



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

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ  
ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΑΛΚΟΥ**

**ΚΟΥΤΕΛΕΚΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2012

**ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ  
ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΑΛΚΟΥ**

**ΚΟΥΤΕΛΕΚΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

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

Ημερομηνία: 22-2-2012

Εισηγητής: ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΙΕΤΡΟΣ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία με θέμα ενίσχυση της δράσης των οργανισμών ενεργού ιλύος με προσθήκη χαλκού αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι για την επιτυχή ολοκλήρωση σπουδών του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων της σχολής Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Πέτρο Σαμαρά, για την ανάθεση του θέματος, την πολύτιμη βοήθειά του, την επιστημονική και ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε στην όλη μου προσπάθεια, την πρόθυμη και άμεση ανταπόκριση. Η συνεργασία που είχαμε ήταν άψογη σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, η εμπειρία του και οι γνώσεις του αποτελούσαν οδηγό για την εργασία μου.

Ευχαριστώ, τον κ. Ανδρέα Δεληγιάννη Δρα Χημικό Μηχανικό, διευθυντή λειτουργίας & συντήρησης εγκαταστάσεων & περιβαλλοντικών ελέγχων της ΕΥΑΘ, για τις πολύτιμες συμβουλές του, την πολύτιμη βοήθειά του στην ύπαιθρο και στο χημικό εργαστήριο της ΕΥΑΘ, κατά τη διάρκεια διαμόρφωσης της εργασίας και για τον χρόνο που μου αφιέρωνε παρά το πιεστικό πρόγραμμα του.

Θερμές ευχαριστίες στο προσωπικό του χημικού τμήματος της ΕΥΑΘ για την βοήθεια και την τεχνική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας, την παραχώρηση απαραίτητων συσκευών, αντιδραστηρίων, αναλύσεων και μετακινήσεων.

# ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΑΛΚΟΥ

ΚΟΥΤΕΛΕΚΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας,  
Τροφίμων 57400 Θεσσαλονίκη Τ.Θ. 141.

## Περίληψη

Τα “παραπροϊόντα” της ανθρώπινης δραστηριότητας που δεν είναι χρήσιμα στον άνθρωπο ονομάζονται απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα έχουν σα βάση το νερό και η διάθεση τους, λόγω της επιτάχυνσης του ρυθμού ζωής του ανθρώπου, γίνεται με ρυθμούς μεγαλύτερους από τους ρυθμούς αυτοκαθαρισμού, συνεπώς διαγράφεται σοβαρότατος κίνδυνος αναντίστροπης διαταραχής των ισορροπιών με πιθανά καταστροφικά αποτελέσματα. Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν, κατά κανόνα, σημαντικό ρυπαντικό φορτίο που παρουσιάζει ατέλειωτη ποικιλία τόσο από κλάδο σε κλάδο βιομηχανίας, όσο και μεταξύ παρόμοιων βιομηχανιών, ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται. Η συνεχής αύξηση των πηγών ρύπανσης και η προοδευτική εξάντληση της φυσικής αφομοιωτικής ικανότητας του περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση και την αυξανόμενη αντίδραση τόσο της κοινής γνώμης όσο και των τοπικών ή κρατικών αρχών, οδηγεί στην ανάγκη εφαρμογής από τη βιομηχανία όλο και πιο αποδοτικών μεθόδων καθαρισμού.

Βασικός στόχος στην παρούσα εργασία ήταν να αναπτυχθεί μια μέθοδος για την ενίσχυση της δράσης των οργανισμών ενεργού ιλύος, προκειμένου να βελτιωθεί ο αποχρωματισμός υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μια γρήγορη και οικονομική μέθοδο και να μειωθεί το οργανικό φορτίο. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκε η μέθοδος της ενεργού ιλύος και εξετάστηκε η επίδραση μιας ουσίας με γνωστή βιο-ενισχυτική δράση, του χαλκού, στους μικροοργανισμούς και κατά συνέπεια στην απόδοση της διεργασίας.

Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα της εργασίας, η προσθήκη του χαλκού συνέβαλλε στην απομάκρυνση του χρώματος από τα βιομηχανικά απόβλητα σε ποσοστό που ξεπερνούσε το 90%, ώστε η τιμή του χρώματος στο στάδιο διάθεσης του να είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων. Ωστόσο, η μείωση του χρώματος δε συνοδευόταν από ανάλογη μείωση στην περιεκτικότητα σε οργανικό φορτίο αφού το BOD<sub>5</sub> ελαττώθηκε κατά 51,2% και το COD κατά 13,5% αντίστοιχα, υποδεικνύοντας έτσι την απαίτηση για επιπλέον επεξεργασία των εκροών.

## Κατάλογος Περιεχομένων

Περίληψη .....	i
Κατάλογος Περιεχομένων .....	ii
1. Εισαγωγή.....	1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	2
2.1 Υγρά βιομηχανικά απόβλητα.....	2
2.2 Σύσταση βιομηχανικών αποβλήτων.....	2
2.3 Φυσικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων.....	3
2.4 Χημικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων.....	3
2.5 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	3
2.5.1 Καθίζηση.....	4
2.5.2 Λειτουργία δεξαμενών καθίζησης.....	4
2.5.3 Βιολογικός καθαρισμός ή Δευτεροβάθμιος.....	5
2.5.4 Συστήματα ενεργού ιλύος.....	6
2.6 Παραγόμενα απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων.....	8
2.6.1 Παραγόμενα Απόβλητα από την Επεξεργασία Φρούτων και Λαχανικών.....	8
2.6.2 Παραγόμενα Απόβλητα από την Επεξεργασία Κρέατος και Αλιευμάτων.....	8
2.6.3 Παραγόμενα Απόβλητα από την Παραγωγή Λιπών και Ελαίων.....	8
2.6.4 Παραγόμενα Απόβλητα από την Παραγωγή Ζύθου και Αιθυλικής Αλκοόλης από Υλικά που υφίστανται Ζύμωση.....	9
2.6.5 Παραγόμενα Απόβλητα από την Παραγωγή Γαλακτοκομικών.....	9
2.6.6 Απόβλητα βιομηχανιών αρτοποιίας- ζύμης.....	11
2.6.7 Τα κυριότερα απόβλητα που παράγονται στους επιμέρους κλάδους της βιομηχανίας τροφίμων.....	12
2.7 Χημική δομή χρωστικών ουσιών.....	16
2.8 Αποχρωματισμός οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων.....	17
2.8.1 Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με τη μέθοδο της βιοενίσχυσης.....	18
2.8.2 Αποχρωματισμός αποβλήτων με βιοενίσχυση και οξειδοαναγωγικό μεσολαβητή.....	20
2.8.3 Μέθοδος Fenton.....	26
2.8.4 Αποχρωματισμός συνθετικών χρωστικών ουσιών με τη χρήση ασκορβικού οξέος (II), κοβαλτίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου και χαλκού.....	27
3. Αντικείμενο της εργασίας.....	32
4. Πειραματικό μέρος.....	33
4.1 Απόβλητα-Προέλευση πρώτων υλών.....	33
4.2 Συνθήκες αντίδρασης- αντιδραστήρας.....	33
4.3 Δειγματοληψία και αποθήκευση.....	34
4.4 Διαδικασία.....	34
4.5 Διαχείριση δειγμάτων.....	34
4.6 pH-Ηλεκτρομετρικός (ποτενσιομετρικός) προσδιορισμός του pH.....	34
4.7 Αγωγιμότητα.....	35
4.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ $Cl^-$ .....	36
4.8.1 Αντιδραστήρια.....	36
4.8.2 Διαδικασία.....	36
4.8.3 Υπολογισμοί.....	37
4.9 Προσδιορισμός χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	37
4.9.1 Ορισμός.....	37

4.9.2 Αρχή της μεθόδου .....	37
4.9.3 Που χρησιμοποιείται η μέθοδος.....	37
4.9.4 Διαδικασία .....	38
4.9.5 Δειγματοληψία.....	38
4.9.6 Χρωματομετρικός προσδιορισμός 0-150 mg/l. ....	39
4.9.7 Χρωματομετρικός προσδιορισμός 0-1500 mg/l. ....	39
4.9.8 Έλεγχος ακριβείας .....	40
4.9.9 Παρεμποδίσεις .....	40
4.10 Προσδιορισμός βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD). ....	41
4.10.1 Εισαγωγή.....	41
4.10.2 Αρχή της μεθόδου .....	41
4.10.3 Φιάλες .....	42
4.10.4 Αντιδραστήρια .....	42
4.10.5 Διαδικασία .....	43
4.10.6 Παρεμποδίσεις .....	44
4.11 Προσδιορισμός αμμωνίας (0-2,5 mg/l. NH <sub>3</sub> -N.....	44
«Μέθοδος 8038 της Hach» .....	44
4.11.1 Δειγματοληψία.....	44
4.11.2 Προσδιορισμός.....	45
Ο προσδιορισμός της αμμωνίας γίνεται φασματοφωτομετρικά, με τη μέθοδο Nessler.	45
.....	45
4.11.3 Μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο (Hach 2000, Hach 2010).....	45
4.11.4 Υπολογισμοί .....	46
Για μη αραιωμένο δείγμα: Η ένδειξη αντιστοιχεί σε ml/l NH <sub>3</sub> -N. ....	46
4.12 Προσδιορισμός νιτρικών N-NO <sub>3</sub> .....	46
4.13 Προσδιορισμός ΡΟΡΘΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ PO <sub>4</sub> <sup>3</sup> (Σύμφωνα με τη Standard Methods) ..	46
4.13.2 Δειγματοληψία και συντήρηση του δείγματος .....	47
4.13.3 Εξοπλισμός .....	47
4.13.4 Αντιδραστήρια .....	47
4.13.5 Διαδικασία .....	47
4.13.6 Έλεγχος καμπύλης .....	48
5. Αποτελέσματα-συζήτηση .....	50
5.1 Μέση σύσταση των βιομηχανικών αποβλήτων. ....	50
5.2 Ερμηνεία των μετρήσεων. ....	51
5.2.1 Η τιμή του pH. ....	51
5.2.2 Η τιμή της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας. ....	51
5.2.3 Χλωριόντα .....	52
5.2.4 BOD <sub>5</sub> -COD. ....	52
5.2.5 N-NH <sub>3</sub> , N-NO <sub>3</sub> .....	53
5.3 Η επίδραση της επεξεργασίας στο βιομηχανικό απόβλητο. ....	53
5.3.1 Περιγραφή διαδικασίας.....	53
5.2 Η επίδραση του διαλύματος χαλκού στη διεργασία μείωσης του χρώματος. ....	54
5.3 Η επίδραση της επεξεργασίας στο χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). ....	58
5.4 Η επίδραση της επεξεργασίας στο βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου BOD <sub>5</sub> . ....	60
5.5 Η επίδραση της επεξεργασίας στο χρώμα, COD και BOD <sub>5</sub> . ....	62
6. Συμπεράσματα .....	64
7. Προτάσεις .....	65
Βιβλιογραφία .....	66
Παραρτήματα.....	68

