



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ &
ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συνδυασμός Οζονισμού και Κροκίδωσης Αποβλήτων Μελάσας

Γεωργίου Παρθένα | Δουλκερίδου Γεωργία

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

Συνδυασμός Οζονισμού και Κροκίδωσης Αποβλήτων Μελάσας

Γεωργίου Παρθένα | Δουλκερίδου Γεωργία

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙ),
Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη ΤΘ 141

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

Ημερομηνία: Ιούνιος 2013

Εισηγητής: Σαμαράς Πέτρος

Πρόλογος

Η παρούσα πτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων του Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Θεσσαλονίκης με επιβλέποντα τον καθηγητή κ. Πέτρο Σαμαρά, τον οποίο και ευχαριστούμε θερμά για την καθοδήγηση, τις χρήσιμες συμβουλές του, καθώς και τη συνεχή και συστηματική παρακολούθηση της παρούσας διατριβής.

Οφείλουμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον κ. Κουρκούδιαλο Στυλιανό, Διευθυντή της Μονάδας Παραγωγής Ζύμης Αρτοποιίας, για την ευγενική παραχώρηση των δειγμάτων για την διεξαγωγή της έρευνας.

Συνδυασμός Οζονισμού και Κροκίδωσης Αποβλήτων Μελάσας

Γεωργίου Παρθένα | Δουλκερίδου Γεωργία

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙ), Τμήμα
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη ΤΘ 141

Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η συνδυασμένη επεξεργασία αποβλήτων μελάσας, τα οποία προήλθαν από βιομηχανία ζύμης αρτοποιίας, σε πρώτο στάδιο με οζονισμό και σε δεύτερο στάδιο με κροκίδωση, προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες όπου λαμβάνει χώρα η βέλτιστη απομάκρυνση της μελάσας. Το αρχικό δείγμα είχε σκούρο καφέ χρώμα, pH 8,77, θολότητα 116NTU, αγωγιμότητα 17,39mS/cm, οργανικό φορτίο (COD) 6400mg/l, απορρόφηση στα 254nm 0,984 και στα 475nm 0,108.

Ειδικότερα, στο πρώτο στάδιο τα υγρά απόβλητα δέχθηκαν επεξεργασία με όζον για 30 min. Με τον οζονισμό σε αυτόν τον χρόνο το δείγμα δεν έδειξε να αποχρωματίζεται, ενώ οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων αυξήθηκαν με εξαίρεση την απορρόφηση, το pH 9,24, η θολότητα 126NTU, η αγωγιμότητα 40,8mS/cm, το οργανικό φορτίο (COD) 6650mg/l, η απορρόφηση 254nm 0,647 και στα 475nm 0,050.

Στο δεύτερο στάδιο, τα επεξεργασμένα απόβλητα υπέστησαν επεξεργασία με κροκίδωση προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του τύπου του κροκιδωτικού (PAC-18 και PAC-16) καθώς και της δόσης με στόχο τη βέλτιστη μείωση των ρύπων (200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/l). Με βάση τα αποτελέσματα επιλέχθηκε ως καλύτερη συγκέντρωση αυτή των 800 mg/l, στην οποία παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου, 3900-4200mg/l.

Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση του pH στη διεργασία της κροκίδωσης και βρέθηκε ότι το κροκιδωτικό PAC-18 παρουσίαζε τα καλύτερα αποτελέσματα σε pH 4 και 6. Σε αυτές τις συνθήκες η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι 1600 και 3400mg/l.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	2
2.1 Ζύμη Αρτοποιίας.....	2
2.1.1 Παραγωγή Ζύμης Αρτοποιίας.....	2
2.1.2 Ζύμωση.....	3
2.2. Χαρακτηριστικά υγρών απόβλητων.....	4
2.2.1. Φυσικά χαρακτηριστικά.....	4
2.2.2 Χημικά χαρακτηριστικά.....	5
2.3. Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης.....	6
2.4. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας.....	7
2.5. Επεξεργασία αποβλήτων με συνδυασμό οζονισμού και κροκίδωσης.....	8
2.5.1 Όζον (O ₃).....	8
2.5.2. Κροκίδωση.....	10
3. Στόχος της εργασίας.....	12
4. Πειραματικό μέρος.....	13
4.1. Υλικά και μέθοδοι.....	13
4.1.1. Απόβλητα.....	13
4.1.2. Μεταχείριση δειγμάτων για επεξεργασία.....	13
4.2. Μέθοδοι ανάλυσης.....	13
4.2.1. Μέτρηση pH.....	13
4.2.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας.....	13
4.2.3. Μέτρηση θολότητας.....	14
4.2.4. Προσδιορισμός χρώματος.....	14
4.2.5. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	15
4.2.6. Ποσότητα λάσπης.....	15
4.2.7. Όργανα.....	15
4.3. Πειραματικές διατάξεις.....	16
4.3.1. Μετρήσεις αρχικού δείγματος.....	16
4.3.2. Επεξεργασία με όζον (Οζονισμός).....	16
4.3.3. Κροκίδωση.....	18
5. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	20
5.1. Επεξεργασία με όζον.....	20
5.2. Επεξεργασία με κροκίδωση.....	20
5.3. Ρύθμιση pH.....	26
6. Συμπεράσματα.....	32
7. Βιβλιογραφία.....	33
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	36

1. Εισαγωγή

Τα απόβλητα μιας βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας θεωρούνται ισχυρά βιομηχανικά απόβλητα λόγω χρωστικών ενώσεων που περιέχουν, όπως οι μελανοΐδινες. Η εφαρμογή βιολογικών μεθόδων για την κατεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα μπορεί να αποδειχθεί σχετικά αποτελεσματική στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Οι τεχνικές αυτές όμως αδυνατούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά το έντονο χρώμα των αποβλήτων. Για το λόγο αυτό έχουν εφαρμοστεί διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες για τον αποχρωματισμό τους, όπως η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η χημική οξείδωση με υποχλωριώδη άλατα και υπεροξείδιο του υδρογόνου, η υπερδιήθηση και η νανοδιήθηση μέσω μεμβρανών. Μεταξύ των αποβλήτων που παράγονται στην Βιομηχανία Τροφίμων, τα υγρά λύματα είναι εκείνα που χαρακτηρίζονται ως σημαντικότερα σε ότι αφορά στο ρυπαντικό τους φορτίο. Με εξαίρεση την παρουσία λίγων τοξικών ουσιών καθαρισμού, τα υγρά απόβλητα είναι οργανικά και κατεργάζονται με συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων. Ο προσδιορισμός και η συνεχής παρακολούθηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων είναι απολύτως απαραίτητος προκειμένου να καθοριστούν τα στάδια και ο βαθμός επεξεργασίας τους και να ελεγχθεί η επίτευξη των στόχων και των απαιτήσεων για την ασφαλή διάθεση τους στο περιβάλλον. Για τον λόγο αυτό θα εξετασθούν στην παρακάτω συνδυασμένη επεξεργασία αποβλήτων μελάσας φυσικοχημικοί παράμετροι, όπως pH, θολότητα, αγωγιμότητα, οργανικό φορτίο (COD) και η απώλεια χρώματος με απορρόφηση σε 254nm και σε 475nm.

Στα επόμενα κεφάλαια, θα μελετηθούν οι παραπάνω παράμετροι για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών στις οποίες θα επιτευχθεί η μέγιστη απομάκρυνση της μελάσας. Η συνδυασμένη επεξεργασία περιλαμβάνει αρχικά οζονισμό των αποβλήτων και στη συνέχεια κροκίδωση.

Στην επεξεργασία με κροκίδωση παίζει σημαντικό ρόλο και το ύψος της λάσπης που σχηματίζεται και το οποίο θα μελετηθεί μαζί με τους φυσικοχημικούς παραμέτρους (pH, θολότητα, αγωγιμότητα, COD, απορρόφηση στα 254nm και στα 475nm).

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Ζύμη Αρτοποιίας

2.1.1 Παραγωγή Ζύμης Αρτοποιίας

Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας είναι οι αμιγείς αποικίες ζύμης και η μελάσα. Το γένος ζύμης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή πεπιεσμένης ζύμης είναι ο *Saccharomyces cerevisiae*. Η μελάσα από ζαχαροκάλαμο και από ζαχαρότευτλο, είναι οι κύριες πηγές άνθρακα για την ανάπτυξη της ζύμης. Η μελάσα περιέχει 45 – 55% w/w ζυμωμένα ζάχαρα με τη μορφή σακχαρόζης, γλυκόζης και φρουκτόζης.

Η ποσότητα και ο τύπος της μελάσας από ζαχαροκάλαμο και τεύτλα, εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των τύπων μελάσας, το κόστος και την παρουσία αναστολέων και τοξινών. Συνήθως ένα μίγμα που αποτελείται και από τους δύο τύπους μελάσας χρησιμοποιείται για την ζύμωση.

Αφού αναμιχθούν οι δύο τύποι μελάσας, ρυθμίζεται το pH μεταξύ 4,5 και 5, καθώς ένα αλκαλικό μίγμα διευκολύνει την ανάπτυξη βακτηρίων. Η ανάπτυξη βακτηρίων πραγματοποιείται στις ίδιες συνθήκες που αναπτύσσονται και οι ζύμες, καθιστώντας έτσι την ρύθμιση και τον έλεγχο του pH πολύ σημαντικό παράγοντα.

Το μίγμα μελάσας οδηγείτε προς διαύγαση ώστε να διαχωριστούν τα στερεά και έπειτα αποστειρώνεται με ατμό υψηλής πίεσης. Μετά την αποστείρωση αραιώνεται με νερό και οδηγείτε σε δεξαμενές αποθήκευσης.

Για την παραγωγή ζύμης απαιτείται επίσης μία ποικιλία θρεπτικών συστατικών και βιταμινών. Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά και μεταλλικά συστατικά περιλαμβάνουν το άζωτο, το κάλιο, τα φωσφορικά, το μαγνήσιο και το ασβέστιο με ίχνη σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού, μαγγανίου και μολυβδαίνιου. Φυσιολογικά, το άζωτο παρέχεται προσθέτοντας αμμωνιακά άλατα, ένυδρη ή άνυδρη αμμωνία στην τροφοδοσία. Φωσφορικά και μαγνήσιο προσθέτονται με τη μορφή φωσφορικού οξέος ή φωσφορικών αλάτων και αλάτων μαγνησίου. Επίσης απαιτούνται και βιταμίνες για την ανάπτυξη της ζύμης (βιοτίνη, βινοσιτόλη, παντοθενικό οξύ και θειαμίνη). Η θειαμίνη προστίθεται στην τροφοδοσία ενώ οι περισσότερες από τις υπόλοιπες βιταμίνες και τα θρεπτικά συστατικά υπάρχουν ήδη σε επαρκείς ποσότητες στο υπόστρωμα της μελάσας (E.P.A., 1995).

2.1.2 Ζύμωση

Οι καλλιέργειες ζύμης αναπτύσσονται σε μία σειρά από ζυμωτήρες οι οποίοι λειτουργούν υπό αερόβιες συνθήκες, καθώς με έλλειψη οξυγόνου τα ζάχαρα ζύμωσης καταναλώνονται προς σχηματισμό αιθανόλης και διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα την παραγωγή μικρότερων ποσοτήτων ζύμης.

Το σημαντικότερο στάδιο της καλλιέργειας ζύμης λαμβάνει χώρα στο εργαστήριο. Μια παρτίδα της αμιγούς αποικίας ζύμης αναμιγνύεται με υπόστρωμα μελάσας σε αποστειρωμένο δοχείο και αφήνεται να αναπτυχθεί για 2 - 4 ημέρες. Το περιεχόμενο του δοχείου χρησιμοποιείται για τον εμβολιασμό του πρώτου ζυμωτήρα. Οι ζυμωτήρες των αμιγών καλλιιεργειών είναι ασυνεχούς λειτουργίας, όπου η ζύμη αφήνεται να αναπτυχθεί για 13 – 24 ώρες. Τυπικά, χρησιμοποιούνται ένας ή δύο ζυμωτήρες σ' αυτό το στάδιο επεξεργασίας. Οι ζυμωτήρες των αμιγών καλλιιεργειών είναι βασικά η συνέχεια της ζύμωσης στο εργαστήριο, με τη διαφορά ότι έχουν διατάξεις για στείρο αερισμό και ασηπτική μεταφορά στο επόμενο στάδιο.

Στη συνέχεια, το μίγμα ζύμης, μεταφέρεται σε έναν ενδιάμεσο ζυμωτήρα, που είναι είτε ασυνεχούς, είτε συνεχούς λειτουργίας.

Το επόμενο στάδιο είναι μία ζύμωση «αποθήκευσης». Το περιεχόμενο του ενδιάμεσου ζυμωτήρα μεταφέρεται με αντλία στον ζυμωτήρα αποθήκευσης, που είναι κατασκευασμένος έτσι ώστε να υπάρχει ελεγχόμενη τροφοδοσία και καλός αερισμός. Το στάδιο αυτό ονομάζεται «ζύμωση αποθήκευσης», διότι αφού ολοκληρωθεί η ζύμωση η ζύμη διαχωρίζεται από τη μεγαλύτερη ποσότητα του υγρού με φυγοκέντρωση, από την οποία προκύπτει η ζύμη που τροφοδοτεί το επόμενο στάδιο.

