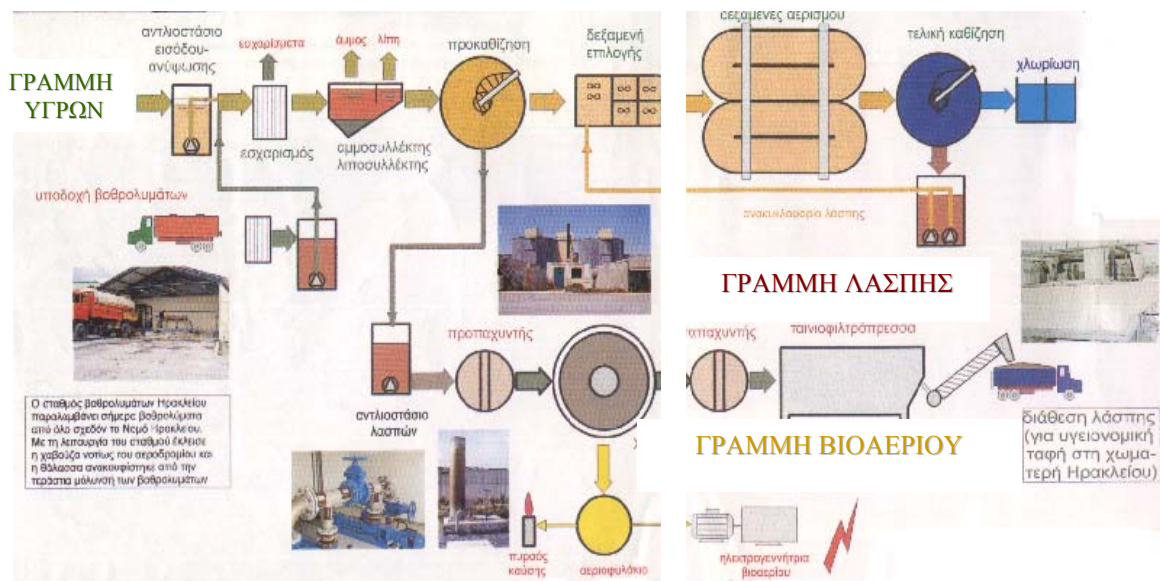


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
 ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
 «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος»

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**Μελέτη του Γίνεσθαι των Γραμμικών  
 Αλκυλοβενζοσουλφονικών Αλάτων σε Μονάδα  
 Επεξεργασίας Λυμάτων μέσω Μετρήσεων Πεδίου και  
 Μαθηματικών Προσομοιώσεων**



Δημήτρης Ζέρβας  
 Φυσικός

Ηράκλειο, Απρίλιος 2004

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ  
ΑΛΚΥΛΟΒΕΝΖΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (LAS) ΣΕ  
ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ  
ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΔΙΟΥ ΚΑΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ**

ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΖΕΡΒΑΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2004

*Στους γονείς μου  
Θοδωρή και Ερμιόνη*

**Επιβλέπων καθηγητής:** *Ευριπίδης Στεφάνου*

**Εξεταστική Επιτροπή:**

*Ευριπίδης Στεφάνου*, καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

*Γεράσιμος Λυμπεράτος*, καθηγητής τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών

*Μαρία Κανακίδου*, καθηγήτρια τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

*Νίκος Μιχαλόπουλος*, καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ) του τμήματος Χημείας του πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος». Αντικείμενο της μελέτης είναι η διερεύνηση του γίνεσθαι των επιφανειοδραστικών LAS, ανθρωπογενείς ενώσεις με ευρύτατη χρήση, σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Τόσο το θέμα της διατριβής όσο και η επιβεβλημένη για τη διεκπεραίωση αυτής ενασχόλησή μου σε εργαστήριο αναλυτικής χημείας, χώρο άγνωστο λόγω της διαφορετικής προπτυχιακής μου αφετηρίας, λειτούργησαν ως πρόκληση τροφοδοτώντας με κίνητρα την όλη προσπάθεια. Για την ευκαιρία αυτή που μου προσφέρθηκε καθώς και για την εμπιστοσύνη και πολύτιμη καθοδήγηση που έτυχα ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου. Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές και μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, κ. Μαρία Κανακίδου και κ. Νίκο Μιχαλόπουλο οι οποίοι σε ομοφωνία με τον επιβλέποντα αξιολόγησαν θετικά και ενέκριναν την παρούσα εργασία.

Ασφαλώς απαρχή αυτής της προσπάθειας αποτέλεσε η εισαγωγή μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών από το οποίο αποφοιτώ με τη βεβαιότητα ότι αποκόμισα όλα εκείνα τα θετικά στοιχεία τα οποία με οδήγησαν προς το τμήμα Χημείας και τον τομέα Περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό και φυσικά για τη δυνατότητα εγγραφής μου στο πρόγραμμα ευχαριστώ όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος». Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές μου στο τμήμα Φυσικής του ΠΚ στους οποίους οφείλω το ασφαλές υπόβαθρο όπου στηρίχθηκε η επιτυχής ανταπόκριση στις απαιτήσεις του προγράμματος. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους καθηγητές του τμήματος Φυσικής κ. Ν. Κυλάφη, κ. Ν. Φλυτζάνη και τον αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών κ. Ι. Γιαπιντζάκη οι οποίοι με ενθάρρυναν και στήριξαν στην επιλογή μου αυτή.

Εξαιρετικά σημαντικές για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής διατριβής στάθηκαν οι γνώσεις και η εργαστηριακή εμπειρία του διδάκτορα κ. Αντώνη Κουβαράκη. Για τη βοήθειά του τον ευχαριστώ και από εδώ. Ιδιαίτερα επίσης χρήσιμες και ουσιώδης ήταν οι υποδείξεις και απόψεις του λέκτορα του πανεπιστημίου Πατρών κ. Μιχάλη Κορνάρου τον οποίο ευχαριστώ.

Ευχαριστώ επίσης τον χημικό μηχανικό και τεχνικό διευθυντή της ΔΕΥΑΗ κ. Χαράλαμπο Παπαδογιάννη του οποίου η βοήθεια όσον αφορά τόσο το σχεδιασμό και εκτέλεση της δειγματοληψίας όσο και την κατανόηση λειτουργιών της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ήταν καθοριστική. Ευχαριστώ τέλος όλους τους συμφοιτητές μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα και ιδιαίτερα τους Νίκο Μαρκουλάκη και Γιώργο Τουτουτζιδάκη με τους οποίους η άρτια συνεργασία, το φιλικό κλίμα και οι εποικοδομητικές συζητήσεις συνέβαλαν σημαντικά στην προσωπική μου προσπάθεια και όχι μόνο.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (*linear alkylbenzene sulfonates* – LAS) αποτελούν τη βασικότερη ομάδα επιφανειοδραστικών με κύριες εφαρμογές τα συνθετικά απορρυπαντικά και καθαριστικά. Στα πλαίσια της υψηλής κατανάλωσής τους και των, κατά συνέπεια, ενδεχόμενων περιβαλλοντικών επιπτώσεων μελετάται η παρουσία τους σε κομβικού χαρακτήρα και καθοριστικής σημασίας όσον αφορά την πορεία τους στο περιβάλλον αποδέκτη, όπως είναι η μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων.

Στην παρούσα μελέτη προσδιορίζεται η συγκέντρωση των LAS στη διαλυτή φάση, στα αιωρούμενα σωματίδια και σε δείγματα λάσπης σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης και διερευνώνται οι επιπτώσεις σε αυτή κάθε σταδίου επεξεργασίας. Η αναλυτική τεχνική που εφαρμόζεται για το σκοπό αυτό είναι *υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) ανάστροφης φάσης*.

Από τα αποτελέσματα αναδεικνύονται οι δύο βασικές διεργασίες που επηρεάζουν καταλυτικά την τύχη των LAS, η προσρόφηση και η βιοαποδόμηση, οι οποίες επιφέρουν απομάκρυνση από τα λύματα εντός της μονάδας που ξεπερνά συνολικά το 99,9%. Οι υψηλότερες απώλειες σημειώνονται στη *Δεξαμενή Α΄ Καθίζησης* και στις *Δεξαμενές Αερισμού*: 40% μέσω προσρόφησης – καθίζησης οδηγούνται στο αντλιοστάσιο Α΄ λάσπης και 38% διασπώνται βιολογικά αντίστοιχα.

Σε σχέση με τα προϊόντα του εμπορίου τα δείγματα των εισερχόμενων λυμάτων εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε διαλυτά ομόλογα μικρής αλκυλικής αλυσίδας, σε αντίθεση με τα αιωρούμενα σωματίδια και τα δείγματα ιλύος όπου κυριαρχούν τα ομόλογα μεγαλύτερης αλυσίδας. Το στοιχείο αυτό υποδηλώνει την εντονότερη τάση για προσρόφηση και βιοαποδόμηση των «βαρύτερων» ομολόγων LAS.

Από τη μελέτη της ημερήσιας διακύμανσης της συγκέντρωσης των LAS προκύπτει ότι στη μονάδα η εισροή των εν λόγω επιφανειοδραστικών κορυφώνεται τις μεσημεριανές ώρες.

Το φαινόμενο της προσρόφησης των LAS εκδηλώνεται σε διαφορετικό βαθμό ανά στάδιο επεξεργασίας. Πέρα από τη σύσταση σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει και η ποσότητα των αιωρούμενων στερεών η οποία όσο αυξάνει αναστέλλει τη διεργασία.

Παράλληλα, η συσχέτιση της διαλυτής με την προσροφημένη ποσότητα των LAS μέσω ισόθερων σχέσεων επιτυγχάνεται σε ικανοποιητικό βαθμό κυρίως για τα ομόλογα C<sub>10</sub> και C<sub>11</sub>. Ωστόσο κατά κανόνα η βιολογική δραστηριότητα προκαλεί σοβαρές αποκλίσεις για τα ομόλογα C<sub>12</sub> και C<sub>13</sub>.

Οι πειραματικές τιμές των εισερχόμενων LAS στις Δεξαμενές Α΄ Καθίζησης, Αερισμού και Β΄ Καθίζησης εισάγονται σε μαθηματικές εξισώσεις προκειμένου να προβλεφθεί η συγκέντρωση στην απορροή αυτών των μονάδων. Η εφαρμογή απλών μοντέλων προσομοίωσης αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική, όσον αφορά την εκτίμηση των εξερχόμενων, τόσο για τα επιμέρους στάδια όσο και για τη συνολική εγκατάσταση κατόπιν σύζευξης των παραπάνω εξισώσεων.



## ABSTRACT

Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) comprise the major surfactant group which is mainly applied to synthetic detergents and cleaners. Considering their overconsumption and possible consequent environmental effects LAS behaviour is studied in a sink of great importance for their fate, as it is a *municipal waste water treatment plant*.

In this study LAS concentration is determined in dissolved phase, suspended solids and sludges in the different stages of the purification process and the effect of the latter on these surfactants is investigated. For this scope *high performance liquid chromatography (HPLC)* analytical method is used.

It can be concluded from the results that sorption and biodegradation are the two basic mechanisms which decisively affect the fate of LAS resulting in a net removal from the solution that exceeds 99.9%. The highest elimination occurs in *primary settler* and *aeration tank*: 40% due to sorption – precipitation is found in the sludge settling tank and 38% is biodegraded.

Compared with the commercial products, influents are enriched in dissolved homologues with shorter alkyl chain length while in suspended solids and sludges longer homologues are predominant. This implies that longer homologues show a stronger tendency to adsorption and biodegradation than shorter ones.

From the monitoring of the diurnal variation in LAS concentration, it can be pointed out that the influx of these surfactants is maximized during noon hours.

The extent of sorption phenomenon is different for each purification stage. Apart from the composition, the amount of suspended solids seems to play a crucial role; the more it augments the more the sorption is inhibited.

Besides, the use of isotherm expressions makes the correlation between dissolved and adsorbed amount of LAS feasible, especially as far  $C_{10}$  and  $C_{11}$  homologues are concerned. However, generally biodegradation brings about strong deviations in the case of  $C_{12}$  and  $C_{13}$  homologues.

The experimental values of influents of primary settler, aeration tank and secondary settler are introduced to mathematical equations in order to predict the effluents of the above systems. The application of simple simulation models proves to be sufficiently successful not only for the individual stages but for the whole system, after coupling of the equations, as well.

## Συντομογραφίες

**LAS:** linear alkylbenzene sulfonates

**A' ΔΚ:** Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (προκαθίζηση)

**B' ΔΚ:** Δεξαμενή Δευτεροβάθμιας Καθίζησης (τελική καθίζηση)

**A' Λάσπη:** Πρωτοβάθμια Λάσπη (A' ιλύς)

**B' Λάσπη:** Δευτεροβάθμια Λάσπη (ενεργός ιλύς)

**Δ.Α.:** Δεξαμενές Αερισμού

**ΧΥΤΑ:** Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων

**HRT:** hydraulic retention time (υδραυλικός χρόνος παραμονής)

**SRT:** sludge retention time (ηλικία λάσπης)

**BOD:** biological oxygen demand

**COD:** chemical oxygen demand

**SS:** suspended solids

**VSS:** volatile suspended solids

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## A. Θεωρητικό Μέρος

### 1. Εισαγωγή

1.1 Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος.....	13
1.2 Τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.....	14
1.2.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	14
1.2.2 Τα LAS στο περιβάλλον.....	16
1.3 Αντικείμενο και στόχοι της μελέτης.....	18

### 2. Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

2.1 Στοιχεία διαχείρισης λυμάτων.....	20
2.1.1 Προεπεξεργασία.....	21
2.1.2 Πρωτοβάθμια Επεξεργασία.....	21
2.1.3 Δευτεροβάθμια Επεξεργασία.....	22
2.1.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία.....	23
2.1.5 Επεξεργασία Λάσπης.....	24
2.2 Ο Βιολογικός Καθαρισμός του Ηρακλείου.....	26
2.2.1 Γενικά στοιχεία.....	26
2.2.2 Γραμμή Υγρών.....	27
2.2.3 Γραμμή λάσπης.....	29
2.2.4 Υψηλή και χαμηλή παροχή.....	30

### 3. Μηχανισμοί Απομάκρυνσης των LAS

3.1 Βιοδιάσπαση.....	32
3.1.1 Μηχανισμός βιοαποδόμησης.....	32
3.1.2 Αερόβιος μηχανισμός.....	35
3.1.3 Παράγοντες που επιδρούν στη βιοαποδόμηση των LAS.....	36
3.1.4 Κινητική της βιοαποδόμησης.....	38
3.2 Προσρόφηση.....	40
3.2.1 Κατηγορίες προσρόφησης.....	40
3.2.2 «Υδροφοβική» ρόφηση.....	41

3.2.3	Ισόθερμα προσρόφησης.....	42
3.2.4	Μηχανισμός προσρόφησης των LAS.....	44
3.2.5	Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των LAS.....	47

## **B. Πειραματική διαδικασία**

### **4. Δειγματοληψία**

4.1	Α' φάση – 12 Μαρτίου 2003.....	50
4.1.1	Δείγματα ροής.....	50
4.1.2	Δείγματα Λάσπης.....	51
4.2	Β' φάση – 28, 29, 30 Μαΐου 2003.....	52
4.2.1	Δείγματα ροής.....	53
4.2.2	Δείγματα Λάσπης.....	54

### **5. Αναλυτική Μεθοδολογία**

5.1	Ανάλυση με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	56
5.2	Εκχύλιση Στερεάς Φάσης.....	57
5.3	HPLC – Οργανολογία.....	58
5.4	Ανάλυση δείγματος.....	60
5.4.1	Προεπεξεργασία.....	60
5.4.2	Προσδιορισμός των LAS στη διαλυτή φάση.....	61
5.4.3	Προσδιορισμός των LAS στα αιωρούμενα στερεά και στη λάσπη.....	62
5.5	Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των LAS με HPLC.....	64
5.5.1	Ποιοτική ανάλυση.....	64
5.5.2	Ποσοτική ανάλυση.....	65
5.5.3	Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων LAS.....	67
5.6	Ανάκτηση αναλυτικής μεθόδου.....	67
5.7	Όρια ανίχνευσης, ποσοτικοποίησης και αναπαραγωγιμότητα οργάνου.....	69

## **Γ. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων**

### **6. Βασική Διερεύνηση Αποτελεσμάτων**

6.1	Δείγματα από 12 Μαρτίου 2003.....	71
6.1.1	Μελέτη δειγμάτων ροής και ιλύος.....	71

6.2 Δείγματα από 28, 29, 30 Μαΐου 2003.....	78
6.2.1 Μελέτη δειγμάτων ροής και ιλύος.....	78
6.3 Ημερήσια διακύμανση των LAS.....	88
6.4 Ισοζύγιο μάζας στα επιμέρους στάδια επεξεργασίας.....	91

## **7. Συσχέτιση των συγκεντρώσεων στη σωματιδιακή και διαλυτή φάση με χρήση ισόθερμων προσρόφησης.**

7.1 Ισόθερμα και ισορροπία .....	100
7.2 «Δείκτης προσρόφησης» και επίδραση της συγκέντρωσης των σωματιδίων.....	102
7.3 Τα δείγματα Parshall και Εισόδου Β΄ ΔΚ.....	105

## **8. Διερεύνηση και πρόβλεψη της συγκέντρωσης των LAS με τη βοήθεια μαθηματικών μοντέλων προσομοίωσης.**

8.1 Εισαγωγή.....	109
8.2 Μηχανισμοί διάδοσης και απομάκρυνσης των LAS.....	111
8.3 Παραδοχές.....	112
8.4 Δεξαμενή Α΄ Καθίζησης.....	114
8.5 Δεξαμενές Αερισμού.....	119
8.6 Δεξαμενές Β΄ Καθίζησης.....	123
8.7 Σύζευξη των εξισώσεων.....	124

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....**

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....**

1. Χρόνος ισορροπίας συστήματος.....	130
2. Εκτίμηση των συγκεντρώσεων των LAS κατά τις ώρες χαμηλής παροχής.....	132
2.1 Δεξαμενή Α΄ Καθίζησης.....	132
2.2 Δεξαμενές Αερισμού.....	136
3. Τυπικά χρωματογραφήματα δειγμάτων ροής και ιλύος.....	139
4. Υλικά, Ενώσεις, Διαλύτες.....	144

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....**

## A. Θεωρητικό Μέρος

### 1. Εισαγωγή

#### 1.1 Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος

Τις τελευταίες δεκαετίες η ταχύρυθμη βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη, η αύξηση του πληθυσμού και η άνοδος του βιοτικού επιπέδου πολλαπλασίασαν τις ανθρώπινες ανάγκες τις οποίες επρόκειτο να ικανοποιήσει το φυσικό περιβάλλον. Το τελευταίο, πέρα από πηγή πρώτων υλών, λειτουργεί και ως αποδέκτης όλων των στερεών, υγρών και αερίων καταλοίπων που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες με συνέπεια την εντεινόμενη υποβάθμισή του.

Οι χημικές ουσίες, είτε φυσικής προέλευσης είτε συνθετικές, αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι των παραγωγικών διεργασιών και επιβαρύνουν το περιβάλλον σε κάθε στάδιο της ζωής τους όπως είναι η περίοδος της παραγωγής ή του σχηματισμού, της χρήσης και της απόρριψης. Κατά τις φάσεις της παρασκευής (εάν πρόκειται για συνθετικές) και του σχηματισμού ενός προϊόντος με χρήση χημικών η περιβαλλοντική ρύπανση είναι συνήθως περιορισμένη σε σχέση με τα στάδια της χρήσης και της εναπόθεσης, καθώς οι διεργασίες που αφορούν τα πρώτα λαμβάνουν χώρα κατά κανόνα σε ειδικά εξοπλισμένα εργαστήρια που εξασφαλίζουν κατάλληλη διαχείριση. Αντίθετα τα δύο τελευταία στάδια εγκυμονούν πολύ περισσότερους κινδύνους, λόγω άμεσης έκθεσης στο περιβάλλον, οι οποίοι εξαρτώνται τόσο από τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες των ουσιών όσο και από τον τρόπο χρήσης και απόρριψής τους.

Επιπλέον, ενώσεις που εμφανίζονται μόνο ως ενδιάμεσες κατά τη χημική σύνθεση παρουσιάζουν προφανώς μικρότερο ενδιαφέρον όσον αφορά τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις σε σχέση με εκείνες που χρησιμοποιούνται σε κοινές εφαρμογές και καταλήγουν μετά τη χρήση τους στα λύματα. Τέτοιου είδους ουσίες, τα λεγόμενα *down – the – drain – chemicals* [1], είναι λόγω χάρη ορισμένα φαρμακευτικά, συστατικά τροφών και χημικά που συνθέτουν απορρυπαντικά και καθαριστικά.

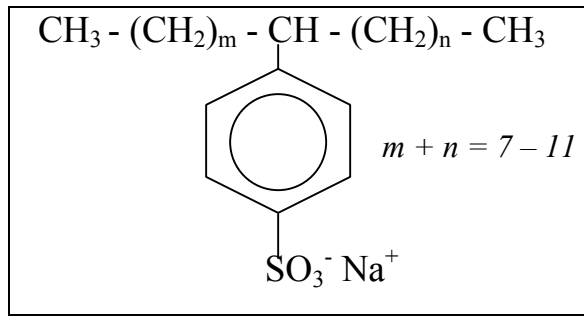
Για αυτά τα χημικά, τα οποία διαδίδονται διαμέσου των υγρών αποβλήτων, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καταστήσει στα πλαίσια σχετικής Οδηγίας του 1993 απαραίτητη την εισαγωγή τους σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων πριν την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Επομένως η μελέτη του γίνεσθαι αυτών των ενώσεων σε μία τέτοια εγκατάσταση είναι η πλέον κατάλληλη διαδικασία μέσω της οποίας μπορεί να εκτιμηθεί η επικινδυνότητά τους στο περιβάλλον.

Μεταξύ αυτών των χημικών συγκαταλέγονται και τα *επιφανειοδραστικά* τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς αφενός χρησιμοποιούνται σε υψηλές ποσότητες σε προϊόντα ευρείας κατανάλωσης τα οποία απορρίπτονται στα υγρά απόβλητα και αφετέρου επιδεικνύουν σημαντικές οικοτοξικολογικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Η κύρια ομάδα – εκπρόσωπος των επιφανειοδραστικών, τα *γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (LAS)*, και η πορεία τους στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων του Ηρακλείου αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής.

## 1.2 Τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα

### 1.2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (*linear alkylbenzene sulfonates – LAS*) είναι ανιονικά επιφανειοδραστικά τα οποία απαρτίζονται από ένα βενζολικό δακτύλιο συνδεδεμένο με μια αλκυλική αλυσίδα 10 έως 14 ατόμων άνθρακα και μία σουλφομάδα. Τα LAS περιλαμβάνουν ένα σύνολο από ομόλογες ενώσεις, λόγω της ανθρακικής αλυσίδας η οποία ποικίλει σε αριθμό ατόμων, και ισομερή που προκύπτουν από τις διαφορετικές θέσεις του αρωματικού δακτυλίου ο οποίος με εξαίρεση τους ακραίους άνθρακες συνδέεται με οποιονδήποτε της αλυσίδας (σχ.1.1). Στην *Ευρωπαϊκή αγορά* υφίστανται ως μίγμα ομολόγων και ισομερών με ανθρακική αλυσίδα 10 – 13 ατόμων (μ.ο. 11,6). Είναι ενώσεις *μη πτητικές* και παρουσιάζουν ισχυρή τάση, ο βαθμός της οποίας διαφέρει ανά ομόλογο και ισομερές, για *βιοαποδόμηση* και *προσρόφηση*. Γενικά αποτελούν άλατα νατρίου του θειικού οξέος [2].



**Σχ.1.1 Γενικός τύπος των LAS**

Κύριο χαρακτηριστικό τους, όπως και όλων των επιφανειοδραστικών, είναι η *αμφίφιλη* συμπεριφορά τους καθώς περιέχουν μία *υδρόφοβη* ομάδα, την αλκυλική αλυσίδα, και μία *υδρόφιλη*, τη σουλφομάδα. Η ιδιότητά τους αυτή τα καθιστά ως το βασικότερο ενεργό συστατικό σε *απορρυπαντικά* προϊόντα οικιακής και βιομηχανικής χρήσης. Τα επιφανειοδραστικά παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευκολία στη διάδοση τους διαμέσου μη αναμίξιμων διεπιφανειών όπως λαδιού – νερού και νερού - βιολογικών μεμβρανών [3]. Με άλλα λόγια ως διαλυμένες ουσίες που ελαττώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού τείνουν να μεταβούν και να προσροφηθούν στη διεπιφάνεια αυτού του υγρού με κάποια άλλη φάση [4].

Ένα παράδειγμα απορρυπαντικής δράσης των LAS είναι το εξής: Μια σταγόνα λιπαρού ρευστού είναι προσκολλημένη σε μια στερεά επιφάνεια. Εισάγοντας στο σύστημα υδατικό διάλυμα επιφανειοδραστικών, μόρια των LAS έρχονται σε επαφή με μόρια της σταγόνας μέσω του υδρόφοβου άκρου των πρώτων. Το υδρόφιλο άκρο των LAS «ασκεί» τάση διαφυγής προς το διάλυμα με αποτέλεσμα οι δεσμοί μεταξύ των μορίων της σταγόνας και μεταξύ των μορίων της στερεής επιφάνειας και της σταγόνας, οι οποίοι συγκρατούσαν την τελευταία στην επιφάνεια, να σπάσουν. Έτσι τα μόρια της σταγόνας αποσπώνται και αιωρούνται στο διάλυμα.

Τα LAS εισήχθησαν στην αγορά στα μέσα της δεκαετίας του 1960 με σκοπό να αντικαταστήσουν τα *διακλαδισμένα αλκυλοσουλφονικά άλατα (ABS)* τα οποία, λόγω της χαμηλής βιοαποδόμησής τους, είχαν προκαλέσει ρύπανση σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα με την παρουσία αφρού. Η χρήση των έντονα βιοαποδομήσιμων LAS περιόρισε ιδιαίτερα την περιβαλλοντική μόλυνση όπως προέκυψε από μελέτες σε χώρες υψηλής κατανάλωσης που αντιμετώπιζαν σχετικό πρόβλημα (ΗΠΑ, Αγγλία, Γερμανία, Ιαπωνία, Ταϊλάνδη) [5]. Παράλληλα με τα περιβαλλοντικά οφέλη τα LAS



συνετέλεσαν στην παραγωγή προϊόντων χαμηλότερου κόστους και υψηλότερης ποιότητας [5] γεγονός που τα κατέστησε ως το υπ' αριθμόν ένα επιφανειοδραστικό σε συνθετικά απορρυπαντικά και καθαριστικά.

Πέρα από την χρήση τους σε απολυμαντικά προϊόντα, όπως καθαριστικές σκόνες, υγρά πλυντηρίου, απορρυπαντικά πιάτων, τα LAS βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές όπως μεταξύ άλλων σε παραγωγικές διαδικασίες υφασμάτων, χαρτιού, πολτού, προϊόντων βαφής, ζωγραφικής, μικροβιοκτόνων και λιπασμάτων [2, 6, 7].

Σήμερα η παγκόσμια κατανάλωση των LAS ξεπερνά τους  $2 \times 10^6$  t ετησίως [6] με συνέπεια να υπάρχει έντονο ενδιαφέρον γύρω από την τύχη τους στο περιβάλλον το οποίο έχει εκδηλωθεί τα τελευταία χρόνια με πληθώρα ερευνών και περιοριστικών μέτρων.

### **1.2.2 Τα LAS στο περιβάλλον**

Λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους τα LAS είναι παρόντα στα περισσότερα περιβαλλοντικά συστήματα και αποτελούν έναν από τους πιο κοινούς ρυπαντές. Το συντριπτικό μέρος της ποσότητάς τους που καταναλώνεται όπως προαναφέρθηκε οδηγείται στο περιβάλλον μέσω των υγρών αποβλήτων με κατάληξη τους υδάτινους αποδέκτες.

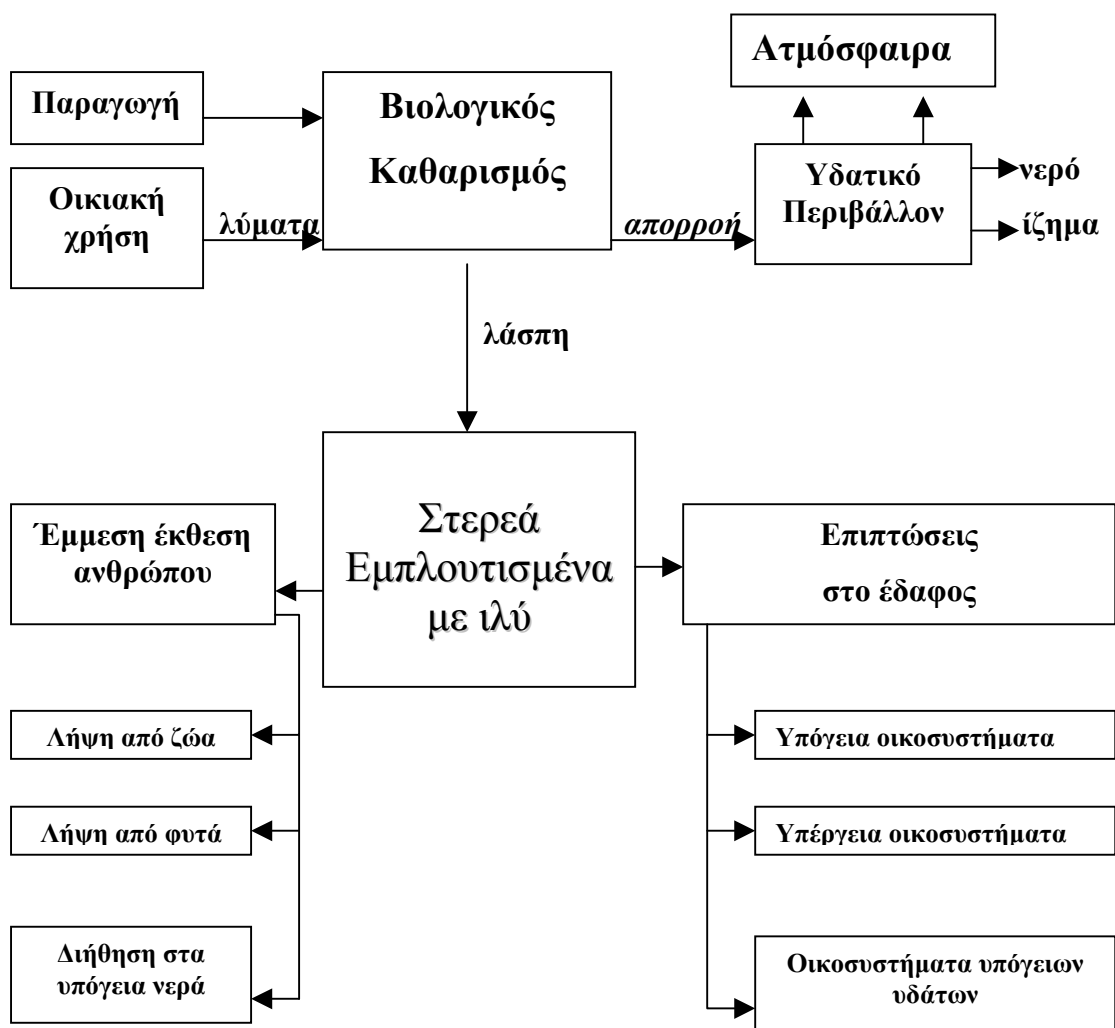
Τα τελευταία χρόνια στα πλαίσια της αντιρρυπαντικής πολιτικής των περισσότερων κρατών η λειτουργία σταθμών επεξεργασίας λυμάτων έχει επιφέρει αποφασιστική μείωση των συγκεντρώσεων των επιφανειοδραστικών στα ύδατα. Στις εγκαταστάσεις *Βιολογικού Καθαρισμού* επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, όπως απαιτείται και από σχετικά νομοθετήματα ορισμένων χωρών, τα οποία οφείλονται στη *βιοδιάσπαση* και στην *προσρόφηση* στα αιωρούμενα στερεά που απομακρύνονται από το υγρό απόβλητο, συνήθως με *καθίζηση*, σχηματίζοντας τη *λάσπη*. Απομάκρυνση των LAS μέσω καθίζησης επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω των *αλάτων* που αυτά σχηματίζουν με τα ιόντα *ασβεστίου* και *μαγνησίου* η παρουσία των οποίων όπως θα δούμε (κεφ.3) ευνοεί τη συσσώρευσή τους στα ιζήματα και τη λάσπη.

Οι διεργασίες της βιολογικής διάσπασης και της προσρόφησης<sup>1</sup> είναι οι βασικοί μηχανισμοί που καθορίζουν το γίνεσθαι των LAS στο περιβάλλον γενικότερα. Τόσο εντός της εγκατάστασης, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, όσο και εκτός αυτής λαμβάνουν χώρα και διαμορφώνουν το προφίλ της συγκέντρωσής τους σε κάθε περιβαλλοντικό σύστημα. Τα LAS λόγω χάρη εντοπίζονται στο ίζημα ενός ποταμού, κατόπιν προσρόφησης στα αιωρούμενα σωματίδια και καθίζησης των τελευταίων, όπου εξακολουθούν να υφίστανται βιοαποδόμηση με ρυθμό βραδύτερο (βλ. κεφ.3) από ό,τι στη διαλυτή φάση. Παράλληλα είναι δυνατό να ανιχνευθούν και στην *ατμόσφαιρα* προερχόμενα από σταγονίδια που διέφυγαν από την υδάτινη δεξαμενή [8].

Μέσω της λάσπης, η οποία αποτελεί μεγάλης ποσότητας παραπροϊόν της διαδικασίας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, τα LAS επιστρέφουν στο περιβάλλον. Η λάσπη με τη σειρά της πριν απορριφθεί υφίσταται επεξεργασία το είδος της οποίας παίζει καθοριστικό ρόλο, όπως εξηγείται στο κεφάλαιο 3, στις τελικές ποσότητες των LAS που θα εισέλθουν στο περιβάλλον. Ενδεχόμενες χρήσεις της ιλύος λόγω χάρη ως λίπασμα σε καλλιέργειες πολλαπλασιάζουν τις εναλλακτικές οδούς και τις επιπτώσεις των LAS. Έτσι εκτός από την επίδραση στα οικοσυστήματα των επιφανειακών υδάτων επηρεάζονται και τα αντίστοιχα του εδάφους, του υπεδάφους και των υπόγειων υδάτων. Μέσω των φυτών, των ζώων και του πόσιμου νερού υπόγειων υδροφορέων είναι δυνατή η έμμεση ανθρώπινη έκθεση στα επιφανειοδραστικά. Στο σχήμα 1.2 αναπαρίσταται η πορεία των LAS από τη χρήση τους μέχρι τους έσχατους πιθανούς αποδέκτες όπου καταλήγουν μετά τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Για την τελευταία θα πρέπει να επισημανθεί ότι (όπως φαίνεται και από το σχήμα) παίζει τον κεντρικό ρόλο στην τύχη των LAS στο περιβάλλον.

---

<sup>1</sup> Προφανώς η καθίζηση των στερεών είναι η διεργασία μέσω της οποίας απομακρύνονται τα επιφανειοδραστικά από το υδατικό περιβάλλον. Ωστόσο δεδομένου ότι προηγείται και προϋποτίθεται η προσρόφησης τους στα σωματίδια, φαινόμενο που συνδέεται άμεσα με τα LAS, «νομιμοποιεί» τον περιορισμό των βασικών μηχανισμών του γίνεσθαι σε δύο.



Σχ.1.2 Το γίνεσθαι των LAS στο περιβάλλον

### 1.3 Αντικείμενο και στόχοι της μελέτης

• Ο βασικός σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του γίνεσθαι των LAS στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων του Ηρακλείου. Σε έξι συνολικά σημεία της γραμμής υγρών και τρία της γραμμής ιλύος προσδιορίζεται η συγκέντρωσή τους και διερευνώνται οι επιπτώσεις σε αυτή κάθε σταδίου επεξεργασίας.

• Παράλληλα εξετάζεται η παρουσία κάθε ομολόγου, C<sub>10</sub> έως C<sub>13</sub>, τόσο στη διαλυτή όσο και στη σωματιδιακή φάση με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων γύρω

από τις διαφορές που παρουσιάζει η συμπεριφορά τους απέναντι στους μηχανισμούς που επηρεάζουν την τύχη τους.

- Με την ανάλυση δειγμάτων δύο διαφορετικών εποχών συγκρίνεται η παρουσία των LAS στην εγκατάσταση υπό ανόμοιες συνθήκες.

- Μελετάται επιπλέον η διακύμανση της συγκέντρωσης των εν λόγω επιφανειοδραστικών στη μονάδα κατά τη διάρκεια μιας ημέρας.

- Επιχειρείται στη συνέχεια η εξαγωγή ενός πλήρους ημερησίου ισοζυγίου μάζας των LAS σε κάθε υπό εξέταση στάδιο επεξεργασίας.

- Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων ροής χρησιμοποιούνται ακόμη για τη σύνδεση των συγκεντρώσεων της διαλυτής και σωματιδιακής φάσης μέσω *ισόθερμων* σχέσεων. Η σύγκριση των παραμέτρων που προκύπτουν με αυτών της βιβλιογραφίας παρέχει ενδιαφέροντα συμπεράσματα για το φαινόμενο της προσρόφησης σε ένα πραγματικό σύστημα και του βαθμού εκδήλωσής του σε κάθε σημείο δειγματοληψίας.

- Τέλος μέσω απλών μαθηματικών εξισώσεων ισοζυγίου μάζας επιχειρείται η *πρόβλεψη* της συγκέντρωσης των LAS στην απορροή των τριών βασικών μονάδων της εγκατάστασης: της Δεξαμενής Α΄ Καθίζησης, των Δεξαμενών Αερισμού και των Δεξαμενών Β΄ Καθίζησης. Το μοντέλο χρησιμοποιεί τις πειραματικές τιμές των εισερχομένων στα τρία συστήματα και παραμέτρους που αφορούν τους μηχανισμούς απομάκρυνσης υπολογισμένες από τα δεδομένα των αναλύσεων αλλά και από τη βιβλιογραφία.

## 2. Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης είναι χρήσιμο να παρουσιαστούν συνοπτικά ορισμένα στοιχεία για τα διάφορα στάδια επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και της παραγόμενης ιλύος με παράλληλη περιγραφή του *Βιολογικού Καθαρισμού Ηρακλείου* ο οποίος αποτελεί και το πεδίο έρευνας αυτής της εργασίας.

### 2.1 Στοιχεία διαχείρισης λυμάτων

Η διαχείριση υγρών αποβλήτων στις μονάδες επεξεργασίας περιλαμβάνει συνήθως συνδυασμούς *φυσικοχημικών* και *βιολογικών* μεθόδων προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απομάκρυνση των ρυπαντικών ουσιών. Η διαδικασία διάγνωσης των λυμάτων διακρίνεται στο σύνολό της στα παρακάτω επίπεδα.

⇒ **Προεπεξεργασία:** Περιλαμβάνει εφαρμογή φυσικών λειτουργιών με σκοπό την προετοιμασία των αποβλήτων για τα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αυτό το επίπεδο είναι το *σχάρισμα*, η *άλεση*, η *αμμοσυλλογή*, η *λιποσυλλογή* και η *εξισορρόπηση της παροχής*.

⇒ **Πρωτοβάθμια επεξεργασία:** Με χρήση φυσικών ή χημικών λειτουργιών επιδιώκεται βασικά ο περιορισμός των αιωρούμενων στερεών των λυμάτων.

⇒ **Δευτεροβάθμια επεξεργασία:** Ακολουθεί την πρωτοβάθμια επεξεργασία με στόχο κυρίως την απομάκρυνση κολλοειδών και οργανικών ουσιών. Εφαρμόζονται βιολογικές μέθοδοι αλλά και φυσικοχημικές με συνήθη πρακτική το συνδυασμό αυτών.

⇒ **Τριτοβάθμια επεξεργασία:** Αποτελεί επιπλέον στάδιο επεξεργασίας που στοχεύει στην απομάκρυνση ρυπαντών, όπως το άζωτο και ο φωσφόρος, και τοξικών ενώσεων.

### **2.1.1 Προεπεξεργασία**

Τα εισερχόμενα λύματα στη μονάδα είναι πλούσια σε χονδρά στερεά, χαλίκια, άμμο και λίπη τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν άμεσα προκειμένου να εξασφαλιστεί η αποτελεσματική λειτουργία των βασικών σταδίων επεξεργασίας.

Η μονάδα *σχαρών* είναι το πρώτο στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων το οποίο συχνά αποκαλείται και «μηχανική επεξεργασία». Εκεί απομακρύνονται το χονδρά στερεά των οποίων η παρουσία είναι ανεπιθύμητη για τους κινδύνους που φέρουν για τα διάφορα μηχανικά εξαρτήματα (αεριστήρες, αντλίες, πρέσες) καθώς και για τις ενδεχόμενες αποφράξεις που θα μπορούσε να προκαλέσει η εναπόθεσή τους. Οι σχάρες αποτελούνται από χαλύβδινες ράβδους τοποθετημένες σε σειρά με διάκενο της τάξεως των 10 mm. Διακρίνονται σε χονδρές και λεπτές και οι πρώτες περαιτέρω σε απλές και μηχανικές (αυτοκαθαριζόμενες).

Τα σχαρίσματα είτε συλλέγονται και απορρίπτονται σε ΧΥΤΑ είτε οδηγούνται προς *άλεση ή πολτοποίηση* σε κατάλληλη μονάδα. Η διεργασία αυτή εκτελείται κατά κανόνα από περιστρεφόμενους δίσκους.

Τα χαλίκια και η χονδρή άμμος απομακρύνονται στο αμέσως επόμενο στάδιο της *εξάμμοσης ή αμμοσυλλογής*. Στις δεξαμενές αυτές το λύμα απαλλάσσεται από στερεά διαμέτρου μεγαλύτερης των 200 μm με μεθόδους που βασίζονται στην καθίζηση.

Στον λιποσυλλέκτη που ακολουθεί απομονώνονται τα λίπη και έλαια συνήθως με *επίπλευση*. Η απομάκρυνσή τους επιβάλλεται γιατί εμποδίζουν το σχηματισμό λάσπης με καλές ιδιότητες καθίζησης και προκαλούν αφρισμό.

Τέλος σε κατάλληλες δεξαμενές φροντίζεται η εξομάλυνση της παροχής με σκοπό την ομαλή λειτουργία και διευκόλυνση του ελέγχου των επόμενων μονάδων.

### **2.1.2 Πρωτοβάθμια Επεξεργασία**

Η Πρωτοβάθμια Επεξεργασία επιτυγχάνει κατά κύριο λόγο τη δραστική μείωση των *αιωρούμενων στερεών* των αποβλήτων. Παράλληλα η απομάκρυνση των στερεών επιφέρει και πτώση σε κάποιο βαθμό του *οργανικού φορτίου* καθώς και του *βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου* (BOD). Ο διαχωρισμός των σωματιδίων πραγματοποιείται κατά κανόνα με *καθίζηση* και ενίοτε με *επίπλευση*.

Στις Δεξαμενές Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (Α' ΔΚ) τυπικά κατακρατείται το 50 – 70 % των αιρούμενων στερεών διαμέτρου 1 – 100  $\mu\text{m}$  και το 25 – 40 % του BOD<sub>5</sub>. Πολλές φορές για τη βελτίωση της απόδοσης των δεξαμενών χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες (π.χ. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>18H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>7H<sub>2</sub>O, Ca(OH)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>) οι οποίες προκαλούν συσσωμάτωση των κολλοειδών, κατόπιν υπέρβασης της ηλεκτροστατικής τους άπωσης, διευκολύνοντας έτσι την καθίζησή τους. Με τη χημική κατακρήμνιση τα παραπάνω ποσοστά μπορούν να φθάσουν το 90% και 80% αντίστοιχα.

Η μέθοδος της επίπλευσης βασίζεται στην προσκόλληση *φουσαλίδων* στα αιωρούμενα στερεά σχηματίζοντας συσσωματώματα πυκνότητας μικρότερης από του νερού με αποτέλεσμα να οδηγούνται στην επιφάνεια. Η επίπλευση πλεονεκτεί έναντι της καθίζησης στην απομάκρυνση ελαφρών σωματιδίων καθώς απαιτεί για αυτή πολύ λιγότερο χρόνο.

### **2.1.3 Δευτεροβάθμια Επεξεργασία**

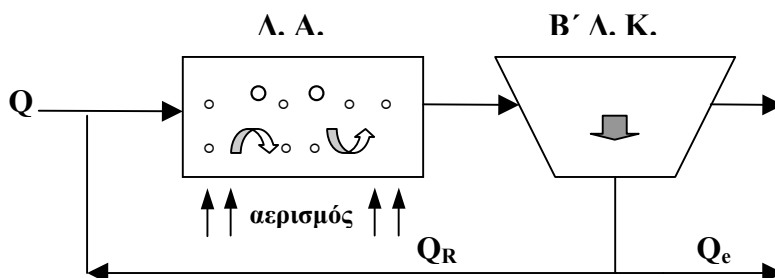
Με το πέρας της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας το απόβλητο εξακολουθεί να περιέχει υψηλό οργανικό φορτίο. Για την απομάκρυνση των οργανικών συνήθως εφαρμόζονται βιολογικές μέθοδοι κατά τις οποίες αυτά οξειδώνονται από μικροοργανισμούς. Οι μικροβιακές διεργασίες σε αιώρημα και πιο συγκεκριμένα οι διεργασίες *ενεργούς ιλύος* είναι οι ευρύτερης χρήσης μέθοδοι σήμερα.

Η ενεργός ιλύς, η οποία αποτελείται από συσσωματώματα<sup>2</sup> (*κροκίδες*) μικροοργανισμών απορροφά τα διαλυμένα και αιωρούμενα οργανικά και ανόργανα στερεά τα οποία οξειδώνει βιολογικά. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε *δεξαμενή αερισμού* όπου με διαχυτήρες ή επιφανειακούς αεριστήρες επιτυγχάνεται καλή ανάμιξη του υγρού. Το (τυπικό) σύστημα ενεργού ιλύος (σχ. 2.1) συμπληρώνει η *Δεξαμενή Δευτεροβάθμιας Καθίζησης* (Β' ΔΚ), που έπεται της δεξαμενής αερισμού, όπου καθιζάνει η λάσπη. Δεδομένου ότι η ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι βραδεία ενώ παράλληλα η υψηλή παρουσία τους εξασφαλίζει ταχείς ρυθμούς

---

<sup>2</sup> Η συγκρότηση κροκίδων προκαλείται από λιποσακχαρίτες και άλλες ουσίες που παράγουν οι μικροοργανισμοί κατά την ανάπτυξή τους.

βιολογικής οξειδωσης είναι επιτακτική η ανακυκλοφορία<sup>3</sup> της καθιζάνουσας λάσπης. Για την αποφυγή συσσώρευσης μικροοργανισμών ένα μέρος απορρίπτεται και οδηγείται στα στάδια επεξεργασίας ιλύος μαζί την Πρωτοβάθμια (Α΄) Λάσπη.

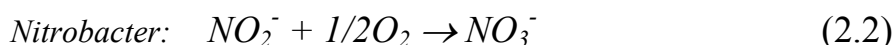
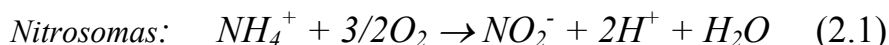


Σχ.2.1 Διεργασία ενεργούς ιλύος (Q: παροχή, Q<sub>R</sub>: παροχή ανακυκλοφορίας λάσπης, Q<sub>e</sub>: παροχή περίσσειας).

#### 2.1.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Οι σημαντικότεροι ρυπαντές των οποίων η επικινδυνότητα και η υψηλή παρουσία επιβάλλει την απομάκρυνσή τους σε αυτό το επίπεδο επεξεργασίας είναι το άζωτο και ο φωσφόρος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι συνήθως οι διεργασίες εξάλειψής τους, οι οποίες πραγματοποιούνται και αυτές με βιολογικές μεθόδους, δεν αποτελούν ξεχωριστό στάδιο επεξεργασίας αλλά εντάσσονται σε αυτό της δευτεροβάθμιας στα πλαίσια κατάλληλης τροποποίησής του. Σε αυτή την παράγραφο θα περιοριστούμε στη συνοπτική αναφορά στη διαδικασία απομάκρυνσης του αζώτου μιας και εφαρμόζεται στην υπό μελέτη μονάδα του Ηρακλείου.

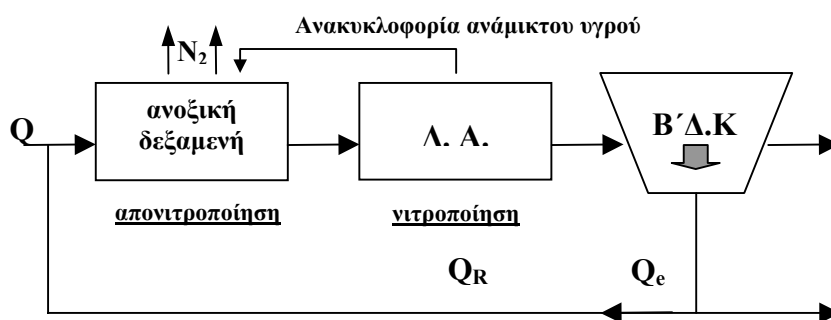
Σε αερόβιες συνθήκες η αμμωνία οξειδώνεται σε δύο στάδια δίνοντας νιτρώδη και στη συνέχεια νιτρικά. Η διαδικασία ονομάζεται νιτροποίηση κι έχει ως εξής:



<sup>3</sup> Με τον τρόπο αυτό περιορίζεται ο απαιτούμενος όγκος για την απομάκρυνση των οργανικών καθώς SRT (=χρόνος παραμονής λάσπης) > HRT (= υδραυλικός χρόνος παραμονής).



