



**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΑ-ΑΣΤΙΚΩΝ  
ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

**ΓΑΛΑΝΗ ΔΗΜΗΤΡΑ  
ΜΠΟΥΖΙΝΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015**

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΣΑ-ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ  
ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

ΓΑΛΑΝΗ ΔΗΜΗΤΡΑ  
ΜΠΟΥΖΙΝΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή του πτυχίου του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης.

Εισηγητής :Καθηγητής ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

**Ευχαριστίες**

Η ολοκλήρωση αυτής της πτυχιακής υλοποιήθηκε με την υποστήριξη ενός αριθμού ανθρώπων στους οποίους θα θέλαμε να εκφράσουμε τις θερμότερες ευχαριστίες μας.

Πρώτα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας πτυχιακής εργασίας καθηγητή Δρ. Χημικό Μηχανικό κ. Σαμαρά Πέτρο, για την πολύτιμη συμβολή του στην εκπόνηση της μελέτης.

Επίσης οφείλουμε ένα τεράστιο ευχαριστώ στον Δρ. Χημικό Μηχανικό κ. Τσιόπτσια Κωνσταντίνο για την βοήθεια και την καθοδήγηση αυτού σε όλη την διάρκεια πραγματοποίησης του πειραματικού μέρους και συνέχιση αυτού με επιμονή παρά τις δυσκολίες που προέκυψαν.

## Περίληψη

Σκοπός της εν λόγω εργασίας ήταν η μελέτη της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μελάσας με χρήση βιοαντιδραστήρων μεμβρανών. Τα απόβλητα μελάσας, είναι ένα σημαντικό παραπροϊόν των βιομηχανιών τροφίμων. Η επεξεργασία τους πριν την διάθεση τους στο περιβάλλον είναι απαραίτητη, καθώς φέρουν υψηλό ρυπαντικό οργανικό φορτίο και υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο. Επιπρόσθετα, το οργανικό φορτίο, χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), αλλά σχετικά χαμηλές τιμές βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD). Αυτό είναι ένδειξη, της χαμηλής βιοδιάσπασης που παρουσιάζει μέρος του φορτίου των αποβλήτων μελάσας και γενικότερα της δύστροπης φύσης του. Υπήρξε συμμετοχή στην έναρξη λειτουργίας της μονάδας και έγιναν αρχικά διάφορα συμπληρωματικά-βοηθητικά πειράματα και μετρήσεις, όπως η βαθμονόμηση αντλιών. Πριν από κάθε κύκλο πειραμάτων έγινε προσδιορισμός της κρίσιμης ροής (critical flux). Το σύστημα του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, αποτελούνταν από τρία επιμέρους διαμερίσματα, το ανοξικό διαμέρισμα, το διαμέρισμα αερισμού και το διαμέρισμα της μεμβράνης. Αυτό αποσκοπούσε στην ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικού φορτίου (στο διαμέρισμα αερισμού) και αζώτου (στο ανοξικό διαμέρισμα). Αφού τέθηκε σε λειτουργία ο αντιδραστήρας, διαπιστώθηκε η ανεπαρκής απομάκρυνση αζώτου παρά την ικανοποιητική απόδοση σε μείωση του οργανικού φορτίου. Ακολούθησε ένας μικρός επανασχεδιαμός-βελτιστοποίηση της πειραματικής διάταξης για την βελτίωση της απόδοσης σε απονιτροποίηση. Ο χαρακτηρισμός έγινε με μετρήσεις του COD, των αμμωνιακών νιτρικών, ολικού αζώτου, και απορρόφησης φωτός.

## Περιεχόμενα

<b>1.Εισαγωγή.....</b>	<b>1</b>
<b>2.Θεωρητικό μέρος (επεξεργασία αποβλήτων μελάσας).....</b>	<b>2</b>
2.1. Υγρά βιομηχανικά απόβλητα.....	2
2.1.1. Γενικά.....	2
2.1.2. Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων.....	5
2.2. Απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων.....	9
2.2.1. Βιομηχανίες κρέατος .....	10
2.2.2. Βιομηχανίες γάλακτος.....	12
2.2.3. Κονσερβοποιία.....	14
2.2.4. Ελαιοτριβεία.....	15
2.2.5. Ζυθοποιία-Ποτοποιία.....	15
2.3. Απόβλητα επεξεργασίας μελάσας.....	17
2.4. Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων επεξεργασίας μελάσας.....	21
2.4.1. Βιολογικές διεργασίες.....	22
2.4.2.Φυσικοχημικές διεργασίες.....	26
2.5. Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών.....	28
2.5.1. Αρχή λειτουργίας και λειτουργικές παράμετροι .....	28
2.5.2. Κατασκευή, έμφραξη και καθαρισμός των μεμβρανών.....	33
2.5.3. Επιλεκτική ανασκόπηση εφαρμογής συστημάτων MBR για την επεξεργασία αποβλήτων.....	39
<b>3. Πειραματικό μέρος.....</b>	<b>41</b>
3.1. Υλικά και όργανα.....	41
3.2.Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών αποβλήτων.....	43
3.3 Προκαταρκτικές βοηθητικές μετρήσεις .....	45
3.3.1 Βαθμονόμηση αντλίας.....	45
3.3.2 Προσδιορισμός της κρίσιμης ροής (critical flux).....	45

3.3.3 Περιγραφή πειραματικής διάταξης (MBR) και πειραματικής διαδικασίας.....	46
<b>4.Αποτελέσματα.....</b>	<b>49</b>
4.1Βαθμονόμηση της αντλίας.....	49
4.2 Critical flux .....	50
4.3Διαγράμματα που δείχνουν σε ημερήσια βάση την θερμοκρασία του αντιδραστήρα του διαλυμένου οξυγόνου (Do) και των στροφών της αντλίας της μεμβράνης.....	51
4.4 Αποτελέσματα με τον πρώτο σχεδιασμό.....	53
4.5 Αποτελέσματα με τον δεύτερο σχεδιασμό.....	55
4.6 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο σχεδιασμών.....	58
<b>5.Συμπεράσματα.....</b>	<b>59</b>
<b>6.Βιβλιογραφία.....</b>	<b>60</b>

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά απόβλητα μελάσσας είναι το σημαντικότερο παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής ζάχαρης και αξιοποιείται ως πρώτη υλη διεργασιών ζύμωσης σε βιομηχανίες αιθανόλης και ζύμης αρτοποιίας, ως βιολογικό λίπασμα και ζωοτροφή (Dahiya et al., 2001). Ελκυστικά χαρακτηριστικά της μελάσσας είναι το χαμηλό της κόστος, η διαθεσιμότητα και η καταλληλότητά της ως υπόστρωμα στις διαδικασίες ζύμωσης. Εν τούτοις, τα απόβλητα από τις μονάδες επεξεργασίας μελάσσας παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου, που αντιστοιχεί σε μεγάλη ποσότητα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, καθώς και υψηλή συγκέντρωση σε έγχρωμες ενώσεις που έχουν ως αποτέλεσμα το σκούρο καφέ χρώμα των εκροών. Οι συμβατικές μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας απομακρύνουν τη μεγαλύτερη ποσότητα του οργανικού φορτίου, αλλά το χρώμα των εκροών παραμένει σκούρο. Μάλιστα, το χρώμα μπορεί να γίνει ακόμα εντονότερο λόγω του πολυμερισμού των έγχρωμων ενώσεων. Οι κύριες ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το χρώμα των αποβλήτων είναι οι μελανοϊδίνες που σχηματίζονται κατά την αντίδραση Maillard (Peña et al., 2003; Jiranuntipon, 2009).

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (Membrane Bioreactors, MBRs) για την επεξεργασία αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων επεξεργασίας μελάσσας. Οι MBRs αποτελούν μια σχετικά σύγχρονη μέθοδο που εφαρμόζεται ευρέως τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων και συνδυάζουν την βιολογική επεξεργασία με την διήθηση με χρήση μεμβρανών για τον διαχωρισμό της τελικής εκροής από την αιωρούμενη βιομάζα. Βασικό τους πλεονέκτημα είναι η αποδοτική λειτουργία σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αποβλήτων, οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από 5000-20000 mg/L. Επίσης, η λειτουργία των MBRs χαρακτηρίζεται από καλή κατακράτηση ολικών στερεών σε υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου, υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενης βιομάζας, χαμηλή απόδοση λάσπης και καλύτερη ποιότητα εκροής. Εν τούτοις, βασικό μειονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι η έμφραξη των μεμβρανών, που έχει επιπτώσεις τόσο σε λειτουργικό όσο και σε οικονομικό επίπεδο (Satyawali and Balakrishnan, 2008; Πάτσιος, 2011; Μπαμπατσούλη, 2014; Judd, 2015).

## **2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΑΣ**

#### **2.1. Υγρά βιομηχανικά απόβλητα**

##### **2.1.1. Γενικά**

Υγρά βιομηχανικά απόβλητα ονομάζονται τα απόβλητα που προέρχονται από τις παραγωγικές διαδικασίες μιας βιομηχανίας. Χαρακτηρίζονται από μεγάλες παροχές στο σημείο εκροής των παραγωγικών διεργασιών, δεν έχουν σταθερή ροή και η ποιότητά τους εξαρτάται από τις εκάστοτε παραγωγικές διαδικασίες.

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν μεγαλύτερη ποικιλία ρυπαντών σε σχέση με τα αστικά απόβλητα και πρέπει να προσδιορίζονται για κάθε βιομηχανική δραστηριότητα. Ορισμένες παροχές μπορεί να περιέχουν συστατικά που να είναι εύκολο ή δύσκολο να βιοαποικοδομηθούν, ενώ άλλες να περιέχουν μεγάλη ποσότητα ανόργανου υλικού. Οι τιμές των ολικών αιωρούμενων στερεών και του χημικά ή βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου μπορεί να κυμαίνονται στο εύρος των δεκάδων χιλιάδων mg ανά L. Συνήθως, οι παροχές των βιομηχανικών αποβλήτων έχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού υλικού και για αυτό το λόγο δεν περιέχουν επαρκείς ποσότητες θρεπτικών συστατικών. Σε αντίθεση με τα αστικά λύματα, οι τιμές του pH μπορεί να κυμαίνονται αρκετά έξω από 6 έως 9 και οι παροχές τους να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων αλάτων μετάλλων. Είναι εύλογο το γεγονός ότι οι διακυμάνσεις των παροχών βιομηχανικών αποβλήτων είναι μεγαλύτερες σε σχέση με εκείνων των αστικών λυμάτων και εξαρτώνται από την παραγωγική διαδικασία της μονάδας. Η παραγωγή αποβλήτων σε μια βιομηχανική εγκατάσταση έχει συνεχή ή διακεκομμένη ροή και εξαρτάται από τη λειτουργία των εγκαταστάσεων αυτών. Η διακοπή της ροής παραγωγής αποβλήτων είναι δυνατόν να λαμβάνει χώρα στα πλαίσια ενός εικοσιτετραώρου ή να είναι εποχιακή, όπως στην περίπτωση ορισμένων αγροτικών βιομηχανιών όπως ελαιουργεία και εργοστάσια ζάχαρης. Ενίοτε, κάποια ρεύματα αποβλήτων απαιτούν ειδική διαχείριση σε σχέση με τα υπόλοιπα και είτε ανακυκλώνονται μετά από κατάλληλη επεξεργασία (π.χ. όξινα υγρά απόβλητα από διεργασίες παραγωγής στη σιδηροβιομηχανία), είτε αποθηκεύονται και εν συνεχεία υπόκεινται σε χωριστή επεξεργασία και διάθεση όπως τα τοξικά απόβλητα (Jern, 2006; Γεωργιοπούλου, 2007).



Στον όρο βιομηχανικά απόβλητα εκτός από τα απόβλητα των παραγωγικών δραστηριοτήτων της βιομηχανίας εμπεριέχονται και τα απόβλητα από τον καθαρισμό των χώρων, των δαπέδων και του εξοπλισμού, τη θέρμανση και τη ψύξη των εγκαταστάσεων, καθώς από τυχαίες διαρροές και απορροές που προκαλούνται από βροχοπτώσεις. Ανάλογα με τις παραγωγικές δραστηριότητες της βιομηχανίας τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα φέρουν ρυπαντικό φορτίο που ανήκει σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες (Degremont, 1991):

1. Αδιάλυτα στερεά, όπως τα επιπλέοντα ελαιώδη στερεά, οι ρητίνες, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, τα αιωρούμενα στερεά, οξείδια κ.α. που διαχωρίζονται με φυσικές διεργασίες και με ή χωρίς κροκίδωση.
2. Οργανικές ενώσεις, όπως τα χρώματα, τα απορρυπαντικά, οι μακρομοριακές φαινολικές ενώσεις και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που διαχωρίζονται με προσρόφηση.
3. Ιόντα μετάλλων και ανιόντα που διαχωρίζονται με ιζηματοποίηση, όπως των στοιχείων Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Hg, Pb, Cr, Cd, Ti, Be, που σε ορισμένη περιοχή τιμών του pH παράγουν ιζήματα υδροξειδίων ή θειούχων ενώσεων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν επίσης τα ανιόντα  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{SO}_3^{2-}$ .
4. Ενώσεις που απομακρύνονται με εμφύσηση, όπως  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , φαινόλες, ελαφροί ή αρωματικοί και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες κλπ.
5. Ενώσεις οι οποίες απαιτούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, όπως ιόντα  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  κλπ.
6. Ανόργανα οξέα και βάσεις όπως υδροχλωρικό, νιτρικό, θειικό, υδροφθορικό κλπ. και ένας αριθμός βάσεων όπως το καυστικό νάτριο.
7. Ενώσεις οι οποίες απομακρύνονται με ιονανταλλαγή ή αντίστροφη όσμωση, όπως τα ραδιενεργά στοιχεία,  $\text{I}^*$ ,  $\text{Mo}^*$ ,  $\text{Cs}^*$ , τα άλατα ισχυρών βάσεων και οξέων, οι ιονισμένες οργανικές ενώσεις (ιονανταλλαγή) ή οι μη ιονισμένες οργανικές ενώσεις (αντίστροφη όσμωση).
8. Βιοαποικοδομήσιμες ουσίες. Οι ενώσεις αυτές καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα οργανικών ενώσεων όπως τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες, οι φαινόλες κλπ. Μετά από εγκλιματισμό των μικροοργανισμών που εκτελούν τη βιοαποικοδόμηση είναι δυνατόν να αποικοδομούνται και ενώσεις όπως φορμαλδεΐδη, απορρυπαντικά, ανιλίνη, αρωματικοί υδρογονάνθρακες καθώς και να οξειδώνονται ανόργανες ενώσεις.

Γενικότερα, οι κλάδοι που διαχωρίζεται η βιομηχανία ανάλογα με τη δραστηριότητα είναι: αγροτικές βιομηχανίες τροφίμων, βιομηχανία πετρελαίου, βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, βιομηχανία ενέργειας, μεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές βιομηχανίες, κλωστοϋφαντουργεία και χημικές βιομηχανίες. Ειδικότερα, για ορισμένες από αυτές έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά.

1. Αγροτικές βιομηχανίες τροφίμων: Στο κλάδο αυτό ανήκουν τα χοιροτροφεία, τα σφαγεία, τα πτηνοσφαγεία, τα βυρσοδεψεία, οι γαλακτοκομικές βιομηχανίες, οι βιομηχανίες παραγωγής μύρας, χυμών και αμύλου, τα οινοπνευματοποιεία, τα ελαιουργεία, οι βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων και λαχανικών, παραγωγής ζάχαρης και επεξεργασίας ιχθυρών. Η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων εξαρτάται από τη παραγωγική διαδικασία. Το κοινό αυτών των βιομηχανιών είναι ότι παράγουν απόβλητα που περιέχουν βιοαποικοδομήσιμο οργανικό φορτίο και το γεγονός ότι τα υγρά απόβλητα αυτού του κλάδου απαλλάσσονται του ρυπαντικού φορτίου κυρίως με βιολογικές μεθόδους (Λέκκας, 2001).
2. Βιομηχανία πετρελαίου: Ο κλάδος αυτός παράγει υγρά απόβλητα κατά την εξόρυξη και τη μεταφορά της ακατέργαστης πρώτης ύλης και των προϊόντων της διύλισης, κατά τη διύλιση και κατά τη παραγωγή των πετροχημικών προϊόντων. Η ποιότητα των αποβλήτων εξαρτάται από τη διεργασία. Η πετροχημική βιομηχανία με πρώτη ύλη το πετρέλαιο, παράγει μια μεγάλη ποικιλία χημικών προϊόντων όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυπροπυλένιο, τους πολυεστέρες, τη πολυουρεθάνη, το πολυβουταδιένιο, τις συνθετικές ρητίνες, τις εποξυ-ρητίνες, τις ακρυλικές ρητίνες, τις φαινολικές ρητίνες, τα οξειδωμένα ή χλωριωμένα προϊόντα, τα προϊόντα των αερίων σύνθεσης, τα μονομερή του βινυλίου και δημιουργεί ισχυρά ρεύματα υγρών αποβλήτων, τα οποία πριν διατεθούν στο περιβάλλον πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασία καθαρισμού με φυσικοχημικές και σε μερικές περιπτώσεις με βιολογικές διεργασίες.
3. Βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα: Στο κλάδο της σιδηροβιομηχανίας τέσσερις διακριτές διεργασίες παράγουν υγρά απόβλητα η παραγωγή κωκ, η οξίνιση, οι πλυντρίδες αερίων και η έλαση.

Η Οδηγία 2010/75/ΕΕ περί βιομηχανικών εκπομπών (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης) ορίζει το γενικό πλαίσιο για την πρόληψη, την μείωση και την κατά το δυνατόν εξάλειψη της ρύπανσης που οφείλεται σε βιομηχανικές δραστηριότητες, σύμφωνα με την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει» και την αρχή της πρόληψης της ρύπανσης. Σύμφωνα με αυτήν, απαιτείται ο έλεγχος των κύριων βιομηχανικών δραστηριοτήτων με ενέργειες κατά προτεραιότητα στην πηγή, καθώς και με την εξασφάλιση συνετής διαχείρισης των φυσικών πόρων (Ιωαννίδης et al., 2009). Επιπλέον, καθορίζονται τα ακόλουθα κριτήρια για τον καθορισμό βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών:

1. Η χρησιμοποίηση τεχνικών που παράγουν λίγα απόβλητα
2. Η χρησιμοποίηση λιγότερο επικίνδυνων ουσιών
3. Η εξέλιξη των τεχνικών ανάκτησης και ανακύκλωσης των ουσιών που σχηματίζονται και χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία και, ενδεχομένως, των αποβλήτων
4. Οι συγκρίσιμες διεργασίες, εξοπλισμοί ή τρόποι λειτουργίας που έχουν δοκιμαστεί επιτυχώς σε βιομηχανική κλίμακα
5. Η τεχνολογική πρόοδος και η εξέλιξη των επιστημονικών γνώσεων
6. Το είδος, οι επιπτώσεις και ο όγκος των συγκεκριμένων εκπομπών
7. Οι ημερομηνίες έναρξης λειτουργίας των νέων ή υφιστάμενων εγκαταστάσεων
8. Ο χρόνος που απαιτεί η υιοθέτηση μιας βέλτιστης διαθέσιμης τεχνικής
9. Η κατανάλωση και το είδος των πρώτων υλών (συμπεριλαμβανομένου του νερού) που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία και η ενεργειακή απόδοση
10. Η ανάγκη πρόληψης ή μείωσης στο ελάχιστο των συνολικών επιπτώσεων των εκπομπών και των κινδύνων για το περιβάλλον

### **2.1.2. Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων**

#### ***Φυσικά χαρακτηριστικά***

Τα κύρια φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων είναι το περιεχόμενο τους σε στερεά, το χρώμα, η οσμή, η θερμοκρασία και το pH τους.

Τα ολικά στερεά αποτελούνται από αδιάλυτα ή αιωρούμενα (TSS, Total Suspended Solids) και διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids, TDS). Το

περιεχόμενο σε αιωρούμενα στερεά προσδιορίζεται με ξήρανση και ζύγιση του υπολείμματος που απομακρύνεται με το φιλτράρισμα του δείγματος. Με την ανάφλεξη του υπολείμματος τα πτητικά στερεά (TVS, Total Volatile Solids) απομακρύνονται. Τα πτητικά θεωρούνται οργανική υλη. Η οργανική υλη αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λίπη. Μεταξύ 40 και 65% των στερεών των αποβλήτων αντιστοιχούν στα αιωρούμενα στερεά. Τα στερεά που κατακάθονται μπορούν να απομακρύνονται με καθίζηση.

Το χρώμα αποτελεί ποιοτικό χαρακτηριστικό που είναι ενδεικτικό της γενικής κατάστασης των αποβλήτων. Απόβλητα με σκούρο γκρίζο ή μαύρο χρώμα έχουν υποστεί ευρεία βακτηριακή αποσύνθεση υπό αναερόβιες συνθήκες. Το χρώμα προσδιορίζεται μετά από σύγκριση με κατάλληλα πρότυπα.

Η οσμή των αποβλήτων αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία τα τελευταία χρόνια, καθώς η κοινή γνώμη ενδιαφέρεται πλέον σε μεγαλύτερο βαθμό για την ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας τους. Η οσμή είναι ιδιαίτερα έντονη όταν τα συστατικά των αποβλήτων αποσυντίθενται υπό αναερόβιες συνθήκες. Κύριο συστατικό που είναι υπεύθυνο για την οσμή τους είναι το υδρόθειο. Η οσμή προσδιορίζεται με διαδοχικές αραιώσεις του δείγματος με νερό μέχρι το τελικό διάλυμα να γίνει άοσμο.

Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι συνήθως υψηλότερη από του νερού. Η μέτρηση της θερμοκρασίας είναι σημαντική καθώς οι περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας τους περιλαμβάνουν βιολογικές διαδικασίες που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, η οποία ποικίλλει από διαδικασία σε διαδικασία στην περίπτωση των βιομηχανικών αποβλήτων (Munter, 2003).

Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου είναι μια σημαντική ποιοτική παράμετρος που χαρακτηρίζει τόσο τα φυσικά νερά, όσο και τα υγρά απόβλητα. Το εύρος του pH που είναι κατάλληλο για τη διατήρηση των περισσότερων μικροοργανισμών στις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας είναι πολύ μικρό (κυρίως από 6 έως 9). Υγρά απόβλητα με εξαιρετικά μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου είναι δύσκολο να υποστούν επεξεργασία με βιολογικό τρόπο και, αν η συγκέντρωση αυτή δεν μεταβληθεί πριν τη διάθεσή τους, η εκροή μπορεί να αλλοιώσει και την αντίστοιχη συγκέντρωση των φυσικών νερών. Για επεξεργασμένα υγρά απόβλητα που

διατίθενται σε αποδέκτη το επιτρεπτό εύρος pH κυμαίνεται από 6.5 έως 8.5. Το pH των δειγμάτων των αποβλήτων μετράται συνήθως με περίμετρο, διάφορα πεχαμετρικά χαρτιά και πρότυπα διαλύματα (Tschobanoglous et al., 2003).

### ***Χημικά χαρακτηριστικά***

Η χημική σύσταση των βιομηχανικών αποβλήτων αντικατοπτρίζει τις διάφορες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία. Αν και ορισμένες κατηγορίες ρυπαντών αναφέρθηκαν στην Παράγραφο 2.1.1, ένας γενικότερος διαχωρισμός των χημικών ουσιών των αποβλήτων είναι σε οργανικό και ανόργανο υλικό.

Η συγκέντρωση οργανικού υλικού των αποβλήτων αντιστοιχεί στο άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των οργανικών ουσιών που περιέχονται. Ένας τρόπος προσδιορισμού του οργανικού υλικού είναι η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD), που αντιστοιχεί στην ποσότητα του οξυγόνου όντος ισχυρού οξειδωτικού μέσου (π.χ. διχρωμικού καλίου) που απαιτείται για την οξείδωση του οργανικού υλικού των λυμάτων υπό καθορισμένες πειραματικές συνθήκες. Ο προσδιορισμός γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και με τη χρησιμοποίηση καταλύτη για τη βελτίωση της οξείδωσης ενός αριθμού οργανικού ενώσεων.

Ένας άλλος δείκτης μέτρησης του οργανικού υλικού είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών (Biochemical Oxygen Demand of 5 days, BOD<sub>5</sub>), που ορίζεται ως το διαλυμένο οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών του δείγματος, με τη βοήθεια μικροοργανισμών, σε χρονικό διάστημα 5 ημερών. Σχετικά εύκολα βιοαποικοδομούμενες ενώσεις είναι τα καρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι πρωτεΐνες, το άμυλο κλπ. Μερικές ενώσεις, όπως η κυτταρίνη, η λιγνίνη και αρκετά πετροχημικά αποικοδομούνται με πολύ βραδείς ρυθμούς και αναφέρονται ως δύσκολα αποικοδομούμενες οργανικές ενώσεις (recalcitrants). Κατά τον προσδιορισμό του BOD<sub>5</sub> γίνεται δεκτό ότι η οξείδωση του οργανικού υλικού προχωρεί μέχρι το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και νερού και τη μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνία. Η «μαγιά» που χρησιμοποιείται για τον πειραματικό προσδιορισμό του BOD<sub>5</sub> πρέπει να αντιστοιχεί σε μια μεικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών παρόμοιων με εκείνους που βρίσκονται στο έδαφος.

Κατά τη διαδικασία μέτρησης, σε κατάλληλη φιάλη γίνεται άμεσος προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου, ενώ μια δεύτερη φιάλη επωάζεται επί 5 ημέρες σε θερμοκρασία 20°C για να ακολουθήσει προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου που έχει απομείνει. Για κάθε σειρά μετρήσεων, λαμβάνει χώρα αντίστοιχα ο προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου και σε δυο ζεύγη φιαλών που πληρώνονται με μη εμβολιασμένο νερό αραίωσης και με εμβολιασμένο νερό αραίωσης (Τσώνης, 2004).

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC) ενός δείγματος υγρών αποβλήτων είναι ο συνολικός άνθρακας που περιέχουν όλες οι οργανικές ενώσεις του δείγματος και προσδιορίζεται με καύση σε υψηλή θερμοκρασία και μέτρηση της μάζας του διοξειδίου του άνθρακα που προκύπτει. Ο ολικός οργανικός άνθρακας υπολογίζεται με αφαίρεση του ανόργανου άνθρακα από τον ολικό άνθρακα. Οι κατάλληλοι αναλυτές περιέχουν θάλαμο ειδικού σχεδιασμού, όπου πραγματοποιείται η καύση του δείγματος στους 650-1000°C, παρουσία καταλύτη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται σε κατάλληλη υποδοχή οξίνισης, ώστε να επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του ανόργανου άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα.

Τα στοιχειά άζωτο και φωσφόρος, τα οποία θεωρούνται απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, των φυτών και των ζώων, είναι γνωστά ως θρεπτικά συστατικά. Επειδή το άζωτο είναι βασικό συστατικό στην πρωτεϊνοσύνθεση, είναι απαραίτητη η συλλογή δεδομένων που αφορούν τις συγκεντρώσεις αζώτου για τη διαδικασία αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Ανεπαρκής ποσότητα αζώτου μπορεί να επιβάλει την προσθήκη αζώτου. Οι πλέον κοινές και σημαντικές μορφές του αζώτου στα απόβλητα και οι αντίστοιχες οξειδωμένες μορφές στο υδάτινο ή χερσαίο περιβάλλον είναι η αμμώνια ( $\text{NH}_3$ ), το αμμώνιο ( $\text{NH}_4^+$ ), το αέριο άζωτο ( $\text{N}_2$ ), τα νιτρώδη ( $\text{NO}_2^-$ ) και τα νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ). Το οργανικό άζωτο αποτελείται από ένα περίπλοκο μείγμα συστατικών που περιλαμβάνουν αμινοξέα, αμινοσακχαρίτες και πρωτεΐνες και μετράται με τη χρήση της μεθόδου Kjeldahl. Κατά τη μέθοδο αυτή, το υδατικό δείγμα αρχικά θερμαίνεται μέχρι βρασμού, για την απομάκρυνση της αμμωνίας, και εν συνεχεία αφήνεται για χώνευση. Κατά τη διάρκεια της χώνευσης, το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμώνιο λόγω της θερμότητας και οξέων. Το ολικό άζωτο Kjeldahl (Total Kjeldhal Nitrogen, TKN) υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο ως

οργανικό άζωτο, με την εξαίρεση ότι η αμμωνία δεν απομακρύνεται κατά τη διάρκεια του βρασμού. Το TKN περιλαμβάνει έτσι το σύνολο του οργανικού και αμμωνιακού αζώτου (Tschobanoglous et al., 2003).

Ο φωσφόρος απαντάται στα απόβλητα υπό μορφή ορθοφωσφορικών, πολυφωσφορικών ενώσεων και ως οργανικός φωσφόρος. Ο φωσφόρος προσδιορίζεται χρωματομετρικά μετά από μετατροπή του σε ορθοφωσφορικά συστατικά με βρασμό οξινισμένου δείγματος (Τσώνης, 2004).

### ***Βιολογικά χαρακτηριστικά***

Η αναγνώριση των βιολογικών χαρακτηριστικών (μικροοργανισμών) των υγρών αποβλήτων είναι αναγκαία αφενός για την προστασία των μονάδων επεξεργασίας και των ανθρώπων από παθογόνους μικροοργανισμούς, αφετέρου δε λόγω της σημασίας των βακτηρίων και άλλων μικροοργανισμών στην αποικοδόμηση και σταθεροποίηση της οργανικής ύλης. Οι κυριότεροι οργανισμοί που συναντώνται στα απόβλητα είναι βακτήρια, πρωτόζωα, μύκητες, ιοί και μύκητες. Συνήθως, ο αριθμός των παθογόνων οργανισμών των αποβλήτων είναι μικρός. Τα βακτήρια καταμετρώνται απευθείας σε θάλαμο μικροσκοπίου, με καταμέτρηση σε τριβλίο ή σε φίλτρο μεμβράνης και με καλλιέργεια σε πολλαπλούς δοκιμαστικούς σωλήνες. Κατά την καταμέτρηση σε τριβλίο, το δείγμα αραιώνεται διαδοχικά και ένας μικρός όγκος του διαλύματος εμβολιάζεται σε γλιαρό υγρό θρεπτικό μέσο. Εν συνεχεία, μεταφέρεται σε τριβλίο, στερεοποιείται και επωάζεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, ενώ οι αποικίες που δημιουργούνται στο θρεπτικό υλικό καταμετρώνται και τα αποτελέσματα εκφράζονται ως αποικίες που δημιουργήθηκαν ανά μονάδα όγκου του δείγματος (Tschobanoglous et al., 2003).

## **2.2. Απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων**

Οι βιομηχανίες τροφίμων είναι καλά οργανωμένες και εξοπλισμένες βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται ή μεταποιούν τις πρώτες ύλες σε τρόφιμα κατάλληλα συσκευασμένα και τυποποιημένα για κατανάλωση. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται γεωργικά και ζωοκομικά προϊόντα, τα οποία μετατρέπουν σε μια μεγάλη ποικιλία βρώσιμων τελικών προϊόντων. Το γάλα, το κρέας, το τυρί, το λάδι είναι μικρό μόνο μέρος από τα προϊόντα αυτά. Μεταξύ όλων των βιομηχανικών

δραστηριοτήτων ο τομέας παράγωγης τροφίμων χαρακτηρίζεται από τις υψηλότερες καταναλώσεις νερού και περιλαμβάνεται στις βιομηχανίες με τις υψηλότερες εκροές αποβλήτων ανα μονάδα παραγομένου προϊόντος και τους μεγαλύτερους όγκους παραγομένης λάσπης που προέρχεται από τη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων αυτών (Ramjeawon, 2000; Braio and Granhem, 2007). Με εξαίρεση την παρουσία λίγων τοξικών ουσιών καθαρισμού, τα υγρά απόβλητα είναι κατά βάση οργανικά και για την επεξεργασία τους χρησιμοποιούνται κατά κανόνα συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων.

Για τον ορθολογικό σχεδιασμό της εγκατάστασης επεξεργασίας αποβλήτων και την κατάλληλη ρυθμίση των παραμετρών της πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν τα εξής χαρακτηριστικά των αποβλήτων:

1. Βιοαποικοδομησιμότητα
2. Οργανικό φορτίο
3. Παροχές ρευμάτων και όγκοι λάσπης
4. Διακυμάνσεις παροχών
5. Ειδικά χαρακτηριστικά που μπορεί να δυχεραίνουν τη λειτουργία των εγκαταστάσεων

Για την αποδοτική βιολογική επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, επιθυμητή είναι η παρουσία βιοαποικοδομήσιμων συστατικών, της οποίας μέτρο είναι οι δείκτες BOD<sub>5</sub> και COD. Η διαφορά μεταξύ των δύο μεγεθών είναι ενδεικτική της ποσότητας των μη αποικοδομήσιμων συστατικών. Το οργανικό φορτίο των αποβλήτων των βιομηχανιών τροφίμων, και κυρίως των βιομηχανιών επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων, μπορεί να είναι πολύ υψηλότερο από εκείνο των αστικών λυμάτων. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται συγκριτικά τα τυπικά φορτία ορισμένων βιομηχανιών τροφίμων.

### **2.2.1. Βιομηχανίες κρέατος**

Τα απόβλητα των βιομηχανιών κρέατος, που περιλαμβάνουν τα σφαγεία, τα τυποποιητήρια και συσκευαστήρια κρέατος και τα αλλαντοποιεία, προέρχονται κύρια από τη διαδικασία σφαγής, την εκδορά βοοειδών και αιγοπροβάτων, την αποτρίχωση χοιρινών, το χειρισμό των εντοσθίων, το σχίσιμο, τον τεμαχισμό και το πλύσιμο των σφαγίων και τέλος, το πλύσιμο των σκευών, του εξοπλισμού, των εγκαταστάσεων και



**Πίνακας 2.1.** Συγκριτικά φορτία αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων (Munter, 2003).

Βιομηχανία	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	COD (mg/L)	TSS (mg/L)	pH
Ζυθοποιείο	850	1700	90	4-8
Οινοπνευματοποιείο	7	10	χαμηλά	-
Γαλακτοκομείο	600-1000	150-250	200-400	όξινο
Κονσερβοποιία εσπεριδοειδών	2000	-	7000	όξινο
Κονσερβοποιία οσπρίων	570	-	130	όξινο
Σφαγείο	1500-2500	200-400	800	7
Επεξεργασία πατάτας	2000	3500	2500	11-13
Παραγωγή ζάχαρης	450-2000	600-3000	800-1500	7-8

των δαπέδων. Ένας ιδιαίτερος τέλος χώρος παραγωγής αποβλήτων είναι ο χώρος αναμονής των ζώων για μία ή δύο ημέρες πριν από τη σφαγή.

Κατά συνέπεια, τα απόβλητα της κατηγορίας αυτής συνίστανται από νερό, υπολείμματα αίματος και λίπους, καθώς και από διάφορες χημικές ουσίες, που προστίθενται κατά την επεξεργασία του κρέατος ή το πλύσιμο των εγκαταστάσεων, με την προϋπόθεση απομάκρυνσης και αξιοποίησης του αίματος και του λίπους χωριστά από τα υπόλοιπα υγρά απόβλητα. Στα απόβλητα αυτά συγκαταλέγονται επίσης και οι κοπριές και τα ούρα, μαζί με τα νερά πλυσίματος του χώρου αναμονής των ζώων πριν από τη σφαγή.

Στην περίπτωση των πτηνοσφαγείων, τα απόβλητα προέρχονται από τη διαδικασία σφαγής, το ζεμάτισμα, την αποπτέρωση, την απεντέρωση, το στράγγισμα, το πλύσιμο και το κρύωμα των πτηνών και τέλος, το πλύσιμο των εγκαταστάσεων, του χώρου παραμονής των πτηνών πριν από τη σφαγή και των δαπέδων (Γεωργακάκης, 2010).

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των συγκεκριμένων μονάδων γίνεται με αερόβια βιολογική επεξεργασία, στην οποία διοχετεύεται ο αέρας με φυσικό ή δυναμικό τρόπο στην υγρή μάζα των αποβλήτων. Όταν ο αερισμός είναι φυσικός απαιτούνται μεγάλες χωμάτινες ανοικτές δεξαμενές βάθους 1-1.5 m όπου τα απόβλητα παραμένουν για διάστημα 1-2 μηνών.

Στον δυναμικό αερισμό απαιτούνται ανοιχτές τσιμεντένιες δεξαμενές και ο αέρας διοχετεύεται με επιφανειακούς αεριστήρες ή διαχυτήρες. Στην αναερόβια βιολογική επεξεργασία δεν απαιτείται σημαντικός μηχανολογικός εξοπλισμός, εκτός του δυναμικού επιφανειακού αερισμού που εφαρμόζεται εποχιακά για την μείωση των οσμών και την αποφυγή σχηματισμού κρούστας. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία μπορεί να γίνει και σε κλειστές αεροστεγείς κατασκευές (αναερόβιοι χωνευτήρες), όπου με την επίδραση μικροοργανισμών και θερμοκρασίας 35°C παράγεται το βιοαέριο, με κύριο συστατικό το μεθάνιο (διάρκεια παραμονής 15-20 ημέρες) (Ιωαννίδης et al., 2009).

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μιας τυπικής μονάδας πουλερικών, που χαρακτηρίζεται από μικρο λογο COD:BOD<sub>5</sub>.

**Πίνακας 2.2.** Χαρακτηριστικά αποβλήτων μονάδας πουλερικών (Jern, 2006).

Παράμετρος	Τιμή
Μέση παροχή (m <sup>3</sup> /h)	40
Παροχή αιχμής (m <sup>3</sup> /h)	70
COD (mg/L)	2000-4000
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	1500-3000
COD:BOD <sub>5</sub>	1.3
TSS (mg/L)	1000
pH	6.5-7.5
TKN (mg/L)	200
Θερμοκρασία (°C)	26-34

### 2.2.2. Βιομηχανίες γάλακτος

Τα απόβλητα της κατηγορίας αυτής προέρχονται από τις διάφορες διεργασίες παρασκευής και διακίνησης γαλακτοκομικών προϊόντων, μετά τη συγκέντρωση του γάλακτος σε κάποιο κεντρικό σταθμό υποδοχής. Συνίστανται κύρια από νερό πλυσίματος των σκευών, του εξοπλισμού και των εγκαταστάσεων διακίνησης και επεξεργασίας του νωπού γάλακτος και των προϊόντων του, από νερό πλυσίματος των δαπέδων και τέλος, από διαφυγές γάλακτος ή και των παρασκευαζόμενων προϊόντων.

Τα υποπροϊόντα, που παράγονται κατά τη διαδικασία παραγωγής, όπως είναι κατά περίπτωση το τυρόγαλα, υπολείμματα παρασκευής βουτύρου, βουτυρογάλακτος

ή σκόνης γάλακτος, ορός γιαουρτιού κλπ, που είναι μεγάλου βιολογικού φορτίου, θα πρέπει να διαχωρίζονται εξαρχής από το κύκλωμα των λοιπών αποβλήτων (απόνερα πλυσίματος δαπέδων και σκευών) (Γεωργακάκης, 2010). Στον Πίνακα 2.3 απεικονίζονται τυπικές τιμές του οργανικού φορτίου για διάφορα προϊόντα γαλακτοβιομηχανίας.

**Πίνακας 2.3.** Οργανικό φορτίο αποβλήτων μονάδων παραγωγής διαφόρων προϊόντων γαλακτοβιομηχανίας (Wang et al., 2004).

Προϊόν	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	COD (mg/L)
Πλήρες γάλα	114000	183000
Αποβουτυρωμένο γάλα	90000	147000
Βουτυρόγαλα	61000	134000
Κρέμα	400000	750000
Γάλα εβαπορέ	271000	378000
Τυρόγαλα	42000	65000
Παγωτό	292000	-

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος στην Ελλάδα για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μονάδων γαλακτοκομικών προϊόντων είναι η μέθοδος της ενεργού ιλύος (με την απαραίτητα πρωτοβάθμια επεξεργασία) ακολουθούμενη από χλωρίωση για την καταστροφή τυχόν παθογόνων μικροοργανισμών. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύστημα διαλυμένου αέρα με συνακόλουθη ρύθμιση του pH.

Γενικά, για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων εφαρμόζονται οι ακόλουθες τεχνικές: Στα συστήματα επεξεργασίας ή πρωτογενούς επεξεργασίας περιλαμβάνονται δεξαμενές εξισορρόπησης-ομογενοποίησης, η εξουδετέρωση και η ρύθμιση του pH, ο μηχανικός καθαρισμός/ εσχάρωση και λεπτό κοσκίνισμα (περιστροφικά κόσκινα), η λιποσυλλογή και ο εξαφρισμός, η επίπλευση και η αμμοσυλλογή. Στα συστήματα δευτεροβάθμιας (βιολογικής) επεξεργασίας περιλαμβάνονται αερόβια συστήματα, αντιδραστήρες ενεργού ιλύος, βιολογικά φίλτρα και βιολογικοί δίσκοι, καθώς και αναερόβια συστήματα και δεξαμενές σταθεροποίησης. Επίσης, χρησιμοποιούνται συστήματα χημικής επεξεργασίας, όπως απολύμανση με χλώριο, συστήματα φυσικής επεξεργασίας, όπως φίλτρα άμμου και

συστήματα διάθεσης στο έδαφος, όπου είναι διαθέσιμες μεγάλες εκτάσεις (Ιωαννίδης et al., 2009).

### **2.2.3. Κονσερβοποιία**

Οι βιομηχανικές μονάδες κονσερβοποίησης φρούτων και λαχανικών παράγουν μεγάλους όγκους υγρών αποβλήτων, λόγω της κατανάλωσης μεγάλης ποσότητας νερού στην παραγωγική διαδικασία. Τα υγρά απόβλητα αυτών των μονάδων περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο και αιωρούμενα στερεά, εξαρτώμενο κυρίως από την κατάσταση της πρώτης ύλης και τον τρόπο εκφόρτωσης και διακίνησης της. Οι τιμές BOD<sub>5</sub> των αποβλήτων της κονσερβοποιίας είναι αυξημένες λόγω της παρουσίας ποικίλων βιοαποδομήσιμων οργανικών ουσιών που προέρχονται από την φυτική πρώτη ύλη. Οι τιμές του COD είναι σχετικά αυξημένες και οφείλονται κυρίως στην παρουσία βιολογικά μη οξειδώσιμων οργανικών ουσιών, καθώς και στην παρουσία μαζούτ και ελαίων μηχανών. Το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού οργανικού φορτίου οφείλεται σε αιωρούμενα και σε κολλοειδούς διασποράς υλικά και σε μικρότερο ποσοστό σε διαλυμένα συστατικά. Τα αιωρούμενα και σε κολλοειδή διασπορά υλικά αντιπροσωπεύουν το 60% περίπου του συνολικού BOD<sub>5</sub> και το 70% του COD, με βάση τις συνθήκες λειτουργίας των μονάδων στην Ελλάδα.

Για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απαιτείται ο διαχωρισμός των νερών έκπλυσης και λεύκανσης που χαρακτηρίζονται από μεγάλο ρυπαντικό φορτίο, από τα νερά συμπύκνωσης και ψύξης. Επιπλέον, τα αδιάλυτα συστατικά πρέπει να διαχωρίζονται από το ρεύμα των αποβλήτων το συντομότερο δυνατόν και να επαναχρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες.

Μία άλλη τεχνική είναι η λιπασματοποίηση με προσθήκη τύρφης και ασβέστου ή άλλων προσροφητικών υλικών για την παραγωγή εδαφοβελτιωτικού. Τα υγρά απόβλητα μετά από τα παραπάνω στάδια μπορούν να διοχετευθούν στο αποχετευτικό δίκτυο, εφόσον διατηρείται λόγος αραιώσης 1:20.

Απόβλητα από τέτοιες μονάδες μπορούν να υποστούν επεξεργασία σε μονάδες που περιλαμβάνουν μηχανικές και βιολογικές διεργασίες. Στην περίπτωση αυτή η εφαρμογή μίας φυσικοχημικής προεπεξεργασίας με χημική κροκίδωση μπορεί να επιφέρει μείωση του οργανικού φορτίου BOD<sub>5</sub> κατά 40-50%. Ως φυσικές μέθοδοι

επεξεργασίας έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές, όπως λίμνες σταθεροποίησης με χρόνο παραμονής 5 - 6 μήνες, εδαφική εφαρμογή, τεχνικές ενεργού ιλύος και τεχνικές αναερόβιας χώνευσης με 96% μείωση του BOD<sub>5</sub> σε χρόνους παραμονής 9 ημερών (Ιωαννίδης et al., 2009).

