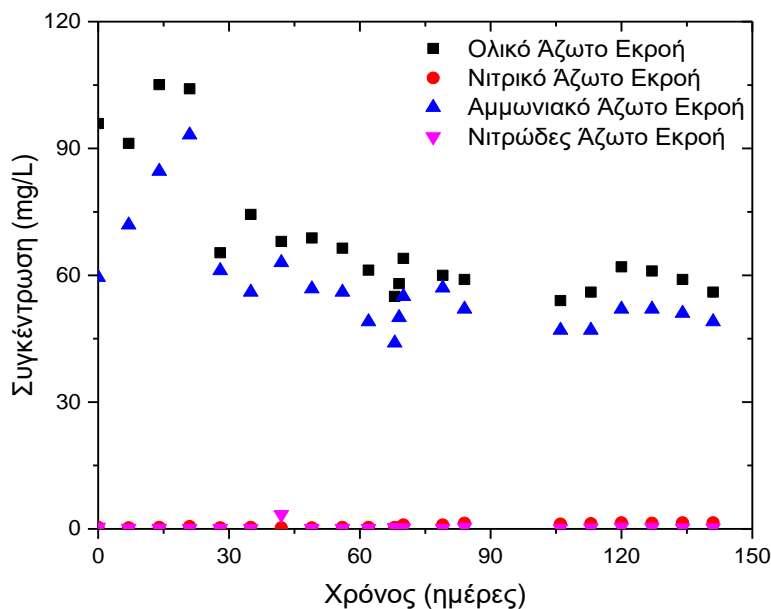
Η τιμή του pH δεν είχε σημαντικές διακυμάνσεις και για τον τελευταίο μήνα ο μέσος όρος ήταν 6.87 ± 0.06 και της αγωγιμότητας 1418.3 ± 14.8 ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 10.) παρουσιάζονται οι τιμές για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα (ολικό και διαλυτό), όπου δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα για το ολικό COD ο μέσος όρος της συγκέντρωσης ανέρχεται στο 267.8 ± 24.0 mg/L και του διαλυτού COD 231.5 ± 9.9 mg/L αντίστοιχα.



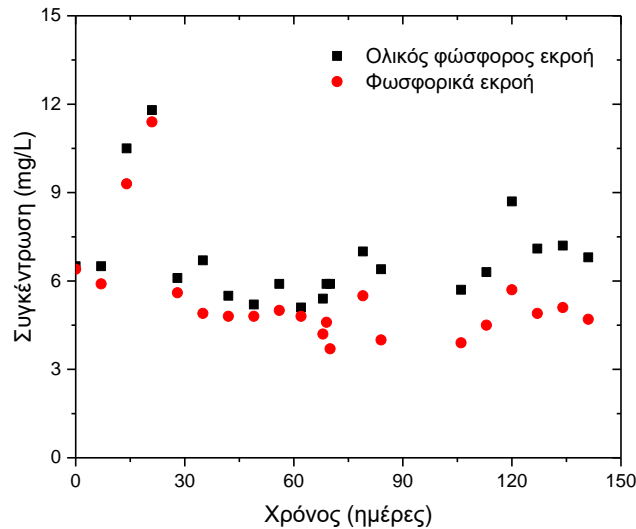
Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση ολικού και διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) στην εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης.

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 11) φαίνονται οι συγκεντρώσεις του ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου για την εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης. Είναι προφανές ότι καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας παρατηρήθηκε διακύμανση και με αυτή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Ειδικότερα ο μέσος όρος τον τελευταίο μήνα λειτουργίας ήταν για το ολικό άζωτο 59.5 ± 2.3 mg/L, για το αμμωνιακό 51.0 ± 1.2 mg/L, για το νιτρικό 1.5 ± 0.1 mg/L και για το νιτρώδες 0.28 ± 0.08 mg/L αντίστοιχα.

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 12) παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη συγκέντρωση του ολικού και του διαλυτού φωσφόρου για την εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης. Γενικότερα ο ολικός φώσφορος όπως και το άζωτο έχουν μία αναλογικότητα με το COD, οπότε τα προφίλ τους είναι παρόμοια. Ο μέσος όρος των τιμών του ολικού φωσφόρου προσδιορίστηκε σε 7.5 ± 0.7 mg/L για τον τελευταίο μήνα παρακολούθησης, ενώ τα φωσφορικά ήταν από 5.1 ± 0.4 mg/L.

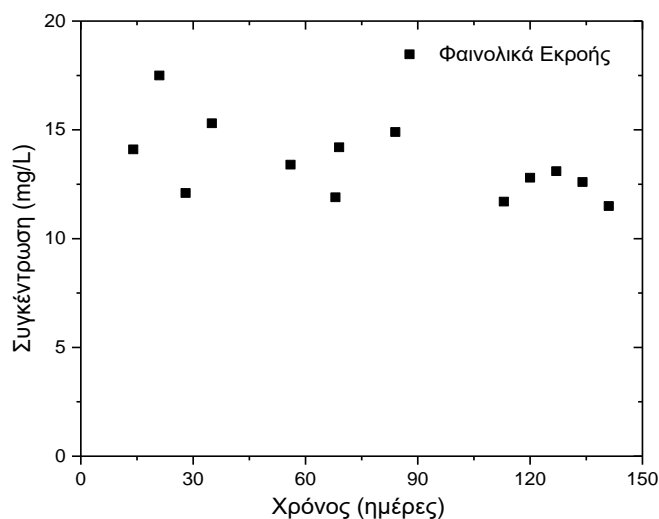


Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού και νιτρώδους αζώτου στην εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης.

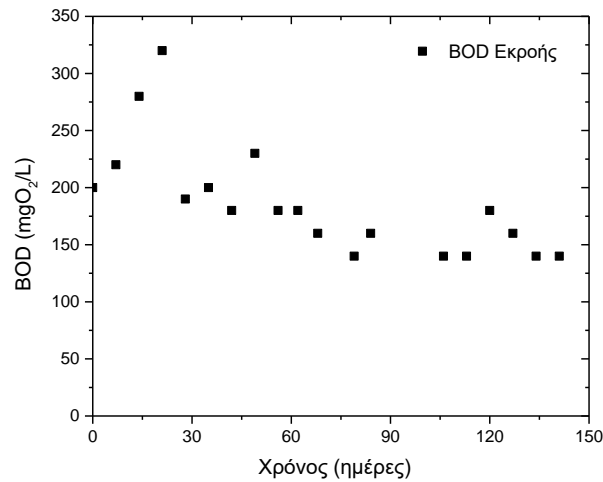


Διάγραμμα 12: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου και φωσφορικών στην εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης.

Στη συνέχεια (Διάγραμμα 13) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των φαινολικών για την εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης. Γενικότερα η συγκέντρωση των φαινολικών έχει μία διακύμανση αντίστοιχη και με τις προηγούμενες παραμέτρους που προαναφέρθηκαν. Ο μέσος όρος των τιμών της συγκέντρωσης των φαινολικών προσδιορίστηκε σε 12.5 ± 0.6 mg/L για τον τελευταίο μήνα παρακολούθησης. Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 14) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), όπου ο μέσος όρος είναι 155.0 ± 16.6 mg O₂ /L.

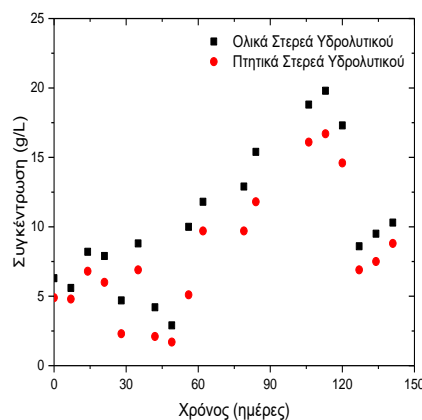


Διάγραμμα 13: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου και φωσφορικών στην εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης.

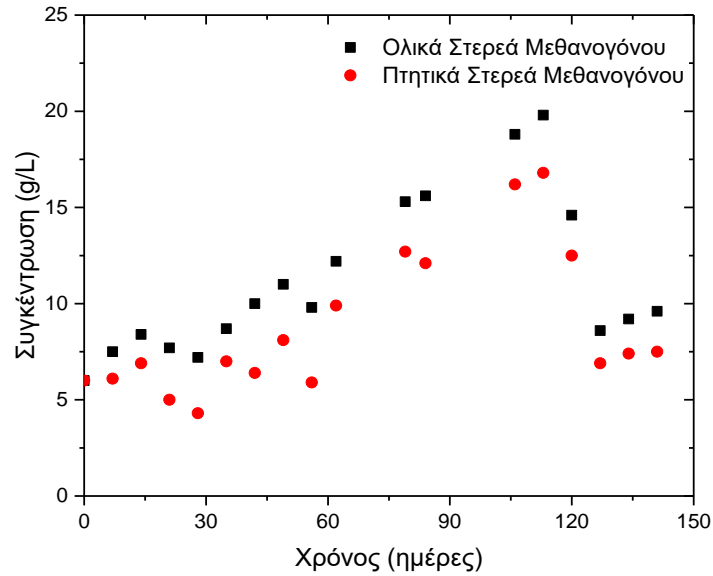


Διάγραμμα 14: Συγκέντρωση BOD στην εκροή της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης.