Η απομάκρυνση των νιτρικών μπορεί να γίνει βιολογικά υπό *ανοξικές* συνθήκες (χαμηλό διαλυμένο οξυγόνο) κατά τις οποίες παράγεται αέριο άζωτο που διαφεύγει. Η αναγωγή των νιτρικών ή αλλιώς *απονιτροποίηση* είναι πρακτικά χρήσιμο να πραγματοποιείται σε κατάλληλη ανοξική δεξαμενή που προηγείται της δεξαμενής αερισμού έτσι ώστε να αξιοποιείται το πλούσιο οργανικό υλικό των λυμάτων (σχ.2.2). Εναλλακτικά η νιτροποίηση και απονιτροποίηση μπορούν να πραγματοποιηθούν με εναλλασσόμενη οξική και ανοξική λειτουργία των δεξαμενών αερισμού.



Σχ.2.2 Διεργασία προαπονιτροποίησης.

### 2.1.5 Επεξεργασία Λάσπης

Η λάσπη που παράγεται στα διάφορα στάδια της μονάδας (μονάδα σχαρών, Α' Καθίζηση, Β' Καθίζηση) είναι πλούσια σε οργανικό φορτίο και παθογόνους μικροοργανισμούς γεγονός που επιβάλλει την επεξεργασία της πριν τη διάθεσή της. Οι σημαντικότερες διεργασίες που μπορεί να περιλαμβάνονται στο σύνολο της διαχείρισής της είναι οι παρακάτω:

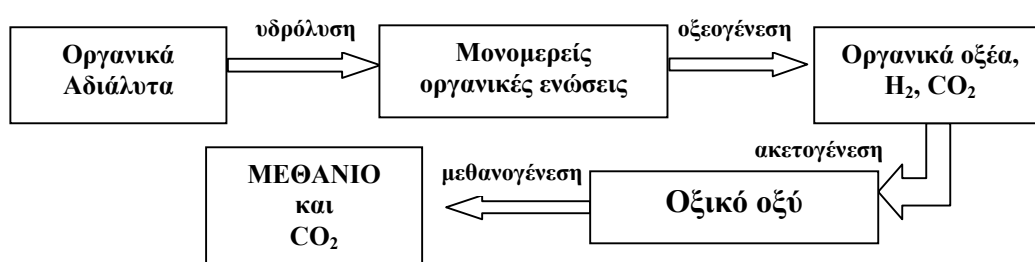
**α) Προεπεξεργασία:** Πρόκειται για την προετοιμασία της λάσπης για τα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Εάν περιέχει χονδρά σχαρίσματα η λάσπη υφίσταται αρχικά *άλεση*. Στη συνέχεια πραγματοποιείται *εξάμμιωση*, στην περίπτωση που δεν περιλαμβάνεται εξάμμιωτής στην προεπεξεργασία των λυμάτων, και ακολούθως *ανάμιξη*<sup>4</sup> με σκοπό την ομογενοποίησή της.

<sup>4</sup> Η ανάμιξη συχνά επιτυγχάνεται με εισαγωγή της περίσσειας ιλύος στην πρωτοβάθμια δεξαμενή καθίζησης, όπως συμβαίνει στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων του Ηρακλείου.

**β) Πύκνωση:** Η πύκνωση ή πάχυνση πραγματοποιείται για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του περιεχόμενου νερού με σκοπό τη μείωση της παροχής στα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Επιτυγχάνεται με τις μεθόδους καθίζησης και επίπλευσης με τρόπο ανάλογο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

**γ) Σταθεροποίηση:** Είναι ίσως το σημαντικότερο στάδιο επεξεργασίας καθώς στοχεύει στην εξουδετέρωση των παθογόνων μικροοργανισμών, την αντιμετώπιση των οσμών και την αποτροπή της σηπτικότητας της ιλύος. Πραγματοποιείται είτε με *φυσικοχημικές* (προσθήκη χλωρίου ή θερμική επεξεργασία) είτε με *βιολογικές* μεθόδους (αερόβια ή αναερόβια χώνευση).

Η *αναερόβια χώνευση* είναι από τις πλέον συνηθισμένες μεθόδους σταθεροποίησης η οποία παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως το χαμηλό κόστος, οι μικρές απαιτήσεις σε υποστρώματα και η παραγωγή μεθανίου από την καύση του οποίου μπορεί να καλυφθεί ενεργειακά ολόκληρη η εγκατάσταση. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα συνοπτικά έχουν ως εξής:



**Σχ.2.3 Διεργασίες αναερόβιας χώνευσης**

**δ) Αφυδάτωση:** Μέσω της διεργασίας αυτής περιορίζεται η υγρασία της ιλύος σε επίπεδο τέτοιο (~ 60%) ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά και ο χειρισμός της και να μειώνεται η δυνατότητα σήψης. Εκτελείται με διήθηση σε κενό, φυγοκέντριση, ταινιοφιλτρόπρεσες ή με ξήρανση σε κλίνες.

**ε) Λιπασματοποίηση:** Πρόκειται για τη διαδικασία μέσω της οποίας κατόπιν βιοαποδόμησης<sup>5</sup> και σταθεροποίησης οργανικών και μικροβίων παράγεται προϊόν κατάλληλο για διάθεση και χρήση ως εδαφοβελτιωτικό χωρίς περιβαλλοντικές

<sup>5</sup> Η βιοαποδόμηση των οργανικών οφείλεται σε βακτήρια και μύκητες.

επιπτώσεις. Οι παράμετροι που καθορίζουν την καταλληλότητα ενός υποστρώματος για βιοσταθεροποίηση είναι η *υγρασία* (μικρότερη του 60%), το *οργανικό κλάσμα* (μεγαλύτερο του 50% του στερεού μέρους) και ο λόγος *C/N* (δεν πρέπει να υπερβαίνει το 50/1).

Η αερόβια λιπασματοποίηση πραγματοποιείται με τρεις βασικές μεθόδους: i) το *σύστημα των σειραδίων*, παράλληλα τεμάχια τριγωνικής ή τραπεζοειδούς διατομής που αναδεύονται τακτικά, ii) το σύστημα του *αεριζόμενου στατικού σωρού*, όμοια με πριν αλλά με συνεχή παροχή αέρα και iii) τους *κλειστούς βιοαντιδραστήρες* π.χ. των τύπων κινούμενης αναδευόμενης κλίνης.

Η επιλογή και ο τρόπος εφαρμογής (συνδυασμός) των παραπάνω μεθόδων επεξεργασίας εξαρτάται από την τελική διάθεση της λάσπης. Συνήθως η λάσπη μετά την επεξεργασία της καταλήγει σε ΧΥΤΑ, στη θάλασσα ή διατίθεται ως εδαφοβελτιωτικό.

## **2.2 Ο Βιολογικός Καθαρισμός του Ηρακλείου**

### **2.2.1 Γενικά στοιχεία**

Η μονάδα επεξεργασία λυμάτων του Ηρακλείου είναι μια σύγχρονη τυπική εγκατάσταση διεργασίας *ενεργού ιλύος*. Είναι σχεδιασμένη για την επεξεργασία *αστικών* υγρών αποβλήτων περίπου 164000 ισοδύναμων κατοίκων με μέγιστη ημερήσια παροχή  $30500 \text{ m}^3/\text{d}$  *αστικών λυμάτων* και  $1500 \text{ m}^3/\text{d}$  *βοθρολυμάτων*. Σήμερα λειτουργεί με ημερήσια παροχή  $24000 \text{ m}^3/\text{d}$  υγρών αποβλήτων, εκ των οποίων τα  $1500 \text{ m}^3/\text{d}$  είναι βοθρολύματα, εξυπηρετώντας μιας ευρείας έκτασης περιοχή η οποία περιλαμβάνει το δήμο Ηρακλείου, Ν. Αλικαρνασσού και Γαζίου.

Η εγκατάσταση αποτελείται από δύο κεντρικά συστήματα τα οποία λειτουργούν παράλληλα: της *ενεργούς ιλύος* όπου πραγματοποιείται η βασική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και της *αναερόβιας χώνευσης* όπου σταθεροποιείται η παραγόμενη λάσπη. Πλήρης αναπαράσταση της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δίνεται στο σχήμα 2.4 ενώ στον πίνακα 2.1 περιέχονται οι βασικές παράμετροι λειτουργίας.

<b>Παράμετρος</b>	<b>Τιμή</b>
<i>Ισοδύναμος πληθυσμός</i>	164000
<i>Ημερήσια παροχή (m<sup>3</sup>/d)</i>	24000
Αστικά	22500
Βοθρολύματα	1500
<b>Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (h)</b>	24
<b>Ρυπαντικά φορτία (mg/l)</b>	
BOD <sub>5</sub>	281
SS	225
VSS	146
N – total	44
P - total	11
<b>Συγκεντρώσεις απορροής (mg/l)</b>	
BOD <sub>5</sub>	16
COD	80
SS	20
N – total	10
P - total	8
<b>Σκληρότητα νερού (σε mg/l CaCO<sub>3</sub>)</b>	293
<b>Αναερόβιος χωνευτής χρόνος παραμονής (d)</b>	15
<b>Συγκέντρωση λάσπης (%)</b>	25

*Πίνακας 2.1 Παράμετροι λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων Ηρακλείου.*

### **2.2.2 Γραμμή Υγρών**

Η διαχείριση των λυμάτων στο Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου περιλαμβάνει όλα τα επίπεδα επεξεργασίας που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή της παραγράφου 2.1 και ολοκληρώνεται με το στάδιο της *απολύμανσης*. Στη μονάδα αυτή

(14 του σχήματος 2.4) το εκρέον ρεύμα της Δευτεροβάθμιας Δεξαμενής Καθίζησης υφίσταται *χλωρίωση* πριν την τελική διάθεσή του στη θάλασσα.

Από το *αντλιοστάσιο εισόδου* (4) εισέρχεται το 94% περίπου των συνολικών ακατέργαστων λυμάτων το οποίο *απαρτίζεται* από *αστικά απόβλητα*. Το υπόλοιπο 6% αποτελείται από *βοθρολύματα* τα οποία αρχικά συγκεντρώνονται σε δύο δεξαμενές (21)  $700 \text{ m}^3$  η καθεμιά. Τα βοθρολύματα οδηγούνται στο κτήριο των *μηχανικών σχαρών* (5) στην είσοδο του όποιου αναμιγνύονται με τα αστικά λύματα. Η παροχή των βοθρολυμάτων θα πρέπει να επισημανθεί ότι πραγματοποιείται για περίπου 12 ώρες, από τις 7:00 έως τις 19:00, και χαρακτηρίζεται από ασυνεχή ροή. Ο καθαρός χρόνος της ροής τους εκτιμάται σε περίπου 6 ώρες.

Τα λύματα στη συνέχεια εισάγονται στη μονάδα *αμμοσυλλογής* και *λιποσυλλογής* (6) η οποία αποτελείται από δύο παράλληλες υπομονάδες συνολικού όγκου  $300 \text{ m}^3$ . Με δεδομένη τη μέση ωριαία παροχή των  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής των αποβλήτων σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας είναι:

$$t_{\text{παρ}} = V/Q \quad (2.3) \Rightarrow$$

$$t_{\text{παρ}} = 300 (\text{m}^3) / 1000 (\text{m}^3/\text{h}) = 3/10 \text{ h} = 18 \text{ min}$$

Μέσω του διαύλου *Parshall*<sup>6</sup> (7) τα απόβλητα οδηγούνται στις *Δεξαμενές Α' Καθίζησης*. Σημειώνεται ότι από τις δύο δεξαμενές, χωρητικότητας  $3000 \text{ m}^3$  η καθεμιά, λειτουργεί μόνο η μία η οποία καλύπτει τις ανάγκες της εγκατάστασης. Ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής των υγρών επομένως σύμφωνα με την (3.2) είναι  $3 \text{ h}$ .

Το επόμενο στάδιο επεξεργασίας είναι οι *Δεξαμενές Αερισμού* (10). Τέσσερις δεξαμενές συνολικού όγκου  $10000 \text{ m}^3$  *απαρτίζουν* δύο υποσυστήματα όπου παράλληλα με τη βιολογική οξείδωση των οργανικών (διεργασία της ενεργούς ιλύος) πραγματοποιείται πλήρης *νιτροποίηση* και *απονιτροποίηση*. Η τελευταίες διεργασίες επιτυγχάνονται με εναλλασσόμενη οξική και ανοξική λειτουργία των δεξαμενών αερισμού. Σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας τα λύματα παραμένουν κατά μέσο όρο για  $10 \text{ h}$ .

---

<sup>6</sup> Ο διάυλος Parshall αποτελεί τη συνηθέστερη διάταξη μέτρησης της παροχής.

Τα υγρά απόβλητα στη συνέχεια συγκεντρώνονται στις *Δεξαμενές Β' Καθίζησης* (12). Πρόκειται για δύο κυκλικές δεξαμενές όμοιες με αυτές της *Α' Καθίζησης* χωρητικότητας  $4000\text{ m}^3$  η καθεμιά στις οποίες ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής φθάνει τις  $8\text{ h}$ . Στην απορροή των Δευτεροβάθμιων Δεξαμενών, όπως προαναφέρθηκε, εισάγεται *χλώριο* προκειμένου να εξουδετερωθούν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί.

### 2.2.3 Γραμμή λάσπης

Στα αντλιοστάσια 15 και 16 (βλ. σχ.2.4) συγκεντρώνεται η λάσπη που καθιζάνει στις δεξαμενές *Α'* και *Β'* καθίζησης αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο μέρος της δευτεροβάθμιας ιλύος, ποσοστό που δεν είναι σταθερό, επιστρέφει στις δεξαμενές αερισμού παραμένοντας στο σύστημα της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας τουλάχιστον για 4 ημέρες. Το χρονικό αυτό διάστημα παραμονής είναι απαραίτητο για να έχει η λάσπη ευνοϊκές ιδιότητες καθίζησης. Η περίσσεια λάσπης οδηγείται στη δεξαμενή *Α'* καθίζησης προκειμένου να αναμιχθεί με την πρωτοβάθμια ιλύ και να διατεθεί προς επεξεργασία.

Η ημερήσια παροχή ιλύος<sup>7</sup> προς τις *δεξαμενές πάχυνσης* (17) ανέρχεται σε  $9\text{ ton/d}$  η οποία σε συνδυασμό με την τυπική περιεκτικότητα σε στερεά, περίπου 3% ( $30\text{ kg/m}^3$ ), μεταφράζεται σε  $300\text{ m}^3/\text{d}$ .

Με λιγότερο περιεχόμενο νερό η λάσπη οδηγείται άμεσα στις δύο δεξαμενές *αναερόβιας χώνευσης* (19), συνολικού όγκου  $3500\text{ m}^3$ , όπου ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 10 έως 20 ημέρες. Στους χωνευτές παράγεται *βιοαέριο* καταναλώνοντας το 30% περίπου της ημερήσιας εισερχόμενης ιλύος με συνέπεια στις δεξαμενές *μεταπάχυνσης* (18) να εισέρχεται ποσότητα περίπου  $6,3\text{ ton/d}$ .

Αυτή περίπου η ποσότητα λάσπης εισάγεται και στο κτήριο *αφυδάτωσης* (20) όπου με ταινιοφιλτράρες περιορίζεται σημαντικά η υγρασία της. Η λάσπη μετά το πέρας των σταδίων επεξεργασίας της διατίθεται σε ΧΥΤΑ.

---

<sup>7</sup> Η λάσπη της *Α'* δεξαμενής είναι προφανώς μίγμα «αυθεντικής» πρωτοβάθμιας και δραστικής ιλύος με την τελευταία, ωστόσο, να αποτελεί κατά κανόνα ιδιαίτερα μικρό ποσοστό.

#### 2.2.4 Υψηλή και χαμηλή παροχή

Κατά τη διάρκεια της νύχτας έως νωρίς το πρωί σημειώνεται πτώση της παροχής σε σχέση με τη μέση παροχή των ημερήσιων ωρών κατά ένα παράγοντα περίπου 0,8.

$$\text{Ισχύει επομένως } Q_{\text{μέρας}} = 1,25Q_{\text{νύχτας}} \quad (2.4)$$

όπου οι ημερήσιες ώρες (υψηλής παροχής) και οι νυχτερινές ώρες (χαμηλής παροχής) οριοθετούνται χρονικά ως εξής:

- Ημερήσιες ώρες **9:00 - 23:00**  $\Rightarrow$  **14 h**
- Νυχτερινές ώρες **23:00 - 9:00**  $\Rightarrow$  **10 h**

Ο υπολογισμός της μέσης ωριαίας παροχής αστικών λυμάτων κατά τα διαστήματα υψηλής και χαμηλής παροχής προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$10Q_v + 14Q_\mu = 22500 \text{ (m}^3\text{)} \quad (2.5)$$

όπου  $22500 \text{ m}^3$  είναι ο όγκος των αστικών λυμάτων (αφαιρώντας από τα ολικά  $24000 \text{ m}^3$  τα  $1500 \text{ m}^3$  των βοθρολυμάτων). Η (2.5) με χρήση της (2.4) μετατρέπεται σε

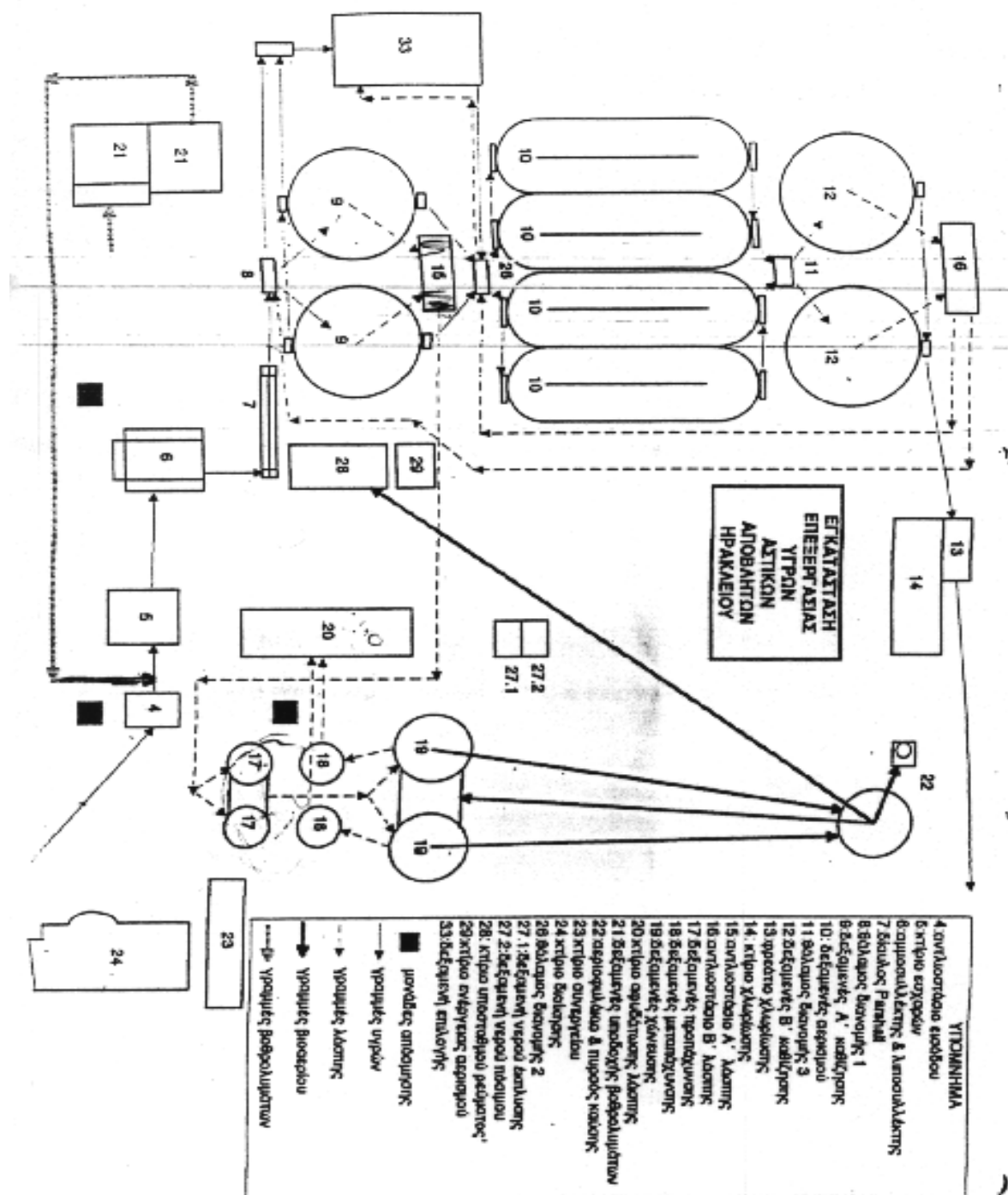
$$\begin{aligned} 10Q_v + 14Q_\mu = 22500 &\Rightarrow 10Q_v + 14(1,25Q_v) = 22500 \Rightarrow \\ 27,5Q_v &= 22500 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$Q_v \approx 820 \text{ m}^3/\text{h} \quad \text{και} \quad Q_\mu \approx 1020 \text{ m}^3/\text{h}$$

Επομένως ο ολικός όγκος λυμάτων που διέρχεται από το αντλιοστάσιο εισόδου κατά τα διαστήματα των 14 και 10 ωρών είναι αντίστοιχα:

$$V_\mu = Q_\mu 14 \text{ (h)} = 14300 \text{ m}^3$$

$$\text{και} \quad V_v = Q_v 10 \text{ (h)} = 8200 \text{ m}^3$$



Σχ.2.4 Η μονάδα επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων του Ηρακλείου.



### 3. Μηχανισμοί Απομάκρυνσης των LAS

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται ορισμένα στοιχεία που αφορούν τους μηχανισμούς που καθορίζουν το γίνεσθαι των LAS στο περιβάλλον, τη **βιολογική διάσπαση** και την **προσρόφηση** σε στερεά επιφάνεια. Οι πληροφορίες αυτές, όπως ο τρόπος βιοαποδόμησης και οι παράγοντες που την επηρεάζουν ή οι αρχές που διέπουν τη διεργασία της προσρόφησης, είναι χρήσιμες στην κατανόηση και ερμηνεία της εικόνας που παρέχουν τα αποτελέσματα των αναλύσεων γύρω από τη συμπεριφορά των LAS στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

#### 3.1 Βιοδιάσπαση

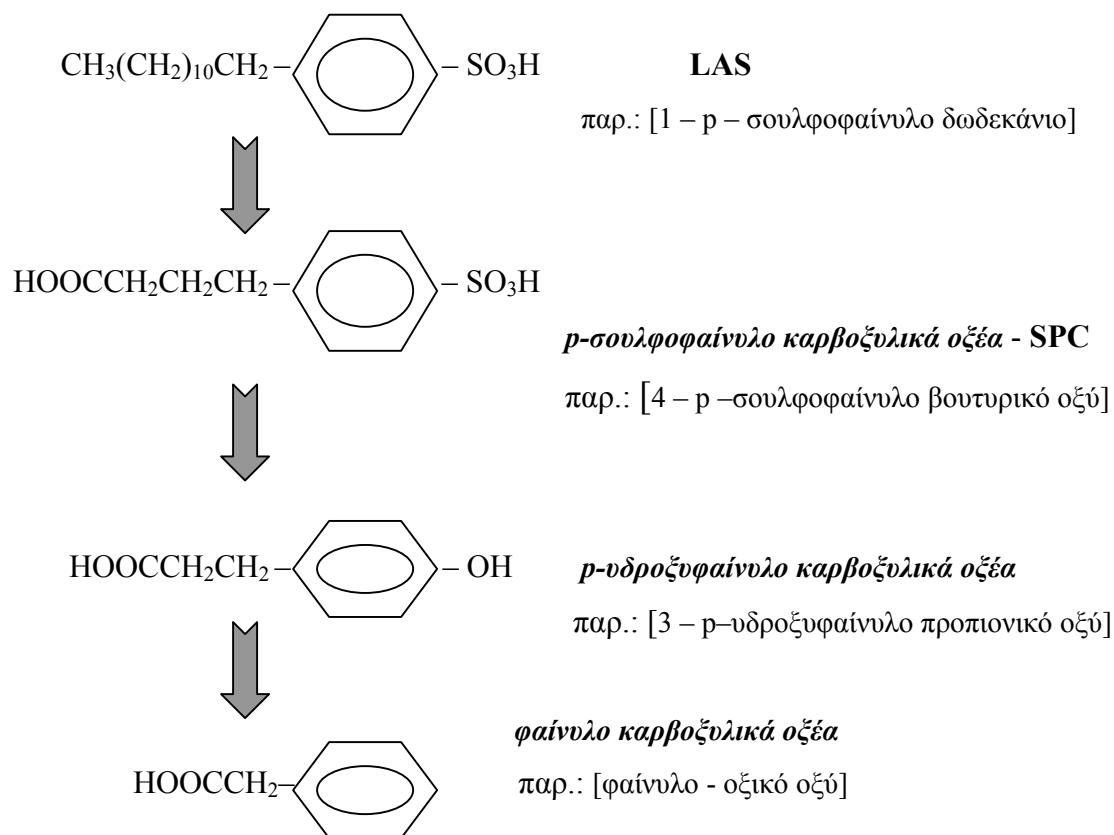
Μία από τις ιδιότητες των LAS που συνέβαλε σημαντικά, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στη διάδοση της χρήσης τους είναι η εύκολη βιολογική τους διάσπαση. Συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρονται σχετικά με τα επιφανειοδραστικά οι όροι «κύρια» (primary) και «τελική» (ultimate) βιοποδόμηση. Ο πρώτος χαρακτηρίζει τη διαδικασία μέσω της οποίας το μόριο έχει μεταβληθεί σε βαθμό τέτοιο ώστε να χάσει τις ιδιότητες της επιφανειοδραστικής ουσίας, π.χ. της δημιουργίας αφρού, γεγονός που συνοδεύει την απώλεια της σουλφομάδας. Ο δεύτερος όρος παραπέμπει στην πλήρη βιολογική αποδόμηση κατά την οποία τα LAS έχουν καταλήξει σε «θεμελιώδη» για αυτά στοιχεία όπως  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  ή ανόργανα άλατα [9 - 11].

##### 3.1.1 Μηχανισμός βιοαποδόμησης

Η διαδικασία βιοδιάσπασης των LAS περιλαμβάνει τα εξής διαδοχικά στάδια (σχ.3.1) [9, 12, 13]:

- Διάσπαση **αλκυλικής αλυσίδας**
- Απομάκρυνση της **σουλφομάδας**

• Αποδόμηση του βενζολικού δακτυλίου

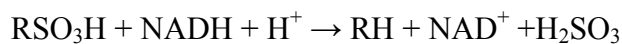


σχ.3.1 Στάδια βιοδιάσπασης των LAS.

Η διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας ξεκινά με οξείδωση του ακραίου αλκυλίου ( $\omega$  – οξείδωση). Παρουσία καταλυτών, μονοοξυγονάσης και δύο αφυδρογονάσεων, σχηματίζονται ενδιάμεσα αλκοόλη και αλδεύδη έως ότου το επιφανειοδραστικό μετατραπεί σε καρβοξυλικό οξύ (SPC). Στη συνέχεια ακολουθεί περαιτέρω «βράχυνση» της αλυσίδας μέσω  $\beta$  – οξείδωσης (σχ.3.2).

Το επόμενο στάδιο της βιοαποδόμησης των LAS είναι η απώλεια της σουλφομάδας κατά την οποία σχηματίζονται ύδροξυ – φαίνυλο καρβοξυλικά οξέα, φαίνυλο καρβοξυλικά οξέα ή βενζολικά οξέα μέσω των παρακάτω πιθανών μηχανισμών [9, 14]:





Κατά το τρίτο στάδιο της συνολικής διεργασίας οι παραπάνω μεταβολίτες, που παράγονται κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης της σουλφομάδας, υφίστανται βιολογική οξείδωση δίνοντας *φουμαρικό οξύ*, *ακετο - οξικά οξέα* (μέσω των πρώτων προϊόντων) ή *κατεχόλες* (μέσω του βενζολικού οξέος).

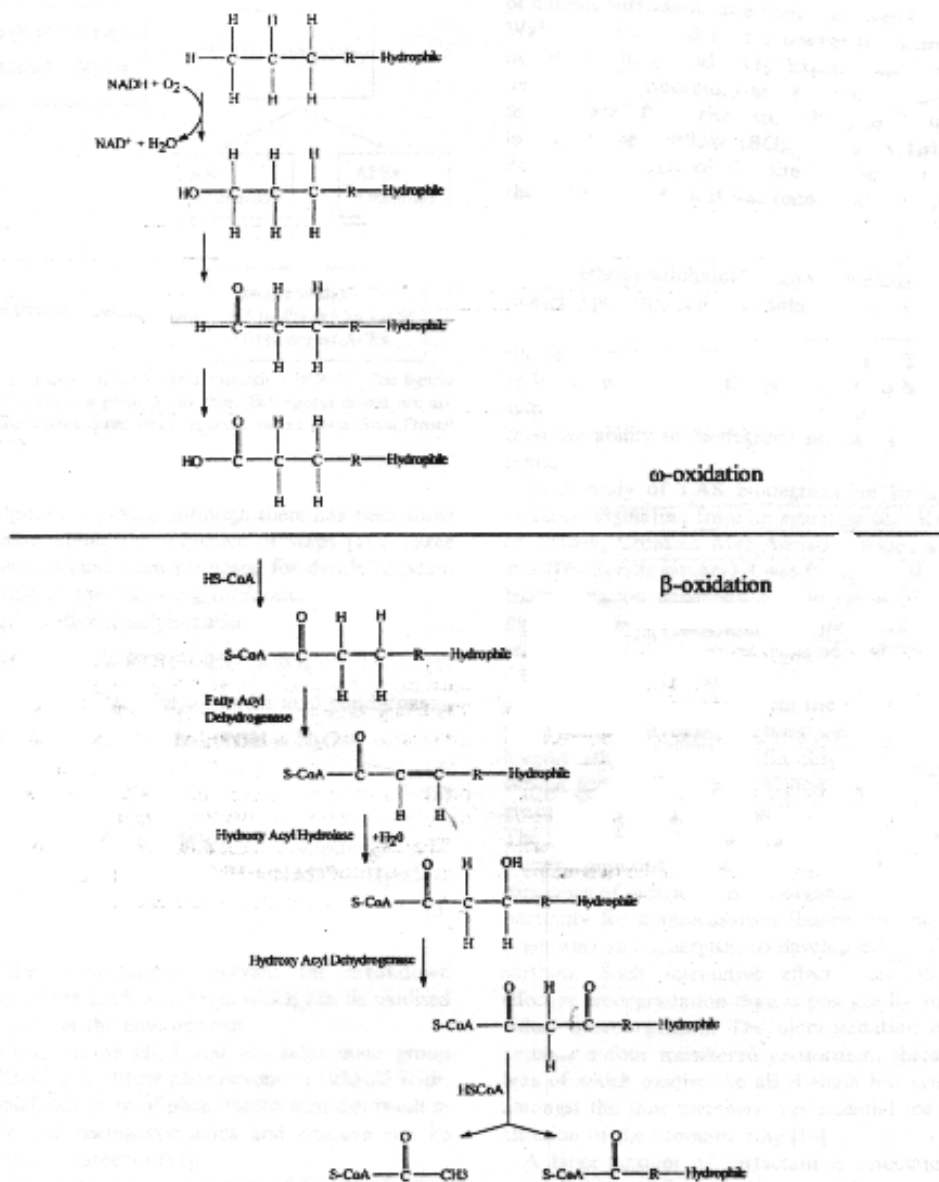


Fig. 3. The reaction pathways of  $\omega$ - and  $\beta$ -oxidation of the alkyl chain during surfactant degradation [80].

**Σχήμα 3.2** Διεργασίες  $\omega'$  και  $\beta'$  οξείδωσης κατά τη βιολογική αποδόμηση των επιφανειοδραστικών [9].

### 3.1.2 Αερόβιος μηχανισμός

Η διαδικασία της βιοδιάσπασης των LAS έχει διαπιστωθεί ότι είναι *αερόβια* διεργασία [5, 6, 9, 10, 12]. Τόσο η  $\omega$  – οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας όσο και η αποκοπή του βενζολικού δακτυλίου στη συνέχεια απαιτούν *μοριακό οξυγόνο* για την πραγματοποίησή τους με συνέπεια υπό *αναερόβιες* συνθήκες η βιοαποδόμηση των LAS να είναι ανέφικτη<sup>8</sup>.

Το γεγονός αυτό παίζει καθοριστικό ρόλο στην τύχη των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών στο περιβάλλον. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε *αερόβια επεξεργασμένη λάσπη* η συγκέντρωση των LAS κυμαίνεται τυπικά από 100 έως 500 mg/kg ενώ σε *αναερόβια επεξεργασμένη* τα μεγέθη αυξάνονται τουλάχιστον κατά μία τάξη, 5000 – 15000 mg/kg σύμφωνα με έρευνες των McEnoy και Giger, 1986, Giger et al., 1987, Matthijs και de Henau, 1987, Brunner et al., 1988. Εξάλλου από αναλύσεις των McEnoy και Giger (1985) δεν προέκυψε διαφορά της συγκέντρωσης των LAS πριν και μετά την *αναερόβια χώνευση*, υποδεικνύοντας ότι δε συμβαίνει βιοαποδόμηση σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυστηρά «αναερόβιο» περιβάλλον δεν υφίσταται στη φύση. Στην πραγματικότητα σε αυτές τις περιπτώσεις (π.χ. ίζημα επιφανειακών υδάτων), όπως υποστηρίζουν πρόσφατες μελέτες [5, 15], πρόκειται για ανοξικό, φτωχό σε οξυγόνο (*oxygen – limited*) σύστημα όπου εκδηλώνεται *διάχυση* του οξυγόνου σε αυτό με ταχύτερη ωστόσο κατανάλωσή του σε σχέση με την παροχή του. Το λιγοστό διαθέσιμο οξυγόνο εκμεταλλεύονται οι μικροοργανισμοί για τη διάσπαση των LAS η ολοκλήρωση της οποίας μπορεί να διαρκέσει και χρόνια [5]. Είναι ενδιαφέρουσα πάνω σε αυτό η παρατήρηση σύμφωνα με την οποία εφόσον τα προσροφημένα LAS στην ιλύ εκτεθούν σε οξυγόνο για κάποιες ώρες η βιοαποδόμησή τους εξελίσσεται και εντός του αναερόβιου χωνευτή [5]. Το συμπέρασμα αυτό αντιτίθεται κατά μία έννοια στην παραπάνω διαπίστωση των McEnoy και Giger, ωστόσο θα πρέπει να ληφθεί υπόψη από τη μια ότι δεν πρόκειται για «θαυματικής» έκτασης εκδήλωση του φαινομένου, το αντίθετο, και απ' την άλλη ότι τα αποτελέσματα μελετών σε διαφορετικές μονάδες επεξεργασίας είναι φυσιολογικό να μη συμφωνούν απόλυτα.

---

<sup>8</sup> Προς το παρόν δεν έχει παρατηρηθεί βιολογική αποδόμηση των LAS σε αναερόβιο περιβάλλον [6, 9, 15].

### 3.1.3 Παράγοντες που επιδρούν στη βιοαποδόμηση των LAS.

Εκτός από το οξυγόνο του οποίου η παρουσία όπως προαναφέρθηκε είναι απαραίτητη για την εκκίνηση της διεργασίας, η βιοαποδόμηση των LAS επηρεάζεται ή εξαρτάται και από πλήθος άλλων παραγόντων. Μεταξύ αυτών των παραγόντων είναι η *μορφή* της αλκυλοβενζολικής ομάδας του μορίου, η *θερμοκρασία*, η *προέλευση των μικροοργανισμών* καθώς και η *συμπλοκοποίηση* με κατιονικά επιφανειοδραστικά, ο *σηματισμός αδιάλυτων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου*, η παρουσία άλλων *οργανικών ρυπαντών* και η επίδραση στο *pH* των LAS κατά τη διάρκεια της αερόβιας βιοαποδόμησης.

Ξεκινώντας από τη *μορφή* του μορίου επισημαίνεται ότι ο ρυθμός βιοαποδόμησης παρουσιάζει διαφοροποίηση ανάμεσα στα ομόλογα αλλά και τα ισομερή LAS. Τα ομόλογα μεγαλύτερου αριθμού ατόμων άνθρακα βιοαποδομούνται ταχύτερα ενώ ανάμεσα στα ισομερή ο ρυθμός της διάσπασης ελαττώνεται όσο η θέση της φαινυλομάδας πλησιάζει το μέσο της αλυσίδας [6, 9, 12]. Η πρόταση αυτή, γνωστή και ως «αρχή της απόστασης» (*distance principle*) όπως διατυπώθηκε πρώτα από τον Swisher (1987), παρ' όλες τις εξαιρέσεις και τις αμφισβητήσεις που επιδέχθηκε<sup>9</sup> κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας του μηχανισμού βιοαποδόμησης και των κατά συνέπεια ποικίλων επιδράσεων που υπεισέρχονται επιβεβαιώνεται από πλήθος νεότερων εργασιών [6, 9, 12, 15 - 19]. Ο J. A. Perales et al. (1999) [17] αναφέρει χαρακτηριστικά, βάσει αποτελεσμάτων, ότι η βιοδιάσπαση των ομόλογων μεγαλύτερης αλκυλικής αλυσίδας όχι μόνο ξεκινά νωρίτερα από αυτή των υπολοίπων αλλά εκδηλώνεται και με *ταχύτερο ρυθμό*.

Εντός φυσιολογικών ορίων η *θερμοκρασία* επιδρά *θετικά* στο ρυθμό των αντιδράσεων βιοδιάσπασης των LAS [18, 20, 21]. Αυτό γίνεται ευκολότερα αντιληπτό από το συσχετισμό των δύο παραμέτρων μέσω της εξίσωσης *Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3.1)$$

όπου *A* σταθερά, *E* η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, *R* η σταθερά των αερίων και *T* η θερμοκρασία σε *K*.

<sup>9</sup> Κατά κύριο λόγο από παλαιότερες μελέτες όπως των R. J. Larson (1990), Ward και Larson (1989), Ventullo et al. (1989), Waters et al. (1989), Painter και Zabel (1988).

Γράφοντας την (3.1) σε λογαριθμική μορφή προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ του λογάριθμου του ρυθμού  $k$  και του λόγου  $1/T$ :

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (3.2)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3.2) ο *Larson (1980)* έδειξε ότι ο ρυθμός βιοποδόμησης των LAS είναι *ανάλογος* της θερμοκρασίας στο εύρος τιμών 2 – 35° C [20].

Παράλληλα, μελέτη της βιοποδόμησης των LAS από μικροοργανισμούς προερχόμενους από περιοχή εκβολής ποταμού (Κrka, Κροατία), [18], έδειξε διπλάσιο περίπου ρυθμό βιοδιάσπασης σε θερμοκρασία 23° C έναντι του αντίστοιχου σε θερμοκρασία 14° C (π.χ. για το C<sub>13</sub> 0,303 day<sup>-1</sup> και 0,192 day<sup>-1</sup>). Ανάλογη μελέτη των *Perales et al.* [17] επισημαίνει ότι τα μεγαλύτερα ομόλογα βιοαποδομούνται με ταχύτερο ρυθμό σε θερμοκρασίες άνω των 13° C σχετίζοντας την εξάρτηση της διεργασίας από τη θερμοκρασία με το μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Η ίδια εργασία σημειώνει παράλληλα ότι τους χειμερινούς μήνες σε περιοχές όπου η θερμοκρασία υδάτων δεν ξεπερνά τους 13° C η ρύπανση από τα επιφανειοδραστικά αναμένεται εντονότερη λόγω της βραδύτερης βιοαποδόμησής τους.

Σχετικά με την *προέλευση* των μικροοργανισμών η παραπάνω μελέτη [18] υπογραμμίζει ότι οι πληθυσμοί που προέρχονται από το στρώμα γλυκού νερού μιας έντονα στρωματοποιημένης εκβολής επιδεικνύουν ισχυρότερη τάση βιοδιάσπασης από εκείνους των υποκείμενων αλμυρών στρωμάτων. Επιπλέον χαμηλότερη ικανότητα βιοαποδόμησης χαρακτηρίζει βακτήρια από παραλιακό σταθμό πλησίον της άνω περιοχής συλλογής δειγμάτων, γεγονός που έδειξε, κατά την ίδια μελέτη, ότι η παρατηρούμενη βιολογική δραστηριότητα οφείλεται κυρίως στους μικροοργανισμούς χερσαίας προέλευσης καθώς τα θαλάσσια βακτήρια απαιτούν περισσότερο χρόνο για την εκκίνηση της διεργασίας (*lag phase*).

Η παρουσία κατιονικών επιφανειοδραστικών, *alkyltrimethylammonium chloride (TM)* και *dialkyldimethylammonium chloride (DM)*, οδηγεί σε σχηματισμό συμπλόκων με τα LAS τα οποία στη συνέχεια προσροφώνται στα ιζήματα περιορίζοντας τη βιολογική διάσπαση των τελευταίων [9].

Ανάλογη επίπτωση έχει και ο σχηματισμός των LAS αδιάλυτων αλάτων *Ca* και *Mg*. Λόγω καθίζησης τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά απομακρύνονται από

τη διαλυτή φάση μειώνοντας έτσι το βιοδιαθέσιμο (στους υδάτινους μικροοργανισμούς) ποσοστό τους [22].

Όσον αφορά την παρουσία *οργανικών ρυπαντών* στο σύστημα σχετική μελέτη [19] αναφέρει ότι ευνοεί τη βιοαποδόμηση των LAS, γεγονός που υποδεικνύει ένα είδος «συνεργασίας» (*synergistic effect*), όπως χαρακτηριστικά αποκαλείται, των οργανικών και των επιφανειοδραστικών στη διαδικασία.

### 3.1.4 Κινητική της βιοαποδόμησης

Συνήθως η διαδικασία της βιοαποδόμησης περιγράφεται υποθέτοντας *πρώτης τάξης* κινητική [13, 18, 23]:

$$k = \frac{2,303 \log \frac{C_0}{C}}{t} \quad (3.3)$$

Όπου  $C_0$ : αρχική συγκέντρωση

$C$ : τελική συγκέντρωση

$t$ : υδραυλικός χρόνος κατά τον οποίο επιτυγχάνεται η τιμή  $C$ .

Από τη σχέση (3.3) υπολογίζεται ο χρόνος υποδιπλασιασμού  $t_{1/2}$ , ο οποίος εκφράζει το διάστημα μέχρις ότου η συγκέντρωση γίνει ίση με το μισό της αρχικής τιμής  $C_0$ :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.4)$$

Η βιοαποδόμηση των LAS είναι γενικά *ταχεία* διαδικασία. Πριν ακόμα εισέλθουν στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εκτιμάται ότι έχουν μειωθεί έως και κατά 50% [5, 23, 24] ποσοστό που αντιστοιχεί σε χρόνο ημιζωής 3 – 12 ώρες για την κύρια (primary) βιοαποδόμηση. Το στοιχείο αυτό είναι πολύ σημαντικό από

περιβαλλοντική σκοπιά κυρίως για περιοχές όπου τα απόβλητα ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα οδηγούνται στους υδάτινους αποδέκτες.

Ακόμα ταχύτερο είναι το φαινόμενο στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας της μονάδας όπου επιτυγχάνονται χρόνοι υποδιπλασιασμού μικρότεροι της μίας ώρας [23, 25] με το ρυθμό  $k$  της διεργασίας για διάφορες εγκαταστάσεις [23] να κυμαίνεται από 0,5 έως 1,2  $h^{-1}$ . Εργαστηριακά πειράματα επίσης έδειξαν ότι ο ρυθμός βιοαποδόμησης μπορεί να φθάσει έως και τις 3 $h^{-1}$  [11], τιμή που χρησιμοποιεί το μοντέλο SIMPLETREAT [26] για την πρόβλεψη του γίνεσθαι των LAS σε μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων.

Οι χρόνοι υποδιπλασιασμού των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών σε ύδατα ποταμού υπολογίζονται σε 0,15 – 0,5 ημέρες [5, 27], 0,7 ημέρες [13] ενώ από τον Terzic et al. [18] οι ρυθμοί βιοδιάσπασης που δίνονται για τα ομόλογα C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub> σε εκβολή ποταμού είναι 0,18  $h^{-1}$ , 0,256  $h^{-1}$ , 0,269  $h^{-1}$  και 0,303  $h^{-1}$  αντίστοιχα. Σε ίζημα ποταμού οι τιμές είναι ανάλογες δεδομένου ότι επικρατούν αερόβιες συνθήκες:  $t_{1/2} = 0,7$  ημέρες [28] ή  $t_{1/2} < 1$  ημέρα [5, 27]. Από αυτές τις χαρακτηριστικές τιμές γίνεται αντιληπτός ο περιορισμένος χρόνος παραμονής των LAS σε αυτά τα συστήματα ο οποίος αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στη συσσώρευσή τους παρόλη την υψηλή κατανάλωση και απόρριψή τους.

Τα LAS εξακολουθούν να διασπώνται βιολογικά και στη λάσπη με ρυθμό ο οποίος εξαρτάται προφανώς από τις συνθήκες που επικρατούν. Ο χρόνος υποδιπλασιασμού εκτιμάται σε 3 – 24 μήνες από τους Berna και Cavalli (1999) ενώ αρκετά χαμηλότερες είναι οι τιμές που δίνονται από τη βιβλιογραφία σε έδαφος εμπλουτισμένο με ιλύ: 30 ημέρες [29], 5 – 33 ημέρες [30] ή 7 – 22 ημέρες όπως επισημαίνουν οι M. S. Holt et al. (1989) (βλ. [5]). Πολυάριθμες επίσης μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί γύρω από τη βιοαποδόμηση των LAS σε στερεά διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων δίνοντας χρόνο υποδιπλασιασμού έως και της τάξεως της 1 ημέρας [6].

Αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση, τέλος, του Marcomini et al. (1989) σύμφωνα με την οποία η συγκέντρωση των LAS στα στερεά μετά από μια περίοδο ταχείας μείωσης παρουσιάζει μια σχετική σταθεροποίηση. Κατά την ίδια μελέτη αυτό οφείλεται στην «ενσωμάτωση» των LAS στα σωματίδια η οποία τα καθιστά μη διαθέσιμα στους υπεύθυνους για τη βιοαποδόμηση μικροοργανισμούς.



## 3.2 Προσρόφηση

Τα LAS ως επιφανειοδραστικά έχουν έντονη προσροφητική δραστηριότητα. Η συμμετοχή τους σε αυτή τη διεργασία έχει άμεσες συνέπειες, όπως είδαμε ωρίτερα στο κεφάλαιο 1, στην τύχη τους στο περιβάλλον επηρεάζοντας τη φυσικοχημική τους συμπεριφορά. Πράγματι η εξέλιξη που επιφυλάσσεται για τα προσροφημένα μόρια της ουσίας διαφοροποιείται δραματικά από αυτή των διαλυτών αν λάβουμε υπόψη ότι π.χ. σε ένα σύστημα τα πρώτα μέσω καθίζησης μπορούν να καταλήξουν στο ίζημα ενώ ταυτόχρονα είναι «καλυμμένα» από τους μικροοργανισμούς, σε αντίθεση με τα δεύτερα που εκτίθενται άμεσα στα βακτήρια ενώ είναι δυνατό μέσω των σταγονιδίων να βρεθούν ακόμα και στην ατμόσφαιρα (κεφ.1).

### 3.2.1 Κατηγορίες προσρόφησης

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων της ουσίας και των επιφανειακών μορίων του προσροφητή. Ανάλογα με το είδος των δυνάμεων που επικρατούν σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις διακρίνεται στις παρακάτω κατηγορίες:

α) φυσική, β) χημική (chemisorption) και γ) ηλεκτροστατική [4].

Στην κατηγορία των φυσικών προσροφήσεων ανήκουν οι διεργασίες που οφείλονται στη δράση δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως, μικρής ισχύος και εμβέλειας. Τέτοιες δυνάμεις αναπτύσσονται μεταξύ πολικών μορίων καθώς και μεταξύ πολικών και μη πολικών μορίων της ουσίας και του προσροφητή. Φυσική προσρόφηση συμβαίνει και κατά την αλληλεπίδραση ταχύτατα ταλαντούμενων ή στιγμιαίων διπολικών μονάδων λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων των μορίων (*London dispersion forces*). Συνήθως η ενέργεια του συστήματος των μορίων που αλληλεπιδρούν είναι αντιστρόφως ανάλογη με την έκτη δύναμη της μεταξύ τους απόστασης εκτός αν πρόκειται για πολικά μόρια καθορισμένου προσανατολισμού όπου η δυναμική ενέργεια εξαρτάται από την τρίτη δύναμη της απόστασης.

Στη δεύτερη κατηγορία φαινομένων προσρόφησης η σύνδεση των μορίων διαλυμένης ουσίας με συγκεκριμένες ομάδες επιφανειακών μορίων του προσροφητικού υλικού πραγματοποιείται με κλασσικούς χημικούς δεσμούς και χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμότητα και απαιτούμενη θερμοκρασία. Παραδείγματα χημικής προσρόφησης έχουμε κατά το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και δεσμών υδρογόνου.

Η ηλεκτροστατική προσρόφηση περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις καθαρά κουλομπικού χαρακτήρα. Η διαφορά με την πρώτη κατηγορία, όπου η φύση των δυνάμεων είναι επίσης ηλεκτροστατική, έγκειται στις πολύ ισχυρότερες και μεγαλύτερης εμβέλειας δυνάμεις που δρουν. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα παραδείγματος χάρη μεταξύ ιόντων καθώς και μεταξύ ιόντων – δίπολων.