Το τελευταίο στάδιο ζύμωσης έχει τον υψηλότερο βαθμό αερισμού ενώ η μελάσα και τα υπόλοιπα θρεπτικά συστατικά τροφοδοτούνται στοιχειωδώς. Απαιτούνται τόσο μεγάλες ποσότητες αέρα κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, που τα δοχεία αυτά συχνά ξεκινούν από ένα κλιμακούμενο στάδιο, ώστε να μειωθεί το μέγεθος των συμπιεστών αέρα. Η διάρκεια των τελευταίων σταδίων ζύμωσης κυμαίνεται από 11 έως 15 ημέρες. Αφού τροφοδοτηθούν οι ζυμωτήρες με την απαιτούμενη ποσότητα μελάσας το υγρό που προκύπτει αερίζεται επιπλέον για 15 – 90 min, ώστε να επιτραπεί η περαιτέρω ωρίμανση της ζύμης καθιστώντας την περισσότερο σταθερή για την αποθήκευση υπό ψύξη.

Η ποσότητα της ζύμης που αναπτύσσεται στα κύρια στάδια ζύμωσης που περιγράφηκαν παραπάνω αυξάνεται σε κάθε στάδιο. Η ανάπτυξη της ζύμης είναι τυπικά 120 kg στον ενδιάμεσο ζυμωτήρα, 420 kg στον ζυμωτήρα αποθήκευσης, 2500 kg στον pitch ζυμωτήρα και 15000 - 100000 kg στον τελικό ζυμωτήρα.

Η αλληλουχία των κύριων σταδίων ζύμωσης μεταβάλλεται ανάλογα με τον κατασκευαστή. Περίπου οι μισές από τις υπάρχουσες διεργασίες παραγωγής ζύμης είναι δύο σταδίων, ενώ οι υπόλοιπες μισές είναι τεσσάρων σταδίων. Όταν χρησιμοποιούνται τα δύο τελικά στάδια ζύμωσης, η μόνη ζύμωση που ακολουθεί το στάδιο της αμιγούς καλλιέργειας, είναι η αποθηκευτική και η τελική ζύμωση (E.P.A. 1995).

2.2. Χαρακτηριστικά υγρών απόβλητων

2.2.1. Φυσικά χαρακτηριστικά

Το πιο σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων είναι η περιεκτικότητα τους σε ολικά στερεά (total solids). Τα ολικά στερεά είναι το σύνολο των αιωρούμενων και διαλυμένων στερεών και ορίζονται ως το υπόλειμμα ενός δείγματος υγρού αποβλήτου μετά την εξάτμιση και τη ξήρανση του σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (103-105 °C) και εκφράζονται σε mg / L. Τα διαλυμένα στερεά αναφέρονται σε εκείνα που διαπερνούν το φίλτρο και αποτελούνται από κολλοειδή και διαλυμένα στερεά. Το τμήμα των στερεών που απομένει στο φίλτρο αποτελεί τα αιωρούμενα στερεά (Στάμου & Βογιατζής, 1994).

Άλλα σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν την θερμοκρασία (temperature), τη θολότητα (turbidity), το χρώμα (color), την πυκνότητα (density), την αγωγιμότητα (conductivity) και την οσμή (odor).

Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι μεγαλύτερη από εκείνη του πόσιμου νερού γιατί επηρεάζεται από τα θερμά απόβλητα κατοικιών και βιομηχανιών (Στάμου & Βογιατζής, 1994). Η μέτρηση της θολότητας βασίζεται στη σύγκριση της έντασης του φωτός μετά από διάχυση του διαμέσου ενός δείγματος, με το φως που διαχέεται διαμέσου ενός πρότυπου αιωρήματος κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θολότητας εκφράζονται σε μονάδες νεφελομετρικής θολότητας (NTU). Το χρώμα είναι ενδεικτικό της ηλικίας των υγρών αποβλήτων. Φρέσκα υγρά απόβλητα έχουν συνήθως ένα ανοιχτό καφέ-γκρί χρώμα, ενώ όσο ο χρόνος μεταφοράς στις

εγκαταστάσεις επεξεργασίας αυξάνει και αναπτύσσονται όλο και περισσότερο αναερόβιες συνθήκες, το χρώμα των υγρών αποβλήτων αλλάζει από ανοιχτό σε σκούρο κα εντέλει σε μαύρο. Η πυκνότητα είναι ένα σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων εξαιτίας της δυνατότητας της για σχηματισμό ρευμάτων πυκνότητας στις δεξαμενές καθίζησης και σε άλλες μονάδες επεξεργασίας. Η πυκνότητα των υγρών αποβλήτων ορίζεται ως η μάζα αυτών ανά μονάδα όγκου, εκφρασμένη σε g/L ή kg/m³. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού αποτελεί ένα μέτρο της ικανότητας ενός διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η μετρηθείσα τιμή αγωγιμότητας χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτικό μέτρο της συγκέντρωσης των ολικών διαλυμένων στερεών σε ένα δείγμα. Οι οσμές εκτιμάται ότι αποτελούν το χαρακτηριστικό που σχετίζεται με κάποιο τρόπο με τη λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα φρέσκα υγρά απόβλητα έχουν μια διακριτική, κάπως δυσάρεστη οσμή, η οποία είναι πολύ λιγότερο ενοχλητική από ότι η οσμή των υγρών αποβλήτων που έχουν υποστεί αναερόβια αποσύνθεση (Metcalf and Eddy, 2006).

2.2.2 Χημικά χαρακτηριστικά

Τα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ταξινομούνται κυρίως ως ανόργανα και οργανικά. Τα ανόργανα χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν το pH, τα χλωριούχα, την αλκαλικότητα, το άζωτο, τον φώσφορο, το θείο, τα μέταλλα και τα αέρια.

Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου είναι μια σημαντική ποιοτική παράμετρος που χαρακτηρίζει τόσο τα φυσικά νερά, όσο και τα υγρά απόβλητα. Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου εκφράζεται συνήθως ως pH. Για επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία διατίθενται στο περιβάλλον, το επιτρεπτό εύρος pH κυμαίνεται από 6,5 έως 8,5. Τα χλωριούχα αποτελούν σημαντικά συστατικά των υγρών αποβλήτων, καθώς μπορούν να επηρεάσουν τις τελικές χρήσεις των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα είναι συνήθως αλκαλικά και η αλκαλικότητα αυτή συνεισφέρει στην αντίσταση ενάντια στις αλλαγές του pH που προκαλούνται από την προσθήκη οξέων. Τα στοιχεία άζωτο και φώσφορος είναι γνωστά ως θρεπτικά συστατικά. Το άζωτο είναι βασικό συστατικό στη σύνθεση των πρωτεϊνών και είναι απαραίτητη η συλλογή δεδομένων που αφορούν τις συγκεντρώσεις αζώτου, για τη διαδικασία αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Το θείο είναι απαραίτητο στη σύνθεση των πρωτεϊνών και

απελευθερώνεται κατά την αποικοδόμηση τους. Τα θειικά διασπώνται βιολογικά, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, σε θειούχα, τα οποία, με τη σειρά τους, αντιδρούν με υδρογόνο και σχηματίζουν υδρόθειο (H_2S). Ίχνη πολλών μετάλλων, όπως το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), ο μόλυβδος (Pb), το μαγγάνιο (Mn), ο υδράργυρος (Hg), το νικέλιο (Ni) και ο ψευδάργυρος (Zn) αποτελούν σημαντικά συστατικά στα περισσότερα νερά. Η παρουσία οποιουδήποτε μετάλλου από τα παραπάνω σε μεγάλη ποσότητα επηρεάζει αρνητικά τις περισσότερες χρήσεις του νερού λόγω της τοξικότητας των συγκεκριμένων μετάλλων. Τα αέρια που συναντώνται κυρίως σε ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τα αέρια άζωτο (N_2), οξυγόνο (O_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρόθειο (H_2S), αμμωνία (NH_3) και μεθάνιο (CH_4). Τα πρώτα τρία είναι συνηθισμένα αέρια της ατμόσφαιρας και συναντώνται σε όλα τα ύδατα που είναι εκτεθειμένα στον αέρα. Τα τελευταία τρία προέρχονται από την αποικοδόμηση του οργανικού υλικού των υγρών αποβλήτων και είναι σημαντικά για την υγεία και την ασφάλεια των εργατών (Metcalf and Eddy, 2006).

2.3. Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των αποβλήτων των βιομηχανιών τροφίμων είναι το υψηλό φορτίο των οργανικών υλικών, όπως σάκχαρα, υδατάνθρακες και προϊόντα ζύμωσης. Οι οργανικές ενώσεις των αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων δημιουργούν προβλήματα στα εργοστάσια, στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας των αποβλήτων, καθώς και στο περιβάλλον (Kobya and Delipinar, 2008). Τα απόβλητα μιας βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας είναι μια σημαντική πηγή ρύπανσης λόγω της υψηλής βιολογικής απαίτησης σε οξυγόνο. Η βιομηχανία ζύμης αρτοποιίας χρησιμοποιεί ως κύρια πρώτη ύλη τη μελάσα λόγω του χαμηλού κόστους και την ευρεία διαθεσιμότητα της. (Mutlu et al, 2002; Zhang et al, 2009) Η μελάσα περιέχει 45-50% σάκχαρα, 15-20% μη σακχαρούχες οργανικές ουσίες, 10-15% τέφρα (ορυκτά) και περίπου 20% νερό. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης της ζύμης, τα σάκχαρα που περιέχονται στη μελάσσα είναι μια πηγή άνθρακα και ενέργειας. Ωστόσο, ένα σημαντικό μέρος των μη σακχαρούχων ουσιών που περιέχονται στη μελάσα δεν είναι αφομοιώσιμες από την μαγιά και απελευθερώνονται αναλλοίωτες μέσω των αποβλήτων. Αυτές οι ενώσεις αποτελούν το κύριο απόβλητα κατά τη διαδικασία παραγωγής ζύμης. Επιπλέον, οι χημικές ουσίες που προστίθενται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, μεταβολίτες ζύμης, και υπολειμματικά

κύτταρα ζύμης καταλήγουν στα απόβλητα. Δεδομένου ότι αυτά τα απόβλητα έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) θα πρέπει να αντιμετωπίζονται πριν από τη διοχέτευση τους (Kobyra and Delipinar, 2008). Τα απόβλητα μελάσας παρουσιάζουν μια μεγάλη ποσότητα χρωστικών ουσιών που ευθύνονται για το σκούρο καφέ χρώμα και το υψηλό οργανικό φορτίο.

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές τιμές ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές τιμές των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας.

Παράμετρος	Περιεκτικότητα
COD	25020 mg/L
Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο	23420 mg/L
Ολικό άζωτο	1470 mg/L
Ολικό φώσφορο	100 mg/L
Θειικά άλατα	2940 mg/L

(Blonskaja et al, 2006)

2.4. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βιομηχανίας ζύμης αρτοποιίας

Η επεξεργασία των αποβλήτων μελάσας δημιουργούν προβλήματα κατά τη διάρκεια της διεργασίας λόγω της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων οργανικής ύλης. Χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι για τη επεξεργασία αυτών των αποβλήτων. Οι μέθοδοι αυτοί, απαιτούν φυσικοχημικές τεχνικές και βιολογική επεξεργασία των λυμάτων με χρήση αερόβιων και αναερόβιων μεθόδων (Rajczyk, 1993). Με τη βιολογική επεξεργασία πολλών σταδίων το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου απομακρύνεται. Ωστόσο, το καφέ χρώμα δεν εξαφανίζεται και μπορεί ακόμη και να αυξηθεί λόγω πολυμερισμού των χρωστικών ενώσεων. Οι κύριες χρωστικές ενώσεις είναι γνωστές ως μελανοϊδίνες. Οι μελανοϊδίνες είναι υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή. Ο σχηματισμός των μελανοϊδινών αποτελείται από ένα σύνολο διαδοχικών χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αμινο ενώσεων και των υδατανθράκων κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης Maillard. Οι αναερόβιες και αερόβιες

επεξεργασίες μπορούν να οδηγήσουν στην αποικοδόμηση των μελανοϊδίων μέχρι 6% ή 7% (Pena et al, 2003). Φυσικοχημικές διεργασίες, όπως η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και η χημική οξειδωση, έχουν δοκιμαστεί για τον αποχρωματισμό των αποβλήτων μελάσας. Οι μέθοδοι αυτοί όμως εμφανίζουν ασταθή απόδοση αποχρωματισμού, λειτουργική δυσκολία και περιστασιακό σχηματισμό επικίνδυνων παραπροϊόντων και δευτερογενών ρύπων (Liang, 2009). Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να εφαρμοστούν άλλες επεξεργασίες με σκοπό την απομάκρυνση του χρώματος, όσο είναι εφικτό και την πρόληψη σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων με μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου (Pena et al, 2003). Το μεγαλύτερο μέρος της μείωσης COD λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας επεξεργασίας. Ωστόσο, εξακολουθεί να μην είναι η βέλτιστη, καθώς η συνολική απόδοση, όσον αφορά το COD, είναι περίπου 80% (Koby and Delipinar, 2008). Η χημική οξειδωση με όζον παρουσιάζει επιθυμητές ιδιότητες στην επεξεργασία των αποβλήτων. Προηγούμενες εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι το όζον είναι σε θέση να αποχρωματίσει εξαιρετικά μολυσμένα απόβλητα μελάσας (Coca et al, 2005).

Η χημική οξειδωση χρησιμοποιώντας όζον καθιστά δυνατή τη μετατροπή των ανθεκτικών ενώσεων σε βιοδιασπώμενα προϊόντα, ή ακόμη και σε διοξείδιο του άνθρακα, CO₂. Ως μία ενιαία διεργασία, η οξειδωση με όζον δεν θεωρείται πολύ αποτελεσματική και θα εξηγηθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Η κροκίδωση είναι μία σχετικά απλή τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος μπορεί να οδηγήσει σε μέτρια απομάκρυνση του COD (ή του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC) και παρουσιάζει επίσης ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η υπερβολική ποσότητα ιλύος που μπορεί να παραχθεί και σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν χρησιμοποιούνται συνήθη χημικά θρομβωτικά παρατηρείται μια αύξηση της συγκέντρωσης του αλουμινίου ή του σιδήρου στο τελικό κλάσμα εκροής. Έτσι, η κροκίδωση έχει προταθεί κυρίως ως μία μέθοδο προ-επεξεργασίας, ή ως μια τεχνική που λαμβάνει χώρα μετά την επεξεργασία των αποβλήτων (Ntamprou et al, 2006).