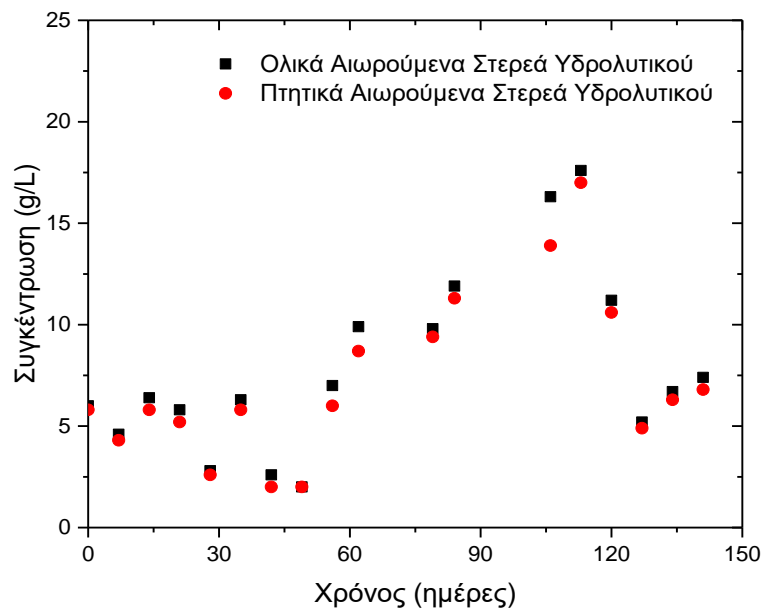
Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα για τις βασικές παραμέτρους για τους δύο αντιδραστήρες που αποτελούσαν η αναερόβια χώνευση από τα δεδομένα των σημείων δειγματοληψίας 3 και 4. Στα διαγράμματα 15-16 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των στερεών στους αναερόβιους αντιδραστήρες υδρόλυσης και μεθανογένεσης. Εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς ότι και στους δύο αντιδραστήρες η αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών είναι συνεχής, λόγω της χρήσης των μεμβρανών στην εκροή τους. Μετά την 110^η ημέρα λειτουργίας υπήρξε τεχνική παρέμβαση απομάκρυνσης στερεών για την διατήρηση της εύρυθμης λειτουργίας της μονάδας. Το συμπέρασμα που προκύπτει από αυτά τα διαγράμματα είναι ότι ο χρόνος παραμονής ήταν πολύ μικρός και ο ρυθμός συσσώρευσης στερεών ήταν κατά πολύ μεγαλύτερος από αυτόν της υδρόλυσης τους, γεγονός που επιβεβαιώθηκε με την ισχνή παραγωγή βιοαερίου (μερικά λίτρα την ημέρα). Όμοια πορεία ακολουθούν και τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (Διαγράμματα 17-18).



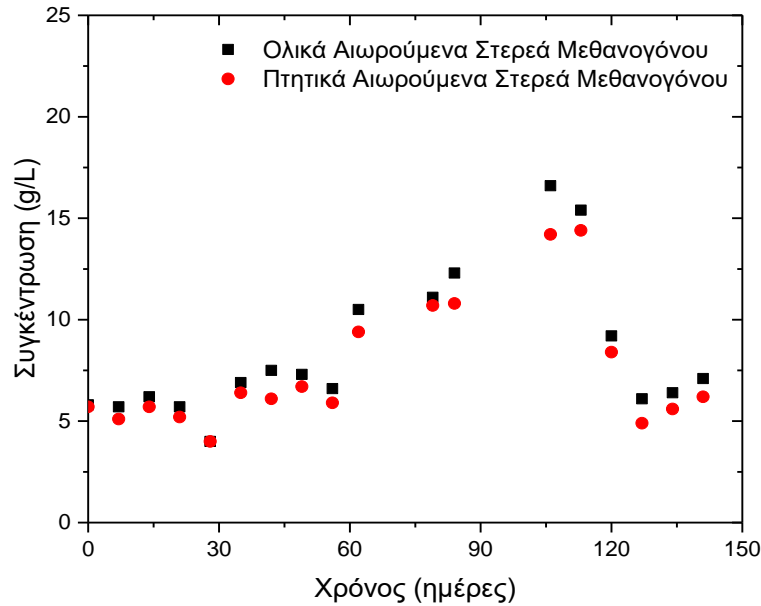
Διάγραμμα 15: Συγκέντρωση ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών μέσα στον υδρολυτικό αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.



Διάγραμμα 16: Συγκέντρωση ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών μέσα στον μεθανογόνο αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.

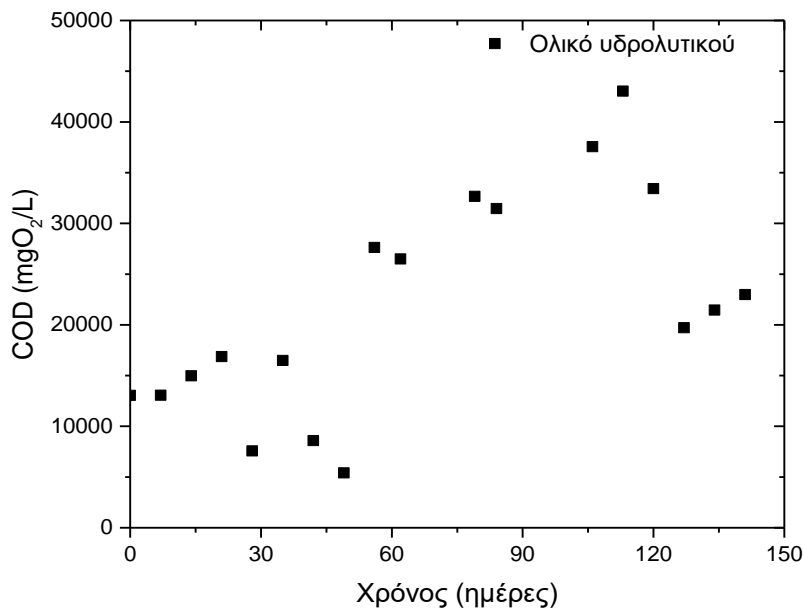


Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών αιωρούμενων (VSS) στερεών μέσα στον υδρολυτικό αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.

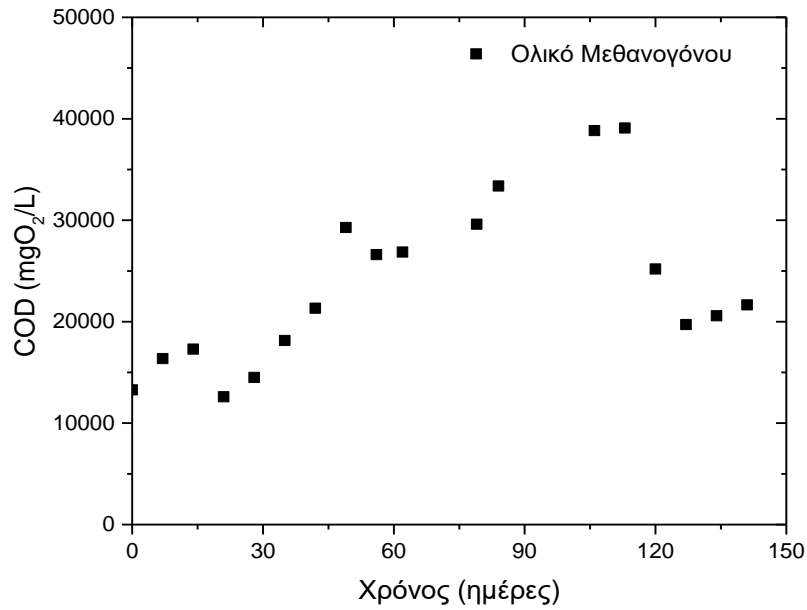


Διάγραμμα 18: Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών αιωρούμενων (VSS) στερεών μέσα στον μεθανογόνο αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.

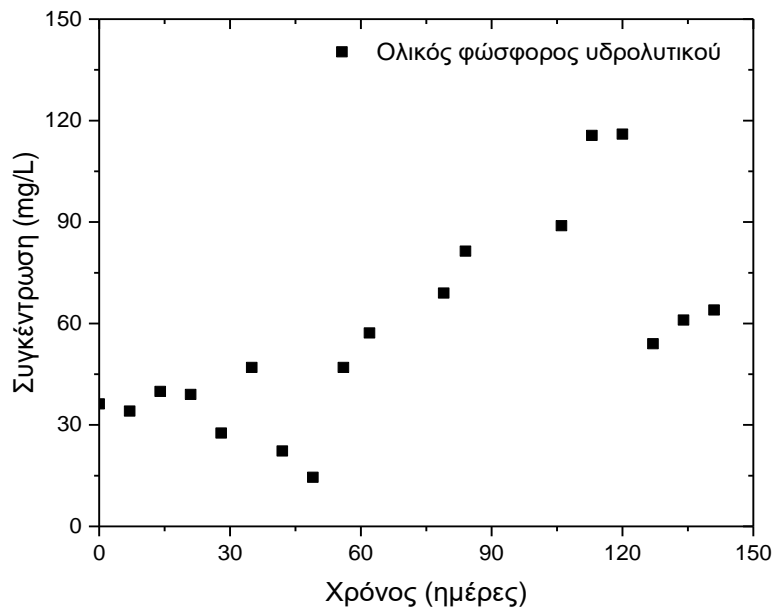
Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και από τα διαγράμματα για το cod, το ολικό άζωτο και φώσφορο, (Διαγράμματα 19-24) όπου και εκεί παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης των παραμέτρων.