### 3.2.2 «Υδροφοβική» ρόφηση

Η τάση απομάκρυνσης των *υδρόφοβων*<sup>10</sup> μορίων από το διάλυμα αποτελεί συχνά αιτία εκδήλωσης του φαινομένου της προσρόφησης. Συνήθως πρόκειται για ουδέτερες, σχετικά μη πολικές ενώσεις (π.χ. χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες) οι οποίες ένεκα ενεργειακού συμφέροντος οδηγούνται στη διεπιφάνεια διαλύτη – στερεού.

Για να γίνει πιο κατανοητή η παραπάνω πρόταση θα χρειαστεί να επικαλεστούμε τον *δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής* και τους τρόπους διάταξης των μορίων του νερού στην υδατική φάση. Τα μόρια του νερού λοιπόν παρατηρούνται είτε σε *τετραεδρική διάταξη*, καθένα με τέσσερα άλλα μέσω δεσμών υδρογόνου, όμοια με αυτή των κρυστάλλων είτε σε μια πιο πυκνή και *μεγαλύτερης αταξίας* μορφή συσσώρευσης. Ένα σχετικά μη πολικό μόριο βρίσκεται στη διαλυτή φάση υπό ένα «καθεστώς» κρυσταλλικής διάταξης των μορίων του νερού ενώ η διεργασία διαλυτοποίησης είναι γενικά *εξώθερμη*. Ωστόσο στην ευνοϊκή ενθαλπία του συστήματος αντιτίθεται η μη ευνοϊκή εντροπία που προκύπτει από την αυξανόμενη

---

<sup>10</sup> Ο γενικότερος χαρακτηρισμός είναι «διαλυτόφοβο» (solnophobic) αλλά εφόσον αναφερόμαστε αποκλειστικά σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιείται ο όρος «υδρόφοβο» για την περιγραφή της απωθητικής αλληλεπίδρασης ουσίας – διαλύτη.

τάξη που επιδεικνύουν τα μόρια του διαλύματος. Αυτό έχει σαν συνέπεια την απομάκρυνση μορίων της ουσίας από το διάλυμα και την προσκόλλησή τους σε στερεά επιφάνεια ακόμα και όταν η συγκέντρωσή τους είναι αρκετά χαμηλότερη από το μέγιστο όριο διαλυτότητάς τους.

Η σημασία της υδροφοβικότητας μιας ένωσης στις αλληλεπιδράσεις προσρόφησης της επιβεβαιώνεται και από τη γραμμική σχέση του συντελεστή κατανομής της στη σωματιδιακή και διαλυτή φάση  $K_d$  (βλ. επόμενη παρ.) με τον αντίστοιχο συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού  $K_{ow}$  (δείκτη λιποφιλίας), ο οποίος εκφράζει το βαθμό υδροφοβίας μιας οργανικής ένωσης [4]. Παράλληλα η άμεση εξάρτηση της έκτασης του φαινομένου από την περιεχόμενη οργανική ύλη του προσροφητή δείχνει ότι η εν λόγω διεργασία προκύπτει από τη μετάβαση κατά ένα ποσοστό (*partitioning*) της ουσίας από το διάλυμα σε οργανική φάση στην επιφάνεια ή εντός των σωματιδίων [31, 32].

Οι αλληλεπιδράσεις που περιγράφηκαν στην προηγούμενη αλλά και σε αυτή την παράγραφο στη φύση πραγματοποιούνται κατά συνδυασμούς με κάποια από αυτές να παίζει τον κεντρικό ρόλο [4]. Ως εκ τούτου μπορεί να ειπωθεί ότι οι μηχανισμοί που επιφέρουν το φαινόμενο της προσρόφησης συνοψίζονται σε δύο. Ο πρώτος είναι οι ελκτικές δυνάμεις ουσίας-προσροφητή (*sorbent motivated sorption*), όπως είναι η ηλεκτροστατική έλξη των μορίων, και ο δεύτερος οι αλληλεπιδράσεις ουσίας-διαλύματος που επιφέρουν την αποστροφή μιας υδρόφοβης ένωσης από τη διαλυτή φάση (*solvent- motivated sorption*), π.χ. κατά τη συσσώρευση οργανικών ρυπαντών στη διεπιφάνεια νερού – στερεών.

### 3.2.3 Ισόθερμα προσρόφησης

Τα «ισόθερμα» ως γνωστόν αποτελούν μοντέλα που σχετίζουν την προσροφημένη ποσότητα  $C_s$  (μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού) με τη διαλυτή ποσότητα  $C_w$  (μάζα ανά μονάδα όγκου διαλύματος) της ουσίας στο σύστημα κατόπιν ισορροπίας και υπό σταθερή θερμοκρασία. Σε αυτή την παράγραφο περιγράφονται οι τρεις ευρύτερης χρήσης ισόθερμες σχέσεις: η γραμμική (Stern – Graham), το μοντέλο *Langmuir* και το μοντέλο *Freundlich*.

Το πλέον απλοϊκό μοντέλο είναι το γραμμικό των Stern – Graham σύμφωνα με το οποίο η σχέση των δύο παραμέτρων  $C_s, C_w$  είναι ανάλογη:

$$C_s = K_D C_w \quad (3.5)$$

όπου  $K_D$  : συντελεστής κατανομής (*partition coefficient*).

Το γραμμικό ισόθερμο είναι κατάλληλο για διεργασίες ρόφησης όπου η σχετική δραστηριότητα των μορίων ουσίας και υλικού έχει ομοιόμορφο χαρακτήρα και η συσσώρευση στο στερεό γίνεται με αργό ρυθμό (*Henry's region sorption*). Επιπλέον περιγράφει επαρκώς το φαινόμενο της απορρόφησης<sup>11</sup> ενώ η αποτελεσματική εφαρμογή του για την προσρόφηση προϋποθέτει χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας και στερεά χαμηλής προσροφητικής ικανότητας.

Το μη γραμμικό ισόθερμο *Langmuir* αναπτύχθηκε για συστήματα όπου η ενέργεια της ρόφησης για κάθε μόριο είναι ίδια και ανεξάρτητη από την επιφανειακή κάλυψη και η διεργασία ρόφησης συμβαίνει σε περιορισμένες θέσεις (ανομοιόμορφα) χωρίς να λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφούμενων μορίων. Το μοντέλο *Langmuir*, το οποίο είναι κατάλληλο για προσροφητές υψηλού οργανικού περιεχομένου με συνεπαγόμενη υψηλή προσροφητική ικανότητα, διατυπώνεται μαθηματικά ως εξής:

$$C_s = \frac{Q^0 b C_w}{1 + b C_w} \quad (3.6)$$

Όπου  $Q^0$ : η μέγιστη δυνατή προσροφηθείσα ποσότητα και  $b$ : συντελεστής που σχετίζεται με την ενθαλπία του προσροφητή.

Συνήθως συναντούμε την έκφραση *Langmuir* με τη γραμμική μορφή η οποία διευκολύνει την προσαρμογή του μοντέλου σε αριθμητικά δεδομένα.

---

<sup>11</sup> *Απορρόφηση (absorption)* χαρακτηρίζεται η διεργασία ρόφησης κατά την οποία η χημική ένωση διαπερνά το στερεό σώμα τουλάχιστον κατά μερικά νανόμετρα [4].

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_w} \quad (3.7)$$

Το ισόθερμο *Freundlich* είναι το ευρύτερα χρησιμοποιημένο μη γραμμικό μοντέλο ισορροπίας διεργασιών ρόφησης. Η γενική του μορφή είναι η παρακάτω:

$$C_s = K_F C_w^{1/n} \quad (3.8)$$

όπου  $K_F$ : παράμετρος που αφορά την ικανότητα ρόφησης και  
 $n$ : συντελεστής έντασης της ρόφησης.

Η τιμή του παράγοντα  $n$  στο εκθετικό της εξίσωσης παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το φαινόμενο της προσρόφησης. Όταν  $1/n < 1$  υποδεικνύεται ότι το φαινόμενο «εξασθενεί» καθώς καλύπτονται σταδιακά οι διαθέσιμες θέσεις. Αντίθετα όταν  $1/n > 1$  υποδηλώνεται ένα είδος «συνεργατικού» μηχανισμού προσρόφησης (*cooperative adsorption*) [33], με την έννοια ότι η εντεινόμενη επιφανειακή κάλυψη του προσροφητή αυξάνει τη «συγγένεια» της ουσίας με το υλικό. Επιπλέον όταν οι τιμές του εκθέτη είναι κοντά στη μονάδα σημαίνει ότι η διαθεσιμότητα των θέσεων προς κατάληψη από τα μόρια της ουσίας είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση της τελευταίας στο διάλυμα.

Παρόλο που το μοντέλο *Freundlich* είναι εμπειρικό «προϊόν» αποδεικνύεται ότι είναι «θερμοδυναμικά» ισχυρό για ειδικές περιπτώσεις ρόφησης σε ετερογενείς επιφάνειες. Για τον προσδιορισμό των εμπειρικών παραμέτρων της (3.8) συχνά εφαρμόζεται η λογαριθμική μορφή (3.9) για δεδομένες τιμές:

$$\log C_s = \log K_F + (1/n) \log C_w \quad (3.9)$$

### 3.2.4 Μηχανισμός προσρόφησης των LAS

Πολλές μελέτες γύρω από την προσρόφηση των LAS συγκλίνουν στο γεγονός ότι το φαινόμενο διέπεται κατά κύριο λόγο από υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις καθώς και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με θετικά φορτισμένες επιφάνειες [9, 15, 32 - 35]. Η βασική ένδειξη για τον «υδροφοβικό» χαρακτήρα του φαινομένου είναι η

έντονη εξάρτηση της διεργασίας από τη δομή του μορίου του επιφανειοδραστικού. Πιο συγκεκριμένα ισχυρότερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζουν τα περισσότερο υδρόφοβα LAS, δηλαδή τα *ομόλογα* μεγαλύτερης αλκυλικής αλυσίδας και (κατά συνέπεια) τα *ισομερή* στα οποία ο βενζοδακτύλιος είναι εγγύτερα στα άκρα του υδρόφοβου τμήματος του μορίου [16, 24, 27, 32, 33, 36]. Όσον αφορά την ηλεκτροστατική δραστηριότητα των LAS, η οποία επιφέρει την προσκόλλησή τους σε κάποια επιφάνεια, αυτή περιλαμβάνει σύνδεση με θετικά φορτισμένες «θέσεις» (π.χ.  $-NH_3^+$  σε οργανική ύλη και *οξείδια* σε ανόργανη ύλη), ανταλλαγή ανιόντων και ανταλλαγή υποκαταστατών [39].

Τα τρία ισόθερμα μοντέλα που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο επιλέγονται συνήθως για την περιγραφή της προσρόφησης των LAS. Όπως υποστηρίζεται στη βιβλιογραφία το *γραμμικό ισόθερμο* [26, 33, 37, 38] είναι κατά κανόνα το πλέον κατάλληλο για χαμηλές συγκεντρώσεις της ουσίας στο διάλυμα ενώ αντίστοιχα σε υψηλές συγκεντρώσεις εφαρμόζονται οι μη γραμμικές σχέσεις *Freundlich* [16, 22, 33, 36, 39] και *Langmuir* [15, 37].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τον Karickhoff et al. (1979) όταν η συγκέντρωση ενός *υδρόφοβου* ρυπαντή είναι χαμηλότερη από  $10^{-5} \text{ mol/l}$  ή μικρότερη από το ήμισυ της διαλυτότητάς<sup>12</sup> του στο νερό η προσρόφηση του σε φυσικά υδατικά συστήματα περιγράφεται από *γραμμικό ισόθερμο*. Την πρόταση αυτή υιοθετεί το μοντέλο πρόβλεψης του γίνεσθαι ρυπαντών σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων SIMPLETREAT [26] το οποίο συσχετίζει *γραμμικά* τη διαλυτή με τη σωματιδιακή συγκέντρωση των υδρόφοβων ουσιών, μεταξύ των οποίων και τα LAS, στα λύματα. Παρόλο που στα λύματα οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερες από ότι στα φυσικά υδατικά συστήματα το μοντέλο αιτιολογεί τη χρήση της γραμμικής σχέσης επικαλούμενο το υψηλό περιεχόμενο σε αιωρούμενα στερεά των αποβλήτων. Ακριβώς λόγω της πληθώρας διαθέσιμων επιφανειών στα λύματα, και κυρίως στο στάδιο της ενεργούς ιλύος<sup>13</sup>, είναι δυνατή από αυτές η «υποδοχή» υψηλών ποσοτήτων ρυπαντή ανά όγκο ύδατος υποθέτοντας ταυτόχρονα βραδεία επιβάρυνσή τους (*low – loading*) όπως απαιτεί η χρήση του γραμμικού ισόθερμου.

<sup>12</sup> Για τα LAS ενδεικτική τιμή διαλυτότητας: 250 g/l HERA, 2002.

<sup>13</sup> Εκεί βέβαια δικαιολογείται η χρήση της γραμμικής σχέσης και από τις μειωμένες ποσότητες των ρυπαντών μετά από κάποιο χρονικό διάστημα βιολογικής δράσης.

Πειράματα σε ενεργό ιλύ εξάλλου έδειξαν την ορθή προσαρμογή των δεδομένων με το ισόθερμο *Freundlich* [16, 33]. Ωστόσο οι πολύ κοντινές στη μονάδα τιμές του παράγοντα  $1/n$  (βλ. πίν.3.1 και [16]) υποδεικνύουν την ικανοποιητική προσέγγιση των αποτελεσμάτων με το γραμμικό ισόθερμο.

Στον πίνακα 3.1 αναγράφονται για τα ομόλογα  $C_{10} - C_{13}$  πειραματικές τιμές των συντελεστών προσρόφησης σε λάσπη όπου φαίνεται η θετική εξάρτηση της τάσης από το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας. Η εξάρτηση αυτή μπορεί να ποσοτικοποιηθεί εκφράζοντας τη σταθερά του νόμου *Henry* μέσω της γενικής της μορφής:

$$k_i = A e^{-\left[ \frac{(\Delta G_R^0 + i\Delta G_C^0)}{RT} \right]} \quad (3.10)$$

όπου  $k_i$ : συντελεστής κατανομής για το  $i$  ομόλογο LAS,

$A$ : σταθερά,

$\Delta G_R^0 + i\Delta G_C^0$ : το επίπεδο της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με την προσρόφηση του  $i$  ομόλογου με

$\Delta G_C^0$ : την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας για κάθε μεθυλομάδα της αλυσίδας και

$\Delta G_R^0$ : το υπόλοιπο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας της προσρόφησης.

Σύμφωνα με τον *Rosen (1989)* η μείωση της ελεύθερης ενέργειας, ή ενεργειακό κέρδος, που σχετίζεται με την προσρόφηση του μορίου LAS είναι για κάθε μεθυλομάδα  $2,25 \text{ kJ/mol}$  και  $2,80 \text{ kJ/mol}$  σε απιονισμένο και σκληρό νερό αντίστοιχα σε  $25^\circ \text{ C}$ . Ο *M. T. Garcia et al. [33]* υπολόγισε με τη βοήθεια της παραπάνω σχέσης (διάγραμμα  $\log k_i - i$ ) την αντίστοιχη ενέργεια για λάσπη σε  $2,4 \text{ kJ/mol}$ , τιμή πολύ κοντά σε αυτές που βρήκαν οι *Hand* και *Williams (1987)*,  $2,3 \text{ kJ/mol}$  και  $2,2 \text{ kJ/mol}$ , στα ιζήματα EPA 5 και EPA 12. Αυτή η μικρή μεταβλητότητα που παρουσιάζει η ενέργεια προσρόφησης ανά μεθυλομάδα για διάφορα προσροφητικά υλικά συνεπάγεται ότι η ενέργεια που αφορά αλληλεπιδράσεις της μεθυλομάδας με τα διάφορα είδη ιζημάτων και λάσπης είναι συγκριτικά χαμηλή ως προς αυτή που σχετίζεται με την αλληλεπίδρασή της μεθυλομάδας με το νερό [33, 36].

Ο υδροφοβικός χαρακτηρισμός της προσρόφησης των LAS είναι συνεπής με την κατανομή των τελευταίων σε μίγμα οκτανόλης – νερού, μία κατεξοχήν

«υδροφοβικής φύσης» διεργασία. Πράγματι η αύξηση του συντελεστή προσρόφησης  $K_d$  (γραμμική σύνδεση) υπολογίστηκε για κάθε πρόσθετη μεθυλομάδα κατά ένα παράγοντα 2,7 (μ.ο.) [33] σε λάσπη και 2,8 σε ιζήματα ποταμού [32] ταυτόσημη σχεδόν με την αύξηση κατά τον παράγοντα 2,6 του συντελεστή κατανομής  $K_{ow}$  που δίνεται στη βιβλιογραφία [32, 33].

**Πίνακας 3.1. Πειραματικές παράμετροι προσρόφησης των LAS σε ενεργό ιλύ.**

$C_n$ LAS	$K_F^*$ (l/kg)	1/n*	$K_d^{**}$ (l/kg)
C <sub>10</sub> LAS	380	1,12	220
C <sub>11</sub> LAS	1349	1,00	1000
C <sub>12</sub> LAS	2239	1,45	3070
C <sub>13</sub> LAS	12303	1,04	9330

\* *Freundlich* ισόθερμο, σκληρότητα νερού 300mg/l CaCO<sub>3</sub> (M. T. Garcia et al. 2002, [33]).

\*\* Γραμμική συσχέτιση, Games et al., 1982.

### 3.2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των LAS

Πέρα από τη δομή του μορίου έχει διαπιστωθεί ότι η προσρόφηση των LAS στα ιζήματα και τη λάσπη επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες που σχετίζονται με το προσροφητικό μέσο, όπως το περιεχόμενο οργανικού άνθρακα, και με το διάλυμα (bulk solution), όπως η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, η σκληρότητα και το pH.

Η καθοριστική επίδραση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα στην προσρόφηση των LAS υποδηλώνει μια σαφώς υδροφοβική διεργασία [15, 27, 33 - 35, 40]. Οι υψηλότεροι συντελεστές κατανομής οι οποίοι βρέθηκαν στη λάσπη έναντι των αντίστοιχων σε ιζήματα αποδίδονται στο μεγαλύτερο ποσοστό OC στην πρώτη (~40%) σε σχέση με τα τελευταία (EPA5 2,28%, EPA12 2,33%) [33]. Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και από μελέτες σε διάφορα στερεά και ιζήματα των οποίων ο κοινός παρονομαστής είναι ότι τα σχετικά υδρόφοβα LAS έλκονται ισχυρότερα όσο αυξάνει η οργανική ύλη στο προσροφητικό υλικό [36, 40].

Η συγκέντρωση των σωματιδίων έχει παρατηρηθεί ότι επηρεάζει αρνητικά την έκταση του φαινομένου [34, 37]. Όπως επισημαίνεται στη βιβλιογραφία (βλ.



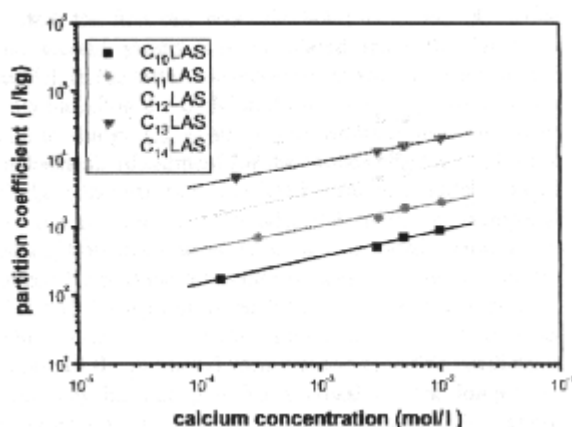
παρ.7.2) οι υψηλές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων στερεών στο σύστημα ευνοούν, κατά τα φαινόμενα, την εκρόφιση των ουσιών από αυτά λόγω των μεταξύ τους κρούσεων.

Πολλές μελέτες έχουν επισημάνει τη στενή σύνδεση προσρόφησης – σκληρότητας αποδίδοντας παράλληλα την υψηλή παρουσία των LAS στη λάσπη και τα ιζήματα στην αυξημένη συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου [9, 15, 23, 33, 36, 41]. Πειράματα σε ενεργό ιλύ [33] υπέδειξαν ότι η αυξημένη παρουσία ασβεστίου εντείνει την προσρόφιση όλων των ομολόγων LAS συντελώντας σε «ενίσχυση» του συνεργατικού φαινομένου (cooperative adsorption). Πράγματι η αναπαράσταση της διεργασίας με το ισόθερμο *Freundlich* έδειξε αύξηση του παράγοντα  $1/n$  με τη σκληρότητα υποδηλώνοντας ότι η τελευταία συντελεί σε «διπλοστρωματική» προσρόφιση ευνοώντας τη συγγένεια του επιφανειοδραστικού με την επιφάνεια έπειτα από την αρχική μονοστρωματική κάλυψη.

Για χαμηλές συγκεντρώσεις LAS η ίδια μελέτη [33] προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα με το γραμμικό ισόθερμο. Η εξάρτηση του συντελεστή κατανομής από τη σκληρότητα και από το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας δίνεται από την παρακάτω σχέση η οποία προκύπτει από τα δεδομένα του διαγράμματος 3.1.

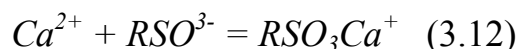
$$\log k_i = a n_{CH_2} + b \log[Ca^{2+}] + c \quad (3.11)$$

όπου  $a$ ,  $b$ ,  $c$  0,45, 0,37 και  $-0,87$  αντίστοιχα, παράμετροι που προέκυψαν από την προσαρμογή της (3.11) στα δεδομένα.



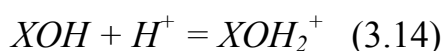
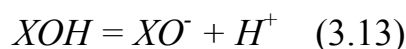
Διάγραμμα 3.1. Συντελεστής κατανομής,  $K_b$ , του  $C_n$ LAS συναρτήσει της συγκέντρωσης του ασβεστίου [33].

Τρεις μηχανισμοί προτείνονται στη βιβλιογραφία για την ερμηνεία της θετικής επίδρασης των ιόντων  $Ca^{2+}$  στην προσρόφηση των LAS [33, 36]. Σύμφωνα με τον πρώτο τα LAS σχηματίζουν θετικά φορτισμένα σύμπλοκα με τα  $Ca^{2+}$  ως εξής

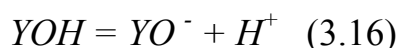


τα οποία προσροφώνται εύκολα σε αρνητικά φορτισμένες επιφανειακές θέσεις. Εναλλακτικά τα ιόντα  $Ca^{2+}$  είναι δυνατό να προσροφηθούν στα στερεά δημιουργώντας τις προϋποθέσεις για ηλεκτροστατική προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων LAS. Ο τρίτος πιθανός μηχανισμός είναι μέσω του σχηματισμού και κατόπιν καθίζησης αλάτων  $Ca(LAS)_2$ . Η τελευταίος μηχανισμός απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων  $Ca^{2+}$  προκειμένου να ξεπεραστεί το επίπεδο κορεσμού [33, 36].

Περισσότερο όξινο  $pH$  έχει σαν αποτέλεσμα εντονότερη προσρόφηση για τα ανιονικά επιφανειοδραστικά [35, 36, 40]. Αυτό αιτιολογείται από το γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές του  $pH$  ευνοείται η δημιουργία θετικά φορτισμένων επιφανειών οι οποίες αλληλεπιδρούν με τα LAS [35, 40]. Επιπλέον σε χαμηλό  $pH$  τα LAS είναι μη ηλεκτρολυτικά χωριζόμενα (undissociated) και κατά συνέπεια λιγότερο υδρόφιλα από ό,τι σε υψηλό  $pH$  εντείνοντας την προσρόφησή τους [40]. Αντίθετα αύξηση του  $pH$ , πέρα από την αύξηση της υδροφιλίας, ενδέχεται να προωθή το σχηματισμό αρνητικά φορτισμένων επιφανειών οι οποίες απωθούν τα LAS (3.16). Παραδείγματος χάρη εξαρτώμενες από το  $pH$  φορτισμένες επιφάνειες σχηματίζονται είτε από τη δράση επιφανειακών υδροξυλομάδων



είτε από αντιδράσεις επιφανειακής οργανικής ύλης



όπου  $XOH$ :  $FeOH$ ,  $AlOH$  κ.α. και  $Y$ : το βασικό τμήμα του οργανικού υλικού [36].

## **B. Πειραματική διαδικασία**

### **4. Δειγματοληψία**

Η συλλογή των δειγμάτων από το Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου πραγματοποιήθηκε σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση της δειγματοληψίας διήρκεσε μία ημέρα, 12 Μαρτίου 2003, ενώ η δεύτερη τρεις ημέρες, από 28 έως 30 Μαΐου 2003.

Η διεξαγωγή της δειγματοληψίας σε δύο φάσεις εξυπηρέτησε δύο βασικές επιδιώξεις της παρούσας εργασίας. Αφενός επέτρεψε τη συστηματικότερη μελέτη του γίνεσθαι των LAS στα επιμέρους στάδια της μονάδας με ικανό αριθμό δειγμάτων. Αφετέρου προσέφερε μια εικόνα της συμπεριφοράς των LAS στην εγκατάσταση σε δύο περιόδους με σαφώς διαφορετικές περιβαλλοντικές και κλιματολογικές συνθήκες με εφικτή μέσω της σύγκρισης την ανάδειξη χρήσιμων συμπερασμάτων.

#### **4.1 Α φάση – 12 Μαρτίου 2003**

##### **4.1.1 Δείγματα ροής**

Συλλέχθηκε ανά δύο ώρες, από 10:00 έως 18:00, 60 ml ποσότητα δείγματος από τα παρακάτω σημεία της μονάδας (σε παρένθεση ο αριθμός που αντιστοιχεί στο καθένα στο σχήμα 2.4):

- Αντλιοστάσιο Εισόδου (4)
- Δίαυλος Parshall (7)
- Έξοδος Α΄ Δεξαμενής Καθίζησης<sup>14</sup> (9)

---

<sup>14</sup> Το δείγμα συλλέχθηκε από το περιμετρικό αυλάκι της δεξαμενής στο οποίο εισέρχεται ακτινικά το ρεύμα των υγρών αποβλήτων που απομακρύνεται από την πρωτοβάθμια δεξαμενή.

Ομοίως κατά το ίδιο διάστημα και ανά δύο ώρες 250 ml δείγματος συλλέχθηκαν από:

- **Είσοδο Β' Δεξαμενής Καθίζησης (11)**
- **Έξοδο Β' Δεξαμενής Καθίζησης<sup>15</sup> (12)**

Τα παραπάνω δείγματα αναμίχθηκαν ομοιόμορφα συνθέτοντας ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα της ημερήσιας ροής για κάθε στάδιο επεξεργασίας.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι ποσότητες των τελικών σύνθετων δειγμάτων (composite) καθώς και οι θερμοκρασίες που μετρήθηκαν ενδεικτικά κατά την τρίτη και τέταρτη σειρά συλλογής.

<i>Δείγμα υγρού</i>	<i>Ποσότητα</i>	<i>Θερμ/σία - °C (σειρά 3)</i>	<i>Θερμ/σία - °C (σειρά 4)</i>
<b>Είσοδος</b>	250 ml	16	17
<b>Διάλυος Parshall</b>	250 ml	16	16
<b>Έξοδος Α' ΔΚ</b>	250 ml	17	17
<b>Είσοδος Β' ΔΚ</b>	1 lit	17	17
<b>Έξοδος Β' ΔΚ</b>	1 lit	16	17

*Πίνακας 4.1*

#### **4.1.2 Δείγματα Λάσπης**

Ένα στιγμιαίο δείγμα<sup>16</sup>, το οποίο θεωρείται αρκετό όσον αφορά την αντιπροσωπευτικότητά του, συλλέχθηκε από τις παρακάτω μονάδες της εγκατάστασης:

<sup>15</sup> Όμοια με το δείγμα Εξόδου Α' ΔΚ συλλέχθηκε από τα περιμετρικά αυλάκια των δεξαμενών.

<sup>16</sup> Η μέθοδος της συλλογής ενός στιγμιαίου δείγματος Α', Β' και Αφυδατωμένης Λάσπης ανά ημέρα εφαρμόζεται για τους ίδιους λόγους που αναφέρονται σε αυτή την παράγραφο και σε άλλες σχετικές μελέτες [41, 48].

- Αντλιοστάσιο Α΄ Λάσπης (15)
- Αντλιοστάσιο Β΄ Λάσπης (ενεργός ύλος) (16)
- Κτήριο Αφυδάτωσης Λάσπης (20)

Η θεώρηση της αξιόπιστης απόδοσης από ένα στιγμιαίο δείγμα της αντιπροσωπευτικής ημερήσιας συγκέντρωσης των LAS (ό,τι ακριβώς επιτυγχάνει ένα σύνθετο δείγμα) βασίστηκε για την Αφυδατωμένη και τη Β΄ Λάσπη στον μεγάλο χρόνο παραμονής της ύλος στο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης (κεφ.2) και στο δευτεροβάθμιο στάδιο επεξεργασίας (ηλικία λάσπης) αντίστοιχα. Όσον αφορά την Α΄ Λάσπη, αρκεί το γεγονός ότι οποιεσδήποτε ενδεχόμενες μεταβολές σε διάστημα της τάξης των ωρών αδυνατούν να επηρεάσουν τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις των LAS που περιέχονται σε αυτή.

Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα στοιχεία της δειγματοληψίας λάσπης όπως η ακριβής ώρα συλλογής, ποσότητα και η θερμοκρασία του δείγματος.

<i>Δείγμα ύλος</i>	<i>Ώρα</i>	<i>Ποσότητα</i>	<i>Θερμοκρασία(°C)</i>
<b>Λάσπη Α΄</b>	15:00	1 lit	15
<b>Λάσπη Β΄</b>	15:15	1 lit	16
<b>Αφυδατωμένη</b>	17:50	-	-

*Πίνακας 4.2*

#### **4.2 Β΄ φάση – 28, 29, 30 Μαΐου 2003**

Η δεύτερη φάση της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε κατά το τριήμερο 28, 29 και 30 Μαΐου και αποτελεί με το σύνολο των εργαστηριακών αναλύσεων και της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων που ακολούθησαν τη διαδικασία μέσω της οποίας επιχειρήθηκε ο σκοπός της παρούσας διατριβής. Η συλλογή και η επεξεργασία δειγμάτων τριών διαδοχικών ημερών εξασφάλισε τη μελέτη του συστήματος υπό

συνθήκες «συνεχούς ροής» για ένα διάστημα ικανό να αποδώσει με αρκετά ρεαλιστικό τρόπο το γίνεσθαι των LAS κατά τη διάρκεια μιας τυπικής ημέρας<sup>17</sup>.

Η δειγματοληψία διεξήχθη με τρόπο όμοιο με αυτόν της πρώτης φάσης με τη διαφορά ότι στα υπό μελέτη στάδια της εγκατάστασης προστέθηκε και η μονάδα δεξαμενών υποδοχής *βοθρολυμάτων* (μονάδα 21 του σχήματος 2.4). Λόγω του γεγονότος ότι τα βοθρολύματα στις δεξαμενές υποδοχής βρίσκονται σε κατάσταση πλήρους ομογενοποίησης, η συγκέντρωση των LAS σε αυτές χαρακτηρίζεται από σταθερότητα καθ' όλη τη 12ωρη λειτουργία του συστήματος. Έτσι κρίθηκε επαρκής η λήψη ενός *στιγμιαίου* δείγματος βοθρολυμάτων ανά ημέρα, σε χρονικό σημείο περίπου στο μέσο 12ωρης παροχής τους προς το κτήριο σχαρών.

#### **4.2.1 Δείγματα ροής**

Ανά δύο ώρες, από 11:00 έως 19:00, επί *τρεις συνεχείς ημέρες* συλλέχθηκαν 60 ml δείγματος από:

- **Αντλιοστάσιο Εισόδου (4)**
- **Διάυλο Parshall (7)**
- **Έξοδο Α' ΔΚ (9)**

Αντίστοιχα από τα παρακάτω στάδια επεξεργασίας συλλέχθηκαν 250 ml δείγματος:

- **Είσοδο Β' ΔΚ (11)**
- **Έξοδο Β' ΔΚ (12)**

Στη συνέχεια ακολούθησε ανάμιξη των παραπάνω δειγμάτων για τη δημιουργία σύνθετου (composite) δείγματος ανά ημέρα για κάθε σημείο δειγματοληψίας. Επιπλέον στιγμιαία δείγματα μιας ημέρας από τις παραπάνω μονάδες διατηρήθηκαν προς ανάλυση προκειμένου να μελετηθεί η *ωριαία διακύμανση* της συγκέντρωσης των LAS.

---

<sup>17</sup> Με περιβαλλοντικές συνθήκες όμοιες με αυτές των υπό μελέτη ημερών προφανώς.

Τέλος το σύνολο των δειγμάτων ροής συμπληρώνουν τα βοθρολύματα από τα οποία ένα δείγμα όγκου 250 ml πάρθηκε ανά ημέρα στις 13:00 από τις ομώνυμες δεξαμενές υποδοχής.

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι ποσότητα και η θερμοκρασία των δειγμάτων ροής της τριήμερης δειγματοληψίας

<i>Δείγμα υγρού</i>	<i>Ποσότητα</i>	<i>Θερμ/σία - °C (28-5-03)</i>	<i>Θερμ/σία - °C (29-5-03)</i>	<i>Θερμ/σία - °C (30-5-03)</i>
<b>Βοθρολύματα</b>	250 ml	23	22	23
<b>Είσοδος</b>	250 ml	23	22	23
<b>Διάλυος Parshall</b>	250 ml	21	22	22
<b>Έξοδος Α΄ΔΚ</b>	250 ml	22	21	22
<b>Είσοδος Β΄ΔΚ</b>	1 lit	21	20	22
<b>Έξοδος Β΄ΔΚ</b>	1 lit	21	20	21

*Πίνακας 4.3*

#### **4.2.2 Δείγματα Λάσπης**

Ένα στιγμιαίο δείγμα ιλύος, όπως και κατά την Α΄ φάση της δειγματοληψίας, συλλέχθηκε εκ νέου από τις ίδιες μονάδες του Βιολογικού Καθαρισμού *ανά ημέρα*. Στους πίνακες 4.4, 4.5, 4.6 αναγράφονται αναλυτικά η ώρα, η ποσότητα και η θερμοκρασία των δειγμάτων που μετρήθηκε<sup>18</sup> αμέσως μετά τη συλλογή.

<sup>18</sup> Για τα σύνθετα δείγματα πρόκειται για τη μέση θερμοκρασία των στιγμιαίων δειγμάτων που απαρτίζουν τα πρώτα (composite). Εξάλλου οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και ανάμεσα στα διάφορα στάδια επεξεργασίας είναι, όπως μπορεί να διαπιστωθεί, ιδιαίτερα μικρές.

28 Μαΐου 2003

Πίνακας 4.4

<i>Δείγμα ιλύος</i>	<i>Ώρα</i>	<i>Ποσότητα</i>	<i>Θερμ/σία(°C)</i>
Λάσπη Α΄	15:50	1 lit	22
Λάσπη Β΄	15:30	1 lit	20
Αφυδατωμένη	18:50	-	-

29 Μαΐου 2003

Πίνακας 4.5

<i>Δείγμα ιλύος</i>	<i>Ώρα</i>	<i>Ποσότητα</i>	<i>Θερμ/σία(°C)</i>
Λάσπη Α΄	16:00	1 lit	21
Λάσπη Β΄	15:50	1 lit	20
Αφυδατωμένη	19:00	-	-

30 Μαΐου 2003

Πίνακας 4.6

<i>Δείγμα ιλύος</i>	<i>Ώρα</i>	<i>Ποσότητα</i>	<i>Θερμ/σία(°C)</i>
Λάσπη Α΄	16:10	1 lit	23
Λάσπη Β΄	16:00	1 lit	21
Αφυδατωμένη	19:20	-	-

Όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν, για τη συντήρησή τους, αποθηκεύτηκαν υπό θερμοκρασία 4 °C εμπλουτισμένα με 3% v/v φορμαλδεΰδη 37%.



## 5. Αναλυτική Μεθοδολογία

### 5.1 Ανάλυση με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Αρκετές τεχνικές ανάλυσης έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό των LAS σε περιβαλλοντικά δείγματα. Σε αυτές ιδιάζουσα θέση κατέχουν οι μέθοδοι κατά τις οποίες χρησιμοποιείται *αέρια χρωματογραφία (GC)*, όπως των *Swisher – Sullivan* και των *Waters - Carrigan* (αέρια – υγρή χρωματογραφία, GLC) και των *McEnoy – Giger* (αέρια χρωματογραφία με φασματοσκοπία μάζας, GC-MS) οι οποίες εφαρμόστηκαν επιτυχώς δείγματα νερού ποταμού, ιζήματος, λάσπης λυμάτων και χώματος [28]. Πράγματι αυτές οι τεχνικές παρουσίαζαν ιδιαίτερη ευαισθησία και χαρακτηριστική επιλεκτικότητα, παράλληλα όμως ήταν πολύπλοκες και χρονοβόρες [28, 42]. Η έντονη προεπεξεργασία του δείγματος και η διαδικασία σχηματισμού παραγώγων των LAS που απαιτούσαν έκαναν ασύμφορη την εφαρμογή τους με αποτέλεσμα την αναζήτηση νέων πρακτικότερων μεθόδων.

Η εμφάνιση νέων τεχνικών με χρήση *υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)*, όπως των *Matthijs και De Henau* (1987), παρέχει τα πλεονεκτήματα της απλότητας και της ταχύτητας ενώ παράλληλα η απόδοση διατηρείται σε υψηλό επίπεδο [28].

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των LAS στα δείγματα υγρών αποβλήτων και ιλύος σε αυτή την εργασία βασίστηκε σε αυτή που αναπτύχθηκε από τους *Matthijs και De Henau*, ενώ περιείχε ορισμένες τροποποιήσεις όσον αφορά την απομόνωση των ενώσεων και το διαχωρισμό τους στην HPLC. Τα βασικότερα στάδια της διαδικασίας περιλάμβαναν:

- i) Εφαρμογή **εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE)** με σκοπό την απομόνωση των LAS από τις υπόλοιπες ενώσεις του δείγματος και
- ii) Ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό μέσω **υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης ανάστροφης φάσης**.

Ορισμένα χρήσιμα στοιχεία, απαραίτητα για την αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου, σχετικά με αυτές τις σημαντικές τεχνικές αναλύσεων περιβαλλοντικών δειγμάτων παρατίθενται στη συνέχεια.

## 5.2 Εκχύλιση Στερεάς Φάσης

Αποτελεί μία από τις κορυφαίες μεθόδους προεπεξεργασίας δειγμάτων με την οποία επιτυγχάνεται συγκέντρωση και καθαρισμός των υπό μελέτη ουσιών. Καθώς το δείγμα διέρχεται από την κατασκευή, συνήθως *μικροφυσίγγιο* (cartridge), η οποία φέρει το προσροφητικό υλικό κατακρατούνται στο τελευταίο οι υπό ανάλυση ενώσεις ενώ απομακρύνονται οι ανεπιθύμητες.

Η αρχή λειτουργίας έγκειται στις αλληλεπιδράσεις της ουσίας με το προσροφητικό υλικό το οποίο γενικά αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου με συνδεδεμένες σε αυτό *δραστικές ομάδες*. Το είδος των αλληλεπιδράσεων που πραγματοποιούνται εξαρτάται από τις ιδιότητες των δραστικών ομάδων και χαρακτηρίζει τη διεργασία της εκχύλισης. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί εκχύλιση *ανάστροφης φάσης*, *κανονικής φάσης* και *ιονανταλλαγής*. Η πρώτη αφορά «μετάβαση» οργανικών διαλυτών ενώσεων από μια πολική κινητή φάση σε μια μη πολική φάση. Η δεύτερη περιγράφει δέσμευση της ουσίας από μια πολική επιφάνεια ενώ η τρίτη περιλαμβάνει ανταλλαγή ιόντων μεταξύ διαλύματος και προσροφητικού υλικού.

Στην παρούσα εργασία εφαρμόζονται το πρώτο και το τρίτο από τα προαναφερθέντα είδη εκχύλισης στερεάς φάσης. Για την εκχύλιση *ανάστροφης φάσης* χρησιμοποιείται η στήλη (φυσίγγιο) *RP SELECT – B* (3 cm<sup>3</sup>) η οποία περιέχει την υδρόφοβη αλυσίδα 18 ατόμων άνθρακα. Οι στήλες *SAX*, επίσης 3 cm<sup>3</sup>, χρησιμοποιούνται για τη εκτέλεση εκχύλισης *ισχυρής ανιονανταλλαγής* (*strong anion exchange*) οι οποίες ως δραστική ομάδα περιέχουν *τεταρτοταγείς* (*quaternary*) *αμίνες*.

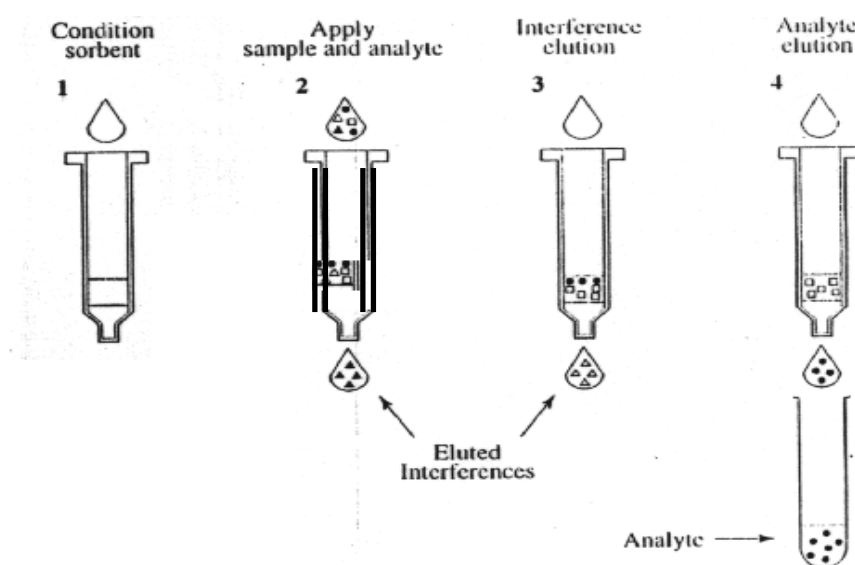
Για την εφαρμογή εκχύλισης στερεάς φάσης ακολουθούνται τα παρακάτω διαδοχικά βήματα (σχ.5.1):

α) Ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού υλικού με εισαγωγή κατάλληλου διαλύτη.

β) Διέλευση του δείγματος από τη στήλη κατά την οποία κατακρατείται η επιθυμητή ουσία.

γ) Έκπλυση της στήλης με διαλύτη για την απομάκρυνση τυχόντων προσμίξεων από το προσροφητικό υλικό.

δ) Έκλουση της υπό μελέτης ουσίας με κατάλληλο εκλεκτικό διαλύτη.



Σχ.5.1. Διαδικασία εκχύλισης στερεάς φάσης.

### 5.3 HPLC – Οργανολογία

Η *HPLC* είναι μια ευρύτατης χρήσης χρωματογραφική τεχνική όπου, σε αντίθεση με την κλασσική υγρή χρωματογραφία στήλης, η στατική φάση αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια υψηλής διαχωριστικής απόδοσης. Το χαμηλό πορώδες του υλικού της στατικής φάσης επιφέρει μεγάλη αντίσταση στη διέλευση της κινητής φάσης η οποία πραγματοποιείται με τη βοήθεια αντλιών υψηλής πίεσης. Για το λόγο αυτό η *HPLC* ονομάζεται και *υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης*.

Στην *HPLC* εφαρμόζονται αρκετές τεχνικές χρωματογραφίας διαφορετικού μηχανισμού διαχωρισμού. Κατά αναλογία με την *SPE* υπάρχει υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης, ανάστροφης φάσης, ιονταλλαγής και άλλες όπως χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (διαχωρισμός με βάση το μέγεθος) και υδροφιλικών αλληλεπιδράσεων [43].

Στην μελέτη αυτή για τον προσδιορισμό των LAS χρησιμοποιήθηκε *HPLC ανάστροφης φάσης*. Πρόκειται για την πλέον «δημοφιλή» τεχνική λόγω των σχετικά απλών αρχών λειτουργίας (τρόπος διαχωρισμού) που τη διέπουν και προφανώς των θετικών αποτελεσμάτων και της απουσίας τεχνικών δυσκολιών που συνοδεύουν την εφαρμογή της σε πλήθος ενώσεων. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με *κατανομή* των συστατικών του δείγματος μεταξύ μιας *πολικής* κινητικής φάσης και μιας *μη πολικής* στατικής φάσης. Η κατακράτηση στη στατική φάση είναι συνάρτηση του βαθμού υδροφοβίας της πρώτης η οποία με τη σειρά της καθορίζεται από το μέγεθος της υδρόφοβης επιφάνειάς της. Γίνεται από αυτό αντιληπτό ότι η τεχνική ανάστροφης φάσης είναι ιδανική για το διαχωρισμό ομόλογων ενώσεων όπως είναι τα LAS τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους στον περιεχόμενο αριθμό μεθυλομάδων.

Η συσκευή HPLC αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα.

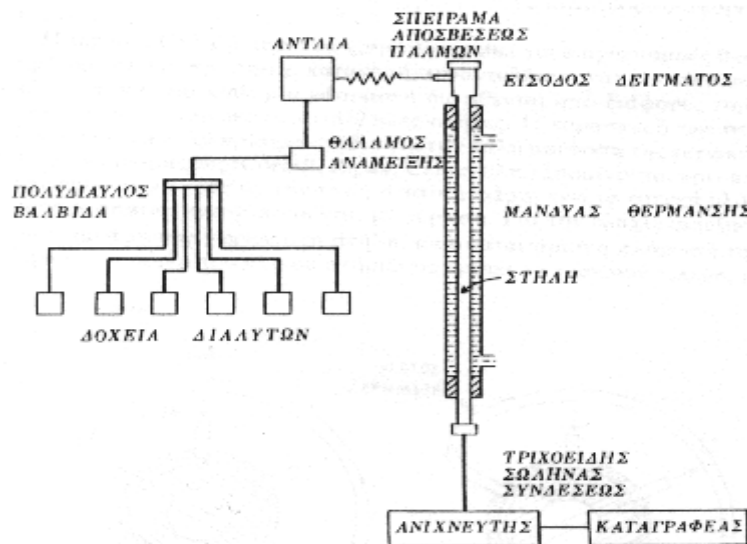
**1. Σύστημα παροχής κινητής φάσης.** Πρόκειται για ένα σύστημα αντλιών με δυνατότητα *ισοκρατικής* και *βαθμιδωτής* έκλουσης. Κατά την ισοκρατική έκλουση η σύσταση της κινητής φάσης παραμένει σταθερή σε αντίθεση με τη βαθμιδωτή όπου μεταβάλλεται με τη βοήθεια συστήματος ελέγχου παροχής κινητής φάσης (λογισμικό).

**2. Σύστημα εισαγωγής δείγματος (injector).** Αποτελείται από μια περιστρεφόμενη βαλβίδα υψηλής πίεσης με βρόχο δείγματος 20  $\mu\text{L}$ . Στο σύστημα εισάγονται με μικροσύριγγα μικροί όγκοι δείγματος με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα.

**3. Τμήμα στήλης.** Η στήλη διαχωρισμού είναι ευθύγραμμος σωλήνας κατασκευασμένος από χάλυβα. Περιέχει τη στατική φάση η οποία, για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, αποτελείται από *silica* και την προσδεμένη χημικά σε αυτή υδρογονανθρακική αλυσίδα C8.

**4. Σύστημα ανίχνευσης.** Εξυπηρετεί στο να κάνει αντιληπτό το διαχωρισμό των ουσιών προκειμένου να αξιοποιηθεί για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία σύστημα PDA το οποίο αποτελεί ένα φασματοφωτόμετρο που μετρά την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σταθερό ή μεταβαλλόμενο μήκος κύματος.

**5. Τμήμα καταγραφικού.** Αποτελεί το μέσο συλλογής, αποθήκευσης, επεξεργασίας και παρουσίασης των αποτελεσμάτων της ανάλυσης (χρωματογράφημα, χρόνοι έκλουσης κ.α.). Τις λειτουργίες αυτές εκτελεί ηλεκτρονικός υπολογιστής παράλληλα με τον έλεγχο της παροχής κινητής φάσης.



Σχ.5.2. Βασικά τμήματα χρωματογράφου HPLC.

## 5.4 Ανάλυση δείγματος

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που εκτελέστηκε από την προεπεξεργασία έως την εισαγωγή δείγματος στη συσκευή HPLC. Η ταυτότητα των ενώσεων και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο αναφέρεται λεπτομερώς στο παράρτημα 4.

### 5.4.1 Προεπεξεργασία

Όλα τα δείγματα ροής καθώς και αυτά της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας λάσπης σε σύντομο χρονικό διάστημα από τη συλλογή τους, της τάξεως των ημερών, υφίστανται **διήθηση** για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών από το υδατικό διάλυμα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απαλλαγή ενός υγρού δείγματος από τα σωματίδια είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την περαιτέρω ανάλυσή του μόνο που εδώ εξυπηρετεί ταυτόχρονα και ένα δεύτερο σκοπό: το διαχωρισμό των δύο

φάσεων έτσι ώστε να προσδιοριστούν τα LAS τόσο στη *διαλυτή* όσο και στη *σωματιδιακή* φάση.