2.5. Επεξεργασία αποβλήτων με συνδυασμό οζονισμού και κροκίδωσης

2.5.1 Όζον (O₃)

Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, διαλυτό στο νερό και εύκολα διαθέσιμο. Το όζον αντιδρά σε μεγάλο βαθμό με ενώσεις που φέρουν διπλούς δεσμούς, συχνά σχετίζεται με το χρώμα αλλά και με λειτουργικές ομάδες υψηλών πυκνοτήτων. Παρά το γεγονός ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για τον αποχρωματισμό των αποβλήτων μελάσας, υπάρχουν λίγες μελέτες σχετικά με τον οζονισμό των αποβλήτων αυτών (Coca et al, 2005).

Ο οζονισμός έχει χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση, την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων (γεύση, οσμή, χρώμα) και την απομάκρυνση των σωματιδίων. Το όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία νερών και υγρών αποβλήτων, είτε σαν απολυμαντικό μέσο, είτε σαν οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση ενός μεγάλου αριθμού ρύπων. Σαν οξειδωτικό μέσο θεωρείται περιβαλλοντικά ασφαλές, αφού σε κανονικές συνθήκες δεν σχηματίζονται επιβλαβή παραπροϊόντα ή τελικά προϊόντα όπως οι χλωριωμένες οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της χημικής οξείδωσης με όζον είναι ότι δεν σχηματίζονται δευτερογενή απόβλητα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τις διεργασίες της κροκίδωσης και της ενεργού ιλύος, όπου παράγονται οι αντίστοιχες λάσπες. Το όζον μπορεί να παραχθεί τεχνητά στις γεννήτριες όζοντος με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος (Sangave et al., 2007). Σε θερμοκρασία δωματίου, το όζον είναι σχεδόν άχρωμο αέριο, ενώ έχει μια χαρακτηριστική διαπεραστική οσμή, η οποία το καθιστά ανιχνεύσιμο από την ανθρώπινη όσφρηση σε συγκεντρώσεις στον αέρα μεγαλύτερες από 2 mg / L (Μήτρακας, 2001).

Στον Πίνακα 2 δίνονται κάποιες σημαντικές φυσικές ιδιότητες του καθαρού όζοντος και όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, είναι το δεύτερο πιο ισχυρό κοινό οξειδωτικό μέσο.

Πίνακας 2. Σημαντικές φυσικές ιδιότητες του καθαρού O₃

Σημείο βρασμού	-111,9 °C
Σημείο τήξης	-192,5 °C
Κρίσιμη θερμοκρασία	-12,1 °C

Κρίσιμη πίεση	54,6 atm
---------------	----------

(Guzel et al., 2004)

Πίνακας 3. Ισχυρά οξειδωτικά μέσα και η δυνατότητα οξείδωσής τους

Οξειδωτικό μέσο	Δυνατότητα οξείδωσης (mV)
Φθόριο	3,06
O ₃	2,07
Υπερμαγγανικό	1,67
Διοξείδιο του χλωρίου	1,50
Αέριο χλώριο	1,36

(Guzel et al., 2004)

Το όζον χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, όπως στην απολύμανση και στην απομάκρυνση του χρώματος των αποβλήτων, των οργανικών υλικών, των οσμών, των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων και των αιωρούμενων στερεών (Μήτρακας, 2001).

2.5.2. Κροκίδωση

Η κροκίδωση / συσσωμάτωση είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη πρακτική μέθοδος για την απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων.

Οι μεταβλητές, όπως είναι το pH του διαλύματος, ο τύπος και η δόση του κροκιδωτικού, είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την κροκίδωση. Επίσης, οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται συνήθως, είτε ως πρωτογενή κροκιδωτικά, είτε ως κροκιδωτικά ενίσχυσης στη διαδικασία επεξεργασίας νερού για την αύξηση του ρυθμού καθίζησης, τη μείωση του κόστους, τη βελτίωση της ποιότητας του τελικού ύδατος και να παρέχουν καλύτερα χαρακτηριστικά αποστράγγισης της ιλύος και μείωσης του όγκου της (Liang et al, 2009). Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα πολυμερή είναι τα συνθετικά, όπως, μη – ιονικά (πολυακρυλαμίδιο και πολυαιθυλενοξείδιο), ανιονικά (πολυακρυλικό νάτριο και το άλας του θειικού πολυστυρενίου με νάτριο) και κατιονικά (πολυαιθυλενο-αμίνη και το βρωμίδιο της πολυβινυλοπυριδίνης) (Metcalf and Eddy, 2003). Αν και έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες σχετικά με τον αποχρωματισμό των

αποβλήτων μελάσας με κροκίδωση, εξακολουθεί να απαιτείται βελτιστοποίηση της διαδικασίας προκειμένου να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της (Liang et al, 2009). Με τη μέθοδο της κροκίδωσης επιτυγχάνεται σημαντική μείωση της θολότητας των αποβλήτων, ελάττωση του οργανικού φορτίου, αλλά και απομάκρυνση άλλων συστατικών, όπως φώσφορος και μεταλλικά στοιχεία. Η διεργασία της κροκίδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια:

1. Την προσθήκη χημικών μέσων, τα οποία είναι γνωστά ως κροκιδωτικά. Το στάδιο αυτό είναι το βασικό στάδιο της κροκίδωσης (coagulation).
2. Συνένωση των κολλοειδών σωματιδίων που προσεγγίζουν το ένα το άλλο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ορατών θρόμβων. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται θρόμβωση (flocculation).
3. Την απομάκρυνση των σχηματισμένων μεγάλων συσσωματωμάτων με καθίζηση (sedimentation) (Μήτρακας, 2001).

Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των συστημάτων διασποράς (κολλοειδών και αιωρημάτων) είναι η τάση για συσσωμάτωση των εν διασπορά σωματιδίων (Παναγιώτου, 1995). Η αποτελεσματική απομάκρυνση των κολλοειδών και των σωματιδίων από το νερό και τα απόβλητα, εξαρτάται από τη μείωση της σταθερότητας τους. Οι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης που οδηγούν στην κροκίδωση των σωματιδίων είναι οι εξής: συμπίεση διπλοστοιβάδας – εξουδετέρωση φορτίου, ηλεκτροστατική έλξη – προσρόφηση ιόντων, σχηματισμός εσωτερικών μοριακών γεφυρών και παγίδευση σωματιδίων (σάρωση θρόμβων) (Μήτρακας, 2001; Metcalf and Eddy, 2003).

3. Στόχος της εργασίας

Οι στόχοι αυτής της εργασίας ήταν η μελέτη της προχωρημένης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μελάσας, λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου, με συνδυασμό δύο διεργασιών, κροκιδώσης και οζονισμού, ερευνώντας τις βέλτιστες συνθήκες για την αποτελεσματική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

Πιο συγκεκριμένα, αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα του συνδυασμού των δύο διεργασιών, για την βέλτιστη απομάκρυνση της μελάσας.

Εξετάστηκε η επίδραση του τύπου του κροκιδωτικού, PAC-16 και PAC-18, της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού και του pH του διαλύματος στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων, με σκοπό στη συνέχεια να επιλεγεί ο τύπος κροκιδωτικού και η συγκέντρωση του κατά την οποία επιτυγχάνεται η αποτελεσματικότερη επεξεργασία των αποβλήτων.

Κατόπιν έχοντας τον ίδιο στόχο στην επιλεγμένη συγκέντρωση κροκιδωτικού μετά από ρύθμιση του pH σε διάφορες τιμές επιλέγεται η βέλτιστη τιμή pH.

Ο πρωταρχικός στόχος της εργασίας ήταν να μελετηθεί ο προτεινόμενος συνδυασμός των μεθόδων ως περαιτέρω επεξεργασία και να επιλεχθούν οι κατάλληλες συνθήκες προκειμένου να επιτευχθεί μείωση του οργανικού φορτίου για την απόρριψη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

4. Πειραματικό μέρος

4.1. Υλικά και μέθοδοι

4.1.1. Απόβλητα

Η συλλογή της πρώτης ύλης, υγρού αποβλήτου, έγινε από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας στη βιομηχανική περιοχή της Σίνδου. Τα υγρά απόβλητα έχουν δεχθεί επεξεργασία με τη μέθοδο της ενεργούς ιλύος και η παραλαβή τους έγινε από την έξοδο της δευτεροβάθμιας δεξαμενής.

4.1.2. Μεταχείριση δειγμάτων για επεξεργασία

Με την άφιξη των υγρών αποβλήτων στον εργαστηριακό χώρο τοποθετήθηκαν σε περιέκτες χωρητικότητας περίπου 1500 ml και συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψύξης, στους $4\pm 1^{\circ}\text{C}$. Σε αυτό το δείγμα εξετάσαμε τους φυσικοχημικούς παραμέτρους που αναφέρονται στην επόμενη παράγραφο, pH, αγωγιμότητα, θολότητα, χρώμα και χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Στη συνέχεια τα υγρά απόβλητα, υπέστησαν αρχικά επεξεργασία οζονισμού και κατόπιν κροκίδωσης σε διάφορες συνθήκες.

4.2. Μέθοδοι ανάλυσης

Ως δείκτες της απόδοσης των διεργασιών χρησιμοποιήθηκαν ορισμένοι φυσικοχημικοί παράμετροι, ο προσδιορισμός των οποίων στα δείγματα έγινε εντός 24 ωρών. Τα όργανα με τα οποία έγιναν οι μετρήσεις αναφέρθηκαν παραπάνω, αλλά ακολουθεί μια περιγραφή των μεθόδων αυτών.

4.2.1. Μέτρηση pH

Η ακρίβεια του pH-μέτρου που χρησιμοποιήθηκε είναι $\pm 0,01$ μονάδες pH και η ρύθμιση του γινόταν με χρήση προτύπων διαλυμάτων με pH 4 και 7 (9887 Titrisol, 9884 Titrisol και 9880 Titrisol, αντίστοιχα).

4.2.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας

Με τον όρο αγωγιμότητα στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών εκφράζουμε την ευκολία διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος, μέσα από τη μάζα τους, που οφείλεται στη μετακίνηση των ιόντων των διαλυμάτων. Η αγωγιμότητα αυξάνεται, καθώς το νερό

διαλύει διάφορα συστατικά, γι' αυτό και χρησιμοποιείται ως κύρια παράμετρος που εκφράζει τη συνολική περιεκτικότητα αλάτων του νερού (Μήτρακας, 2001).

4.2.3. Μέτρηση θολότητας

Η θολότητα ορίζεται ως η οπτική ιδιότητα του υγρού να προκαλεί διάχυση και απορρόφηση του φωτός, χωρίς να επιτρέπει τη διέλευση του. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον έλεγχο της παρουσίας αιωρούμενων στερεών σε υδατικά δείγματα. Η θολότητα επηρεάζεται από τον αριθμό, το μέγεθος, το σχήμα, τη σύσταση των σωματιδίων και το μήκος κύματος του φωτός. Προκαλείται από τα αιωρούμενα σωματίδια όπως ο άργιλος, η ιλύς, το λεπτά διαμερισμένο οργανικό και ανόργανο φορτίο, το διαλυτό οργανικό φορτίο, το πλαγκτόν και άλλους μικροσκοπικούς οργανισμούς (Μήτρακας, 2001).

Η μέτρηση της θολότητας στηρίζεται στη σκέδαση του φωτός που προκαλείται από το δείγμα. Η συσκευή μέτρησης περιλαμβάνει μία δέσμη ορατού φωτός και έναν ανιχνευτή διαχεόμενης ακτινοβολίας. Η θολότητα ποσοτικοποιείται με νεφελομετρία, μια σχετική μέτρηση που εκφράζεται με μονάδες NTU (Nephelometric Turbidity Units). Η ρύθμιση του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε γινόταν με πρότυπα διαλύματα φορμαζίνης με θολότητα 0.02, 10 και 1000 NTU.

4.2.4. Προσδιορισμός χρώματος

Η εμφάνιση χρώματος στα ύδατα και τα υγρά απόβλητα είναι αποτέλεσμα της παρουσίας μεταλλικών αλάτων, οργανικών ενώσεων, άλλων διαλυτών κολλοειδών στερεών, έμμεσος δείκτης του βαθμού ρύπανσής τους και καθιστά τα ύδατα ακατάλληλα για πόση αλλά και για άλλες χρήσεις.

Ο προσδιορισμός του χρώματος έγινε με μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος στα 475nm και στα 254nm. Καθώς μειώνεται η τιμή της απορρόφησης, έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος.

Η επιλογή της μέτρησης της απορρόφησης στα 475nm έγινε έπειτα από σάρωση του φάσματος απορρόφησης των υγρών αποβλήτων στην περιοχή του ορατού, όπου βρέθηκε ότι η μέγιστη απορρόφηση εμφανίζεται στα 475nm. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις της UV απορρόφησης στα 254nm γινόταν έπειτα από αραίωση των δειγμάτων (αναλογία 1:50), καθώς λόγω του έντονου σκούρου χρώματος και της σχετικά υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη δεν ήταν δυνατή η μέτρηση απευθείας στα δείγματα (Τζούπανος et al, 2011).