# 1. Εισαγωγή

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (π.χ. ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες) όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης η φύση έχει αναπτύξει μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Αντιθέτως, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς πηγές προκαλεί μη αντιστρεπτές μεταβολές στο περιβάλλον. Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι οι εξής:

(α). Βιομηχανίες. Συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του περιβάλλοντος με αέρια, υγρά και στερεά απόβλητα και αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ρύπανσης σύμφωνα με τον Αλμπάνη (1999). Η διαδεδομένη μόλυνση του εδάφους και των επιφανειακών νερών από χρωστικές ουσίες (κυτταρικές και συνθετικές) που χρησιμοποιούνται από βιομηχανίες τροφίμων, κλωστοϋφαντουργίας και άλλες βιομηχανίες προκαλούν σημαντικά οικολογικά προβλήματα. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις είναι εν δυνάμει τοξικές, πιθανόν μεταλλαξιογονικές ή τουλάχιστον προκαλούν αισθητικό πρόβλημα στη λήψη του νερού και του χρώματος. Επιπλέον, οι χρωστικές ουσίες που περιέχονται στα βιομηχανικά απόβλητα είναι συχνά δύσκολο να διασπαστούν και πρέπει επομένως να αντιμετωπιστούν πριν από την διάθεση τους στο περιβάλλον. Ποικίλες φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι προσφέρονται για την διάσπαση-αφαίρεση των συνθετικών χρωστικών ουσιών. Εντούτοις, οι περισσότερες φυσικό-χημικές μέθοδοι είναι αρκετά ακριβές και μάλλον ανεπαρκής για πλήρη διάσπαση των χρωστικών ουσιών και απαιτούν πολύπλοκα λειτουργικά σχήματα στην γραμμή επεξεργασίας των αποβλήτων. Αν και η βιολογική διάσπαση λειτουργεί σε διάφορες ενώσεις, πολλές συνθετικές χρωστικές ουσίες είναι ανθεκτικές στη βιολογική διάσπαση – επεξεργασία. Επιπλέον, η βιολογική επεξεργασία είναι συνήθως χρονοβόρα και απαιτεί μεγάλους όγκους δεξαμενών διεργασίας και συνεπώς μεγάλα κεφάλαια επένδυσης και έξοδα λειτουργίας (Verma et al., 2004).

(β). Αστικές δραστηριότητες. Τα αστικά λύματα και τα στερεά απορρίμματα δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος (Αλμπάνης, 1999).

(γ). Συγκοινωνίες– Κεντρική θέρμανση. Οι πηγές αυτές προκαλούν μεγάλη ρύπανση στην ατμόσφαιρα των πυκνοκατοικημένων περιοχών (Αλμπάνης, 1999).

(δ). Γεωργικές δραστηριότητες. Τα λιπάσματα, τα παρασιτοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα προκαλούν έντονα προβλήματα ρύπανσης κυρίως στους υδάτινους αποδέκτες (Μπούρας, 2007).

(ε). Ατυχήματα. Τα ατυχήματα που συμβαίνουν στις βιομηχανίες, στα πυρηνικά εργοστάσια κ.ά. δημιουργούν πηγές ρύπανσης με απρόβλεπτες συνέπειες (Μπούρας, 2007).

Παρακάτω, στο κεφάλαιο 2 ακολουθεί η βιβλιογραφική ανασκόπηση, όπου αναλύεται η σύσταση των απόβλητων από διαφορετικές παραγωγικές μονάδες και η επεξεργασία τους με διάφορες μεθόδους (καθίζησης, ενεργού ιλύος, βιοενίσχυσης, μέθοδος Fenton, αποχρωματισμός με προσθήκη ασκορβικού οξέος, κοβαλτίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου και χαλκού). Στη συνέχεια, αναφέρεται το αντικείμενο της εργασίας και το πειραματικό μέρος με τις διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν, στο κεφάλαιο 3 και 4 αντίστοιχα. Το κεφάλαιο 5 περιέχει τα αποτελέσματα του πειραματικού μέρους με τα απαραίτητα σχήματα για την εξήγηση τους. Τέλος, ακολουθούν τα συμπεράσματα υπό μορφή προτάσεων καθώς και οι πιθανές προτάσεις για περαιτέρω έρευνα του αντικειμένου στα κεφάλαια 6 και 7 αντίστοιχα.

## **2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση**

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

Ονομάζονται τα απόβλητα που απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική – παραγωγική δραστηριότητα και τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα. Είναι δηλαδή τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών ή βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, που δημιουργούνται ως παραπροϊόντα κατά την παραγωγική διαδικασία και μπορεί να περιέχουν υπολείμματα των υλών που χρησιμοποιούνται. Δεν συμπεριλαμβάνονται τα λύματα του προσωπικού και της ανθρώπινης κατοικίας, τα οποία κατατάσσονται στα αστικά λύματα. Απόβλητα από στάβλους και γενικά από διαβίωση ζώων αναφέρονται χωριστά και έχουν διαφορετικές απαιτήσεις επεξεργασίας (Οδηγία 91/271/ΕΟΚ 1991).

Τα βιομηχανικά απόβλητα προέρχονται από την παραγωγική διαδικασία (κατανάλωση νερού σε πολυάριθμες υγρές διαδικασίες) όπως π.χ. από βιομηχανίες μετάλλου, χημικών προϊόντων, συνθετικών υλών, κονσερβοποιειών, βαφείων, γαλακτοβιομηχανίες κλπ. τα οποία περιέχουν υπολείμματα υλών οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία ή παράγονται από τη βιοτεχνία ή τη βιομηχανία.

### **2.2 Σύσταση βιομηχανικών αποβλήτων.**

Οι ρυπαντικές ουσίες που υπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα αλλοιώνουν τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού. Οι ουσίες αυτές ανάλογα με τις ιδιότητες, τη συμπεριφορά και την επίδρασή τους διακρίνονται σε φυσικούς και χημικούς ρυπαντές. Οι ουσιαστικές γνώσεις των ρυπαντικών ουσιών, φυσικών (αδιάλυτες, διαλυτές, κολλοειδείς), ή χημικών (ανόργανες, οργανικές, ραδιενεργά και τοξικά στοιχεία) είναι βασική προϋπόθεση για την επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας καθαρισμού των αποβλήτων και τον έλεγχο της λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων. Ακόμα, ο σωστός εξοπλισμός και η καλή οργάνωση του εργαστηρίου καθώς επίσης η τήρηση των γενικών κανόνων δειγματοληψίας και ανάλυσης αποτελούν βασική προϋπόθεση για τον έλεγχο της λειτουργίας μιας εγκατάστασης επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων (<http://www.prosodol.gr>, 2011).



### **2.3 Φυσικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων.**

Οι φυσικοί ρυπαντές προσδίδουν στα απόβλητα αλλαγή pH, αύξηση ολικών διαλυμένων στερεών και συνεπώς οσμωτικής πίεσης στους ζώντες οργανισμούς, χρώμα, οσμή, θολότητα, και αλλαγή θερμοκρασίας εφ' όσον η απορροή είναι σε θερμοκρασία ψηλότερη (συνήθως αυτό είναι το πρόβλημα) απ' ότι τοπικά ο αποδέκτης.

1. Αδιάλυτες ουσίες, (επιπλέουσες, αιωρούμενες, καθιζάνουσες)
2. Διαλυτές ουσίες (ζάχαρη, άλλες γλυκαντικές ύλες, αλάτι διάφορα άλατα κλπ.).
3. Κολλοειδείς ουσίες σε λεπτό καταμερισμό (ουσίες που κυρίως προσδίδουν θολότητα).

(Βαλκάνας, 1992).

### **2.4 Χημικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων.**

Στους χημικούς ρυπαντές των αποβλήτων ανήκουν:

1. Ανόργανες ουσίες, (χλωριούχα ιόντα φώσφορος, άζωτο, διάφορες τοξικές ουσίες, βαρέα μέταλλα κλπ.).
2. Οργανικές ουσίες, (υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, υδατάνθρακες, λίπη, έλαια, φαινόλες, πρωτεΐνες, παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα κλπ.)
3. Ραδιενεργά στοιχεία και ενώσεις τους

Η παρουσία των χημικών ρυπαντών στα απόβλητα επηρεάζει και αλλοιώνει τα βιολογικά και τα χημικά χαρακτηριστικά του νερού (Βαλκάνας, 1992).

### **2.5 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.**

- Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ονομάζεται κάθε τεχνική χειρισμού, που απομακρύνει ή τροποποιεί κατάλληλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους ώστε να εξαλείφονται ή ελαττώνονται οι δυσμενείς συνέπειες από την επανένταξη τους στο περιβάλλον. Η επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων έχει στόχο την προστασία όλων των φυσικών αποδεκτών από τη συνεχώς απειλούμενη ρύπανση. Η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας προϋποθέτει ειδικές γνώσεις αναφορικά με την προέλευση, την ποσότητα και το είδος των αποβλήτων,

- χαρακτηριστικά που αποτελούν τη βάση του σχεδιασμού μιας εγκατάστασης επεξεργασίας αποβλήτων. Μετά την επεξεργασία τους τα απόβλητα καταλήγουν σε φυσικούς υποδοχείς, επιφανειακά (ποταμοί, λίμνες, θάλασσα) ή υπόγεια νερά, έδαφος ή υπέδαφος (El-Kamah et al., 2010).

### 2.5.1 Καθίζηση.

Οι περισσότερες από τις αιωρούμενες ουσίες στα λύματα είναι λεπτές και περνούν από τον εσχαρισμό. Η συγκέντρωση και απομάκρυνσή τους επιτυγχάνεται μέσα στις δεξαμενές καθίζησης ορθογώνιες ή κυκλικές με οριζόντια ροή.