Οι όγκοι των δειγμάτων που διηθούνται έχουν ως εξής: για τα δείγματα (υψηλής περιεκτικότητας σε LAS) *Εισόδου, Βοθρολυμάτων, Parshall* και *Εξόδου Α' ΔΚ 50 ml* και για τα δείγματα (χαμηλής περιεκτικότητας σε LAS) *Εισόδου Β' ΔΚ* και *Εξόδου Β' ΔΚ 250 ml*. Από τα δείγματα Α' και Β' *ίλος* διέρχονται από το φίλτρο **100 ml**.

Η διεργασία εκτελείται με βοήθεια αντλίας κενού και τα σωματίδια κατακρατούνται σε προζυγισμένο *φίλτρο μεμβράνης* GH Polypore διαμέτρου 47 mm και πορώδους 0,45 μm. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας το φίλτρο ξηραίνεται σε φούρνο στους 60° C για περίπου 24 ώρες.

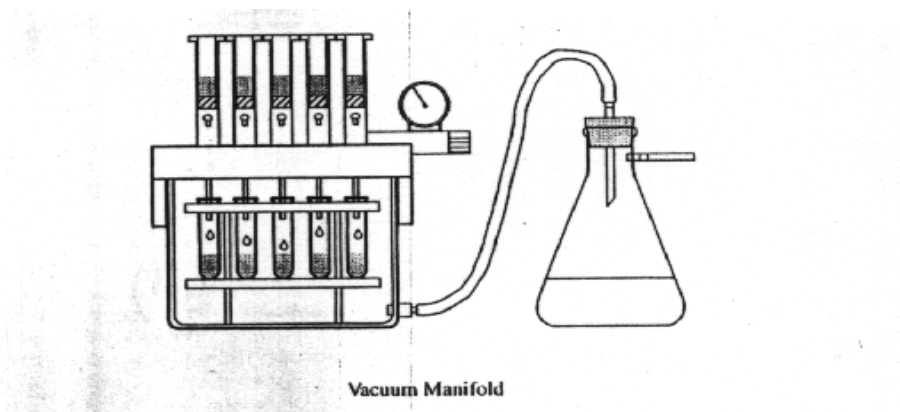
#### **5.4.2 Προσδιορισμός των LAS στη διαλυτή φάση**

Στο **διήθημα** εισάγεται το *εσωτερικό πρότυπο C<sub>8</sub> LAS* μέσω του οποίου θα πραγματοποιηθεί, όπως θα δούμε παρακάτω, ο ποσοτικός προσδιορισμός των άλλων ομολόγων του δείγματος. Στα διηθήματα *Εισόδου, Βοθρολυμάτων, Parshall* και *Εξόδου Α' ΔΚ* προστίθενται *100 μl* διαλύματος C<sub>8</sub> *103,1 ppm* και στα αντίστοιχα *Εισόδου Β' ΔΚ* και *Εξόδου Β' ΔΚ 50 μl*. Μετά την εισαγωγή στο δείγμα και 10% w/v NaCl ακολουθεί ανάδευση του μίγματος.

Στη συνέχεια το δείγμα *εκχυλίζεται* διαμέσου στήλης RP SELECT – B η οποία προηγουμένως έχει εξισορροπηθεί. Η εξισορρόπηση της στήλης πραγματοποιείται με διαδοχική διαβίβαση *20 ml MEOH* και *20 ml νερού nanopure*. Η μεθανόλη ενεργοποιεί το προσροφητικό υλικό απελευθερώνοντας τις δραστικές ομάδες ενώ το νερό δημιουργεί τη φάση του δείγματος.

Για την διεκπεραίωση της διαδικασίας χρησιμοποιείται *συσκευή πολλαπλής εκχύλισης (manifold extraction)* και αντλία κενού (σχ.5.3). Ο ρυθμός με τον οποίο εξελίσσεται η εκχύλιση δεν ξεπερνά τα *5 ml/min* καθ' όλη τη διάρκεια της οποίας η στήλη σε καμία περίπτωση δε θα πρέπει να στεγνώσει.

Μετά τη διέλευση του δείγματος ακολουθεί η έκπλυση της στήλης με *10 ml* μίγματος *ACN – nanopure 1:4*. Το μίγμα απομακρύνει ανεπιθύμητες ουσίες που κατακρατήθηκαν στο προσροφητικό υλικό όπου παραμένουν τα LAS μέχρι να συλλεχθούν με κατάλληλο διαλύτη.



**Σχ.5.3. Διάταξη πολλαπλής εκχύλισης στερεάς φάσης.**

Ο διαλύτης που προκαλεί την εκρόφιση των LAS είναι η *ακετόνη (έκλουση)*. Τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά παρασύρονται καθώς διαπερνούν τη στήλη 10 συνολικά ml διαλύτη με ιδιαίτερα χαμηλό ρυθμό (<1 ml/min).

Το έκλουσμα στη συνέχεια οδηγείται σε θερμαντική συσκευή όπου σε θερμοκρασία 50° C και ταυτόχρονη παροχή ρεύματος αζώτου απομακρύνεται ο διαλύτης.

Το δείγμα παραλαμβάνεται σε στερεά κατάσταση μέσα στο φιαλίδιο όπου προστίθενται 2 ml υδατικού διαλύματος SDS<sup>19</sup> αρχικής συγκέντρωσης 0,02 M. Μετά από ανάδευση σε περιστροφέα και φιλτράρισμα του δείγματος με δίσκο πορώδους 0,45 μm το δείγμα είναι έτοιμο για εισαγωγή στο όργανο HPLC.

### **5.4.3 Προσδιορισμός των LAS στα αιωρούμενα στερεά και στη λάσπη**

Η απόσπαση των προσροφημένων LAS από τα στερεά των δειγμάτων ροής και λάσπης επιτυγχάνεται με εκχύλιση «τύπου» Soxhlet. Η διάταξη που χρησιμοποιείται και ο τρόπος λειτουργίας του συστήματος έχουν ως εξής:

Το φίλτρο που περιέχει τα αιωρούμενα στερεά τοποθετείται σε ειδικό πορώδη χάρτινο κύλινδρο, *extraction thimble 30 mm x 100 mm*, ο οποίος, αφού εμπλουτιστεί με το εσωτερικό πρότυπο C<sub>8</sub> LAS, εισάγεται στη στήλη Soxhlet. Για την εκχύλιση δείγματος *αφυδατωμένης λάσπης* εισάγονται στο *thimble* περίπου 0,15 g *ξηρής ύλης*. Εκατέρωθεν της στήλης είναι προσαρμοσμένη σφαιρική φιάλη τοποθετημένη σε

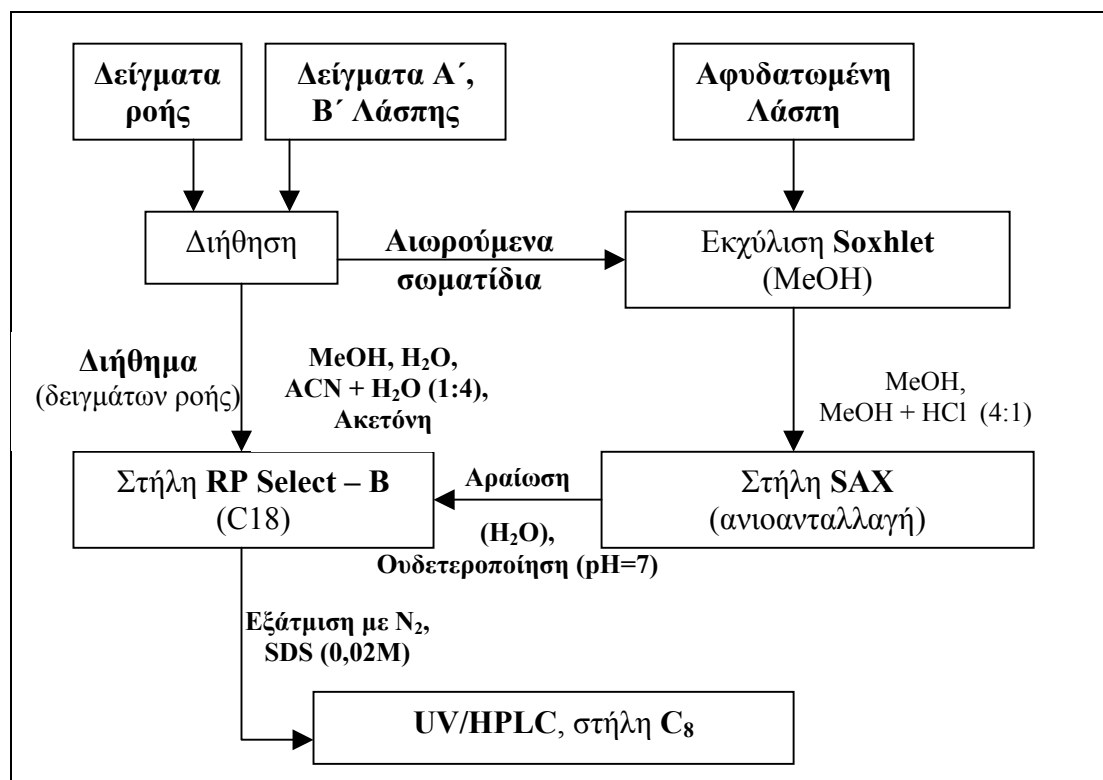
<sup>19</sup> Δρα ως άριστος διαλύτης των LAS αποτρέποντας τυχόν απώλειες στα τοιχώματα του φιαλιδίου λόγω προσρόφησης.

θερμαντικό και ψυχρός γυάλινος σωλήνας. Η μεθανόλη, που περιέχεται στη σφαιρική φιάλη σε ποσότητα 200 ml, εξατμίζεται και στη συνέχεια οδηγείται, κατόπιν συμπύκνωσης στον ψυκτήρα, στη στήλη όπου αφαιρεί τα LAS από το στερεό δείγμα. Μόλις γεμίσει ο όγκος της στήλης ο διαλύτης επιστρέφει στη σφαιρική και ολοκληρώνεται ένας κύκλος. Για λόγους υψηλής ανάκτησης η εκχύλιση εκτελείται για 24 ώρες οπότε πραγματοποιούνται 70 με 80 κύκλοι.

Μετά το πέρας της παραπάνω διεργασίας το διάλυμα μεθανόλης εκχυλίζεται με στήλη ανιοανταλλαγής SAX στη συσκευή manifold extraction όπου κατακρατούνται τα αρνητικά φορτισμένα LAS. Η εξισορρόπηση της στήλης πραγματοποιείται με 20 ml μεθανόλης.

Στη συνέχεια, αφού ξεπλυθεί το φουσίγγιο με 20 ml του ίδιου διαλύτη, ακολουθεί έκλουση με 4 ml διαλύματος HCl – MeOH 1:4. Το έκλουσμα αραιώνεται σε 50 ml υδατικού διαλύματος NaCl 10% w/v το οποίο εξουδετερώνεται με αραιό υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου. Η επίτευξη ενός σχετικά ουδέτερου pH είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική δράση της στήλης RP SELECT – B που έπεται.

Η περαιτέρω επεξεργασία του δείγματος είναι πανομοιότυπη με αυτή που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη παράγραφο για το διήθημα. Στο σχήμα 5.4 συνοψίζεται η διαδικασία ανάλυσης των δειγμάτων από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



Σχ.5.4 Διάγραμμα ανάλυσης των LAS με χρήση υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης.



## 5.5 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των LAS με HPLC.

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η μέθοδος μέσω της οποίας πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός των ομολόγων LAS στη συσκευή HPLC και αξιοποιήθηκαν τα χρωματογραφικά δεδομένα προκειμένου να προσδιοριστούν ποσοτικά. Για λόγους συνοχής η αναφορά στην παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν γίνεται στο τέλος της παραγράφου.

### 5.5.1 Ποιοτική ανάλυση

Ο διαχωρισμός των LAS πραγματοποιήθηκε σε στήλη *Hypersil BDS C<sub>8</sub>* και έγινε ορατός με *ανίχνευση* στο UV σε μήκος κύματος 224 nm (απορρόφηση). Το υγρό *έκλουσης* (κινητή φάση), η ροή του οποίου ρυθμίστηκε στο 1,5 ml/min, αποτελείτο από τα εξής μέρη:

A) 25 % CH<sub>3</sub>CN, 75% H<sub>2</sub>O (*nanopure*), 10 g/l NaClO<sub>4</sub>

B) CH<sub>3</sub>CN

Για την έκλουση των LAS εφαρμόστηκε η παρακάτω *βαθμιδωτή* (gradient) μέθοδος υπό θερμοκρασία στήλης 40° C.

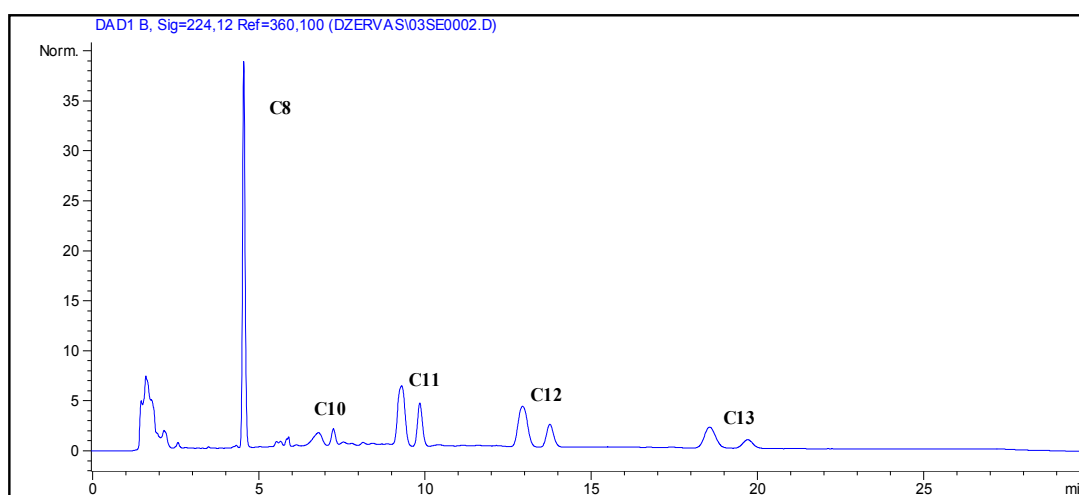
Χρόνος	A (%)	B (%)
0	75	25
5	70	30
25	70	30
30	75	25

*Πίνακας 5.1 Πρόγραμμα έκλουσης HPLC*

Η παραπάνω μέθοδος έκλουσης εκτός από το σχετικά σύντομο χρόνο διάρκειάς της έχει να επιδείξει επιτυχή διαχωρισμό των ομολόγων LAS και βελτιστοποίηση της εικόνας του χρωματογραφήματος (σχ.5.5). Με την εφαρμογή

αυτής της βαθμιδωτής διαδικασίας ξεπεράστηκαν προβλήματα όπως η κάλυψη των κορυφών των ομολόγων C<sub>8</sub> και C<sub>10</sub> από τις ακαθαρσίες<sup>20</sup> και το ανεπιθύμητο ύψος της baseline τα οποία παρουσίασαν διάφορες ισοκρατικές αλλά και άλλες βαθμιδωτές μέθοδοι που δοκιμάστηκαν.

Μετά το τέλος των χρωματογραφικών αναλύσεων κάθε ημέρας ακολουθούσε εκτεταμένο πλύσιμο του συστήματος με νερό για την αποφυγή κρυσταλλοποίησης των ανόργανων αλάτων που ήταν παρόντα στην κινητή φάση καθώς και καθαρισμός της στήλης με καθαρό ακετονιτρίλιο για την επαναχρησιμοποίησή της.



Σχ.5.5 Χρωματογράφημα πρότυπου δείγματος LAS.

### 5.5.2 Ποσοτική ανάλυση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των LAS βασίστηκε στον σχετικό παράγοντα απόκρισης *RRF* (*relative response factor*) ο οποίος υπολογίστηκε για κάθε ομόλογο LAS, ως προς το C<sub>8</sub> LAS, από το χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος LAS mix.

Αναλυτικότερα η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού έχει ως εξής. Το πρότυπο μίγμα LAS, προφανώς γνωστής συγκέντρωσης και περιεκτικότητας σε κάθε ομόλογο, εισάγεται στο όργανο πριν από τα δείγματα κάθε ημέρα αναλύσεων. Από το

<sup>20</sup> Η αυξημένη αρχική ροή του υδατικού διαλύματος (A), σε σχέση με αντίστοιχες άλλων μεθόδων, επέφερε ταχεία έκλυση των διαφόρων προσμίξεων (ακαθαρσίες). Η άμεση μείωση της πολικότητας της κινητής φάσης στη συνέχεια (πτώση του διαλύματος A) πέτυχε βραδύτερη έκλυση των C<sub>8</sub> και C<sub>10</sub> αποτρέποντας τη σύμπτωση των κορυφών τους με αυτές των ανεπιθύμητων ουσιών.

χρωματογράφημα υπολογίζεται το  $RRF_i$ , όπου  $i = 10, 11, 12, 13$  δείκτης που αφορά το ομόλογο  $C_i$  LAS:

$$RRF_i = \frac{(concC_8)(areaC_i)}{(areaC_8)(concC_i)} \quad (5.1)$$

και όπου  $concC_i$ ,  $areaC_i$  η συγκέντρωση<sup>21</sup> και η επιφάνεια της κορυφής του  $C_i$  LAS αντίστοιχα.

Η συγκέντρωση κάθε ομόλογου LAS στο πρότυπο δείγμα υπολογίζεται μέσω του ποσοστού που του αντιστοιχεί στο LAS mix γνωστής ποσότητας. Τα ποσοστά του  $C_i$  LAS προέκυψε από το μέσο όρο του λόγου της επιφάνειάς του προς τη συνολική επιφάνεια των κορυφών όπως υπολογίστηκε από 10 διαδοχικά<sup>22</sup> χρωματογραφήματα μίγματος LAS ίδιας συγκέντρωσης. Το σύνολο των κορυφών που ολοκληρώθηκαν περιλαμβάνει και τις ακαθαρσίες διότι προφανώς το πρότυπο μίγμα δεν είναι απόλυτης περιεκτικότητας σε LAS.

Τα ποσοστά που υπολογίστηκαν είναι τα παρακάτω.

<b>C10 LAS: 5,39%</b>
<b>C11 LAS: 17,69%</b>
<b>C12 LAS: 15,29%</b>
<b>C13 LAS: 9,82%</b>

*Πίνακας 5.2*

Ολοκληρώνοντας τις επιφάνειες στο χρωματογράφημα του αγνώστου δείγματος που αντιστοιχούν στα ομόλογα LAS  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  αλλά και στο εσωτερικό πρότυπο  $C_8$  LAS, που εισήχθη αρχικά στο δείγμα, επιλύεται η εξίσωση (5.1) ως προς τη μοναδική άγνωστη μεταβλητή, τη συγκέντρωση του  $i$  ομόλογου:

<sup>21</sup> Αντί για τη συγκέντρωση, να σημειωθεί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ποσότητα σε γραμμάρια της ουσίας διευκολύνοντας τους υπολογισμούς.

<sup>22</sup> Εξασφαλίζοντας ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες.

$$(\text{conc}C_i) = \frac{(\text{conc}C_8)(\text{area}C_i)}{(\text{area}C_8)RRF_i} \quad (5.2)$$

### 5.5.3 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων LAS

Οι πρότυπες ενώσεις LAS προμηθεύτηκαν ως άλατα νατρίου. Το μίγμα LAS περιείχε ομόλογα C<sub>10</sub> έως C<sub>13</sub> σε ποσοστό, όπως προέκυψε από τη χρωματογραφική ανάλυση, περίπου 48%. Το πρότυπο C<sub>8</sub> LAS, 97%, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή διαλύματος C<sub>8</sub> προκειμένου να χρησιμοποιηθεί με της σειρά του ως εσωτερικό πρότυπο και να συμμετάσχει, μαζί με το παραπάνω διάλυμα, στη σύνθεση του εξωτερικού προτύπου LAS mix.

Για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων LAS ως διαλύτης λειτούργησε το μίγμα που αποτελείτο από 1237 ml νερού (nanopure), 1237 ml CH<sub>3</sub>OH και 35,9 gr SDS (sodium dodecyl sulfate). Για λόγους συντήρησης στο διάλυμα προστέθηκαν και 3% v/v φορμαλδεΐδης (37%).

### 5.6 Ανάκτηση αναλυτικής μεθόδου

Η απόδοση της μεθόδου ανάλυσης των LAS σε υγρό δείγμα και στα στερεά εξετάστηκε δοκιμάζοντας διάφορες συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων οι οποίες καλύπτουν το φάσμα των τιμών που υπολογίστηκαν στα δείγματα ροής και λάσπης. Τα ποσοστά ανάκτησης προέκυψαν αρκετά υψηλά τόσο για την επεξεργασία υγρών, 85% έως 97%, όσο και των στερεών, 80% έως 100%, επιβεβαιώνοντας την αξιοπιστία των μεθόδων ανάλυσης. Στους πίνακες 5.3 και 5.4 αναγράφονται τα ποσοστά ανάκτησης για κάθε ομόλογο LAS και για κάθε συγκέντρωσης πρότυπο που μελετήθηκε<sup>23</sup>.

<sup>23</sup> Τα αποτελέσματα που αφορούν κάποιο πρότυπο αποτελούν το μέσο όρο τριών ίδιων αναλύσεων.

*Πίνακας 5.3*

Συγκέντρωση πρότυπου δείγμ.  Ομόλογο	% Ανάκτηση (Υγρά)			
	LAS mix 4,86 ppm	LAS mix 2,43 ppm	LAS mix 0,1 ppm	M.O.
<b>C10</b>	100	83,6	107	97,2
<b>C11</b>	96,8	80,2	102	93
<b>C12</b>	95,9	77,3	99,6	90,9
<b>C13</b>	93,2	76,5	87,7	85,8

*Πίνακας 5.4*

Ποσότητα πρότυπου δείγμ.  Ομόλογο	% Ανάκτηση (Στερεά)			
	LAS mix 973,3 mgr	LAS mix 243,3 mgr	LAS mix 24,33 mgr	M.O.
<b>C10</b>	95,6	108	100	101
<b>C11</b>	94,1	95,5	105	98,2
<b>C12</b>	93,6	85,6	78,1	85,8
<b>C13</b>	96,7	76,3	70	81

Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν κοινή τάση για τις δύο μεθόδους σύμφωνα με την οποία η απόδοση μειώνεται καθώς αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα των LAS. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις απώλειες λόγω προσρόφησης σε διάφορες επιφάνειες οι οποίες αναμένονται εντονότερες για τα ισχυρότερης προσροφητικής τάσης βαρύτερα ομόλογα. Παράλληλα η πτώση αυτή παρουσιάζεται αυξημένη κατά τον έλεγχο της μεθόδου ανάλυσης στερεών σε σχέση με αυτή των υγρών, ενδεχομένως λόγω των πολλαπλών σταδίων της πρώτης έναντι της δεύτερης κατά τα οποία τα LAS έρχονται σε επαφή με πολλές επιφάνειες.

## 5.7 Όρια ανίχνευσης, ποσοτικοποίησης και αναπαραγωγιμότητα οργάνου

Ο πίνακας 5.5 περιέχει τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου όπως υπολογίστηκαν για κάθε ομόλογο LAS [8]. Ως όριο ανίχνευσης (*limit of detection – LOD*) θεωρείται η συγκέντρωση του συστατικού για την οποία η απόκριση (τυφλό σήμα υποβάθρου ή θόρυβος) της μεθόδου μπορεί να διακριθεί από το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου του τυφλού. Το όριο ποσοτικοποίησης (*limit of quantitation - LOQ*) ορίζεται ως το δεκαπλάσιο της παραπάνω τυπικής απόκλισης. Το τυφλό δείγμα αποτελείτο στην προκειμένη περίπτωση από πρότυπο διάλυμα LAS γνωστής συγκέντρωσης που περιείχε τα ομόλογα C<sub>10</sub> έως C<sub>13</sub>.

**Πίνακας 5.5 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης**

C <sub>n</sub> LAS	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
<b>LOD (µg/l)</b>	0,116	0,160	0,194	0,167
<b>LOQ (µg/l)</b>	0,387	0,538	0,645	0,565

Ο έλεγχος της αναπαραγωγιμότητας του οργάνου είναι ένα απαραίτητο μέσο κρίσης της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων. Για το σκοπό αυτό εισήχθησαν στη συσκευή HPLC 12 πρότυπα δείγματα μίγματος LAS συγκέντρωσης 38,93 ppm σε διάστημα 3 μηνών. Το κριτήριο αξιολόγησης εκφράζεται με την τυπική απόκλιση και το συντελεστή μεταβλητότητας (Coefficient of Variation-CV). Τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6, δείχνουν ικανοποιητική ανταπόκριση του οργάνου στην παραπάνω συγκέντρωση δείγματος για το χρονικό διάστημα των τριών μηνών.

**Πίνακας 5.6**

<b>Μέτρηση</b>	<b>C<sub>10</sub> (Area)</b>	<b>C<sub>11</sub> (Area)</b>	<b>C<sub>12</sub> (Area)</b>	<b>C<sub>13</sub> (Area)</b>
1	43,6	138,7	118,3	75,8
2	43,5	138,2	118,2	73,5
3	44,2	141,2	119,1	75,1
4	42,9	139,7	118,9	72,3
5	43,6	141,9	120,4	75,6
6	43,2	139,8	119,8	74,6
7	42,8	139,1	119,1	75,1
8	43,1	142,6	120,5	75,4
9	43	138,5	116,8	74,3
10	43,1	142,6	120,5	75,4
11	43,1	140,8	119,9	75,7
12	43,7	138,6	117,7	73,3
<b>Μέσος Όρος</b>	43,32	140,1	119,1	74,7
<b>Τυπική Απόκλιση</b>	0,41	1,62	1,19	1,11
<b>% CV</b>	0,93	1,1	0,99	1,5

## **Γ. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων**

### **6. Βασική Διερεύνηση Αποτελεσμάτων**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται διεξοδικά η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω της οποίας υλοποιούνται οι βασικές επιδιώξεις της εργασίας. Αυτές περιλαμβάνουν τη μελέτη της παρουσίας και της συμπεριφοράς των LAS στο υγρό απόβλητο και στην ιλύ στα διάφορα στάδια επεξεργασίας και την εξαγωγή ενός ημερήσιου ισοζυγίου μάζας στο σύνολο της εγκατάστασης. Ένα μέρος αυτού του κεφαλαίου αφιερώνεται και στην παρουσίαση της διακύμανσης της συγκέντρωσης των LAS όπως προέκυψε από την ανάλυση στιγμιαίων δειγμάτων ροής κατά τη διάρκεια μιας ημέρας.

#### **6.1 Δείγματα από 12 Μαρτίου 2003**

##### **6.1.1 Μελέτη δειγμάτων ροής και ιλύος**

Τα LAS εισέρχονται στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τόσο σε διαλυμένη στο υγρό όσο και προσροφημένη στα αιωρούμενα στερεά μορφή. Η παρουσία τους σε όλα τα στάδια επεξεργασίας κατανέμεται στις δύο φάσεις, υγρή και στερεά, ενώ εντονότερη όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα είναι κατά κανόνα στη δεύτερη (διάγρ.2).

Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων ροής. Στα διαγράμματα 1 και 2 απεικονίζονται η συνολική συγκέντρωση των LAS στα δείγματα ροής και η ποσοστιαία κατανομή τους στις δύο φάσεις αντίστοιχα.

Οι δύο βασικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης των LAS από τα υγρά απόβλητα, η *βιοαποδόμηση* και *προσρόφηση* στα στερεά, επιφέρουν σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των αναλύσεων (πίν.6.1) ουσιαστική εξάλειψη των ενώσεων αυτών με



συνέπεια η τιμή της συγκέντρωσή τους στην εκροή της μονάδας (Εξόδος Δεξαμενής Β' Καθίζησης) να αποτελεί μόλις το 0,22% της αντίστοιχης στην εισροή (Είσοδος Βιολογικού Καθαρισμού). Το αποτελεσματικό αυτό επίπεδο απομάκρυνσης, της τάξης του 99,8%, συμφωνεί με αυτά που προκύπτουν από ανάλογες μελέτες [1, 23, 41, 44, 45, 46].

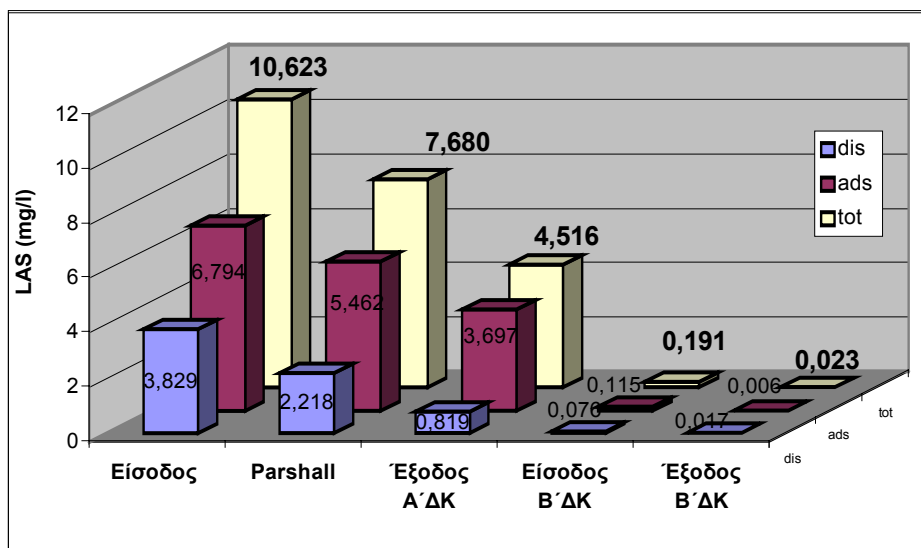
Όπως γίνεται αντιληπτό από τα αποτελέσματα η ισχυρότερη απομάκρυνση<sup>24</sup> των LAS συμβαίνει στη δεξαμενή Α' Καθίζησης και στις Δεξαμενές Αερισμού. Στην πρώτη λόγω προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά τα LAS οδηγούνται καθιζάνοντας στο αντλιοστάσιο Α' λάσπης γι' αυτό και παρατηρείται από το δείγμα Parshall προς το δείγμα της Εξόδου Α' ΔΚ μεγαλύτερη μείωση των προσροφημένων LAS έναντι των διαλυτών (πίν.6.1.). Η μείωση των αιωρούμενων στερεών από το ένα δείγμα στο άλλο ανέρχεται στο 44,8% (Parshall: 0,984 g/l, Έξοδος Α' ΔΚ: 0,543 g/l). Στις δεξαμενές αερισμού οι αερόβιες συνθήκες και ο μεγάλος χρόνος παραμονής ευνοούν την ταχεία και εκτεταμένη βιοαποδόμησή τους συντελώντας στη θεαματική πτώση της συγκέντρωσή τους και στις δύο φάσεις.

**Πίνακας 6.1**

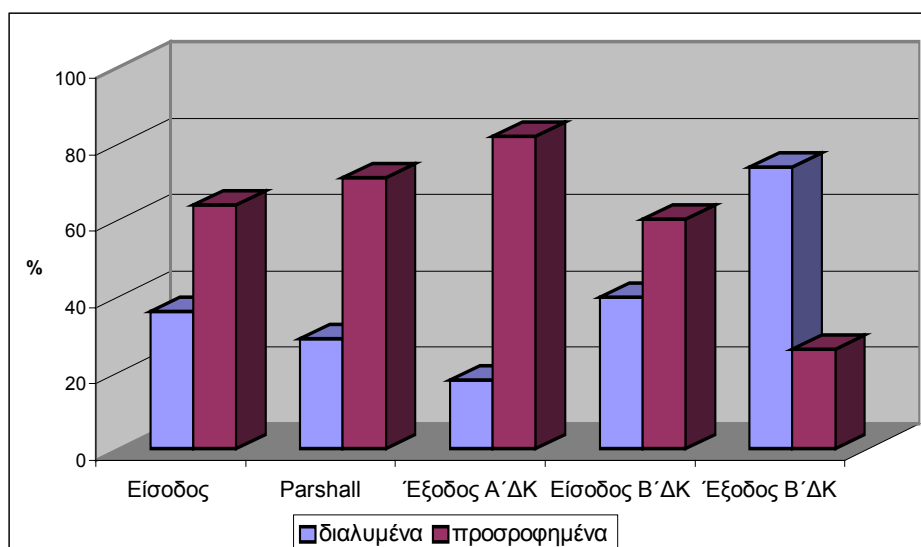
<b>12-3-03</b>	<b>Σύνθετα δείγματα (composite)</b>		<b>σύνολο</b>
	<b>LAS (διαλ.) (mg/l)*</b>	<b>LAS (προσρ.) (mg/l)*</b>	
<b>Είσοδος</b>	3,829	6,794	<b>10,623</b>
<b>Parshall</b>	2,218	5,462	<b>7,680</b>
<b>Έξοδος Α' ΔΚ</b>	0,819	3,697	<b>4,516</b>
<b>Είσοδος Β' ΔΚ</b>	0,076	0,115	<b>0,191</b>
<b>Έξοδος Β' ΔΚ</b>	0,017	0,006	<b>0,023</b>

\* Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα

<sup>24</sup> Βλ. διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ διαλύου Parshall (είσοδος δεξαμενής Α' Κ) και Εξόδου δεξαμενής Α' Κ καθώς και μεταξύ Εξόδου δεξαμενής Α' Κ και Εισόδου δεξαμενής Β' Κ.



**Διάγραμμα 1. LAS στα δείγματα ροής (12-3-03),**  
(dis: διαλυμένα, ads: προσροφημένα, tot: σύνολο)



**Διάγραμμα 2. Κατανομή φάσης των LAS στα δείγματα ροής (12-3-03)**

Αναλυτικά η συγκέντρωση κάθε ομόλογου LAS στα δείγματα ροής και ιλύος παρουσιάζεται στους πίνακες 6.2 και 6.3. Παράλληλα ο πίνακας 10 περιέχει τις μέσες τιμές του «μήκους» της ανθρακικής αλυσίδας των LAS στα δείγματα ροής (διαλυμένων και προσροφημένων) και στη λάσπη.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα των δειγμάτων ροής με τη βοήθεια των πινάκων παρατηρείται αφενός ότι το ποσοστό παρουσίας ομολόγων με μικρή ανθρακική αλυσίδα ( $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ) είναι σαφώς υψηλότερο στην υγρή από ό,τι στη στερεά φάση. Αφετέρου τα ομόλογα μακρύτερης αλυσίδας ( $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ) επιδεικνύουν

μεγαλύτερο αντίστοιχο ποσοστό ως προσροφημένα από ό,τι ως διαλυμένα στο υγρό (διαγράμματα 3 και 4). Αυτό συμφωνεί με τη γνωστή ισχυρότερη τάση για προσρόφηση αυτών των ομολόγων η οποία εκφράζεται, όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3, με υψηλότερες τιμές συντελεστή κατανομής  $K_d$  από τις αντίστοιχες των άλλων ομολόγων.

Στη λάσπη η εικόνα είναι όμοια<sup>25</sup> με αυτή των αιωρούμενων στερεών με τη διαφορά ότι τα «βαρύτερα» ομόλογα υπερέχουν καθολικά έναντι των ομολόγων μικρότερου αριθμού μεθυλομάδων (διαγρ.5).

Έκπληξη ίσως προκαλεί το αποτέλεσμα της *αφυδατωμένης λάσπης* σύμφωνα με το οποίο η συγκέντρωση των LAS στην «τελική» λάσπη είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην αντίστοιχη *πρωτοβάθμια* (πίν.6.3). Αν και δεν ευσταθεί η χρονική συσχέτιση των δύο δειγμάτων λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής στους αναερόβιους χωνευτές, παρουσιάζεται μια καλή αφορμή να σχολιάσουμε αυτό το ενδεχόμενο ανοίγοντας μια μικρή παρένθεση. Για την εξήγηση του «φαινομένου» αρκεί να θυμηθούμε την πορεία της πρωτοβάθμιας ιλύος αφότου απομακρυνθεί από την πρωτοβάθμια δεξαμενή. Στα στάδια *πάχυνσης* και *αναερόβιας χώνευσης* οι αναερόβιες<sup>26</sup> συνθήκες που επικρατούν αναστέλλουν τη βιολογική δραστηριότητα και κατ' επέκταση τις απώλειες των LAS. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοαερίου κατά την οποία καταναλώνεται περίπου το 30% της λάσπης είναι δυνατό να επιφέρει αύξηση της μάζας των LAS ανά γραμμάριο ξηρής ύλης όπως προκύπτει στην παρούσα εργασία (αποτελέσματα από 12-3-03 και 28-5-03) και στην ανάλογη μελέτη του Prats (1997) [41]. Φυσικά αυτό συμβαίνει κατά περίπτωση καθώς, όπως είδαμε και στην παρ.3.1.2, η βιοαποδόμηση εξακολουθεί να πραγματοποιείται ακόμα και στον αναερόβιο χωνευτή έστω και σε περιορισμένο βαθμό [5]. Κατά συνέπεια οι απώλειες των LAS είναι συνήθως αρκετές ώστε να ελαττωθεί η συγκέντρωσή τους (σε mg/g πάντοτε) παρόλη τη μείωση της συνολικής μάζας της ιλύος (βλ. μ.ο. αποτελεσμάτων ιλύος Μαΐου).

Τα παραπάνω δεδομένα που αφορούν την κατανομή ομολόγων υποδεικνύουν ότι ο βαθμός προσρόφησης των LAS εξαρτάται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του μορίου. Πράγματι όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3 η προσρόφηση των

---

<sup>25</sup> Χαρακτηριστική είναι η αναμενόμενη σύμπτωση των ποσοστών των ομολόγων μεταξύ της Δευτεροβάθμιας Λάσπης και των αιωρούμενων στερεών του δείγματος Εισόδου Β'ΔΚ καθώς πρόκειται για αυτή καθεαυτή ενεργό ιλύ.

<sup>26</sup> Στην πραγματικότητα πρόκειται για περιβάλλον ελάχιστης παρουσίας οξυγόνου (§ 3.1.2).

LAS στα ιζήματα και στην ιλύ οφείλεται κατά κύριο λόγο σε υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις. Επομένως καθώς αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα, αυξάνεται και ο υδροφοβικός χαρακτήρας του μορίου ενώ παράλληλα η ανασταλτική για την προσρόφηση επίδραση της αρνητικά φορτισμένης υδρόφιλης σουλφομάδας περιορίζεται [33].

Αξίζει να επισημανθεί εδώ το υψηλό ποσοστό του ομολόγου C<sub>10</sub> και αντίστοιχα τα χαμηλά ποσοστά των C<sub>12</sub> και C<sub>13</sub> στη διαλυτή φάση του δείγματος εξόδου της πρωτοβάθμιας δεξαμενής (διάγρ.3) που δείχνει ακριβώς τη διαφορετική συμπεριφορά των ομολόγων κατά το φαινόμενο της προσρόφησης. Επιπλέον η μελέτη της, εμπλουτισμένης σε C<sub>12</sub> και C<sub>13</sub> και ταυτόχρονα φτωχής σε C<sub>10</sub>, Α΄ λάσπης δίνοντας πλήρη εικόνα του γίνεσθαι των LAS στο στάδιο της πρωτοβάθμιας δεξαμενής οδηγεί στη διαπίστωση ότι οι (διαφορετικές) φυσικοχημικές ιδιότητες των ομολόγων καθορίζουν και διαφοροποιούν την τύχη τους στη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων και στο περιβάλλον γενικότερα.

**Πίνακας 6.2**

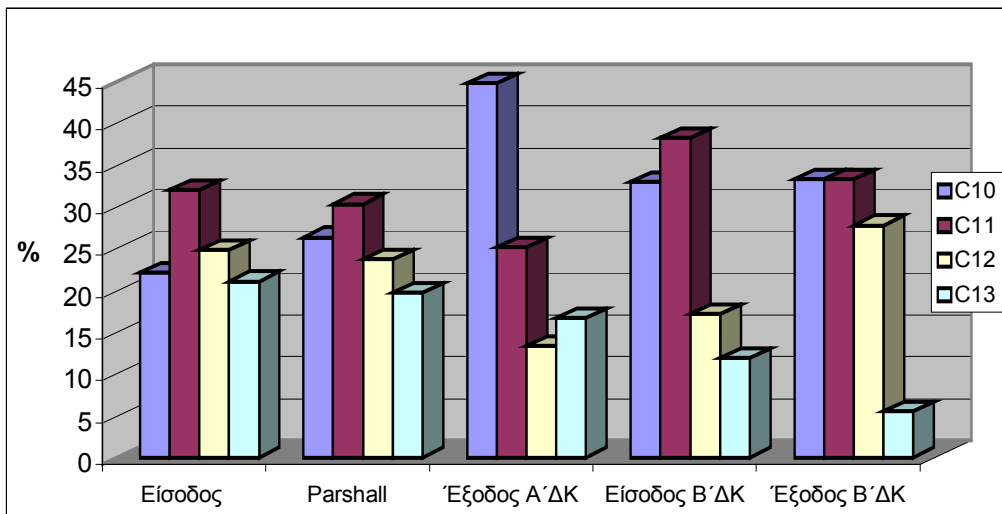
<b>12-3-03</b>		<b>LAS (mg/l)</b>				
		<i>Διαλυμένα*</i>				
		<b>C10</b>	<b>C11</b>	<b>C12</b>	<b>C13</b>	<b>σύνολο</b>
<b>Είσοδος</b>		0,844	1,227	0,951	0,807	<b>3,829</b>
<b>Parshall</b>		0,584	0,673	0,526	0,436	<b>2,219</b>
<b>Έξοδος Α΄ ΔΚ</b>		0,367	0,206	0,109	0,137	<b>0,819</b>
<b>Είσοδος Β΄ ΔΚ</b>		0,025	0,029	0,013	0,009	<b>0,076</b>
<b>Έξοδος Β΄ ΔΚ</b>		0,006	0,006	0,005	0,001	<b>0,018</b>
		<i>Προσροφημένα*</i>				
<b>Είσοδος</b>		0,702	2,398	2,186	1,508	<b>6,794</b>
<b>Parshall</b>		1,012	1,882	1,511	1,056	<b>5,461</b>
<b>Έξοδος Α΄ ΔΚ</b>		0,684	1,305	1,018	0,69	<b>3,697</b>
<b>Είσοδος Β΄ ΔΚ</b>		0,012	0,025	0,032	0,046	<b>0,115</b>
<b>Έξοδος Β΄ ΔΚ</b>		0,000	0,001	0,002	0,003	<b>0,006</b>

\* Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα

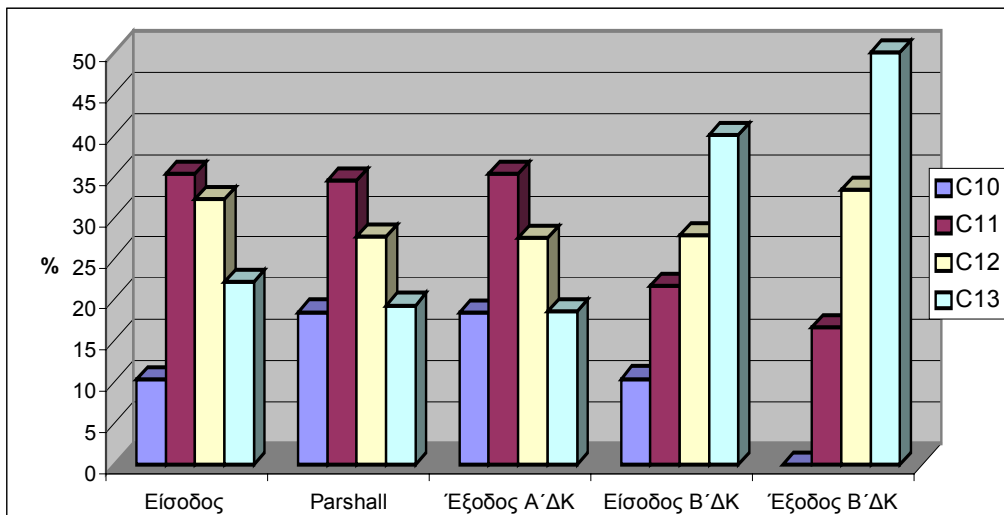
12-3-03	LAS (mg/g)*				
Ιλύς/ομόλογα	C10	C11	C12	C13	Σύνολο
Ιλύς Α' ΔΚ	0,267	1,478	2,018	1,806	<b>5,569</b>
Ιλύς Β' ΔΚ	0,009	0,041	0,057	0,062	<b>0,169</b>
Αφυδατωμένη	0,336	1,909	2,706	2,343	<b>7,294</b>

**Πίνακας 6.3**

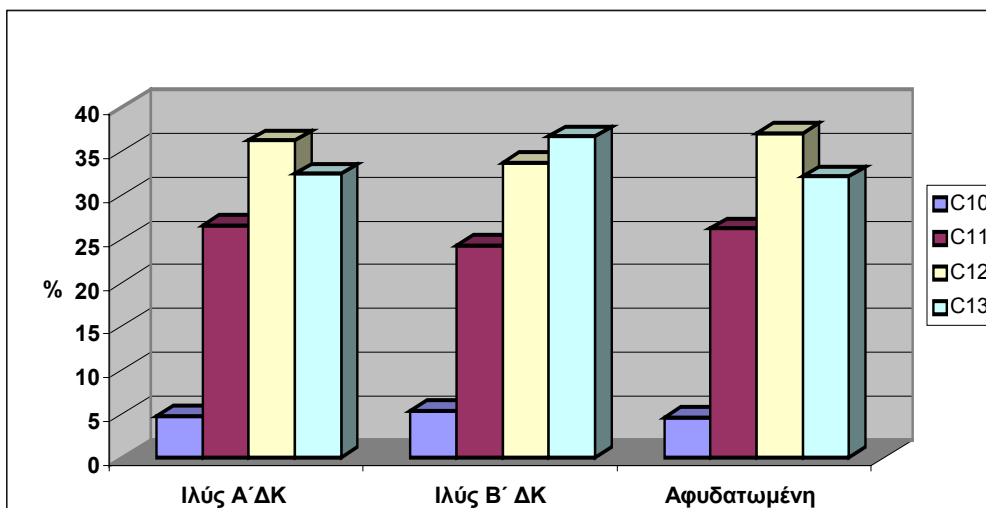
\* Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα



**Διάγραμμα 3. Κατανομή ομολόγων στη διαλυτή φάση των δειγμάτων ροής (12-3-03)**



**Διάγραμμα 4. Κατανομή ομολόγων στη σωματιδιακή φάση των δειγμάτων ροής (12-3-03)**



*Διάγραμμα 5. Κατανομή ομολόγων στα δείγματα λάσπης (12-3-03)*

Σημείο δειγματοληψίας	Διαλυμένα	Προσροφημένα
Είσοδος	11,45	11,66
Parshall	11,37	11,48
Έξοδος Α' ΔΚ	11,02	11,46
Είσοδος Β' ΔΚ	11,08	11,97
Έξοδος Β' ΔΚ	11,06	12,22
Ιλύς Α' ΔΚ	11,96	
Ιλύς Β' ΔΚ	12,02	
Αφυδατωμένη	11,97	

*Πίνακας 6.4. Μέση τιμή αλκυλικής αλυσίδας των LAS στα δείγματα ροής και ιλύος*

## 6.2 Δείγματα από 28, 29, 30 Μαΐου 2003

Ο στόχος της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων αυτής της σειράς των αναλύσεων είχε τρεις βασικές συνιστώσες. Η πρώτη αφορά την πραγμάτωση ανάλογης μελέτης με αυτή των δειγμάτων της Α΄ φάσης (12ης Μαρτίου) και την εξαγωγή συμπερασμάτων μέσω της σύγκρισης. Η δεύτερη έχει να κάνει με τη μελέτη της διακύμανσης κατά τη διάρκεια της ημέρας της συγκέντρωσης των LAS στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και η τρίτη με την προσέγγιση ενός ισοζυγίου μάζας κατά τη διάρκεια μιας τυπικής ημέρας με βάση τα αποτελέσματα των τριών ημερών σε κάθε μονάδα.

### 6.2.1 Μελέτη δειγμάτων ροής και ιλύος

Ο πίνακας 6.5 περιέχει τη συνολική συγκέντρωση των LAS, διαλυμένων και προσροφημένων στο δείγμα, σε κάθε στάδιο επεξεργασίας της εγκατάστασης κατά τις τρεις διαδοχικές ημέρες δειγματοληψίας καθώς και τις μέσες τιμές των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 6.5

<i>LAS<sup>α</sup></i> (ppm) Σημεία δειγματοληψίας	1 <sup>η</sup> ημέρα	2 <sup>η</sup> ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	μ.ο. <sup>β</sup>
Βοθρολύματα				
Διαλυμένα	2,447	3,116	1,996	2,519 ± 0,564
Προσροφημένα	8,307	10,21347	10,033	9,518 ± 1,052
<b>Σύνολο</b>	<b>10,753</b>	<b>13,329</b>	<b>12,028</b>	<b>12,037 ± 1,288</b>
Είσοδος				
Διαλυμένα	1,529	1,549	2,034	1,704 ± 0,286
Προσροφημένα	6,650	6,830	11,418	8,299 ± 2,702
<b>Σύνολο</b>	<b>8,179</b>	<b>8,379</b>	<b>13,453</b>	<b>10,004 ± 2,989</b>
Parshall				
Διαλυμένα	2,131	1,949	2,366	2,149 ± 0,209

Προσροφημένα	5,444	7,351	9,479	7,425 ± 2,019
<b>Σύνολο</b>	<b>7,576</b>	<b>9,300</b>	<b>11,845</b>	<b>9,573 ± 2,148</b>
Έξοδος Α' ΔΚ				
Διαλυμένα	1,702	1,636	1,581	1,640 ± 0,061
Προσροφημένα	2,398	1,398	2,487	2,094 ± 0,605
<b>Σύνολο</b>	<b>4,100</b>	<b>3,034</b>	<b>4,068</b>	<b>3,734 ± 0,606</b>
Είσοδος Β' ΔΚ				
Διαλυμένα	0,011	0,014	0,006	0,010 ± 0,004
Προσροφημένα	0,174	0,072	0,070	0,106 ± 0,059
<b>Σύνολο</b>	<b>0,185</b>	<b>0,086</b>	<b>0,076</b>	<b>0,116 ± 0,060</b>
Έξοδος Β' ΔΚ				
Διαλυμένα	0,014	0,006	0,004	0,008 ± 0,005
προσροφημένα	0,002	0,001	0,005	0,003 ± 0,002
<b>Σύνολο</b>	<b>0,016</b>	<b>0,007</b>	<b>0,009</b>	<b>0,011 ± 0,005</b>

<sup>a</sup> Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα

<sup>β</sup> μ.ο. ± SD (Standard deviation)

Τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των δειγμάτων ιλύος παρουσιάζονται στον πίνακα 6.6.