4.2.5. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Η μέθοδος προσδιορισμού του COD, είναι μία μέθοδο προσδιορισμού του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε κάποιο δείγμα. Οι οργανικές ενώσεις ενός δείγματος οξειδώνονται παρουσία του οξειδωτικού μέσου $K_2Cr_2O_7$, του $HgSO_4$ που προστίθεται για τη δέσμευση των χλωριούχων ιόντων που παρεμποδίζουν τη μέτρηση, και του Ag_2SO_4 που λειτουργεί ως καταλύτης για την οξείδωση ουσιών, όπως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Σε φιαλίδιο που περιείχε τα κατάλληλα αντιδραστήρια, προστέθηκαν 2mL αραιωμένου δείγματος (1/10), ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε κι ένα δεύτερο, στο οποίο προστέθηκαν 2mL απιονισμένου νερού, ως μάρτυρας (λευκό). Στη συνέχεια τα φιαλίδια εισήχθησαν για 2h σε θερμοκρασία $148^{\circ}C$ σε κατάλληλο αντιδραστήρα (Thermoreaktor CR 3000, WTW). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης τα φιαλίδια ανακινήθηκαν τουλάχιστον δύο φορές. Μετά από δύο ώρες τα φιαλίδια απομακρύνθηκαν από τον αντιδραστήρα και αφέθηκαν να ψυχθούν έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (τουλάχιστον 45min).

4.2.6. Ποσότητα λάσπης

Η ποσότητα λάσπης του δείγματος, που δημιουργήθηκε από τη διεργασία της κροκίδωσης, προσδιορίστηκε με μέτρηση του ύψους της σχηματιζόμενης λάσπης σε cm.

4.2.7. Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τις παραπάνω μεθόδους ανάλυσης είναι τα εξής:

- pH-μέτρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της ενεργού οξύτητας, μοντέλο HI 8519 της εταιρίας Hanna Instruments.
- αγωγιμόμετρο της εταιρίας HANNA, μοντέλο H18733 Conductivity meter.
- θολοσίμετρο της εταιρίας Aqualytic, μοντέλο Lab – Vis, Γερμανίας.
- φωτόμετρο της εταιρίας Thermoscientific, μοντέλο Helios γ.
- φασματοφωτόμετρο για τον προσδιορισμό του COD, (Spectrophotometer PC spectro Aqualytic).

4.3. Πειραματικές διατάξεις

4.3.1. Μετρήσεις αρχικού δείγματος

Στο αρχικό μας δείγμα, αμέσως μετά την παραλαβή του, μετρήθηκαν οι φυσικοχημικοί παράμετροι που αναφέρθηκαν σε παραπάνω παράγραφο και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Σε πρώτο στάδιο το δείγμα έχει υποστεί επεξεργασία με όζον. Σε δεύτερο στάδιο το επεξεργασμένο δείγμα οδηγήθηκε για κροκιδώση αρχικά με τη χρήση του κροκιδωτικού PAC-18 και στη συνέχεια διαφορετική ποσότητα επεξεργασμένου με όζον δείγματος κροκιδώθηκε με PAC-16.

Πίνακας 5. Φυσικοχημικοί παράμετροι του αρχικού δείγματος

pH		8,77
Θολότητα (NTU)		116
Αγωγιμότητα (mS/cm)		17,39
COD (mg/l)		6400
Απορρόφηση	Στα 254 nm	0,984
	Στα 475 nm	0,108

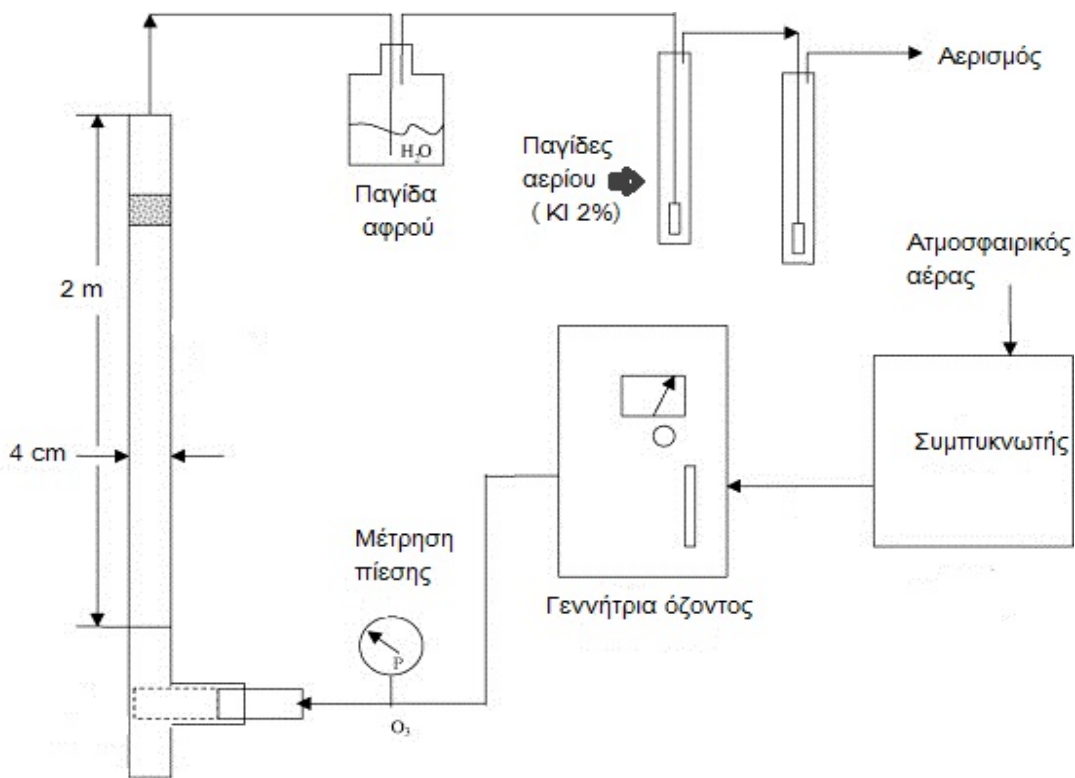
4.3.2. Επεξεργασία με όζον (Οζονισμός)

Τα πειράματα οζονισμού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στήλης-φουσαλίδας ημι-διαλείπουσας λειτουργίας (bubble-column semi-batch reactor). Ο κυλινδρικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι κατασκευασμένος από plexi-glass με ύψος 200 cm και ID 4 cm. Η τροφοδοσία του όζοντος (O_3) ήταν συνεχής, ενώ του δείγματος ήταν ασυνεχής. Για την τροφοδοσία του αερίου χρησιμοποιήθηκε πορώδης κεραμικός διαχυτήρας με μέγεθος πόρων 10-16 μm , ο οποίος ήταν τοποθετημένος στη βάση του αντιδραστήρα. Για την παραγωγή του όζοντος χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια (μοντέλο TOGC2B, της εταιρείας Triogen) η οποία παράγει όζον με ηλεκτρική εκκένωση του ατμοσφαιρικού αέρα (electrical discharge ozone generator). Ο αέρας διαβιβάζεται υπό πίεση (6 bar) σε δύο διαδοχικά συστήματα ξήρανσης και στη συνέχεια οδηγείται στη γεννήτρια παραγωγής όζοντος. Από τη γεννήτρια εξέρχεται μίγμα ατμοσφαιρικού αέρα-όζοντος το οποίο οδηγείται στη βάση

του αντιδραστήρα. Κατά την εκκίνηση των πειραμάτων ρυθμιζόταν η επιθυμητή παροχή αέρα στα 2 LPM (Liters Per Minute) και το δείγμα αφήνεται για 30 min με την επίδραση μόνο του αέρα. Με το πέρας του χρόνου ρυθμίστηκε η γεννήτρια στην ένδειξη 10 (μέγιστο της απόδοσης), καθώς σε μικρότερες τιμές δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί η ποσότητα του όζοντος. Με την έναρξη της παραγωγής όζοντος από τη γεννήτρια αφήνεται για επιπλέον 30 min υπό την επίδραση του όζοντος. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στη κορυφή του ήταν αεροστεγώς κλειστός και το αέριο μίγμα εξερχόταν από κατάλληλη έξοδο. Μετά το τέλος του χρόνου αντίδρασης, τα 30 min, σταματούσε η λειτουργία της γεννήτριας και το επεξεργασμένο δείγμα λαμβανόταν από την έξοδο στη βάση του αντιδραστήρα.

Το αέριο ρεύμα που εξέρχονταν από τον αντιδραστήρα, κατά την επεξεργασία με όζον, οδηγούνταν σε παγίδες αερίων για τον προσδιορισμό στη συνέχεια της ποσότητας του όζοντος που αντέδρασε. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις παγίδες αερίων σε σειρά ενώ το αέριο ρεύμα διερχόταν για χρονικό διάστημα ίσο με αυτό του πειράματος. Η πρώτη παγίδα παρέμεινε κενή για τη δέσμευση σχηματιζόμενων αφρών, ενώ η δεύτερη και η τρίτη περιείχαν 200ml ιωδιούχου καλίου (KI) σε συγκέντρωση 2%, με σκοπό τη δέσμευση του μη αντιδρώντος όζον. Όταν η επεξεργασία με όζον τελειώσει, η ποσότητα του όζοντος προσδιορίζεται με τιτλοδότηση. Στο παρών πείραμα δεν λαμβάνει χώρα προσδιορισμός του αντιδρώντος όζον, καθώς στις συνθήκες που τελείται ο οζονισμός δεν απορροφάτε ποσότητα όζοντος.

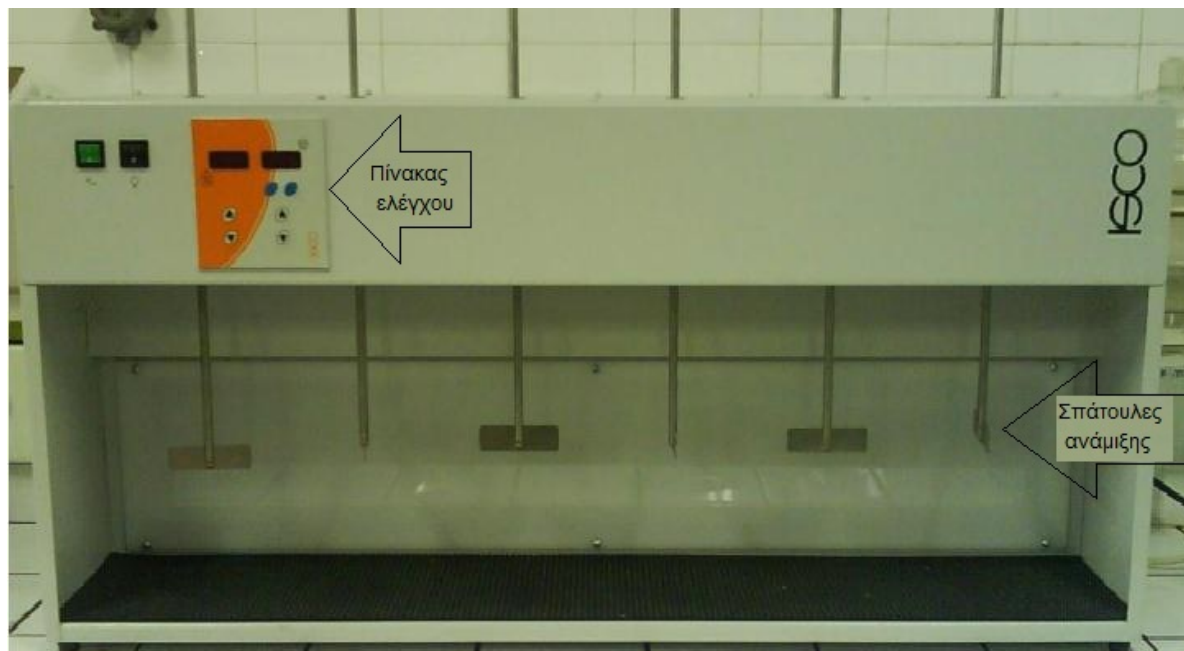
Για την διεξαγωγή του πειράματος, 1000 ml δείγματος τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα. Το ύψος που καταλάμβανε το δείγμα ήταν περίπου 40 cm, δηλαδή αναλογία ύψους/διαμέτρου 10:1, η οποία είναι τυπική για αντιδραστήρες στήλης-φουσαλίδας. Ακολούθησε οζονισμός του δείγματος για χρόνους παραμονής 30 min. Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η σχηματική διάταξη του αντιδραστήρα. Η πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται 10 φορές, το επεξεργασμένο δείγμα συλλέγεται κάθε φορά και το συνολικό οδηγήθηκε για κροκίδωση αφού προηγουμένως λήφθηκε δείγμα του υγρού και αναλύθηκε για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων.



Σχήμα 1. Σχηματική διάταξη οζονισμού (Lackey et al, 2006).

4.3.3. Κροκίδωση

Για τη διεργασίες της κροκίδωσης χρησιμοποιήθηκε συσκευή δοκιμών κροκίδωσης (Jar Test, model JF6 ISCO) με έξι θέσεις μέτρησης (Σχήμα 2). Για τη διεξαγωγή του πειράματος προστέθηκαν 800 ml του οζονισμένου δείγματος σε 6 γυάλινες φιάλες και κατόπιν προστέθηκε η κατάλληλη δόση κροκιδωτικού σε 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 200 έως 1200 mg/L. Τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι διαλύματα χλωριούχου πολυαργιλίου PAC-16 και PAC-18, οι ιδιότητες των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Η συσκευή ρυθμίστηκε ώστε τα δείγματα να υποστούν ανάδευση με ταχύτητα 200 rpm για 3 min. Με το πέρας των 3 min ρυθμίζουμε την ταχύτητα σε 60 rpm για χρόνο 30 min. Στη συνέχεια, αφήνουμε τα δοχεία σε ηρεμία, για καθίζηση, για χρόνο 40 min. Στα επεξεργασμένα δείγματα λόγω καθίζησης σχηματίζεται λάσπη, της οποίας το ύψος μετράται και λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό από κάθε φιάλη, το οποίο και τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 300 ml για προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων.