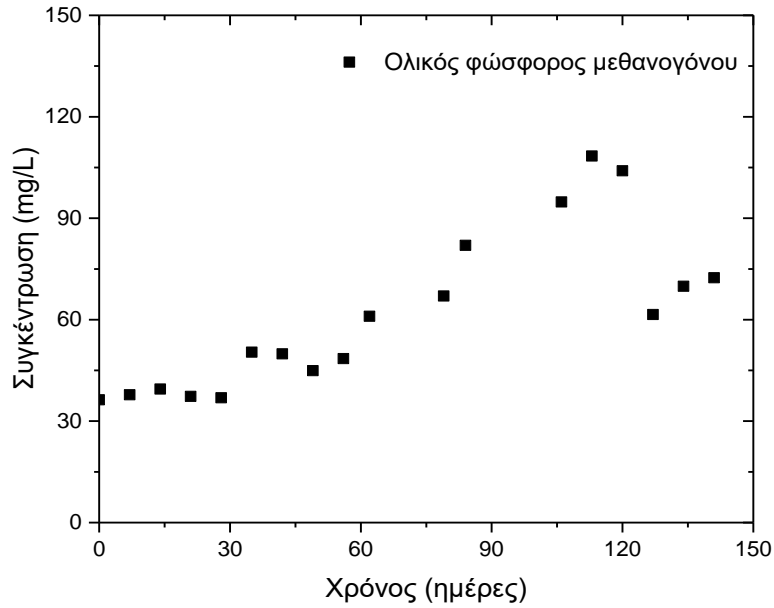
Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση ολικού COD μέσα στον υδρολυτικό αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.



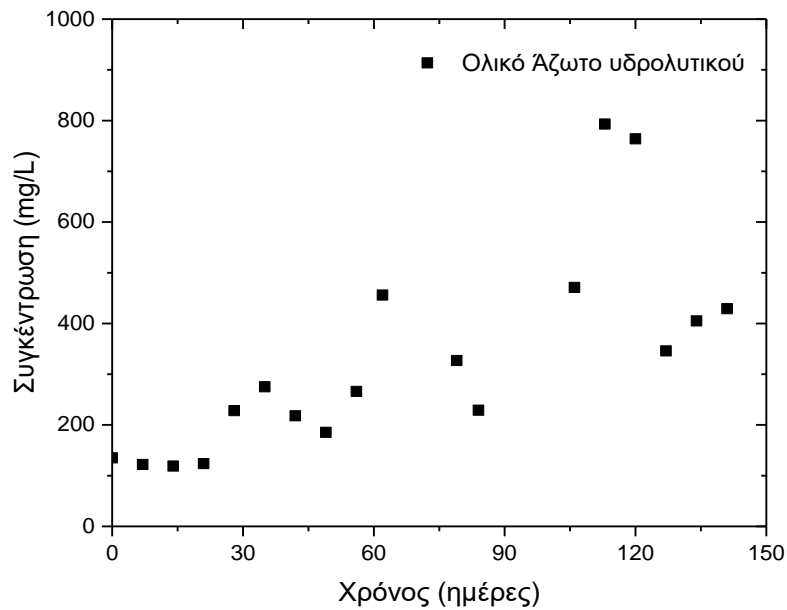
Διάγραμμα 20: Συγκέντρωση ολικού COD μέσα στον μεθανογόνο αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.



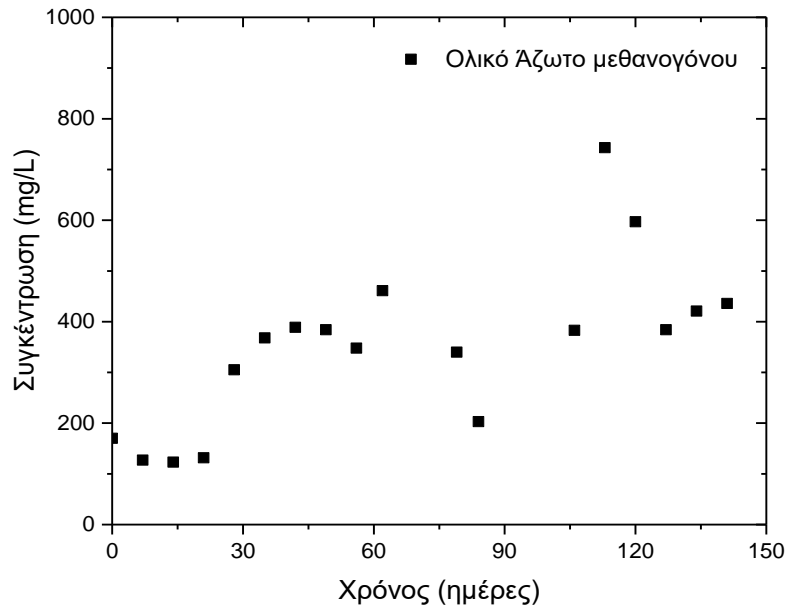
Διάγραμμα 21: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου μέσα στον υδρολυτικό αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.



Διάγραμμα 22: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου μέσα στον μεθανογόνο αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.



Διάγραμμα 23: Συγκέντρωση ολικού αζώτου μέσα στον υδρολυτικό αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.



Διάγραμμα 24: Συγκέντρωση ολικού αζώτου μέσα στον μεθανογόνο αντιδραστήρα αναερόβιας επεξεργασίας.

Στον Πίνακα 1 γίνεται μία σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής της μονάδας της αναερόβιας χώνευσης, ώστε να φανεί η απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας. Εκεί μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι οι παράμετροι που παρουσιάζουν σημαντική μείωση είναι τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά λόγω της χρήσης των μεμβρανών. Από πλευράς του χημικού απαιτούμενου οξυγόνου παρουσιάζεται μία μείωση 19.8% και 33.3% αντίστοιχα στο BOD. Πρέπει να αναφερθεί ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική παραγωγή βιοαερίου κατά τη διεργασία. Για τις υπόλοιπες παραμέτρους ιδιαίτερα στις τιμές των διαλυτών δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, καθώς όπως προαναφέρθηκε υπήρξε συσσώρευση στερεών στους αναερόβιους αντιδραστήρες, γεγονός που σημαίνει ότι η υδρόλυση τους σε όποιο ποσοστό κι αν λάμβανε χώρα, θα παρεμβαλλόταν στη συγκέντρωση του διαλυτού COD, φωσφόρου, αμμωνιακού αζώτου, φαινολικών κλπ.

Πίνακας 1: Σύγκριση τιμών μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής του αναερόβιου χωνευτήρα.

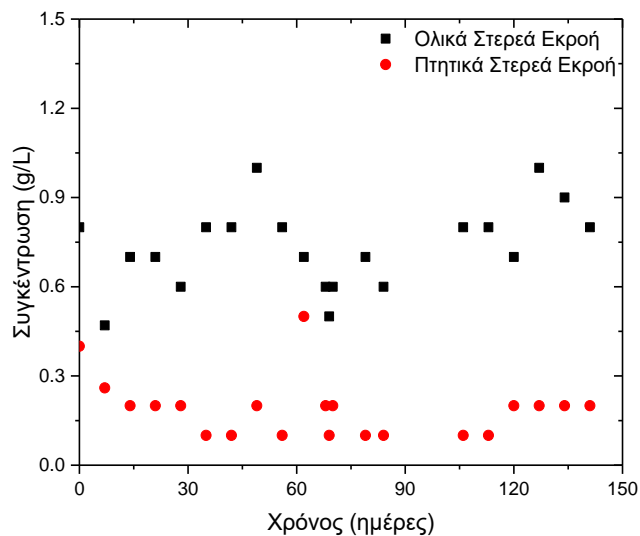
| Παράμετρος | Μονάδες Μέτρησης | Είσοδος Πιλοτικής Μονάδας | Τελική Εκροή Anmbr | Απομάκρυνση % |
|------------|------------------|---------------------------|--------------------|---------------|
| pH | | 7.05 ± 0.04 | 6.87 ± 0.06 | Μικρή μείωση |

| | | | | |
|-------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------------|
| Αγωγιμότητα | μS/cm | 1334.5 ± 42.5 | 1418.3 ± 42.5 | Μικρή αύξηση |
| TS | g/L | 1.09 ± 0.13 | 1.01 ± 0.15 | 7.3 |
| VS | g/L | 0.40 ± 0.07 | 0.31 ± 0.08 | 22.5 |
| TSS | mg/L | 70 ± 10 | 2 ± 1 | 97.1 |
| VSS | mg/L | 70 ± 10 | 1 | 98.6 |
| COD | mg O ₂ /L | 333.8 ± 38.0 | 267.8 ± 24.0 | 19.8 |
| d-COD | mg O ₂ /L | 225.3 ± 34.6 | 231.5 ± 9.9 | Μικρή αύξηση |
| TN | mg/L | 61.3 ± 2.6 | 59.5 ± 2.3 | Μικρή μείωση |
| NH₄-N | mg/L | 51.0 ± 2.6 | 51.0 ± 1.2 | Αμετάβλητο |
| NO₃-N | mg/L | 0.4 ± 0.1 | 1.5 ± 0.1 | Μικρή αύξηση |
| NO₂-N | mg/L | 0.25 ± 0.05 | 0.28 ± 0.08 | Μικρή αύξηση |
| Ολικός Φώσφορος | mg/L | 7.9 ± 0.8 | 7.5 ± 0.7 | Μικρή μείωση |
| Φωσφορικά | mg/L | 7.2 ± 1.2 | 5.1 ± 0.4 | 29.2 |
| Φαινολικά | mg/L | 12.2 ± 0.4 | 12.5 ± 0.6 | Μικρή αύξηση |
| BOD | mg O ₂ /L | 232.5 ± 16.4 | 155.0 ± 16.6 | 33.3 |