**Πίνακας 6.6**

<i>LAS<sup>a</sup></i> (mg/g) Σημεία δειγματοληψίας	1 <sup>η</sup> ημέρα	2 <sup>η</sup> ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	μ.ο. <sup>β</sup>
Λάσπη Α' ΔΚ	5,816	8,016	10,930	<b>8,254 ± 2,565</b>
Λάσπη Β' ΔΚ	0,052	0,065	0,047	<b>0,055 ± 0,009</b>
Αφυδατωμένη	6,411	7,027	6,337	<b>6,592 ± 0,379</b>

<sup>a</sup> Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα

<sup>β</sup> M.o. ± SD (Standard deviation)

Οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων των εισερχόμενων LAS στην εγκατάσταση παρατηρούνται κατά την τρίτη ημέρα σύμφωνα με τα αποτελέσματα



των δειγμάτων Εισόδου και διαύλου Parshall που είναι ιδιαίτερα αυξημένα σε σχέση με τα αντίστοιχα των άλλων ημερών (διάγρ.6). Η διαφορά αυτή υποδεικνύει μεγαλύτερη κατανάλωση απορρυπαντικών την τρίτη ημέρα της δειγματοληψίας (Παρασκευή).

Το γεγονός αυτό δεν δείχνει να επηρεάζει το τελικό επίπεδο απομάκρυνσης των LAS από την μονάδα δεδομένου ότι στην εκροή (Εξόδος Β' ΔΚ) την τρίτη ημέρα η συγκέντρωσή τους παρουσιάζεται όμοια των προηγούμενων ημερών. Το ποσοστό απομάκρυνσης των LAS μετά από το σύνολο των σταδίων επεξεργασίας παραμένει όμοιο και υψηλό και τις τρεις ημέρες (99,8%, 99,9% και 99,9% η σχετική διαφορά εισερχόμενων – εξερχόμενων την 1η, 2η και 3η μέρα αντίστοιχα).

Ιδιαίτερα αξιοσημείωτη είναι η πτώση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Η ισχυρή προσροφητική τάση των LAS έχει σαν αποτέλεσμα την κατάληξη μεγάλου ποσοστού τους στην Α' λάσπη. Το φαινόμενο αυτό επισημάνθηκε και κατά τη μελέτη των αποτελεσμάτων του Μαρτίου, ωστόσο το Μάιο εκδηλώνεται πολύ εντονότερα. Είναι χαρακτηριστικό ότι το Μάρτιο η μείωση της συγκέντρωσης των LAS μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι της τάξης του 40% ενώ το αντίστοιχο ποσοστό το Μάιο ανέρχεται στο 60%. Αυτή η εκτίμηση<sup>27</sup> υπενθυμίζεται ότι προκύπτει από τη διαφορά στα δείγματα Parshall και Εξόδου Δεξαμενής Α' Καθίζησης λαμβάνοντας υπόψη ότι οφείλεται κατά κύριο λόγο σε διεργασίες προσρόφησης και καθίζησης με τη συνεισφορά της βιοαποδόμησης να θεωρείται αμελητέα [23]. Ο λόγος αυτής της διαφοράς έγκειται λοιπόν στη μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών (αποτελεσματικότερη καθίζηση αν προτιμάται) μεταξύ των δύο δειγμάτων του Μαΐου η οποία ανέρχεται κατά μέσο όρο στο 77,5% (πίν.7.2) έναντι 44,8% της 12<sup>ης</sup> Μαρτίου.

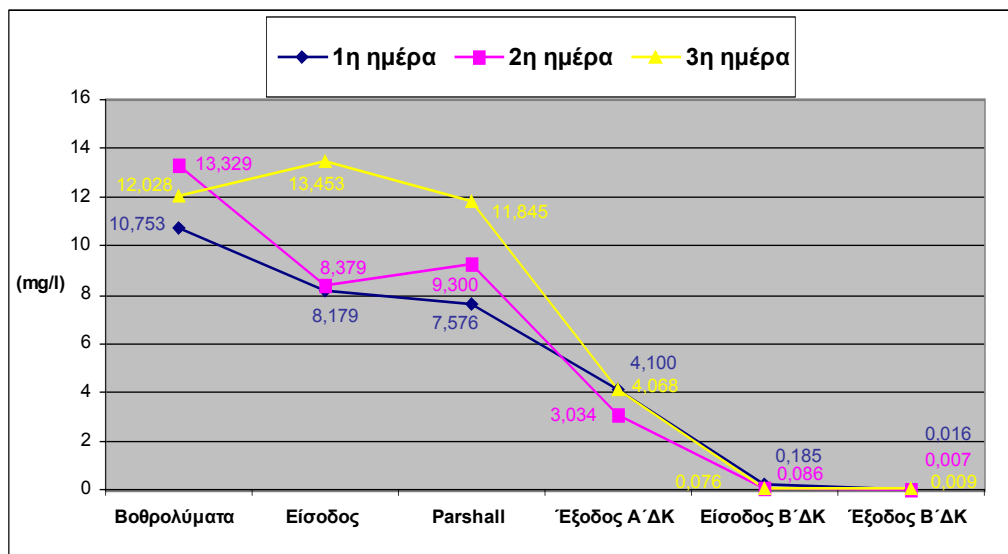
Η μεταβολή που παρουσιάζει από μέρα σε μέρα η διαφορά μεταξύ αυτών των σημείων δειγματοληψίας αντικατοπτρίζεται πλήρως στις αντίστοιχες τιμές των συγκεντρώσεων των LAS στην Α' λάσπη (πίν.6.6, διάγρ.7). Έτσι την πρώτη ημέρα όπου η μείωση ήταν μικρή, 3,5 ppm και 45% πτώση των LAS, η Πρωτοβάθμια λάσπη περιείχε μόλις 5,8 mg/g LAS σε αντίθεση με τη δεύτερη μέρα όπου οι αντίστοιχες

---

<sup>27</sup> Προφανώς αυτά τα ποσοστά δεν αντιπροσωπεύουν την απώλεια σε απόλυτα μεγέθη που αντιστοιχεί στα LAS που απομακρύνονται μέσω της Α' λάσπης καθώς στους υπολογισμούς σε ημερήσια κλίμακα (ολικά εισερχόμενα κυβικά) υπεισέρχεται η αυξημένη επιρροή άλλων παραγόντων όπως η βιοαποδόμηση και η πειραματική αβεβαιότητα.

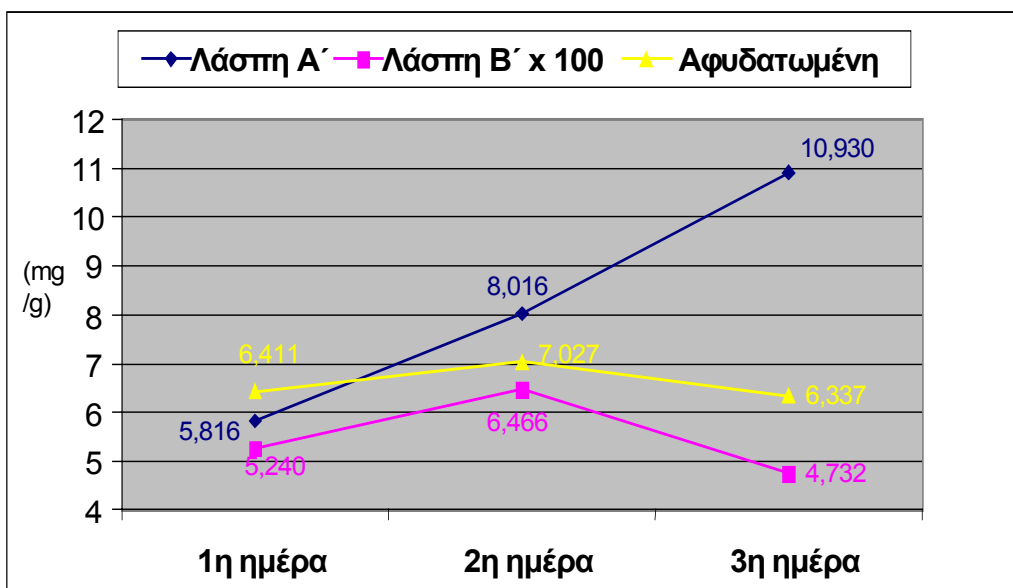
τιμές είναι 6,3 ppm (μείωση), ποσοστό 66% και 8 mg/g στη λάσπη. Τη δε τρίτη μέρα όπου σημειώθηκε η μεγαλύτερη απώλεια των LAS στη πρωτοβάθμια δεξαμενή (7,7 ppm μείωση, 65%) η συγκέντρωση των LAS στη λάσπη πλησίασε τα 11 mg/g.

Αντίθετα με την Α΄ λάσπη, η Αφυδατωμένη και η Δευτεροβάθμια (Β΄) Λάσπη παρουσιάζουν μια σχετική σταθερότητα κατά τις τρεις ημέρες. Όσον αφορά την αφυδατωμένη υποδεικνύεται ότι λόγω της μακρόχρονης παραμονής (βλ.παρ.2.2.3) της ιλύος στους χωνευτές, και της πλήρους ανάμιξης που έπεται, προκύπτει αυτή η ομοιότητα των τριών δειγμάτων που συλλέχθηκαν. Για την ενεργό λάσπη (δευτεροβάθμια) η σταθερότητα είναι ίσως αποτέλεσμα του υψηλού μέσου χρόνου παραμονής των στερεών<sup>28</sup> (ηλικία λάσπης, SRT) σε σχέση με το μέσο υδραυλικό χρόνο παραμονής των υγρών γεγονός που επίσης εξασφαλίζει καλή ανάμιξη.



Διάγραμμα 6. LAS στα δείγματα ροής (Μάιος).

<sup>28</sup> Υπενθυμίζεται ότι επιλέγεται συνήθως SRT>3 - 4 ημέρες (κεφ.2).



Διάγραμμα 7. LAS στα δείγματα ιλύος (Μάιος).

Το φαινόμενο της έντονης προσρόφησης των LAS στα στερεά επαναλαμβάνεται στο σύνολο των δειγμάτων ροής (διαγράμματα 8 και 9) όπου η εικόνα της κατανομής φάσης είναι όμοια με αυτή των δειγμάτων του Μαρτίου. Ωστόσο το ποσοστό των προσροφημένων LAS στα δείγματα ροής του Μαΐου εμφανίζεται ιδιαίτερα αυξημένο σε σχέση με το Μάρτιο γεγονός που ενδεχομένως υποδηλώνει εντονότερη βιοαποδόμηση κατά τη δεύτερη φάση της δειγματοληψίας. Μπορεί να υποτεθεί πάνω σε αυτό ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες (B' φάση) επιφέρουν αύξηση του ρυθμού βιοαποδόμησης (βλ. παρ.3.1.3) με συνέπεια τα LAS φθάνοντας στη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων να είναι ήδη σε περιορισμένες (σε σχέση τις αρχικές) ποσότητες στη διαλυτή φάση<sup>29</sup>, δεδομένου ότι κατά τους *Stucki και Alexander (1989)* τα βακτήρια βιοαποδομούν ουσίες που βρίσκονται μόνο διαλυτές στο νερό.

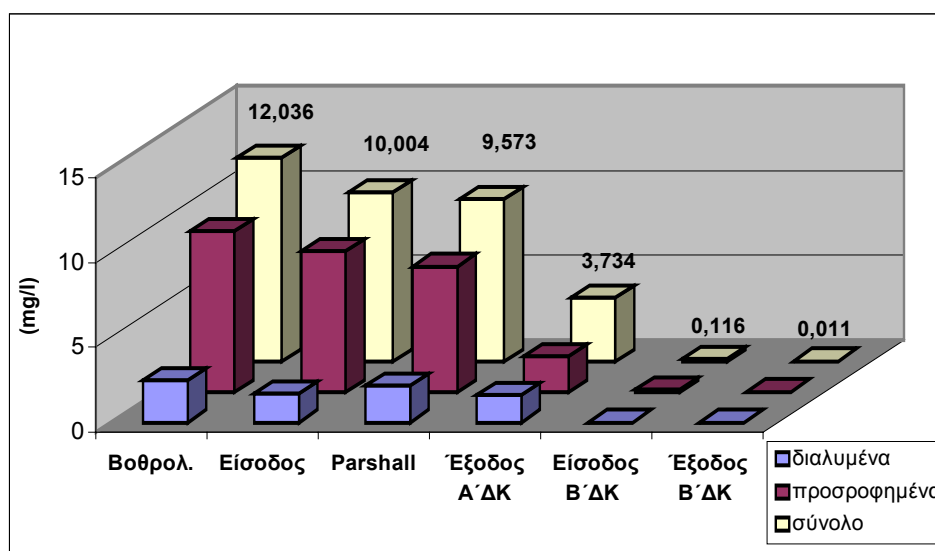
Το ποσοστό των προσροφημένων LAS παρουσιάζει πτωτική τάση όσο προχωρούμε από την Είσοδο της εγκατάστασης προς την Έξοδο της Πρωτοβάθμιας Δεξαμενής λόγω της απώλειας στερεών κατά την προεπεξεργασία και κυρίως κατά την Α' Καθίζηση (διάγρ.9). Στη συνέχεια η κατανομή μεταβάλλεται με απότομη μείωση του ποσοστού των διαλυτών μετά τις δεξαμενές αερισμού (Είσοδος Β' ΔΚ) η οποία οφείλεται στη δράση των μικροοργανισμών. Η τελική κατάσταση (Έξοδος Β'

<sup>29</sup> Μέχρι και 50% μείωση όπως αναφέρθηκε στην παρ. 3.1.4.

ΔΚ), όπως και στα δείγματα του Μαρτίου, χαρακτηρίζεται από την «επικράτηση» των διαλυτών λόγω της απομάκρυνσης των προσροφημένων κατά την καθίζηση της λάσπης όπου σημειώνεται μείωση των αιωρούμενων στερεών σε ποσοστό 99,4% (μ.ο., πίν.7.2).

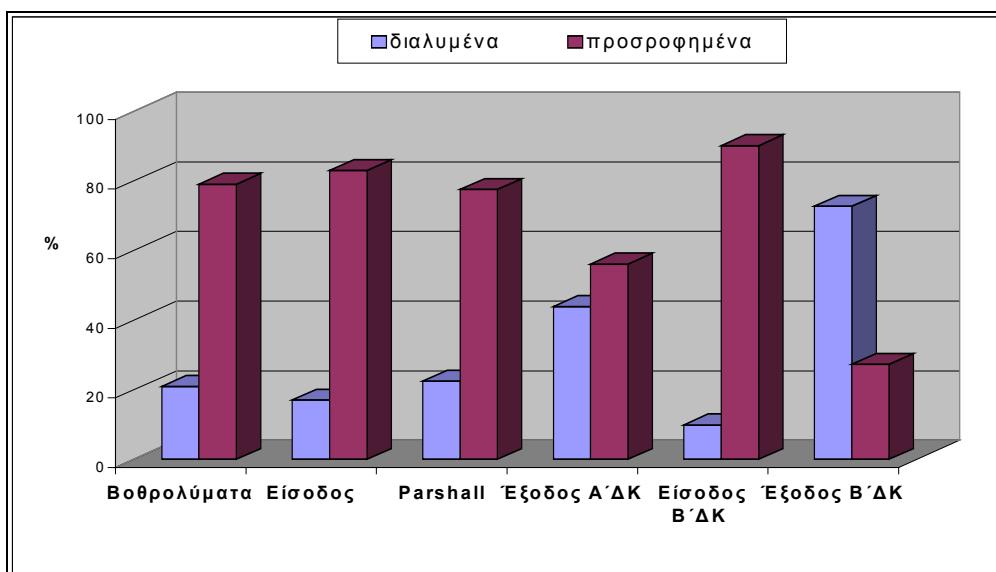
Θα πρέπει να σημειωθεί, παρατηρώντας και το *διάγραμμα 2*, ότι η τάση της κατανομής των LAS είναι ανόμοια, με εξαίρεση το τελευταίο σημείο, μεταξύ των δύο φάσεων των αναλύσεων. Η διαφορά αυτή προκύπτει αφενός από τη χαμηλότερη μείωση των αιωρούμενων στερεών στην Α΄ Δεξαμενή τη 12<sup>η</sup> Μαρτίου και αφετέρου από ενδεχόμενη πειραματική υπερεκτίμηση των απωλειών<sup>30</sup> στη διαλυτή φάση των δειγμάτων *Parshall* και *Εξόδου Α΄ΔΚ* αυτής της ημέρας (πίν.6.1). Αυτή η πιθανή υπερεκτίμηση είναι ίσως περισσότερο εκείνη που αλλοιώνει την αναμενόμενη τάση της κατανομής στις δύο φάσεις η οποία αποτυπώνεται στο *διάγραμμα 9* και επιβεβαιώνεται και από τη σχετική μελέτη του Prats [41].

Όσον αφορά τη συγκέντρωση των LAS στα λύματα κατά τις δύο εποχές, θα πρέπει να γίνει λόγος για μια μικρή αύξηση στα δείγματα των εισερχομένων κατά τη δεύτερη φάση της δειγματοληψίας. Λαμβάνοντας υπόψη και την προηγούμενη παρατήρηση, περί εντονότερης βιοαποδόμησης το Μάιο, ενισχύεται η άποψη της υψηλότερης παρουσίας των LAS στα υγρά απόβλητα σε μια περίοδο όπου εκτιμάται μεγαλύτερη κατανάλωση απορρυπαντικών λόγω κυρίως της αυξημένης λειτουργίας των ξενοδοχειακών μονάδων.



**Διάγραμμα 8. Μέση συγκέντρωση των LAS στα δείγματα ροής (Μάιος).**

<sup>30</sup> Κατά τα στάδια της Προεπεξεργασίας και της Πρωτοβάθμιας Καθίζησης αναμένονται μικρές απώλειες των διαλυτών LAS όπως επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα του Μαΐου.



*Διάγραμμα 9. Κατανομή φάσης των LAS στα δείγματα ροής (Μάιος).*

Αξιοσημείωτη παράλληλα είναι η απουσία των ομολόγων μακράς αλκυλικής αλυσίδας ( $C_{12}$  και  $C_{13}$ ) από τη διαλυτή φάση των δειγμάτων του Μαΐου (πίν.6.7) κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα δείγματα του Μαρτίου. Το γεγονός αυτό μπορεί αποδοθεί ποιοτικά έχοντας υπόψη ότι η κινητική των μηχανισμών βιοαποδόμησης είναι ταχύτερη για τα ομόλογα μεγαλύτερης αλκυλικής αλυσίδας (βλ. παρ.3.1). Επιπλέον ο συνδυασμός με την έντονη βιοαποδόμηση των διαλυτών LAS στα υδατικά απόβλητα τη συγκεκριμένη εποχή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είχε σαν συνέπεια την άμεση απομάκρυνσή αυτών των ομολόγων. Η αποκλειστική ευθύνη του μηχανισμού της βιοαποδόμησης πιστοποιείται από την κατανομή των ομολόγων στα αιωρούμενα στερεά των δειγμάτων ροής η οποία παρουσιάζει την ίδια εικόνα (βλ. διαγρ.4 και 11) και στις δύο σειρές δειγμάτων. Επομένως δεν τίθεται θέμα ισχυρότερης προσρόφησης ή διαφορετικά εμπλουτισμός των στερεών σε  $C_{12}$  και  $C_{13}$  του Μαΐου έναντι του Μαρτίου.

Από τα διαγράμματα 3 και 10 και τους πίνακες 6.4 και 6.9 φαίνεται ξεκάθαρα αυτή η διαφοροποίηση της κατανομής των ομολόγων στην πλειοψηφία των δειγμάτων ροής (διαλυτή φάση) ανάμεσα στις δύο σειρές αναλύσεων (Μάρτιος,

Μάιος). Ωστόσο η συσχέτιση των δύο σειρών αποτελεσμάτων εμφανίζει εξομοίωση στα δείγματα *Εισόδου Β'ΔΚ* και *Εξόδου Β'ΔΚ*. Αυτή η «αποκατάσταση» των σχέσεων οφείλεται στην ευρύτερη απομάκρυνση των C<sub>10</sub> και C<sub>11</sub> στις δεξαμενές αερισμού προφανώς μέσω βιοαποδόμησης. Μολονότι ο ρυθμός βιοαποδόμησης των C<sub>12</sub> και C<sub>13</sub> είναι μεγαλύτερος όπως προαναφέρθηκε, η βιοδιαθεσιμότητα είναι εκείνη που καθορίζει τον πραγματικό βαθμό αποδόμησης των ομολόγων. Με άλλα λόγια η ικανότητα αποδόμησής τους σε ένα υδατικό σύστημα εξαρτάται από την παρουσία τους στην υδατική φάση η οποία σαφώς διαφέρει ανά ομόλογο λόγω των διαφορετικών προσροφητικών τάσεων [16].

Πράγματι η υψηλή συγκέντρωση των διαλυτών C<sub>10</sub> και C<sub>11</sub> στο ρεύμα που εισέρχεται στις δεξαμενές αερισμού (βλ. δείγμα Εξόδου Α' ΔΚ) τα καθιστά ιδιαίτερα εκτεθειμένα στους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα την περιορισμένη παρουσία τους στην έξοδο του εν λόγω σταδίου επεξεργασίας (βλ. δείγμα Εισόδου Β'ΔΚ). Αντίθετα η ισχυρή προσροφητικότητα των βαρύτερων ομολόγων έχει σαν αποτέλεσμα τη χαμηλή βιοδιαθεσιμότητά τους και κατ' επέκταση τη μικρότερη κατά απόλυτα μεγέθη απώλειά τους στη μονάδα αερισμού.

Στον πίνακα 6.8 αναγράφονται οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων στα δείγματα *λάσπης* αναλυτικά για κάθε ομόλογο. Στο διάγραμμα 12, όπου απεικονίζονται γραφικά τα αποτελέσματα, παρατηρείται η αναμενόμενη υπεροχή των δραστικότερων όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης ομολόγων με μακρά αλκυλική αλυσίδα. Η κατανομή ομολόγων συμφωνεί απόλυτα με αυτή των δειγμάτων του Μαρτίου καθώς και με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας [41].

*Πίνακας 6.7. Μέση τιμή συγκέντρωσης ομολόγων στα δείγματα ροής (Μάιος).*

LAS (mg/l)	Διαλυμένα*				
	C10	C11	C12	C13	σύνολο
<b>Μάιος 2003</b>					
<b>Βοθρολύματα</b>	1,523	0,966	0,029	0,001	<b>2,519</b>
<b>Είσοδος</b>	0,927	0,692	0,070	0,016	<b>1,705</b>
<b>Parshall</b>	1,121	0,950	0,073	0,005	<b>2,149</b>
<b>Έξοδος Α'ΔΚ</b>	0,858	0,709	0,067	0,006	<b>1,640</b>
<b>Είσοδος Β'ΔΚ</b>	0,004	0,005	0,002	0,0005	<b>0,012</b>
<b>Έξοδος Β'ΔΚ</b>	0,002	0,005	0,001	0,0003	<b>0,008</b>

	<i>Προσροφημένα *</i>				
<b>Βοθρολύματα</b>	1,106	3,92	2,903	1,588	<b>9,517</b>
<b>Είσοδος</b>	0,963	3,136	2,641	1,559	<b>8,299</b>
<b>Parshall</b>	0,727	2,787	2,421	1,489	<b>7,424</b>
<b>Έξοδος Α' ΔΚ</b>	0,320	0,965	0,568	0,241	<b>2,094</b>
<b>Είσοδος Β' ΔΚ</b>	0,010	0,027	0,037	0,031	<b>0,105</b>
<b>Έξοδος Β' ΔΚ</b>	0,001	0,0005	0,001	0,001	<b>0,004</b>

\* Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα

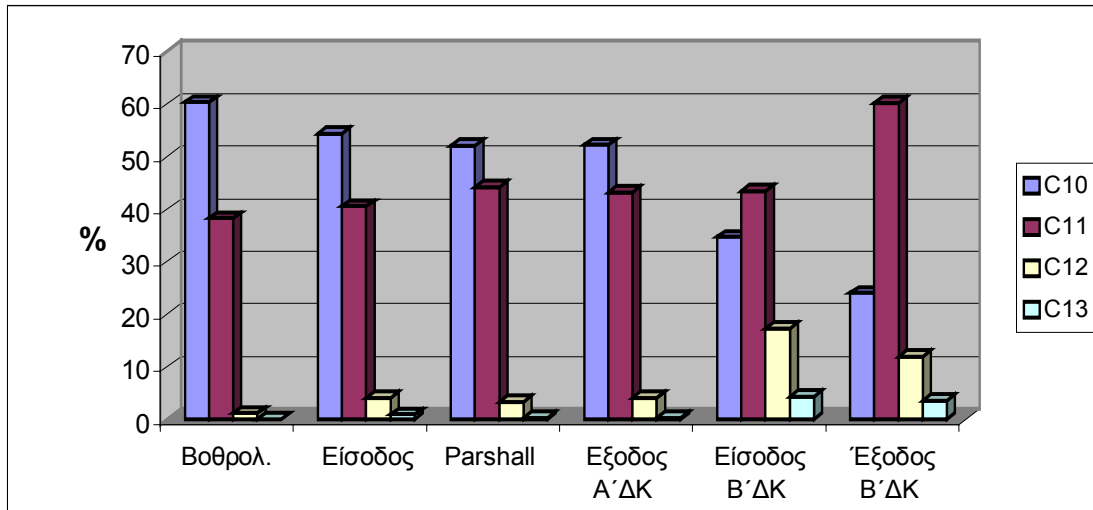
*Πίνακας 6.8. Μέση τιμή συγκέντρωσης ομολόγων στα δείγματα ιλύος (Μάιος)*

<i>Μάιος 2003</i>	<b>LAS (mg/g)*</b>				
<b>Ιλύς/ομόλογα</b>	<b>C10</b>	<b>C11</b>	<b>C12</b>	<b>C13</b>	<b>Σύνολο</b>
<b>Ιλύς Α' ΔΚ</b>	0,462	2,176	2,950	2,665	<b>8,254</b>
<b>Ιλύς Β' ΔΚ</b>	0,004	0,015	0,018	0,018	<b>0,055</b>
<b>Αφυδατωμένη</b>	0,278	1,816	2,542	1,956	<b>6,592</b>

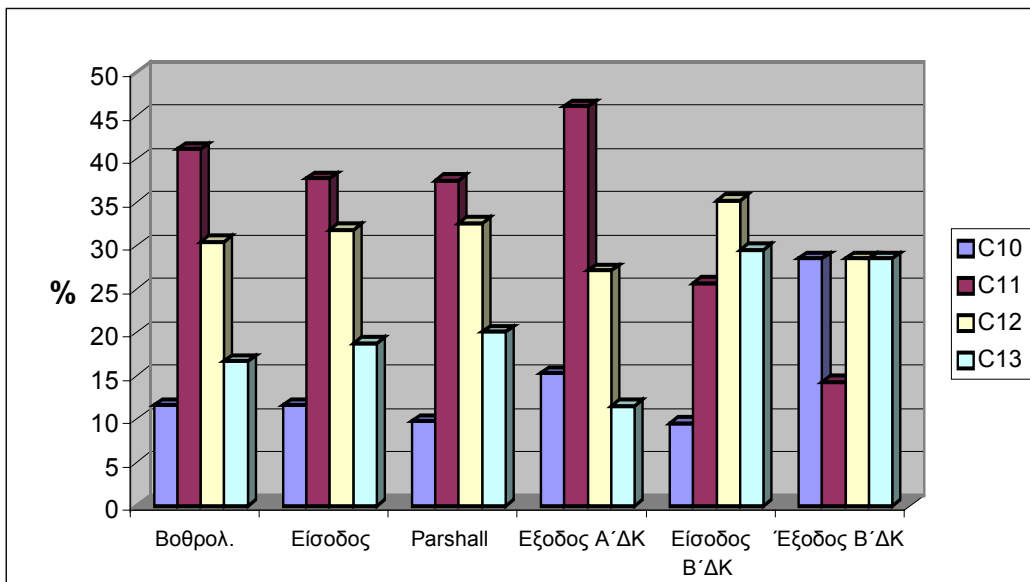
\* Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα

<b>Σημείο δειγματοληψίας</b>	<b>Διαλυμένα</b>	<b>Προσροφημένα</b>
<b>Βοθρολύματα</b>	10,41	11,52
<b>Είσοδος</b>	10,52	11,58
<b>Parshall</b>	10,52	11,63
<b>Έξοδος Α' ΔΚ</b>	10,53	11,35
<b>Είσοδος Β' ΔΚ</b>	10,91	11,85
<b>Έξοδος Β' ΔΚ</b>	10,95	11,57
<b>Ιλύς Α' ΔΚ</b>		11,95
<b>Ιλύς Β' ΔΚ</b>		11,94
<b>Αφυδατωμένη</b>		11,94

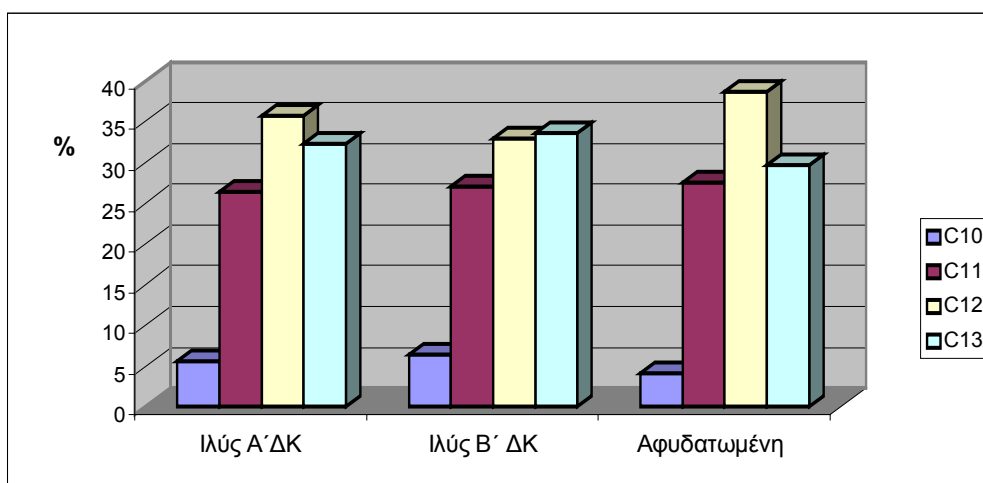
*Πίνακας 6.9. Μέση τιμή αλκολικής αλυσίδας των LAS στα δείγματα ροής και ιλύος.*



Διάγραμμα 10. Κατανομή ομολόγων στη διαλυτή φάση των δειγμάτων ροής (Μάιος).



Διάγραμμα 11. Κατανομή ομολόγων στη σωματιδιακή φάση των δειγμάτων ροής (Μάιος).



Διάγραμμα 12. Κατανομή ομολόγων στα δείγματα λάσπης (Μάιος).



### 6.3 Ημερήσια διακύμανση των LAS

Για τη μελέτη της διακύμανσης της συγκέντρωσης των LAS στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων κατά τη διάρκεια της ημέρας αναλύθηκαν στιγμιαία δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν *πρωί, μεσημέρι και απόγευμα*. Τα πέντε σημεία της μονάδας που επιλέχθηκαν παρέχουν τη δυνατότητα παρατήρησης της μεταβολής της συγκέντρωσης των LAS σε όλη την έκταση της εγκατάστασης στα συνεχής ροής απόβλητα. Η συσχέτιση, θα πρέπει να επισημανθεί, μεταξύ των αποτελεσμάτων στα επιμέρους στάδια επεξεργασίας καθορίζεται από τους υδραυλικούς χρόνους παραμονής σε αυτά για τους οποίους έγινε αναφορά νωρίτερα.

Αν και το ζητούμενο της μελέτης είναι η διακύμανση της συγκέντρωσης και όχι τα απόλυτα μεγέθη δε θα πρέπει να περάσει απαρατήρητο το γεγονός ότι στο δίαυλο Parshall τα LAS βρέθηκαν σε υψηλότερες ποσότητες σε σχέση με το αντλιοστάσιο Εισόδου (βλ. διάγρ.13, πίν.6.10). Αυτή η διαφορά που διακρίνεται από σχετική σταθερότητα κατά τα τρία χρονικά σημεία θα πρέπει να αποδοθεί στην παρουσία των βοθρολυμάτων. Τα πυκνά και σταθερής περιεκτικότητας σε LAS βοθρολύματα «ενισχύουν» το υδατικό ρεύμα στον Parshall και μάλιστα κατά ισόποσο τρόπο έτσι ώστε να μην αναιρείται η αναμενόμενη ομοιότητα της διακύμανσης με το αντλιοστάσιο Εισόδου. Προφανώς για λόγους αντικειμενικότητας των αποτελεσμάτων η συλλογή των δειγμάτων συνέπιπτε χρονικά με τη λειτουργία<sup>31</sup> των αντλιών παροχής βοθρολυμάτων.

Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι στα σύνθετα δείγματα του Μαΐου η διαφοροποίηση αυτή ήταν περιορισμένη (βλ. αποτελέσματα από 29-5-03) έως αντεστραμμένη όπως αναμενόταν. Αυτό συνέβη γιατί η ανάμιξη στιγμιαίων δειγμάτων, τα οποία δε συλλέχθηκαν απαραίτητα σε χρονικά σημεία λειτουργίας του συστήματος παροχής βοθρολυμάτων, ήταν αυτή που απέτρεψε την αλλοίωση της αντιπροσωπευτικότητας των αποτελεσμάτων. Από την άλλη η υψηλή περιεκτικότητα σε LAS των στερεών στα σύνθετα δείγματα της Εισόδου, τα οποία συσσωρεύονταν<sup>32</sup> στο αντλιοστάσιο κατά διαστήματα μείωσης της άντλησης των αστικών λυμάτων

<sup>31</sup> Η οποία υπενθυμίζεται ότι είναι ασυνεχής κατά τη διάρκεια της ημέρας.

<sup>32</sup> Αντίθετα σε περιπτώσεις συσσώρευσης στερεών τα δείγματα της σειράς αναλύσεων που παρουσιάζεται σε αυτήν την παράγραφο πάρθηκαν από το εισρέον ρεύμα του αντλιοστασίου αποφεύγοντας τα επιπλέοντα για να εκτιμηθεί έτσι πιο αξιόπιστα η στιγμιαία εισερχόμενη συγκέντρωση των LAS όπως απαιτεί η μελέτη της διακύμανσης.

αλλά άμεσα εισέρχονται<sup>33</sup> ομοιόμορφα στη μονάδα, συνέβαλε στην ορθότητα των αποτελεσμάτων η οποία προφανώς «επιβάλλει» υψηλότερες συγκεντρώσεις στην Είσοδο από ό,τι στο διάλυο Parshall.

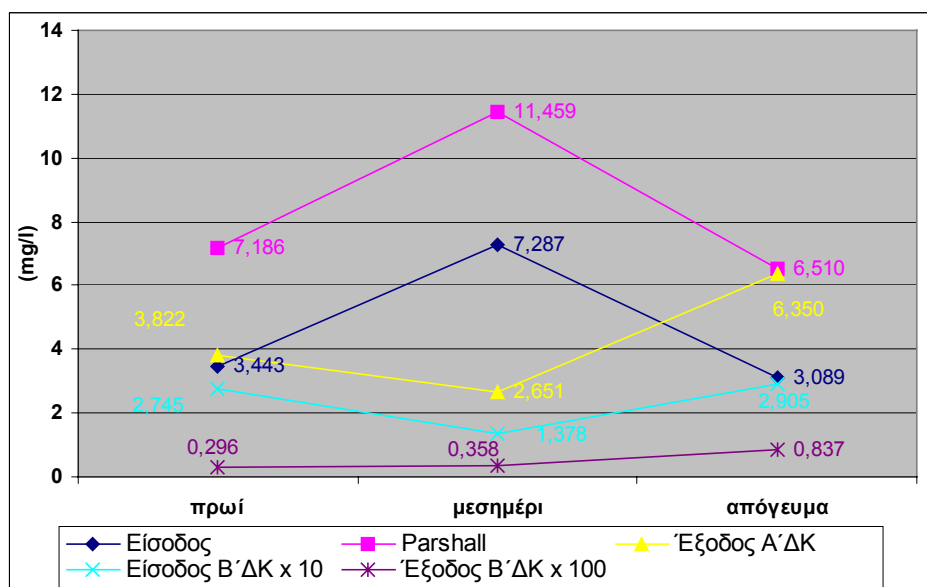
*Πίνακας 6.10*

<i>LAS (ppm)</i> <sup>*</sup> <u>Σημεία</u> <u>δειγματοληψίας</u>	<b>πρωί</b>	<b>μεσημέρι</b>	<b>απόγευμα</b>
<b>Είσοδος</b>			
Διαλυμένα	1,497	2,698	1,508
Προσροφημένα	1,497	4,589	1,581
<b>Σύνολο</b>	<b>3,443</b>	<b>7,287</b>	<b>3,089</b>
<b>Parshall</b>			
Διαλυμένα	1,653	1,919	1,800
Προσροφημένα	5,533	9,541	4,571
<b>Σύνολο</b>	<b>7,186</b>	<b>11,459</b>	<b>6,510</b>
<b>Έξοδος Α'ΔΚ</b>			
Διαλυμένα	1,130	1,204	1,778
Προσροφημένα	2,693	1,446	4,571
<b>Σύνολο</b>	<b>4,040</b>	<b>2,874</b>	<b>6,577</b>
<b>Είσοδος Β'ΔΚ</b>			
Διαλυμένα	0,005	0,003	0,008
Προσροφημένα	0,270	0,135	0,283
<b>Σύνολο</b>	<b>0,275</b>	<b>0,138</b>	<b>0,291</b>
<b>Έξοδος Β'ΔΚ</b>			
Διαλυμένα	0,003	0,004	0,008
Προσροφημένα	0,000	0,000	0,000
<b>Σύνολο</b>	<b>0,003</b>	<b>0,004</b>	<b>0,008</b>

*\* Οι τιμές είναι διορθωμένες με τα τυφλά δείγματα*

<sup>33</sup> Αυτό επιβεβαιώνεται από τις υψηλές ποσότητες των LAS στα αιωρούμενα στερεά του διαλύου Parshall.

Επιστρέφοντας στη μελέτη της διακύμανσης της συγκέντρωσης των LAS στα διάφορα στάδια επεξεργασίας μπορούμε να προχωρήσουμε με τη βοήθεια του διαγράμματος 13 στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων του πίνακα 6.10.



**Διάγραμμα 13. Ημερήσια διακύμανση των LAS.**

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση των εισερχόμενων LAS στην εγκατάσταση παρατηρείται το μεσημέρι ενώ αρκετά χαμηλότερες και όμοιες μεταξύ τους είναι οι τιμές το πρωί (ελαφρώς υψηλότερη) και το απόγευμα. Η ίδια εικόνα της αυξομειώσης, προς επιβεβαίωση της πρώτης, επικρατεί και στο διάλυτο Parshall όπου τα λύματα εισέρχονται εντός 20 λεπτών αφότου διέλθουν το αντλιοστάσιο εισόδου.

Η παροχή λοιπόν των LAS στη μονάδα κορυφώνεται το μεσημέρι και πέφτει στο χαμηλότερο επίπεδο τις απογευματινές ώρες. Αυτό σημαίνει ότι η κατανάλωση αυτών των επιφανειοδραστικών μεγιστοποιείται από τις 11:00 περίπου και μετά δεδομένου ότι τα απόβλητα «ταξιδεύουν» στο δίκτυο έως και 4 ώρες μέχρι να φθάσουν στο Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης. Αντίστοιχα μετά τις 2 το μεσημέρι φαίνεται να περιορίζονται οι δραστηριότητες που επιφέρουν την απόρριψη των LAS στα λύματα (π.χ. οικιακές εργασίες) με συνέπεια τη μείωση σε σχέση με το πρωί και το μεσημέρι της παρουσίας τους στην εισροή της εγκατάστασης.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής 3 ωρών στην δεξαμενή Α' καθίζησης αναμένεται να προκαλέσει στην έξοδο αυτής της μονάδας ανάλογη μετατόπιση της κορυφής της συγκέντρωσης που σημειώθηκε το μεσημέρι στο διάλυτο Parshall. Πράγματι η αντίστοιχη κορυφή στην Έξοδο της Α' δεξαμενής εμφανίζεται στο

απογευματινό δείγμα το οποίο συλλέχθηκε περίπου 3 ώρες μετά από το μέγιστης περιεκτικότητας σε LAS δείγμα του Parshall.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα στην Είσοδο της δεξαμενής Β' καθίζησης θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο 10ωρος χρόνος παραμονής των αποβλήτων στις δεξαμενές αερισμού δεν επιτρέπει τη συσχέτισή τους τόσο με αυτά στην Έξοδο της πρωτοβάθμιας δεξαμενής, με τα οποία παρουσιάζουν ακριβώς την ίδια διακύμανση, όσο και με των εισερχομένων. Ωστόσο έστω και με τη θεωρητική περισσότερο ευστάθεια της πρότασης μπορεί να διατυπωθεί ο παρακάτω ισχυρισμός με βάση την αντιστοιχία των ποσοτήτων στο εν λόγω σημείο με αυτές που εισήλθαν στην εγκατάσταση περίπου 13 ώρες νωρίτερα. Στα πλαίσια αυτής της υπόθεσης η διακύμανση της συγκέντρωσης στην Είσοδο της Β' δεξαμενής δείχνει ότι τα εισερχόμενα στην μονάδα LAS μειώνονται κατά το διάστημα από αργά το βράδυ έως 2 με 3 ώρες μετά τα μεσάνυχτα, ενώ παρουσιάζουν μία αύξηση κατά τις πρώτες πρωινές ώρες.

Τέλος στην εκροή της εγκατάστασης (Έξοδος Β' ΔΚ), όπου με την δωρη κατακράτηση των λυμάτων ολοκληρώνεται ο κύκλος της 24ωρης κατά προσέγγιση παραμονής στη μονάδα, παρατηρείται μια ανοδική τάση των LAS κατά τη διάρκεια της ημέρας. Προφανώς λόγω των χαμηλών μεγεθών δεν υπάρχουν περιθώρια για περαιτέρω αξιοποίηση και πολύ περισσότερο ανάλογη με πριν ερμηνεία των αποτελεσμάτων, πέρα από το γεγονός ότι η συνολική απομάκρυνση των LAS από τα υγρά απόβλητα αποδεικνύεται και εδώ πολύ υψηλή και όμοιας έκτασης με αντίστοιχες προηγούμενες εκτιμήσεις.

#### **6.4 Ισοζύγιο μάζας στα επιμέρους στάδια επεξεργασίας**

Στην παράγραφο αυτή με τη βοήθεια της μέσης ωριαίας παροχής υγρών αποβλήτων και της ημερήσιας παροχής ύλης επιχειρείται η εκτίμηση του ισοζυγίου μάζας των LAS στα διάφορα στάδια επεξεργασίας κατά τη διάρκεια μιας ημέρας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων της τριήμερης μελέτης οι οποίες συνθέτουν το προφίλ μιας τυπικής ημέρας με ανάλογες συνθήκες. Οι τιμές αυτές είναι συγκεντρωμένες στους πίνακες 6.11 και 6.12 που ακολουθούν.

*Πίνακας 6.11*

<i>Σημείο δειγματοληψίας</i>	<i>Βοθρολύματα</i>	<i>Είσοδος</i>	<i>Parshall</i>	<i>Έξοδος Α΄ΔΚ</i>	<i>Είσοδος Β΄ΔΚ</i>	<i>Έξοδος Β΄ΔΚ</i>
<i>LAS (mg/l)</i>	<b>12,036</b>	<b>10,004</b>	<b>9,573</b>	<b>3,734</b>	<b>0,117</b>	<b>0,011</b>

*Πίνακας 6.12*

<i>Δείγμα λάσπης</i>	<i>Ιλύς Α΄ΔΚ</i>	<i>Αφυδατωμένη</i>
<i>LAS (mg/g)</i>	<b>8,254</b>	<b>6,592</b>

Δεδομένου ότι τα δείγματα που συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν εκ των πραγμάτων παρέχουν πληροφορίες μόνο για το ημερήσιο<sup>34</sup> διάστημα του 24ώρου, για το αντίστοιχο νυκτερινό θα γίνουν κατάλληλοι συσχετισμοί με τη βοήθεια δεδομένων από τη βιβλιογραφία έτσι ώστε να αποδοθεί ένα πλήρες ισοζύγιο. Οι συσχετισμοί αυτοί θα αφορούν τη συγκέντρωση των LAS στο σύνθετο ημερήσιο δείγμα κάθε σταδίου και την αντίστοιχη συγκέντρωση στο υποθετικό σύνθετο νυκτερινό δείγμα του ίδιου σταδίου.

Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι η παροχή των LAS στην εγκατάσταση κατά τη διάρκεια της νύχτας αναμένεται αρκετά μειωμένη σε σχέση με την ημέρα κρίνοντας από τις δραστηριότητες – πηγές προέλευσής τους. Οι πληροφορίες από σχετικές μελέτες [1, 47, 48] τοποθετούν με πλήρη συμφωνία αυτή την πτώση γύρω στο 70%, ποσοστό που θεωρείται συμβατό με τα χαρακτηριστικά της μονάδας επεξεργασίας του Ηρακλείου με βάση τη σύγκριση της τελευταίας με τα αντίστοιχες των ανωτέρω μελετών.

Η παρούσα εκτίμηση του ισοζυγίου μάζας οφείλει να κινηθεί εντός ορίων που θα έχουν να κάνουν με τη «συνεισφορά» των νυκτερινών ωρών στις συνολικές υπολογιζόμενες στο 24ωρο ποσότητες των LAS. Αυτή η συνεισφορά αναμένεται να είναι περιορισμένη και για ένα πρόσθετο λόγο: τη μειωμένη σε σχέση με την ημέρα παροχή λυμάτων κατά τη διάρκεια της νύχτας. Όσον αφορά τα όρια που

<sup>34</sup> Οι όροι «ημερήσιο» και «νυκτερινό» που χρησιμοποιούνται σε αυτή την παράγραφο αντιστοιχούν στα χρονικά διαστήματα υψηλής και χαμηλής παροχής που προσδιορίστηκαν νωρίτερα (κεφ.2).

προαναφέρθηκαν πρόκειται για ποσοστά πτώσης των ημερήσιων συγκεντρώσεων κατά τη νύχτα, *υψηλό 70%* και *χαμηλό 20%*, με βάση τα οποία θα γίνουν δύο διαφορετικοί υπολογισμοί του ισοζυγίου μάζας.

Πριν προχωρήσουμε στον υπολογισμό της μάζας των LAS σε κάθε στάδιο επεξεργασίας θα πρέπει να σταθούμε στα περιεχόμενα του πίνακα 6.13. Ο πίνακας περιέχει την παροχή λυμάτων και ιλύος στις επιμέρους μονάδες κατά τη διάρκεια μιας 24ωρης περιόδου. Ειδικά για τα στάδια υγρών αποβλήτων, με εξαίρεση των Βοθρολύματων, η 24ωρη παροχή χωρίζεται στα διαστήματα υψηλής και χαμηλής παροχής οι τιμές των οποίων προκύπτουν από τους υπολογισμούς που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 2.2.4. Η διαφορά μεταξύ της παροχής στο αντλιοστάσιο Εισόδου και των άλλων σταδίων επεξεργασίας κατά τις ώρες υψηλής παροχής οφείλεται όπως γίνεται αντιληπτό στην εισροή βοθρολυμάτων στο διάστημα αυτό. Είναι απαραίτητο να διευκρινιστεί ότι παρόλο που τα διαστήματα υψηλής παροχής και ροής βοθρολυμάτων δεν συμπίπτουν απόλυτα, εντούτοις η θεώρηση αυτή δεν προκαλεί ουσιαστική διαφορά<sup>35</sup> στα αποτελέσματα.

Όσον αφορά τώρα τη μάζα λάσπης που απορρίπτεται μετά το στάδιο της αφυδάτωσης σε ημερήσια βάση υπολογίζεται περίπου σε 6,3 τόνους και αποτελεί το 70% της συνολικής Α' λάσπης (9 τόνοι) που οδηγείται προς επεξεργασία. Οι απώλειες της τάξης του 30% εντοπίζονται όπως έχει προαναφερθεί στο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης όπου το οργανικό υλικό μετατρέπεται σε βιοαέριο. Οποιοσδήποτε άλλες απώλειες ιλύος στα υπόλοιπα στάδια επεξεργασίας, όπως τα λεγόμενα «στραγγίδια» των δεξαμενών πάχυνσης<sup>36</sup>, θεωρούνται αμελητέες. Τέλος η απουσία των αποτελεσμάτων της Β' λάσπης δικαιολογείται από το γεγονός ότι η τελευταία από τη μια ανακυκλοφορείται στο δευτεροβάθμιο στάδιο επεξεργασίας

---

<sup>35</sup> Αυτό μπορεί να ελεγχθεί *αγνοώντας* τα βοθρολύματα και κάνοντας σύγκριση με τα αποτελέσματα που προκύπτουν θεωρώντας κοινή τιμή παροχής κατά τις ημερήσιες ώρες σε όλα τα στάδια. Οι αντίστοιχες τιμές «μέρας» και «νύχτας» όπως προκύπτουν από υπολογισμούς ανάλογους με της παραγράφου 2.2.4 είναι 15300 m<sup>3</sup> και 8700 m<sup>3</sup>. Αυτό σημαίνει ότι η παραπάνω μέθοδος υπερεκτιμά σε κάποιο βαθμό τη συνεισφορά σε μάζα των ημερήσιων ωρών με τα «ελαφρυντικά» ωστόσο της ενσωμάτωσης των βοθρολυμάτων και της χαμηλής όπως διαπιστώνεται και υιοθετείται παρουσίας των LAS στα λύματα τη νύχτα.