Σχήμα 2. Συσσκευή κροκίδωσης (Jar test).

Πίνακας 6. Ιδιότητες κροκιδωτικών (Τζούπανος et al, 2011).

Κροκιδωτικό	Χημικός τύπος	Συγκέντρωση
PACI 16	$Al(OH)_aCl_b$	$15,0 \pm 1,0\%$ σε Al_2O_3
PACI 18	$Al(OH)_aCl_b$	$17,0 \pm 1,0\%$ σε Al_2O_3

5. Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.1. Επεξεργασία με όζον

Για τις ανάγκες του πειράματος της κροκίδωσης επεξεργαστήκαμε ποσότητα δείγματος δύο φορές με όζον, τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών παραμέτρων που μετρήθηκαν, Πίνακας 6, δείχνουν πως τα δείγματα παρουσιάζουν διαφορές στις τιμές.

Πίνακας 6. Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων οζονισμένων δειγμάτων

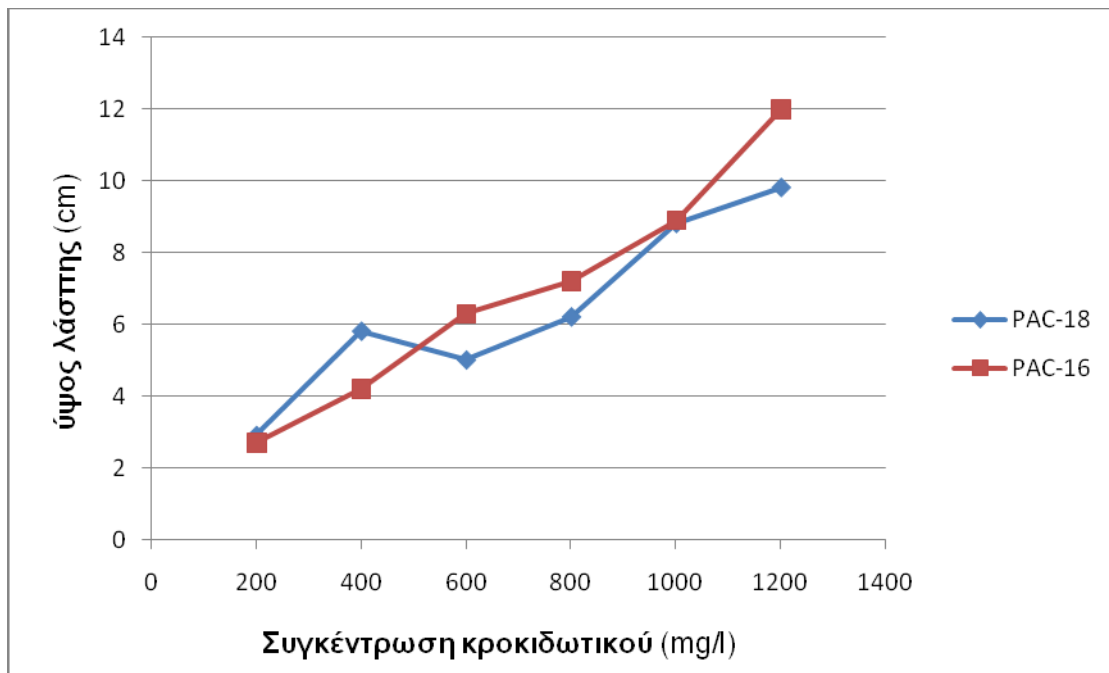
Φυσικοχημικοί παράμετροι		1 ^ο οζονισμένο δείγμα	2 ^ο οζονισμένο δείγμα
pH		9,25	9,22
Θολότητα (NTU)		129	123
Αγωγιμότητα (mS/cm)		18,4	63,1
COD (mg/l)		6500	6800
Απορρόφηση	Στα 254 nm	0,637	0,657
	Στα 475 nm	0,047	0,053

5.2. Επεξεργασία με κροκίδωση

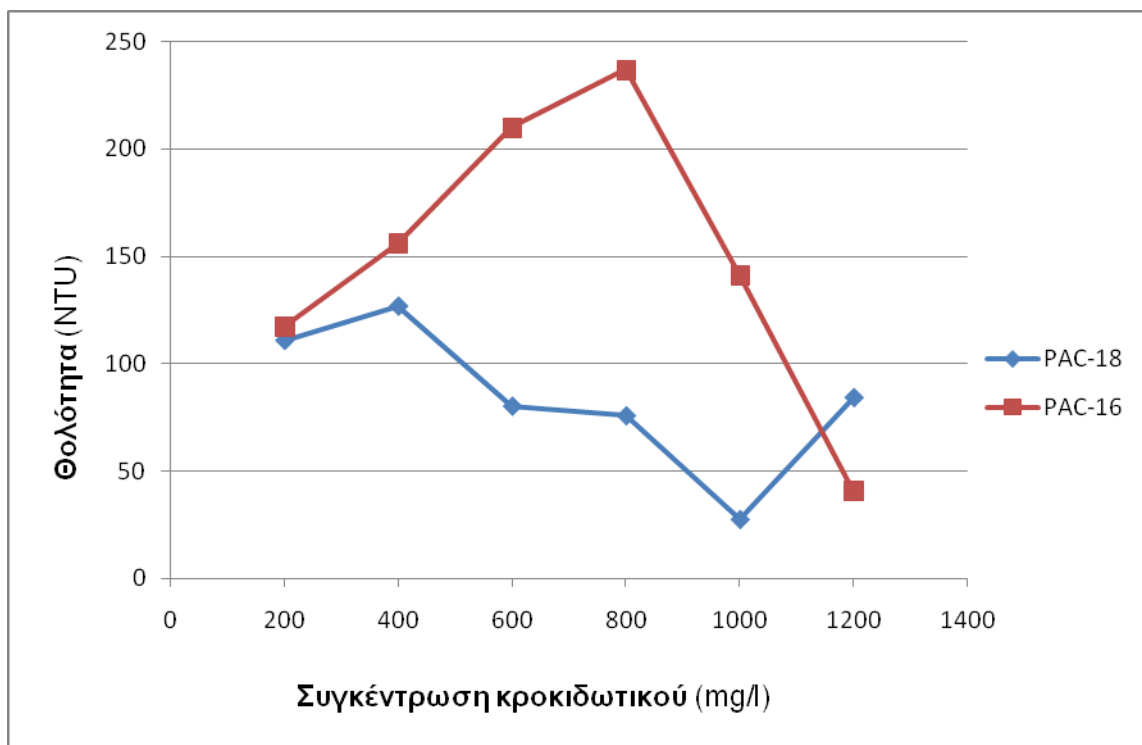
Η διεργασία της κροκίδωσης πραγματοποιήθηκε, όπως προαναφέρθηκε, με τη χρήση δύο διαφορετικών κροκιδωτικών, PAC-18 και PAC-16. Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων συγκρίνονται και παρουσιάζονται στα επόμενα διαγράμματα. Εκτός από τις παραμέτρους αυτές, για την κροκίδωση παίζει σημαντικό ρόλο και η λάσπη που δημιουργείται. Στο Σχήμα 3, παρατηρείται πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού αυξάνεται και το ύψος της λάσπης και στους δύο τύπους κροκιδωτικών, με μέγιστο ύψος στα 1200 mg/l και με το PAC-16 να εμφανίζει από τα 600 mg/l έως και τα 1200 mg/l συνεχώς μεγαλύτερο ύψος λάσπης.

Η μέτρηση της θολότητας χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της παρουσίας αιωρούμενων στερεών στα υγρά απόβλητα. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4, το κροκιδωτικό PAC-18 είναι αποτελεσματικότερο στην απομάκρυνση της θολότητας, καθώς ευνοεί την ελάττωση των αιωρούμενων στερεών. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού, η θολότητα στο PAC-18 εμφανίζει έντονη μείωση με ελάχιστη τιμή στα

1000mg/l. Με το PAC-16 η θολότητα παρουσιάζει έντονη αύξηση μέχρι τα 800mg/l και στη συνέχεια ραγδαία μείωση μέχρι τα 1200mg/l.

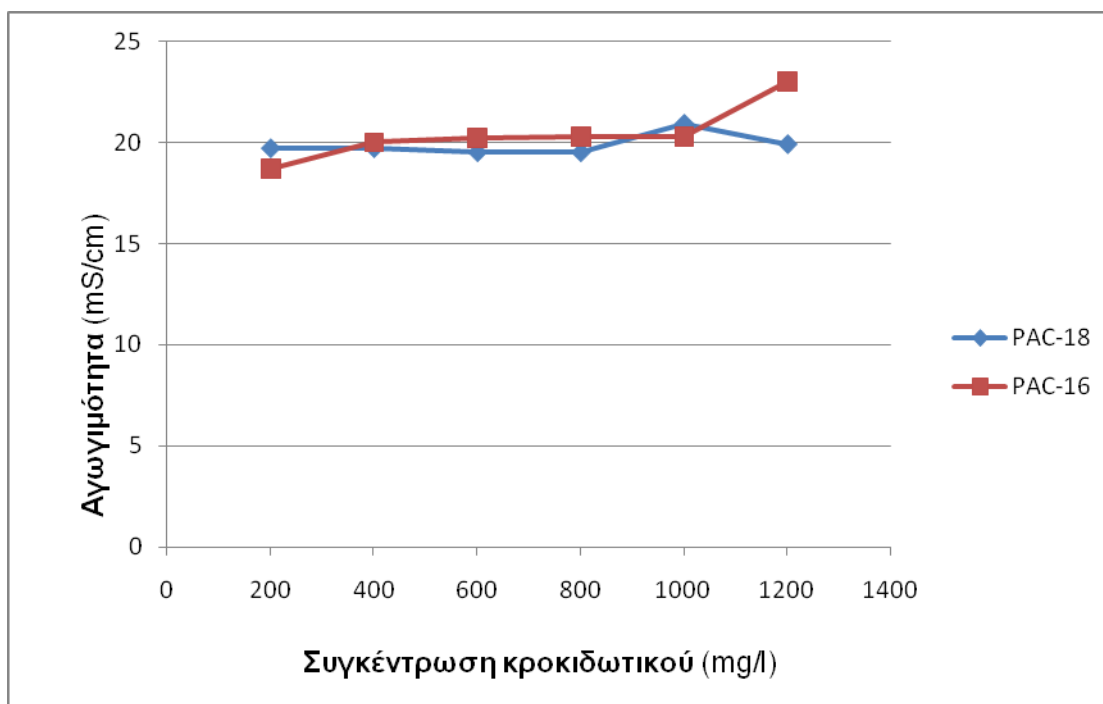


Σχήμα 3. Μεταβολή του ύψους της λάσπης στις διάφορες συγκεντρώσεις κροκιδωτικού, για τους δύο τύπους PAC μετά από 40 min καθίζησης



Σχήμα 4. Μεταβολή της θολότητας στις διάφορες συγκεντρώσεις κροκιδωτικού, για τους δύο τύπους PAC

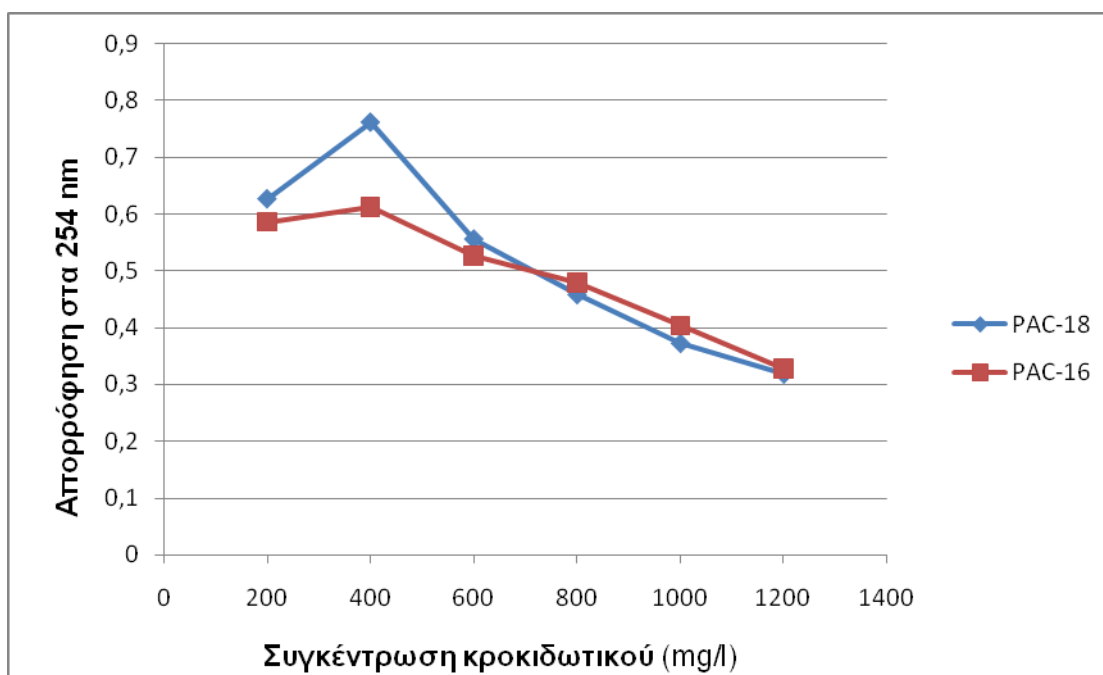
Η αγωγιμότητα είναι η κύρια παράμετρος που εκφράζει τη συνολική περιεκτικότητα αλάτων και αυξάνεται καθώς διαλύονται διάφορα συστατικά. Σύμφωνα με το Σχήμα 5, δεν παρατηρείται έντονη μεταβολή της αγωγιμότητας μεταξύ των δύο τύπων κροκιδωτικών, αξίζει όμως να σημειωθεί πως στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκε το PAC-18 παρατηρείται μεγαλύτερη διάλυση συστατικών.