#### **2.2.4. Ελαιοτριβεία**

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων προέρχονται από τις εγκαταστάσεις πλυσίματος του ελαιοκάρπου, τις εγκαταστάσεις διαχωρισμού των φυτικών υγρών από τον ελαιοπυρήνα και της εγκατάστασης τελικής φάσης διαχωρισμού του λαδιού από τα προαναφερθέντα φυτικά υγρά με φυγοκέντριση. Αποτελούνται κατά βάση από νερό πλυσίματος και υπολείμματα φυτικών υγρών μετά την αφαίρεση του λαδιού, από μικρή ποσότητα λαδιού, που διαφεύγει κατά τη διαδικασία διαχωρισμού και τέλος, από νερά πλυσίματος των εγκαταστάσεων, των σκευών και εν γένει του εξοπλισμού (Γεωργακάκης, 2010).

Η ρυπαντική ικανότητα των υγρών αποβλήτων μονάδων επεξεργασίας ελιάς είναι 100 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των αστικών αποβλήτων. Ο απλούστερος τρόπος διάθεσης είναι η εφαρμογή τους στο έδαφος, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα λόγω της τοξικής επίδρασης των πολυφαινόλων και της ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Η προτεινόμενη μέθοδος επεξεργασίας περιλαμβάνει εξουδετέρωση της οξύτητας σε συνδυασμό με κροκίδωση και στη συνέχεια καθίζηση. Η εξουδετέρωση και κροκίδωση μπορεί να γίνει με προσθήκη ασβέστη σε δεξαμενή συγκρατήσεως με μηχανική ανάδευση. Η απαιτούμενη ποσότητα ασβέστη υπολογίζεται σε 5 kg CaO/tn ελαιοκάρπου ή ακόμη σε ποσοστό 2% CaO στα απόβλητα. Η καθίζηση πρέπει να διαρκεί τουλάχιστον 2 h και να συνοδεύεται από συνεχή αφαίρεση της λάσπης και άμεση διάθεση στους αγρούς ή χώνευση και στράγγιση σε κλίνες ξήρανσης (Γεωργακάκης, 2010).

#### **2.2.5. Ζυθοποιία-Ποτοποιία**

Οι βιομηχανικές μονάδες παράγωγης μπίρας και αναψυκτικών παράγουν μεγάλες εκροές αποβλήτων, ιδίως αν ληφθούν υπ' όψιν οι ποσότητες που προκύπτουν από τη γραμμή εμφιάλωσης, καθώς οι γυάλινες φιάλες εκπλένονται πριν την

επαναχρησιμοποίησή τους (Jern, 2006). Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται τυπικά χαρακτηριστικά αποβλήτων μονάδων ζυθοποιίας και εμφιάλωσης αναψυκτικών.

**Πίνακας 2.4.** Χαρακτηριστικά αποβλήτων μονάδων ζυθοποιίας και εμφιάλωσης αναψυκτικών (Jern, 2006).

Παράμετρος	Ζυθοποιία	Εμφιάλωση αναψυκτικών
Μέση παροχή (m <sup>3</sup> /h)	2500	1680
COD (mg/L)	1250-2550	1440
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	800-1600	600
COD:BOD <sub>5</sub>	1.6	2.4
TSS (mg/L)	150-500	45
pH	-	5.5-10.5
Θερμοκρασία (°C)	18-40	35

Όταν η μονάδα διαθέτει εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων του προσωπικού, τότε τα απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας οδηγούνται στην εγκατάσταση που περιλαμβάνει κόσκινα και σύστημα ενεργού ιλύος ή λίμνες σταθεροποίησης. Ειδικότερα, στις βιομηχανίες εμφιάλωσης χυμών εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας των χυμών σε άζωτο και φωσφόρο, απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών συστατικών σε αναλογία BOD<sub>5</sub>:N:P ίση με 100:6:1. Επιπλέον, υπάρχουν δεξαμενές εξισορρόπησης πριν από την εγκατάσταση επεξεργασίας, έτσι ώστε να υπάρχει δυνατότητα εξισορρόπησης πιθανών διακυμάνσεων στο φορτίο και στην παροχή. Το διαυγασμένο υγρό, όταν δεν γίνεται ανάμιξη με λύματα, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για το πλύσιμο των φιαλών, ως νερό της παραγωγικής διαδικασίας ή για άλλες γενικές χρήσεις (πλύσιμο δαπέδων, οχημάτων κλπ). Στην περίπτωση αυτή απαιτείται επιπλέον επεξεργασία του διαυγασμένου υγρού που περιλαμβάνει ένα δεύτερο στάδιο βιολογικής επεξεργασίας, διήθηση από αμμόφιλο, απολύμανση με χλώριο και αποχλωρίωση με προσρόφιση σε ενεργό άνθρακα ή με διοξείδιο του θείου. Επίσης, όταν εφαρμόζεται ανακύκλωση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων συνήθως ακολουθεί πρόσθετη επεξεργασία (π.χ. φίλτρο υψηλής φόρτισης, διήθηση σε φίλτρο άμμου, απολύμανση) (Ιωαννίδης et al., 2009).

### 2.3. Απόβλητα επεξεργασίας μελάσας

Η μελάσα (Σχήμα 2.1) αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής ζάχαρης από ζαχαρότευτλα και παραπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης από ζαχαροκάλαμα (Peña et al., 2003; Sirionuntariboon et al., 2004). Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί παραπροϊόν της κρυστάλλωσης κατά την παραγωγή διαδικασία της ζάχαρης και έχει την υφή ενός παχύρρευστου σκουρόχρωμου σιροπιού. Ο πυκνός χυμός που εξάγεται από το ζαχαροκάλαμο ή το ζαχαρότευτλο συμπυκνώνεται υπό κενό, ώστε να καθιζάνουν οι πρώτοι κρύσταλλοι ζάχαρης στο μείγμα, ενώ βρίσκονται σε κατάσταση υπερκορεσμού. Το σιρόπι που έχει απομείνει μετά από κρυστάλλωση αναφέρεται ως μελάσα. Το υψηλό περιεχόμενό της σε οργανική υλη την καθιστά εξαιρετικό υπόστρωμα στις διαδικασίες ζύμωσης και, κατά συνέπεια, αξιοποιείται ως πρώτη υλη στην παραγωγή ζύμης αρτοποιίας και αιθανόλης. Σε ορισμένες χώρες, όπως στην Ινδία, το ποσοστό χρήσης της μελάσας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αιθανόλης προσεγγίζει το 90%. Επίσης, αξιοποιείται στην παραγωγή βιολογικών λιπασμάτων και ζωοτροφών. Χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος και ευρεία διαθεσιμότητα. Πριν τη διαδικασία της ζύμωσης η μελάσα αραιώνεται περίπου στα 20-25 brix (μονάδα μέτρησης της συγκέντρωσης των σακχάρων σε ένα διάλυμα) και, αν είναι απαραίτητο, το pH του διαλύματος ρυθμίζεται κατάλληλα (Billore et al., 2001; Jiranuntipon, 2009; EBZ, 2013;).

Η σύσταση της μελάσας ποικίλλει ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης, τις αγροκλιματικές συνθήκες της περιοχής, την παραγωγική διαδικασία της ζάχαρης καθώς και τον χειρισμό και την αποθήκευση του παραπροϊόντος αυτού (Godbole, 2002). Ο Πίνακας 2.5 συνοψίζει τη χημική σύσταση μελάσας που προκύπτει από την επεξεργασία ζαχαροτεύτλων και ζαχαροκάλαμου.

Τα υγρά απόβλητα των διαδικασιών της ζύμωσης στις μονάδες επεξεργασίας μελάσας παρουσιάζουν ένα καφέ χρώμα το οποίο δεν μεταβάλλεται μετά από τη συμβατική επεξεργασία και μπορεί να γίνει εντονότερο υπό αναερόβιες συνθήκες, λόγω του αναπολυμερισμού των έγχρωμων ενώσεων. Οι φαινολικές ενώσεις (ταννικά και χουμικά οξέα) της τροφοδοσίας, μελανοϊδίνες που προκύπτουν από την αντίδραση Maillard των υδατανθράκων με τις πρωτεΐνες, τα προϊόντα καραμελοποίησης των σακχάρων που υπερθερμαίνονται και η φουρφουράλη που

προκύπτει από την όξινη υδρόλυση συνεισφέρουν στο χρώμα της εκροής (Kort, 1979).



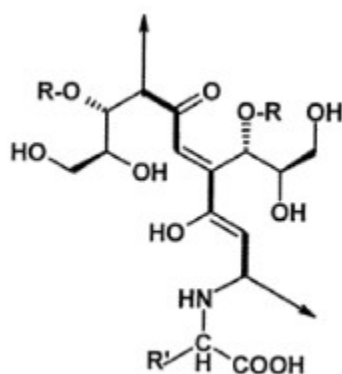
**Σχήμα 2.1.** Μελάσα ως εμπορικό προϊόν (Timici, 2015).

**Πίνακας 2.5.** Σύσταση μελάσας με βάση την πρώτη ύλη παραγωγής της (Satyawali and Balakrishnan, 2008).

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Ζαχαροκάλαμο</b>	<b>Ζαχαρότευτλο</b>
Brix (%)	85-92	79.5
Ειδικό βάρος	1.38-1.52	1.41
Ολικά στερεά (% κ.β.)	75-88	77
Ολικοί υδατάνθρακες (% κ.β.)	50-90	48
Ακατέργαστη πρωτεΐνη (% κ.β.)	2.5-4.5	6.0
Ασβέστιο (% κ.β.)	0.8	0.2
Φωσφόρος (% κ.β.)	0.08	0.03
Κάλιο (% κ.β.)	2.4	4.7
Νάτριο (% κ.β.)	0.2	1.0
Χλώριο (% κ.β.)	1.4	0.9
Θείο (% κ.β.)	0.5	0.5



Πιο συγκεκριμένα, οι μελανοϊδίνες παράγονται όταν η μη ενζυματική αντίδραση Maillard ευνοείται από θερμοκρασίες άνω των 50°C και από pH του εύρους 4 έως 7 (Morales and Jimenez-Perez, 2001). Τα συστατικά αυτά είναι σύνθετες ενώσεις των οποίων η δομή δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή (Pant and Adholeya, 2007). Η μελανοϊδίνη είναι ένα από τα βιοπολυμερή που αποικοδομούνται δύσκολα από τους μικροοργανισμούς και κατανέμεται ευρέως στη φύση. Οι ενώσεις αυτές έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες και είναι τοξικές για τους υδρόβιους οργανισμούς (Kitss et al., 1993). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα φασματομετρίας NMR, οι Hayase et al. (1986) επιβεβαίωσαν την παρουσία ολεφινικών δεσμών και συζευγμένων εναμινών που διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στη δομή των χρωμοφόρων ομάδων των μελανοϊδινών. Για τις μελανοϊδίνες που σχηματίζονται με αντίδραση υδατανθράκων και αμινοξέων, έχει προταθεί από τους Cämmerer et al. (2002) ένα μοντέλο δομής όπου ο βασικός σκελετός της ένωσης έχει διαμορφωθεί από τα προϊόντα της αποικοδόμησης σακχάρου που ενώνεται με διακλαδώσεις τμημάτων αμινοξέων (Σχήμα 2.2).



**Σχήμα 2.2.** Προτεινόμενη δομή μελανοϊδίνης (Cämmerer et al., 2002).

Πιο πρόσφατα, ο εμπειρικός τύπος της μελανοϊδίνης έχει προταθεί ως  $C_{17-18}H_{26-27}O_{10}N$  και η κατανομή του μοριακού της βάρους προσδιορίζεται μεταξύ 5000 και 40000. Αποτελείται από όξινα και πολυμερικά κολλοειδή υψηλής διασποράς, που είναι αρνητικά φορτισμένα λόγω της διάσπασης των καρβοξυλικών οξέων και των φαινολικών ομάδων. Το μοριακό τους βάρος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασία θέρμανσης της ζάχαρης και των αμινοξέων, του χρόνου της αντίδρασης και της αλκαλικότητας του διαλύματος (Manisankar et al., 2004; Coca et al., 2005).

Έχει εκτιμηθεί ότι μια μεσαίου μεγέθους μονάδα που παράγει προϊόντα ζύμωσης με βάση τη μελάσα χρησιμοποιεί περίπου 50 τόνους πρώτης ύλης την ημέρα και παράγει περίπου 1.5 tn COD ανά ημέρα (Deveci and Ciftci, 2001). Έχει αναφερθεί πως το εύρος των παραμέτρων BOD<sub>5</sub> και COD κυμαίνεται τυπικά μεταξύ 35000-50000 και 100000-150000 mg/L, αντίστοιχα (Nandy et al., 2002). Στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των εκροών μιας τυπικής μονάδας επεξεργασίας μελάσας.

**Πίνακας 2.6.** Χαρακτηριστικά αποβλήτων μονάδων επεξεργασίας μελάσας (Pathade, 1999; Wilkie et al., 2000; Blonskaja et al., 2006).

Ιδιότητα	Παραγωγή οινοπνεύματος		Παραγωγή ζύμης αρτοποιίας
	Μελάσα από ζαχαροκάλαμο	Μελάσα από ζαχαρότευτλο	
COD (mg/L)	65000-130000	91100	25020
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	30000-70000	44900	23420
COD:BOD <sub>5</sub>	2.5	2.0	-
Ολικά στερεά (mg/L)	30000-100000	-	-
TSS (mg/L)	350	-	-
TDS (mg/L)	80000	-	-
TKN (mg/L)	1000-2000	3569	1470
Ολικός φωσφόρος (mg/L)	800-1200	163	100
Κάλιο (mg/L)	8000-12000	10030	-
Θείο ως θειικά (mg/L)	2000-6000	3716	2940
pH	3.0-5.4	5.4	-

Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζονται οι πιθανές μέθοδοι διαχείρισης των αποβλήτων επεξεργασίας μελάσας. Σε κάθε περίπτωση, η άμεση απόρριψη τέτοιων αποβλήτων είναι δυνατόν να επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα των αποδεκτών. Το έντονο καφέ χρώμα των αποβλήτων παρεμποδίζει την απορρόφηση του φωτός, με αποτέλεσμα τη μείωση της φυσικής διεργασίας των φωτοχημικών αντιδράσεων για

τον αυτοκαθαρισμό των επιφανειακών υδάτων, τη μείωση τη φωτοσυνθετικής ικανότητας και της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου. (Coca et al., 2005; Gengec et al., 2012). Η παρεμπόδιση της φωτοσυνθετικής ικανότητας αποτελεί άμεσο κίνδυνο για το υδάτινο οικοσύστημα καθώς οι αναερόβιες συνθήκες μπορεί να είναι καταστροφικές για ένα μεγάλο μέρος της αερόβιας υδάτινης πανίδας και χλωρίδας (Özgunerge, 2008). Στα γατόψαρα *Channa punctatus* που εκτέθηκαν σε απόβλητα αποστακτηρίων έχουν παρατηρηθεί αλλοιώσεις της σύστασης του αίματος (Mohana et al., 2009), ενώ η διάθεση των αποβλήτων χωρίς την κατάλληλη επεξεργασία προκαλεί ευτροφισμό των υδάτων των αποδεκτών, λόγω του μεγάλου ρυπαντικού τους φορτίου (Pant and Adholeya, 2007; Agarwal et al., 2010; Rajasundari and Murugesan, 2011) Επιπλέον, η παρουσία ενώσεων όπως σκατόλες, ινδόλες και άλλων θειούχων ενώσεων που δεν αποικοδομούνται από τους σακχαρομύκητες της διεργασίας της ζύμωσης έχει βρεθεί πως είναι υπεύθυνες για την έντονη μυρωδιά των αποβλήτων που απορρίφθηκαν σε κανάλια και ποτάμια (Pant and Adholeya, 2007; Jiranuntipon, 2009; Mohana et al., 2009; Rajasundari and Murugesan, 2011). Ακόμη, η διάθεση μελανοϊδινών στο περιβάλλον ενδεχομένως να συνεπάγεται την αλληλεπίδραση των ενώσεων αυτών με μεταλλικά όντα μέσω πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων που οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων εξαιρετικά ανθεκτικών στη βιολογική αποικοδόμηση (Chandra et al., 2008; Agarwal et al., 2010). Μετά τη διάθεση αυτής της κατηγορίας αποβλήτων στο έδαφος μειώνεται σημαντικά η αλκαλικότητα του εδάφους, η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, περιορίζεται εκβλάστηση και, γενικότερα, επηρεάζεται η ανάπτυξη της χλωρίδας (Agarwal et al., 2010; Verma et al., 2011). Τέλος, πέρα από το ότι προσδίδουν χρώμα στο νερό και στο έδαφος, οι μελανοϊδίνες έχουν τοξικές επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς των οικοσυστημάτων (Verma et al., 2011).

#### **2.4. Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων επεξεργασίας μελάσας**

Σε μια γενική κατηγοριοποίηση των μεθόδων επεξεργασίας αποβλήτων που προέρχονται από μονάδες επεξεργασίας μελάσας μπορούν να διακριθούν:

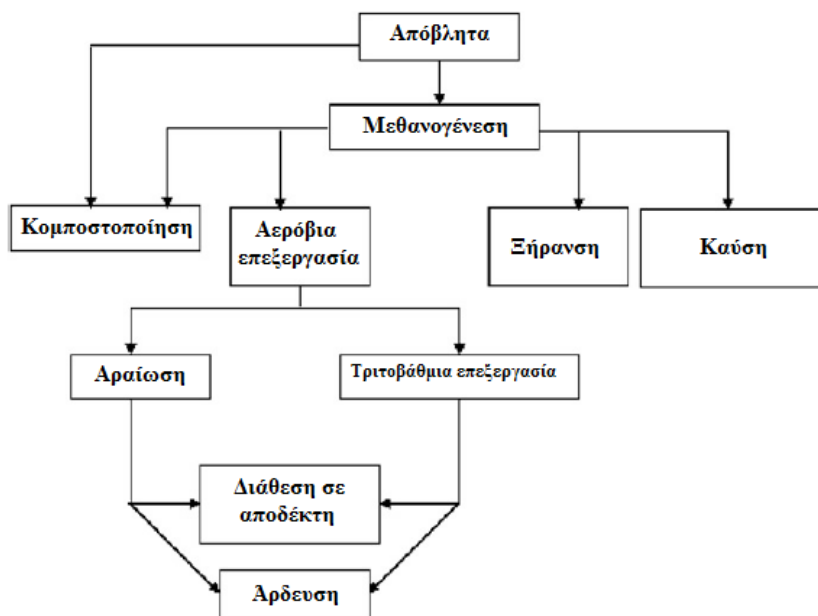
1. Φυσικοχημικές διεργασίες, που περιλαμβάνουν προσρόφηση, χρήση μεμβρανών, αντίστροφη όσμωση, κροκίδωση-συσσωμάτωση, ηλεκτροχημική κροκίδωση, διεργασίες οξείδωσης όπως οζονισμός, χρήση αντιδραστηρίου Fenton, οξείδωση με υπερκρίσιμο νερό

## 2. Βιολογικές διεργασίες, αναερόβιες και αερόβιες.

### 2.4.1. Βιολογικές διεργασίες

Συχνά η επεξεργασία των αποβλήτων των μονάδων επεξεργασίας μελάσας περιλαμβάνει συνδυασμό αναερόβιας χώνευσης που ακολουθείται από αερόβια επεξεργασία (διεργασίες ενεργού ιλύος), διεργασίες που οδηγούν στην επιτυχή μείωση του BOD5 σε αποδεκτά όρια, αλλά που ενδέχεται όμως να μην μπορούν να διαχειριστούν αποτελεσματικά το σκούρο χρώμα ή τη συγκέντρωση του COD, παράμετροι που περιορίζουν την επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση των αποβλήτων (Pant and Adholeya, 2007; Satyawali and Balakrishnan, 2008; Gengce et al., 2012). Μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι διάφορες τεχνικές που εφαρμόζονται στην επεξεργασία των συγκεκριμένων αποβλήτων είναι το υψηλό κόστος και σε κάποιες περιπτώσεις η ταυτόχρονη παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων, ενώ η αναερόβια επεξεργασία είναι μια βραδεία διεργασία.

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων καθώς με αυτή μπορεί να επιτευχθεί και μείωση των ρύπων αλλά και ανάκτηση ενέργειας με την παραγωγή μεθανίου. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης



**Σχήμα 2.3.** Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων επεξεργασίας μελάσας (Satyawali and Balakrishkan, 2008).

θεωρείται ότι αναφέρεται σε ένα σύνθετο οικοσύστημα, όπου ομάδες διαφορετικών μικροοργανισμών αλληλεπιδρούν μεταξύ τους συμβιωτικά, συνεργιστικά και ανταγωνιστικά. Κατά τη διαδικασία παράγονται διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο (Jain et al., 1990). Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν τα χαμηλά επίπεδα παραγόμενης βιολογικής λάσπης, περιορισμένη απαίτηση σε θρεπτικά συστατικά αλλά και η παραγωγή μεθανίου, που οποίο είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας για θέρμανση και ηλεκτρισμό αλλά κυρίως ως υποκατάστατο καύσιμο για την παραγωγή ατμού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανική διεργασία της ζύμωσης (Chynoweth et al., 2001). Η παρουσία οργανικών ανθεκτικών στην επεξεργασία ουσιών όπως οι φαινόλες μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλή απόδοση μεθανίου και αστάθεια στην εφαρμογή της διεργασίας περιορίζοντας την ευρεία εφαρμογή της μεθόδου αυτής (Chen et al., 2008). Οι Wilkie et al. (2000) αναφέρουν πως ένα σημαντικό ποσοστό του COD των αποβλήτων (πάνω από 50%) μπορεί να μετατραπεί σε βιοαέριο.