Για να επιτευχθεί αυτό μια δεξαμενή πρέπει να παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Η διεύθυνση της ροής να είναι οριζόντια και η ταχύτητα ροής η ίδια σε όλα τα σημεία της δεξαμενής
- Στην είσοδο της δεξαμενής η συγκέντρωση σωματιδίων οποιουδήποτε μεγέθους να είναι ομοιόμορφη σε μια κατακόρυφη τομή
- Ένα σωματίδιο απομακρύνεται μετά την πτώση του στον πυθμένα

(Τσόγκας, 1998).

### 2.5.2 Λειτουργία δεξαμενών καθίζησης.

Επειδή η μεγαλύτερη ποσότητα λάσπης συγκεντρώνεται στην είσοδο της δεξαμενής, η χοάνη συγκέντρωσης τοποθετείται στην αρχή και η κίνηση του αποξέστη γίνεται από την εκροή προς την εισροή. Οι λεπίδες του αποξέστη συγκρατούνται από ένα δικτύωμα που γεφυρώνει το άνοιγμα (πλάτος) της δεξαμενής. Η λάσπη που μαζεύεται στη χοάνη μένει εκεί για λίγο χρόνο και όταν συγκεντρωθεί αρκετή ποσότητα απομακρύνεται με το άνοιγμα μιας βάνας κάτω από το υδραυλικό φορτίο της δεξαμενής ή αντλείται. Το βάθος των κυκλικών δεξαμενών είναι σχεδόν το ίδιο με αυτό των ορθογώνιων, ενώ η διάμετρος του κυμαίνεται από 15 μέχρι 30m, χωρίς να αποκλείονται εξαιρέσεις (Σχήμα 1).



**Σχήμα 1.** Δεξαμενή καθίζησης σε μονάδα βιολογικού καθαρισμού.

Η ροή είναι ακτινωτή κατευθυνόμενη από το κέντρο προς την περιφέρεια (κεντρικής τροφοδότησης), με αντίστοιχη μείωση της ταχύτητας ροής. Ο πυθμένας των δεξαμενών είναι με κλίση προς το κέντρο όπου είναι και η χοάνη λάσπης. Οι λεπίδες του αποξέστη κινούνται κυκλικά εξαρτώμενοι από ένα δικτύωμα με το κέντρο σταθερό και το άκρο επί της περιφέρειας να κινείται πάνω σε οδηγό. Η ταχύτητα μετακίνησης του αποξέστη είναι της τάξης των 0,2-0,3m/min (Τσόγκας, 1998).

### **2.5.3 Βιολογικός καθαρισμός ή Δευτεροβάθμιος.**

Ο βιολογικός καθαρισμός των λυμάτων ή πιο απλά η διαδικασία αποικοδόμησης των οργανικών και η μετατροπή τους σε ανόργανα με τη βοήθεια αερόβιων βακτηριδίων, γίνεται με μια σειρά από βιολογικές αερόβιες διεργασίες μέσα σε βιολογικές κλίνες (βιολογικά φίλτρα, δίσκοι, πύργοι) ή σε βιολογικούς αντιδραστήρες (δεξαμενές αερισμού) όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1.** Διεργασίες βιολογικού καθαρισμού

<b>Βιολογικός καθαρισμός</b>	
<b>Αντιδραστήρες στερεάς κλίνης ή βιολογικές κλίνες</b>	<b>Αντιδράσεις εν αιώρηση ή μέθοδος ενεργού λάσπης</b>
<b>Βιολογικά φίλτρα ή χαλικοδιυλυστήρια</b>	<b>Δεξαμενή αερισμού με πορώδη διάχυση</b>
<b>Βιολογικοί δίσκοι ή περιστρεφόμενοι δίσκοι</b>	<b>Δεξαμενή επιφανειακού αερισμού</b>
<b>Βιολογικοί πύργοι</b>	<b>Μικρές μονάδες ή πακέτα</b>

Οι βιολογικές διεργασίες είναι μια σειρά αντιδράσεων όπου το προϊόν της μιας αντίδρασης είναι τροφή της επόμενης. Υπάρχει δηλαδή μία συνεχής σχέση κυνηγού και θηράματος για τους μικροοργανισμούς που παράγονται κατά τις βιολογικές δράσεις.

Εκτός όμως από τη δημιουργία βιομάζας η κατανάλωση της οργανικής ύλης που προέρχεται από τα λύματα αποθηκεύεται σαν ενέργεια στη βιομάζα, ενώ καταναλώνει οξυγόνο για να αναπνέει και να συντηρείται. Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται συγχρόνως με αποτέλεσμα την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων και τη μετατροπή τους σε μη οχλούσες ανόργανες.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέες μέθοδοι επεξεργασίας, όπως η διάθεση λυμάτων στο έδαφος, ο έλεγχος αζώτου και φωσφόρου, κλπ. Που δεν ανήκουν με τη στενή έννοια του όρου στο βιολογικό καθαρισμό αλλά αποτελούν τρόπους καθαρισμού (Τσόγκας, 1998).

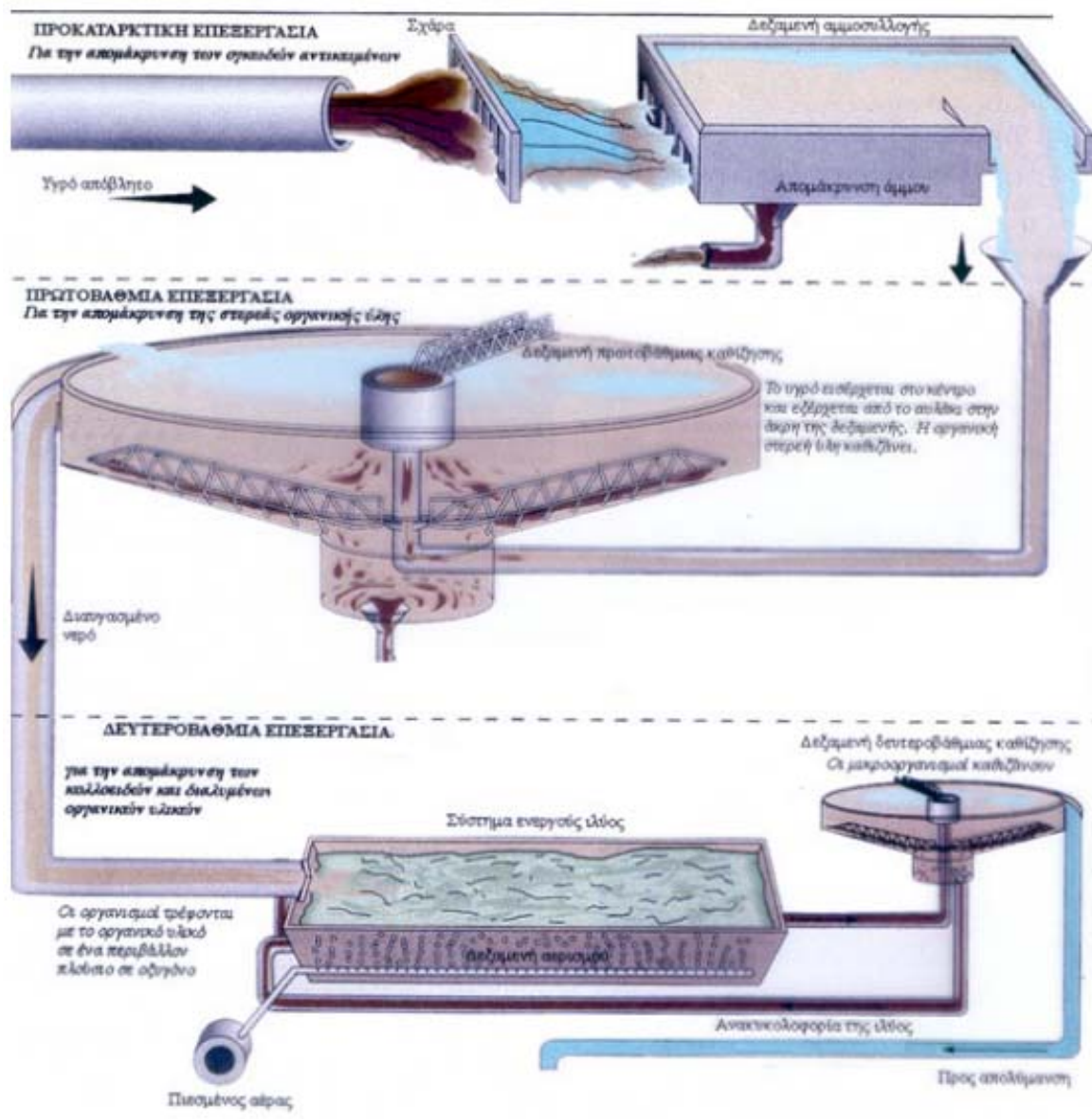
#### **2.5.4 Συστήματα ενεργού ιλύος.**

Περιλαμβάνουν: α) Δεξαμενή αερισμού, όπου οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν τις οργανικές ουσίες χρησιμοποιώντας οξυγόνο που προστίθεται στα απόβλητα από ειδικές διατάξεις αερισμού και β) Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, όπου οι μικροοργανισμοί καθιζάνουν και απομακρύνονται (δευτεροβάθμια λάσπη). Μέρος της λάσπης αυτής επανακυκλοφορεί στη δεξαμενή αερισμού, ενώ το υπόλοιπο οδηγείται στη γραμμή επεξεργασίας λάσπης.

Η μέθοδος της δραστικής λάσπης (ενεργού ιλύος) αναπτύχθηκε στην Αγγλία το 1914. Έχει υψηλή απόδοση και απαιτεί μικρή έκταση αλλά έχει ανάγκη συστηματικής παρακολούθησης από έμπειρο προσωπικό. Για μεσαίες και μεγάλες εγκαταστάσεις είναι σήμερα η πιο διαδεδομένη μέθοδος σε παγκόσμια κλίμακα.

Κατά τη μέθοδο ενεργού ιλύος, τα λύματα εισάγονται σε έναν αντιδραστήρα όπου αερόβιοι μικροοργανισμοί διατηρούνται σε αιώρηση. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα αναφέρεται ως μικτό υγρό. Οι αερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα επιτυγχάνονται με χρήση διαχυτήρων ή μηχανικών αεριστήρων που δίνουν και την απαραίτητη ενέργεια για ανάδευση. Μετά από ορισμένο χρόνο παραμονής τόσο των μικροοργανισμών όσο και του υγρού, το μικτό υγρό οδηγείται στην δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (Σχήμα 2). Σκοπός της καθίζησης είναι ο διαχωρισμός των στερεών. Το μεγαλύτερο μέρος της λάσπης ανακυκλώνεται στην δεξαμενή αερισμού ώστε να διατηρείται σταθερή η

συγκέντρωση των μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα. Ενώ ένα τμήμα της λάσπης ίσο με την καθαρή παραγωγή της, οδηγείται προς κατεργασία (Σαμαράς, 2007).



Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής συστήματος ενεργού ιλύος.

## **2.6 Παραγόμενα απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων**

### **2.6.1 Παραγόμενα Απόβλητα από την Επεξεργασία Φρούτων και Λαχανικών.**

Στον κλάδο επεξεργασίας φρούτων και λαχανικών κυριαρχούν τα υγρά και στερεά απόβλητα. Τα υγρά λύματα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αιωρούμενα στερεά, οργανικά σάκχαρα και άμυλο και μπορεί να περιέχουν υπολείμματα λιπασμάτων. Τα στερεά απορρίμματα περιλαμβάνουν οργανική ύλη που προέρχεται από την μηχανική προεπεξεργασία των πρώτων υλών. Τέτοια υλικά είναι π.χ. φλοιοί, κουκούτσια, κοτσάνια κλπ. Το μεγαλύτερο μέρος των στερεών απορριμμάτων, που δεν μεταπωλείται ως ζωοτροφή, οδηγείται για τελική διάθεση χωρίς επεξεργασία (ΕΥΑΘ, 2009).

### **2.6.2 Παραγόμενα Απόβλητα από την Επεξεργασία Κρέατος και Αλιευμάτων.**

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας κρέατος και αλιευμάτων παράγουν υγρά απόβλητα που παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλές τιμές BOD. Οι μονάδες αυτές είναι πολύ επιρρεπείς στην διάδοση ασθeneιών από παθογόνους οργανισμούς που ενδεχομένως να φέρονται στις πρώτες ύλες.

Τα απόβλητα διαφοροποιούνται ανά μονάδα αλλά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως ακολούθως: απόβλητα από την παραγωγή, σκελετοί, λίπη, έλαια, περιττώματα ζώων, αίμα. Τα στερεά απορρίμματα που διαχωρίζονται στις μονάδες επεξεργασίας κρέατος και αλιευμάτων είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για ζωοτροφές, καλλυντικά και λιπάσματα. Τα απόβλητα αυτά είναι πλούσια σε πρωτεΐνες και συστατικά αζώτου. Είναι άριστες πηγές για την παραγωγή τροφών ψαριών και κατοικίδιων. Τα υπολείμματα σκελετών μετατρέπονται σε λίπασμα, που αποτελεί εξαιρετική πηγή φωσφόρου. Τα λίπη και έλαια χρησιμοποιούνται ως βασική πρώτη ύλη στην βιομηχανία καλλυντικών (ΕΥΑΘ, 2009), (Μαρκαντωνάτος, 1990).

### **2.6.3 Παραγόμενα Απόβλητα από την Παραγωγή Λιπών και Ελαίων.**

Στον τομέα παραγωγής λιπών και ελαίων πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην επεξεργασία και διοχέτευση των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας. Τα λίπη και τα έλαια ανήκουν σε μια ομάδα με κοινό χαρακτηριστικό το μικρό βαθμό διαλυτότητας τους σε υδατικά διαλύματα, ενώ διαλύονται σε χημικούς διαλύτες (π.χ. αιθέρας, βενζόλιο κ.τ.λ.). Αποτελούνται κυρίως από γλυκερίδια ή ακυλογλυκερόλες. Μια λιπαρή ύλη χαρακτηρίζεται ως λίπος ή έλαιο ανάλογα αν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζεται αυτή ως στερεή ή υγρή. Τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά καθιστούν τα λίπη και τα έλαια δύσκολα στην υδρόλυσή τους προς ελεύθερα λιπαρά οξέα. Σε πολλές περιπτώσεις αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, η παρουσία λιπών και ελαίων είναι ανασταλτικός παράγοντας στη διαδικασία αποικοδόμησης του ρυπαντικού φορτίου (Waites et al. 2001).

Παρά τις διατάξεις ελαιολιποσυλλογής στις τυπικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, η απομάκρυνσή τους δεν επιτυγχάνεται στο μέγιστο, με αποτέλεσμα πολλές φορές να εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις σε επόμενα τμήματα του βιολογικού καθαρισμού της εγκατάστασης και να μειώνεται σημαντικά ο βαθμός απόδοσης της επεξεργασίας. Ακόμη και μετά την απομάκρυνσή τους κατά την προεπεξεργασία, χρειάζονται διαχείριση και αποικοδόμηση έτσι ώστε να μην αποτελέσουν υψηλό σημειακό ρυπαντικό φορτίο στους χώρους απόρριψης (π.χ. χωματερές, αποδέκτες). Τα υγρά απόβλητα βιομηχανιών με υψηλές συγκεντρώσεις σε λιπαρές ουσίες εμφανίζουν υψηλή ρυπαντική φόρτιση και είναι σε θέση να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον διότι α) περιορίζουν το φάσμα των μικροοργανισμών που μπορούν να δράσουν στα άλλα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, β) μπορούν να έχουν τοξικές ιδιότητες κατά την απόρριψη σε αποδέκτες και οικοσυστήματα και γ) η βιοαποικοδόμησή τους είναι βραδεία και συντελείται από εξειδικευμένες ομάδες μικροοργανισμών (Metcalf & Eddy, 2003).

#### **2.6.4 Παραγόμενα Απόβλητα από την Παραγωγή Ζύθου και Αιθυλικής Αλκοόλης από Υλικά που υφίστανται Ζύμωση.**

Στον κλάδο ποτοποιίας τα κυριότερα ρεύματα αποβλήτων αποτελούν τα υγρά απόβλητα και τα στερεά απορρίμματα. Τα στερεά απορρίμματα προέρχονται κυρίως από σπόρους και υλικά που χρησιμοποιούνται στη διεργασία της ζύμωσης. Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τη ζύμωση χαρακτηρίζονται από BOD<sub>5</sub>: 1,4-4,1 kg O<sub>2</sub>/t κριθάρι και COD: 2,4-7,0 kg O<sub>2</sub>/t σημαντικά υψηλότερο συγκρινόμενο με άλλους τομείς της βιομηχανίας τροφίμων (ΕΥΑΘ, 2009).

#### **2.6.5 Παραγόμενα Απόβλητα από την Παραγωγή Γαλακτοκομικών.**

Το μεγαλύτερο μέρος του υπολειμματικού γάλακτος στα υγρά απόβλητα των μονάδων παραγωγής γαλακτοκομικών προέρχεται από την ενεργοποίηση και διακοπή της διεργασίας της παστερίωσης που πραγματοποιείται σε σύντομο χρόνο και υψηλές θερμοκρασίες. Το απόβλητο είναι καθαρό γάλα αναμεμιγμένο με νερό. Ένα δεύτερο σημαντικό ρεύμα αποβλήτων στη βιομηχανία γαλακτοκομικών προέρχεται από τον καθαρισμό του εξοπλισμού και των δεξαμενών. Περιλαμβάνει υπολείμματα γάλακτος και καθαριστικά. Το γάλα αποτελεί το 90% περίπου του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων των μονάδων παραγωγής γαλακτοκομικών.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αποβλήτων των βιομηχανιών επεξεργασίας γάλακτος είναι :

- Υψηλό οργανικό φορτίο (λιπαρές ουσίες, πρωτεΐνες, απορρυπαντικά).
- Μεγάλες διακυμάνσεις στην παροχή των αποβλήτων.
- Μεγάλες διακυμάνσεις του pH (~4.2 ως 9.6~) .
- Σχετικά υψηλό φορτίο αιωρούμενων σωματιδίων.

(Οδηγία 96/61/EK)

Η ποιότητα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων επεξεργασίας γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Το μέγεθος της δυναμικής ρύπανσης των αποβλήτων φαίνεται από τις τιμές BOD<sub>5</sub> του γάλακτος και των προϊόντων αυτού καθώς και των συστατικών στο σύνολο των υγρών αποβλήτων (Πίνακες 2 και 3).

**Πίνακας 2:** BOD<sub>5</sub> διαφορετικών ειδών γάλακτος και σχετικών προϊόντων.

Είδος γάλακτος-σχετικού προϊόντος	BOD <sub>5</sub> (ppm)
<b>Πρόβειο γάλα (πλήρες)</b>	<b>156000</b>
<b>Αίγειο γάλα (πλήρες)</b>	<b>116000</b>
<b>Αγελαδινό γάλα (πλήρες)</b>	<b>104000</b>
<b>Αγελαδινό γάλα (αποβουτυρωμένο)</b>	<b>73000</b>
<b>Αγελαδινό γάλα (άπαχο)</b>	<b>67000</b>
<b>Αγελαδινό βουτυρόγαλα</b>	<b>68000</b>
<b>Αγελαδινό τυρόγαλα</b>	<b>34000</b>
<b>Κρέμα (40%)</b>	<b>399000</b>

**Πίνακας 3:** BOD<sub>5</sub> διαφόρων υγρών που αποτελούν συστατικά των υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών επεξεργασίας γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων.

Υγρά συστατικά	BOD <sub>5</sub> (ppm)
<b>Πλήρες γάλα</b>	16000-95000
<b>Αποβουτυρωμένο γάλα</b>	60000-70000
<b>Βουτυρόγαλα</b>	50000-60000
<b>Ορός γάλακτος</b>	30000-40000
<b>Νερό πλυσίματος γαλακτοκομείου</b>	1000
<b>Νερό πλυσίματος τυροκομείου</b>	1500-3000

Οι τιμές που αναφέρονται στους Πίνακες 2 και 3 προέρχονται από στοιχεία 5 γαλακτοβιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης (στοιχεία από Διεύθ. Περιβάλλοντος, Νομαρχία Θεσσαλονίκης).



## 2.6.6 Απόβλητα βιομηχανιών αρτοποιίας- ζύμης.

Οι βιομηχανίες παρασκευής-επεξεργασίας τροφίμων παράγουν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων, αφού το νερό χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια των περισσότερων διεργασιών από την παραγωγή, τον καθαρισμό, την απολύμανση, τη θερμική επεξεργασία, τη ψύξη μέχρι και τη συσκευασία. Τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων συχνά εμφανίζουν υψηλές τιμές χρώματος, οργανικού φορτίου (COD, BOD), μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων και διαλυτών στερεών, και παθογόνους μικροοργανισμούς. Υγρά απόβλητα με τις παραπάνω ιδιότητες απατώνται σε μεγάλο βαθμό από βιομηχανίες αρτοποιίας-ζύμης και από βιομηχανίες κονσερβοποίησης λαχανικών, φρούτων και οσπρίων.