<sup>36</sup> Αυτές οι ποσότητες στερεών αποσύρονται προς το αντλιοστάσιο Εισόδου προκειμένου να απορριφθούν κατά τα στάδια προεπεξεργασίας των λυμάτων.

κάτι που αποτελεί εσωτερική διεργασία και δεν επηρεάζει το ισοζύγιο, κι από την άλλη καταλήγει ως περίσσεια στο αντλιοστάσιο Α' λάσπης.

*Πίνακας 6.13*

<i>Μονάδα επεξεργασίας</i>	<i>Παροχή λυμάτων</i>	
<b>Βοθρολύματα</b>	1500 m <sup>3</sup> /d	
	<i>Ώρες υψηλής παροχής</i> <b>9:00 – 23:00</b>	<i>Ώρες χαμηλής παροχής</i> <b>23:00 – 9:00</b>
<b>Είσοδος</b>	14300 m <sup>3</sup>	8200 m <sup>3</sup>
<b>Parshall</b>	15800 m <sup>3</sup>	8200 m <sup>3</sup>
<b>Έξοδος Α' ΔΚ</b>	15800 m <sup>3</sup>	8200 m <sup>3</sup>
<b>Είσοδος Β' ΔΚ</b>	15800 m <sup>3</sup>	8200 m <sup>3</sup>
<b>Έξοδος Β' ΔΚ</b>	15800 m <sup>3</sup>	8200 m <sup>3</sup>
	<i>Παροχή ιλύος</i>	
<b>Ιλύς Α' ΔΚ</b>	9 ton/d	
<b>Αφυδατωμένη Ιλύς</b>	6,3 ton/d	

Οι συγκεντρώσεις των LAS κατά τις ώρες χαμηλής παροχής για τα δείγματα *Εισόδου*, *Parshall* υπολογίζονται με απλή ταπείνωση κατά το εκάστοτε ποσοστό (70% και 20%) των πειραματικών τιμών. Το ίδιο εφαρμόζεται για το δείγμα *Εξόδου Β' ΔΚ* λόγω του μικρού μεγέθους της τιμής. Για τα δείγματα *Εξόδου Α' ΔΚ* και *Εισόδου Β' ΔΚ* ο υπολογισμός των νυχτερινών συγκεντρώσεων στα πλαίσια των παραπάνω παραδοχών απαιτεί προσεκτική ανάλυση η οποία αφορά την «αντίδραση» των συστημάτων αυτών σε ενδεχόμενη μεταβολή<sup>37</sup> της συγκέντρωσης των LAS στην Είσοδο της εγκατάστασης. Η εν λόγω μεθοδολογία και προσέγγιση αναπτύσσεται στο παράρτημα 2.

Η συνολική μάζα των LAS σε κάθε μονάδα επεξεργασίας προκύπτει από το γινόμενο της συγκέντρωσης του δείγματος (πίν. 6.11 και 6.12) επί τον ολικό όγκο

<sup>37</sup> Προφανώς αναφερόμαστε σε μεταβολές που αφορούν τη μέση συγκέντρωση των LAS σε χρονικά διαστήματα της τάξης των ωρών.

λυμάτων, αν πρόκειται για υγρά, ή μάζα αν πρόκειται για λάσπη που διέρχεται εντός αυτής σε μια περίοδο 24 ωρών. Αναλυτικότερα έχουμε:

• **Βοθρολύματα**  $\Rightarrow 12,036 \text{ (mg/l)} * 1500 \text{ m}^3 = 12,036 * 1,5 \text{ (kg)} \approx \mathbf{18 \text{ kg LAS}}$

• **Είσοδος**  $\Rightarrow$  Ώρες υψηλής παροχής :  $10,004 \text{ (mg/l)} * 14300 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{143 \text{ kg LAS}}$

$\Rightarrow$  Ώρες χαμηλής παροχής : I) **70% μείωση**:  $3,001 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{25 \text{ kg LAS}}$

II) **20% μείωση**:  $8,003 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{65 \text{ kg LAS}}$

• **Parshall**  $\Rightarrow$  Ώρες υψηλής παροχής :  $9,573 \text{ (mg/l)} * 15800 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{151 \text{ kg LAS}}$

$\Rightarrow$  Ώρες χαμηλής παροχής : I) **70% μείωση**:  $2,872 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{23,6 \text{ kg LAS}}$

II) **20% μείωση**:  $7,658 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{63 \text{ kg LAS}}$

• **Έξοδος Α'ΔΚ**  $\Rightarrow$  Ώρες υψηλής παροχής :  $3,734 \text{ (mg/l)} * 15800 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{59 \text{ kg LAS}}$

$\Rightarrow$  Ώρες χαμηλής παροχής : I) **70% μείωση** †:  $1,697 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{13,9 \text{ kg LAS}}$

II) **20% μείωση** †:  $3,188 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{26,1 \text{ kg LAS}}$

• **Είσοδος Β'ΔΚ**  $\Rightarrow$  Ώρες υψηλής παροχής :  $0,117 \text{ (mg/l)} * 15800 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{1,8 \text{ kg LAS}}$

$\Rightarrow$  Ώρες χαμηλής παροχής : I) **70% μείωση** †:  $0,068 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{0,56 \text{ kg LAS}}$

II) **20% μείωση** †:  $0,105 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{0,86 \text{ kg LAS}}$

• **Έξοδος Β'ΔΚ**  $\Rightarrow$  Ώρες υψηλής παροχής :  $0,011 \text{ (mg/l)} * 15800 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{0,2 \text{ kg LAS}}$



⇒ Ωρες χαμηλής παροχής : I) 70% μείωση:  $0,003 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{0,03 \text{ kg LAS}}$

II) 20% μείωση:  $0,010 \text{ (mg/l)} * 8200 \text{ (m}^3) \approx \mathbf{0,1 \text{ kg LAS}}$

• **Ιλύς Α΄ΔΚ** ⇒  $8,254 \text{ (mg/g)} * 9 \text{ ton} \approx \mathbf{74,3 \text{ kg LAS}}$

• **Αφυδατωμένη Ιλύς** ⇒  $6,592 \text{ (mg/g)} * (0,7*9) \text{ ton} \approx \mathbf{41,5 \text{ kg LAS}}$

† Βλ. παράρτημα 2

*Πίνακας 6.14. Ημερήσιο ισοζύγιο μάζας των LAS*

<i>Μονάδα επεξεργασίας</i>	<i>LAS (kg)</i>
Δεξαμενές Βοθρολυμάτων	18
Αντλιοστάσιο Εισόδου	168 - 208
Δίαυλος Parshall	175-214
Α΄ ΔΚ (εκροή)	73 - 85
Β΄ ΔΚ (εισροή)	2,4 – 2,7
Β΄ ΔΚ (εκροή)	0,2 - 0,3
Αντλιοστάσιο Α΄ Λάσπης	74,3
Κτήριο Αφυδάτωσης	41,5

Η πλήρης εικόνα του γίνεσθαι των LAS στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπως παρουσιάζεται συνοπτικά στον πίνακα 6.14, επιδέχεται δύο ουσιαστικές παρατηρήσεις οι οποίες είχαν επισημανθεί και κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Η πρώτη αφορά την ισχυρή απομάκρυνση των LAS από τα υδατικά απόβλητα μετά την ολοκλήρωση των σταδίων επεξεργασίας η οποία ξεπερνά το 99%. Η δεύτερη αφορά τους δύο μηχανισμούς απομάκρυνσης, την προσρόφηση και βιοαποδόμηση, οι οποίοι δρουν καταλυτικά και παίζουν ο καθένας «πρωταγωνιστικό» ρόλο σε δύο διαφορετικά στάδια επεξεργασίας. Στη *Δεξαμενή Α΄*

*Καθίζησης* ο πρώτος και στις *Δεξαμενές Αερισμού* ο δεύτερος. Πρόκειται για τις μονάδες όπου, όπως φαίνεται και από τις τιμές του πίνακα 6.14, πραγματοποιείται στο συντριπτικό της ποσοστό η εξάλειψη των LAS από τα υγρά απόβλητα.

Ακολουθώντας την πορεία των LAS στην εγκατάσταση από τη στιγμή που εισέρχονται έως τη στιγμή που εξέρχονται από αυτή μπορούμε να σημειώσουμε τα εξής<sup>38</sup> (σχ.6.1).

Τα LAS σε ημερήσια βάση εισέρχονται στη μονάδα κατά 90% μέσω των αστικών λυμάτων και κατά 10% μέσω των βοθρολυμάτων. Από τα συνολικά εισερχόμενα 186 kg μόλις τα 35 βρίσκονται διαλυτά στο υγρό απόβλητο (~19%) ενώ τα υπόλοιπα 150 kg περίπου είναι προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά.

Η μηχανική επεξεργασία που έπεται στη συνέχεια είναι υπεύθυνη για τις πρώτες απώλειες των LAS στο υδατικό ρεύμα με συνέπεια να οδηγούνται στην δεξαμενή Α' καθίζησης κατά 11 kg λιγότερα (διάλυτος Parshall). Μετά τη μηχανική επεξεργασία το απόβλητο είναι απαλλαγμένο από τα χονδρά στερεά (κτίριο σχαρών), τα λίπη και τα αρκετά μεγάλα σωματίδια (λιποσυλλέκτης και αμμοσυλλέκτης) γεγονός που δείχνει να επιφέρει την αύξηση του ποσοστού των διαλυτών LAS στο διάλυτο Parshall (22,5%).

Στην Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης ο φυσικός διαχωρισμός των αιωρούμενων στερεών από το υγρό παρασύρει το 42% της συνολικής εισερχόμενης ποσότητας των LAS (στη δεξαμενή) προς το αντλιοστάσιο της Α' λάσπης (~74 kg). Ανάλογα υψηλό ποσοστό (37%) προκύπτει και από τη μελέτη του D. Prats (1997) [41] σύμφωνα με τον οποίο η διαφορά με αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης σε άλλες μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων (π.χ. 27%, Werdholzli Plant, Ζυρίχη, Giger et al, 1989, 16%, China Plant, Μαδρίτη, Berna et al, 1989) οφείλεται στη χαμηλότερη σκληρότητα του νερού των περιοχών αυτών (βλ. κεφ.3).

Παρακάμπτοντας την πορεία των LAS στη λάσπη, για την οποία θα γίνει λόγος στη συνέχεια, παρακολουθούμε το ρεύμα ροής στο οποίο συνεχίζουν λιγότερα από 80 kg ημερησίως σε μοιρασμένες πλέον ποσότητες στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση. Η ισχυρή απομάκρυνση των προσροφημένων LAS μέσω καθίζησης στην πρωτοβάθμια δεξαμενή είναι αυτή που εξισορρόπησε την κατανομή τους στις δύο φάσεις (44% διαλυμένα, 56% προσροφημένα).

---

<sup>38</sup> Οι ποσότητες και τα ποσοστά απομάκρυνσης που αναφέρονται αντιστοιχούν στην παραδοχή μείωσης των εισερχομένων κατά 70% τις ώρες χαμηλής παροχής.

Τα τρία παραπάνω αποτελέσματα σε Parshall, Έξοδο Α' ΔΚ και Α' Λάσπη συνθέτουν το ισοζύγιο μάζας στη δεξαμενή Α' Καθίζησης το οποίο «κλείνει» με σφάλμα μόλις 15,8%. Το ποσοστιαίο αυτό σφάλμα, το οποίο υπολογίζεται ως προς τα εισερχόμενα<sup>39</sup>, υποδηλώνει την *ικανοποιητική προσέγγιση* του ισοζυγίου σε αυτό το σύστημα με βάση τα πειραματικά δεδομένα και τις εκτιμήσεις που αφορούν τις νυχτερινές ώρες.

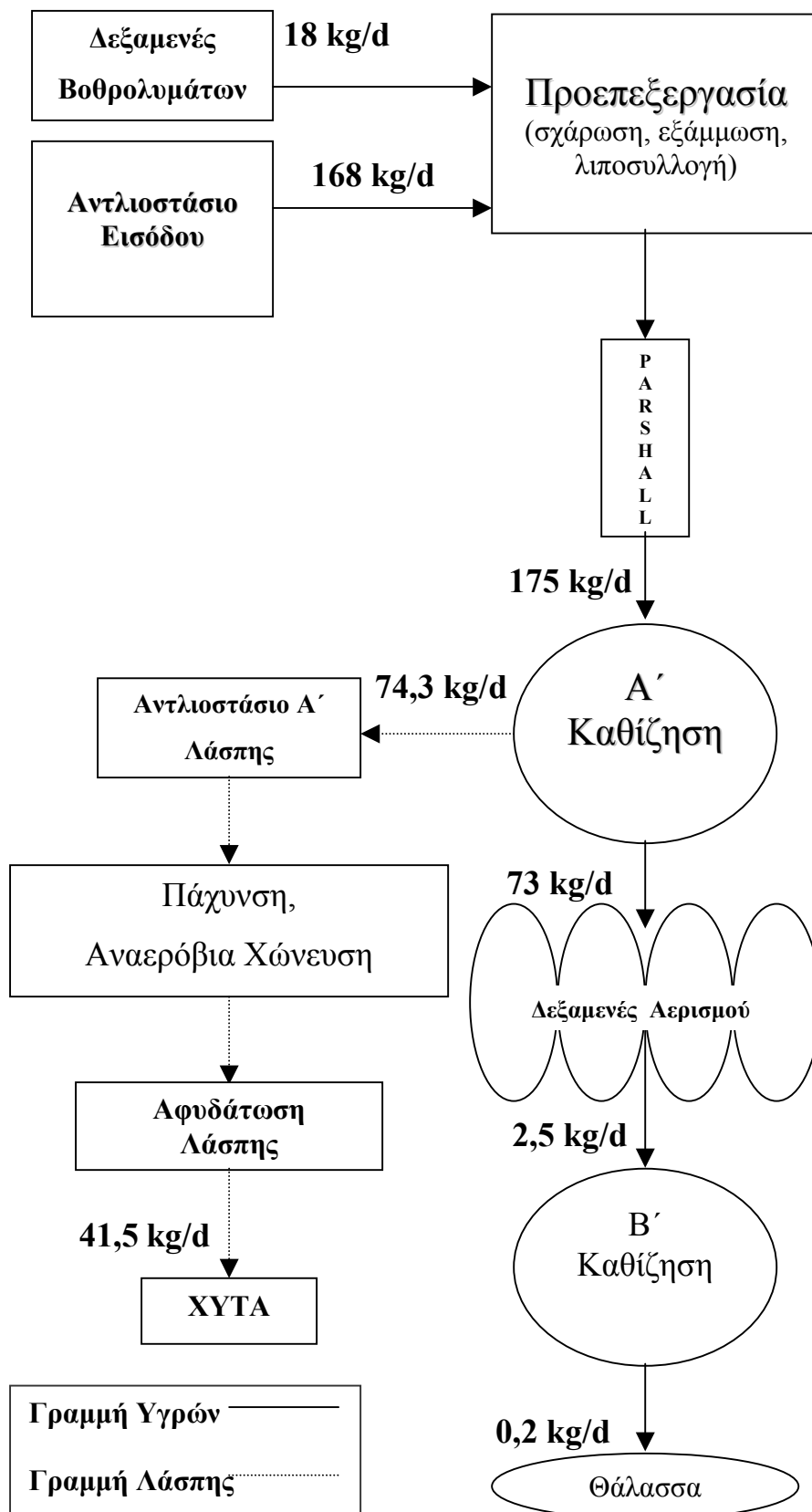
Το χρονικό διάστημα, συνεχίζοντας, των 10 περίπου ωρών που θα παραμείνουν τα LAS στο αμέσως επόμενο στάδιο των δεξαμενών αερισμού είναι αρκετό για περιορίσει στο ελάχιστο τη συγκέντρωσή τους στο υγρό απόβλητο. Συνολικά περίπου 2,5 kg LAS ημερησίως «επιβιώνουν» από την εκτεταμένη βιοαποδόμηση που συντελείται στις δεξαμενές αερισμού και οδηγούνται στις δεξαμενές Β' καθίζησης, στη συντριπτική του πλειοψηφία σε προσροφημένη μορφή (90%) μιας και τα διαλυμένα LAS ήταν περισσότερο βιοδιαθέσιμα όπως έχει ήδη τονιστεί. Από τις συνολικές απώλειες των LAS στην εγκατάσταση το 38% λαμβάνει χώρα σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας.

Στο τελευταίο στάδιο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων τα LAS είτε καθιζάνουν μαζί με την ενεργό ιλύ και ακολουθούν τη γραμμή ανακυκλοφορίας ή περίσσειας είτε αποβάλλονται στο περιβάλλον με το επεξεργασμένο υγρό. Σε κάθε περίπτωση πρόκειται για πολύ χαμηλές ποσότητες με ενδεικτική τόσο τη συγκέντρωση της Β' λάσπης (0,062 mg/g) όσο και την ημερήσια μάζα στην εκροή η οποία δεν ξεπερνά τα 0,3 kg και αποτελεί μόλις το 0,2% των εισερχόμενων LAS στην εγκατάσταση.

Όσον αφορά τα LAS που κατακρατήθηκαν στην λάσπη της πρωτοβάθμιας δεξαμενής υφίστανται στη συνέχεια όπως δείχνει και το σχήμα τα στάδια επεξεργασίας της ιλύος. Η βιοαποδόμησή τους μπορεί να μην ευνοείται από τις αναερόβιες συνθήκες που συναντούν στις δεξαμενές πάχυνσης και κυρίως σε αυτές της χώνευσης, ωστόσο είναι ικανή στο να απομακρύνει το 45% την αρχικής ποσότητάς τους στη λάσπη διαθέτοντας προς απόρριψη περίπου 40 kg ημερησίως.

---

<sup>39</sup>  $\sigma = [(Parshall) - [(\text{Έξοδος } A') + (A' \text{ Λάσπη})]] / [(Parshall)] * 100\% = 15,8\%$



Σχ. 6.1. Διάγραμμα ροής και ισοζυγίου μάζας των LAS στην εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων Ηρακλείου (σύμφωνα με την παραδοχή της μείωσης των συγκεντρώσεων κατά 70% τη νύχτα).

## 7. Συσχέτιση των συγκεντρώσεων στη σωματιδιακή και διαλυτή φάση με χρήση ισόθερμων προσρόφησης.

### 7.1 Ισόθερμα και ισορροπία

Στην παράγραφο αυτή επιχειρείται η σύνδεση μεταξύ των πειραματικών τιμών των προσροφημένων και διαλυμένων ποσοτήτων των LAS μέσω *ισόθερμων* και η σύγκριση των παραμέτρων που προκύπτουν με αυτές της βιβλιογραφίας.

Όπως είναι γνωστό τα ισόθερμα είναι μοντέλα που περιγράφουν την κατανομή μιας ουσίας στις δύο φάσεις του συστήματος σε κατάσταση *ισορροπίας* υπό *σταθερή θερμοκρασία*. Διάφορα πειράματα προσρόφησης που έχουν διεξαχθεί σε ενεργό ιλύ και σε ιζήματα υψηλής και χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό συμφωνούν στο σύντομο χρονικό διάστημα της τάξεως των 3 - 4 ωρών που απαιτείται για να επέλθει *ισορροπία* [33, 36, 40]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για να φθάσουν τα απόβλητα από τις οικίες στο βιολογικό καθαρισμό του Ηρακλείου απαιτούνται έως και 4 ώρες μπορεί να θεωρηθεί ότι πρακτικά στα υδατικά απόβλητα που έχουν εισέλθει στη μονάδα επικρατεί *ισορροπία*<sup>40</sup> (steady state). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη σταθερότητα της θερμοκρασίας των λυμάτων καθ' όλη την έκταση της εγκατάστασης καθιστά εφικτή την εφαρμογή των μαθηματικών εκφράσεων των ισόθερμων προκειμένου να συσχετισθούν οι ποσότητες των LAS στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση στα δείγματα ροής.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η προσρόφηση των LAS γενικά πραγματοποιείται κατά 50% εντός ολίγων λεπτών έως ωρών και ολοκληρώνεται μετά από κάποιες ημέρες έως μήνες [49]. Η πρόταση αυτή δικαιολογεί πιθανότατα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση τριών δειγμάτων *Εισόδου*, προερχόμενα από το *ίδιο* αρχικό σύνθετο δείγμα, των οποίων ο διαχωρισμός φάσης (διήθηση) πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Συγκεκριμένα από το σύνθετο δείγμα *Εισόδου* της 12<sup>ης</sup> Μαρτίου αναλύθηκαν ποσότητες των 50 ml με διαφορά ενός μήνα. Τα αποτελέσματα του πίνακα 7.1 δείχνουν μια εμφανή αύξηση των προσροφημένων LAS που συνοδεύει την καθυστέρηση της απομόνωσης των

<sup>40</sup> Η θερμοκρασία των αποβλήτων εντός του δικτύου αποχέτευσης δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες μεταβολές.

αιωρούμενων στερεών από την υδατική φάση. Αυτό υποδηλώνει ότι η προσρόφηση εξελίσσεται για μεγάλο χρονικό διάστημα, της τάξης των μηνών, συντελώντας στον εμπλουτισμό των αιωρούμενων στερεών σε LAS.

*Πίνακας 7.1.*

<b>Δείγμα Εισόδου (από 12-3-03)</b>	<b>Περίοδος Ανάλυσης</b>	<b>LAS στα αιωρούμενα στερεά (mg/l)</b>
1	Μάρτιος	<b>6,794</b>
2	Απρίλιος	<b>8,225</b>
3	Μάιος	<b>9,987</b>

Για λόγους που αναπτύχθηκαν νωρίτερα (παρ.3.2) οι ισόθερμες προσρόφησης των LAS στα αιωρούμενα στερεά και στην ενεργό ιλύ των υδατικών αποβλήτων προσεγγίζονται συνήθως με τη γραμμική σχέση (3.5) και τη μη γραμμική σχέση *Freundlich* (3.6) οι οποίες υπενθυμίζεται ότι διατυπώνονται μαθηματικά ως εξής:

$$C_s = K_D C_w$$

$$C_s = K_F C_w^{1/n}$$

Όπου  $C_s$ : μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg/g),

$C_w$ : μάζα ανά μονάδα όγκου διαλύματος (mg/l),

$K_D$ : συντελεστής κατανομής (*partition coefficient*) (l/g),

$K_F$ : παράμετρος που αφορά την ικανότητα ρόφησης (l/g) και

$n$ : συντελεστής έντασης της ρόφησης.

Τα αποτελέσματα πειραμάτων προσρόφησης που προκύπτουν μετά το πέρας του διαστήματος των 3 – 4 ωρών, των οποίων ενδεικτικές τιμές για κάθε ομόλογο αναγράφονται στον πίνακα 3.1, αναπαρίστανται συνήθως με το ισόθερμο *Freundlich* [16, 22, 33, 36, 39].

Παρόλα αυτά το γραμμικό ισόθερμο, εξαιτίας της απλότητάς του αλλά κυρίως λόγω της ικανοποιητικής απόδοσης της προσρόφησης των LAS στην ιλύ που παρέχει, χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μοντέλα μελέτης του γίνεσθαι των εν λόγω επιφανειοδραστικών στο περιβάλλον και σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [26, 27, 34, 38, 49]. Σε αυτό συνηγορεί και ο παράγοντας – εκθετικό  $1/n$  του οποίου οι τιμές για την προσρόφηση των LAS σε ιλύ και ιζήματα βρίσκονται πολύ κοντά στην μονάδα καθιστώντας ουσιαστικά γραμμική τη σχέση των συγκεντρώσεων της ουσίας στα στερεά και στο διάλυμα [16, 33, 36].

## **7.2 «Δείκτης προσρόφησης» και επίδραση της συγκέντρωσης των σωματιδίων**

Στον πίνακα 7.2 με τη βοήθεια συγκεντρώσεων στα δείγματα ροής υπολογίζεται ο συντελεστής  $K$  με τρόπο όμοιο του συντελεστή κατανομής  $K_d$  του γραμμικού ισόθερμου. Ο συντελεστής του πίνακα 7.2 θα πρέπει να επισημανθεί ότι αποτελεί απλώς ένα «δείκτη προσρόφησης» σε κάθε στάδιο επεξεργασίας για τον οποίο στη συνέχεια διερευνάται τόσο η μεταβλητότητα που παρουσιάζει όσο και το αν βρίσκεται εντός ή πλησίον των ορίων ανάλογων συντελεστών της βιβλιογραφίας. Ουσιαστικά, όπως φαίνεται από τους πίνακες 7.3 και 7.4, καθορίζεται από το συντελεστή κατανομής της ένωσης (ή των ενώσεων) με την ισχυρότερη παρουσία στο διάλυμα<sup>41</sup> και αποτελεί ένα μέτρο της προσροφητικής τάσης του εν λόγω συνόλου (με τις συγκεκριμένες αναλογίες ομολόγων).

---

<sup>41</sup> Αυτό ισχύει για όλα τα σημεία δειγμάτων ροής του πίνακα 7.2. Στους πίνακες 7.3 και 7.4 περιέχονται αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε ομόλογο από τα δείγματα *Parshall* και *Εισόδου Β'ΔΚ* μιας και αυτά παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον προς μελέτη της προσρόφησης, ως εισερχόμενα στις δεξαμενές Α' και Β' καθίζησης, των οποίων τα αιωρούμενα στερεά συνθέτουν την Α' και τη Β' λάσπη αντίστοιχα.

**Πίνακας 7.2. Προσδιορισμός του «δείκτη προσρόφησης» *K* από τα πειραματικά δεδομένα (Μάιος).**

<b>Δείγμα</b>	<b>LAS Διαλυμένα (mg/l)</b>	<b>LAS προσροφημένα (mg/g)</b>	<b>K (l/kg)</b>	<b>Αιωρούμενα στερεά (g/l)</b>
Βοθρολύματα	2,519	11,714	4649	0,796
Parshall	2,149	13,295	6187	0,555
Έξοδος Α' ΔΚ	1,640	16,753	10216	0,125
Είσοδος Β' ΔΚ	0,010	0,018	1778	5,475
Έξοδος Β' ΔΚ	0,008	0,076	9460	0,035

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δειγμάτων μεταξύ τους παρατηρούμε μικρές σχετικά μεταβολές των συγκεντρώσεων των LAS στη διαλυτή φάση και αρκετά εντονότερες στη σωματιδιακή από τις δεξαμενές Βοθρολυμάτων έως την έξοδο της Δεξαμενής Α' Καθίζησης. Οι μεταβολές αυτές αρκούν ώστε να διπλασιάσουν το συντελεστή *K* στην Έξοδο Α' ΔΚ σε σχέση με των Βοθρολυμάτων καθώς τα LAS στα στερεά ακολουθούν αυξητική τάση ενώ στη διαλυτή μορφή πτωτική. Ανάλογη εικόνα έχουμε στα δείγματα Εισόδου και Εξόδου Β' ΔΚ όπου η κατανομή των LAS, λόγω σχεδόν αποκλειστικά της σωματιδιακής φάσης, παρουσιάζει μεγάλη διαφορά.

Η μεταβλητότητα του βαθμού προσρόφησης ανά σημείο δειγματοληψίας όπως γίνεται αντιληπτό από τον πίνακα συνδέεται με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών. Αυτό προφανώς προκύπτει συγκρίνοντας αφενός τα δείγματα Βοθρολυμάτων, Parshall, Εξόδου Α' ΔΚ μεταξύ τους και αφετέρου αυτά από Είσοδο Β' ΔΚ και Έξοδο Β' ΔΚ τα οποία περιέχουν στερεά όμοιας σύστασης (Α' λάσπη τα τρία πρώτα και Β' λάσπη τα τελευταία) και συγχρόνως δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές στη συγκέντρωση στη διαλυτή φάση («απουσία» βιοαποδόμησης). Πράγματι όσο μειώνεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε στερεά τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των LAS ανά γραμμάριο ξηρής ύλης. Το γεγονός



αυτό επιβεβαιώνεται και μέσα από τη σύγκριση δειγμάτων που έχουν συλλεχθεί από το ίδιο σημείο<sup>42</sup>.

Από την άλλη θα μπορούσε να ειπωθεί ότι το φαινόμενο της προσρόφησης εξελίσσεται σε τέτοιο βαθμό ώστε με το πέρας του υδραυλικού χρόνου παραμονής να εμπλουτίζονται τα αιωρούμενα στερεά σε LAS δικαιολογώντας αυτή τη μεταβολή. Χωρίς να αποκλείει κανείς τη συνεισφορά αυτού του παράγοντα, το αρχικό συμπέρασμα παραμένει ακλόνητο αν επιπλέον ληφθούν υπόψη οι αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις των LAS ανά γραμμάριο ιλύος στην Α΄ Δεξαμενή από τις αντίστοιχες στα συντριπτικά λιγότερα αιωρούμενα της Εξόδου Α΄ ΔΚ.

Η επίδραση της συγκέντρωσης των σωματιδίων (*“particle concentration effect”*) στην προσρόφηση των οργανικών ενώσεων γενικότερα έχει γίνει αντικείμενο πολλών μελετών χωρίς ωστόσο να είναι πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός του φαινομένου. Σύμφωνα με την πιθανότερη ίσως εκδοχή υπεύθυνες είναι οι κρούσεις μεταξύ των σωματιδίων οι οποίες εκτοπίζουν τις προσροφημένες ουσίες από την επιφάνεια των στερεών [34, 37]. Επομένως, κατά αυτή την άποψη, υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων, οι οποίες συνεπάγονται πολλαπλάσιες κρούσεις που επιφέρουν με τη σειρά τους μια νέου «τύπου» εκρόφηση, έχουν σαν αποτέλεσμα χαμηλότερες προσροφηθείσες ποσότητες των ενώσεων σε αυτά.

Αυτή η νέου «τύπου» εκρόφηση αποτελεί την κεντρική ιδέα του μοντέλου προσρόφησης ανιονικών επιφανειοδραστικών που ανέπτυξε ο DI Toro το 1990 [37]. Σύμφωνα με τη φόρμουλα αυτή (*“particle interaction model”*) πέρα από τις γνωστές («συμβατικές») διεργασίες – αντιδράσεις της ρόφησης και εκρόφησης υπάρχει ένας τρίτος μηχανισμός που απορρέει από τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων και προκαλεί περαιτέρω εκρόφηση καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των στερεών. Ο DI Toro με το «μοντέλο της αλληλεπίδρασης σωματιδίων» υπολογίζει τη σταθερά κατανομής  $K_d$  για τα ανιονικά επιφανειοδραστικά λαμβάνοντας υπόψη και τη συγκέντρωση των στερεών στο διάλυμα.

---

<sup>42</sup> Π.χ τα δείγματα βοθρολυμάτων 2ης (με SS: 0,76 g/l) και 3ης ημέρας (με SS: 0,84 g/l) περιείχαν 10,213 mg/l (13,4 mg/g) και 10,033 mg/l (11,95 mg/g) προσροφημένα LAS. Ομοίως τα δείγματα Εισόδου Β΄ ΔΚ πρωινό (SS: 5,88 g/l) και απογευματινό (SS: 4,62 g/l), βλ. § 6.3, περιείχαν 0,27 mg/l (0,046 mg/g) και 0,28 mg/l (0,062 mg/g) προσροφημένα LAS αντίστοιχα.

### 7.3 Τα δείγματα Parshall και Εισόδου Β' ΔΚ

Επιστρέφοντας στη σταθερά  $K$  του πίνακα 7.2 και με τη βοήθεια των πινάκων 7.3 και 7.4 μπορούμε να προχωρήσουμε σε συγκρίσεις με τιμές συντελεστών προσρόφησης της βιβλιογραφίας έχοντας βεβαίως υπόψη τις έντονα, πολλές φορές, διαφορετικές συνθήκες που επικρατούν στην πραγματικότητα από ό,τι στο εργαστήριο οι οποίες δυσκολεύουν ιδιαίτερα κάτι τέτοιο.

Όσον αφορά το δείγμα Parshall (πίν.7.3) καταρχήν είναι φανερό, όπως ωρύτερα αναφέρθηκε, ότι το ομόλογο  $C_{11}$  λόγω της ισχυρότερης παρουσίας του έναντι των άλλων ομολόγων καθορίζει την τιμή της σταθεράς  $K$  για το σύνολο των LAS στο δείγμα. Παράλληλα, οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις των  $C_{12}$  και  $C_{13}$  που βρέθηκαν στη διαλυτή φάση λόγω της έντονης και ταχείας βιοαποδόμησής τους επέφεραν αυτές τις υψηλές και απαράδεκτες ως προς τους πραγματικούς συντελεστές κατανομής τιμές.

Ωστόσο οι τιμές που προκύπτουν από τα ομόλογα  $C_{10}$  και  $C_{11}$ , 1179 l/kg και 5290 l/kg αντίστοιχα, είναι συγκρίσιμες με τις τιμές  $K_d$  που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Στην Α' λάσπη κατά τον *John Jensen (1998)* [6] ο συντελεστής προσρόφησης των LAS κυμαίνεται από 600 έως 5000 l/kg ενώ σε μοντέλο για τη μελέτη του γίνεσθαι των LAS σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [49] η παράμετρος που αφορά την προσρόφηση εκτιμάται σε 1000 με 4000 l/kg.

Πίνακας 7.3. Προσδιορισμός του «δείκτη προσρόφησης»  $K$  για τα ομόλογα LAS στο διάλυτο Parshall

Parshall	Διαλυμένα (mg/l)	Προσροφημένα (mg/g)	$K$ (l/kg)
$C_n$ LAS			
$C_{10}$ LAS	1,121	1,322	1179
$C_{11}$ LAS	0,950	5,028	5290
$C_{12}$ LAS	0,073	4,315	59426
$C_{13}$ LAS	0,005	2,629	550576
Σύνολο	2,149	13,295	6187

**Πίνακας 7.4. Προσδιορισμός του «δείκτη προσρόφησης»  $K$  για τα ομόλογα LAS στην Είσοδο Β' ΔΚ.**

<b>Είσοδος Β' ΔΚ</b>	<b>Διαλυμένα (mg/l)</b>	<b>Προσροφημένα (mg/g)</b>	<b>K (l/kg)</b>
<b>C<sub>n</sub>LAS</b>			
C <sub>10</sub> LAS	0,004	0,002	501
C <sub>11</sub> LAS	0,005	0,005	1004
C <sub>12</sub> LAS	0,001	0,006	4495
C <sub>13</sub> LAS	0,0003	0,005	16180
Σύνολο	0,010	0,018	1778

Μελετώντας το δείγμα Εισόδου Β' ΔΚ παρατηρούμε ότι οι τιμές της σταθεράς αναλογίας που προκύπτουν για τα ομόλογα LAS *προσεγγίζουν* σε ικανοποιητικό βαθμό αυτές της βιβλιογραφίας. Εξάιρεση ίσως αποτελεί το C<sub>13</sub> του οποίου η ιδιαίτερα ταχεία βιοδιάσπαση περιορίζει την παρουσία του στη διαλυτή φάση προκαλώντας απόκλιση του συντελεστή  $K$  από τις θεωρητικές τιμές. Πράγματι οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης σε ενεργό ιλύ που δίδονται από τον Games et al. (1982) είναι 220 l/kg, 1000 l/kg, 3070 l/kg και 9030 l/kg για το C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, και το C<sub>13</sub> αντίστοιχα. Συγκεκριμένα για το C<sub>12</sub> μετά από όμοια πειράματα η παράμετρος κατανομής εκτιμάται σε 3630 l/kg [16] ενώ για το C<sub>13</sub> ο συντελεστής κατανομής ανάμεσα σε ενεργό ιλύ και νερό σκληρότητας ίδιας με του νερού της πόλης του Ηρακλείου υπολογίζεται σε 12303 l/kg [33]. Επιπλέον το μοντέλο WWTREAT για το C<sub>12</sub>LAS χρησιμοποιεί για το συντελεστή  $K_d$  τιμή μέχρι και 4000 l/kg [38, 45] ενώ αρκετά χαμηλότερη είναι η τιμή, 1660 l/kg, που εφαρμόζει το μοντέλο SIMPLETREAT [26] για το ίδιο ομόλογο.

Συνεχίζοντας την αναφορά σε πειραματικές τιμές του συντελεστή προσρόφησης, ο M. T. Garcia et al. (2002) [33] σχετίζοντας γραμμικά τη διαλυτή με την προσροφημένη ποσότητα των LAS σε απιονισμένο διάλυμα που περιείχε ενεργό ιλύ εξήγαγε τα εξής αποτελέσματα: 256 l/kg για το C<sub>10</sub>, 736 l/kg για το C<sub>11</sub>, 1416 l/kg για το C<sub>12</sub>, 5307 για το C<sub>13</sub> και 12140 l/kg για το C<sub>14</sub>LAS. Κάνοντας το ίδιο τεστ παρουσία ιόντων ασβεστίου, η αύξηση της σκληρότητας όπως αναμενόταν ενέτεινε

το φαινόμενο της προσρόφησης η οποία κατά κανόνα περιγράφηκε καλύτερα από το ισόθερμο *Freundlich*.

Στον πίνακα 7.5 εφαρμόζουμε τις παραμέτρους του ισόθερμου *Freundlich* που προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη, [33], στις συγκεντρώσεις των LAS που μετρήθηκαν στα αιωρούμενα του δείγματος Εισόδου Β' ΔΚ (Μαΐου) προκειμένου να συγκριθούν οι προβλεπόμενες με τις υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις στη διαλυτή φάση.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η σχέση (3.6):

$$C_s = K_F C_w^{1/n} \Rightarrow C_w = (C_s/K_F)^n \quad \text{ή}$$

$$\log C_w = n(\log C_s - \log K_F)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως αναφέρεται και στον πίνακα 7.5, οι σταθερές *Freundlich*, προέκυψαν από πειράματα στα οποία η σκληρότητα του νερού ήταν 300 mg/l CaCO<sub>3</sub>. Η τιμή αυτή είναι όμοια με αυτή του πόσιμου νερού της πόλης του Ηρακλείου η οποία κυμαίνεται μεταξύ 267 και 320 mg/l CaCO<sub>3</sub>.

**Πίνακας 7.5. Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων συγκεντρώσεων των διαλυτών LAS στο δείγμα Εισόδου Β' ΔΚ**

Είσοδος Β' ΔΚ	$K_F^*$ (l/kg)	$n^*$	Προσροφημένα (mg/g)	Διαλυμένα (mg/l) (πειραματική)	Διαλυμένα (mg/l) (προβλεπόμενα)
$C_n$ LAS					
C <sub>10</sub> LAS	380	0,893	0,002	0,004	0,009
C <sub>11</sub> LAS	1349	1,000	0,005	0,005	0,004
C <sub>12</sub> LAS	2239	0,689	0,006	0,001	0,017
C <sub>13</sub> LAS	12303	0,961	0,005	0,0003	0,0006

\* Σταθερές *Freundlich*, σκληρότητα νερού 300 mg/l CaCO<sub>3</sub> [33].

Οι εμπειρικές σχέσεις μέσω των οποίων σχετίζονται οι ποσότητες μιας ένωσης στη διαλυτή και στη σωματιδιακή φάση είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη

μελέτη του γίνεσθαι αυτών των ουσιών στο περιβάλλον. Γνωρίζοντας λόγου χάρι το συντελεστή προσρόφησης των LAS σε κάποιο ίζημα όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες είναι εφικτό να εκτιμηθεί η βιοδιαθέσιμη ποσότητά τους στο σύστημα.

Στην προκειμένη περίπτωση, ωστόσο, αυτό δε συμβαίνει διότι είναι φανερό ότι στις δεξαμενές αερισμού τα LAS βιοδιασπώνται και στις δύο φάσεις. Καθώς όμως τα διαλυτά LAS αποδομούνται γρηγορότερα από ό,τι τα προσροφημένα (βλ. παρ.3.1) και, το σημαντικότερο, με ρυθμό μεγαλύτερο από αυτόν της εκρόφησης όπως φάνηκε από τα προηγούμενα αποτελέσματα, οι πειραματικές τιμές αναμένονται μικρότερες από τις προβλεπόμενες του μοντέλου ισορροπίας. Τα αποτελέσματα του πίνακα 7.5 αντικατοπτρίζουν πλήρως τις παραπάνω προτάσεις όπου με εξαίρεση το C<sub>12</sub> τουλάχιστον η τάξη μεγέθους συμπίπτει για τις πειραματικές και προβλεπόμενες συγκεντρώσεις των διαλυτών ομολόγων.

Μία άλλη αξιοσημείωτη παρατήρηση, η οποία χαρακτηριστικότερα προκύπτει από τα αποτελέσματα του C<sub>12</sub>, αφορά τα όρια αξιοπιστίας των ισόθερων σχέσεων. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3 το γραμμικό ισόθερμο είναι κατάλληλο για χαμηλές συγκεντρώσεις ουσίας σε αντίθεση με τα μη γραμμικά (ανάμεσά τους και το Freundlich) τα οποία εκφράζουν το φαινόμενο ορθότερα για υψηλότερες συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα των πινάκων 7.4 και 7.5 αφήνουν «εντυπώσεις» υπέρ της παραπάνω πρότασης.

## 8. Διερεύνηση και πρόβλεψη της συγκέντρωσης των LAS με τη βοήθεια μαθηματικών μοντέλων προσομοίωσης.

### 8.1 Εισαγωγή

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η πρόβλεψη της συγκέντρωσης των LAS με χρήση απλών μαθηματικών εξισώσεων εισάγοντας σε αυτές κατάλληλες παραμέτρους είτε πειραματικής (από την παρούσα εργασία) είτε βιβλιογραφικής προέλευσης. Η προσπάθεια αυτή εστιάζεται στις τρεις βασικές μονάδες της εγκατάστασης γύρω από τις οποίες επικεντρώθηκε το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όσον αφορά την τύχη των LAS στο Βιολογικό Καθαρισμό. Πρόκειται για τη *Δεξαμενή Α' Καθίζησης*, τις *Δεξαμενές Αερισμού* και τις *Δεξαμενές Β' Καθίζησης* για τις οποίες επισημαίνεται ότι επιχειρείται η *ποιοτική εκτίμηση της επίδρασής τους στο γίνεσθαι των εν λόγω επιφανειοδραστικών*.

Θεωρώντας ότι στα παραπάνω συστήματα οι υπό μελέτη ουσίες είναι *ομοιόμορφα κατανεμημένες* είναι δυνατό σε καθένα από αυτά να εφαρμοστεί το *μοντέλο των μηδέν διαστάσεων ή μοντέλο του κουτιού* στηριζόμενοι στη βασική αρχή που διέπει τη μελέτη του γίνεσθαι ενώσεων με χρήση μοντέλων, το *ισοζύγιο της μάζας*, η οποία διατυπώνεται παραστατικά ως εξής:

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{ρυθμός} \\ \text{μεταβολής} \\ \text{της μάζας} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{άθροισμα} \\ \text{εισροών} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{άθροισμα} \\ \text{εσωτερικών} \\ \text{πηγών} \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|} \hline \text{άθροισμα} \\ \text{εκροών} \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|} \hline \text{άθροισμα} \\ \text{εσωτερικών} \\ \text{δεξαμενών} - \\ \hline \end{array}$$

Εφόσον είναι γνωστοί οι μηχανισμοί διάδοσης και απομάκρυνσης των ενώσεων σε κάθε σύστημα είναι εύκολο με κατάλληλες προϋποθέσεις να στοιχειοθετηθεί η διαφορική εξίσωση η οποία περιγράφει το ισοζύγιο μάζας. Το ζητούμενο στην παρούσα περίπτωση είναι ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των

LAS στην απορροή των τριών συστημάτων σε κατάσταση ισορροπίας, κάτι που πρακτικά επιτυγχάνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα<sup>43</sup>.

Πριν προχωρήσουμε στη μαθηματική περιγραφή των μηχανισμών διάδοσης και απομάκρυνσης, οι οποίοι θα ληφθούν υπόψη για τη μελέτη του γίνεσθαι των LAS στην εγκατάσταση, θα πρέπει να εισάγουμε τις παρακάτω μεταβλητές που θα χρησιμοποιηθούν στις εξισώσεις ισοζυγίου μάζας και είναι οι εξής:

- Η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο σύστημα  $s = M_s/V_w$  (8.1) όπου  $M_s$ : η ολική μάζα σωματιδίων,  $V_w$ : ο όγκος του νερού
- Η διαλυτή συγκέντρωση της ουσίας αναγόμενη στον ολικό όγκο του συστήματος

$$C_d = \frac{V_w}{V_t} C_w = \varphi C_w \quad (8.2)$$

- Η προσροφημένη μάζα της ουσίας προς τον ολικό όγκο του συστήματος

$$C_p = C_s \frac{M_s}{V_t} \quad (8.3)$$

όπου  $\varphi$  το κλάσμα του ολικού όγκου που καλύπτεται από νερό και  $M_s/V_t$  η μάζα στερεών σωματιδίων ανά ολικό όγκο. Στην προκειμένη περίπτωση τα όρια του συστήματος προσδιορίζονται από τον όγκο που καλύπτει το νερό επομένως

$$V_w = V_t \quad (8.4) \text{ και}$$

$$C_d = C_w \quad (8.5)$$

$$C_p = C_s s \quad (8.6)$$

---

<sup>43</sup> Ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της υπό μελέτη ουσίας και του συστήματος. Περισσότερες λεπτομέρειες για αυτό το θέμα αναφέρονται στο παράρτημα.

και η ολική συγκέντρωση  $C_t = C_w + C_p$  (8.7)

## 8.2 Μηχανισμοί διάδοσης και απομάκρυνσης των LAS

Οι διεργασίες στις οποίες οφείλεται η μεταβολή της μάζας των LAS στο σύστημα αναφέρονται και εκφράζονται με τις κατάλληλες μεταβλητές στη συνέχεια. Στο σύνολό τους περιλαμβάνονται:

- Η μεταφορά μάζας στο σύστημα με ρυθμό

$$I_d = QC_{in,d} \quad (8.8) \quad \text{και}$$

$$I_p = QC_{in,p} \quad (8.9)$$

στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση αντίστοιχα. Ως σταθερά του ρυθμού μεταφοράς μάζας ορίζουμε την παράμετρο  $k_t = Q/V$  (8.10)

όπου  $Q$  η ροή των λυμάτων και  $V$  ο όγκος του συστήματος.

- Η απώλεια μάζας ίση με αυτή που μεταφέρεται εκτός συστήματος με το υδατικό ρεύμα με αντίστοιχες παραμέτρους

$$O_d = QC_{out,d} \quad (8.11), \quad O_p = QC_{out,p} \quad (8.12) \quad \text{και} \quad k_t = Q/V,$$

όπου  $C_{out}$  η συγκέντρωση στην έξοδο<sup>44</sup>.

- Η καθίζηση ή ιζηματοποίηση η οποία αφορά προφανώς μόνο τις προσροφηθείσες ποσότητες στα αιωρούμενα στερεά. Ο ρυθμός εναπόθεσης των σωματιδίων,

---

<sup>44</sup> Λόγω της ομοιογενούς κατανομής που προϋποθέτει το μοντέλο η συγκέντρωση στα όρια του συστήματος είναι ίση με τη συγκέντρωση  $C$  εντός αυτού.



δεδομένης της απουσίας ρευμάτων στον όγκο της δεξαμενής, μπορεί κατά προσέγγιση να εκτιμηθεί ως:

$$k_s = \frac{\text{σωματίδια κινούμενα καθοδικά ανά επιφάνεια}}{\text{και χρόνο } \Delta t} = sv_s/sh = v_s/h \quad (8.13)$$

όπου  $v_s$  η μέση ταχύτητα καθίζησης και  $h$  το μέσο βάθος της δεξαμενής. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέση ταχύτητα συνδέεται με το μέσο βάθος της δεξαμενής μέσω του μεγέθους της επιφανειακής φόρτισης<sup>45</sup> ως εξής:

$$\frac{Q}{A} = \frac{h}{t_{\text{παρ}}} = v_s \quad (8.14) \Rightarrow \frac{1}{t_{\text{παρ}}} = \frac{v_s}{h}$$

$$\text{επομένως} \quad k_s = \frac{1}{t_{\text{παρ}}} \quad (8.15)$$

όπου  $t_{\text{παρ}}$  ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής στο σύστημα.

- Οι απώλειες λόγω **βιοαποδόμησης** με διαφορετικούς ρυθμούς για κάθε φάση:  $k_{rd}$  και  $k_{rp}$ .

### 8.3 Παραδοχές

Στην παρούσα μελέτη υιοθετούνται οι παρακάτω υποθέσεις που αφορούν:

α) την κατανομή των LAS. Θεωρείται *ομοιογενής* σε όλο τον όγκο κάθε συστήματος.

<sup>45</sup> Αν υποθέσουμε ότι η μέση ταχύτητα των σωματιδίων είναι  $v_s$  τότε το νερό «καθαρίζεται» (από τα αιωρούμενα) με ρυθμό ίσο με  $Av_s$ , όπου  $A$ : η επιφάνεια της δεξαμενής. Με τον ίδιο ρυθμό κατά συνέπεια «απαιτείται» να εξέρχεται το νερό από το σύστημα:  $Q = Av_s$ ,  $Q/A$ : επιφανειακή φόρτιση.