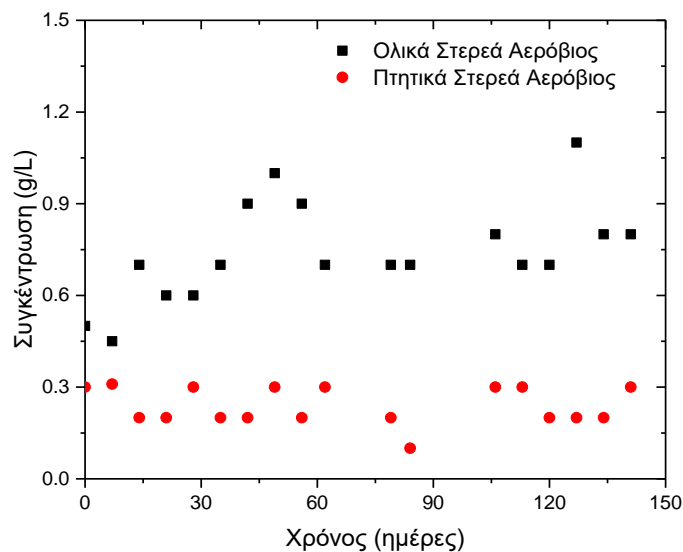
3.4 Μονάδα αερόβιας επεξεργασίας

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις για τις φυσικοχημικές παραμέτρους του δείγματος που λαμβανόταν τόσο από την έξοδο της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας, όσο και μέσα από τον αντιδραστήρα. Υπενθυμίζεται ότι επειδή οι αντιδραστήρες της πιλοτικής μονάδας είναι συνδεδεμένοι σε σειρά η έξοδος της μίας διεργασίας είναι η είσοδος της άλλης. Οπότε σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας η έξοδος της μονάδας αναερόβιας χώνευσης είναι η τροφοδοσία της αερόβιας επεξεργασίας. Στο διάγραμμα 25 παρατίθενται η συγκέντρωση των ολικών και πτητικών στερεών για το διάστημα που παρακολουθείτο η μονάδα. Στο συγκεκριμένο στάδιο επεξεργασίας οι αυξομειώσεις στα στερεά παρατηρήθηκαν κυρίως στα ολικά στερεά, κάτι που ήταν αναμενόμενο, καθώς λόγω των βιοφορέων που υπάρχουν μέσα στον αντιδραστήρα, όπου

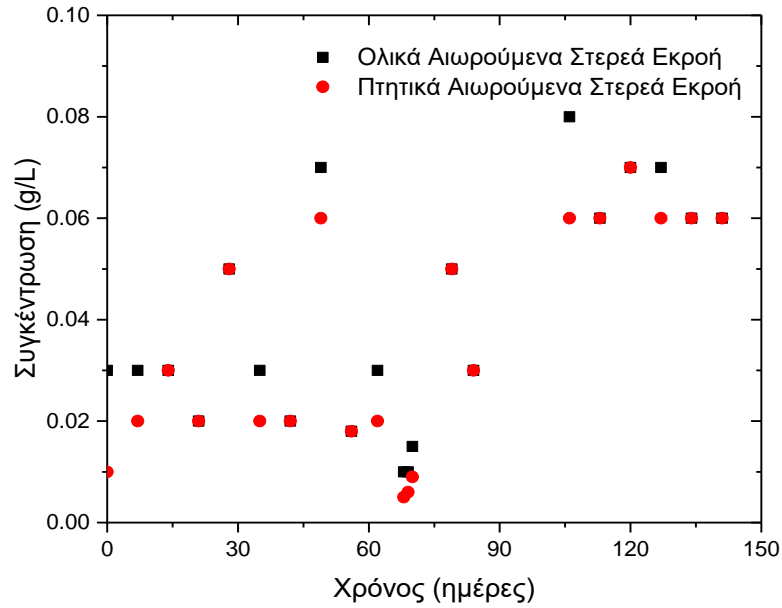
άλλοτε προσκολλάει βιομάζα και άλλοτε αποκολλάται. Στη συγκέντρωση των πτητικών στερεών στην εκροή του αντιδραστήρα δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αυξομειώσεις. Έτσι, ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών για τον τελευταίο μήνα λειτουργίας είναι στην εκροή 0.85 ± 0.11 g/L και 0.20 ± 0.01 g/L αντίστοιχα. Για τα δείγματα από το αιωρούμενο υγρό μέσα από τον αντιδραστήρα (Διάγραμμα 26) οι αντίστοιχες τιμές για τα ολικά και πτητικά είναι 0.85 ± 0.15 g/L και 0.23 ± 0.04 g/L. Στα Διαγράμματα 27-28 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά, των οποίων ο αντίστοιχος μέσος όρος για την εκροή είναι 65 ± 5 mg/L και 63 ± 4 mg/L και για το υγρό μέσα στον αντιδραστήρα είναι 85 ± 5 mg/L και 73 ± 8 mg/L.



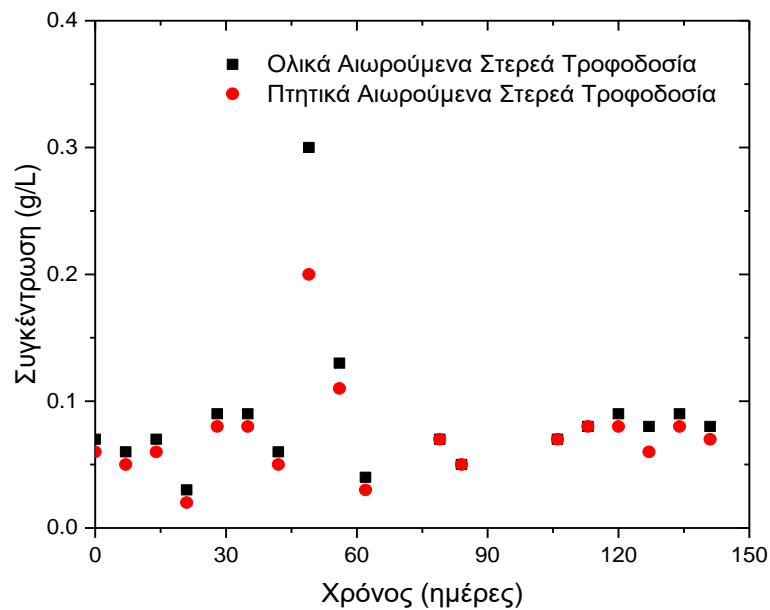
Διάγραμμα 25: Συγκέντρωση ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών στην εκροή της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας.



Διάγραμμα 26: Συγκέντρωση ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα.



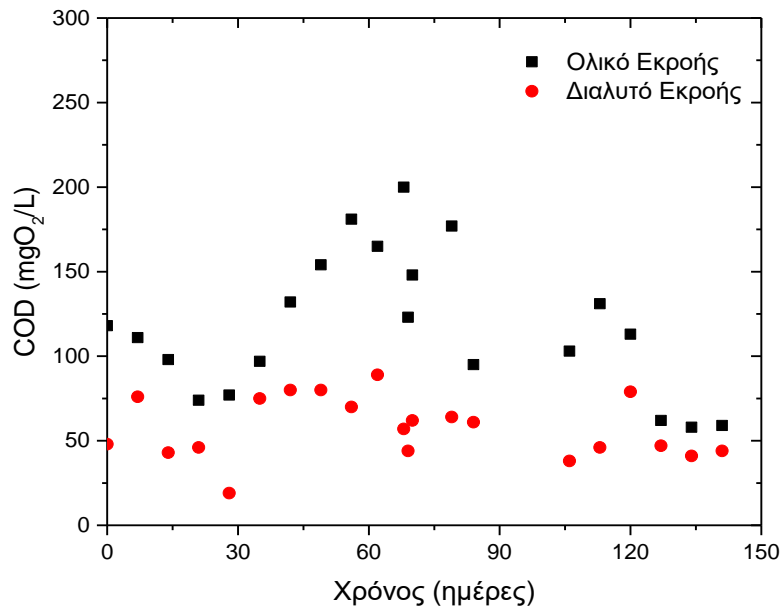
Διάγραμμα 27: Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών αιωρούμενων (VSS) στερεών στην εκροή της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας.



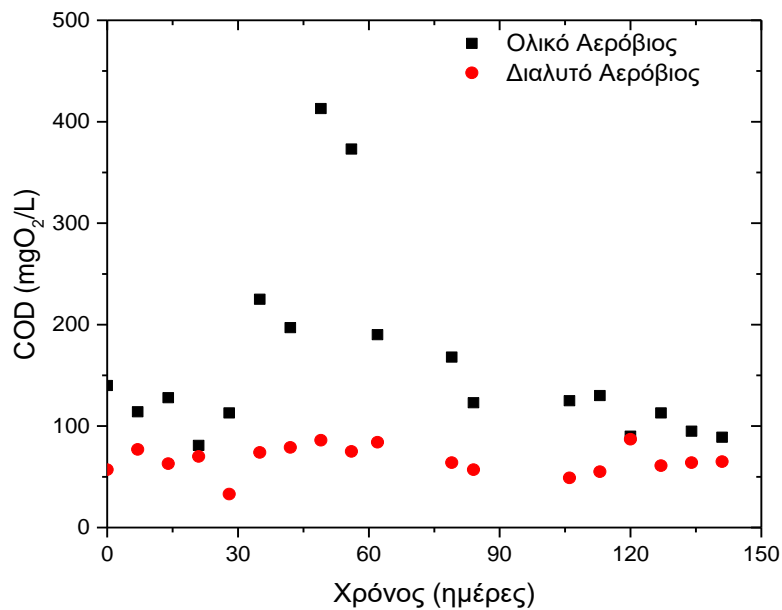
Διάγραμμα 28: Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων (TSS) και πτητικών αιωρούμενων (VSS) στερεών μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα.