Τα υγρά απόβλητα από την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας είναι ένα περίπλοκο μίγμα. Οι περισσότερες από τις προσμείξεις συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι συνέπεια της χρήσης μελάσας ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή της ζύμης. Η μελάσα χρησιμοποιείται στην παρασκευή ζύμης αρτοποιίας, στις τεχνολογίες ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης, κитρικού, γαλακτικού και γλυκονικού οξέων, όπως και γλυκερόλης, βουτανόλης και ακετόνης. Επίσης χρησιμοποιείται ως συστατικό σε ζωοτροφές ή στη παραγωγή αμινοξέων. Η μελάσα περιλαμβάνεται μετά την επεξεργασία των ζαχαρότευλων περιέχει περίπου 60% ζαχαρόζη και 40% άλλα συστατικά (και τα δύο επί ξηρού). Οι μη ζαχαρούχες ενώσεις, εκφρασμένες ως ποσοστιαίο βάρος της μελάσας, συμπεριλαμβάνουν: 10% ανόργανα άλατα, ιδίως άλατα καλίου, περίπου 1,2% ραφφινόζη, τον τριζαχαρίτη κέστόζη που παράγεται κατά την επεξεργασία, οργανικά οξέα (μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό) και αζωτούχες ενώσεις (αμινοξέα, βεταΐνη, κλπ.). Τα κύρια αμινοξέα είναι το γλουταμινικό οξύ και το παραγωγό του, καρβοξυλικό οξύ της πυρρολιδόνης. Η μελάσα που απομένει μετά την επεξεργασία του καλαμοζάχαρου περιέχει περίπου 4% ιμπερτοζάχαρο, 30-40% ζαχαρόζη, 10-25% αναγωγικές ενώσεις, πολύ μικρή ποσότητα ραφφινόζης και καθόλου βεταΐνη, αλλά αντίθετα με τη μελάσα του τεύτλου, περιέχεται περίπου 5% ακκονιτικό οξύ (E.P.A., 1995).

Τα ζαχαρότευτλα δεν περιέχουν χρωστικές ύλες, ωστόσο περιέχουν ουσίες που σχηματίζουν χρώμα. Οι ουσίες αυτές που προκαλούν την αλλαγή στο χρώμα, μπορεί να είναι σακχαρούχες (προϊόντα καραμελλοποίησης, μελανοϊδίνες) και μη σακχαρούχες (ενώσεις φαινόλης-σιδήρου, μελανίνες). Οι χρωστικές ουσίες, που εμφανίζονται στα πλαίσια της παραγωγής ζάχαρης, μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες ομάδες:

- Προϊόντα καραμελλοποίησης. Οι ουσίες αυτές είναι αποτέλεσμα της θερμικής αποσύνθεσης (συμπεριλαμβανομένου της απώλειας νερού) της σακχαρόζης, ενώ δεν περιέχουν άζωτο.
- Ενώσεις φαινόλης – σιδήρου. Η πυροκατεχόλη (χρωστική ουσία των φυτών) που βρίσκεται στην επιδερμίδα και την κορυφή των τεύτλων, οδηγεί στο σχηματισμό κιτρινοπράσινου χρώματος κατά τον αποχρωματισμό του χυμού της ζάχαρης. Είναι γνωστό ότι αυτή η αλλαγή οφείλεται στο σχηματισμό ενώσεων πυροκατεχόλης – σιδήρου. Αυτές δεν απομακρύνονται εντελώς κατά τη διάρκεια της διαύγανσης του χυμού της ζάχαρης και μπορεί να βρεθεί στη μελάσα.
- Μελανοϊδίνες. Οι μελανοϊδίνες είναι πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους και κυρίως χρωστικά συστατικά. Γενικά, θεωρείται σήμερα ότι αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ πυρηνόφιλων - ηλεκτρονιόφιλων ενδιάμεσων της

αντίδρασης Maillard οδηγούν στο σχηματισμό των έγχρωμων συστατικών, που ονομάζονται μελανοΐδινες (Belitz et al., 2006).

- Μελανίνες. Η τυροσινάση των τεύτλων, που ανήκει στις οξειδάσες πολυφενόλης, περιέχουν χαλκό στο ενεργό άκρο τους. Σε επαφή με οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει οξείδωση σε πολλές αρωματικές ενώσεις (πυροκατεχόλη, τυροσίνη) και να παραχθεί σκούρος γκρι χρωματισμός. Η αντίδραση αυτή, γνωστή ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί μόνο οξείδωση με ενζυμική κατάλυση για την πραγματοποίησή της. Οι μελανίνες σπάνια εμφανίζονται στη μελάσα (Blonskaja & Zub, 2009).

### 2.6.7 Τα κυριότερα απόβλητα που παράγονται στους επιμέρους κλάδους της βιομηχανίας τροφίμων.

Παρακάτω φαίνονται συγκεντρωμένα όλα τα είδη των παραγόμενων αποβλήτων από βιομηχανίες τροφίμων (Πίνακας 4).

**Πίνακας 4.** Συγκεντρωτικός πίνακας όλων των ειδών αποβλήτων από βιομηχανίες τροφίμων.

<i>Δραστηριότητα</i>	<i>Αέριες εκπομπές</i>	<i>Υγρά απόβλητα</i>	<i>Στερεά Απόβλητα</i>
<i>Επεξεργασία Κρέατος</i>	<i>Οσμές</i>	<i>BOD, COD, SS, νερό έκπλυσης, αίμα</i>	<i>Συσκευασίες, τρίχες, δέρμα, φτερά, οστά, υπολείμματα</i>
<i>Επεξεργασία και συντήρηση βρώσιμων αλιευμάτων και των προϊόντων του</i>	<i>Οσμές, θερμική ρύπανση, απαέρια καύσης, υδρόθειο</i>	<i>BOD, COD, SS, λίπη και έλαια</i>	<i>Λέπια, εντόσθια ψαριών, όστρακα, συσκευασίες</i>
<i>Επεξεργασία και συντήρηση φρούτων και λαχανικών</i>	<i>Οσμές, καυσαέρια (σωματίδια, SO<sub>2</sub>, HC, CO), σκόνη</i>	<i>BOD, COD, SS</i>	<i>Ανεπιθύμητα στερεά (κυρίως ανόργανα υλικά, όπως χώμα, πέτρες κλπ.), τμήματα της πρώτης ύλης (σαρκώματα καρπού, πούλπα, φλοιοί, σπόροι, πυρήνες), συσκευασίες</i>

<b>Παραγωγή φυτικών ελαίων και λιπών</b>			
<b>Παραγωγή ελαιόλαδου (ελαιοτριβεία)</b>	<b>Οσμές</b>	<b>BOD, COD, SS, φυσικές χρωστικές ουσίες</b>	<b>Φύλλα ελαιοδέντρων</b>
<b>Παραγωγή πυρηνελαίου (πυρηνελαιουργεία)</b>	<b>Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), αιωρούμενα σωματίδια (PM), απαέρια καύσης (CO<sub>2</sub>, μικρές ποσοότητες CO, VOC, μικρές ποσοότητες SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>)</b>	<b>Απόνερα έκπλυσης, θερμικό φορτίο νερών ψύξης, ανόργανα άλατα από απομάστευση πύργων ψύξης και ατμολέβητα</b>	
<b>Παραγωγή λοιπών φυτικών ελαίων (σπορελαιουργεία)</b>	<b>Καυσαέρια (CO<sub>2</sub>, CO, VOC, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), σωματίδια, υδρατμοί</b>	<b>Απόνερα έκπλυσης, θερμικό φορτίο νερών ψύξης, ανόργανα άλατα από στρατσώνα ατμολέβητα</b>	<b>Χώμα, άμμος, πέτρες, ξύλα κλπ από το στάδιο καθαρισμού των σπόρων</b>
<b>Παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων</b>	<b>Καυσαέρια, αιωρούμενα σωματίδια, χλωροφθοράνθρακες (CFCs), οσμές</b>	<b>BOD, COD, SS</b>	<b>Στερεά από τη διαύγαση του γάλακτος, τρίμματα τυρόμαζας – τυροπήγματος, συσκευασίες</b>
<b>Παραγωγή προϊόντων αλευρόμυλων, παραγωγή αμύλου και προϊόντων αμύλου</b>			
<b>Παραγωγή προϊόντων αλευρόμυλων</b>	<b>Αιωρούμενα σωματίδια</b>	<b>Μικρές ποσότητες υγρών αποβλήτων από έκπλυση εξοπλισμού και δαπέδων</b>	<b>Πολύ μικρές ποσότητες στερεών σωματιδίων αγροτικής προέλευσης, χώμα και άλλες αδρανείς ύλες αγροτικής προέλευσης</b>
<b>Παραγωγή αμύλου και προϊόντων αμύλου</b>	<b>Πολύ μικρές ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων</b>	<b>Αζωτούχες ενώσεις, υδατάνθρακες, οργανικά οξέα και μεταλλικά συστατικά, αιωρούμενα στερεά (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη, συνδετικοί ιστοί και μεταλλικά συστατικά)</b>	<b>Αιωρούμενα στερεά, εξαντλημένος ενεργός άνθρακας από την διεργασία των αποχρωματισμών των σιροπιών</b>

**Παραγωγή άλλων ειδών διατροφής (Αρτοποιία, φρυγανιές, μπισκότα, είδη ζαχαροπλαστικής, ζάχαρη, κακάο, ζυμαρικά, καφές κλπ.)**