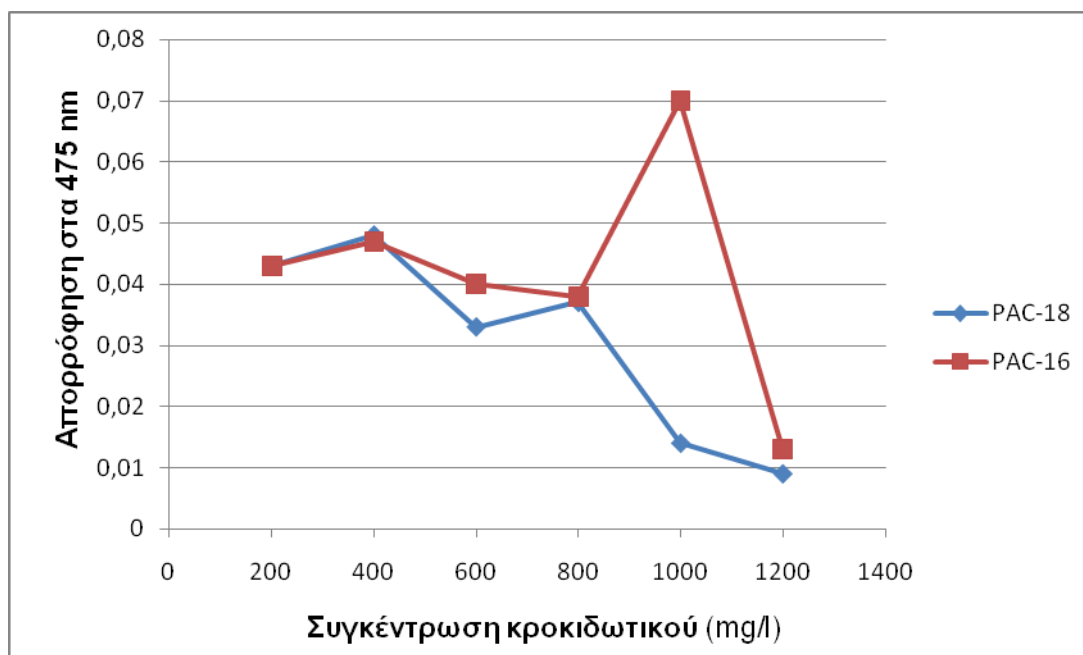
Σχήμα 5. Μεταβολή της αγωγιμότητας στις διάφορες συγκεντρώσεις κροκιδωτικού, για τους δύο τύπους PAC

Η μέτρηση της απορρόφησης, στο υπεριώδες φάσμα στα 254nm και στο ορατό στα 475nm, εκφράζει την απώλεια του χρώματος. Έχει αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο πόσο σημαντικό είναι να απομακρυνθεί το χρώμα από τα υγρά απόβλητα πριν την διοχέτευση τους. Αρχικά, Σχήμα 6 και Σχήμα 7, παρατηρείτε πως στα 254nm μέχρι τα 600mg/l ο πιο αποτελεσματικός τύπος κροκιδωτικού είναι το PAC-16 ενώ στις

υπόλοιπες συγκεντρώσεις και οι δύο τύποι εμφανίζουν σχεδόν την ίδια απώλεια χρώματος, καθώς η τιμή της απορρόφησης είναι σχεδόν ίδια. Δεν υπήρξε πλήρης αποχρωματισμός, αντίθετα τα δείγματα παρέμειναν χρωματισμένα, γεγονός που προφανώς οφείλεται στην παρουσία χρωστικών ενώσεων, όπως οι μελανοΐδινες, στο αρχικό δείγμα.



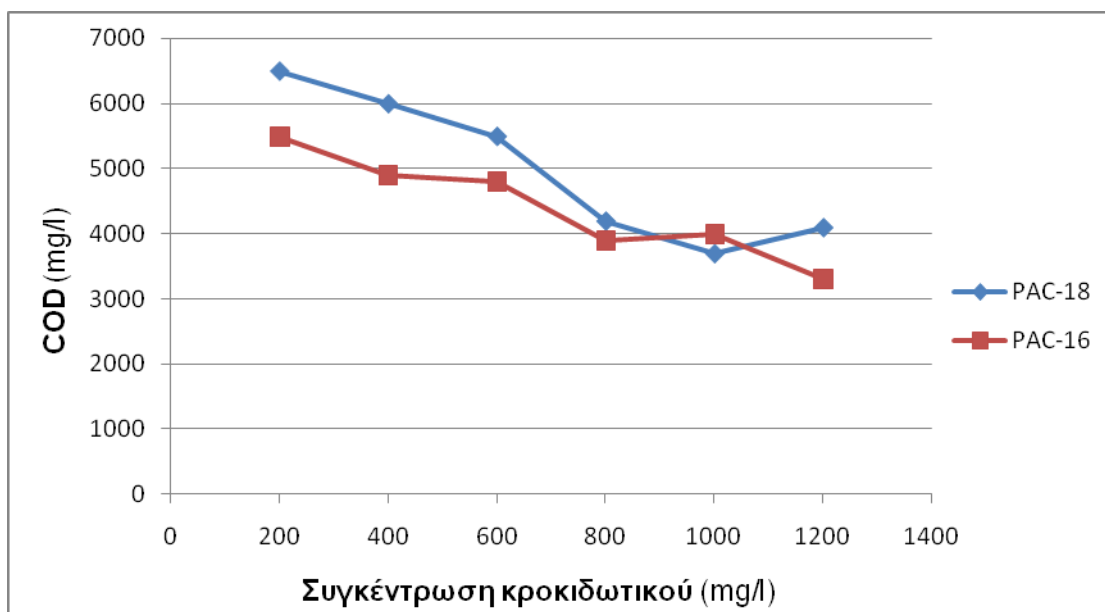
Σχήμα 6. Μεταβολή της τιμής απορρόφησης στα 254nm στις διάφορες συγκεντρώσεις κροκιδωτικού, για τους δύο τύπους PAC



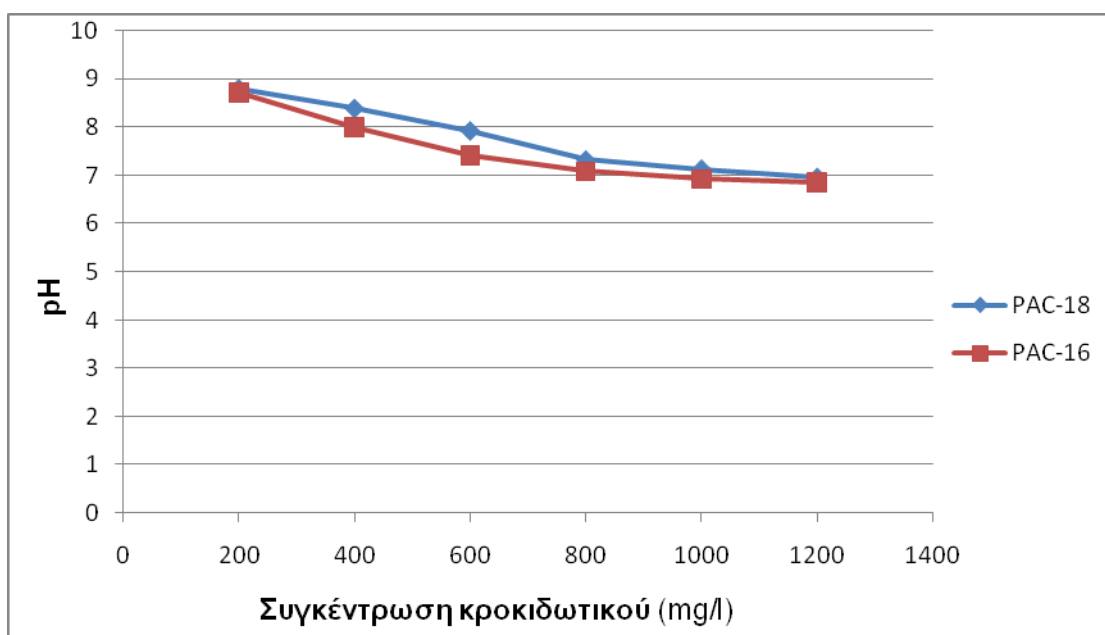
Σχήμα 7. Μεταβολή της τιμής απορρόφησης στα 475nm στις διάφορες συγκεντρώσεις κροκιδωτικού, για τους δύο τύπους PAC

Η μεταβολή του COD δίνεται στο Σχήμα 8, στο οποίο παρατηρούμε πως με αύξηση της συγκέντρωσης των κροκιδωτικών το οργανικό φορτίο μειώνεται σταδιακά, με εξαίρεση το PAC-18 το οποίο στα 1200mg/l εμφανίζει αύξηση. Στις συγκεντρώσεις 200 - 800mg/l και 1000mg/l το PAC-16 φαίνεται να είναι αποτελεσματικότερο.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, το pH είναι μία σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση της επεξεργασίας. Η μέτρηση της τιμής pH (Σχήμα 9) έδειξε πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των κροκιδωτικών, η τιμή του pH μειώνεται σταδιακά μέχρι τα 800mg/l και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν ίδια. Τα δείγματα από μία τιμή pH που τα καθιστούσε αλκαλικά, μετά από κροκίδωση, και συγκεκριμένα με συγκέντρωση κροκιδωτικού από 800mg/l και μεγαλύτερη, καταλήγουν ουδέτερα.



Σχήμα 8. Μεταβολή της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου COD στις διάφορες συγκεντρώσεις κροκιδωτικού, για τους δύο τύπους PAC



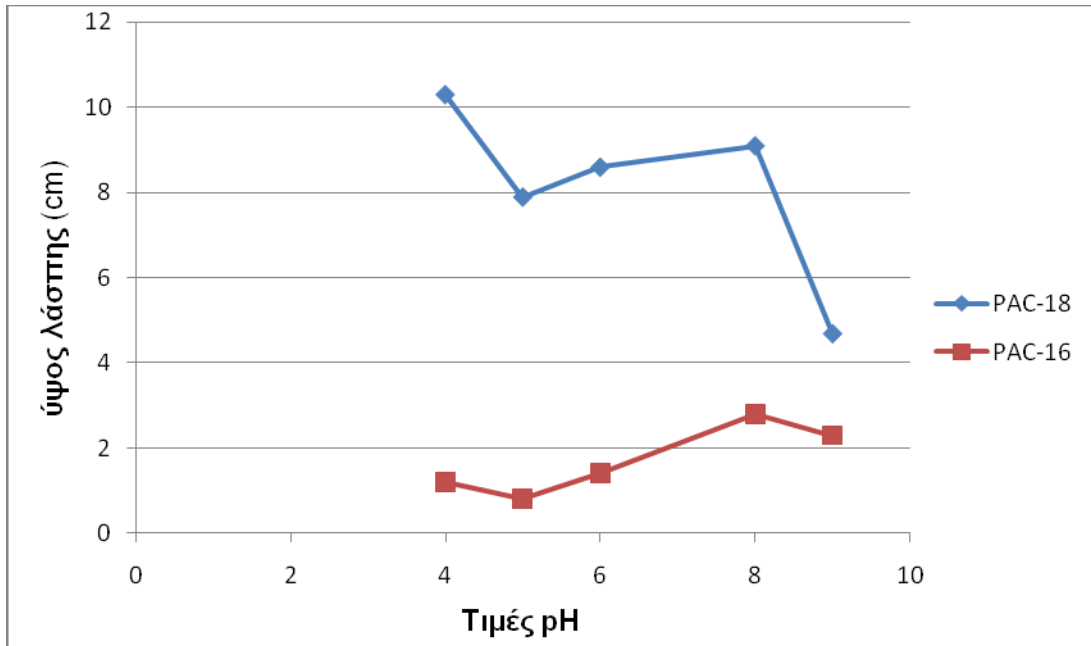
Σχήμα 9. Μεταβολή της τιμής pH στις διάφορες συγκεντρώσεις κροκιδωτικού, για τους δύο τύπους PAC

5.3. Ρύθμιση pH

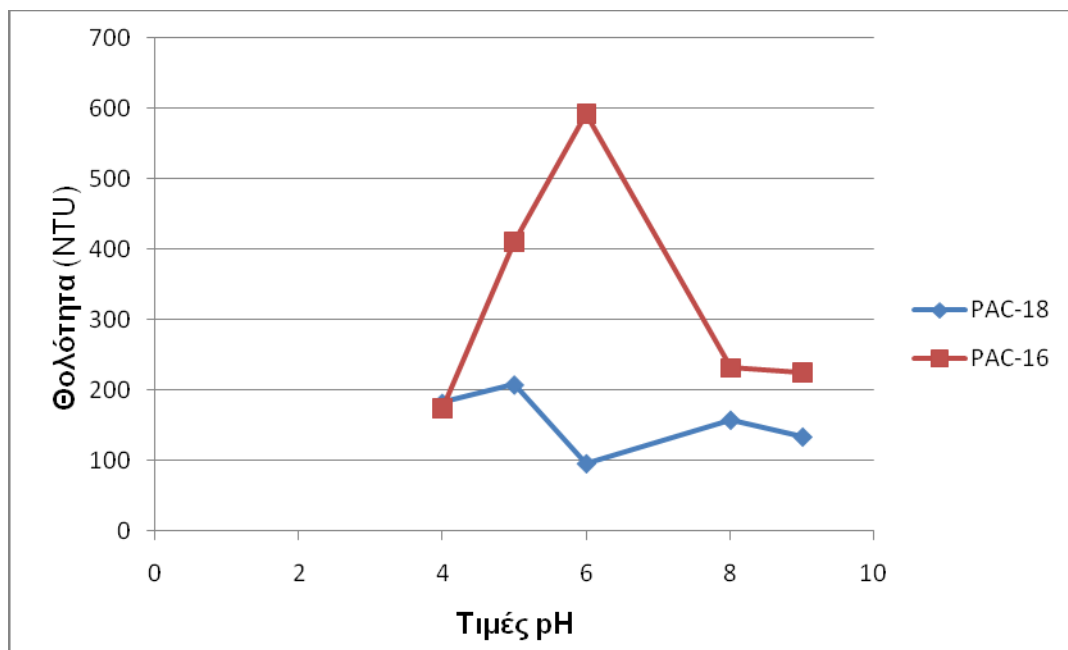
Στην κροκιδωση, όπως αναφέρθηκε, εξετάστηκαν δύο διαφορετικοί τύποι κροκιδωτικού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Από τα αποτελέσματα, επιλέχθηκε ως η καλύτερη συγκέντρωση αυτή των 800mg/l. Στη συγκέντρωση αυτή έγινε στη συνέχεια ρύθμιση του pH σε τιμές 4, 5, 6, 8 και 9 και εξετάστηκαν και πάλι οι παραπάνω φυσικοχημικοί παράμετροι, καθώς και το ύψος της λάσπης. Η ρύθμιση του pH έγινε με πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) 12N και με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) 1N.