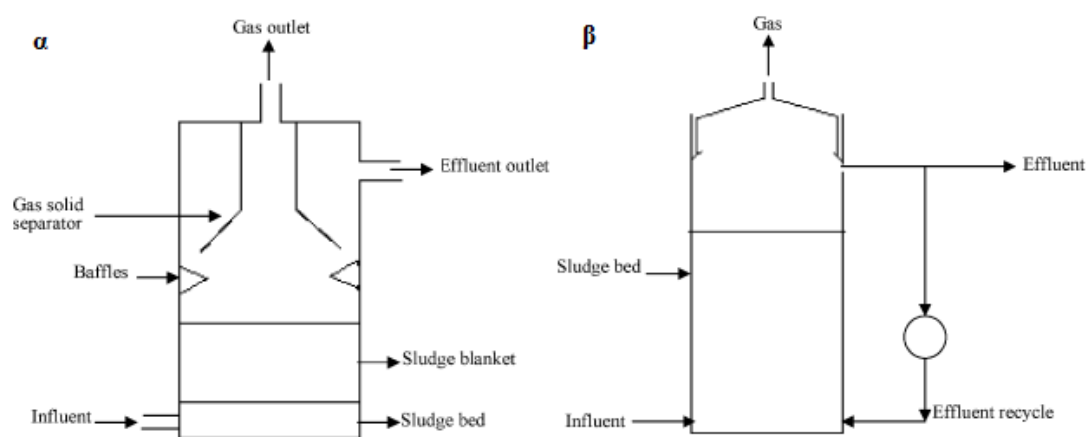
Οι αναερόβιες λίμνες αποτελούν την απλούστερη επιλογή αναερόβιας επεξεργασίας. Πιλοτικές μελέτες σε αναερόβιες λίμνες σε σειρά έδειξαν απομάκρυνση του BOD<sub>5</sub> από 82 έως 92% (Rao, 1972). Εν τούτοις, η μόλυνση των υπόγειων υδάτων, η μεγάλη έκταση που απαιτείται και η δυσάρεστη οσμή που προκύπτει καθιστούν τη χρήση της μεθόδου απαγορευτική.

Τα συμβατικά συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας, όπως οι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμειξης (Continuous Stirred Tank Reactors, CSTRs) είναι τα απλούστερα συστήματα κλειστών αντιδραστήρων με συλλογή βιοαερίου. Η απομάκρυνση του COD κυμαίνεται μεταξύ 80 και 90% μέσα σε μια περίοδο 10-15 ημερών. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των αντιδραστήρων καθορίζεται από τον ρυθμό ανάπτυξης του βραδύτερα αναπτυσσόμενου μικροοργανισμού του συστήματος, με αποτέλεσμα να είναι πολύ μεγάλος (Pathade, 2003).

Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού έχουν το πλεονέκτημα διαχωρισμού του υδραυλικού χρόνου παραμονής από τον χρόνο παραμονής των στερεών, επιτρέποντας την ανεξάρτητη ανάπτυξη των βραδέως αναπτυσσόμενων οργανισμών σε σχέση με τη ροή των αποβλήτων. Οι πιο δημοφιλείς εξ' αυτών είναι

οι αντιδραστήρες ανοδικής ροής διά μέσου στρώματος ύλους (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB). Οι UASB είναι μη αναδεδόμενοι αντιδραστήρες που επιτρέπουν τη στρωτή διάχυση του υποστρώματος στη μικροβιακή λάσπη που έχει κατακαθίσει, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός είδους κλίνης (Σχήμα 2.4α). Οι Wolmarans and de Villiers (2002) αναφέρουν απομάκρυνση COD μεγαλύτερη από 90% με χρήση UASB για την επεξεργασία αποβλήτων αποστακτηρίου επί τρία συνεχόμενα έτη λειτουργίας.

Σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα ρευστοστερέας κλίνης (Anaerobic Fluidized Bed Reactor, AFB) οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε ρευστοστερέα κλίνη, καθώς η τροφοδοσία των αποβλήτων εισάγεται με ανοδική ροή (Σχήμα 2.4β). Τα αποτελέσματα των Perez et al. (1997) δείχνουν πως τα συστήματα AFB μπορούν να απομακρύνουν πάνω από το 82% του COD τροφοδοσίας υψηλού οργανικού φορτίου (Jiranuntipon, 2009).



**Σχήμα 2.4.** Αντιδραστήρες αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων: α. UASB και β. AFR (Mohana et al., 2009).

Η εκροή μιας αναερόβιας διεργασίας για την επεξεργασία αποβλήτων της κατηγορίας που εξετάζεται περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης και δεν μπορεί να διατεθεί άμεσα. Το αερόβιο στάδιο που ακολουθεί στοχεύει σε περαιτέρω ελάττωση του COD και BOD<sub>5</sub>, καθώς και στον αποχρωματισμό της εκροής. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός μικροοργανισμών όπως βακτήρια, κυανοβακτήρια και μύκητες που έχουν την ικανότητα να αποικοδομούν τις μελανοϊδίνες (Πίνακας 2.6) (Mohana et al., 2009). Η συνηθέστερη αερόβια διεργασία

είναι η διεργασία ενεργού ιλύος (Activated Sludge Process). Για το σκοπό αυτό, αναφέρεται η χρήση αερόβιων αντιδραστήρων διαλείπουσας λειτουργίας (Sequencing Batch Reactors, SBRs). Το σύστημα αυτό αποτελείται από μια δεξαμενή καθίζησης, ένα ενδιάμεσο αυλάκι κατακράτησης, δυο δοχεία αποθήκευσης και ένα δοχείο αερόβιας επεξεργασίας. Αν και η συμβατική διεργασία ενεργού ιλύος εφαρμόζεται από διάφορες μονάδες επεξεργασίας μελάσας και επιφέρει σημαντική μείωση στο COD, η διεργασία είναι ενεργειακά απαιτητική και ο βαθμός απομάκρυνσης του χρώματος παραμένει μικρός. Για την αύξηση της αποδοτικότητας των αερόβιων συστημάτων, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην ανάπτυξη καθαρών αποικιών βακτηρίων και μυκήτων. Η απόδοση του αποχρωματισμού με τη βοήθεια μυκήτων περιορίζεται από τον μεγάλο κύκλο ανάπτυξης των οργανισμών και τον μέτριο ρυθμό αποχρωματισμού. Αντίθετα, ο βακτηριακός αποχρωματισμός είναι τυπικά ταχύτερος. Σε κάθε περίπτωση, είναι απαραίτητη η προσθήκη επιπλέον θρεπτικών συστατικών για την επίτευξη της βέλτιστης μικροβιακής δραστηριότητας (Jiranuntipon, 2009).

**Πίνακας 2.6.** Αποικίες μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται σε αερόβιες διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων κατεργασίας μελάσας (Jiranuntipon, 2009).

<b>Αποικία</b>	<b>Απομάκρυνση COD (%)</b>	<b>Απομάκρυνση χρώματος (%)</b>
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	73	54
<i>Funalia trogii</i>	62	57
<i>Lactobacillus L-2</i>	57	31
<i>Aeromonas formicans</i>	57	55
<i>Bacillus cereus</i>	81	75
<i>Pseudomonas aeruginosa PA01</i>		
<i>Stenotrophomonas maltophila</i>	67	51
<i>Proteus mirabilis</i>		
<i>Chlorella vulgaris</i>		
<i>Lemna minuscule</i>	61	52

### 2.4.3. Φυσικοχημικές διεργασίες

Μετά τη βιολογική επεξεργασία, οι μελανοϊδίνες απομακρύνονται μόνο κατά 6-7%. Για αυτό το λόγο λαμβανουν χώρα φυσικοχημικές διεργασίες, συμπληρωματικές των βιολογικών. Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται οι βασικότερες από τις εφαρμογές των φυσικοχημικών διεργασιών στη σχετική βιβλιογραφία, μαζί με την ικανότητα απομάκρυνσης του COD και του χρώματος από τα απόβλητα των μονάδων που εξετάζονται.

Η κροκίδωση και η προσρόφηση απομακρύνουν το χρώμα και μειώνουν το COD σε κάποιο βαθμό αλλά παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως απαίτηση σε μεγάλες ποσότητες ανόργανου κροκιδωτικού αντιδραστηρίου, αναγέννηση του προσροφητικού και μεγάλο κόστος για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζουν υψηλό λειτουργικό κόστος, υψηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων και διακυμάνσεις στην απόδοση απομάκρυνσης του χρώματος των αποβλήτων, καθώς και μεγάλο όγκο λάσπης (Kumar and Chandra, 2006).

Το όζον παρουσιάζει αρκετές ιδιότητες που το καθιστούν ελκυστικό για την επεξεργασία των αποβλήτων, καθώς εμφανίζει ισχυρή οξειδωτική δράση που οδηγεί στην αποσύνθεση πολλών οργανικών ενώσεων και στην παραγωγή προϊόντων που είναι περισσότερο βιοαποικοδομήσιμα (Heredia et al., 2000). Ωστόσο, ο αποχρωματισμός μέσω χημικής επεξεργασίας με όζον (Battimelli et al., 2010), αλλά και με χρήση αντιδραστηρίου Fenton (Pala and Erden, 2005) και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (Catalkaya and Sengul, 2006) οδηγούν σε προσωρινή μόνο απομάκρυνση του χρώματος και, κατά συνέπεια, δεν χρησιμοποιούνται κατ' αποκλειστικότητα, αλλά μπορεί να συνδυάζονται με αερόβιες διεργασίες (Benitez et al., 2003). Εν γένει, οι συγκεκριμένες τεχνικές για την επεξεργασία των αποβλήτων μονάδων επεξεργασίας μελάσας χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας, χαμηλή απόδοση στον αποχρωματισμό αλλά και σχηματισμό τοξικών παραπροϊόντων.



**Πίνακας 2.7.** Φυσικοχημικές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων μονάδων κατεργασίας μελάσας (Mohana et al., 2009).

<b>Διεργασία</b>	<b>Απομάκρυνση COD (%)</b>	<b>Απομάκρυνση χρώματος (%)</b>
Προσρόφηση		
Χιτοσάνη (βιοπολυμερές)	99	98
Χημικά τροποποιημένη βαγάσση (λιγνοκυτταρινούχο υπόλειμμα)	40	51
Ενεργός άνθρακας από αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα	23	50
Εμπορικός ενεργός άνθρακας	88	95
Συσσωμάτωση-Κροκίδωση		
Πολυμερές θεικού σιδήρου (PFS)	-	95
Χλωριούχος σίδηρος	-	96
Θεικός σίδηρος	-	95
Θεικό αργίλιο	-	83
Οξείδιο του ασβεστίου	-	77
Χλωριούχο αργίλιο	60	86
Χλωριούχο πολυαργίλιο (PAC)	72	92
Οξείδωση		
Fenton	88	99
Όζον	15-25	80
Ηλεκτροχημική οξείδωση με ηλεκτρόδια γραφίτη	81	96
Τεχνολογίες μεμβρανών		
Αντίστροφη όσμωση	99.9	-
Νανοδιήθηση	97.1	100

Οι τεχνικές οξειδωσης είναι εν γένει είναι αποδοτικές όσον αφορά την απομάκρυνση χρώματος αλλά όχι για την απομάκρυνση του COD, ενώ κατά την αντίστροφη ώσμωση προκύπτει εκροή μεγάλης αλατότητας που είναι δύσκολο να διατεθεί σε αποδέκτη (Nataraj et al., 2006).

## **2.5. Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών**

### **2.5.1. Αρχή λειτουργίας και λειτουργικές παράμετροι**

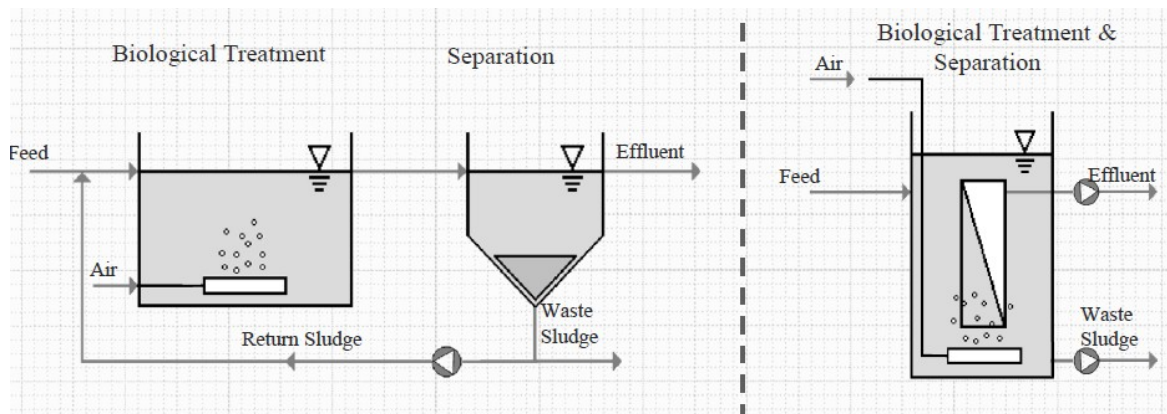
Οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBRs) αποτελούν εξέλιξη της συμβατικής τεχνολογίας ενεργού ιλύος για την επεξεργασία αποβλήτων. Αποτελούνται από έναν βιολογικό αντιδραστήρα (βιοαντιδραστήρα) με αιωρούμενη βιομάζα και διαχωρισμό των στερεών από μεμβράνες μικροφίλτρων με ονομαστικό μέγεθος πόρων από 0.1 έως 0.4  $\mu\text{m}$  (Σχήμα 2.5). Τα συστήματα των MBR μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αερόβιους ή αναερόβιους βιοαντιδραστήρες αιωρούμενης βιομάζας για το διαχωρισμό των υγρών αποβλήτων που έχουν υποστεί επεξεργασία από την ενεργή βιομάζα.

Η έννοια των συστημάτων MBR αφορά τη χρήση ενός βιοαντιδραστήρα μικροδιήθησης ως μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με συνέπεια να αντικαθιστούν και ενίοτε να συμπληρώνουν τη λειτουργία του διαχωρισμού των στερεών με τη δευτεροβάθμια καθίζηση και τη διήθηση της εκροής σε μια ολοκληρωμένη εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα συστήματα αυτά έχουν δυο βασικούς σχηματισμούς (Σχήμα 2.6):

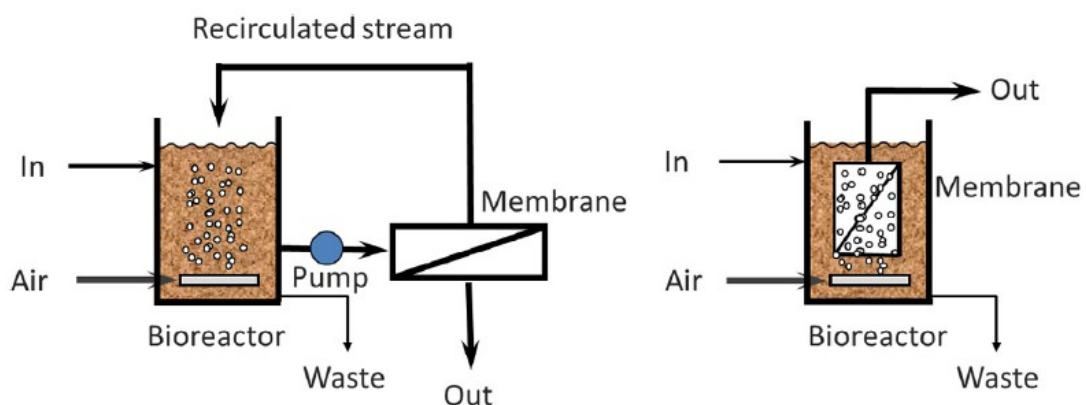
1. Τον ολοκληρωμένο βιοαντιδραστήρα που χρησιμοποιεί βυθισμένες μεμβράνες.
2. Τον ανακυκλοφορούμενο MBR, όπου το μεικτό υγρό ανακυκλοφορείται διαμέσου ενός συστήματος μεμβρανών που βρίσκεται εκτός του αντιδραστήρα.

Στο ολοκληρωμένο σύστημα MBR το στοιχείο-κλειδί είναι η μεμβράνη μικροδιήθησης που είναι βυθισμένη απευθείας στον αντιδραστήρα ενεργού ιλύος. Η κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες οφείλεται αποκλειστικά στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων σε σχέση με τους πόρους της μεμβράνης. Οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες σε συστήματα («κασέτες») που μπορούν να χαμηλώσουν μέσα στον αντιδραστήρα. Τα συστήματα αποτελούνται από τις

μεμβράνες, τη δομή για την υποστήριξή τους, την είσοδο τροφοδοσίας και τις συνδέσεις εξόδου και μια συνολική δομή υποστήριξης. Οι μεμβράνες υπόκεινται σε κενό (μικρότερο των 50 kPa), με αποτέλεσμα το νερό να διεισδύει μέσω των μεμβρανών, ενώ τα στερεά κατακρατούνται στον αντιδραστήρα. Για τη διατήρηση των TSS εντός του βιοαντιδραστήρα και για να καθαρισθεί το εξωτερικό των μεμβρανών εισάγεται συμπιεσμένος αέρας διαμέσου βαλβίδας στη βάση του συστήματος των μεμβρανών. Καθώς οι φυσαλίδες ανέρχονται στην επιφάνεια, πραγματοποιείται το τρίψιμο της επιφάνειας των μεμβρανών. Επιπλέον, ο αέρας παρέχει οξυγόνο για τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών (Tschobanoglous et al., 2003).



**Σχήμα 2.5.** Συμβατική μονάδα ενεργού ιλύος (αριστερά) και MBR (δεξιά) (Πάτσιος, 2015).



**Σχήμα 2.6.** Διατάξεις MBR με ανακυκλοφορία (sidestream) (αριστερά) και με βυθισμένες μεμβράνες (δεξιά) (Judd, 2015).

Σε έναν MBR το βιολογικά ενεργό υγρό αποτελείται από δύο τμήματα (Πάτσιος, 2015):

1. Την υπερκείμενη «υγρή φάση» του μεικτού υγρού, που περιέχει κολλοειδείς και διαλυτές οργανικές ενώσεις (Dissolved Organic Matter, DOM) προερχόμενες από την τροφοδοσία και, κυρίως, από την μικροβιακή δράση (Soluble Microbial Products – SMP)
2. Τη «στερεά φάση», που περιλαμβάνει αιωρούμενα στερεά βιοσυσσωματώματα αποτελούμενα από βακτήρια και εξωκυτταρικές βιοπολυμερικές ουσίες (Extracellular Polymeric Substances, EPS)

Οι MBRs αναδεικνύονται ολοένα και περισσότερο σε μια αποδοτική μέθοδο επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων. Οι αντιδραστήρες αυτοί προσφέρουν τα πλεονεκτήματα την κατακράτησης ολικών στερεών, μικρή απόδοση ιλύος και βελτιωμένη ποιότητα εκροής, ενώ η υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενης βιομάζας, εκφρασμένη σε όρους συγκέντρωσης στερεών μεικτού υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) προάγει τη δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων μεγάλου οργανικού φορτίου (high strength wastewater). Επιπλέον, η μεγάλη ηλικία της λάσπης και η κατακράτηση πολυμερικών συστατικών μεγάλης αλυσίδας εντείνει τη διάσπαση σύνθετων συστατικών. Η ευρεία εφαρμογή των MBRs, εν τούτοις, περιορίζεται αφενός από το υψηλό κόστος των μεμβρανών και αφετέρου από την προοδευτική έμφραξη των μεμβρανών (membrane fouling), με συνέπεια την ανάγκη για συχνούς καθαρισμούς των μεμβρανών και, τελικά, για αντικατάστασή τους, γεγονός που αυξάνει το λειτουργικό κόστος της διεργασίας (Satyawali & Balakrishnan, 2008).

Η λειτουργία των συστημάτων MBR συνήθως χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης (που ορίζεται ως ο λόγος της τροφής που παρέχεται στο σύστημα προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται, F/M) και συγκεκριμένα κάτω από 0.4. Αυτό συμβαίνει, καθώς οι MBRs λειτουργούν συνήθως σε υψηλές συγκεντρώσεις MLSS (άνω των 4000 mg/L), εφόσον τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος δεν έχουν καμία επίπτωση στην λειτουργία του συστήματος MBR (Stephenson et al., 2000). Στις περισσότερες πειραματικές και

πιλοτικές εφαρμογές συστημάτων MBR η οργανική φόρτιση στα MBR κυμαίνεται μεταξύ 0.001-0.4 kg COD/(kg MLSS·day). Τα συστήματα MBR μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλότερες οργανικές φορτίσεις, όμως η λειτουργία τους σε υψηλές συγκεντρώσεις MLSS απαιτεί μικρότερη δεξαμενή αερισμού γι' αυτό και εφαρμόζεται. Η ογκομετρική οργανική φόρτιση αποτελεί ένα εναλλακτικό κριτήριο σχεδιασμού πέρα από αυτό της οργανικής φόρτισης και ορίζεται ως η ποσότητα της οργανικής ύλης ανά m<sup>3</sup> δεξαμενής την ημέρα. Κατά τους Stephenson et al. (2000), οι ογκομετρικές φορτίσεις που παρατηρούνται στα συστήματα MBR κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0.2-3.5 kg COD/(m<sup>3</sup>·day), με πολύ καλές αποδόσεις στην αφαίρεση του COD (>90%). Στον Πίνακα 2.8 παρουσιάζονται τυπικά δεδομένα λειτουργίας και απόδοσης ενός MBR.

**Πίνακας 2.8.** Τυπικά δεδομένα λειτουργίας και απόδοσης συστήματος MBR (Stephenson et al., 2000).

Παράμετρος	Εύρος
Φορτίο COD (kg/(m <sup>3</sup> ·day))	1.2-3.2
MLSS (mg/L)	5000-20000
SRT (days)	5-20
Ροή (L/(m <sup>3</sup> ·day))	600-1100
Εφαρμοζόμενο κενό (kPa)	4-35
Διαλυμένο οξυγόνο (mg/L)	0.5-1.0
BOD <sub>5</sub> εκροής (mg/L)	<5
COD εκροής (mg/L)	<30
Ολικό άζωτο (mg/L)	<10

Συνοπτικά, τα πλεονεκτήματα των συστημάτων MBR έναντι των συστημάτων ενεργού ιλύος είναι τα εξής (Stephenson et al., 2000; Visvanathan et al., 2000; Μαλαμής, 2005):

1. Επιτυγχάνεται σταθερά υψηλή ποιότητα εκροής, με επίλυση του προβλήματος καθίζησης της ιλύος στη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Η διήθηση δεν επιτρέπει τη δίοδο αιωρούμενων στερεών, καθώς οι πόροι της μεμβράνης τα κατακρατούν.

2. Επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση απομάκρυνσης του COD και του φωσφόρου και ελάχιστη θολότητα.
3. Ο SRT σε ένα σύστημα MBR είναι ανεξάρτητος του υδραυλικού χρόνου παραμονής, λόγω της πλήρους κατακράτησης των στερεών, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ευελιξία στο χειρισμό του συστήματος. Στα συστήματα MBR το μέγεθος και το βάρος των βιοσυσσωμαμάτων δεν περιορίζει τη λειτουργία της διεργασίας και, κατά συνέπεια, είναι δυνατοί μεγάλοι χρόνοι παραμονής που ευνοούν τη διαδικασία της νιτροποίησης.
4. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις MLSS συνεπάγονται μειωμένο απαιτούμενο όγκο αντιδραστήρα, γεγονός που αν συνδυαστεί με την απουσία δεξαμενής τελικής καθίζησης έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη ολική επιφάνεια εγκατάστασης του συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων.

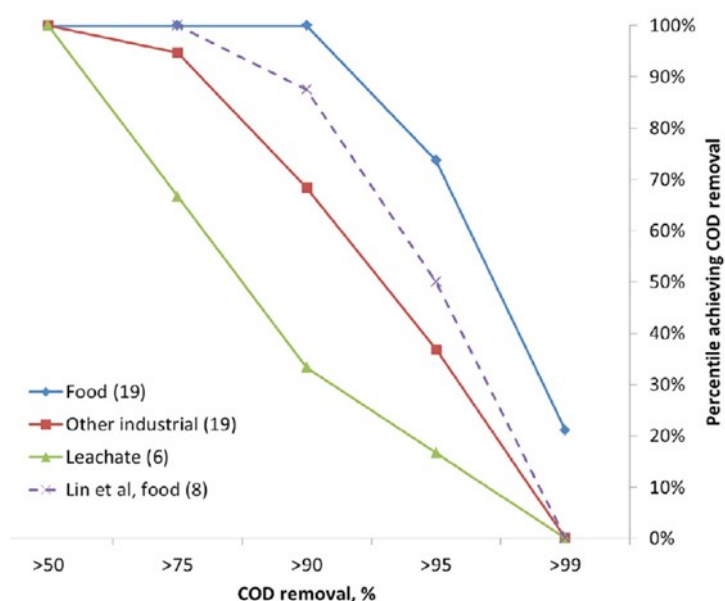
Αντίστοιχα, τα μειονεκτήματα των συστημάτων MBR σε σύγκριση με τα συστήματα επεξεργασίας ενεργού ιλύος είναι τα ακόλουθα (Stephenson et al., 2000):

1. Παραμένει ακριβή τεχνολογία, ιδίως λόγω του αυξημένου λειτουργικού κόστους λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας και της ανάγκης αντικατάστασης των μεμβρανών.
2. Είναι πιθανό να εμφανίσουν λειτουργικά προβλήματα που σχετίζονται με την έμφραξη των μεμβρανών και τον αερισμό της αιωρούμενης βιομάζας.

Στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων, όπου ο λόγος COD:BOD<sub>5</sub> είναι συνήθως μικρότερος από 2.0, αλλά η τροφοδοσία τους χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη συγκέντρωση COD, η επεξεργασία με χρήση MBR επιτυγχάνει την απομάκρυνση άνω του 90% του COD και τουλάχιστον 95% κατά μέσο όρο για το 75% των περιπτώσεων που αναφέρονται από τον Judd (2014) (Σχήμα 2.7).

Επιπλέον, ο Judd (2014) αναφέρει αποδοτική απομάκρυνση της αμμωνίας ή του TKN με τη χρήση συστημάτων MBR, καθώς οι συγκεντρώσεις των εκροών κυμαίνονται σε επίπεδα κάτω των 20 mg/L, όταν η νιτροποίηση δεν αναστέλλεται. Μάλιστα, στα 2/3 των περιπτώσεων που αναφέρει οι συγκεντρώσεις των εκροών ήταν μικρότερες από 5 mg/L. Το γεγονός αυτό είναι εύλογο αν ληφθεί υπ' όψιν ο μεγάλος χρόνος παραμονής των στερεών στον βιοαντιδραστήρα (Solid Retention

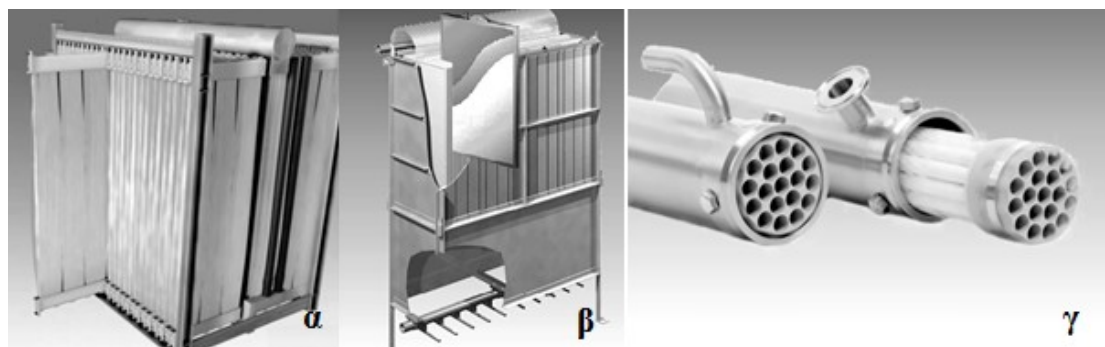
Time, SRT), που δίνει το περιθώριο για την ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων, τα οποία γενικά πολλαπλασιάζονται με αργούς ρυθμούς.



**Σχήμα 2.7.** Ποσοστό απομάκρυνσης COD σε συστήματα MBR επεξεργασίας αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων, άλλων βιομηχανιών και στραγγισμάτων (Judd, 2014).

### 2.5.2. Κατασκευή, έμφραξη και καθαρισμός των μεμβρανών

Τα στοιχεία των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία συστημάτων MBR έχουν διάφορους σχηματισμούς. Τα περισσότερα από αυτά είναι σε μορφή κοίλων ινών (Σχήμα 2.8), πλακών και πλαισίου και σε σωληνοειδή μορφή. Τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους περιγράφονται στον Πίνακα (Πάτσιος, 2011).



**Σχήμα 2.8.** Μορφές στοιχείων μεμβρανών: α. Κοίλων ινών, β. Πλακών και πλαισίου, γ. Σωληνοειδή (Πάτσιος, 2011).

**Πίνακας 2.9.** Σύγκριση των στοιχείων μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σε συστήματα MBR (Stephenson et al., 2000).

Ιδιότητα	Κοίλων ινών	Πλακών και πλαισίου	Σωληνοειδές
Επιφάνεια προς όγκο	Υψηλή	Μέτρια	Χαμηλή
Κατανάλωση ενέργειας	Χαμηλή	Χαμηλή	Μέτρια προς υψηλή
Προαγωγή τύρβης	Πολύ ασθενής	Ικανοποιητική	Πολύ καλή
Κόστος	Πολύ χαμηλό	Υψηλό	Πολύ υψηλό
Ικανότητα καθαρισμού	Καλή	Ικανοποιητική	Πολύ καλή

Με βάση την έρευνα των Park et al. (2015), πάνω από 130 διαφορετικά κεραμικά, μεταλλικά και πολυμερικά υλικά έχουν αξιοποιηθεί στην κατασκευή μεμβρανών για συστήματα MBR. Παρ' όλ' αυτά, λίγα έχουν χρησιμοποιηθεί για εμπορικούς σκοπούς. Για την επεξεργασία αποβλήτων, μια σειρά περιορισμών καθιστά πολύ μικρό τον αριθμό των διαθέσιμων υλικών για την κατασκευή στοιχείων μεμβρανών (membrane modules). Το υλικό θα πρέπει να έχει χημική αντοχή, αντοχή σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον και μηχανική αντοχή για πάνω από 5 χρόνια λειτουργίας του συστήματος. Επίσης, οι μεμβράνες θα πρέπει να λειτουργούν σε εύρος pH 4 έως 10, αλλά μπορεί να εκτίθενται σε ένα εύρος 1-12 κατά τον καθαρισμό τους. Επίσης, μπορεί να εκτίθενται σε διάφορα είδη χημικών όπως το χλώριο. Στον συγκριτικό Πίνακα 2.10 παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των στοιχείων των μεμβρανών (Park et al., 2015).

Στον αντιδραστήρα ενεργού ιλύος η βιομάζα σκεπάζει το εξωτερικό των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στον ολοκληρωμένο MBR κατά τη διάρκεια απομάκρυνσης της εκροής. Τα λεπτά σωματίδια μπορούν να διεισδύσουν στους



εσωτερικούς πόρους της μεμβράνης προκαλώντας αύξηση του ρυθμού απώλειας πίεσης και, κατ' επέκταση, έμφραξη και βούλωμα (clogging) των στοιχείων της μεμβράνης (Σχήμα 2.9). Συνεχείς μέθοδοι ελέγχου του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια λειτουργίας των MBR με περιοδικά πιο έντονο καθαρισμό για να διατηρηθεί η ικανότητα διήθησης της μεμβράνης. Στον Πίνακα 2.11 παρουσιάζονται οι παράγοντες που καθορίζουν τη ρύπανση των μεμβρανών.

Ο καθαρισμός των μεμβρανών μπορεί να πραγματοποιηθεί με υδραυλικό ή χημικό τρόπο. Ο υδραυλικός καθαρισμός περιλαμβάνει μια σειρά από μεθόδους που δεν καθαρίζουν πλήρως τις μεμβράνες, αλλά παρατείνουν την διάρκεια ζωής τους. Οι μέθοδοι αυτοί είναι οι εξής:

1. Πλύση των μεμβρανών με αντιστροφή της ροής του διηθήματος (backwashing), η οποία πραγματοποιείται μόνο στις διεργασίες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, κυρίως για σωληνοειδείς διατάξεις και κοίλων ινών, καθώς και για διατάξεις στις οποίες χρησιμοποιούνται κεραμικές μεμβράνες. Η αντίστροφη πλύση στα συστήματα MBR πραγματοποιείται εντός του συστήματος και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μεμβρανών με παύση της διεργασίας της διήθησης και με την αντιστροφή της πτώσης πίεσης. Το νερό κινείται προς την αντίθετη φορά, ώστε τα συσσωρευμένα σωματίδια να μεταφέρονται έξω από τη μονάδα των μεμβρανών, είτε κατευθείαν στο ανάμεικτο υγρό είτε στο εισερχόμενο ρεύμα. Αποτελεί μια πολύ αποτελεσματική μέθοδο για τον καθαρισμό κυρίως της επιφάνειας της μεμβράνης και χρησιμοποιείται κυρίως στα συστήματα MBR με μονάδες κοίλων ινών.
2. Περιοδική αποσυμπίεση (relaxation) του συστήματος των μεμβρανών, που λαμβάνει χώρα μετά από παύση της διαδικασίας της διήθησης για σύντομο χρονικό διάστημα. Η μέθοδος αυτή μειώνει μόνο την επιφανειακή έμφραξη, με την επαναιώρηση στο ανάμεικτο υγρό των σωματιδίων που είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά δεν συμβάλλει στον περιορισμό της έμφραξης στο εσωτερικό της μεμβράνης.
3. Στιγμαϊαία αντιστροφή της ροής αποτελεί πιο πρόσφατη παραλλαγή του κλασικού συστήματος πλύσης, κατά την οποία η αντίστροφη πλύση είναι

στιγμιαία (λιγότερο από 1 s), αλλά πραγματοποιείται με μεγάλη συχνότητα (περίπου κάθε 10-30 s) κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος .

Ο χημικός καθαρισμός αποτελεί την αποτελεσματικότερη μέθοδο καθαρισμού των μεμβρανών στα συστήματα MBR. Τα χημικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή μπορεί να είναι όξινα (υδροχλωρικό, θειικό, νιτρικό οξύ), αλκαλικά, επιφανειοδραστικά και ενζυμικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται το υποχλωριώδες νάτριο, όταν η έμφραξη οφείλεται σε οργανικό φορτίο, και το κιτρικό οξύ όταν η έμφραξη ανάγεται σε ανόργανη ύλη που έχει επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το υποχλωριώδες νάτριο έχει την ιδιότητα να υδρολύει τα οργανικά μόρια και με αυτό τον τρόπο να αποκολλά τα σωματίδια και το βιοφίλμ που είναι προσκολλημένα στην μεμβράνη.

Ο περιοδικός καθαρισμός πραγματοποιείται για προληπτικούς λόγους, ώστε να μην υπάρξει κάποια απότομη αύξηση της αντίστασης του διηθήματος στη ροή και πραγματοποιείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (σε εβδομαδιαία βάση) με εισαγωγή αραιών χημικών διαλυμάτων στους σωλήνες εξόδου του διηθήματος και με αντιστροφή της ροής. Ο χρόνος επαφής των διαλυμάτων με τις μεμβράνες είναι μικρός (μέχρι 1 ώρα). Ο εντατικός καθαρισμός πραγματοποιείται πιο σπάνια με στόχο τη μείωση της έμφραξης και την αποκατάσταση της ροής (ή της διαμεμβρανικής πίεσης) στα αρχικά επίπεδα. Στον εντατικό καθαρισμό χρησιμοποιούνται πυκνότερα διαλύματα, τα οποία έρχονται σε επαφή με τις μεμβράνες για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Ο εντατικός καθαρισμός συχνά πραγματοποιείται με αφαίρεση της μονάδας των μεμβρανών εκτός αντιδραστήρα (Μπαμπατσούλη, 2014).

Μια μέθοδος που αναπτύχθηκε από τη Zenon Environmental περιλαμβάνει διαδικασία τριών βημάτων. Πρώτον, παρέχεται αερισμός με μεγάλες φυσαλίδες στον πυθμένα της δεξαμενής των μεμβρανών απευθείας κάτω από τις ίνες της μεμβράνης. Οι φυσαλίδες του αέρα ανέρχονται ανάμεσα στις κάθετα προσανατολισμένες ίνες, προκαλώντας αναταραχή των ινών, τη μια πάνω στην άλλη για την παροχή μηχανικού τριψίματος. Δεύτερον, η διήθηση διακόπτεται περίπου κάθε 15 με 30 min και οι ίνες των μεμβρανών πλένονται με αντίστροφη πλύση με περατότητα για 30 με 45 s (Giese and Larsen, 2000). Το σύστημα παραμένει σε λειτουργία κατά τη διάρκεια του καθαρισμού και ο ολικός χρόνος για την έκπλυση είναι περίπου 45 min

ανά ημέρα. Συνήθως, διατηρείται μια χαμηλή συγκέντρωση χλωρίου (μικρότερη από 5 mg/L) στο νερό για την έκπλυση, ώστε να αδρανοποιήσει και να απομακρύνει τα μικρόβια που δημιουργούν αποικίες στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Τρίτον, περίπου τρεις φορές την εβδομάδα χρησιμοποιείται ένα διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου (περίπου 100 mg/L) ή κιτρικό οξύ για περίπου 45 min, κατά τη διαδικασία που αναφέρεται ως καθαρισμός συντήρησης. Μετά τα 45 min του καθαρισμού *in situ* το σύστημα ξεπλένεται με διείσδυση για 15 min. Ένα επιπρόσθετο ξέπλυμα με διείσδυση για την αποστράγγιση της λειτουργίας λαμβάνει χώρα για 10 με 15 min για να καθαριστεί το σύστημα από το ελεύθερο χλώριο όταν ξεκινήσει η ρόφηση. Ο ολικός χρόνος παύσης του συστήματος κατά τη διάρκεια του καθαρισμού συντήρησης είναι περί τα 75 min.



**Σχήμα 2.9.** Έμφραξη της συγκεκριμένης μεμβράνης κοίλων ινών έχει οδηγήσει σε βούλωμα (clogging) (Park et al., 2015).

**Πίνακας 2.10.** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών συστημάτων MBR (Park et al., 2015).

<b>Πολυμερές</b>	<b>Πλεονέκτημα</b>	<b>Μειονέκτημα</b>
PSF (πολυσουλφόνη)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Σχηματίζει εύκολα δομές</li> <li>2. Δεν δημιουργούνται στραγγίσματα</li> <li>3. Υψηλή μηχανική αντοχή</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ακαμψία και ευθραυστότητα</li> <li>2. Χαμηλή χημική αντοχή</li> </ol>
PES (πολυαιθεροσουλφόνη)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Σχηματίζει εύκολα δομές</li> <li>2. Δεν δημιουργούνται στραγγίσματα</li> <li>3. Υψηλή μηχανική αντοχή</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ακαμψία και ευθραυστότητα</li> <li>2. Χαμηλή χημική αντοχή</li> </ol>
PE (πολυαιθυλένιο)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Χαμηλό κόστος</li> <li>2. Μεγάλη επιμήκυνση</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων</li> </ol>
PP (πολυπροπυλένιο)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Χαμηλό κόστος</li> <li>2. Μεγάλη επιμήκυνση</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων</li> </ol>
PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Χαμηλό κόστος</li> <li>2. Μεγάλη επιμήκυνση</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων</li> <li>2. Παρενέργειες λόγω προσθέτων</li> </ol>
PVDF (πολυβινυλιδένιο του φθορίου)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Στενή κατανομή μεγέθους πόρων</li> <li>2. Υψηλή χημική αντοχή</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Δεν σχηματίζει εύκολα δομές</li> </ol>
PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Υψηλή διαπερατότητα</li> <li>2. Υψηλή χημική αντοχή</li> <li>3. Χαμηλή τάση για έμφραξη</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Δύσκολη η κατασκευή των στοιχείων (modules)</li> <li>2. Υψηλό κόστος</li> </ol>
CA (οξική κυτταρίνη)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Υδροφιλικότητα (διαβρέχεται εύκολα)</li> <li>2. Σχηματίζει εύκολα δομές</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Χαμηλή αντοχή σε όξινο/αλκαλικό περιβάλλον</li> <li>2. Χαμηλή χημική αντοχή</li> </ol>

**Πίνακας 2.11.** Παράγοντες που καθορίζουν την έμφραξη των μεμβρανών

(Chang et al., 2002).

Χαρακτηριστικά μεμβράνης	Χαρακτηριστικά μεικτού υγρού	Παράμετροι διεργασίας διήθησης		
		Υδραυλικές παράμετροι	Πρωτόκολλο συντήρησης	Παράμετροι αερισμού
Μέγεθος πόρων	Συγκέντρωση TSS	Ανηγμένη ροή	Αντίστροφη πλύση	Μέγεθος φυσαλίδων
Υλικό κατασκευής	Μέγεθος συσσωματωμάτων	Διαμεμβρανική πίεση	Φυσικός καθαρισμός	Ρυθμός αερισμού
Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	Δομή συσσωματωμάτων	Εγκάρσια ταχύτητα	Χημικός καθαρισμός	Μορφή αερισμού
Γεωμετρία	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά			
	Ρεολογικά χαρακτηριστικά			

### 2.5.3. Επιλεκτική ανασκόπηση εφαρμογής συστημάτων MBR για την επεξεργασία αποβλήτων

Οι Choo and Lee (1996) εξέτασαν την εφαρμογή αναερόβιου θερμοφιλικού (55°C) συστήματος συζευγμένων πολυμερικών μεμβρανών, διαμορφωμένες σε μονάδες πλακών και πλαισίου (plate and frame), με ανακυκλοφορία, για την επεξεργασία αποβλήτων αποστακτηρίου σε λειτουργία μεγάλης χρονικής περιόδου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν επιτυχή απομάκρυνση του COD με πλήρη κατακράτηση της βιομάζας είτε εντός του αναερόβιου αντιδραστήρα είτε στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η έμφραξη των μεμβρανών οφειλόταν στην καθίζηση των κυττάρων και ανόργανης ύλης στην επιφάνεια των μεμβρανών. Επίσης, ερευνήθηκε η απόδοση αναερόβιου συστήματος MBR με μεμβράνες πολυπροπυλενίου 0.2  $\mu\text{m}$  και ζιρκονίας 0.14  $\mu\text{m}$  για την επεξεργασία εκροής αποστακτηρίου με COD 40000 mg/L. Και στις δυο περιπτώσεις, παρατηρήθηκε υψηλός βαθμός απομάκρυνσης COD (90%) (Kang et al., 2002).

Οι Zhang et al. (2006) περιέγραψαν ένα σύστημα αερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων αποστακτηρίου συγκέντρωσης COD 10000 mg/L στους 30-45°C με χρήση μεμβρανών ανοξειδωτού χάλυβα 0.2  $\mu\text{m}$ . Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής

του MBR ήταν 10–30 h ενώ η οργανική φόρτιση 0.6–2.8 kg COD/(m<sup>3</sup>·h). Η μεση απόδοση απομάκρυνσης του COD και του ολικού αζώτου ήταν 95 και 84%, αντίστοιχα.

Οι Satyawali and Balakrishnan (2008) μελέτησαν την απόδοση ενός εργαστηριακού MBR σε συνεχή λειτουργία για την επεξεργασία αποβλήτων αποστακτηρίου με χρήση βυθισμένων φίλτρων πλέγματος από νάιλον 30 μm. Η μελέτη περιλάμβανε οργανικές φορτίσεις που κυμαίνονταν από 3 έως 5.71 kg/(m<sup>3</sup>·day). Για 245 μέρες λειτουργίας, το αποτέλεσμα ήταν απόδοση απομάκρυνσης του COD έως και 41%. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των συστατικών μεγάλου μοριακού βάρους, συμπεριλαμβανομένων των μελανοϊδινών, παρέμειναν αμετάβλητες. Παρατηρήθηκε κατακράτηση TSS έως 100%, ενώ το σύστημα μπορούσε να λειτουργήσει επί δύο εβδομάδες συνεχόμενα χωρίς σημαντική ελάττωση της ροής του.