Η τιμή του pH στην εκροή δεν είχε σημαντικές διακυμάνσεις και για τον τελευταίο μήνα ο μέσος όρος ήταν 8.00 ± 0.02 , ενώ μέσα στον αντιδραστήρα ήταν 7.98 ± 0.08 και της αγωγιμότητας 1210.5 ± 9.9 και 1271.0 ± 20.9 ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Στα επόμενα διαγράμματα (Διάγραμμα 29-30.) παρουσιάζονται οι τιμές για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) της εκροής και μέσα από τον αερόβιο

αντιδραστήρα (ολικό και διαλυτό), όπου φαίνεται να ακολουθούν σχετικά το προφίλ των στερεών κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο. Πιο συγκεκριμένα για το ολικό COD ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του ανέρχεται στο 73.0 ± 23.1 mg/L και του διαλυτού COD 52.8 ± 15.3 mg/L αντίστοιχα. Οι τιμές για το δείγμα μέσα από τον αντιδραστήρα είναι του ολικού COD ανέρχεται στο 96.8 ± 9.7 mg/L και του διαλυτού COD 69.3 ± 10.4 mg/L αντίστοιχα.

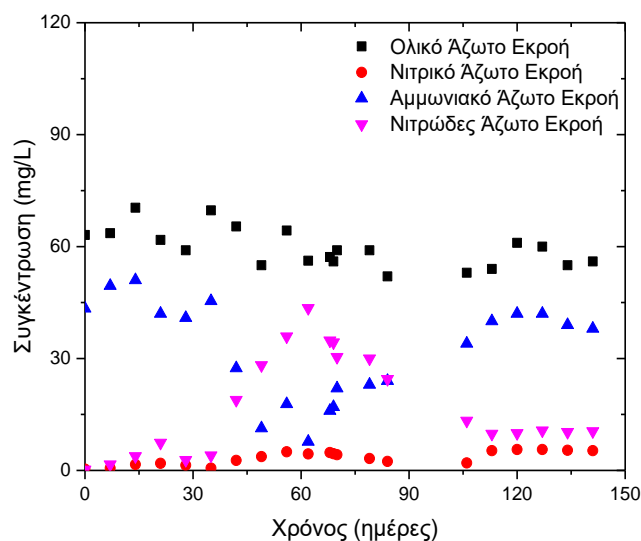


Διάγραμμα 29: Συγκέντρωση ολικού και διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD στην εκροή της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας

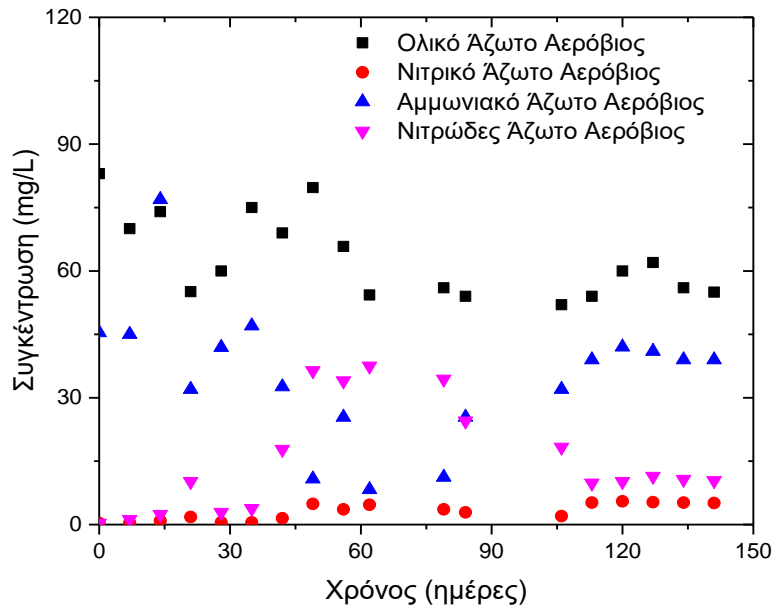


Διάγραμμα 30: Συγκέντρωση ολικού και διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα.

Στα διάγραμμα 31 φαίνονται οι συγκεντρώσεις του ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου για την εκροή της μονάδας της αερόβιας επεξεργασίας. Είναι προφανές ότι καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας παρατηρήθηκε διακύμανση στις τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων παραμέτρων. Ειδικότερα ο μέσος όρος τον τελευταίο μήνα λειτουργίας ήταν για το ολικό άζωτο 58.0 ± 2.5 mg/L, για το αμμωνιακό 40.3 ± 1.8 mg/L, για το νιτρικό 5.5 ± 0.1 mg/L και για το νιτρώδες 10.4 ± 0.3 mg/L αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τις παραπάνω τιμές με αυτές της τροφοδοσίας του αερόβιου αντιδραστήρα, εύκολα παρατηρεί κανείς ότι μειώνεται το αμμωνιακό άζωτο, λόγω της διαδικασίας της νιτροποίησης που λαμβάνει χώρα και αντίστοιχα αυξάνονται τα νιτρώδη και τα νιτρικά. Επίσης μέχρι την 60^η ημέρα λειτουργίας υπήρχε συνεχής αύξηση των νιτρώδων σε αντιστοιχία με την απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου, κάτι όμως που στη συνέχεια δεν συνεχίστηκε και η ισορροπία λειτουργίας ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί αν αυξανόταν η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου (2 στάδιο νιτροποίησης), το οποίο όμως δεν συνέβη και έρχεται σε συμφωνία και την ανάλογη αύξηση του αμμωνιακού αζώτου. Η εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι τα νιτρωδοποιητικά βακτήρια που είχαν αναπτυχθεί και ευθύνονται για την μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδες είτε εκπλύθηκαν είτε προσκολλήθηκαν στους βιοφορείς με αποτέλεσμα να μειωθεί ο ρυθμός παραγωγής τους. Αντίστοιχα τα νιτρικοποιητικά βακτήρια που ευθύνονται για την μετατροπή του νιτρώδους αζώτου σε νιτρικό, φαίνεται να ήταν σε μία σταθερή λειτουργία και δεν ευνοήθηκε η περαιτέρω ανάπτυξη τους, παρόλο που υπήρχε διαθέσιμη τροφοδοσία με νιτρώδες άζωτο. Στο συνολικό ισοζύγιο προκύπτει πολύ μικρή μείωση του ολικού αζώτου, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην μη ύπαρξη ανοξικών συνθηκών, άρα και διεργασία της απονιτροποίησης. Στο διάγραμμα 32 φαίνονται οι αντίστοιχες τιμές είναι για το ολικό άζωτο 58.3 ± 2.9 mg/L, για το αμμωνιακό 40.3 ± 1.3 mg/L, για το νιτρικό 5.3 ± 0.2 mg/L και για το νιτρώδες 10.7 ± 0.5 mg/L.

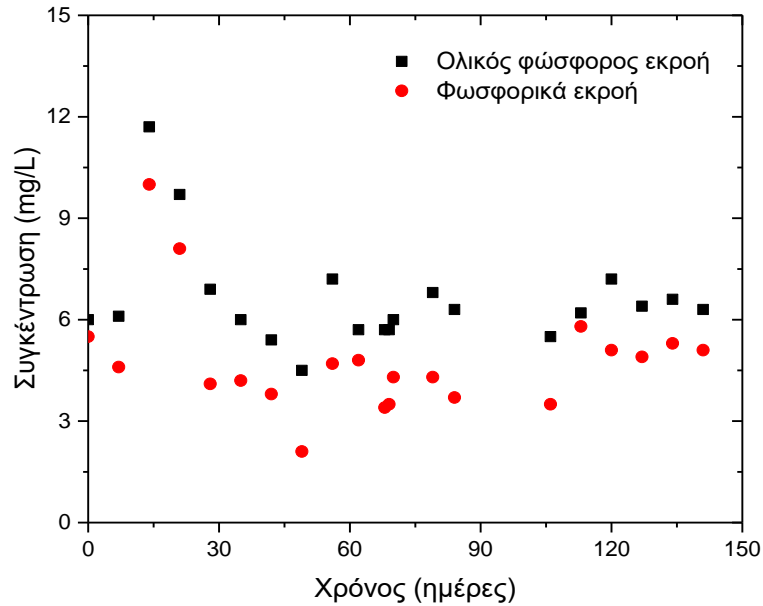


Διάγραμμα 31: Συγκέντρωση ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού και νιτρώδους αζώτου στην εκροή της μονάδας της αερόβιας επεξεργασίας