β) τη ροή των υδάτων  $Q$ . Θεωρείται σταθερή και ίση με τη μέση ωριαία παροχή  $Q = 1000 \text{ m}^3/\text{h}$ .

γ) την εισερχόμενη ποσότητα των LAS  $C_{in}$  σε κάθε σύστημα. Υποτίθεται σταθερή και ίση με την μέση τιμή των πειραματικών μετρήσεων των σύνθετων δειγμάτων του Μαΐου.

δ) τη συγκέντρωση  $s$  των αιωρούμενων στερεών. Λαμβάνεται ως αμετάβλητη με το χρόνο και το χώρο σε κάθε σύστημα.

ε) τη βιοαποδόμηση. Δε λαμβάνεται υπόψη στις δεξαμενές καθίζησης παρά μόνο στις δεξαμενές αερισμού.

στ) την προσρόφηση. Θεωρείται στιγμιαίας διάρκειας φαινόμενο, πλήρως αντιστρεπτή και γραμμική ως προς τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων στις δύο φάσεις.

Όσον αφορά την προσρόφηση θα πρέπει να προσθέσουμε ότι το φαινόμενο πρακτικά έχει φθάσει σε κατάσταση ισορροπίας στα τρία συστήματα (βλ. §7.1). Με την τελευταία παραδοχή υποτίθεται ότι έχει άπειρο ρυθμό γεγονός που επιτρέπει τη συσχέτιση των ρυθμών μεταβολής της συγκέντρωσης της ουσίας στις δύο φάσεις μέσω ισόθερμης σχέσης<sup>46</sup> [4]. Επιπλέον η αντιστρεψιμότητα και η γραμμικότητα παρόλη την κατά περίπτωση απόκλισή τους από την πραγματικότητα, ιδιαίτερα της πρώτης σε έντονα υδρόφοβες ενώσεις, υιοθετούνται μαζί με τις υπόλοιπες υποθέσεις που αναφέρθηκαν για την προσρόφηση από διάφορες μελέτες όπως των *P. Fauser et al.* (2002) - [49] και *J. Struijs et al* (1991, μοντέλο SIMPLETREAT)<sup>47</sup> - [38].

Από τις παραπάνω υποθέσεις προκύπτει και η σταθερότητα δύο χρήσιμων συντελεστών  $f_w$  και  $f_s$  που εκφράζουν το κλάσμα της ουσίας στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση αντίστοιχα.

---

<sup>46</sup> Στην προκειμένη περίπτωση τη γραμμική.

<sup>47</sup> Για τους ισχυρισμούς και τις παλαιότερες παρατηρήσεις που επικαλείται το μοντέλο SIMPLETREAT γύρω από το γραμμικό ισόθερμο στα λύματα έχει γίνει αναφορά νωρίτερα (βλ. §3.2).

$$f_w = \frac{C_d}{C_t} = \frac{C_d}{C_d + C_p} = \frac{\left(\frac{V_w}{V_t}\right)C_w}{\left(\frac{V_w}{V_t}\right)C_w + C_s\left(\frac{M_s}{V_t}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{C_s}{C_w} \frac{M_s}{V_w}} \Rightarrow$$

$$f_w = \frac{1}{1 + k_d S} \quad (8.16)$$

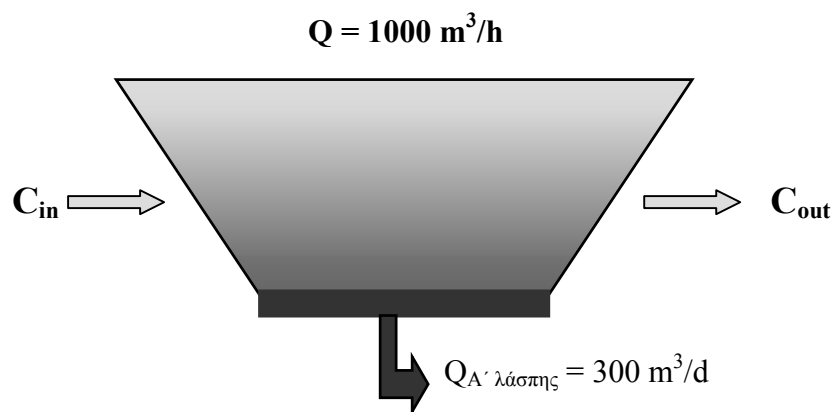
$$f_s = \frac{C_p}{C_t} = 1 - f_w \Rightarrow f_s = \frac{k_d S}{1 + k_d S} \quad (8.17)$$

Οι συντελεστές  $f_w$  και  $f_s$  εξυπηρετούν στο να εκφράσουμε τις συγκεντρώσεις σε κάθε φάση συναρτήσει της ολικής συγκέντρωσης  $C_t$ :

$$C_d = f_w C_t \quad (8.18)$$

$$C_p = f_s C_t = (1 - f_w) C_t \quad (8.19)$$

#### 8.4 Δεξαμενή Α΄ Καθίζησης



*Σχ.8.1 Δεξαμενή Α΄ Καθίζησης. Τα σωματίδια που καθιζάνουν, διεργασία η οποία συμβολίζεται με  $S$ , παρασύρουν τα προσκολλημένα σε αυτά LAS περιορίζοντας την παρουσία τους στα λύματα.*

Εφαρμόζουμε το ισοζύγιο μάζας για την Αβάθμια Δεξαμενή Καθίζησης με τη βοήθεια του σχήματος 8.1. Υπενθυμίζεται ότι λόγω πλήρους ανάμιξης η οποία έχει υποθεθεί, η συγκέντρωση στην έξοδο, την οποία αναζητούμε, είναι ίση με τη συγκέντρωση εντός του συστήματος που σημαίνει ότι ο ρυθμός μεταβολής της τελευταίας που εκφράζεται μέσω του ισοζυγίου μάζας θα δίνει το ρυθμό μεταβολής που μας ενδιαφέρει.

Λαμβάνοντας υπόψη την καθίζηση μέσω των αιωρούμενων στερεών ως το μοναδικό υπεύθυνο φαινόμενο απώλειας των LAS στο σύστημα<sup>48</sup>:

$$\frac{dC_{out1}}{dt} = k_{t1}(C_{in1} - C_{out1}) - k_{s1}(1 - f_{w1})C_{out1} \quad (8.20)$$

Η εξίσωση (8.20) είναι της μορφής  $dy/dt = J - ky$  και ανήκει στην κατηγορία των πρώτης τάξεως γραμμικών μη ομογενών διαφορικών εξισώσεων οι λύσεις της οποίας παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 8.1.

<b>Πίνακας 8.1</b> Λύσεις της πρώτης τάξεως γραμμικής μη ομογενούς διαφορικής εξίσωσης
$\frac{dy}{dt} = J - ky \quad k > 0$
$y^0$ : αρχική τιμή για $t=0$
<b>α. Σταθεροί συντελεστές (J,k)</b>
$y(t) = y^\infty + (y^0 - y^\infty)e^{-k t} = y^0 e^{-kt} + y^\infty(1 - e^{-kt})$ , $y^\infty = J/k$ : <b>κατάσταση ισορροπίας</b>
<b>β. Μεταβαλλόμενη εισροή J(t), k: σταθερό</b>

<sup>48</sup> Για λόγους απλότητας οι ολικές συγκεντρώσεις στο εξής εκφράζονται με τους συμβολισμούς  $C_{in}$ ,  $C_{out}$  με αριθμητικούς δείκτες που αντιστοιχούν στο εκάστοτε σύστημα.

$$y(t) = y^0 e^{-kt} + \int_0^t e^{-k(t-t')} J(t') dt'$$

γ. Μεταβαλλόμενοι συντελεστές  $J(t)$ ,  $k(t)$

$$y(t) = y^0 e^{-\Phi(t)} + e^{-\Phi(t)} \int_0^t e^{\Phi(t')} J(t') dt' \quad \text{όπου} \quad \Phi(t) = \int_0^t k(t') dt'$$

Η λύση (α) του πίνακα 8.1 αποτελεί και τη λύση του παρόντος προβλήματος, όπως φυσικά και αυτών που θα εξεταστούν στη συνέχεια, καθώς οι συντελεστές  $J$  και  $k$  είναι σταθεροί, οι οποίοι στην προκειμένη περίπτωση ισούνται με

$$J = k_{t1} C_{in1} \quad \text{και} \quad k = k_{t1} + k_{s1}(1-f_{w1})$$

Όπως φαίνεται από τη λύση της εξίσωσης λόγω του εκθετικού  $e^{-kt}$  σχετικά γρήγορα (βλ. παράρτημα) στο σύστημα επέρχεται ισορροπία οπότε

$$y(t) \sim y^\infty \quad \text{και} \quad dy/dt = 0.$$

Η ζητούμενη συγκέντρωση των LAS στην απορροή της δεξαμενής τότε θα είναι:

$$C_{out1} = \frac{k_{t1} C_{in1}}{k_{t1} + k_{s1}(1-f_{w1})} \quad (8.21)$$

όπου  $C_{in1} = 9,573 \text{ mg/l}$ ,

$$k_{t1} = Q/V = 1/t_{\pi\alpha\rho} = k_{s1} = 1/3 \text{ h}^{-1}$$

και από (8.16)  $f_{w1} = 0,2256$  με  $K_d = 6,187 \text{ l/g}$ , όπως υπολογίστηκε στην παράγραφο 7.2 για το διάλυτο Parshall, και  $s = 0,555 \text{ mg/l}$  (πίν.7.2).

$$\text{Επομένως η (8.21)} \Rightarrow C_{out1} = 5,395 \text{ mg/l}$$

Η πειραματική τιμή στην Έξοδο της Πρωτοβάθμιας Δεξαμενής είναι  $C_{πειρ} = 3,734 \text{ mg/l}$  οπότε το ποσοστιαίο σφάλμα (ή εκατοστιαία διαφορά) της παραπάνω μεθόδου είναι

$$\sigma_1 = (C_{θεωρ} - C_{πειρ})/C_{πειρ} * 100\% = 44\%$$

όπου  $C_{θεωρ} = C_{out1}$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή  $C_{πειρ} = 3,734 \text{ mg/l}$  αποτελεί τη μέση τιμή των εισερχόμενων στη δεξαμενή LAS κατά τις ώρες υψηλής παροχής. Η τιμή ισορροπίας που αντιστοιχεί σε αυτή την υποθετική σταθερή εισροή των «ημερήσιων» ωρών αναμένεται λίγο μεγαλύτερη. Πράγματι στο σύστημα έπειτα από την παύση της χαμηλής νυχτερινής εισροής των LAS (9:00) αποκτάται σε περίπου 5 h (βλ. παράρτημα 1) σταθερή συγκέντρωση και μεγαλύτερη από τη μέση ημερήσια ακριβώς λόγω της μεγαλύτερης παροχής των LAS κατά το διάστημα 9:00 – 23:00. Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίστηκε στο παράρτημα 2, ισούται με  $4,073 \text{ mg/l}$  ( $= C_{2\mu(i)}$ )  $= 12/11C_{πειρ}$ ) και δίνει ποσοστιαίο σφάλμα  $\sigma_2 = 32,4\%$ .

Το παραπάνω σφάλμα οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό στις «απώλειες» στη διαλυτή φάση, περίπου σε  $0,5 \text{ mg/l}$  υπολογίστηκαν πειραματικά, όπου θεωρήθηκε ότι η συγκέντρωση των LAS παραμένει αμετάβλητη. Οι «απώλειες» αυτές αποδίδονται προφανώς σε σημαντικό βαθμό και στο *πειραματικό σφάλμα* πέρα από την, έστω και περιορισμένη, δράση των γνωστών διεργασιών βιοαποδόμησης και προσρόφησης<sup>49</sup>. Παρόλα αυτά ο παραπάνω απλοϊκός υπολογισμός μας δίνει μια διόλου πλασματική εκτίμηση της απομάκρυνσης των LAS κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την οποία προβλέπει ότι ανέρχεται στο 43% περίπου των εισερχόμενων<sup>50</sup>. Αυτό το ποσοστό απαντάται στην πραγματικότητα όπως έδειξαν οι αναλύσεις των δειγμάτων του Μαρτίου, κατά τις οποίες στην Έξοδο της Α' Δεξαμενής υπολογίστηκε μείωση των LAS περίπου 41% (πίν.6.1), αλλά και άλλες σχετικές μελέτες [41, 48].

---

<sup>49</sup> Η μείωση των αιωρούμενων στερεών λόγω καθίζησης στην Α' Δεξαμενή ενδέχεται να προκαλεί αύξηση της προσρόφησης (Βλ. κεφ.7 για την επίδραση της συγκέντρωσης των σωματιδίων, *solids effect*).

<sup>50</sup> Αναφερόμαστε προφανώς στις πειραματικές ποσότητες.

Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού της συγκέντρωσης των LAS στην έξοδο της δεξαμενής καθίζησης, σε συνθήκες ισορροπίας πάντοτε, είναι μέσω του αλγορίθμου που χρησιμοποιεί το μοντέλο WWTREAT [38] για τον ίδιο σκοπό:

$$C_{out} = C_{in} - F_p C_p \quad (8.22) \quad \text{ή}$$

$$C_{out} = C_{in} - F_p (1 - f_w) C_{in} \quad (8.23)$$

Ο παράγοντας  $F_p$  είναι το κλάσμα των αιωρούμενων στερεών που απομακρύνθηκαν από τη δεξαμενή. Χρησιμοποιούμε για τις μεταβλητές των συγκεντρώσεων LAS  $C_{in}$  και  $C_p$  τις αντιπροσωπευτικές, για μια τυπική ημέρα, μέσες τιμές των σύνθετων δειγμάτων Parshall:

$$C_{in1} = 9,573 \text{ mg/l} \quad \text{και} \quad C_{p1} = 7,425 \text{ mg/l}$$

και για το  $F_p$  την τιμή που προκύπτει από τη μέση τιμή των αιωρούμενων στερεών στα σύνθετα δείγματα Parshall και Εξόδου Α' ΔΚ (πίν.7.2):

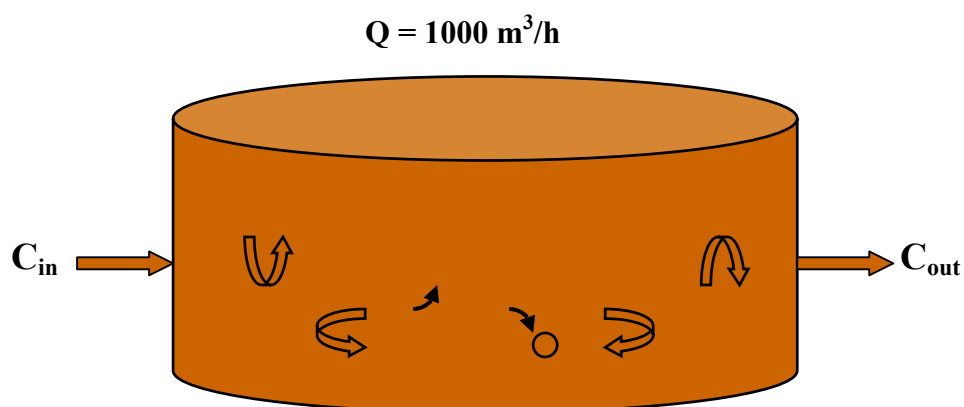
$$F_{p1} = 0,775$$

$$\text{Έτσι} \quad C_{out1} = 9,573 \text{ (mg/l)} - 0,775 * 7,425 \text{ (mg/l)} \Rightarrow$$

$$C_{out1} = 3,818 \text{ (mg/l)}$$

Η προβλεπόμενη τιμή από τη σχέση (8.22) σχεδόν συμπίπτει με την πειραματική (3,734 mg/l) ενώ το σφάλμα της μεθόδου είναι μόλις  $\sigma_3 = 2,2 \%$ .

## 8.5 Δεξαμενές Αερισμού



Σχ.8.2 Αναπαράσταση δεξαμενής αερισμού. Τα  $R_d$  και  $R_p$  συμβολίζουν τις αντιδράσεις βιοαποδόμησης των LAS που λαμβάνουν χώρα στη διαλυτή και στη σωματιδιακή φάση αντίστοιχα. Η απομάκρυνση των LAS σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας οφείλεται αποκλειστικά στη βιολογική δραστηριότητα.

Στην παρούσα περίπτωση η εξίσωση που εκφράζει το ισοζύγιο μάζας στοιχειοθετείται από τους όρους της μεταφοράς ουσίας προς και από το σύστημα και των απωλειών εντός αυτού οι οποίες προκαλούνται από τη δράση των μικροοργανισμών. Όσον αφορά τη βιοαποδόμηση είναι σημαντικό να σταθούμε στην προαναφερθείσα παραδοχή σύμφωνα με την οποία επηρεάζει και τις δύο φάσεις των LAS και να προσδιορίσουμε φυσικά το ρυθμό με τον οποίο εκδηλώνεται σε αυτές.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην πλειονότητά τους τα μοντέλα προσομοίωσης της συμπεριφοράς των LAS ή άλλων οργανικών σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [26, 49, 50] περιορίζουν το ρόλο της βιοαποδόμησης αποκλειστικά στη διαλυτή φάση. Αυτή η παραδοχή ευσταθεί αν λάβουμε υπόψη τους υψηλούς χρόνους παραμονής τόσο στην ενεργό ιλύ όσο και στα ιζήματα (βλ. παρ.3.2). Παράλληλα, σε τεστ με δραστική λάσπη παραγόμενη από βιολογικό καθαρισμό και από εργαστήριο παρατηρήθηκε ότι η βιοαποδόμηση των LAS ήταν αρκετά μικρότερης έκτασης στην πρώτη [51]. Κατά την ίδια εργασία αυτό αποδίδεται ενδεχομένως στην παρουσία βαρέων μετάλλων ή άλλων στοιχείων τα οποία εμποδίζουν τη δράση των βακτηρίων (βλ. παρ.3.1.3).

Ωστόσο όπως υποστηρίζει το μοντέλο *WWTREAT* [38] ορθότερες προβλέψεις της βιοαποδόμησης χημικών είναι εκείνες που λαμβάνουν υπόψη τη συμμετοχή στο



φαινόμενο και των προσροφημένων ποσοτήτων. Κατά τη μελέτη αυτή, πειραματικές μετρήσεις τόσο της βιβλιογραφίας όσο και της ίδιας σχετικές με την απομάκρυνση ενώσεων (συμπεριλαμβανομένων των LAS) λόγω της βιοδιάσπασης δεν δικαιολογούνται μόνο από τις απώλειες των διαλυτών ποσοτήτων διότι το ποσοστό επί των συνολικών LAS που βιοαποδομείται είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο διαλυτό.

Τα αποτελέσματα των δειγμάτων του Μαΐου αλλά και του Μαρτίου (πίν.6.1, 6.5) συνηγορούν σε κάτι τέτοιο. Η παρατήρηση των πινάκων 6.1 και 6.5 αβίαστα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα εισερχόμενα και προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά LAS βιοδιασπώνται και μάλιστα με υψηλό ρυθμό αν κρίνουμε από τη συγκέντρωσή τους στα στερεά στην έξοδο των δεξαμενών αερισμού. Με άλλα λόγια η ενεργός ιλύς η οποία δεσμεύει τα στερεά, τα οποία με τη σειρά τους περιέχουν σημαντικές ποσότητες LAS, δεν αποτρέπει τη βιοδιάσπαση των τελευταίων. Αντίθετα κρίνοντας και από τα αποτελέσματα πραγματοποιείται ταχεία μείωση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών η οποία ενισχύει την πεποίθηση ότι η σωματιδιακή φάση των LAS πρέπει να συμπεριληφθεί στον αλγόριθμο της βιοαποδόμησης.

Όσον αφορά τον μηχανισμό μέσω του οποίου τα προσροφημένα LAS βιοαδιασπώνται δεν είναι πλήρως κατανοητός όπως παραδέχεται το μοντέλο WWTREAT. Είναι πιθανό, επισημαίνει η ίδια μελέτη, να πρόκειται για βιοαποδόμηση των μορίων επί των σωματιδίων (άμεση) ή κατόπιν εκρόφησης και επιστροφής τους στη διαλυτή φάση. Η πρώτη περίπτωση θα μπορούσε να ισχύει εάν η βιοδιάσπαση οφείλεται σε εξωκυτταρικά ένζυμα και απαιτεί στενή σύνδεση της ουσίας με τα “*living cells*” της ιλύος. Η δεύτερη προϋποθέτει ο ρυθμός εκρόφησης να είναι ταχύτερος από αυτόν της βιοαποδόμησης. Επιπλέον δεν αποκλείεται η βιοαποδόμηση να εκδηλώνεται μέσω και των δύο παραπάνω οδών κάτι που μεγεθύνει την αβεβαιότητα.

Εν πάση περιπτώσει στο παρόν πρόβλημα θεωρούμε δύο σταθερές ρυθμού βιοαποδόμησης, μία για κάθε φάση,  $k_{rd}$  και  $k_{rp}$ , για τη διαλυτή και τη σωματιδιακή αντίστοιχα. Η επιλογή των τιμών βασίζεται σε βιβλιογραφικές πηγές με κριτήριο την καλύτερη δυνατή προσέγγιση των πειραματικών τιμών.

Έτσι για τη διαλυτή φάση των LAS χρησιμοποιείται η τιμή  $3 h^{-1}$  του μοντέλου SIMPLETREAT [26] την οποία συναντούμε και στη μελέτη επαλήθευσης και σύγκρισης των μαθηματικών μοντέλων προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα που

αφορούν τα LAS των T. Feijtel et al., (1995) [45]. Η τιμή αυτή είναι εφαρμόσιμη για ενώσεις που χαρακτηρίζονται από ισχυρή τάση βιοαποδόμησης κατόπιν εφαρμογής των αξιόπιστων σχετικών τεστ OECD [52].

Για τη βιοδιάσπαση των LAS στη σωματιδιακή φάση έχουν ήδη αναφερθεί (παρ.3.1.4) διάφορες τιμές χρόνου ημίσειας ζωής και ρυθμού αποικοδόμησης που δίνουν οι πηγές σε λάσπη και ιζήματα. Στην πλειονότητά τους ωστόσο δεν εκφράζουν την πραγματική ισχύ του φαινομένου, όπως τουλάχιστον αυτή αποτυπώνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, σε ένα περιβάλλον κατεξοχήν αερόβιο όπως οι δεξαμενές αερισμού. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, επομένως, θα εφαρμόσουμε τιμή της τάξεως  $0,2 \text{ h}^{-1}$  με βάση εκτιμήσεις χρόνου ημιζωής των LAS σε *αερόβια ιζήματα* μικρότερου από 1 ημέρα [27, 53, 54], υποθέτοντας κινητική πρώτης τάξεως [13, 18, 23] όπου  $k = \ln 2/t_{1/2}$  (εξ.3.4).

Η εξίσωση ισοζυγίου μάζας είναι:

$$\frac{dC_{out2}}{dt} = k_{t2}(C_{in2} - C_{out2}) - k_{rd}f_{w2}C_{out2} - k_{rp}(1 - f_{w2})C_{out2} \quad (8.24)$$

η οποία σε κατάσταση ισορροπίας δίνει:

$$k_{t2}(C_{in2} - C_{out2}) - k_{rd}f_{w2}C_{out2} - k_{rp}(1 - f_{w2})C_{out2} = 0 \Rightarrow$$

$$C_{out2} = \frac{k_{t2}C_{in2}}{k_{t2} + k_{rd}f_{w2} + k_{rp}(1 - f_{w2})} \quad (8.25)$$

όπου  $C_{in2} = 3,734 \text{ mg/l}$ ,

$$k_{t2} = Q/V = 1/t_{\pi\alpha\sigma\pi} = 1/10 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{rd} = 3 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{rp} = 0,2 \text{ h}^{-1}$$

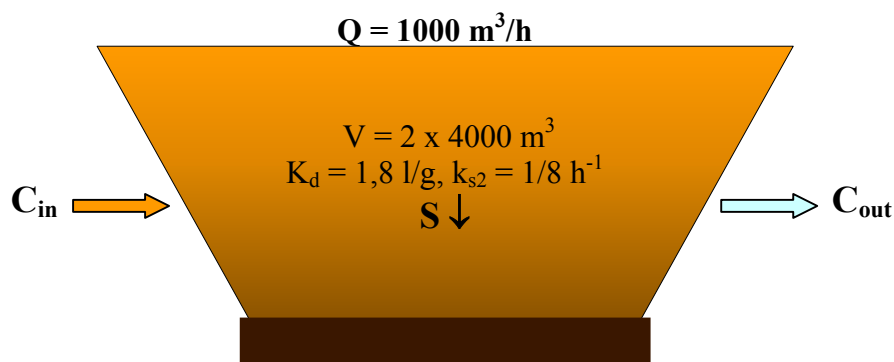
$f_{w2} = 0,0931$  με  $K_d = 1,778$  l/g και  $s = 5,475$  mg/l (πίν.7.2).

Οπότε η αναμενόμενη τιμή θα είναι:  $C_{out2} = 0,665$  mg/l

Το αποτέλεσμα αυτό κρίνεται θετικό καθώς προβλέπει για τα LAS ισχυρή εξάλειψη κατά τη βιολογική επεξεργασία (~82% των πειραματικά υπολογισμένων εισερχόμενων στις δεξαμενές) και χαμηλή παρουσία στα υδατικά λύματα στη συνέχεια (~7% των εισερχόμενων, από Parshall, στην εγκατάσταση) όπως παρατηρείται στη βιβλιογραφία [41] αλλά και από την παρούσα εργασία (~2,5% αντίστοιχα στα δείγματα Μαρτίου).

Η πειραματική τιμή ήταν  $0,117$  mg/l αλλά υπενθυμίζεται ότι αυτή η συγκέντρωση αποτελεί έστω και θεωρητικά τη μέση τιμή των εξερχόμενων κατά τις ώρες υψηλής παροχής. Η συγκέντρωση των εξερχόμενων που αντιστοιχούν σε συνθήκες ισορροπίας είναι ελαφρώς υψηλότερη όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς στο παράρτημα 2. Επικαλούμενοι και για λόγους συνέπειας την πτώση κατά 70% των LAS τις νυχτερινές ώρες, η κατάλληλη τιμή με βάση την παραπάνω πειραματική που θα πρέπει να συγκριθεί με την αναμενόμενη είναι  $0,125$  mg/l (=  $C_{3\mu(i)} = 11/9C_{πειρ}$ , βλ. παράρτ.2). Η τελευταία παραμένει αρκετά χαμηλότερη από αυτή που υπολογίστηκε θεωρητικά ( $C_{out2}$ ), ωστόσο το ουσιαστικό σε αυτή την περίπτωση είναι η ορθή εκτίμηση της τάξης μεγέθους της συγκέντρωσης των LAS που συνεχίζουν στο υδατικό ρεύμα.

## 8.6 Δεξαμενές Β' Καθίζησης



Σχ.8.3 Δεξαμενή Β' Καθίζησης. Λόγω της καθίζησης,  $S$ , κατακρατείται ένα μέρος από τα εναπομείναντα LAS των υδάτων πριν απορριφθούν στο περιβάλλον.

Ομοίως με το στάδιο της Αβάθμιας Καθίζησης στην εξίσωση ισοζυγίου μάζας μόνο ο όρος της καθίζησης περιγράφει τις εσωτερικές απώλειες του συστήματος. Είναι χαρακτηριστικό άλλωστε ότι τα διαλυτά LAS βρέθηκαν στην απορροή των Δευτεροβάθμιων Δεξαμενών σε πρακτικά ίδιες ποσότητες με αυτές της εισροής (πίν.6.5). Κατά συνέπεια ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των LAS έχει ως εξής:

$$\frac{dC_{out3}}{dt} = k_{t3}(C_{in3} - C_{out3}) - k_{s2}(1 - f_{w3})C_{out3} \quad (8.26)$$

και σε σταθερή κατάσταση:  $k_{t3}(C_{in3} - C_{out3}) - k_{s2}(1 - f_{w3})C_{out3} = 0 \Rightarrow$

$$C_{out3} = \frac{k_{t3}C_{in3}}{k_{t3} + k_{s2}(1 - f_{w3})} \quad (8.27)$$

$$\Rightarrow C_{out3} = 0,061 \text{ mg/l} \quad (8.28)$$

όπου  $C_{in3} = 0,116 \text{ mg/l}$ ,

$$k_{t3} = Q/V = 1/t_{\text{παρ}} = k_{s2} = 1/8 \text{ h}^{-1}$$

$f_{w3} = f_{w2} = 0,0931$  με  $K_d = 1,778$  l/g και  $s = 5,475$  mg/l (πίν. 7.2).

Εφαρμόζουμε, όπως και στο πρώτο στάδιο καθίζησης και φυσικά με τις ίδιες παραδοχές, τον αλγόριθμο του μοντέλου WWTREAT (εξ. 8.22) ο οποίος δίνει ακόμα πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα για τα δεδομένα αυτής της εργασίας.

$$C_{out3} = C_{in3} - F_{p3}C_{p3} \Rightarrow$$

$$C_{out3} = 0,011 \text{ (mg/l)} \quad (8.29)$$

Όπου  $C_{in3} = 0,116$  mg/l τα ολικά εισερχόμενα στο σύστημα,  
 $C_{p3} = 0,106$  mg/l τα εισερχόμενα στη σωματιδιακή φάση και  
 $F_{p3} = 0,994$  το κλάσμα των απομακρυσμένων αιωρούμενων στερεών στο σύστημα.

Τόσο το αποτέλεσμα (8.28) όσο και το (8.29) κυρίως είναι συγκρίσιμα έως ταυτόσημα με την πειραματική τιμή  $0,011$  (mg/l) των σύνθετων δειγμάτων της Εξόδου Β' ΔΚ. Αν και, όπως και στο προηγούμενο σύστημα, οι τιμές οι οποίες συγκρίνονται δεν αντιπροσωπεύουν τα κατάλληλα χρονικά διαστήματα (λόγω  $t_{παρ}$  και  $t_{ισορροπίας}$ ) στο συγκεκριμένο σύστημα οι χαμηλές τιμές και οι περιορισμένες διακυμάνσεις στην απορροή επιτρέπουν τέτοιου είδους προσεγγίσεις.

## 8.7 Σύζευξη των εξισώσεων

Με μοναδική γνωστή ποσότητα τη συγκέντρωση των εισερχόμενων LAS στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας  $C_{in1} = 9,573$  mg/l (πειραματική τιμή) και με τη βοήθεια των λύσεων κατάστασης ισορροπίας (8.21) και (8.25) των μονάδων πρωτοβάθμιας δεξαμενής και αερισμού επιλύουμε την (8.27). Το αποτέλεσμα αυτό θα δώσει τη συγκέντρωση των LAS στην έξοδο της εγκατάστασης μετά από διάστημα  $t$  (βλ. παράρτημα) οπότε το πλήρες σύστημα θα βρίσκεται σε ισορροπία και θα ισχύει

$$C_{out1} = C_{in2} = \sigma\tau\alpha\theta. \quad (8.30) \quad \text{και} \quad C_{out2} = C_{in3} = \sigma\tau\alpha\theta. \quad (8.31)$$

$$\text{Επομένως η (8.27)} \Rightarrow C_{out3} = \frac{k_{t3}C_{in3}}{k_{t3} + k_{s2}(1 - f_{w3})} \Rightarrow$$

$$(\text{από 8.31}) \Rightarrow C_{out3} = \frac{k_{t3}C_{out2}}{k_{t3} + k_{s2}(1 - f_{w3})} \Rightarrow (\text{από 8.25})$$

$$C_{out3} = \frac{k_{t3}k_{t2}C_{in2}}{[k_{t3} + k_{s2}(1 - f_{w2})][k_{t2} + k_{rd}f_{w2} + k_{rp}(1 - f_{w2})]} \Rightarrow (\text{από 8.30 και 8.21}) \Rightarrow$$

$$C_{out3} = \frac{k_{t1}k_{t2}k_{t3}C_{in1}}{[k_{t1} + k_{s1}(1 - f_{w1})][k_{t2} + k_{rd}f_{w2} + k_{rp}(1 - f_{w2})][k_{t3} + k_{s2}(1 - f_{w3})]} \quad (8.32)$$

της οποίας όλες οι τιμές των μεταβλητών είναι γνωστές (βλ. ανωτέρω παρ.). Το αποτέλεσμα της (8.32) είναι

$$C_{out3} = 0,504 \text{ mg/l}$$

και αποτελεί την προβλεπόμενη συγκέντρωση των LAS στην έξοδο της εγκατάστασης σε κατάσταση ισορροπίας του συστήματος εάν υποτεθεί μονίμως σταθερή συγκέντρωση των εισερχομένων σε αυτή.

Η παραπάνω τιμή αφενός υπερεκτιμά σε κάποιο βαθμό τη συγκέντρωση των LAS στην Έξοδο της εγκατάστασης, κρίνοντας από την πειραματική τιμή των  $0,011 \text{ mg/l}$  (πίν.6.5), αφετέρου αποτελεί μια ρεαλιστική πρόβλεψη όπως επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία [41, 48]. Η ολική απομάκρυνση εκτιμάται από τον παραπάνω υπολογισμό στο επίπεδο του 95% το οποίο είναι ίδιο με αυτό που το μοντέλο SIMPLETREAT υπολόγισε κατά μέσο όρο (93,8 – 97,8%) για 5 μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [45], όμοιο με το κάτω όριο απομάκρυνσης που προέκυψε μετά από μελέτη σε 9 εγκαταστάσεις τριών διαφορετικών σχεδίων

λειτουργίας [23] και ανάλογο με αντίστοιχες μετρήσεις σε διάφορες μονάδες σύμφωνα με τον *Holt et. al* [48]. Η σχετική εξάλλου υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης στην απορροή έχει σαν αποτέλεσμα το ποσοστό απώλειας των LAS να παρουσιάζεται μικρότερο το ελάχιστο τρεις με τέσσερις μονάδες τόσο από το αντίστοιχο πειραματικό της παρούσας εργασίας (~99,8%) όσο και από αυτό που υπολογίζεται συνήθως από ανάλογες πειραματικές μελέτες [1, 23, 41, 44- 46].

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό επισημαίνεται ότι οι παραπάνω υπολογισμοί διεκδικούν «τίτλο» προβλέψεων ακριβείας. Αντίθετα είχαν σκοπό να δείξουν ότι με λογικές παραδοχές και εφαρμογή απλών σχέσεων ισοζυγίου μάζας είναι εφικτή η προσέγγιση πειραματικών δεδομένων και η, μέσω αυτής, ποιοτική αξιολόγηση των επιπτώσεων των βασικών σταδίων επεξεργασίας στο γίνεσθαι των LAS στη μονάδα. Αυτές οι απλές υποθέσεις και μαθηματικές εκφράσεις, σε συνδυασμό με τη χρήση κατάλληλων παραμέτρων, έστω και ενίοτε προσαρμοσμένων στα πειραματικά δεδομένα (αλλά πάντοτε πλησίον ή εντός των ορίων των θεωρητικών τιμών) όπως του συντελεστή κατανομής, συνετέλεσαν στην επίτευξη σε ικανοποιητικό βαθμό αυτού του στόχου όπως προκύπτει από την παραπάνω ανάλυση.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα LAS βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στα ακατέργαστα υγρά απόβλητα, τόσο σε *διαλυτή* όσο και *σωματιδιακή* μορφή, γεγονός που μεταφράζεται αριθμητικά σε περίπου  $10 \text{ mg/l}$ . Η συνολική παροχή τους στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του Ηρακλείου εκτιμάται σε  $186 \text{ kg/d}$ .
- Η απομάκρυνση τους από τα λύματα μετά το σύνολο των επιμέρους σταδίων της μονάδας είναι σχεδόν καθολική ξεπερνώντας το  $99\%$ . Οι επιπτώσεις τους στο υδάτινο περιβάλλον, δεδομένης και της περαιτέρω βιοαποδόμησής τους, κρίνονται αμελητέες.
- Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι σε κάθε στάδιο επεξεργασίας σημειώνονται απώλειες στη συγκέντρωση των LAS. Στη συντριπτική τους πλειοψηφία οι απώλειες αυτές λαμβάνουν χώρα στη *Δεξαμενή Α' Καθίζησης* και στις *Δεξαμενές Αερισμού*:  $40\%$  ή  $74,3 \text{ kg/d}$  μέσω προσρόφησης – καθίζησης οδηγούνται στο αντλιοστάσιο Α' λάσπης και  $38\%$  ή  $70,5 \text{ kg/d}$  διασπώνται βιολογικά αντίστοιχα. Ένα μέρος των ολικά εισερχομένων στην εγκατάσταση LAS, περίπου  $6\%$  ή  $11 \text{ kg/d}$  το οποίο είναι προσκολλημένο σε χονδρά και μεγάλης διαμέτρου σωματίδια, αφαιρείται από τα λύματα στο στάδιο της προεπεξεργασίας (σχαρισμός, λιποσυλλογή – αμμοσυλλογή). Τα προσροφημένα στην Α' λάσπη LAS παρά τις μη ευνοϊκές συνθήκες, λόγω χαμηλής παρουσίας οξυγόνου, στα στάδια επεξεργασίας λάσπης (κυρίως στους αναερόβιους χωνευτές) εξακολουθούν να υφίστανται βιοαποδόμηση, ωστόσο παραμένουν σε υψηλές ποσότητες στην προς απόρριψη αφυδατωμένη ιλύ ( $41,5 \text{ kg/d}$ ).
- Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην Είσοδο της εγκατάστασης κατά τη διάρκεια της ημέρας παρατηρούνται τις μεσημεριανές ώρες. Αντίθετα η παρουσία των LAS το πρωί και το απόγευμα παρουσιάζει ύφεση και ομοιότητα όσον αφορά το μέγεθος. Στα υπόλοιπα στάδια επεξεργασίας το προφίλ της διακύμανσης της συγκέντρωσης μετατοπίζεται χρονικά ανάλογα με το χρόνο παραμονής των λυμάτων.
- Υψηλότερη παρουσία των LAS στα υγρά απόβλητα εκτιμάται τη θερινή περίοδο έναντι της χειμερινής κάτι που αποδίδεται στην αυξημένη λειτουργία των



ξενοδοχειακών μονάδων. Μολονότι το Μάιο (28-29-30) μετρήθηκαν κατά μέσο όρο περίπου ίσες ποσότητες εισερχομένων με τη 12<sup>η</sup> Μαρτίου η εντονότερη και ταχύτερη βιοδιάσπαση των επιφανειοδραστικών κατά την πρώτη περίοδο, πιθανότατα λόγω *αυξημένης θερμοκρασίας*, οδηγεί στην παραπάνω πεποίθηση.

- Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την εντονότερη προσροφητική τάση που επιδεικνύουν τα ομόλογα μεγαλύτερης αλκυλικής αλυσίδας. Η κατανομή των ομολόγων στις λάσπες και στα αιωρούμενα στερεά είναι υπέρ των «βαρύτερων» σε αντίθεση με την κατανομή της διαλυτής φάσης που επαληθεύει την κυριαρχία των «μικρότερων» LAS.

- Με τον ίδιο θετικό τρόπο επιδρά το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και στη βιολογική διάσπαση. Τα «βαρύτερα» ομόλογα LAS βιοαποδομούνται ταχύτερα από τα λοιπά ομόλογα και επιπλέον η σχετική διαδικασία ξεκινά νωρίτερα για τα πρώτα. Η πρόταση αυτή επιβεβαιώνεται από την περιορισμένη παρουσία των ομολόγων C<sub>12</sub> και C<sub>13</sub> στη διαλυτή φάση των δειγμάτων ροής του Μαΐου, ακόμη και σε αυτά των εισερχομένων στην εγκατάσταση, γεγονός που υποδεικνύει την άμεση απομάκρυνσή τους από τα λύματα ήδη από το αποχετευτικό δίκτυο.

- Η έκταση της προσρόφησης των LAS διαφέρει ανά στάδιο επεξεργασίας. Καθοριστικό ρόλο φαίνεται να παίζει η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων η οποία όσο αυξάνει αναστέλλει το φαινόμενο.

- Ο υψηλός ρυθμός της προσρόφησης και η σταθερότητα της θερμοκρασίας των λυμάτων δημιουργούν τις προϋποθέσεις για τη χρήση των ισόθερων σχέσεων προκειμένου να συσχετισθούν η διαλυτή με την προσροφημένη ποσότητα των LAS. Στο δείγμα Parshall, τα αιωρούμενα στερεά του οποίου συνθέτουν την Α' Λάσπη, οι συντελεστές κατανομής που προκύπτουν για τα ομόλογα C<sub>10</sub> και C<sub>11</sub>, 1179 και 5290 L/KG, είναι συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους της βιβλιογραφίας. Αντίθετα για τα ομόλογα C<sub>12</sub> και C<sub>13</sub>, η ισχυρή βιοδιάσπασή τους δεν επιτρέπει τέτοιου είδους συγκρίσεις. Στο δείγμα Εισόδου Β' ΔΚ (ενεργός ιλύς) οι συντελεστές που υπολογίζονται είναι σε παραδεκτά επίπεδα. Η χρήση του ισόθερου Freundlich και

των σχετικών παραμέτρων από τη βιβλιογραφία προσεγγίζει σε ικανοποιητικό βαθμό, με εξαίρεση το  $C_{12}$ , τις πειραματικές διαλυτές ποσότητες των ομολόγων LAS.

- Η εφαρμογή απλών μαθηματικών μοντέλων ισοζυγίου μάζας, με τη βοήθεια θεωρητικών και πειραματικών παραμέτρων, προβλέπει ρεαλιστικές συγκεντρώσεις των LAS στην απορροή των μονάδων Α' ΔΚ, Δεξαμενών Αερισμού, Β' ΔΚ σε συνθήκες ισορροπίας του συστήματος.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 1. Χρόνος ισορροπίας συστήματος

Η λύση της γραμμικής μη ομογενούς διαφορικής εξίσωσης  $dy/dt=J-ky$  με  $k>0$  και σταθερούς συντελεστές  $J$  και  $k$  έχει λύση της μορφής

$$y = y^{\infty} + (y^0 - y^{\infty})e^{-kt} \quad (\text{Π1.1})$$

όπου  $y^0$  η αρχική τιμή και  $y^{\infty}$  η τιμή κατά την κατάσταση ισορροπίας.

Η παρουσία του εκθετικού παράγοντα  $e^{-kt}$  μειώνει συνεχώς την τιμή της λύσης  $y$  η οποία τείνει να εξισωθεί με την τιμή  $y^{\infty}$  που αποτελεί τη λύση σε κατάσταση ισορροπίας. Πρακτικά αυτό συμβαίνει όταν ο χρονικά εξαρτώμενος όρος της εξίσωσης (Π1.1) γίνει μικρότερος από το 5% της αρχικής τιμής του ( $t = 0$ ), όταν δηλαδή

$$e^{-kt} = 0,05 \quad (\text{Π1.2})$$

από τη λύση της εξίσωσης (Π1.2) προκύπτει ο χρόνος ισορροπίας  $t_i$ :

$$-kt_i = \ln 0,05 \Rightarrow t_i = 3/k \quad (\text{Π1.3})$$

Ο χρόνος ισορροπίας είναι αντιστρόφως ανάλογος με τον συντελεστή  $k$ , που σημαίνει ότι όσο πιο υψηλός είναι ο ρυθμός απώλειας της ουσίας στο σύστημα (τον οποίο εκφράζει το  $k$ ) τόσο το συντομότερο αυτό φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Προφανώς αυτό εξαρτάται από τις ιδιότητες της ουσίας (π.χ. τάση για βιοαποδόμηση, προσρόφηση, πτητικότητα) αλλά και από τα χαρακτηριστικά του συστήματος (π.χ. όγκος, παροχή).

Οι χρόνοι ισορροπίας λοιπόν των τριών συστημάτων που μελετήθηκαν είναι:

- Δεξαμενή Α' Καθίζησης

$$t_{i1} = \frac{3}{k_1} = \frac{3}{k_{t1} + k_{s1}(1 - f_{w1})} \Rightarrow t_{i1} \approx 5 \text{ h}$$

- Δεξαμενές Αερισμού

$$t_{i2} = \frac{3}{k_2} = \frac{3}{k_{t2} + k_{rd}f_{w2} + k_{rp}(1 - f_{w2})} \Rightarrow t_{i2} \approx 5,3 \text{ h}$$

- Δεξαμενές Β' Καθίζησης

$$t_{i3} = \frac{3}{k_3} = \frac{3}{k_{t3} + k_{s3}(1 - f_{w3})} \Rightarrow t_{i3} \approx 12,5 \text{ h}$$

Επομένως ο μέγιστος θεωρητικά χρόνος που απαιτείται ώστε σε όλη την εγκατάσταση να επικρατήσει σταθερή κατάσταση είναι

$$t_i = t_{i3} + t_{i3} + t_{i3} \approx 24 \text{ h}$$

## 2. Εκτίμηση των συγκεντρώσεων των LAS κατά τις ώρες χαμηλής παροχής

Η εκτίμηση της συγκέντρωσης στην απορροή των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης και αερισμού κατά τις ώρες χαμηλής παροχής βασίζεται στην παραδοχή της μείωσης των εισερχόμενων LAS στην εγκατάσταση το διάστημα αυτό κατά 70% και 20% και στους αντίστοιχους χρόνους ισορροπίας των εν λόγω συστημάτων.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται επίσης η λύση (α) του πίνακα 8.1 η οποία δίνει τη συγκέντρωση της ουσίας στο σύστημα κάθε χρονική στιγμή  $t$ .

$$y(t) = y^{\infty} + (y^0 - y^{\infty})e^{-kt} = y^0 e^{-kt} + y^{\infty}(1 - e^{-kt})$$

όπου  $y^{\infty} = J/k$  : κατάσταση ισορροπίας

$y^0$ : αρχική συγκέντρωση

Στη συνέχεια θα εκτελεστούν οι πράξεις αναλυτικά για την παραδοχή της μείωσης κατά 70% ενώ τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη μείωση κατά 20% θα δοθούν κατευθείαν.

### 2.1 Δεξαμενή Α' Καθίζησης

⇒ Ώρες υψηλής παροχής 9:00 – 23:00: εισερχόμενα  $C_{I\mu} = 9,573 \text{ mg/l}$

⇒ Ώρες χαμηλής παροχής 23:00 – 9:00: εισερχόμενα  $C_{I\nu} = 0,3C_{I\mu}$  (Π2.1)

(λόγω 70% μείωσης)

Το σύστημα όπως έχει ήδη υπολογιστεί φθάνει σε ισορροπία σε 5h. Ξεκινώντας από το, άγνωστο όσον αφορά την παρουσία των LAS, διάστημα χαμηλής παροχής σημειώνουμε τα εξής:

Από τις 23:00, χρονικό σημείο οπότε αλλάζει η συγκέντρωση των εισερχομένων, η συγκέντρωση των LAS στο σύστημα μεταβάλλεται συνεχώς για τις επόμενες 5 ώρες έως ότου επέλθει ισορροπία στις 4:00. Σε αυτό το χρονικό σημείο

και για όλο το υπόλοιπο διάστημα χαμηλής παροχής (έως τις 9:00) η συγκέντρωση της ουσίας αποκτά τιμή σταθερή ίση με

$$C_{2\nu(t)} = 0,3C_{2\mu(t)} \quad (\text{Π2.2})$$

όπου οι δείκτες «μ», «ν», «ι» υποδηλώνουν «μέρα», «νύχτα» και «ισορροπία» αντίστοιχα.

Η σχέση (Π2.2) προκύπτει λόγω της (Π2.1) και από το γεγονός ότι σε συνθήκες ισορροπίας ισχύει  $C_{out} \sim C_{in}$  (βλ. κεφ.8, εξ.8.21).

Όσον αφορά το προηγούμενο διάστημα 23:00 – 4:00 δεν έχουμε παρά να υπολογίσουμε τη μέση τιμή  $C_{2\nu(\mu)}$  από τη λύση (α) θέτοντας όπου

$$y^0 = C_{2\mu(t)} \text{ και } y^\infty = C_{2\nu(t)}.$$

Εξ' ορισμού η μέση τιμή μιας συνάρτησης  $f = y(x)$  η οποία είναι συνεχής στο διάστημα  $a \leq x \leq b$  είναι

$$f_\mu = \frac{1}{b-a} \int_a^b y(x) dx \quad (\text{Π2.3})$$

Έτσι η μέση τιμή  $C_{2\nu(\mu)}$  που αναζητούμε για το διάστημα 23:00 – 4:00 ή  $0 \leq t \leq 5$  θα είναι

$$C_{2\nu(\mu)} = \frac{1}{5} \int_0^5 y(t) dt \Rightarrow C_{2\nu(\mu)} = \frac{1}{5} \int_0^5 [y^0 e^{-kt} + y^\infty (1 - e^{-kt})] dt$$

$$e^{-5k} \approx 0$$

$$\Rightarrow C_{2\nu(\mu)} = 1/5 [5y^\infty + (1/k)(y^0 - y^\infty)]$$

$$\Rightarrow C_{2\nu(\mu)} = y^\infty + (1/3)(y^0 - y^\infty) = C_{2\nu(t)} + (1/3)(C_{2\mu(t)} - C_{2\nu(t)})$$

$$\Rightarrow C_{2\nu(\mu)} = 2/3 C_{2\nu(t)} + 1/3 C_{2\mu(t)}$$

$$\Rightarrow \text{από (Π2.2)} \Rightarrow C_{2\nu(\mu)} = 8/15 C_{2\mu(t)} \quad (\text{Π2.4})$$

όπου  $k = k_l \Rightarrow k_l = k_{tl} + k_{sl}(1 - f_{wl}) = 3/5$  (βλ. παράρτημα 1)

Για να γίνει εφικτός ο προσδιορισμός των  $C_{2\nu(\mu)}$ ,  $C_{2\nu(t)}$  πρέπει να υπολογιστούν τα αντίστοιχα  $C_{2\mu(t)}$  και  $C_{2\mu(\mu)}$  για το διάστημα υψηλής παροχής. Κατά ανάλογο με πριν τρόπο υπολογίζουμε τη μέση τιμή  $C_{2\mu(\mu)}$  για το διάστημα από 9:00 έως 14:00 με το πέρασ του οποίου το σύστημα επανέρχεται σε ισορροπία με συγκέντρωση  $C_{2\mu(t)}$ .