Οι De Vrieze et al. (2014) χρησιμοποίησαν τροφοδοσίες πυκνής και αραιωμένης μελάσας για την αξιολόγηση της απόδοσης αναερόβιου συστήματος MBR. Ο πρώτος αντιδραστήρας (HL-AnMBR) περιλάμβανε ανακυκλοφορία του βιοαερίου και ο δεύτερος (V-AnMBR) παλλόμενη μεμβράνη. Η ανακυκλοφορία του βιοαερίου αποδείχθηκε μια ικανοποιητική μέθοδος για την αποτροπή έμφραξης των μεμβρανών, ενώ στον δεύτερο αντιδραστήρα το στρώμα των μικροοργανισμών (cake layer) και η απουσία συστήματος ανάμειξης είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της απαραίτητης πίεσης που έπρεπε να εφαρμοστεί στη μεμβράνη (trans membrane pressure). Με τη χρήση της αραιωμένης τροφοδοσίας μελάσας, φορτίου 2.05 L/(L·day) τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν σταθερή παραγωγή μεθανίου, με ταυτόχρονη απομάκρυνση του 94.4% του COD, ενώ με χρήση της πυκνής τροφοδοσίας η παραγωγή μεθανίου ελαττώθηκε. Στον Πίνακα 2.12 περιγράφονται συνοπτικά οι λειτουργικές παράμετροι των αντιδραστήρων στη μελέτη των De Vrieze et al. (2014).

**Πίνακας 2.12.** Λειτουργικές παράμετροι αντιδραστήρων MBR (De Vrieze et al., 2014).

Παράμετρος	HL-AnMBR	HL-AnMBR	V-AnMBR
Υπόστρωμα	Πυκνή μελάσα	Αραιωμένη μελάσα	Αραιωμένη μελάσα
Διάρκεια λειτουργίας (days)	46	36	54
Θερμοκρασία (°C)	34	34	34
Οργανική φόρτιση (g COD/(L·day))	1.1 ± 0.1-4.1 ± 0.2	2.8 ± 0.2	1.0 ± 0.1-6.0 ± 0.0
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (days)	100.3 ± 10.2-26.3 ± 0.7	5.3 ± 0.3	2.6 ± 0.2
SRT (days)	1535	1535	112.7
Ροή μεμβράνης (L/(m <sup>2</sup> ·h))	0.020 ± 0.003–0.08 ± 0.01	0.41 ± 0.04	0.99 ± 0.11

### 3. Πειραματικό μέρος

#### 3.1 Υλικά και όργανα

- Υλικά :
  - Ενεργός ιλύς. Η ενεργός ιλύς που χρησιμοποιήθηκε συλλέχθηκε από το ρεύμα ανακυκλοφορίας της ιλύος από την εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού Θεσσαλονίκης.
  - Απόβλητα μελάσας. Τα απόβλητα μελάσας από ζαχαρότευτλα προμηθεύονταν σε εβδομαδιαία βάση από γνωστή βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας.
  - Απεσταγμένο νερό. Το απεσταγμένο νερό παράχθηκε στο βιομηχανικό εργαστήριο του ΑΤΕΙΘ
  - Φιαλίδια LCK 348, LCK 339, LCK 514, LCK 138 και LCK 305 της εταιρίας HACH LANGE

- Potassium Hydroxide Solution 45% της εταιρίας Lovibond
- Nitrification Inhibitor (N-ATH) της εταιρίας Aqualytic
- Conductivity Calibration Solution της εταιρίας HANNA
- Buffer Solution ph 4,0 της εταιρίας Panreac
- Buffer solution ph 7,0 της εταιρίας Panreac
- Όργανα
  - Αντιδραστήρας στήλης ημι- διαλείπουσας λειτουργίας
  - Μετρητής pH HI 8314 της εταιρίας HANNA
  - Μετρητής αγωγιμότητας HI 8733 της εταιρίας HANNA
  - Φασματοφωτόμετρο DR 2800 της εταιρίας HACHE LANGE
  - Εργαστηριακός φούρνος LM 312 της εταιρίας Linn High Therm
  - Μαγνητικοί αναδευτήρες
  - Μαγνήτες ανάδευσης τύπου Teflon
  - Περισταλτικές αντλίες
  - Βιοαντιδραστήρες μεμβράνων(MBRs)



### 3.1 Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών αποβλήτων

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών γινόταν εβδομαδιαία για κάθε μια από τις μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων. Συγκεκριμένα, η λήψη των δειγμάτων γινόταν μετά την βιολογική επεξεργασία.

- pH. Για τη μέτρηση της ενεργούς οξύτητας χρησιμοποιήθηκε το pH-μετρο HI8314 της εταιρίας HANNA Instruments, ενώ για την ρύθμιση του οργάνου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα Buffer Solution με pH 4,0 και 7,0 της εταιρίας Panreac.
- COD. Για τον προσδιορισμό του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε το τεστ με φιαλίδιο LCK 514 της εταιρίας HACH LANGE με εύρος μέτρησης 100-2000 mg/L O<sub>2</sub>. Η αρχή αυτής της μεθόδου είναι πως οι ουσίες που έχουν την δυνατότητα οξειδωσης αντιδρούν με το διάλυμα θειικού οξέος- διχρωμικού καλίου παρουσία θειικού αργύρου ως καταλύτη. Αρχικά, το φιαλίδιο αναστράφηκε μερικές φορές για να αιωρηθεί το περιεχόμενο ίζημα. Στην συνέχεια, προστέθηκαν 2 ml αραιωμένου δείγματος 1/10 με τη βοήθεια πιπέτας ακριβείας και αφού το φιαλίδιο κλείστηκε πολύ καλά, έγινε ανακίνηση αυτού. Έπειτα, το φιαλίδιο τοποθετήθηκε στον προθερμασμένο στους 148ο C θερμοαντιδραστήρα, Thermoreactor CR3000 της εταιρίας WTW, όπου παρέμεινε εκεί για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών, το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως για ψυχθεί με κρύο νερό. Τέλος, αφού απέκτησε θερμοκρασία δωματίου, έγινε η μέτρηση του COD με την βοήθεια φασματόμετρου.
- Αμμωνιακά. Για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε το τεστ με φιαλίδιο LCK 305 της εταιρίας HACH LANGE με εύρος μέτρησης 1 – 12 mg/l NH<sub>4</sub>- N. Αρχικά αφαιρέθηκε το φύλλου αλουμινόχαρτου από το καπάκι. Στην συνέχεια, αφού αφαιρέθηκε το καπάκι από το φιαλίδιο και προστέθηκαν 0,5ml δείγματος, ακολούθησε ανάδευση. Τέλος, μετά από 15 min, έγινε μέτρηση των αμμωνιακών στο ειδικό φασματοφωτόμετρο DR2800 της HACH LANGE φασματοφωτόμετρου DR 2800 της εταιρίας HACH LANGE.
- Ολικό άζωτο. Για την μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε το τεστ με φιαλίδιο LCK 138 της εταιρίας HACH LANGE με εύρος μέτρησης 1- 16 mg/l TNb.. Το συγκεκριμένο τεστ είναι πιο

περίπλοκο σε σχέση με τα υπόλοιπα, καθώς αποτελείται από διάφορα στάδια. Αρχικά σε ειδικό φιαλίδιο προστέθηκαν 1,3 ml δείγματος, 1,3 ml ειδικού διαλύματος (A) για τον προσδιορισμό του αζώτου καθώς επίσης και μία ταμπλέτα (B) για τον σκοπό αυτό. Το ειδικό φιαλίδιο τοποθετήθηκε στον προθερμασμένο θερμοαντιδραστήρα για 60 min στους 100ο C. Στην συνέχεια, μετά την ψύξη του, ακολούθησε η προσθήκη της μικροκάψουλας (C) που εμπεριέχεται στο τεστ. Έπειτα, αφού έγινε ανάδευση του φιαλιδίου, προστέθηκαν 0,5 ml δείγματος και 0,2 ml από το ειδικό διάλυμα (D). Μετά από παραμονή 15min, το φιαλίδιο τοποθετήθηκε στο φασματοφωτόμετρο DR2800.

- **Νιτρικά.** Το τεστ προσδιορισμού των νιτρικών είναι μια απλούστερη διαδικασία, καθώς αποτελείται από λιγότερα βήματα από αυτό του προσδιορισμού του ολικού αζώτου. Αρχικά προστέθηκε 1 ml δείγματος στο φιαλίδιο LCK339 της εταιρίας HACH LANGE εύρους 0,23- 13,5 mg/l NO<sub>3</sub>-N και 0,2 ml ειδικού διαλύματος (A) που βρίσκεται στο τεστ. Ακολούθησε ανάδευση και παραμονή για 15 min. Τέλος, έγινε μέτρηση των νιτρικών στο φασματοφωτόμετρο DR2800.



Σχήμα 3.2 Φασματοφωτόμετρο DR2800 της εταιρίας HACH LANGE

## 3.2 Προκαταρκτικές βοηθητικές μετρήσεις

### 3.3.1 Βαθμονόμηση αντλίας

Η βαθμονόμηση της αντλίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο. Για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε ένα χρονόμετρο και ένας ογκομετρικός κύλινδρος. Έπειτα μετρήθηκε ο όγκος (ml) από την εκροή της μεμβράνης και ο χρόνος (min) πλήρωσης του ογκομετρικού κυλίνδρου, με την χρήση διαφορετικών στροφών της αντλίας. Αρχικά για 10 rpm πάρθηκαν τρεις διαφορετικές μετρήσεις και η διαδικασία συνεχίστηκε για 30, 70, 120, και 160 rpm. Η βαθμονόμηση της αντλίας εξετάζει πόσα απόβλητα επεξεργάστηκαν σε λίτρα ανά ώρα.

### 3.3.2 Προσδιορισμός της κρίσιμης ροής (critical flux)

Το critical flux πραγματοποιήθηκε μέσω εξειδικευμένου λογισμικού στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Μετρήθηκε η πίεση (mbar) της μεμβράνης σε διαφορετικές στροφές (rpm) της αντλίας σε κάποιο καθορισμένο χρόνο (min). Συγκεκριμένα η διαδικασία ξεκινάει με πολύ μικρή ροή στα 5 rpm για 15 min μετά στις 10rpm για 15 min και πάλι στις 5rpm για 15min συνεχίζεται στις 15rpm για 15min και μετά πάλι στις 5rpm για 15min, η διαδικασία συνεχίζεται με τον ίδιο τρόπο μέχρι τις 35rpm και για όλες τις μετρήσεις καταγράφεται η πίεση (mbar). Ο σκοπός του critical flux είναι για να βρεθεί η μέγιστη ροή που η πίεση είναι σταθερή στα 15min.

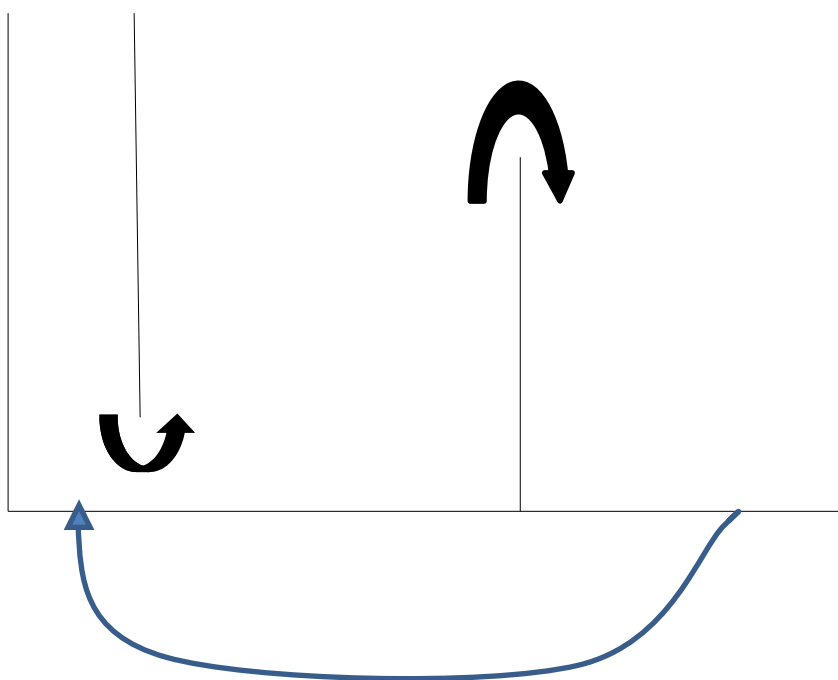
### 3.3.3 Περιγραφή πειραματικής διάταξης (MBR) και πειραματικής διαδικασίας

Η πειραματική διάταξη βρισκόταν στις εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού της ΕΥΑΘ κοντά στο Καλοχώρι και μεταφέρθηκε λόγω προβλημάτων στο ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης. Αποτελείται από 3 στάδια τα οποία είναι: το ανοξικό, ο αερισμός και της μεμβράνης. Για την λειτουργία της διάταξης χρησιμοποιήθηκαν τρεις αντλίες περισταλτικές, ένα όργανο μέτρησης του αέρα, ένας αναδευτήρας και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής όπου δίνονταν οι εντολές για την λειτουργία της διάταξης.



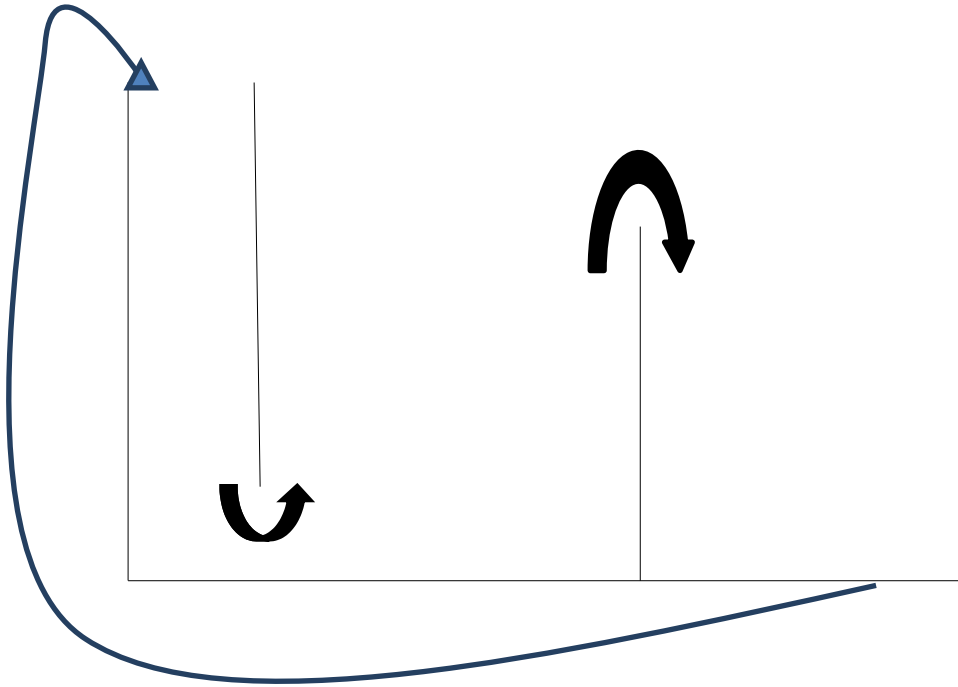
Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

Αρχικά έχει τοποθετηθεί ενεργός ιλύς (60l λάσπη) στην διάταξη. Στην συνέχεια εισάγεται στην τροφοδοσία μελάσσα και αστικά λύματα που πηγαίνουν στο πρώτο στάδιο της διάταξης το ανοξικό μέσω μιας αντλίας, όπου υπάρχει ένας αναδευτήρας για να υπάρχει ομοιογένεια και να μην πηγαίνουν τα λύματα στον πάτο της διάταξης. Ακολουθεί το δεύτερο στάδιο ο αερισμός στον οποίο στέλνεται αέρας όσο χρειάζονται οι μικροοργανισμοί για να τραφούν, ο αερισμός ελέγχεται και μένει σταθερός μέσω μετρητικού οργάνου. Έπειτα είναι το τρίτο στάδιο της διαδικασίας στο οποίο υπάρχει η μεμβράνη όπου μέσω αντλίας βγαίνει το καθαρό νερό. Η πειραματική διαδικασία δούλεψε με ανακυκλοφορία 1/5, δηλαδή η ροή εξόδου είχε 20gpm και η ανακυκλοφορία 100gpm, όπου μεταφέρονταν μέσω αντλίας από το κάτω μέρος του τρίτου σταδίου στο κάτω μέρος του πρώτου σταδίου της διάταξης. Με αυτόν τον τρόπο δεν υπήρξαν επιθυμητά αποτελέσματα. Η πειραματική διαδικασία βελτιώθηκε με το να δουλεύει η ανακυκλοφορία 1/6 και να πηγαίνει από το κάτω μέρος του τρίτου σταδίου κατευθείαν στην τροφοδοσία της διάταξης. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώθηκε κατά πολύ η απονιτροποίηση (πόσο άζωτο απομακρύνθηκε) της διαδικασίας.



Σχήμα 3.2 Διάταξη ανακυκλοφορίας κάτω μέρος

Στο προηγούμενο σχήμα 3.2 είναι η ανακυκλοφορία η οποία εισάγεται στο πρώτο μέρος της διάταξης (ανοξικό) και με αυτόν τον τρόπο μειώνεται το ποσοστό εισόδου και υπάρχει περισσότερο ακατέργαστο λύμα που πηγαίνει στο επόμενο στάδιο.



**Σχήμα 3.3 Βελτιστοποίηση ανακυκλοφορίας**

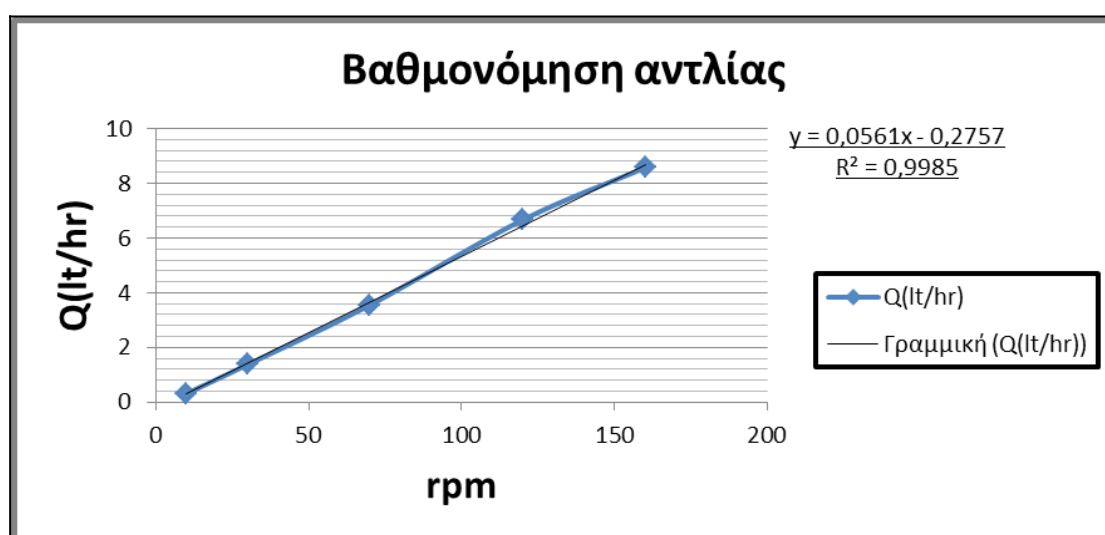
Η ανακυκλοφορία σε αυτήν την περίπτωση βελτιώνει το σύστημα διότι εισάγεται στο ίδιο σημείο με την τροφοδοσία.

## 4. Αποτελέσματα

### 4.1 Βαθμονόμηση της αντλίας

#### 4.1 Πίνακας μέσων όρων στροφών και παροχής της βαθμονόμησης αντλίας

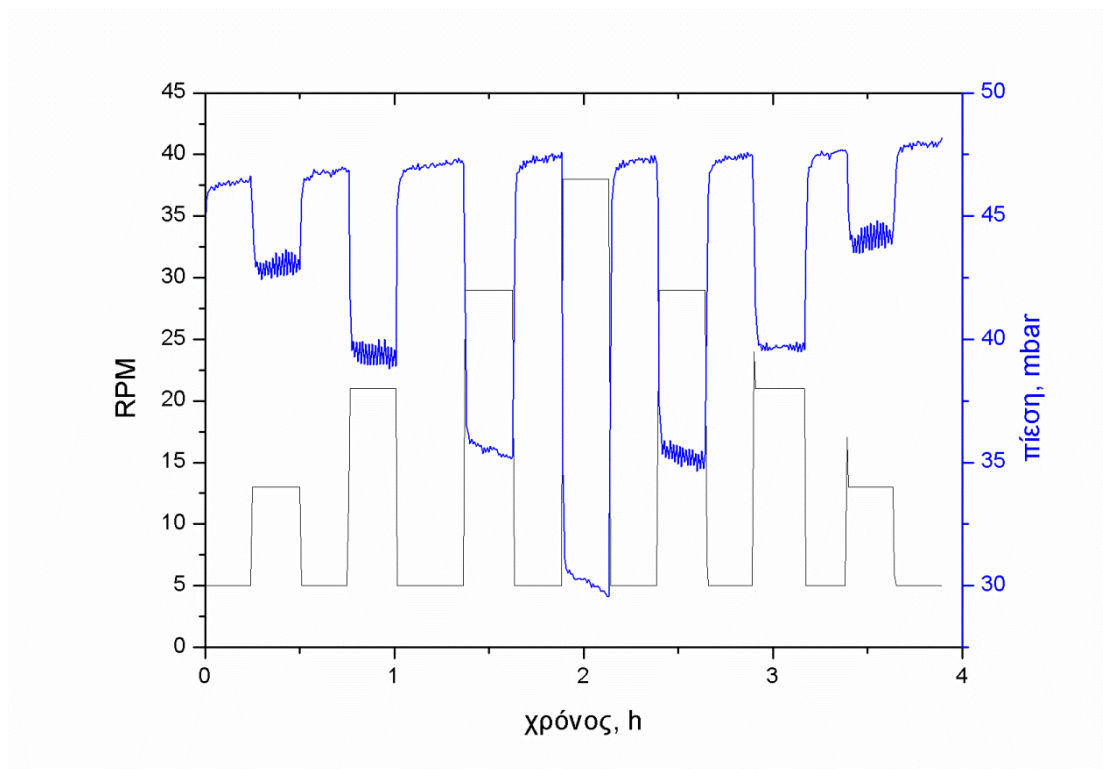
RPM	Q(l/h)
10	0,314094
30	1,3726829
70	3,5511864
120	6,6690647
160	8,5772727



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα βαθμονόμησης αντλίας

Το διάγραμμα της βαθμονόμησης αντλίας προκύπτει από τις παραπάνω τιμές του πίνακα. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα υπάρχει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση λόγω τιμής του  $R^2$ .