<i>Αρτοποιία, παραγωγή νωπών ειδών διατροφής, φρυγανιών και μπισκότων και διατηρούμενων ειδών ζαχαροπλαστικής</i>	<i>Αμελητέες εκπομπές VOCs και καυσαερίων</i>	<i>Μικρές ποσότητες υγρών αποβλήτων από έκπλυση εξοπλισμού και δαπέδων (χαμηλό οργανικό φορτίο)</i>	<i>Ζύμες, προϊόντα εκτός προδιαγραφών</i>
<i>Ζάχαρη</i>	<i>Οσμές, αιωρούμενα σωματίδια (PM), πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), διοξείδιο του θείου</i>	<i>Υψηλό οργανικό φορτίο (BOD, COD), SS</i>	<i>Χώμα, λάσπες από μεταφορά και πλύση τεύτλων, ιζήματα ανθρακικού ασβεστίου</i>
<i>Κακάο – σοκολάτα</i>	<i>Αιωρούμενα σωματίδια</i>	<i>Μικρές ποσότητες υγρών αποβλήτων από έκπλυση εξοπλισμού και δαπέδων</i>	<i>Συσκευασίες, προϊόντα εκτός προδιαγραφών</i>
<i>Παραγωγή μακαρονιών, λαζανιών, κουσκούς και παρόμοιων άλλων αλευρωδών προϊόντων</i>	<i>Αιωρούμενα σωματίδια (PM), αμελητέες εκπομπές VOCs, απαέρια καύσης</i>	<i>Μικρές ποσότητες υγρών αποβλήτων από έκπλυση εξοπλισμού και δαπέδων</i>	<i>Υπολείμματα ζυμαρικών από κοπή των άκρων, προϊόντα εκτός προδιαγραφών, συσκευασίες</i>
<i>Επεξεργασία καφέ</i>	<i>Αμελητέες εκπομπές VOCs</i>	<i>Μικρές ποσότητες υγρών αποβλήτων από έκπλυση εξοπλισμού και δαπέδων</i>	<i>Φλοιός (από το στάδιο αποφλοιώσης του καφέ με ατμό)</i>

<b>Ποιοποιία</b>			
<b>Παραγωγή αποσταγμένων αλκοολούχων ποτών</b>	<b>Αιωρούμενα σωματίδια (PM), αμελητέες εκπομπές VOCs, απαέρια καύσης</b>	<b>BOD, COD, υψηλό pH</b>	<b>Ελαττωματικές συσκευασίες (π.χ.σπασμένα μπουκάλια)</b>
<b>Παραγωγή αιθυλικής αλκοόλης από υλικά που υφίστανται ζύμωση</b>	<b>Αμελητέες εκπομπές VOCs</b>	<b>BOD, COD, νερά έκπλυσης εξοπλισμού και δαπέδων</b>	<b>αγροτικές πρώτες ύλες (σταφίδα, σύκα κλπ) «εξαντλημένες σακχάρου»</b>
<b>Παραγωγή κρασιού</b>	<b>Αμελητέες εκπομπές VOCs</b>	<b>Υψηλό οργανικό φορτίο (BOD, COD), υψηλό pH (από έκπλυση μπουκαλιών πριν την εμφιάλωση)</b>	<b>Κοτσάνια, πομάσα (κουκούτσια και φλοιοί σταφυλιών), φίλτρα, ελαττωματικές συσκευασίες (π.χ.σπασμένα μπουκάλια)</b>
<b>Παραγωγή ζύθου</b>	<b>VOCs, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub></b>	<b>Υψηλό οργανικό φορτίο (BOD, COD), SS, υψηλό pH (όταν η έκπλυση των μπουκαλιών γίνεται με αλκαλικά διαλύματα)</b>	<b>Υπολείμματα βύνης (ριζίδια, κ.ά.), εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού, μαγιά, υπόλειμμα ζυθογλεύκους, υπολείμματα διήθησης (μαγιά, κ.ά.), απόβλητα καθαρισμού φιαλών και τυποποίησης (χαρτοπολτός, γυαλί, αλουμίνιο κ.ά.)</b>
<b>Παραγωγή μεταλλικών νερών και αναψυκτικών</b>	<b>Κανσαέρια</b>	<b>Νερά έκπλυσης φιαλών ξκανστικής σόδα, υπολείμματα χαρτιού από την πλύση φιαλών (ετικέτες), απορρυπαντικών, φωσφορικών αλάτων, αιωρούμενων στερεών, οργανικού φορτίου από τα υπολείμματα αναψυκτικού στα επιστρεφόμενα μπουκάλια, νερά έκπλυσης εξοπλισμού</b>	<b>Απόβλητα συσκευασίας (υαλοθραύσματα, αλουμίνιο, νάιλον)</b>

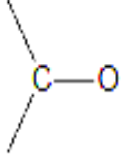
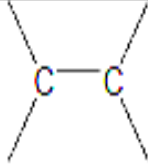
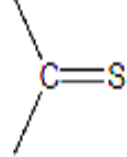
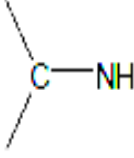
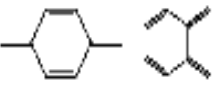
Πηγή: Οδηγός ορθής πρακτικής για την ελαχιστοποίηση αποβλήτων, EYAΘ A.E.

## 2.7 Χημική δομή χρωστικών ουσιών

Τα χρώματα είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες απορροφούν στην ορατή περιοχή και έχουν την ικανότητα, να βάφουν υλικά είτε απ' ευθείας είτε με τη βοήθεια χημικών κατεργασιών. Μια έγχρωμη ένωση αποτελείται από τρία υποσυστήματα: μια *χρωμοφόρα* (*chromophore*) ομάδα (Πίνακας 5) και μια *αυζόχρωμη* ομάδα (*auxochrome*) (Πίνακας 6), οι οποίες είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με ένα *σύστημα συζυγιακών δεσμών* (δομές αρωματικών και ετεροκυκλικών δακτυλίων).

Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι ομάδες – δέκτες ηλεκτρονίων, οι οποίες απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος 250 -1000 nm. Η χρωμοφόρα ομάδα είναι μια περιοχή στο μόριο όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο διαφορετικών μοριακών τροχιακών βρίσκεται στο φάσμα του ορατού. Το ορατό φως απορροφάται από την χρωμοφόρα ομάδα με αποτέλεσμα τη διέγερση ηλεκτρονίων της χρωμοφόρας ομάδας και τη μετάβαση του μορίου από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση. Οι χρωμοφόρες ομάδες συναντώνται σε απομονωμένους πολλαπλούς δεσμούς, και συστήματα συζυγιακών δεσμών (Zolliger, 2003).

**Πίνακας 5:** Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες

Όνομασία	Χημικός τύπος	Όνομασία	Χημικός Τύπος
Αζω-ομάδα	-N=N-	Καρβονυλική ομάδα	
Αζωάμινο-ομάδα	-N=N-NH	Ανθρακική ομάδα	
Νιτρωδό-ομάδα	-N=O -N-OH	Θειοσουλφονική ομάδα	
Νιτρο-ομάδα	-NO <sub>2</sub>	Ομάδα άνθρακας - άζωτο	
Κινοειδής δομή			

Η σύζευξη δυο ή περισσότερων χρωμοφόρων ομάδων προκαλεί μετατόπιση της απορρόφησης της χρωστικής σε μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη κύματος, φαινόμενα γνωστά ως *υποχρωμικό* και *βαθυχρωμικό* αντίστοιχα (Zolliger, 2003).

Οι αυξόχρωμες ομάδες (έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους) μπορούν να είναι είτε δότες ηλεκτρονίων, είτε δέκτες ηλεκτρονίων είτε δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. Λόγω αυτής της χημικής τους δομής έχουν την ικανότητα μέσω ισχυρών ετεροπολικών δεσμών να ενώνονται με τα συστατικά των ινών και να σχηματίζουν άλατα. Οι ομάδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία σε μήκη κύματος  $\lambda > 200\text{nm}$  αλλά έχουν έντονες απορροφήσεις στο υπεριώδες ( $n \rightarrow \sigma^*$  μεταπτώσεις). Οι αυξόχρωμες ομάδες παρόλο που δεν έχουν σχέση με το χρώμα της ουσίας επηρεάζουν σημαντικά την ένταση του χρώματος (ως εκ τούτου και η ελληνικής προελεύσεως διεθνής ονομασία τους, *auxochrome*).

**Πίνακας 6:** Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες

Ονομασία	Χημικός τύπος	Ονομασία	Χημικός τύπος
Πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, τριτοταγείς αμίνες	-NH <sub>2</sub> -NHR -NR <sub>2</sub>	Σουλφονική ομάδα	-SO <sub>3</sub> H
Μεθυλομάδα	-CH <sub>3</sub>	Καρβοξυλομάδα	-COOH
Υδροξυλομάδα	-OH	Νιτροομάδα	-NO <sub>2</sub>

## 2.8 Αποχρωματισμός οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων.

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, η επεξεργασία των υδάτινων απόβλητων προερχόμενα από τα τρόφιμα, τον χρωματισμό, τα καλλυντικά, και βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας είναι ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Οι υφαντουργικές βιομηχανίες και τα βαφεία χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη μαλλί, βαμβάκι ή συνθετικά νήματα και απαιτούν μεγάλες ποσότητες νερού για πλύσιμο, βάψιμο και τύπωμα των υφασμάτων (Αλμπάνης, 1999).

Τα απόβλητα αποχέτευσης από τέτοιες βιομηχανίες περιέχουν περισσότερο από 20% του αρχικού χρώματος. Αν και φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι είναι διαθέσιμες για την επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων, δεν παρουσιάζεται κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα ή οικονομικό πλεονέκτημα. Αυτές οι φυσικές και χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν π.χ. την κροκύδωση, τη προσρόφηση, την ηλεκτροχημική και οξειδωτική υποβάθμιση ή τη χρήση των μικροοργανισμών.

Το χρώμα είναι ένα ιδιαίτερα δύσκολο απόβλητο διότι διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος της βιομηχανικής μονάδας με αποτέλεσμα να πρέπει να επιλέγουμε διαφορετική μέθοδο καθαρισμού του χρώματος από το νερό σύμφωνα με τη χημική δομή του

χρώματος. Καθίσταται λοιπόν απαραίτητη η χρησιμοποίηση επιπλέον διαδικασιών με περισσότερο επιθετική και εκτεταμένη δράση (Shah et al.2003).