Στο Σχήμα 10, παρατηρείται πως με την ρύθμιση του pH τα δύο κροκιδωτικά συμπεριφέρονται τελείως διαφορετικά. Συγκεκριμένα το PAC-18 εμφανίζει μέγιστο ύψος λάσπης σε pH 4, στις τιμές pH 5, 6 και 8 το ύψος της λάσπης κυμαίνεται περίπου μεταξύ 8-10 cm, ενώ όταν το pH ρυθμίζεται στο 9 τότε το ύψος της λάσπης μειώνεται απότομα και φτάνει τα 4,7 cm. Αντίθετα, το PAC-16 για τιμές pH 4, 5 και 6 το ύψος της λάσπης είναι μικρότερο από τα 2 cm, με τη ρύθμιση του pH όμως στο 8 και στο 9, το ύψος είναι μεγαλύτερο από 2 cm, με μέγιστη τιμή αυτή σε pH 8. Συνεπώς το PAC-16 εμφανίζει τις μικρότερες ποσότητες λάσπης σε όλες τις τιμές pH.

Όπως με το ύψος της λάσπης, έτσι και η μεταβολή της θολότητας διαφέρει στους δύο τύπους κροκιδωτικών. Στο Σχήμα 11, φαίνεται πως το PAC-18 είναι αποτελεσματικότερο στην απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών. Το PAC-16 εμφανίζει σταδιακή αύξηση της τιμής της θολότητας για τιμές pH 4 έως 6, με μέγιστη αυτή σε pH 6 με 593 NTU, ενώ σε pH 8 η τιμή μειώνεται απότομα στα 232 NTU και παραμένει σχεδόν σταθερή για τιμή pH 9. Το PAC-18 αν και παρουσιάζει κάποιες αυξομειώσεις, όλες οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 100-200 NTU.



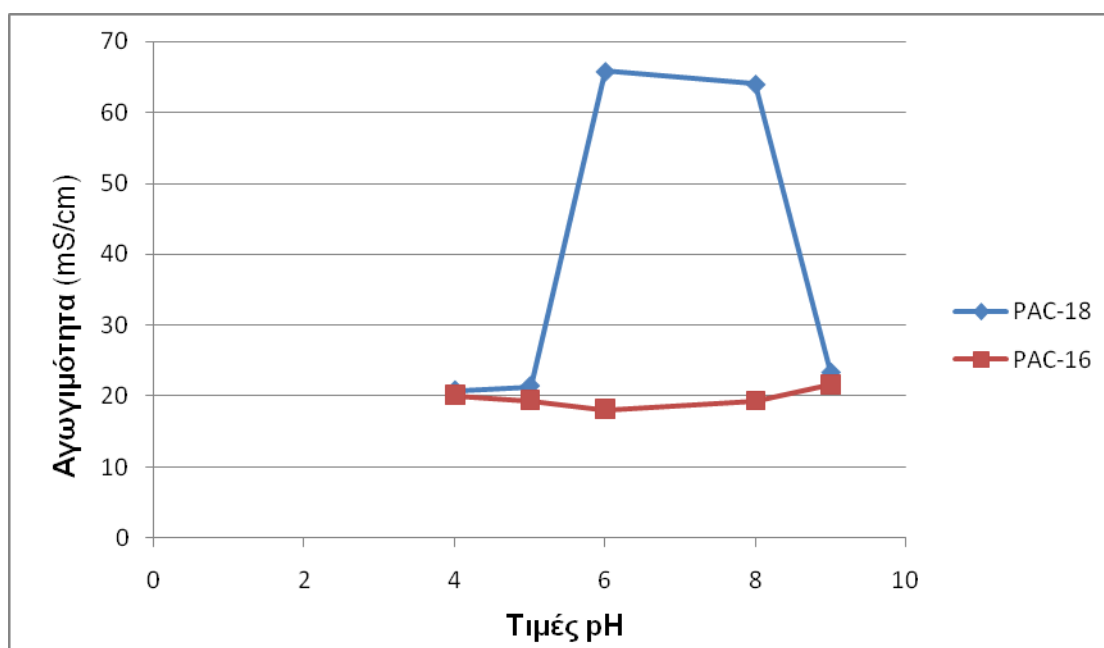
Σχήμα 10. Μεταβολή του ύψους της λάσπης στις διάφορες τιμές ρύθμισης του pH, για τους δύο τύπους PAC, μετά από 40 min καθίζησης



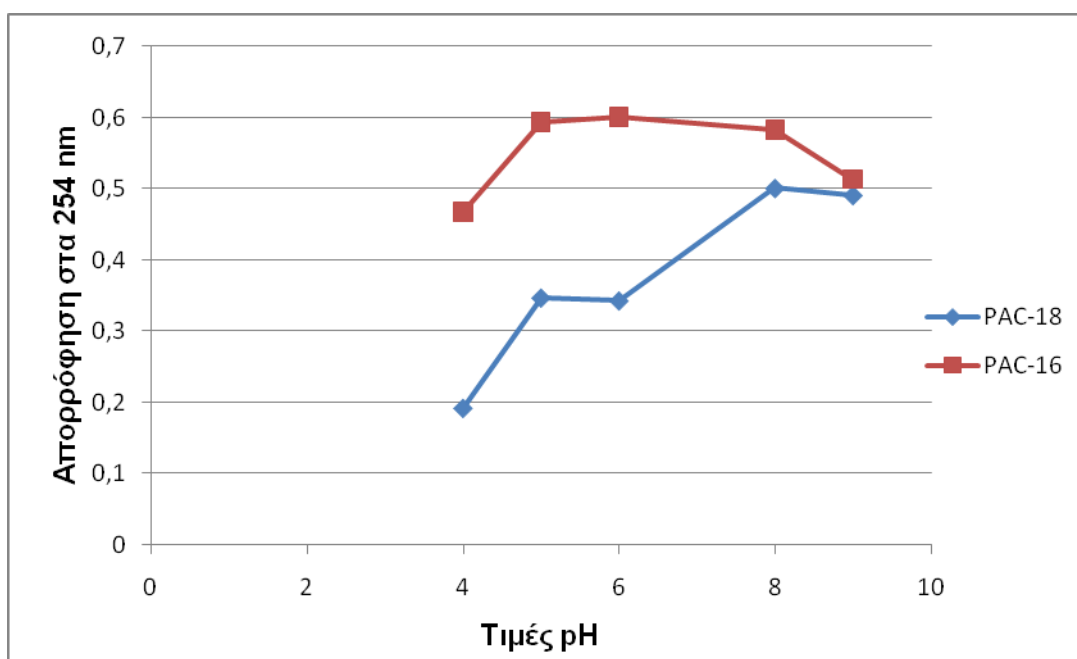
Σχήμα 11. Μεταβολή της θολότητας στις διάφορες τιμές ρύθμισης του pH, για τους δύο τύπους PAC

Μελετώντας την αγωγιμότητα στις διαφορετικές τιμές pH (Σχήμα 12), το PAC-16 εμφανίζεται αποτελεσματικότερο στη διάλυση διαφόρων συστατικών. Παρατηρείται πως οι δύο τύποι κροκιδωτικού εμφανίζουν την ίδια σχεδόν τιμή σε pH 4, την οποία και διατηρούν περίπου σταθερή και σε pH 5. Στη συνέχεια, στο PAC-16 η τιμή της αγωγιμότητας κυμαίνεται σε όλες τις τιμές pH γύρω από τη τιμή των 20 mS/cm, ενώ για το PAC-18, σε pH 6 αποκτά τη μέγιστη τιμή, μεγαλύτερη από 60 mS/cm, την οποία διατηρεί περίπου σε pH 8 και τέλος μειώνεται ραγδαία, με αποτέλεσμα σε pH 9 να εμφανίζουν τα δύο κροκιδωτικά την ίδια σχεδόν τιμή αγωγιμότητας.

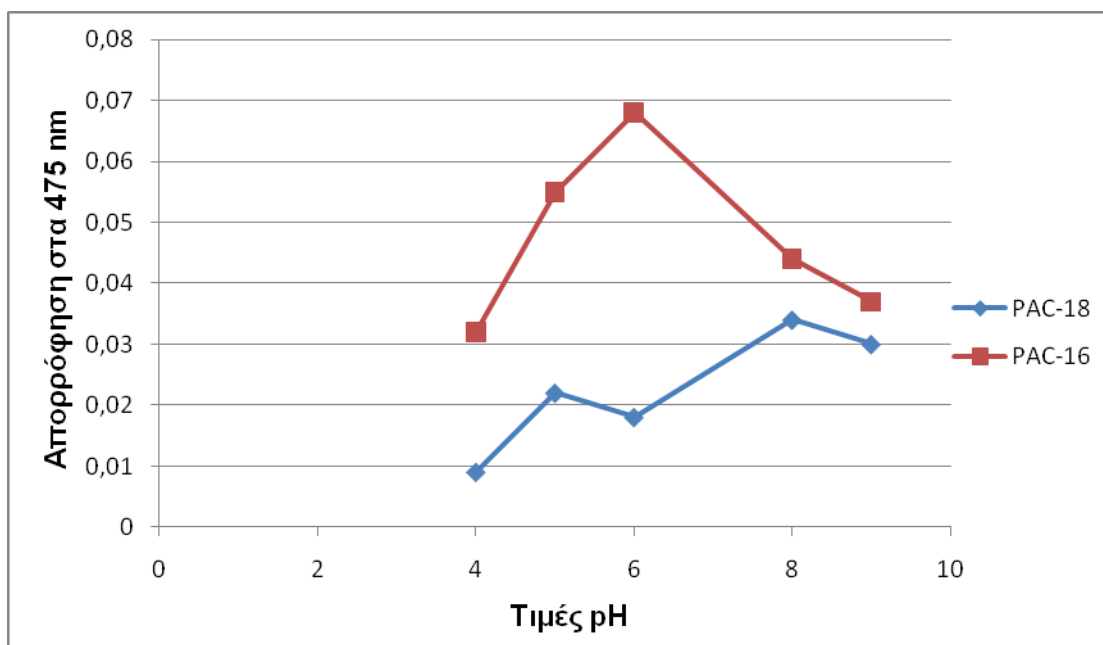
Κατά την μέτρηση της απορρόφησης στο υπεριώδες, στα 254nm και στο ορατό στα 475nm, το PAC-18 είναι αποτελεσματικότερο, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 13 και στο Σχήμα 14. Σε pH 5 και 6 η απορρόφηση παραμένει σχεδόν ίδια και η ίδια σταθερότητα εμφανίζεται σε pH 8 και 9, η οποία είναι η ίδια με την τιμή της απορρόφησης σε pH 9 του PAC-16. Στις υπόλοιπες τιμές pH το PAC-16 εμφανίζει την ελάχιστη τιμή, μικρότερη από 0,5, σε pH 4, ενώ στις υπόλοιπες τιμές η απορρόφηση παραμένει σχεδόν σταθερή περίπου 0,6. Στην απορρόφηση στα 475 nm, η συμπεριφορά του PAC-18 είναι περίπου ίδια με τη συμπεριφορά του ίδιου κροκιδωτικού στην απορρόφηση στα 254 nm. Το PAC-16 όμως αυξάνεται με μέγιστη τιμή απορρόφησης αυτή σε pH 6, και στη συνέχεια μειώνεται.