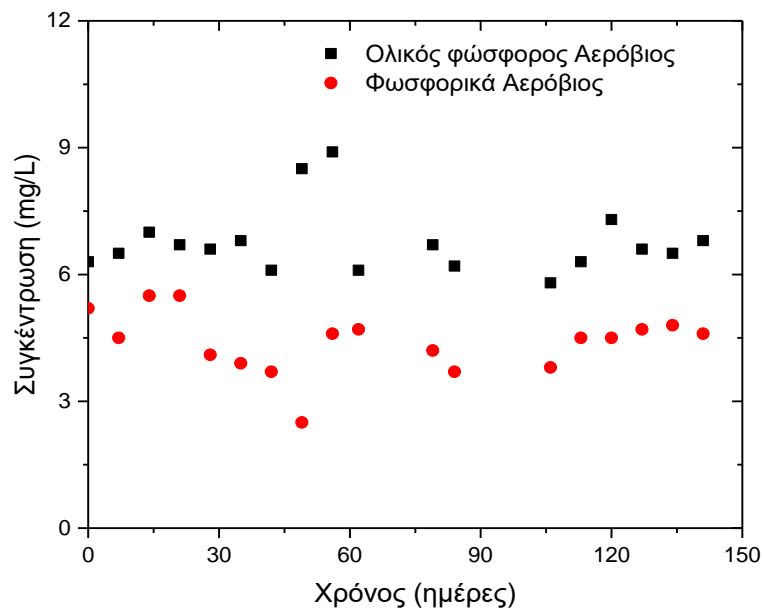


Διάγραμμα 32: Συγκέντρωση ολικού, αμμωνιακού, νιτρικού και νιτρώδους αζώτου μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα

Στα διαγράμματα 33-34 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη συγκέντρωση του ολικού και του διαλυτού φωσφόρου για την εκροή της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας και μέσα στον αντιδραστήρα. Γενικότερα ο ολικός φώσφορος όπως και το άζωτο έχουν μία σχετική αναλογικότητα με τη συγκέντρωση των στερεών της τροφοδοσίας, οπότε τα προφίλ τους είναι παρόμοια. Ο μέσος όρος των τιμών της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου για την εκροή του αερόβιου αντιδραστήρα προσδιορίστηκε σε 6.6 ± 0.4 mg/L για τον τελευταίο μήνα παρακολούθησης, ενώ τα φωσφορικά ήταν από 5.1 ± 0.1 mg/L. Οι τιμές για το δείγμα μέσα από τον αντιδραστήρα είναι του ολικού φωσφόρου 6.8 ± 0.3 mg/L και τα φωσφορικά 4.7 ± 0.1 mg/L αντίστοιχα.



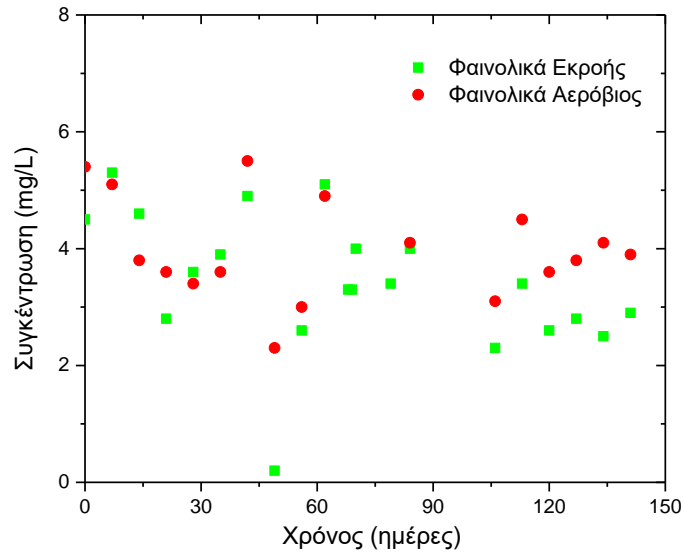
Διάγραμμα 33: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου και φωσφορικών στην εκροή της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας



Διάγραμμα 34: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου και φωσφορικών μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα

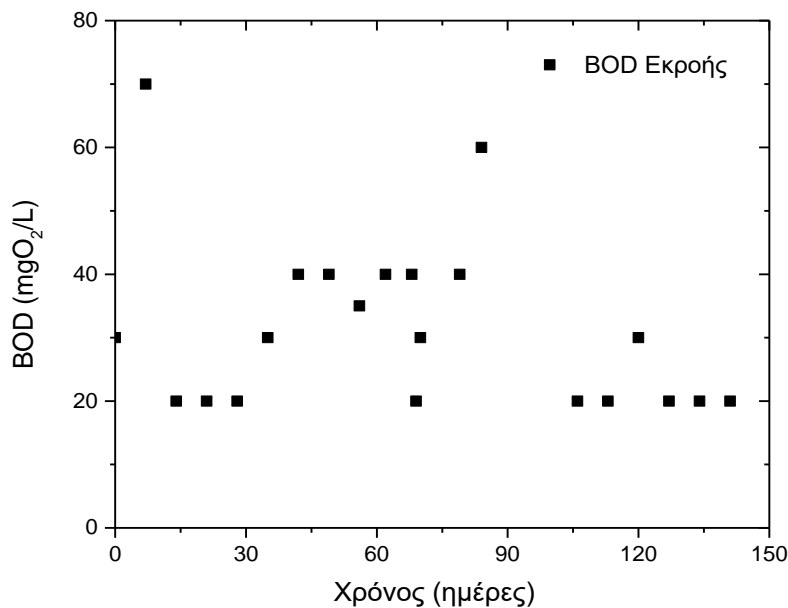
Στη συνέχεια (Διάγραμμα 35) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των φαινολικών για την εκροή και μέσα από τη μονάδα της αερόβιας επεξεργασίας. Γενικότερα η συγκέντρωση των φαινολικών έχει μία μικρή διακύμανση στην εκροή αντίστοιχη και με τις προηγούμενες παραμέτρους που προαναφέρθηκαν, ενώ εντός του αντιδραστήρα μετά την 140^η μέρα λειτουργίας παρουσίασε σημαντική αύξηση. Ο μέσος όρος των τιμών της συγκέντρωσης των φαινολικών στην

εκροή προσδιορίστηκε σε 2.7 ± 0.2 mg/L και μέσα στον αντιδραστήρα σε 3.9 ± 0.2 mg/L για τον τελευταίο μήνα παρακολούθησης.



Διάγραμμα 35: Συγκέντρωση φαινολικών στην εκροή της μονάδας στην εκροή και μέσα από την μονάδα αερόβιας επεξεργασίας

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 36) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), όπου ο μέσος όρος είναι 22.5 ± 4.3 mg O₂/L.



Διάγραμμα 36: Συγκέντρωση BOD στην εκροής της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας

Στον Πίνακα 2 γίνεται μία σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής της μονάδας της αερόβιας επεξεργασίας, ώστε να φανεί η απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας. Εκεί μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι οι παράμετροι που παρουσιάζουν σημαντική μείωση άνω του 70% είναι το ολικό και διαλυτό COD, το BOD και η συγκέντρωση των φαινολικών. Η τιμή του pH αυξάνεται και βρίσκεται σε τιμές γύρω στο 8, ενώ της αγωγιμότητας μειώνεται. Τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά μειώνονται 15 και 35% αντίστοιχα, ενώ και ο φώσφορος απομακρύνεται κατά 12%. λίγο, κάτι που ήταν αναμενόμενο λόγω και της ύπαρξης των μεμβρανών. Από πλευράς του χημικού απαιτούμενου οξυγόνου παρουσιάζεται μία σημαντική μείωση 89.4% στο ολικό και 84.3% στο διαλυτό. Υψηλά επίπεδα απομάκρυνσης υπάρχουν και για το ολικό και αμμωνιακό άζωτο, ενώ όσον αφορά τα νιτρώδη και νιτρικά υπάρχει μία αύξηση λόγω της διεργασίας της νιτροποίησης. Για το ολικό άζωτο όπως προαναφέρθηκε δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.

Πίνακας 2: Σύγκριση τιμών μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής της μονάδας αερόβιας επεξεργασίας.

| Παράμετρος | Μονάδες Μέτρησης | Τροφοδοσία Αερόβιου | Τελική Εκροή Αερόβιου | Απομάκρυνση % |
|-------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| pH | | 6.87 ± 0.06 | 8.00 ± 0.20 | Αύξηση |
| Αγωγιμότητα | μS/cm | 1418.3 ± 42.5 | 1210.5 ± 9.9 | Μείωση |
| TS | g/L | 1.01 ± 0.15 | 0.85 ± 0.11 | 15.8 |
| VS | g/L | 0.31 ± 0.08 | 0.20 ± 0.01 | 35.5 |
| TSS | mg/L | 2 ± 1 | 85 ± 5 | Αύξηση λόγω ενεργού ιλύους |
| VSS | mg/L | 1 | 73 ± 8 | Αύξηση λόγω ενεργού ιλύους |
| COD | mg O ₂ /L | 267.8 ± 24.0 | 73.0 ± 23.1 | 72.7 |
| d-COD | mg O ₂ /L | 231.5 ± 9.9 | 52.8 ± 15.3 | 77.2 |
| TN | mg/L | 59.5 ± 2.3 | 58.0 ± 2.5 | 2.5 |
| NH₄-N | mg/L | 51.0 ± 1.2 | 40.3 ± 1.8 | 21.0 |

| | | | | |
|-------------------------|----------------------|--------------|------------|---------------------------------|
| NO₃-N | mg/L | 1.5 ± 0.1 | 5.5 ± 0.1 | Αύξηση λόγω νιτροποίησης |
| NO₂-N | mg/L | 0.28 ± 0.08 | 10.4 ± 0.3 | Αύξηση λόγω νιτροποίησης |
| Ολικός Φώσφορος | mg/L | 7.5 ± 0.7 | 6.6 ± 0.4 | 12.0 |
| Φωσφορικά | mg/L | 5.1 ± 0.4 | 5.1 ± 0.1 | 0.0 |
| Φαινολικά | mg/L | 12.5 ± 0.6 | 2.7 ± 0.2 | 78.4 |
| BOD | mg O ₂ /L | 155.0 ± 16.6 | 22.5 ± 4.3 | 85.5 |

3.5 Μονάδα επεξεργασίας με *Lemna minor*

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις για τις φυσικοχημικές παραμέτρους του δείγματος που λαμβανόταν τόσο από τις δεξαμενές που είχαν τοποθετηθεί τα φυτά *Lemna Minor*. Πρέπει να αναφερθεί ότι από την έναρξη λειτουργίας και για αρκετό καιρό η ανάπτυξη των φυτών δεν ήταν η επιθυμητή. Τους τελευταίους τρεις μήνες λειτουργίας παρατηρήθηκε ικανός αριθμός φυτών όπως φαίνεται και στην εικόνα 12.