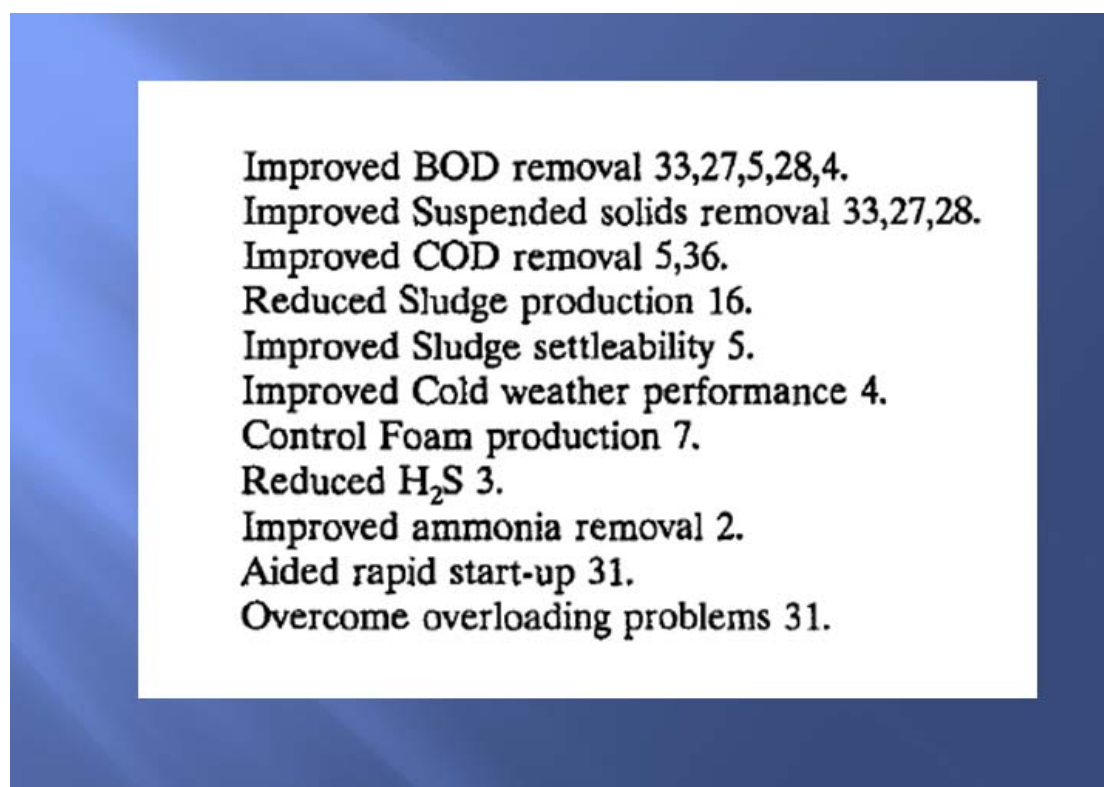
### **2.8.1 Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με τη μέθοδο της βιοενίσχυσης.**

Σε εργαστηριακές έρευνες η βιοενίσχυση (*bioaugmentation*) απέτυχε συχνά, ενώ σε περιπτώσεις που ήταν συχνά επιτυχές, πιθανώς να οφείλεται στην επιβολή σταθερού περιβάλλοντος σε εργαστηριακή κλίμακα. Τα περισσότερα προϊόντα απαιτούν μια περίοδο εγκλιματισμού. Η αποτελεσματική λειτουργία ενός βιολογικού εργοστασίου επεξεργασίας απόβλητου εξαρτάται από τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιεί. Η βιοενίσχυση με βακτηριακή αύξηση, ή αύξηση βιομάζας είναι μια διαδικασία που προσπαθεί να βελτιώσει την επεξεργασία με την αύξηση της ποικιλομορφίας ή/και της δραστηριότητας μέσω της άμεσης εισαγωγής είτε των επιλεγμένων φυσικών μικροοργανισμών είτε των γενετικά αλλαγμένων μικροοργανισμών στο εργοστάσιο επεξεργασίας απόβλητου. Η ανάπτυξη των προϊόντων βιοενίσχυσης περιλαμβάνει τις τεχνικές προσαρμογής, επιλογής και μεταλλαγής μικροοργανισμών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία των αποβλήτων σύμφωνα με τον. Μετά από την απομόνωση των συγκεκριμένων μικροοργανισμών υποβάθμισης υποστρώματων από τα περιβαλλοντικά δείγματα, η έκθεση στις αυξανόμενες ποσότητες υποστρώματος αυξάνει την ανοχή της πίεσης σε αυτές τις ενώσεις. Η εμπορικού επιπέδου παραγωγή μικροοργανισμών περιλαμβάνει τις διαδικασίες ζύμωσης μέσω της φυσικής επιλογής και της προσαρμογής.

Η αξιολόγηση του τύπου και της ποσότητας των προϊόντων της βιοενίσχυσης που απαιτούνται για να διορθώσει την απόδοση εγκαταστάσεων πρέπει να περιλάβει μια αξιολόγηση του υπάρχοντος όρου της διαδικασίας, μέτρα επεξεργασίας που υιοθετούνται, ροή εγκαταστάσεων, αποτελέσματα της βιοενίσχυσης στα επί τόπου υπάρχοντα είδη μικροοργανισμών, στο γηγενή πληθυσμό, αιτίες της φτωχής επεξεργασίας και της τοξικότητα του απόβλητου στους μικροοργανισμούς. Υπάρχουν σήμερα διαθέσιμα διάφορα εμπορικά βακτηριακά προϊόντα που ενισχύουν σύμφωνα με τις υπάρχουσες εργαστηριακές έρευνες τη δυνατότητα βιοενίσχυσης των μικροβιακών γηγενών πληθυσμών (Πίνακας 7).



**Πίνακας 7:** Κωδικοί ονομασίας εμπορικών προϊόντων βιοενίσχυσης.



(Stephenson & Stephenson 1992).

Ένα πρότυπο που αναπτύχθηκε για να αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα των δόσεων συντήρησης των προϊόντων βιοενίσχυσης έδειξε ότι η απόδοσή τους επηρεάζεται από τη δοσολογία, την αναλογία προστιθέμενου βιοενισχυτή προς την αποικοδόμηση-διάσπαση του αποβλήτου και την εισρέουσα συγκέντρωση των ενδεχομένως επικίνδυνων οργανικών ενώσεων (PHOCs). Χωρίς βιοενίσχυση η υποβάθμιση (κατανάλωση, καταστροφή, αποικοδόμηση) είναι αμελητέα, αλλά με την βιοενίσχυση επιταχύνεται η όλη διαδικασία σε ρεαλιστικούς χρόνους, με ρεαλιστικές απαιτήσεις σε όγκους εγκαταστάσεων, κόστους επένδυσης και διεργασίας. Επίσης ανεξάρτητες έρευνες παρουσιάζουν ότι στους εργαστηριακούς όρους υπάρχει συχνά μόνο μια μικρή θετική επίδραση στους μικροοργανισμούς από τη βιοενίσχυση, ενώ σε διαφορετικούς πληθυσμούς μικροοργανισμών με λιγότερους τομείς όρου υπάρχει μια μεγαλύτερη θετική επίδραση (Stephenson & Stephenson 1992).

Διάφοροι συγγραφείς έχουν προτείνει ποικίλους λόγους για την αποτυχία των εμβολίων σε στείρο περιβάλλον μικροοργανισμών:

1. Σε τομείς όπου η συγκέντρωση υποστρωμάτων μπορεί να είναι πάρα πολύ χαμηλή για να υποστηρίξει την αύξηση (Golstein et al., 1985).
2. Το σύστημα μπορεί να περιέχει ανασταλτικές ουσίες ή ανασταλτικούς όρους αύξησης, όπως η θερμοκρασία (Mc Clure et al., 1991).

3. Ο ανταγωνισμός με άλλους μικροοργανισμούς προκαλεί την παρεμπόδιση αύξησης (Horsfall, 1979).
4. Το εμβόλιο μπορεί να χρησιμοποιήσει άλλα οργανικά υποστρώματα στο σύστημα παρά το ρύπο στόχων (Golstein et al., 1985).
5. Ο αριθμός οργανισμών μπορεί να είναι πολύ μικρός για να πραγματοποιήσει τη σημαντική αλλαγή (Lynch et al., 1987).
6. Ο εισαχθείς οργανισμός δεν τίθεται στο περιβάλλον όπου μπορεί αποτελεσματικά να καταναλώσει το επιθυμητό υπόστρωμα (Horsfall, 1979).
7. Πολλά συμπληρώματα βιοενίσχυσης είναι ανίκανα να αρχίσουν τη διακοπή λειτουργίας των ανεπιθύμητων μικροοργανισμών αρκετά γρήγορα χωρίς μια περίοδο εγκλιματισμού (Lange et al., 1988).

Ακόμη μελέτες έχουν δείξει ότι τα αποτελέσματα της βιοενίσχυσης είναι γενικά αναποτελεσματικά. Εάν η βιοενίσχυση λειτουργούσε θα μπορούσε όχι μόνο να βελτιώσει την απόδοση των επαρκώς μεγέθους συστημάτων αλλά και να φέρει τα υπερφορτωμένα συστήματα στη συμμόρφωση. Η βιοενίσχυση θα πρόσφερε μια εναλλακτική λύση στις επενδύσεις μεγάλου κεφαλαίου.