Επομένως θέτοντας  $t = 0$  και  $t = 5$  στην αρχή και στο τέλος αντίστοιχα του παραπάνω διαστήματος

και όπου  $y^0 = C_{2\nu(t)}$  και  $y^\infty = C_{2\mu(t)}$  θα είναι:

$$C_{2\mu(\mu)} = \frac{1}{5} \int_0^5 y(t) dt \quad e^{-5k} \approx 0 \quad \Rightarrow \quad C_{2\mu(\mu)} = \frac{1}{5} \left[ 5y^\infty + \frac{1}{k}(y_0 - y^\infty) \right]$$

$$\Rightarrow C_{2\mu(\mu)} = [C_{2\mu(t)} + 1/3 (C_{2\nu(t)} - C_{2\mu(t)})]$$

$$\Rightarrow C_{2\mu(\mu)} = 2/3 C_{2\mu(t)} + 1/3 C_{2\nu(t)}$$

$$\Rightarrow \text{από (Π2.2)} \Rightarrow C_{2\mu(\mu)} = 23/30 C_{2\mu(t)} \quad (\text{Π2.5})$$

Η συσχέτιση μεταξύ των τιμών  $C_{2\mu(t)}$  και  $C_{2\mu(\mu)}$  και της γνωστής πειραματικής τιμής  $C_{2\mu} = 3,734 \text{ mg/l}$ , η οποία εκφράζει τη μέση συγκέντρωση του διαστήματος υψηλής παροχής, γίνεται με τη βοήθεια της σχέσης (Π2.3) για την εφαρμογή της οποίας θέτουμε

$$y(t) = y^0 e^{-kt} + y^\infty (1 - e^{-kt}) \quad 0 \leq t \leq 5 \quad (9:00 - 14:00)$$

$$y(t) = C_{2\mu(t)} \quad \text{σταθερά} \quad 5 \leq t \leq 14 \quad (14:00 - 23:00)$$

όπου  $y^0 = C_{2\nu(t)}$  και  $y^\infty = C_{2\mu(t)}$

Επομένως η μέση τιμή του ολικού διαστήματος είναι

$$C_{2\mu} = \frac{1}{14} \int_0^{14} y(t) dt \Rightarrow$$

$$C_{2\mu} = \frac{1}{14} \int_0^5 [y^0 e^{-kt} + y^\infty (1 - e^{-kt})] dt + \frac{1}{14} \int_5^{14} C_{2\mu(t)} dt$$

Το πρώτο ολοκλήρωμα το συναντήσαμε μόλις πριν κατά την εύρεση της μέσης τιμής  $C_{2\mu(\mu)}$  του διαστήματος (9:00 – 14:00) και ισούται με  $5C_{2\mu(\mu)}$ .

Οπότε

$$C_{2\mu} = \frac{5C_{2\mu(\mu)} + 9C_{2\mu(i)}}{14} \Rightarrow C_{2\mu} = \frac{5 \frac{23}{30} C_{2\mu(i)} + 9C_{2\mu(i)}}{14}$$

$$\Rightarrow C_{2\mu} = \frac{11}{12} C_{2\mu(i)} \quad (\text{Π2.6})$$

Επομένως η ζητούμενη μέση συγκέντρωση των LAS κατά τις ώρες χαμηλής παροχής εκτιμάται θέτοντας

$$y(t) = y^0 e^{-kt} + y^\infty (1 - e^{-kt}) \quad 0 \leq t \leq 5 \quad (23:00 - 4:00)$$

$$y(t) = C_{2\nu(t)} \quad \text{σταθερά} \quad 5 \leq t \leq 10 \quad (4:00 - 23:00)$$

όπου  $y^0 = C_{2\mu(i)}$  και  $y^\infty = C_{2\nu(i)}$

ως εξής

$$C_{2\nu} = \frac{1}{10} \int_0^{10} y(t) dt \Rightarrow C_{2\nu} = \frac{5C_{2\nu(\mu)} + 5C_{2\nu(i)}}{10}$$

$$\Rightarrow C_{2\nu} = \frac{\frac{8}{15} C_{2\mu(i)} + \frac{3}{10} C_{2\mu(i)}}{2} \Rightarrow C_{2\nu} = \frac{25}{60} \frac{12}{11} C_{2\mu} \Rightarrow C_{2\nu} = \frac{5}{11} C_{2\mu} \quad (\text{Π2.7})$$

$$\Rightarrow C_{2\nu} = 1,697 \text{ mg/l}$$



⇒ Εκτελώντας τους παραπάνω υπολογισμούς με την παραδοχή της μείωσης των εισερχόμενων LAS κατά **20%**, οπότε  $C_{1ν} = 0,8C_{1μ}$ , η τιμή της συγκέντρωσης στην Έξοδο της Δεξαμενής Α' Καθίζησης που προκύπτει είναι:

$$C_{2ν} = (35/41)C_{2μ} \Rightarrow C_{2ν} = 3,188 \text{ mg/l}$$

## 2.2 Δεξαμενές Αερισμού

Εφαρμόζοντας την ίδια μεθοδολογία εκτιμάται η συγκέντρωση των εξερχόμενων LAS κατά τις ώρες χαμηλής παροχής από τη μονάδα αερισμού η οποία και αυτή ισορροπεί σε περίπου 5 ώρες. Τα εισερχόμενα για τα δύο διαστήματα θεωρούνται σταθερά και ίσα με την πειραματική τιμή που μετρήθηκε  $C_{2μ}$  και την τιμή που υπολογίστηκε πριν  $C_{2ν}$ . Οπότε θα ισχύει:

$$\Rightarrow \text{Ώρες υψηλής παροχής } 9:00 - 23:00: \text{ εισερχόμενα } C_{2μ} = 3,734 \text{ mg/l}$$

$$\Rightarrow \text{Ώρες χαμηλής παροχής } 23:00 - 9:00: \text{ εισερχόμενα } C_{2ν} = 5/11 C_{2μ} \text{ (Π2.7)}$$

Κατά αναλογία με πριν εισάγουμε τις παρακάτω μεταβλητές που αντιπροσωπεύουν την συγκέντρωση των LAS στην απορροή των δεξαμενών:

$$C_{3μ(μ)} \Rightarrow \text{μέση τιμή του διαστήματος } 9:00 - 14:00$$

$$C_{3μ(ι)} \Rightarrow \text{τιμή κατά το διάστημα ισορροπίας } 14:00 - 23:00$$

$$C_{3ν(μ)} \Rightarrow \text{μέση τιμή του διαστήματος } 23:00 - 4:00$$

$$C_{3ν(ι)} \Rightarrow \text{τιμή κατά το διάστημα ισορροπίας } 4:00 - 9:00$$

Για τον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης  $C_{3ν(μ)}$  θέτουμε ως αρχική και τελική τιμή αντίστοιχα  $y^0 = C_{3μ(ι)}$  και  $y^\infty = C_{3ν(ι)}$  των οποίων η συσχέτιση λόγω της (Π2.7) είναι

$$C_{3ν(ι)} = 5/11 C_{3μ(ι)} \text{ (Π2.8)}$$

$$\text{Έτσι } C_{3\nu(\mu)} = \frac{1}{5} \int_0^5 y(t) dt \Rightarrow C_{3\nu(\mu)} = \frac{1}{5} [5y^\infty + \frac{1}{k}(y_0 - y^\infty)]$$

$$\Rightarrow C_{3\nu(\mu)} = [C_{3\nu(i)} + 1/3 (C_{3\mu(i)} - C_{3\nu(i)})]$$

$$\Rightarrow C_{3\nu(\mu)} = (2/3)C_{3\nu(i)} + (1/3)C_{3\mu(i)} \Rightarrow (\text{από Π2.8})$$

$$\Rightarrow C_{3\nu(\mu)} = (21/33)C_{3\mu(i)} = (7/11)C_{3\mu(i)} \quad (\text{Π2.9})$$

όπου  $k = k_2 \Rightarrow k_2 = k_{t2} + k_{rd}f_{w2} + k_{rp}(1 - f_{w2}) \approx 3/5$  (βλ. παράρτημα 1)

Ομοίως υπολογίζουμε το  $C_{3\mu(\mu)}$  θέτοντας παράλληλα  $y^0 = C_{3\nu(i)}$  και  $y^\infty = C_{3\mu(i)}$

$$C_{3\mu(\mu)} = \frac{1}{5} \int_0^5 y(t) dt \Rightarrow C_{3\mu(\mu)} = \frac{2}{3}C_{3\mu(i)} + \frac{1}{3}C_{3\nu(i)}$$

$$\Rightarrow (\text{από Π2.7}) \Rightarrow C_{3\mu(\mu)} = (27/33)C_{3\mu(i)}$$

$$\Rightarrow C_{3\mu(\mu)} = (9/11)C_{3\mu(i)} \quad (\text{Π2.10})$$

Οπότε η γνωστή πειραματική μέση τιμή,  $C_{3\mu} = 0,117 \text{ mg/l}$ , κατά τις ώρες υψηλής παροχής εκφράζεται κατά αναλογία με την (Π2.6):

$$C_{3\mu} = \frac{5C_{3\mu(\mu)} + 9C_{3\mu(i)}}{14} \Rightarrow C_{3\mu} = \frac{5 \frac{9}{11} C_{3\mu(i)} + 9C_{3\mu(i)}}{14}$$

$$\Rightarrow C_{3\mu} = (72/77)C_{3\mu(i)} \quad (\text{Π2.11})$$

ενώ η ζητούμενη μέση συγκέντρωση των LAS κατά τις ώρες χαμηλής παροχής στην έξοδο της δεξαμενής αερισμού κατά απόλυτη αντιστοιχία με τη δεξαμενή Α' Καθίζησης είναι

$$C_{3v} = \frac{C_{3v(\mu)} + C_{3v(t)}}{2} \Rightarrow C_{3v} = \frac{\frac{7}{11}C_{3\mu(t)} + \frac{5}{11}C_{3\mu(\mu)}}{2}$$

$$\Rightarrow C_{3v} = \frac{12}{22}C_{3\mu(t)} = \frac{6}{11}C_{3\mu(t)}$$

$$(\text{από Π2.11}) \Rightarrow C_{3v} = (6/11)(77/72)C_{3\mu} = (7/12)C_{3\mu}$$

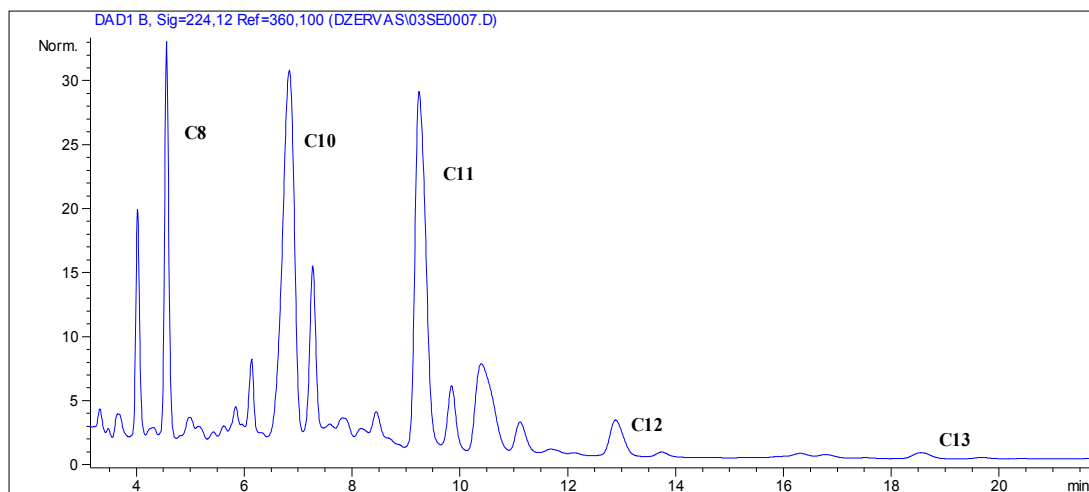
$$\Rightarrow C_{3v} = 0,068 \text{ mg/l}$$

το οποίο αποτελεί περίπου το 58% της μέσης τιμής των ωρών υψηλής παροχής.

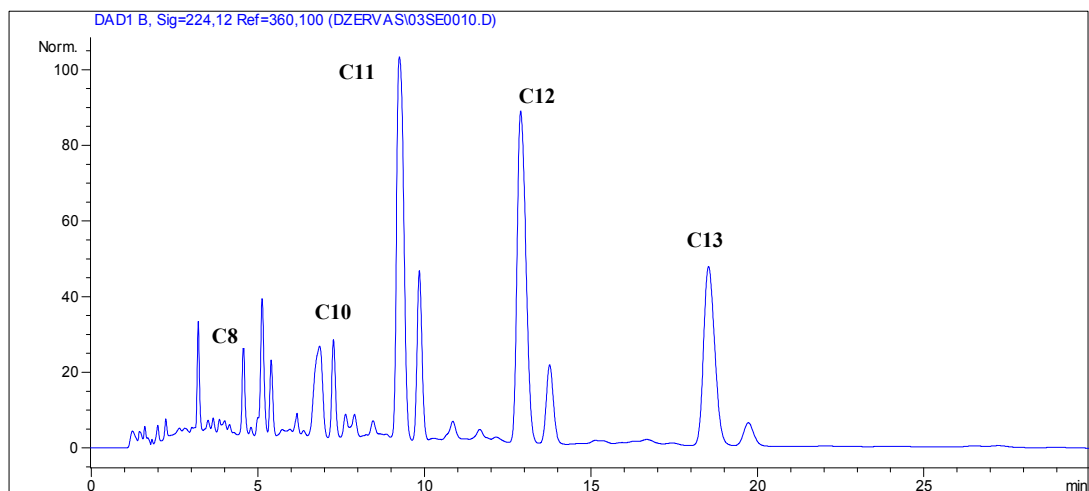
$\Rightarrow$  Σύμφωνα τώρα με την άλλη παραδοχή κατά την οποία τα εισερχόμενα μειώνονται τις νυχτερινές ώρες σε ποσοστό **20%**, δηλαδή  $C_{1v} = 0,8C_{1\mu}$ , οι παραπάνω υπολογισμοί δίνουν για τη συγκέντρωση των LAS στην εκροή των δεξαμενών αερισμού:

$$C_{3v} = (42/47)C_{3\mu} \Rightarrow C_{3v} = 0,105 \text{ mg/l}$$

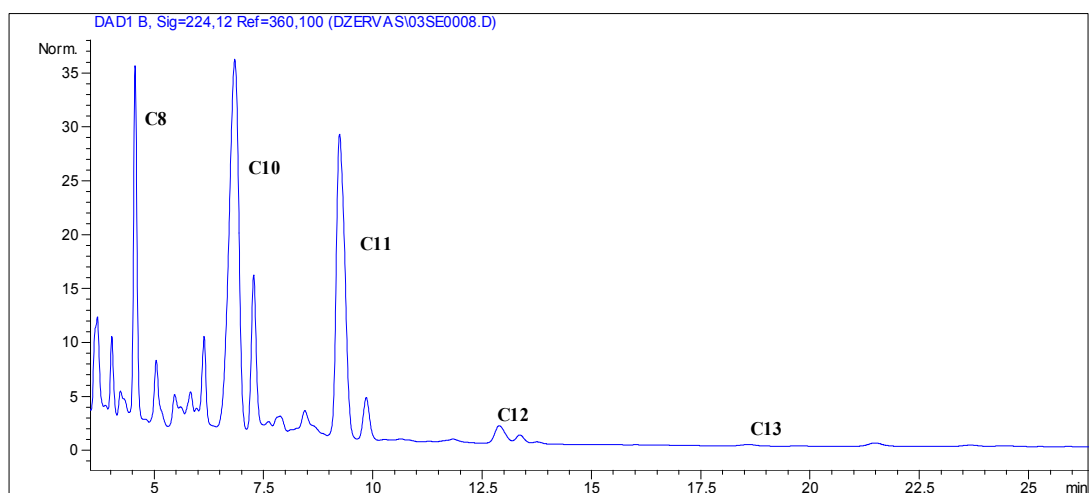
### 3. Τυπικά χρωματογραφήματα δειγμάτων ροής και ιλύος



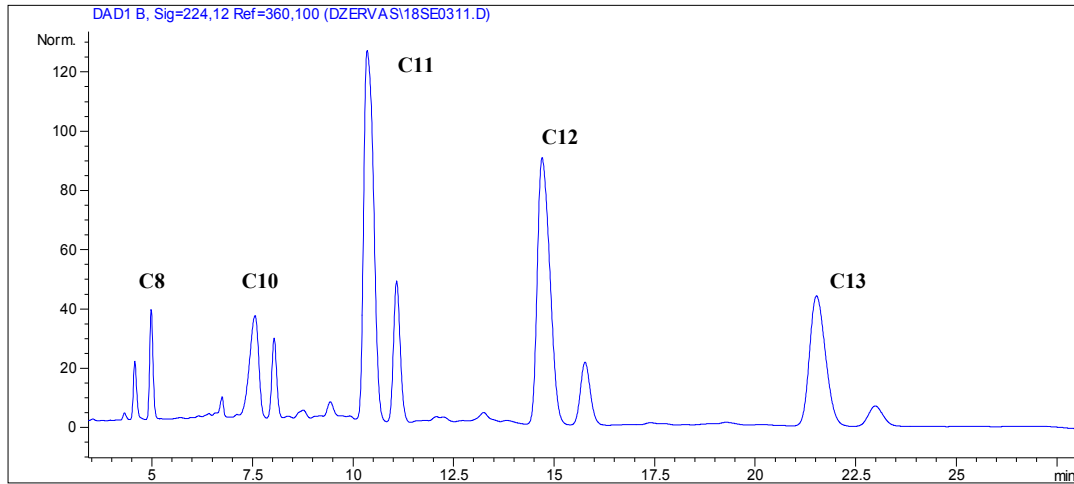
1. Χρωματογράφημα δείγματος *Εισόδου* της εγκατάστασης (*διαλυτά*).



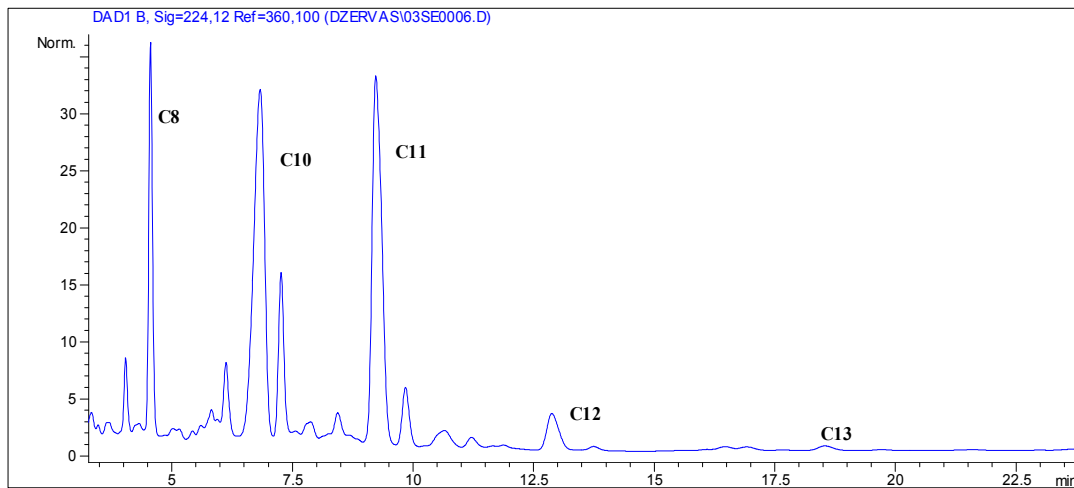
2. Χρωματογράφημα δείγματος *Εισόδου* της εγκατάστασης (*προσροφημένα*).



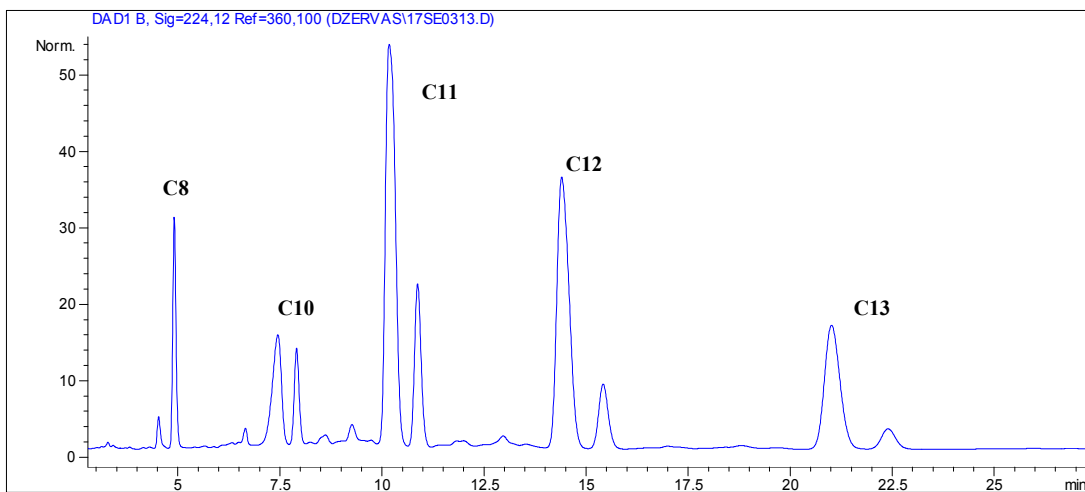
3. Χρωματογράφημα δείγματος *Βοθρολυμάτων* (*διαλυτά*).



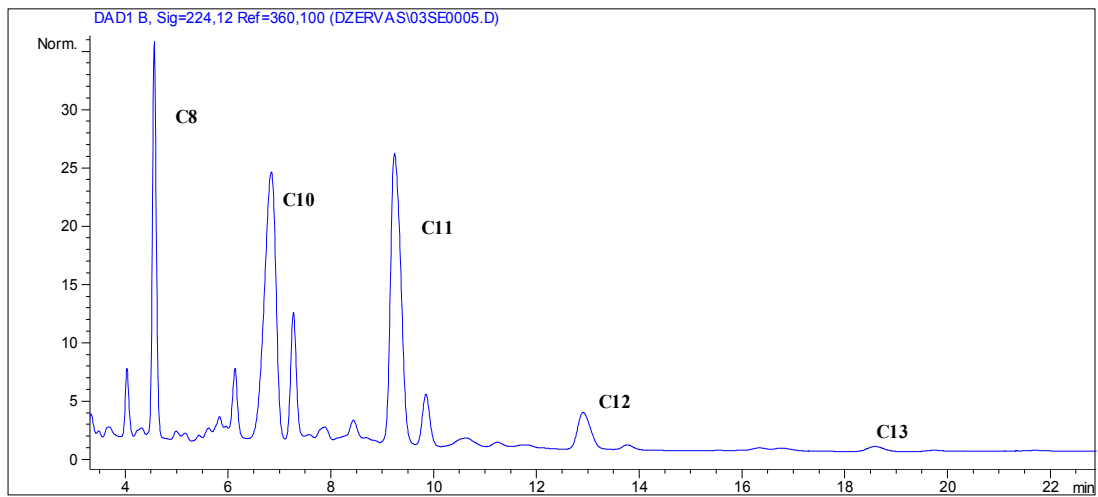
4. Χρωματογράφημα δείγματος *Βοθρολυμάτων* (προσροφημένα).



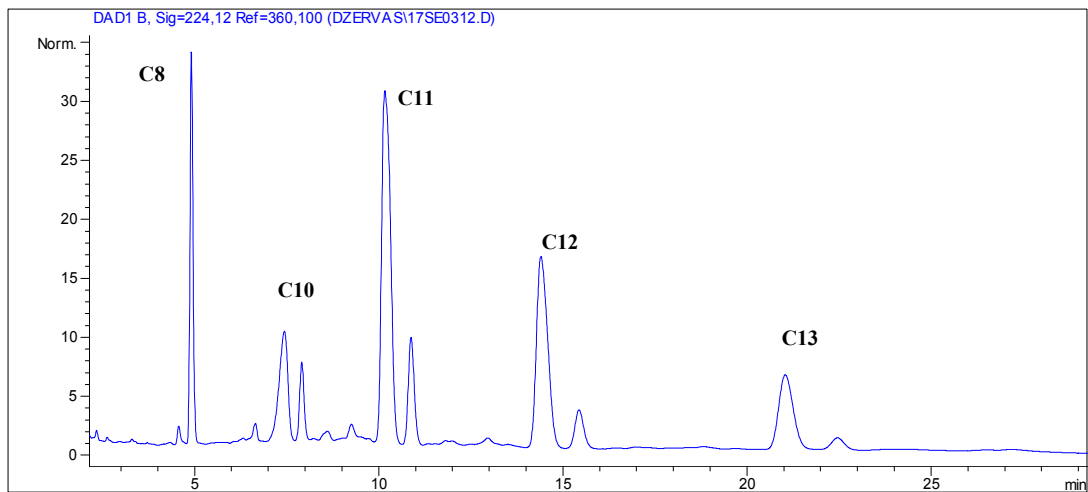
5. Χρωματογράφημα δείγματος *Parshall* (διαλυτά).



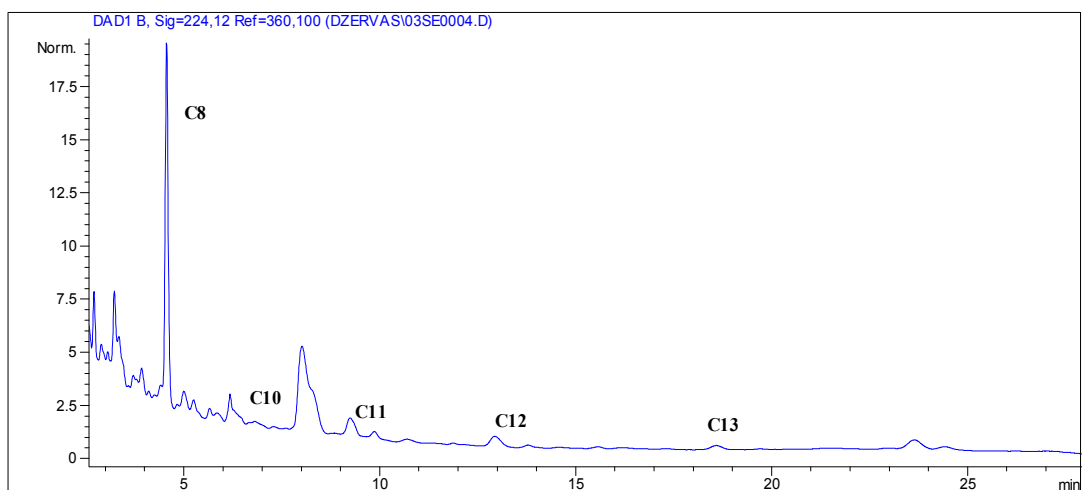
6. Χρωματογράφημα δείγματος *Parshall* (προσροφημένα).



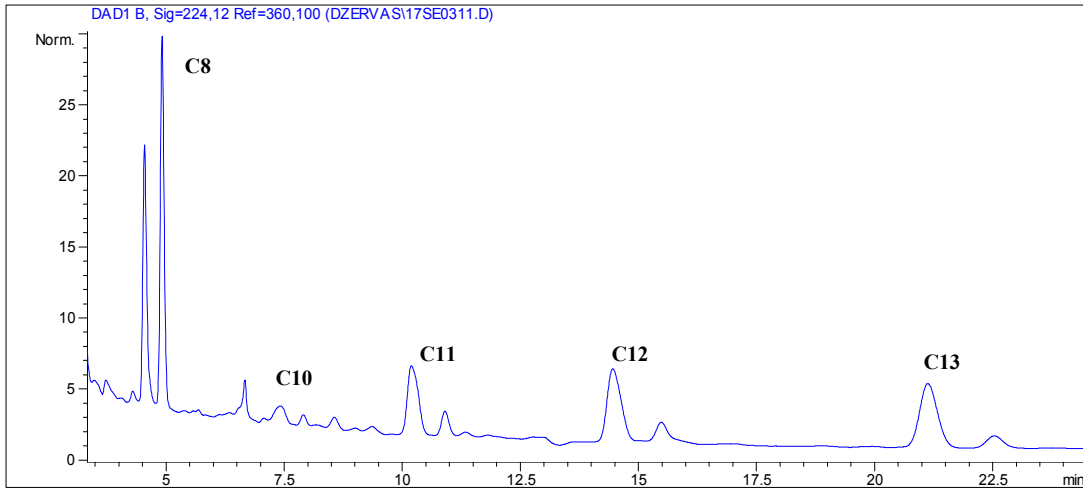
7. Χρωματογράφημα δείγματος Εξόδου Α' ΔΚ (διαλυτά).



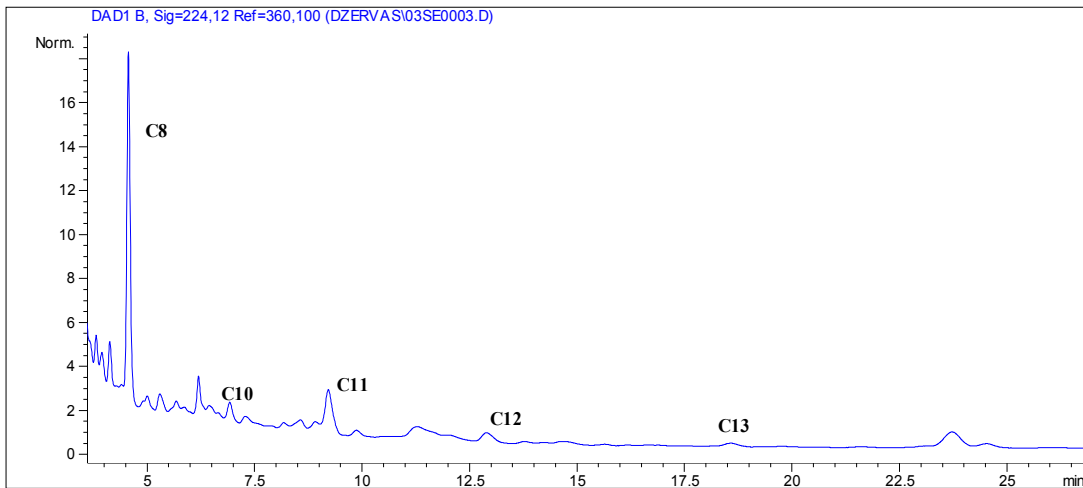
8. Χρωματογράφημα δείγματος Εξόδου Α' ΔΚ (προσροφημένα).



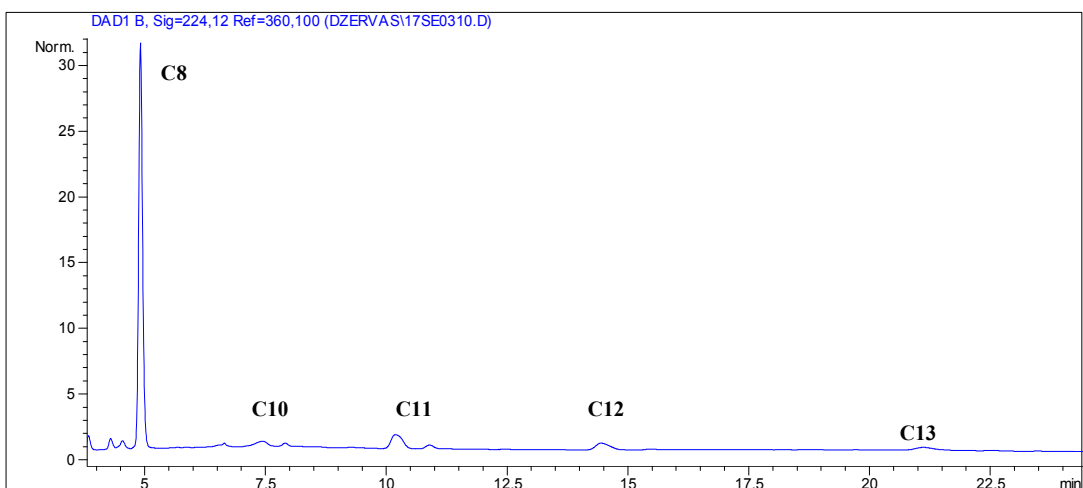
9. Χρωματογράφημα δείγματος Εισόδου Β' ΔΚ (διαλυτά).



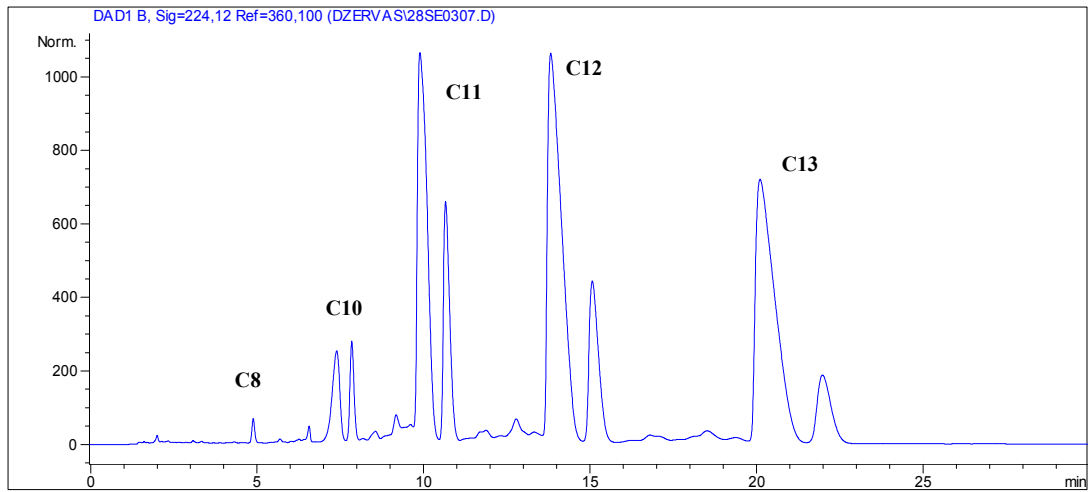
10. Χρωματογράφημα δείγματος Εισόδου Β' ΔΚ (προσροφημένα).



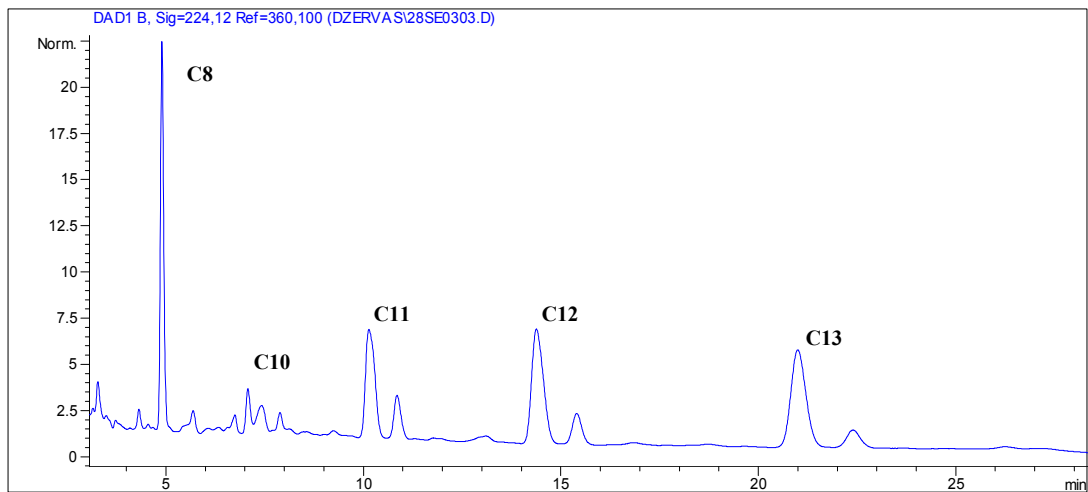
11. Χρωματογράφημα δείγματος Εξόδου Β' ΔΚ (διαλυτά).



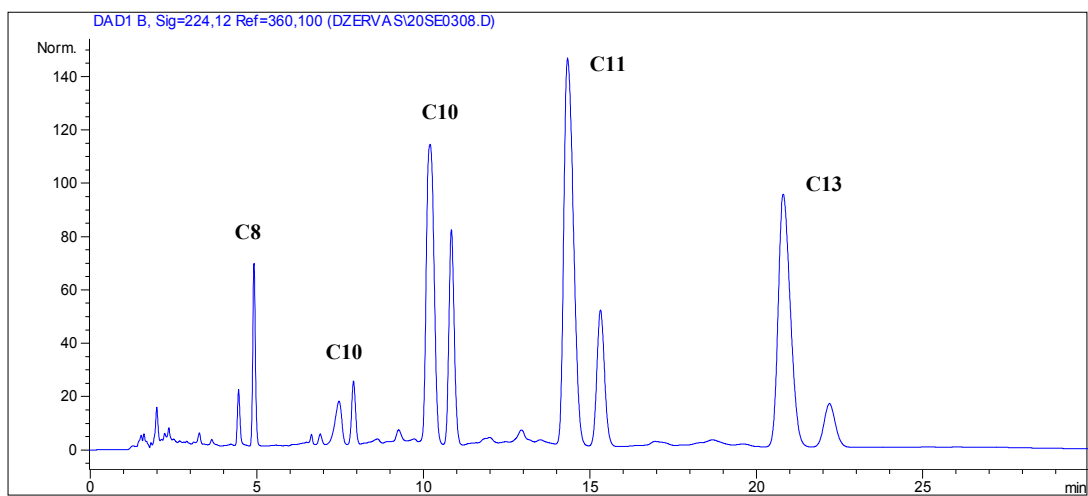
12. Χρωματογράφημα δείγματος Εξόδου Β' ΔΚ (προσροφημένα).



13. Χρωματογράφημα δείγματος *A'* Λάσσης.



14. Χρωματογράφημα δείγματος *B'* Λάσσης.



15. Χρωματογράφημα δείγματος *Αφυδατωμένης Λάσσης*.



#### 4. Υλικά, Ενώσεις, Διαλύτες

##### Υλικά

- SAX (strong anion exchanger – 500 mg), Merck
- RP – SELECT B (500 mg), Merck
- Extraction Thimbles, Whatman
- GH Polypro (hydrophilic polypropylene, 47 mm, 0.45  $\mu\text{m}$ ), Gellman

##### Ενώσεις

- Πρότυπο sodium alkylbenzene sulfonate ( $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{n+1}$ ,  $n = 10 - 13$ ), Zch “Rokita” S.A. 56 –120, Brzeg Donly, Poland
- Πρότυπο C<sub>8</sub>LAS (4 – octylbenzene sulfonic acid, sodium salt, 97%), Aldrich
- Sodium dodecyl sulfate (SDS,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ , >85%), Merck
- NaCl, Riedel – de Haen
- Natriumperchlorat Hydrat (99%), Aldrich

##### Διαλύτες

- Μεθανόλη, Chromasolv, Riedel – de Haen
- Ακετονιτρίλιο, Chromasolv, Riedel – de Haen
- Ακετόνη, Chromasolv, Riedel – de Haen
- Υδροχλωρικό Οξύ (37%), Riedel – de Haen
- Φορμαλδεΰδη (36,5%), Riedel – de Haen

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] *F. R. Schroder, M. Schmitt, U. Reichensperger, (1999)*. Effect of waste water treatment technology on the elimination of anionic surfactants. *Waste Management*, 19, 125 – 131.
- [2] *L. Cavalli, R. Clerici, L. Valtorta, (1999)*. Update on LAB/LAS. *Tenside Surf. Det.*, 36, 254 – 258.
- [3] *M. Petrovic, D. Barcelo, (2000)*. The stability of non – anionic surfactants and linear alkylbenzene sulfonates in a water matrix and on a solid – phase extraction cartridges. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368, 676 – 683.
- [4] *W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, (1991)*. Review paper: Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Wat. Res.* 25, 499-528.
- [5] LAS biodegradation and removal in sewage treatment, LAS biodegradation and safety in sediments, LAS biodegradation and safety in sludge and soils, LAS biodegradation and safety under anaerobic conditions. <http://www.cler.com/facts.html>
- [6] *John Jensen, (1999)*. Review paper: Fate and effects of linear alkylbenzene sulfonates in the terrestrial environment. *The science of the Total Environment*, 226, 93 – 111.
- [7] *J. McEvoy, W. Giger, (1985)*. Accumulation of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludges. *Naturwissenschaften*, 72, S. 429.
- [8] *Νίκος Μαρκουλάκης (2004)*. Μελέτη των εκπομπών που καθορίζουν την παρουσία των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών επιφανειοδραστικών στην ατμόσφαιρα παράκτιων περιοχών. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- [9] *M. J. Scott, M. N. Jones, (2000)*. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica and Biophysica Acta*, 1508, 235 – 251.
- [10] *Tiger Chemical Company*. Surfactant guide and Formulary. 1997 edition. <http://www.webworld.com.au/tiger/>
- [11] *M. Roig, M. Pedraz, J. Sanchez, (1998)*. Sorption isotherms and kinetics in the primary biodegradation of anionic surfactants by immobilized bacteria. I. *Pseudomonas C12B*. *Journal of molecular catalysis B: Enzymatic* 4, 253 – 270.
- [12] *J. A. Perales, M. A. Manzano, D. Sales, J. M. Quiroga, (1999)*. Linear alkylbenzene sulfonates: Bioavailability and isomeric composition. *Bull. Environ. Cont. Toxic.*, 63, 94 – 100.

- [13] *Robert J. Larson, 1990*. Structure - Activity Relationships for Biodegradation of Linear Alkylbenzene sulfonates. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1241 – 1246.
- [14] *L. Sarrazin, A. Arnoux, P. Rebouillon, (1997)*. High – performance liquid chromatography analysis of a linear alkylbenzene sulfonate and its environmental biodegradation metabolites. *J. of Chromatography A*, 760, 285 – 291.
- [15] *W. De Wolf, T. Feijtel, (1998)*. Terrestrial risk assessment for linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sludge - amended soils. *Chemosphere*, 36, 1319 - 1343.
- [16] *C. Verge, A. Moreno, (1996)*. Toxicity of anionic surfactants to the bacterial population of a waste water treatment plant. *Tenside Surf. Det.*, 33, 323 – 327.
- [17] *J. A. Perales, M. A. Manzano, D. Sales, J. M. Quiroga, (1999)*. Biodegradation kinetics of LAS in river water. *Int. Biodeterioration & Bioconc.*, 43, 155 – 160.
- [18] *S. Terzic, D. Hrsak, M. Ahel, (1992)*, Primary biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulfonates. *Wat. Res.*, 26, 585 - 591.
- [19] *A. M. A. Abd – Allah, T. Srorr, (1998)*. Biodegradation of anionic surfactants in the presence of organic contaminants. *Wat. Res.*, 32, 944 – 947.
- [20] *N. S. Battersby, (1990)*. A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment. *Chem.*, 21, 1243 – 1284.
- [21] *Takamatsu, (1996)*. Effect of temperature on biodegradability of surfactants in aquatic microcosm systems. *Wat. Sci. Technol.*, 34, 61 – 68.
- [22] *C. Verge, A. Moreno, J. Bravo, J. L. Berna (2001)*. Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulfonates (LAS). *Chemosphere*, 44, 1749 - 1757.
- [23] *J. L. Berna, J. Ferrer, A. Moreno, D. Prats, F. Ruiz, (1989)*. The fate of LAS in the environment. *Tenside Surf. Det.*, 26, 101 – 107.
- [24] *T. Feijtel, S. Webb, E. Matthijs, (2000)*. Predictive exposure modelling – A case study with a detergent surfactant. *Food and Chemical Technology*, 38, S43 – S50.
- [25] *P. Fauser, J. Vikelsoe, P. B. Sorensen, L. Carlsen, (2003)*. Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant – fate modeling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Research*, 37, 1288 – 1295.
- [26] *J. Struijs, J. Stoltenkamp, D. Van de Meent, (1991)*. A spread – based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal waste water treatment plant. *Wat. Res.*, 25, 891 – 900.

- [27] *R. A. Rapaport, W. S. Eckhoff, (1990)*. Monitoring linear alkylbenzene sulfonate in the environment: 1973 – 1986, *Toxicology and Chemistry*, 9, 1245 – 1257.
- [28] *H. De Henau, E. Mattijs, (1986)*. Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sewage sludges: Analytical determination and environmental safety considerations. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 26, 279 – 293.
- [29] *L. Cavalli, L. Valtorta, (1999)*. Surfactants in sludge – amended soil. *Tenside Surf. Det.*, 36, 22 – 28.
- [30] *D. B. Knaebel, T. W. Federle, J. R. Vestal, (1990)*. Mineralization of linear alkylbenzene sulfonates and linear alcohol ethoxylate in 11 contrasting soils. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 981 - 988.
- [31] *R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, P. M. Imboden*. Environmental organic chemistry. WILEY-INTERSCIENCE
- [32] *V. C. Hand, G. K. Williams, (1987)*. Structure - activity relationships for sorption of linear alkylbenzene sulfonates. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 370 – 373.
- [33] *M. T. Garcia, E. Campos, M. Dalmau, I. Ribosa, J. Sánchez – Leal, (2002)*. Structure - activity relationships for association of linear alkylbenzene sulfonates with activated sludge. *Chemosphere*, 49, 279 – 286.
- [34] *D. C. Mc Avoy, C. E. White, B. L. Moore, R. A. Rapaport, (1994)*. Chemical fate and transport in a domestic septic system: sorption and transport of anionic and cationic surfactants. *Environ. Tech. and Chem.*, 13, 213 – 221.
- [35] *T. Kuchler, W. Schnaak, (1997)*. Behaviour of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sandy soils with low amounts of organic matter. *Chem.*, 35, 153 - 167.
- [36] *J. Westall, H. Chen, W. Zhang, B. Brownawell, (1999)*. Sorption of linear alkylbenzene sulfonates on sediment materials. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3110 – 3118.
- [37] *D. Di Toro, L. Dodge, V. Hand, (1990)*. A model for anionic surfactant sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1013 – 1020.
- [38] *C. Cowan, R. Larson, T. Feijtel, R. Rapaport, (1993)*. An improved model for predicting the fate of consumer product chemicals in waste water treatment plants. *Wat. Res.*, 27, 561 – 573.
- [39] *Z. Ou, A. Yediler, Y. He, L. Jia, A. Kettrup, T. Sun, (1996)*. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) on soils. *Chem.*, 32, 827 – 839.
- [40] *K. Fytianos, E. Voudrias, A. Papamichali, (1998)*. Behavior and fate of linear alkylbenzene sulfonates in different soils. *Chemosphere*, 36, 2742 – 2746.

- [41] *D. Prats, F. Ruiz, B. Vazquez, M. Rodriguez – Pastor, (1997)*. Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. *Wat. Res.*, 31, 1925 – 1930.
- [42] *S. L. Tong, C. B. Tan, (1993)*. Determination of branched and linear alkylbenzene sulfonates (BAS and LAS) in water using HPLC. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 50, 73 – 82.
- [43] *Θ. Π. Χατζηγιωάννου*. Ποσοτική Ανάλυσις.
- [44] *A. Marcomini, W. Giger, (1988)*. Behaviour of LAS in Sewage Treatment. *Tenside Surf. Det.*, 25, 226 – 229.
- [45] *T. Feijtel, H. Vits, R. Murray – Smith, R. Van Wijk, V. Koch, R. Schroder, R. Birch, W. Ten Berge, (1996)*. Fate of LAS in activated sludge wastewater treatment plants: A model verification study. *Chemosphere*, 32, 1413 - 1426.
- [46] *E. Matthijs, M. S. Holt, A. Kiewiet, G. B. D. Rijs, (1997)*. Fate of surfactants in activated waste water treatment plants. *Tenside Surf. Det.*, 34, 238 – 241.
- [47] *M. S. Holt, J. Waters, M. H. I. Comber, R. Armitage, G. Morris, C. Newbery, (1995)*. AIS/CESIO Environmental surfactant monitoring program. SDIA sewage treatment pilot study on linear alkylbenzene sulfonate (LAS). *Wat. Res.*, 29, 2063 – 2070.
- [48] *M. S. Holt, K. K. Fox, M. Burford, M. Daniel, H. Buckland, (1998)*. UK monitoring study of linear alkylbenzene sulfonate in trickling filter type sewage treatment plants. Contribution to GREAT – ER project #2. *The science of the Total Environment*, 210/211, 255 – 269.
- [49] *P. Fauser, P. B. Sorensen, L. Carlsen, J. Vikelsoe, (2003)*. Model description of an alternately operated wastewater treatment plant - evaluation of the applicability of Simple Treat. *Chemosphere*, 50, 283 – 292.
- [50] *E. Namkung, B. Rittmann, (1987)*. Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 59, 670 – 678.
- [51] *J. S. Leal, S. Anguera, E. Campos, (1989)*. Accumulation of anionics in sludges. *Tenside Surf. Det.*, 26, 27- 29.
- [52] OECD, (1981). Guidelines for testing chemicals. Section 3 – Degradation and accumulation. Test Guidelines Nos 301 A, B, C, D, E, Paris.

- [53] *A. Nielsen, L. Britton, G. Russell, T. McCormick, P. Filler.* Microbial mineralization of dialkyl sulfonate (DATS) in soil and aquatic systems. SETAC 13<sup>th</sup> annual meeting, Abstract 543 (Cincinnati, OH. Nov, 8–12, 1992).
- [54] *R. Larson, M. Rothgeb, R. Shimp, T. Ward, R. Ventullo, (1993).* Kinetics and practical significance of biodegradation of Linear Alkylbenzene sulfonate in the environment. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 645 – 657.
- [55] *Γ. Λυμπεράτος.* Επεξεργασία υγρών και στερεών αποβλήτων, Πανεπιστήμιο Πατρών.