Σχήμα 12. Μεταβολή της αγωγιμότητας στις διάφορες συγκεντρώσεις τιμές ρύθμισης του pH, για τους δύο τύπους PAC



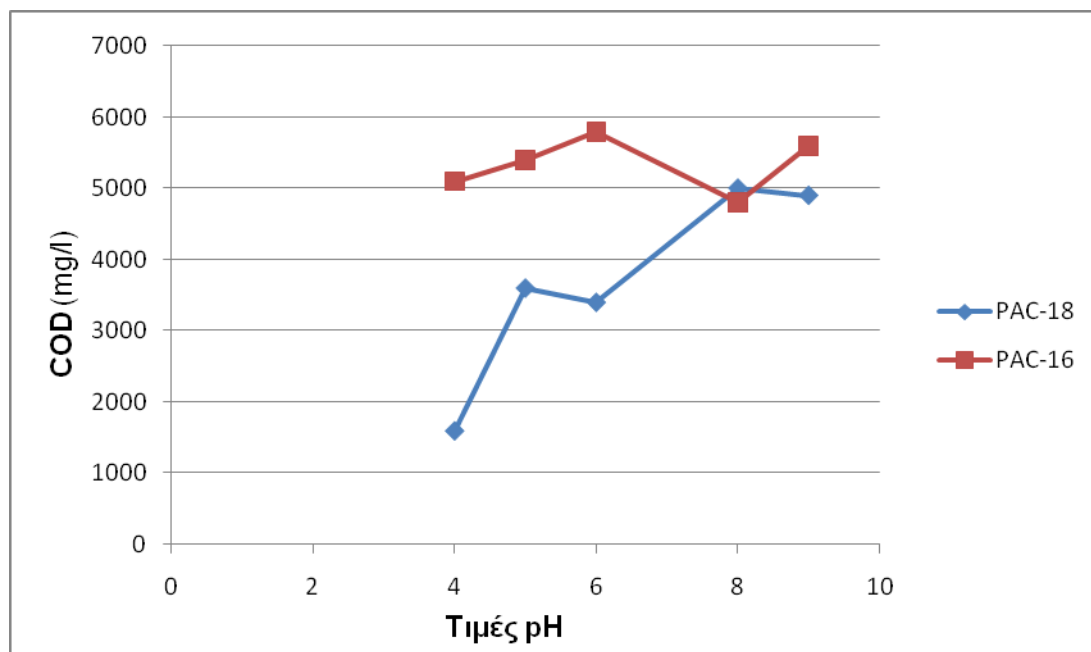
Σχήμα 13. Μεταβολή της τιμής απορρόφησης στα 254nm στις διάφορες τιμές ρύθμισης του pH, για τους δύο τύπους PAC



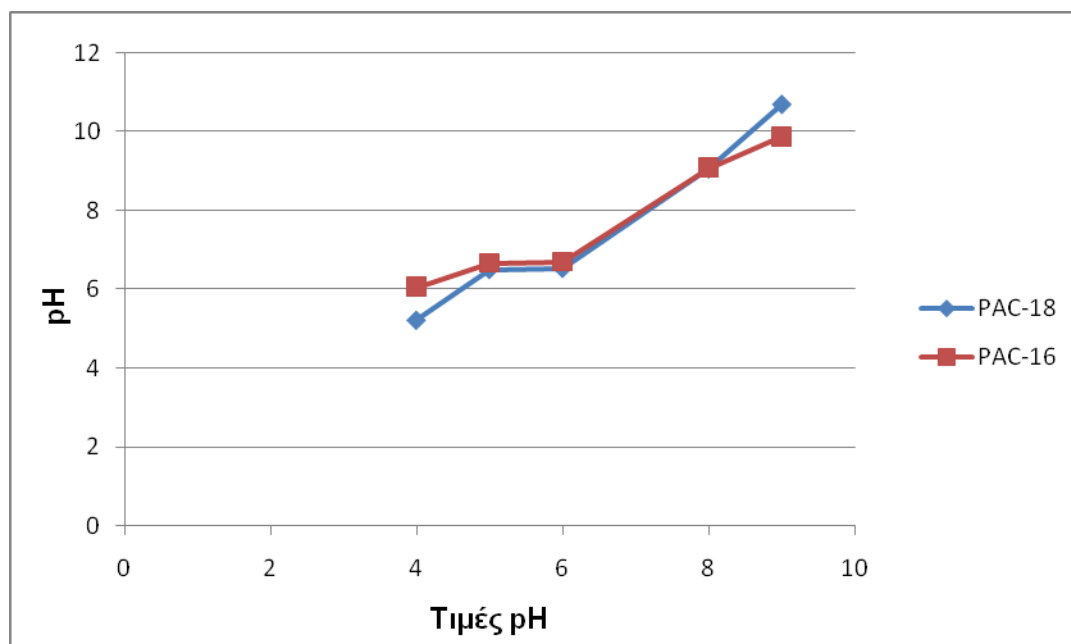
Σχήμα 14. Μεταβολή της τιμής απορρόφησης στα 475nm στις διάφορες τιμές ρύθμισης του pH, για τους δύο τύπους PAC

Η συγκέντρωση οργανικού φορτίου, COD, Σχήμα 15, δείχνει πως το PAC-18 είναι αποτελεσματικότερο σε όλες σχεδόν τις τιμές pH. Το οργανικό φορτίο είναι πολύ μεγαλύτερο στο PAC-16 από αυτό στο PAC-18, για όλες τις τιμές pH, εκτός από τη τιμή pH 8 όπου και τα δύο κροκιδωτικά εμφανίζουν την ίδια συγκέντρωση.

Παρότι η τιμή του pH στα δείγματα μας έχει ρυθμιστεί, με το πέρας της κροκιδώσης το pH αυξάνεται. Στο Σχήμα 16, είναι φανερό πως τα δύο κροκιδωτικά εμφανίζουν την ίδια μεταβολή, με μικρότερη μεταβολή pH από τη ρυθμιζόμενη, σε τιμή pH 6.



Σχήμα 15. Μεταβολή της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου COD στις διάφορες τιμές ρύθμισης του pH, για τους δύο τύπους PAC



Σχήμα 16. Μεταβολή της τιμής pH του δείγματος στις διάφορες τιμές ρύθμισης του pH, για τους δύο τύπους PAC

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα είναι αντιληπτό πως ο τύπος του κροκιδωτικού, η δόση που χρησιμοποιείται, καθώς και το pH του διαλύματος επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αποβλήτων. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραπάνω έρευνα αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

6. Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία εξετάστηκε η επεξεργασία αποβλήτων μελάσας τα οποία προηγουμένως είχαν υποστεί αναερόβια και αερόβια επεξεργασία. Η συνδυασμένη επεξεργασία περιλάμβανε σε πρώτο στάδιο τον οζονισμό του δείγματος και σε δεύτερο στάδιο την κροκίδωση του με δύο τύπους κροκιδωτικών χλωριούχου πολυαργιλίου PAC-18 και PAC-16 και σε διάφορες συγκεντρώσεις από 200 έως 1200 mg/l.

Με βάση την απορρόφηση στα 254nm οι δύο τύποι κροκιδωτικών εμφανίζουν σχεδόν ίδια συμπεριφορά με σταδιακή απώλεια χρώματος, το ίδιο και στα 475nm με μόνη διαφορά την έντονη απόκλιση μεταξύ των δύο κροκιδωτικών στη συγκέντρωση των 1000mg/L. Όσον αφορά την αγωγιμότητα και το COD, οι δύο τύποι κροκιδωτικών συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο. Το PAC-18 παρουσιάζει μικρότερο ύψος λάσπης καθώς και θολότητα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και το κόστος του κροκιδωτικού επιλέγεται ως καταλληλότερο το κροκιδωτικό PAC-18 σε συγκέντρωση 800mg/L.

Στη συνέχεια, στην επιλεγμένη συγκέντρωση, αυτή των 800 mg/l, έγινε ρύθμιση του pH σε τιμές από 4 έως 9. Μετά από την ρύθμιση αυτή το κροκιδωτικό PAC-18 εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα στη θολότητα, στην απώλεια του χρώματος και στο COD. Οι δύο τύποι κροκιδωτικών εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά στην αγωγιμότητα και στο pH. Το μόνο αρνητικό του κροκιδωτικού PAC-18 είναι ότι σχηματίζει μεγαλύτερο ύψος λάσπης από το κροκιδωτικό PAC-16.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά το κροκιδωτικό που επιλέγεται και πάλι είναι το PAC-18 και τα επεξεργασμένα λύματα εμφανίζουν καλύτερα χαρακτηριστικά σε τιμή pH 5.

7. Βιβλιογραφία

Ξένα βιβλιογραφία

- Asano, T. & Levine A.D., (1998). Wastewater reclamation, recycling and reuse: an introduction, in wastewater reclamation and reuse, Asano T. (ed), Water Quality Management Library – Vol. 10, Techomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Pennsylvania.
- 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
- Blonskaja V. & Zub S., (2009). Possible ways for post – treatment of biologically treated wastewater from yeast factory. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 17(4), 189-197
- Coca M., Pena M. & Gonzalez G., (2005). Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. *Chemosphere* 60, 1408–1415
- Duan, J. & Gregory, J., (2003). Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* 100-102, 475-505
- Gottschalk C., Libra J.A. & Saupe A., (2000). Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understanding ozone and its application. London: Wiley-VCH.
- Gregory, J. & Duan, J., 2001. Hydrolyzing metal salts as coagulants, *Pure Applied Chemistry*, 73(12), 2017-2026
- Guzel Z. B., Greene A. K. & Seydim A. C., (2004). Use of ozone in the food industry. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 37, 453–460
- Kobya M. & Delipinar S., (2008). Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 154, 1133–1140
- Lackey L., Mines Jr. R. & McCreanor P., (2006). Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column. *Journal of Hazardous Materials* B138, 357–362
- Magara Y., Toh M. & Morioka T., (1995). Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. *Progress in Nuclear Energy*, 29, 175-182.
- Metcalf & Eddy, (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York.
- Metcalf & Eddy, (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.

- Mutlu S., Yetis U., Gurkan T. & Yilmaz L., (2002). Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Research* 36, 609–616
- Ntampou X., Zouboulis A. & Samaras P. (2006). Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. *Chemosphere* 62, 722–730
- Pena M., Coca M., Gonzalez G., Rioja R. & Garcia M. (2003). Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere* 51, 893–900
- Rajczyk M. (1993). Fermentation of food industry wastewater. *Water Research*, Volume 27(7), 1257-1262
- Sangave P. C., Gogate P. R. & Pandit A. B., (2007). Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. *Chemosphere* 68, 32–41
- Zeng Y.F., Liu Z.L. & Qin Z.Z. (2009). Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 162, 682–687
- Zhang B., Zhao H., Zhou S., Shi C., Wang C. & Ni J. (2009). A novel UASB–MFC–BAF integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation. *Bioresource Technology* 100, 5687–5693

Ελληνική βιβλιογραφία

- Μήτρακας, Μ. (2001). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
- Νταρακάς, Ε. (2006). Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη
- Νταρακάς, Ε. (2010). Διεργασίες επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη
- Παναγιώτου Κ. (1995). Διεπιφανειακά φαινόμενα και κolloειδή συστήματα .Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη
- Σαμαράς Πέτρος, (2004). Σημειώσεις από το μάθημα: Προστασία περιβάλλοντος και αξιοποίηση υποπροϊόντων. Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων
- Στάμου Α.Ι. & Βογιατζή Ζ.Σ. (1994). Βασικές Αρχές και Σχεδιασμός Συστημάτων Επεξεργασίας Αποβλήτων, Έκδοση ΤΕΕ, Αθήνα

- Τζούπανος Ν., Σκλαρή Σ., Σαμαράς Π. & Ζουμπούλης Α. (2011). Συνδυασμός κροκίδωσης και οζονισμού για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα, Παρουσίαση στο 21ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Θεσσαλονίκη

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

- Αποτελέσματα μετρήσεων 1^{ου} οζονισμένου δείγματος μετά από κροκίδωση, με κροκιδωτικό PAC-18

Δείγμα	Θολότητα (NTU)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Απορρόφηση		COD (mg/l)	pH	Ύψος λάσπης (cm)
			254nm	475nm			
1	111	19,7	0,627	0,043	6500	8,79	2,9
2	127	19,8	0,762	0,048	6000	8,38	5,8
3	80,3	19,5	0,556	0,033	5500	7,92	5
4	75,8	19,5	0,458	0,037	4200	7,32	6,2
5	27,4	20,9	0,372	0,014	3700	7,13	8,8
6	84,3	19,9	0,318	0,009	4100	6,96	9,8

- Αποτελέσματα μετρήσεων 2^{ου} οζονισμένου δείγματος μετά από κροκίδωση, με κροκιδωτικό PAC-16

Δείγμα	Θολότητα (NTU)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Απορρόφηση		COD (mg/l)	pH	Ύψος λάσπης (cm)
			254nm	475nm			
1	117	18,7	0,586	0,043	5500	8,71	2,7
2	156	20,0	0,612	0,047	4900	8,00	4,2
3	210	20,2	0,526	0,040	4800	7,41	6,3
4	237	20,3	0,479	0,038	3900	7,09	7,2
5	141	20,3	0,404	0,027	4000	6,93	8,9
6	40,3	23	0,328	0,013	3300	6,86	12,0

- Αποτελέσματα μετρήσεων 1^{ου} κροκιδωμένου δείγματος (κροκιδωτικό PAC-18), μετά από ρύθμιση pH.

Δείγμα	Θολότητα (NTU)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Απορρόφηση		COD (mg/l)	pH	Ύψος λάσπης (cm)
			254nm	475nm			
<i>Τιμή pH ρύθμισης</i>							
4	182	20,8	0,192	0,009	1600	5,21	103
5	208	21,4	0,347	0,022	3600	6,5	7,9
6	96,0	65,8	0,343	0,018	3400	6,53	8,6
8	158	64,0	0,501	0,034	5000	9,06	9,1
9	134	23,3	0,491	0,030	4900	10,7	4,7

- Αποτελέσματα μετρήσεων 2^{ου} κροκιδωμένου δείγματος (κροκιδωτικό PAC-16), μετά από ρύθμιση pH.

Δείγμα	Θολότητα (NTU)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Απορρόφηση		COD (mg/l)	pH	Ύψος λάσπης (cm)
			254nm	475nm			
<i>Τιμή pH ρύθμισης</i>							
4	174	20,1	0,467	0,032	5100	6,05	1,2
5	411	19,4	0,593	0,055	5400	6,66	0,8
6	593	18,1	0,601	0,068	5800	6,7	1,4
8	232	19,3	0,583	0,044	4800	9,09	2,8
9	225	21,6	0,513	0,037	5600	9,89	2,3