Εικόνα 12: Δεξαμενή επεξεργασίας με *Lemna minor*.

Από πλευράς των φυσικοχημικών αναλύσεων αναλύσεων, παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3 για τον τελευταίο μήνα λειτουργίας, όπου και υπήρχε η πλήρης ανάπτυξης τους, ώστε να είναι εφικτό να εξαχθούν τα συμπεράσματα για την επίδραση τους στις μετρούμενες παραμέτρους. Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής της μονάδας με τα Lemna Minor προκύπτει ότι οι περισσότεροι από τις μετρούμενες παραμέτρους παρουσιάζουν σημαντική μείωση. Ιδιαίτερα παρατηρείται περαιτέρω μείωση του COD και του BOD κατά 33.2 και 44.4% αντίστοιχα, ενώ είναι φανερό και η κατανάλωση όλων των μορφών του αζώτου. Η τιμή του pH και η αγωγιμότητα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές, όπως και η συγκέντρωση του φωσφόρου και τα φαινορικά. Για τα στερεά φαίνεται στη δεξαμενή αυτή να καθιζάνουν λόγω της αργής ροής και των πολλών δεξαμενών που βρίσκονται σε σειρά.

Για τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης σε δείγμα που είχε ξηρανθεί κατάλληλα σε φούρνο στους 105 °C για 48 ώρες και χρησιμοποιώντας την ειδική συσκευή προσδιορίστηκε η θερμογόνος δύναμη και βρέθηκε ίση με 16.5 MJ/Kg, τιμή η οποία είναι αντίστοιχη με αυτή που υπάρχει στη βιβλιογραφία (15.93 MJ/Kg) [3].

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι και αυτό το στάδιο επεξεργασίας συμβάλει περαιτέρω στην βελτίωση της αποδοτικότητας της συνολικής διεργασίας.

Πίνακας 3: Σύγκριση τιμών μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής της μονάδας επεξεργασίας με lemna minor.

| Παράμετρος | Μονάδες Μέτρησης | Τροφοδοσία Αερόβιου | Τελική Εκροή Lemna Minor | Απομάκρυνση % |
|-------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|
| pH | | 8.00 ± 0.20 | 7.72 ± 0.15 | Μείωση |
| Αγωγιμότητα | μS/cm | 1210.5 ± 9.9 | 1252.3 ± 12.7 | Αύξηση |
| TS | g/L | 0.85 ± 0.11 | 0.70 ± 0.20 | 17.6 |
| VS | g/L | 0.20 ± 0.01 | 0.14 ± 0.08 | 30.0 |
| TSS | mg/L | 85 ± 5 | 28 ± 4 | 67.1 |
| VSS | mg/L | 73 ± 8 | 23 ± 4 | 68.5 |
| COD | mg O ₂ /L | 73.0 ± 23.1 | 48.8 ± 9.1 | 33.2 |
| d-COD | mg O ₂ /L | 52.8 ± 15.3 | 37.0 ± 5.8 | 29.9 |
| TN | mg/L | 58.0 ± 2.5 | 51.5 ± 3.9 | 11.2 |
| NH₄-N | mg/L | 40.3 ± 1.8 | 38.3 ± 1.1 | 5.0 |
| NO₃-N | mg/L | 5.5 ± 0.1 | 2.6 ± 0.1 | 52.7 |
| NO₂-N | mg/L | 10.4 ± 0.3 | 7.8 ± 0.5 | 25.0 |
| Ολικός Φώσφορος | mg/L | 6.6 ± 0.4 | 6.2 ± 1.2 | 6.1 |
| Φωσφορικά | mg/L | 5.1 ± 0.1 | 4.7 ± 1.1 | 7.8 |
| Φαινολικά | mg/L | 2.7 ± 0.2 | 2.7 ± 0.1 | Αμετάβλητο |
| BOD | mg O ₂ /L | 22.5 ± 4.3 | 12.5 ± 4.3 | 44.4 |

3.6 Μονάδα προηγμένης οξείδωσης – Απομάκρυνση Φαρμακευτικών Ουσίες

Το στάδιο της προηγμένης οξείδωσης χρησιμοποιείται κυρίως για την περαιτέρω απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών, λόγω της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου που είναι και το

οξειδωτικό μέσο με τη βοήθεια της υπεριώδους ακτινοβολίας. Για το λόγο αυτό θα παρουσιαστούν τα δεδομένα για μία συγκεκριμένη περίοδο λειτουργίας, για την οποία λήφθηκαν δείγματα από όλες τις διεργασίες της πιλοτικής μονάδας ταυτόχρονα, στα οποία έλαβαν χώρα και οι εξειδικευμένες αναλύσεις για να προσδιοριστούν οι ποσοτικά και ποιοτικά οι φαρμακευτικές ουσίες και να συσχετιστεί ο βαθμός απομάκρυνσης τους τόσο με τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όσο και με τις διεργασίες προηγμένης οξείδωσης. Για το λόγο αυτό στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων για τη συγκεκριμένη περίοδο λειτουργίας από την πιλοτική μονάδα.

Πίνακας 4: Σύγκριση τιμών μεταξύ της τροφοδοσίας και της τελικής εκροής της μονάδας επεξεργασίας (μετά την προηγμένη οξείδωση).

| Παράμετρος | Μονάδες Μέτρησης | Τροφοδοσία Πιλοτικής Μονάδας | Τελική Εκροή Μονάδας | Απομάκρυνση % |
|-------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| pH | | 7.44 ± 0.12 | 6.90 ± 0.22 | Μικρή μείωση |
| Αγωγιμότητα | μS/cm | 1094.0 ± 50.8 | 1079.0 ± 38.6 | Αμετάβλητο |
| TS | g/L | 0.77 ± 0.05 | 0.73 ± 0.05 | 5.2 |
| VS | g/L | 0.20 ± 0.01 | 0.30 ± 0.01 | Μικρή αύξηση |
| TSS | mg/L | 90 ± 10 | 18 ± 3 | 80.0 |
| VSS | mg/L | 83 ± 9 | 17 ± 3 | 79.5 |
| COD | mg O ₂ /L | 381.0 ± 51.0 | 92.5 ± 4.5 | 75.7 |
| d-COD | mg O ₂ /L | 147.7 ± 33.5 | 50.5 ± 4.5 | 65.8 |
| TN | mg/L | 56.0 ± 2.1 | 49.6 ± 1.6 | 11.4 |
| NH₄-N | mg/L | 44.3 ± 1.7 | 10.3 ± 2.1 | 76.7 |
| NO₃-N | mg/L | 0.5 ± 0.1 | 3.5 ± 1.0 | Αύξηση λόγω νιτροποίησης |

| | | | | |
|-------------------------|----------------------|-------------|------------|---------------------------------|
| NO₂-N | mg/L | 0.20 ± 0.04 | 33.9 ± 1.7 | Αύξηση λόγω νιτροποίησης |
| Ολικός Φώσφορος | mg/L | 5.9 ± 0.1 | 5.5 ± 0.1 | 6.8 |
| Φωσφορικά | mg/L | 4.0 ± 0.1 | 3.3 ± 0.1 | 17.5 |
| Φαινολικά | mg/L | 7.7 ± 0.9 | 2.9 ± 0.1 | 62.3 |
| BOD | mg O ₂ /L | 223.4 ± 4.7 | 20.0 ± 4.0 | 91.0 |

Από τα αποτελέσματα για τις φυσικοχημικές αναλύσεις προκύπτει ότι η πιλοτική μονάδα επεξεργασίας είχε σημαντική αποδοτικότητα ως προς τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά, το ολικό και διαλυτό COD, το BOD, τη συγκέντρωση των φαινολικών και του αμμωνιακού αζώτου. Το διάστημα λειτουργίας που λήφθησαν τα συγκεκριμένα δείγματα η διεργασία της νιτροποίησης είχε την καλύτερη απόδοση, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου είχε μετατραπεί κυρίως σε νιτρώδες και νιτρικό.