### 4.2 Critical flux

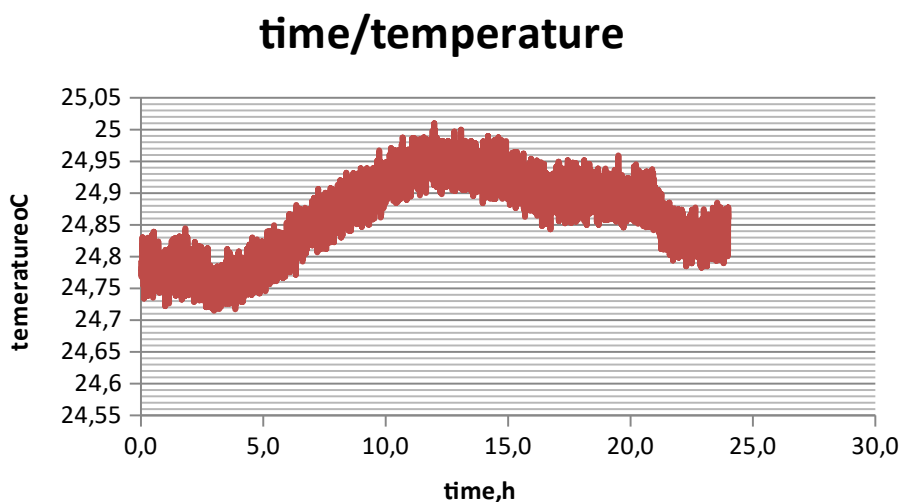


**Σχήμα 4.2 Critical flux**

Για την σωστή λειτουργία της εγκατάστασης θα πρέπει να ελέγχεται η κρίσιμη ροή, όσο μεγαλύτερη ροή εξόδου υπάρχει, θα υπάρξει και καλύτερο αποτέλεσμα. Πρέπει να βρεθεί η μέγιστη ροή όπου η πίεση (mbar) παραμένει σταθερή. Όπως φαίνεται και στο σχήμα η κρίσιμη ροή είναι εκεί που η πίεση αρχίζει να ανεβαίνει. Συγκεκριμένα στις 21rpm όπου είναι σταθερή για 15min. Όσο αυξάνονται οι στροφές η πίεση αυξάνεται σημαντικά με αποτέλεσμα την μη σωστή λειτουργία, να βουλώσει πιο γρήγορα η μεμβράνη και να προκαλέσει την καταστροφή της μεμβράνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αντλία της μεμβράνης να δουλεύει στις 21rpm.

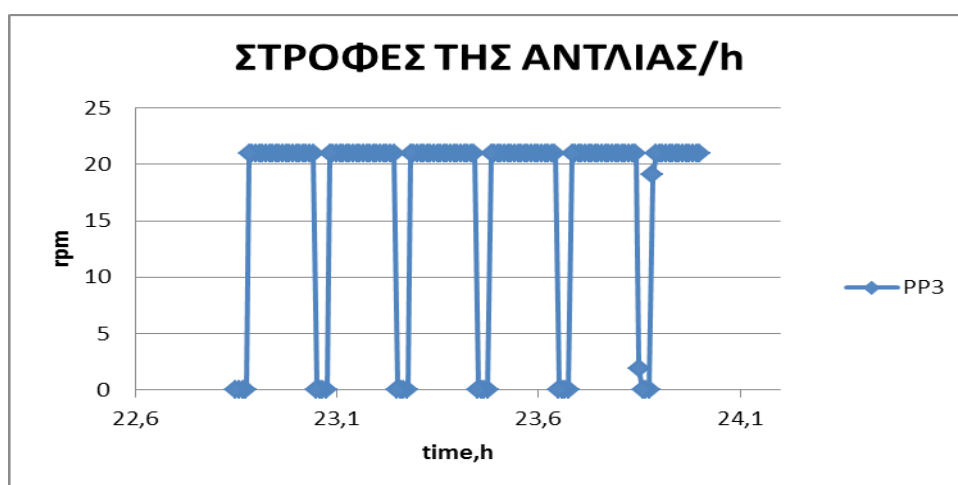


### 4.3 Διαγράμματα που δείχνουν σε ημερήσια βάση την θερμοκρασία του αντιδραστήρα του διαλυμένου οξυγόνου (Do) και των στροφών της αντλίας της μεμβράνης



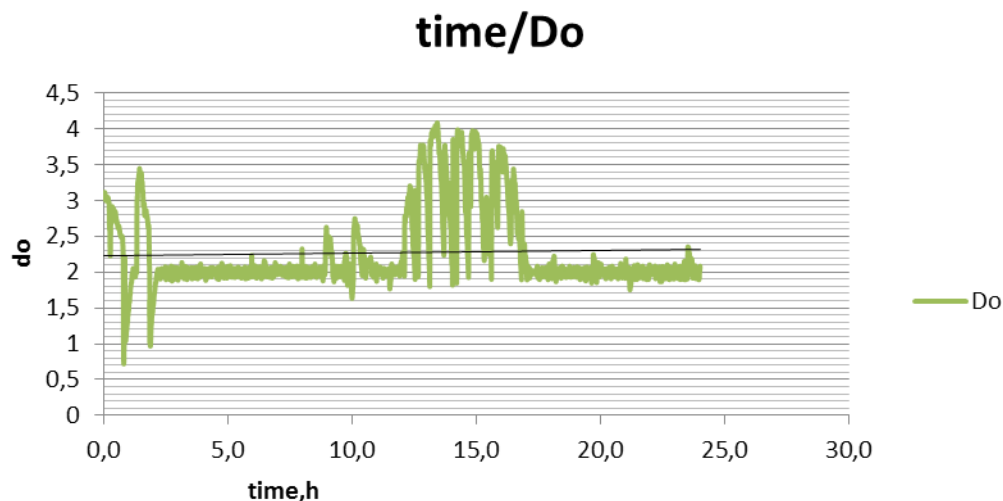
Σχήμα 4.3.1 Διάγραμμα χρόνου/θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.3.1 η θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα σε ημερήσια βάση κυμαίνεται από 24,7 μέχρι 25 οπότε υπάρχει μικρή διακύμανση άρα η θερμοκρασία είναι σταθερή. Αυτό είναι πολύ καλό γιατί η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν θα επηρεάσει τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν μέσα στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.3.2 Διάγραμμα στροφών της αντλίας/ώρα

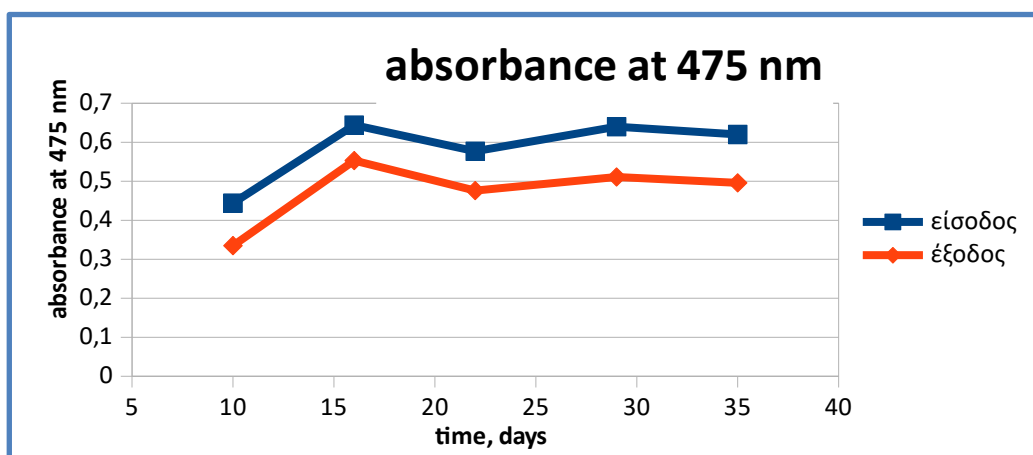
Στο παραπάνω σχήμα 4.3.2 φαίνεται οι στροφές της αντλίας της μεμβράνης σε 24 ώρες. Οι στροφές από 0 φτάνουν στις 22 και ξανά πηγαίνουν 0, αυτό συμβαίνει γιατί η πειραματική διάταξη δουλεύει με περιοδική λειτουργία. Δηλαδή η αντλία δουλεύει για 10min και σταματάει για 2min, αυτό γίνεται για να μην βουλώσει γρήγορα η μεμβράνη και να διαρκέσει όσο το δυνατόν περισσότερο. Παρόλα αυτά οι στροφές παραμένουν σταθερές χωρίς να την επηρεάσουν το ‘σταμάτα- ξεκίνα’ .



**Σχήμα 4.3.3 Διάγραμμα χρόνου/διαλυμένου οξυγόνου Do(mg/l)**

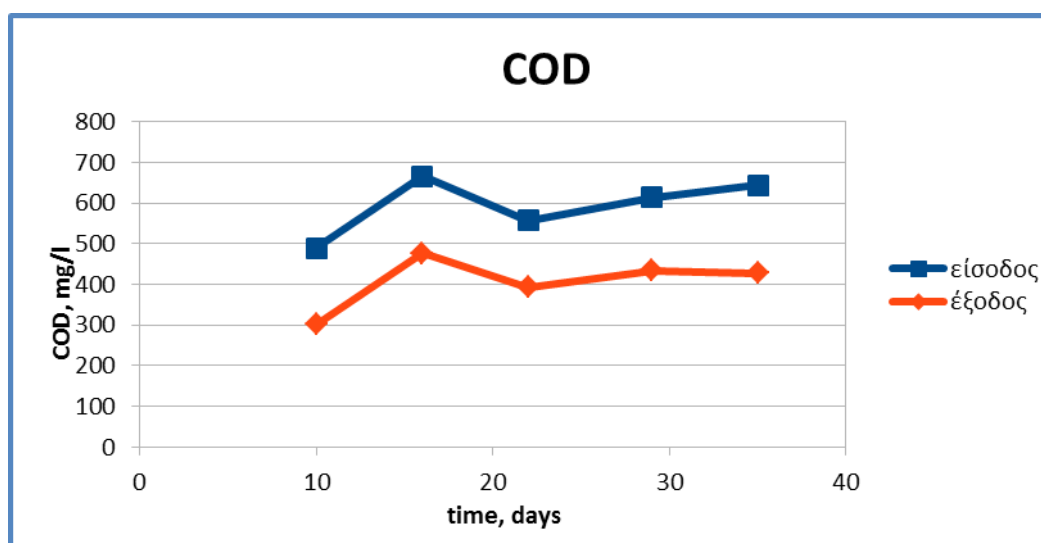
Παρόλο που γινόταν ρύθμιση του οξυγόνου 2mg/l ημερησίως, στις 3 ώρες το διαλυμένο οξυγόνο είναι περίπου 2 μέχρι τις 10 h και είναι σταθερό και από τις 17,5 μέχρι 24h το ίδιο. Το διαλυμένο οξυγόνο είναι περίπου 2 στην διάρκεια της ημέρας με κάποιες διακυμάνσεις. Στο 24h υπάρχει μια ομαλή λειτουργία και δεν πέφτει στο 0 κάτι που είναι επιθυμητό αλλιώς θα υπήρχε πρόβλημα διότι δεν θα είχαν οξυγόνο οι μικροοργανισμοί.

#### 4.4 Αποτελέσματα με τον πρώτο σχεδιασμό



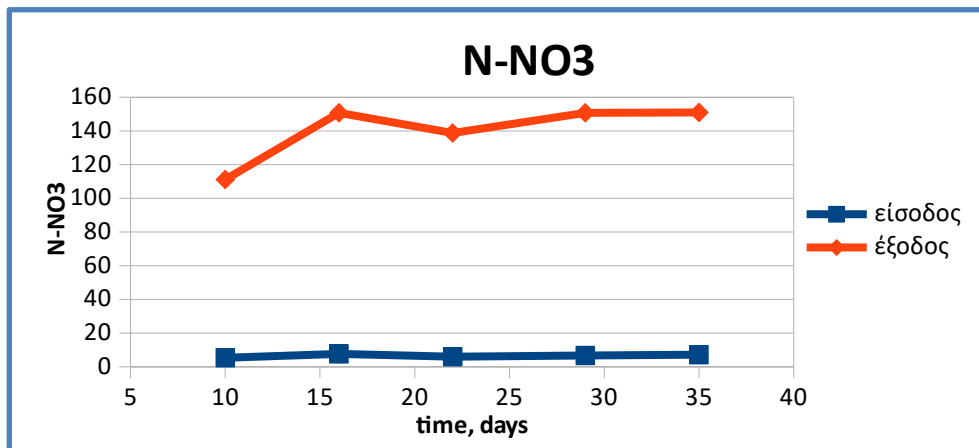
Σχήμα 4.4.1 Διάγραμμα χρόνου/απορρόφησης στα 475nm

Στο σχήμα 4.4.1 παρουσιάζεται η απορρόφηση φωτός στα 475nm της εισόδου και της εξόδου του αντιδραστήρα για μια περίοδο λειτουργίας 35 ημερών. Όπως φαίνεται η έξοδος παρουσιάζει σταθερά χαμηλότερη απορρόφηση από την είσοδο, δηλαδή παρουσιάζει πιο ανοιχτό χρώμα. Αυτό φυσικά είναι κάτι το επιθυμητό για περιβαλλοντικού λόγους.



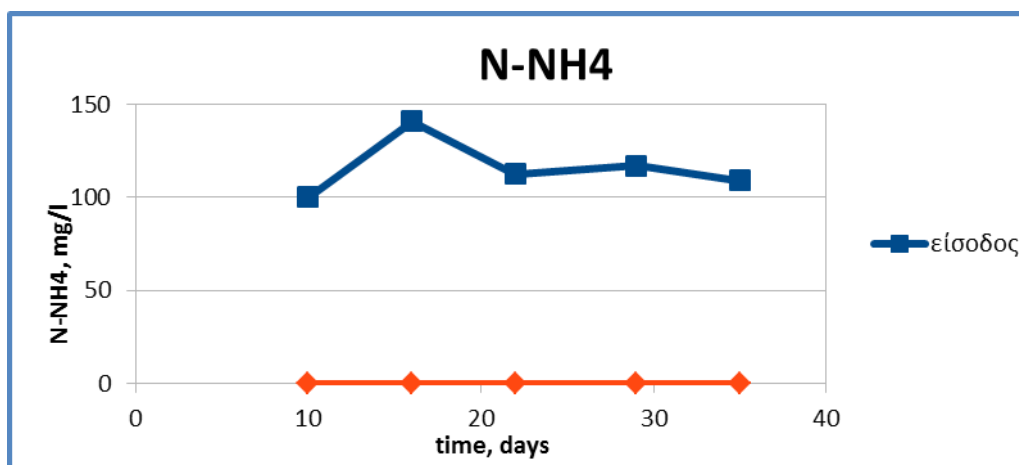
Σχήμα 4.4.2 Διάγραμμα χρόνου/COD

Ομοίως με την απορρόφηση φωτός, αντίστοιχη ελάττωση παρατηρείται όσον αφορά το COD. Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.4.2 δείχνει το αποτέλεσμα της συνολικής απαίτησης του αποβλήτου σε οξυγόνο, με αυτόν τον τρόπο διαπιστώνεται ότι στην είσοδο του αποβλήτου υπάρχει περισσότερο COD από την έξοδο, παρόλο που στην έξοδο την 15<sup>η</sup> ημέρα υπάρχει μια μικρή αύξηση.



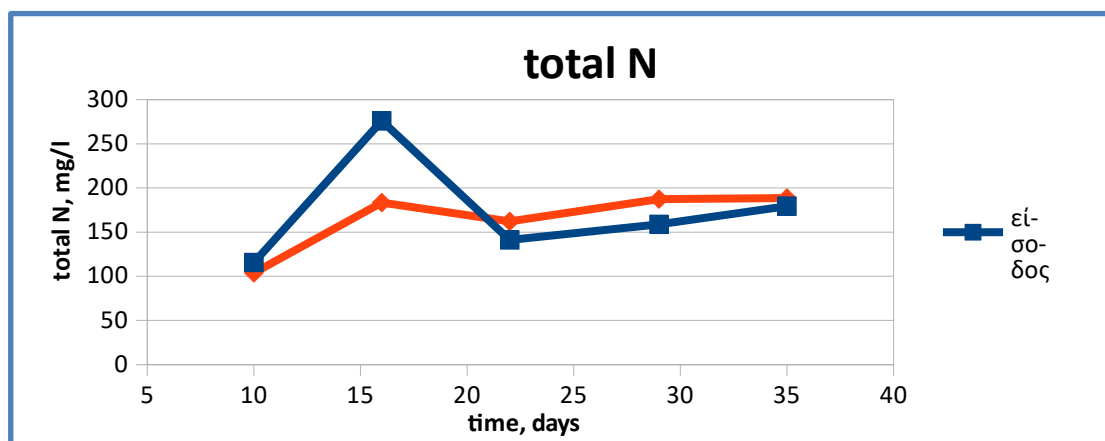
**Σχήμα 4.4.3 Διάγραμμα χρόνου/νιτρικών**

Μια εντελώς αντίθετη τάση παρατηρείται στην περίπτωση των νιτρικών (σχήμα 4.4.3). Στην έξοδο τα νιτρικά είναι σημαντικά αυξημένα καθώς το απόβλητο αρχικά παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνιακά (σχήμα 4.4.4) και χαμηλή σε νιτρικά, αλλά στο στάδιο του αερισμού τα αμμωνιακά οξειδώνονται σε νιτρικά με αποτέλεσμα την ραγδαία αύξησή τους στην έξοδο.



**Σχήμα 4.4.4 Διάγραμμα χρόνου/αμμωνιακών**

Στο σχήμα 4.4.4, αυτό που προαναφέρθηκε είναι εμφανές. Στην είσοδο υπάρχουν αμμωνιακά ενώ στην έξοδο καθόλου λόγω της αντίδρασης που δημιουργείται στο στάδιο του αερισμού.

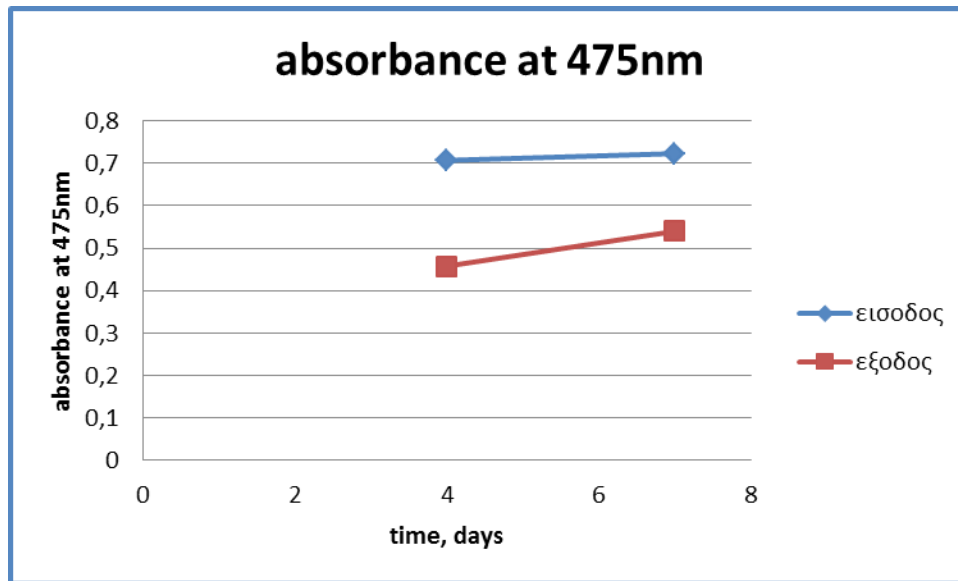


**Σχήμα 4.4.5 Διάγραμμα χρόνου/ολικού αζώτου**

Το τελευταίο σχήμα 4.4.5 που απεικονίζεται έχει να κάνει με το ολικό άζωτο. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα με εξαίρεση μία μέρα οι υπόλοιπες μέρες έχουν το ίδιο αποτέλεσμα και δεν απομακρύνεται πρακτικά καθόλου άζωτο. Λαμβάνοντας υπόψη τα τρία τελευταία διαγράμματα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση αζώτου είναι ανεπαρκής, και απλά υπάρχει μετασχηματισμός από την μια μορφή του σε μια άλλη. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα λόγω του ότι η ανακυκλοφορία πήγαινε στο κάτω μέρος του ανοξικού σταδίου (στην ουσία στα σύνορα ανοξικού διαμερίσματος και αερισμού) και έτσι υπήρχε πολύ μικρός χρόνος παραμονής στο ανοξικό διαμέρισμα

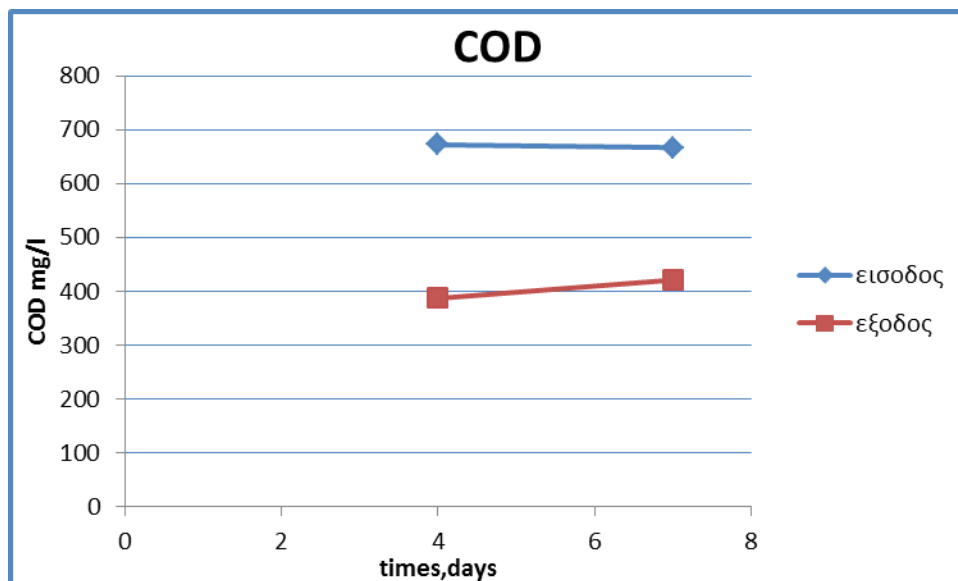
#### **4.5 Αποτελέσματα με τον δεύτερο σχεδιασμό**

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, ακολούθησε ένας μικρός επανασχεδιασμός της διάταξης, έτσι ώστε η ανακυκλοφορία να εισέρχεται στο πάνω μέρος του ανοξικού διαμερίσματος (στο ίδιο σημείο με την είσοδο) έτσι ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής στο ανοξικό διαμέρισμα και άρα έτσι να γίνει πιο αποτελεσματική η απονιτροποίηση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα με το νέο σημείο εισόδου της ανακυκλοφορίας.