Στον Πίνακα 5 παρατίθενται οι μετρήσεις για τον τελευταίο μήνα λειτουργίας της μονάδας προηγμένης οξείδωσης, όπως και προηγουμένως για να είναι εφικτό να γίνει σύγκριση και με τα άλλα αποτελέσματα.

Πίνακας 5: Σύγκριση τιμών μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής της μονάδας επεξεργασίας με *lemna minor*.

| Παράμετρος | Μονάδες Μέτρησης | Εκροή Μονάδας Lemna Minor | Τελική Εκροή Μονάδας Προηγμένης Οξείδωσης | Απομάκρυνση % |
|--------------------|-------------------------|----------------------------------|--|----------------------|
| pH | | 7.72 ± 0.15 | 7.19 ± 0.29 | Μείωση |
| Αγωγιμότητα | μS/cm | 1252.3 ± 12.7 | 1119.8 ± 21.1 | Μείωση |
| TS | g/L | 0.70 ± 0.20 | 0.75 ± 0.11 | Αύξηση |
| VS | g/L | 0.14 ± 0.08 | 0.20 ± 0.12 | Αύξηση |

| | | | | |
|-------------------------|----------------------|------------|------------|-------------------|
| TSS | mg/L | 28 ± 4 | 25 ± 5 | 10.7 |
| VSS | mg/L | 23 ± 4 | 20 ± 7 | 13.0 |
| COD | mg O ₂ /L | 48.8 ± 9.1 | 43.5 ± 7.3 | 10.9 |
| d-COD | mg O ₂ /L | 37.0 ± 5.8 | 35.5 ± 3.0 | 4.1 |
| TN | mg/L | 51.5 ± 3.9 | 42.3 ± 2.5 | 17.9 |
| NH₄-N | mg/L | 38.3 ± 1.1 | 24.8 ± 4.2 | 35.2 |
| NO₃-N | mg/L | 2.6 ± 0.1 | 3.2 ± 0.2 | Αύξηση |
| NO₂-N | mg/L | 7.8 ± 0.5 | 8.2 ± 0.1 | Αύξηση |
| Ολικός Φώσφορος | mg/L | 6.2 ± 1.2 | 5.8 ± 0.5 | 6.5 |
| Φωσφορικά | mg/L | 4.7 ± 1.1 | 4.5 ± 0.2 | 4.3 |
| Φαινολικά | mg/L | 2.7 ± 0.1 | 2.8 ± 0.3 | Αμετάβλητο |
| BOD | mg O ₂ /L | 12.5 ± 4.3 | 10.0 ± 0.0 | 20.0 |

Από τον Πίνακα 5 προκύπτει ότι η προηγμένη οξειδωση, μειώνει περαιτέρω το αμμωνιακό άζωτο, αυξάνοντας το νιτρώδες και νιτρικό, ενώ συνολικά απομακρύνεται και 17.9 % ολικό άζωτο. Επίσης λόγω της χημικής οξειδωσης που λαμβάνει χώρα μειώνονται οι τιμές του COD και του BOD κάτι που ήταν αναμενόμενο.

Τέλος για να μπορέσει κάποιος να διαπιστώσει τη συνολική αποδοτικότητα της διεργασίας, ως προς τις φυσικοχημικές παραμέτρους αρκεί να συγκρίνει τις τιμές της τροφοδοσίας για τον τελευταίο μήνα παρακολούθησης της λειτουργίας με τα χαρακτηριστικά που είχε η τελική εκροή της μονάδας για το διάστημα αυτό.

Πίνακας 6: Σύγκριση απόδοση διεργασίας – τελευταίος μήνας λειτουργίας

| Παράμετρος | Μονάδες Μέτρησης | Τροφοδοσίας Πιλοτικής Μονάδας | Τελική Εκροή Μονάδας | Απομάκρυνση % |
|-------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|
| pH | | 7.05 ± 0.04 | 7.19 ± 0.29 | Μικρή Αύξηση |
| Αγωγιμότητα | μS/cm | 1334.5 ± 42.5 | 1119.8 ± 21.1 | Μείωση |
| TS | g/L | 1.09 ± 0.13 | 0.75 ± 0.11 | 31.2 |
| VS | g/L | 0.40 ± 0.07 | 0.20 ± 0.12 | 50.0 |
| TSS | mg/L | 70 ± 10 | 25 ± 5 | 64.3 |
| VSS | mg/L | 70 ± 10 | 20 ± 7 | 71.4 |
| COD | mg O ₂ /L | 333.8 ± 38.0 | 43.5 ± 7.3 | 87.0 |
| d-COD | mg O ₂ /L | 225.3 ± 34.6 | 35.5 ± 3.0 | 84.2 |
| TN | mg/L | 61.3 ± 2.6 | 42.3 ± 2.5 | 31.0 |
| NH₄-N | mg/L | 51.0 ± 2.6 | 24.8 ± 4.2 | 51.4 |
| NO₃-N | mg/L | 0.4 ± 0.1 | 3.2 ± 0.2 | Αύξηση |
| NO₂-N | mg/L | 0.25 ± 0.05 | 8.2 ± 0.1 | Αύξηση |
| Ολικός Φώσφορος | mg/L | 7.9 ± 0.8 | 5.8 ± 0.5 | 26.6 |
| Φωσφορικά | mg/L | 7.2 ± 1.2 | 4.5 ± 0.2 | 37.5 |
| Φαινολικά | mg/L | 12.2 ± 0.4 | 2.8 ± 0.3 | 77.0 |
| BOD | mg O ₂ /L | 232.5 ± 16.4 | 10.0 ± 0.0 | 95.7 |

Είναι φανερό ότι η διεργασία παρουσίασε σημαντικές αποδόσεις στις περισσότερες από τις εξεταζόμενες παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα τα ολικά και πτητικά στερεά απομακρύνθηκαν άνω του 30% και τα αιωρούμενα άνω του 60%. Το ολικό COD μειώθηκε κατά 87%, ενώ για το BOD

αντίστοιχα η μείωση ξεπέρασε το 95%. Το ολικό άζωτο απομακρύνθηκε κατά 31%, και ο ολικός φώσφορος κατά 26%.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός του συγκεκριμένου παραδοτέου ήταν η παρακολούθηση της λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας για την επεξεργασία των υγρών νοσοκομειακών αποβλήτων από το Πανεπιστημιακό Γενικό Νοσοκομείο Ηρακλείου. Η πιλοτική μονάδα λειτούργησε για αρκετούς μήνες χωρίς ιδιαίτερα τεχνικά προβλήματα και έτσι ήταν εφικτό να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά τις φυσικοχημικές παραμέτρους για το κάθε στάδιο της διεργασίας.

Κατά την περίοδο λειτουργίας παρατηρήθηκαν σημαντικές αποδόσεις όσον αφορά την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και του χημικά και βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Για τα αιωρούμενα στερεά τα ποσοστά απομάκρυνσης ξεπέρασαν το 64%, ενώ περίπου 90% ήταν και η απομάκρυνση του COD και άνω του 95% του BOD. Η διεργασία της νιτροποίησης έλαβε χώρα μερικώς όσον αφορά τη μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου (μείωση >50%), το οποίο εν μέρει μετατράπηκε σε νιτρώδες και νιτρικό. Στο σύνολο της διεργασίας η απομάκρυνση του ολικού αζώτου που παρατηρήθηκε έφτασε το 31%. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του ποσοστού των φαινολικών ουσιών (μείωση 77%), γεγονός που υποδηλώνει τη διάσπαση – απομάκρυνση οργανικών μορίων όπως οι φαρμακευτικές ουσίες που ήταν και ο βασικός στόχος του προγράμματος.

Η χρήση των Lemna minor στην διεργασία συνέβαλε περαιτέρω στη μείωση του COD και του BOD κατά 33.2 και 44.4% αντίστοιχα, ενώ είναι φανερό και η κατανάλωση όλων των μορφών του αζώτου. Η παραγωγή τους μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω, καθώς από τις μετρήσεις που έλαβαν χώρα για τη θερμογόνο δύναμη μετά από τη ξήρανση προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Συμπερασματικά, η κατασκευή και η λειτουργία της πιλοτικής μονάδας για την επεξεργασία νοσοκομειακών αποβλήτων, συνέβαλε αισθητά στην διαχείριση των υγρών νοσοκομειακών αποβλήτων. Η χρήση ενός τέτοιου συστήματος διαχείρισης αποβλήτων στην πηγή των εξειδικευμένων ρύπων, μπορεί να συνδυάσει τόσο τη συμβατική διαχείριση και την μείωση των φυσικοχημικών παραμέτρων όσο και την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων που εμπεριέχονται σε αυτού του είδους τα απόβλητα. Έτσι διαχειρίζεται κανείς στην πηγή το πρόβλημα εφαρμόζοντας τις συγκεκριμένες τεχνικές σε μικρό όγκο αποβλήτων σε σχέση με το αν κάποιος ήθελε να πετύχει το ίδιο αποτέλεσμα σε κεντρικές μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων των αστικών κέντρων..

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed.; American Public Health Association: Washington DC, USA, 1995; ISBN 0-87553-235-7.
2. Waterman PG, Mole S. Lawton JH, L.G. Methods in ecology; Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1994;
3. Álvarez, X.; Cancela, Á.; Freitas, V.; Valero, E.; Sánchez, Á.; Acuña-Alonso, C. Hydrothermal Carbonization and Pellet Production from *Egeria densa* and *Lemna minor*. *Plants* 2020, 9, 425. <https://doi.org/10.3390/plants9040425>