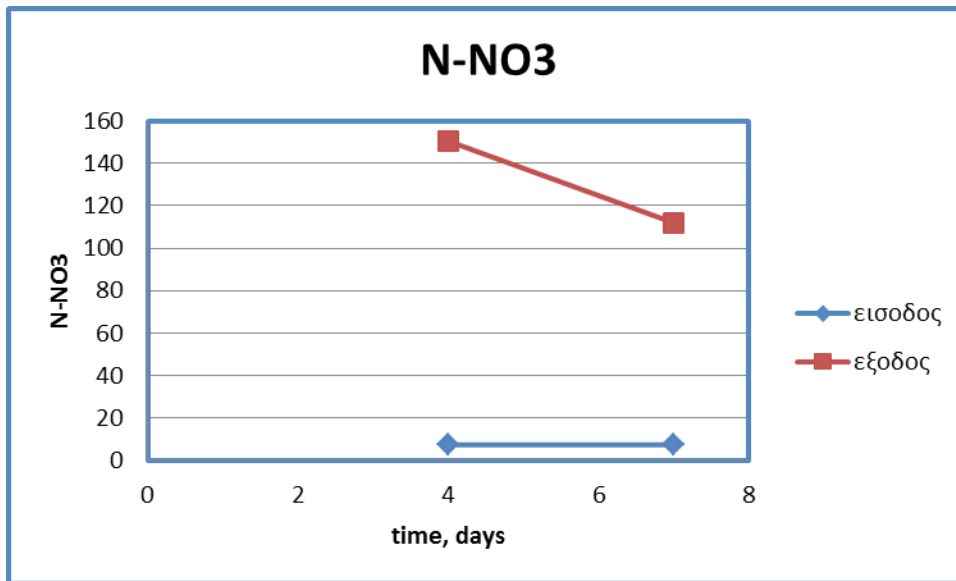
#### 4.5.1 Διάγραμμα χρόνου/απορρόφησης στα 475nm

Στο σχήμα 4.5.1 παρατηρείται καλύτερη απορρόφηση του φωτός την 4<sup>η</sup> ημέρα από την 7<sup>η</sup>, αυτό μπορεί να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα.

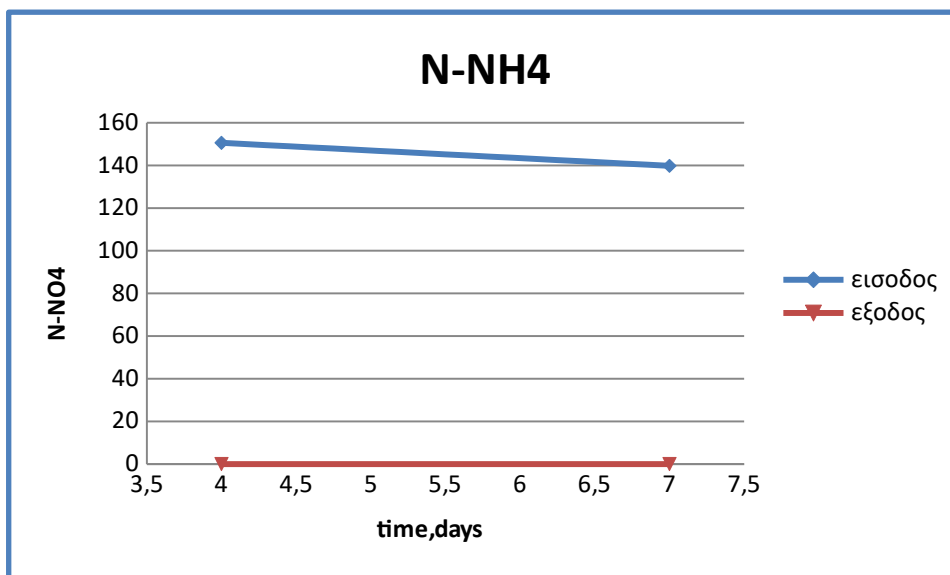


#### Σχήμα 4.5.2 Διάγραμμα χρόνου/COD

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5.2 το COD στην έξοδο είναι πολύ χαμηλότερο από ότι στην είσοδο, παρόλο που υπάρχει μια μικρή αύξηση την έβδομη μέρα. Στο παρακάτω σχήμα 4.5.3 τα νιτρικά στην είσοδο είναι μηδέν ενώ στην έξοδο υπάρχει μεγάλη αύξηση την 4<sup>η</sup> ημέρα και σταδιακά μειώνεται.

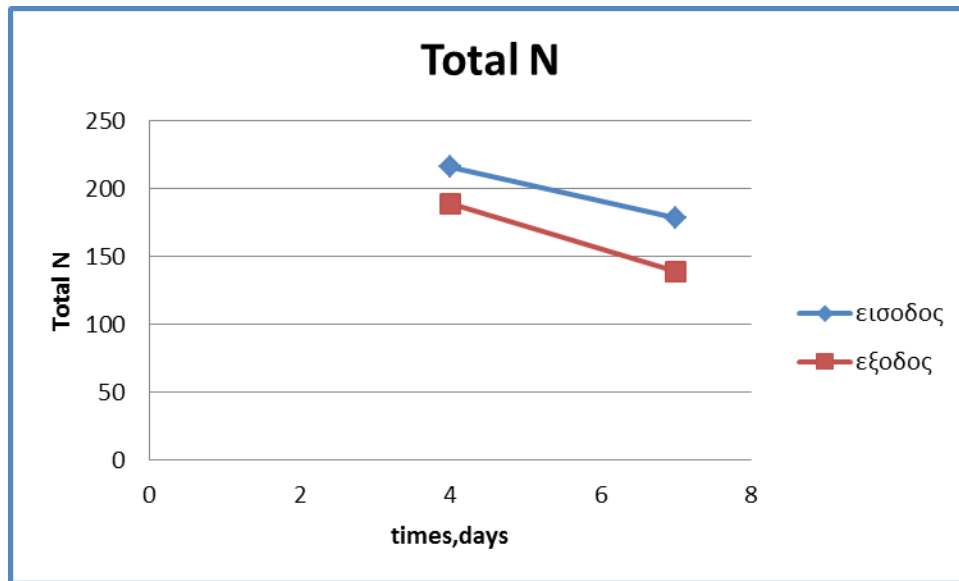


**Σχήμα 4.5.3 Διάγραμμα χρόνου/νιτρικών**



**Σχήμα 4.5.4 Διάγραμμα χρόνου/αμμωνιακών**

Τα απόβλητα από την φύση τους φέρουν πολλά αμμωνιακά γι' αυτό στην είσοδο είναι πολύ αυξημένα ενώ στην έξοδο είναι σχεδόν μηδέν λόγω ότι στο στάδιο του αερισμού τα νιτρικά οξειδώνουν τα αμμωνιακά.



**Σχήμα 4.5.5 Διάγραμμα χρόνου/ολικού αζώτου**

Το παρακάτω σχήμα 4.5.5 δείχνει την πορεία του αζώτου με διαφορά 3 ημέρες. Για κάθε ημέρα δεν παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση στην είσοδο και έξοδο όμως σταδιακά υπάρχει σημαντική διαφορά απομάκρυνσης ολικού αζώτου όπως φαίνεται την έβδομη ημέρα. Εν συντομία τα συμπεράσματα είναι τα ίδια με πριν με εξαίρεση ότι απομακρύνεται από το απόβλητο, ολικό άζωτο, σε κάποιο ποσοστό

#### 4.6 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο σχεδιασμών

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1 : Ο παρακάτω πίνακας δείχνει την απομάκρυνση επί της % του κάθε συστατικού**

	1 <sup>ο</sup> ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ	2 <sup>ο</sup> ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ
Απορρόφηση στα 475nm	18	21,6
COD	32	39
N-NO <sub>3</sub>	5,0	5,6
N-NH <sub>4</sub>	100	100
<b>ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ</b>	5,2	<b>16,7</b>



Με τον δεύτερο σχεδιασμό όπου η ανακυκλοφορία γίνεται στην τροφοδοσία είναι εμφανές ότι τα αποτελέσματα είναι καλύτερα. Τα αμμωνιακά έχουν απομάκρυνση 100% λόγω της αντίδρασης που δημιουργείται στο στάδιο του αερισμού όπως έχει αναφερθεί, τα νιτρικά είναι σχεδόν ίδια, υπάρχει καλύτερη απορρόφηση του φωτός, όπως επίσης και του COD. Τέλος σημαντική διαφορά έχει η απομάκρυνση του ολικού αζώτου όπου αν συνεχιζόταν η πειραματική διαδικασία θα υπήρχαν ακόμη καλύτερα αποτελέσματα, άρα ο δεύτερος σχεδιασμός είναι αποτελεσματικότερος.

## 5. Συμπεράσματα

Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα (π.χ. θερμοκρασία, διαλυμένο οξυγόνο κτλ) παρουσιάζουν μικρή διακύμανση οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες. Η πίεση της μεμβράνης, με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται (λόγω της σταδιακής έμφραξης) και για να αποφευχθεί η ταχύτερη έμφραξη είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της κρίσιμης ροής (critical flux). Μια σχεδιαστική λεπτομέρεια (το σημείο εισόδου της ανακυκλοφορίας) αποδείχτηκε ότι είχε σημαντικό αντίκτυπο στην αποτελεσματικότητα της απονιτροποίησης, όπως διαπιστώθηκε από μετρήσεις ολικού αζώτου, νιτρικών και αμμωνιακών. Αντιθέτως η νιτροποίηση λαμβάνει χώρα σε ποσοστό 100%. Η μείωση του χρώματος (απορρόφηση φωτός) και η μείωση του COD στην έξοδο είναι μεταξύ τους ανάλογες, και κυμαίνονται αντίστοιχα σε ποσοστά 20 και 40%. Το ολικό άζωτο μειώνεται κατά μέσο όρο κατά 16%. Μελλοντική βελτιστοποίηση της πειραματικής διάταξης θα μπορούσε να είναι η μεταβολή του λόγου ανακυκλοφορίας π.χ. βπλασια ανακυκλοφορία ή 4πλάσια καθώς και η αύξηση του όγκου του ανοξικού διαμερίσματος και η αντίστοιχη μείωση του διαμερίσματος του αερισμού.

## 6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agarwal, R., Lata, S., Gupta, M., Singh, P., 2010. *Removal of melanoidin present in distillery effluent as a major colorant: a Review*. J. Environ. Biol., 31:521–528.
- Battimelli, A., Torrijos, M., Molettar, R., Delgenes, J.P., 2010. *Slaughterhouse fatty waste saponification to increase biogas yield*. Bioresour. Technol. 101, 3388–3393
- Benitez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L., Garcia, J., Sanchez, M., 2003. *Kinetics of ozonation and aerobic biodegradation of wine Vinasses in discontinuous and continuous processes*. J. Hazard. Mater. 101 (2), 203.
- Braio, V.B. , Granhem, G.R., 2007. *Effluent generation by the dairy industry: preventive attitude and opportunities*. Journal of chemical Engineering, 24 (4), 487-497.
- Billore, S.K., and others., 2001. *Treatment of a molasses based distillery effluent in a constructed wetland in central India*. Water Science and Technology 44, 441-448.
- Blonskaja, V., Kamenev, I., Zub, S., 2006. *Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry*. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 55(1),29-39.
- Cämmerer, B., Jalyschko, W., Kroh, L.W, 2002. *Intact carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50(7), 2083-2087.
- Catalkaya, E.C., Sengul, F., 2006. *Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) process*. J. Hazard Mater. 128(2-3), 201-207.
- Chandra R., Bharagava R.N., and Rai V., 2008. *Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation*. Biores. Technol. 99, 4648-4660.
- Chang, I.-S., Clech, P.L., Jefferson, B., Judd, S., 2002. *Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment*. J. Environ. Eng. 11, 1018–1029.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology 99, 4044-4064.
- Choo, K.H., and Lee, C.H., 1996. *Membrane fouling mechanisms in the membrane coupled anaerobic bioreactor*. Water Research 30(8), 1771-1780.
- Chynoweth, D.P., Owens, J.M., Legrand, R.L., 2001. *Renewable methane from anaerobic digestion of biomass*. Renewable Energy 22, 1-8.

- Coca, M., Pena, M., and Gonzalez, G. , 2005. *Chemical oxidation processes for decolorization of brown-colored molasses wastewater*. *Ozone Science & Engineering* 27, 365–369.
- Dahiya, J., Singh, D., Nigam, P., 2001. *Decolorization of synthetic and spentwash melanoidins using the white-rot fungus Phanerochaete chrysosporium*. *JAG-40, Bioresour. Technol.* 78, 95-98.
- De Vrieze, J., Hennebel, T., Van den Brande, J., Bilad, R.M. Bruton, T.A., Vankelecom, I.F.J., Verstraete, W., Boon N. 2014. *Anaerobic digestion of molasses by means of a vibrating and non-vibrating submerged anaerobic membrane bioreactor*. *Biomass and Bioenergy* 68, 95-105.
- Degremont, G., 1991. *Water Treatment Handbook*. 6th ed. Paris: Lavoisier Publishing.
- Deveci, N., Ciftci G., 2001. *A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents*. *Waste Manage.*, 21, 99-103.
- Gengec, E., Kobya, M., Demirbas, E., Akyol, A., Oktor, K., 2012. *Optimization of baker's yeast wastewater using surface methodology by electrocoagulation*. *Desalination* 286, 200-209.
- Giese, T.P., Larsen, M.D., 2000. *Pilot Testing New Technology at the Kitsap County Sewer District No.5 [...]*. Municipal Wastewater Treatment Symposium: Membrane Treatment Systems, Proceedings, 73rd Annual Conference, Water Environment Federation. Anaheim, CA.
- Godbole, J. 2002. *Ethanol from cane molasses*. Fuel Ethanol Workshop, Honolulu, Hawaii [online]. Available at: <<http://www.hawaii.gov/dbedt/ert/newfuel/>> [Accesse Date 20 November 2002].
- Hayase, F., Kim, S., Kato, H., 1986. *Analyses of the chemical structures of melanoidins by 13C and 15N CP-MAS NMR spectrophotometry*. *Agric. Biol. Chem.* 50, 1951–1957.
- Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominquez, J.R., Garcia, J., 2000. *Treatment of black-olive wastewater by ozonation and aerobic biological degradation*. *Water Res.* 34 (14), 3515.
- Jain, M.K., Bhatnagar, L., Zeikus, J.G., 1990. *Biochemical pathways for methane fermentation and use of granulated biomass for high rate anaerobic digestion*. In: Report: International Conference on Biogas: Technologies and Implementation Strategies, January 10–15, Pune.
- Jern, N.G.W., 2006. *Industrial Wastewater Treatment*. London: Imperial College Press.

- Jiranuntipon, S., 2009. *Decolorization of molasses wastewater from distilleries*. PhD thesis. Université de Toulouse, Toulouse.
- Judd, S., 2014. *Industrial MBRs*. Cranfield: Judd and Judd.
- Judd, S.J., 2015. *The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology*. Chemical Engineering Journal [in press].
- Kang, I.J., Yoon, S.H., and Lee, C.H., 2002. *Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor*. Water Research 36, 1803-1813.
- Kitts, D. D., Wu, C. H., Stich, H. F., Powrie, W. D., 1993. *Effect of glucose-glycine Maillard reaction products on bacterial and mammalian cells muta-genesis*. J. Agricultural Food Chemistry. 41, 2353-2358.
- Kort, M J., 1979. *Colour in the sugar industry*. In: *Science and Technology*. de Birch, G. G. and Parker, K. J. (Eds.). pp. 97-130. London: Applied Science.
- Kumar, P., Chandra, R., 2006. *Decolourisation and detoxification of synthetic molasses melanoidins by individual and mixed cultures of Bacillus spp*. Bioresource Technology 97(16), 2096-2102.
- Manisankar, P., Rani, C., Vishwanathan, S., 2004. *Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent*. Chemosphere 57, 961–966.
- Mohana, S., Acharya, B.K., Madamwar, D., 2009. *Review distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications*. J. Hazard. Mater., 163, 12–25.
- Morales, F.J., Jimenez-Perez, S., 2001. *Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence*. Food Chem 72(1), 119–125.
- Munter, R., 2003. *Industrial Wastewater*. In: *Industrial Wastewater Characteristics*. Uppsala: The Baltic University Program.
- Nandy, T., Shastry, S., and Kaul, S.N., 2002. *Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery*. Journal of Environmental Management 65, 25-38.
- Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., and Aminabhavi, T.M., 2006. *Distillery wastewater treatment by the membrane-based nano-filtration and reverse osmosis processes*. Water Research 40 (12), 2349-2356.
- Ozgunerge, E., 2008. *Effects of filter ratio and operation mode on the efficiency of anaerobic filter treating molasses wastewater*. M.Sc. Thesis. Dokuz Eylül University, Izmir.
- Pala, A., and Erden, G., 2005. *Decolorization of a baker's yeast industry effluent by fenton's oxidation*. Journal of Hazardous Materials 127, 141-148.

- Pant, D., and Adholeya, A., 2007. *Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review*. *Bioresource Technology* 98, 2321-2334.
- Park, H.-D., Chang, I.-S., Lee, K.-J., 2015. *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Pathade, G.R., 1999. *A review of current technologies for distillery wastewater treatment*. In: Goel, P.K. (Ed.), *Advances in Industrial Wastewater Treatment*. Technoscience Publications, Rajasthan, India, pp. 180–239.
- Pathade, G.R., 2003. *A review of current technologies for distillery wastewater treatment*. In Goel, P.K. (ed.), *Advances in Industrial Wastewater Treatment*, pp. 180-239. Jaipur, India: ABD Publishers.
- Pena, M., Coca, M., Gonzalez, R., Rioja, R., and Garcia, M.T., 2003. *Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone*. *Chemosphere* 51, 893-900.
- Rajasundari, K., Murugesan, R., 2011. *Decolourization of Distillery Waste Water – Role of Microbes and their Potential Oxidative Enzymes (Review)*. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences* 1 (4), 54 – 68.
- Ramjeawon, T., 2000. *Cleaner Production in Mauritian Cane-sugar factories*. *Journal of cleaner production* 8, 503-510.
- Rao, S.B., 1972. *A low cost waste treatment method for disposal of distillery waste (spent wash)*. *Water Research* 6, 1275-1282.
- Satyawali, Y., Balakrishnan, M. 2008. *Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter*. *Separation and Purification Technology* 63 (2), 278-286.
- Patsios, S., 2011. *A study of membrane bioreactors for wastewater treatment and water reclamation*. PhD Thesis. Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki.
- Perez, M., Romero, L.I., Nebot, E., and Sales, D., 1997. *Colonisation of a porous sintered glass support in anaerobic thermophilic bioreactors*. *Bioresource Technology* 59, 177-183.
- Sirianuntapiboon, S., Zohsalam, P., Ohmomo, S., 2004. *Decolorization of molasses wastewater by *Citeromyces* sp. WR-43-6*. *Process Biochemistry* 39 (8), 917–924.
- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B., and Brindle, K. 2000. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing.
- Tschobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse Metcalf & Eddy, Inc.* 4th ed. New York, NY: McGraw-Hill.
- Timici, 2015. *Molasses*. [online] Available at:

< <http://tmici.weebly.com/store/p8/MOLASSES.html>> [Accessed Date 30 October 2015].

Verma, A.K., Raghukumar, C., Naik, C.G., 2011. *A novel hybrid technology for remediation of molasses-based raw effluents*. *Biores. Technol.* 102, 411–2418.

Visvanathan, C., Ben Aim, R., Parameshwaran, K., 2000. *Membrane separation bioreactors for wastewater treatment*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30, 1-48.

Wang, L.K., Hung, Y-T., Lo, H.H., Yapijakis, C., 2004. *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press.

Wilkie, A.C., Riedesel, K.J., Owens, J.M., 2000. *Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks*. *Biomass and Bioenergy* 19 (2), 63–102.

Wolmarans, B., de Villiers, G.H., 2002. *Start-up of a UASB treatment plant on distillery wastewater*. *Water SA* 28 (1), 63–68.

Zhang, S., Yang, F., Liu, Y., Zhang, X., Yamada, Y., and Furukawa, K., 2006. *Performance of a metallic membrane bioreactor treating simulated distillery wastewater at temperatures of 30 to 45°C*. *Desalination* 194, 146-155.

Γεωργακάκης, Δ., 2010. *Σημειώσεις του Μαθήματος Περιβάλλον και Γεωργο-βιομηχανικά Απόβλητα*. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Γεωργιοπούλου, Μ., 2007. *Ανάπτυξη μεθόδων για την επιλογή της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων*. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης, 2013. *Η παραγωγή της ζάχαρης*. [online] Available at: < [http://www.ebz.gr/sugar\\_production2.htm](http://www.ebz.gr/sugar_production2.htm)> [Accessed Date 30 October 2015].

Ιωαννίδης, Θ., Μπαλτζώης, Η., Παπαθανασίου, Κ., 2009. *Απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων, χαρακτηριστικά - μέθοδοι επεξεργασίας - Βέλτιστες Διαθέσιμες Πρακτικές*. Πτυχιακή. ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη.

Λέκκας, Θ.Δ., 2001. *Περιβαλλοντική Μηχανική II: Διαχείριση Υδατικών Πόρων*. Αθήνα: Κόσμος ΠΕΜΕΡ.

Μαλαμής, Σ. 2005. *Διερεύνηση της χρήσης μεμβρανών για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων*. Πτυχιακή ΠΜΣ. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μπαμπατσούλη, Π., 2014. *Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων*. Διδακτορική Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Πάτσιος, Σ.Ι., Καράμπελας, Α.Ι., 2015. *Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών: Νέες εφαρμογές και ερευνητικές κατευθύνσεις*. Νέες διεργασίες για την αντιμετώπιση της ρύπανσης σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών. 2 Ιουνίου. ΚΕΔΕΑ ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.

Τσώνης, Σ.Π., 2004. *Επεξεργασία λυμάτων*. Αθήνα: Παπασωτηρίου.