### **2.8.2 Αποχρωματισμός αποβλήτων με βιοενίσχυση και οξειδοαναγωγικό μεσολαβητή.**

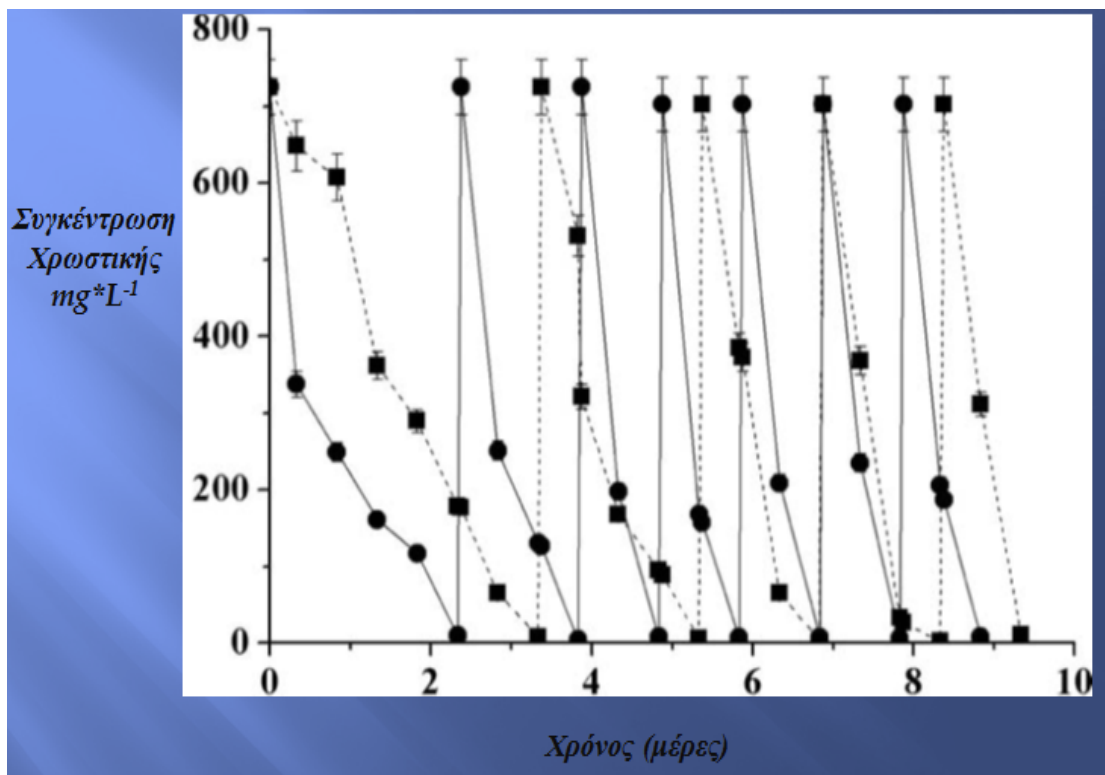
Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την επεξεργασία των αποβλήτων είναι η υψηλή συγκέντρωση του άλατος. Συγκέντρωση άλατος 15-20 % καθιστά δύσκολη τη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Εκτός από τους οργανικούς ρύπους, η υψηλή συγκέντρωση των αλάτων (μέχρι 150-200 g L<sup>-1</sup>) είναι προϊόν συνέπειας των μαζικών επεξεργασιών και των κατασκευαστικών βιομηχανιών των χρωστικών ουσιών. Απόβλητο υπερβολικής συγκέντρωσης αλάτων προκαλεί συνήθως πλασμόλυση ή/και απώλεια δραστηριότητας των κυττάρων και αρνητικές επιδράσεις στην αερόβια ή αναερόβια βιολογική διαδικασία επεξεργασίας σύμφωνα με τους. Αυτό το πρόβλημα θα μπορούσε να επιλυθεί με τη χρησιμοποίηση μικροοργανισμών ανεκτικών στο άλας. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι ορισμένοι ειδικοί μικροοργανισμοί μπορούν να κρατήσουν την υψηλή αποδοτικότητα ακόμη και υπό τους υψηλούς αλατισμένους όρους, δεδομένου ότι έχουν μια προεξέχουσα ικανότητα να παραγάγουν και να συσσωρεύσουν κάποια ουσία για να αντισταθεί στην εξωτερική πίεση. Παρατηρήθηκε ότι μια μάζα ιόντων μετάλλων περιλαμβάνεται υπό μορφή (αντίστοιχων) αλάτων κατά τη διάρκεια των διαδικασιών της βιο-επεξεργασίας των βιομηχανικών απόβλητων. Μερικά απ' αυτά είναι απαραίτητα στοιχεία (π.χ. Mg<sup>2+</sup> και K<sup>+</sup>) ή απαραίτητα ιχνοστοιχεία (π.χ. Al<sup>3+</sup>) για τους οργανισμούς, τα οποία μπορούν να προωθήσουν τις μικροβιακές δραστηριότητες όπως η αντένσταση (*replication*) DNA σε ορισμένη συγκέντρωση. Εκτιμάται ότι, ιόντα μετάλλου όπως Pb<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> βλάπτουν τους μικροοργανισμούς μέσω φυσιολογικών δραστηριοτήτων όπως η πρωτεΐνη που διπλώνει ακόμη και σε μια σχετικά χαμηλή συγκέντρωση (Tan et al., 2009).

Εν τω μεταξύ, επισημαίνεται ότι η βιοενίσχυση, θα μπορούσε να βελτιώσει την κροκύδωση των ενεργών αποβλήτων και να ενισχύσει την αποδοτικότητα αφαίρεσης των δύσκολα διασπασίμων ενώσεων σε σύντομο χρονικό διάστημα. Συστήματα ενεργών απόβλητων με εξειδικευμένο μικροοργανισμό θα μπορούσαν να είναι ένα ισχυρό

εργαλείο για να βελτιώσουν τις διαδικασίες επεξεργασίας απόβλητου ύδατος. Αζωτούχες χρωστικές ουσίες, με μία ή περισσότερες “-N=N-” ομάδες, αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη κατηγορία χρωστικών ουσιών που εφαρμόζονται σε βιομηχανίες όπως οι κλωστοϋφαντουργικές. Μερικές αζωτούχες χρωστικές ουσίες και οι μεταβολικοί μεσάζοντές τους (π.χ. αρωματικές αμίνες) είναι τοξικές και ενδεχομένως μεταλλαξιογονικές και καρκινογόνες. Το απόβλητο από τη βιομηχανία βαφής και εκτύπωσης περιέχει πάντα τις αχρησιμοποίητες χρωστικές ουσίες. Γενικά, οι αχρησιμοποίητες χρωστικές ουσίες αποτελούνται κυρίως από το οργανικό συστατικό. Τα τελευταία χρόνια, πολλές φυσικοχημικές μέθοδοι έχουν υιοθετηθεί για να αποβάλουν το οργανικό συστατικό (συγκεκριμένα αποχρωματισμός) από τις χρωστικές ουσίες που περιέχουν τα απόβλητα αποχέτευσης. Εντούτοις, η βιολογική διαδικασία, ως οικονομική, αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον είναι η εναλλακτική λύση με συνέπεια να επισύρει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις τελευταίες δεκαετίες. Πολλοί μικροοργανισμοί, συμπεριλαμβανομένων των μυκήτων, των βακτηριδίων, της ζύμης και των αλγών(algae) έχει αναφερθεί πως έχουν τη δυνατότητα να αποχρωματίσουν ή αδρανοποιήσουν τις αζωτούχες χρωστικές ουσίες. Σε αξιόπιστες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί βιολογικές διαδικασίες αποχρωματισμού αζωτούχων χρωστικών ουσιών. Μια ακινητοποιημένη (fixiert) μικροβιακή κοινοπραξία (ποικιλία μικροβίων ακίνητη πάνω σε υπόστρωμα) εγκλιματίστηκε για να αποχρωματίσει  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  αζωτούχα χρωστική ουσία με κωδική ονομασία Direct Fast Scarlet 4BS, και το μέγιστο ποσοστό αποχρωματισμού είναι  $81.25 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Εγκλιματισμένα ενεργά απόβλητα από ένα υφαντικό εργοστάσιο επεξεργασίας απόβλητων αποχέτευσης παρουσίασαν ποσοστό αποχρωματισμού 70-90% ποσότητας  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  C. I. μέσα σε 48 ώρες (Tan et al., 2009).

Προφανώς, αυτή η σημαντική τοξικότητα προκαλεί μια πιο μακροχρόνια καθυστέρηση αποχρωματισμού. Εκτός αυτού, περισσότεροι μεσάζοντες θα μπορούσαν να συσσωρευτούν μετά από την υψηλή συγκέντρωση αποχρωμάτισης των χρωστικών ουσιών. Μερικοί από τους μεσάζοντες είναι τοξικότεροι από τις χρωστικές ουσίες, και οδηγούν στην παρεμπόδιση του βιο-αποχρωματισμού(Tan et al., 2009).

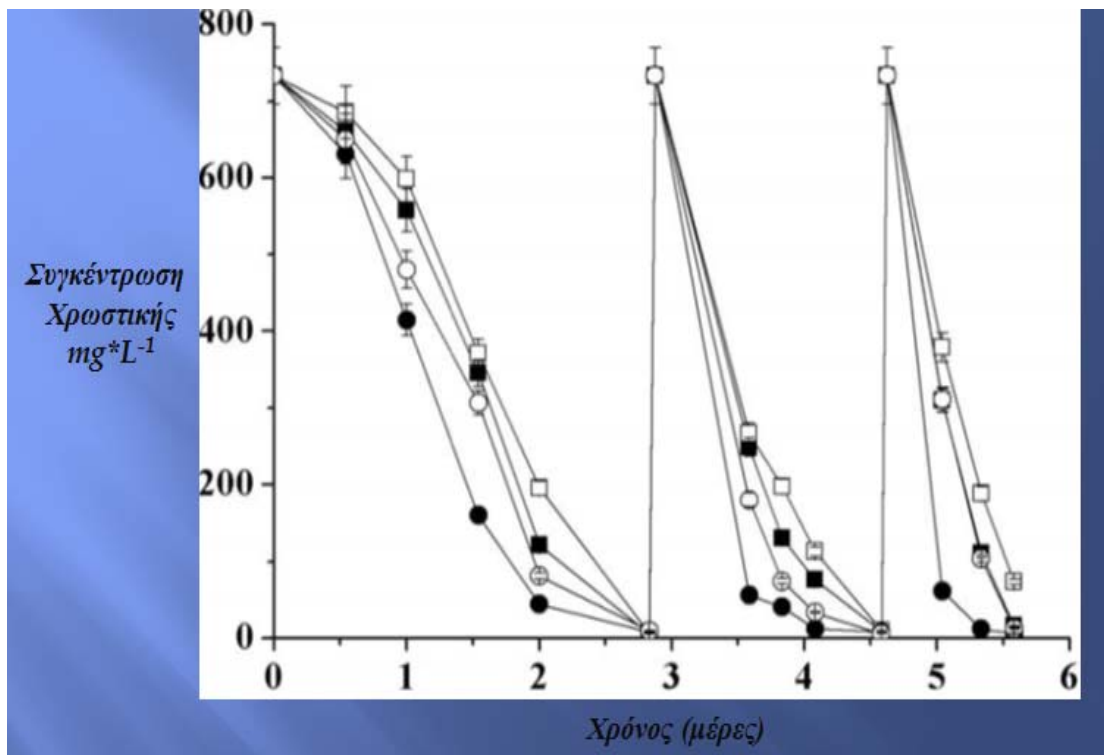
Αποδείχθηκε ότι η ανθρακινόνη δεν θα μπορούσε να ενισχύσει τη διαδικασία στο στάδιο ξεκινήματος επειδή θα εμπόδιζε τους αζωτούχους μικροοργανισμούς σε μη εγκλιματισμένα ενεργά απόβλητα. Όταν η ανθρακινόνη προστέθηκε σε εγκλιματισμένο σύστημα, το μέγιστο ποσοστό αποχρωματισμού ήταν  $700-800 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Σχήμα 3). Η βιολογική επεξεργασία των αζωτούχων χρωστικών ουσιών είναι ευνοϊκή για το περιβάλλον και μέθοδος με ανταγωνιστικό κόστος έναντι της φυσικής και χημικής διαδικασίας αποσύνθεσης (Zhou et al., 2009).



**Σχήμα 3.** Απομάκρυνση της χρωστικής Acid Brilliant Scarlet GR από AS (■) και ASB (●). Αποχρωματισμός με προσθήκη ανθρακινόνης μετά από εγκλιματισμό

(Zhou et al., 2010).

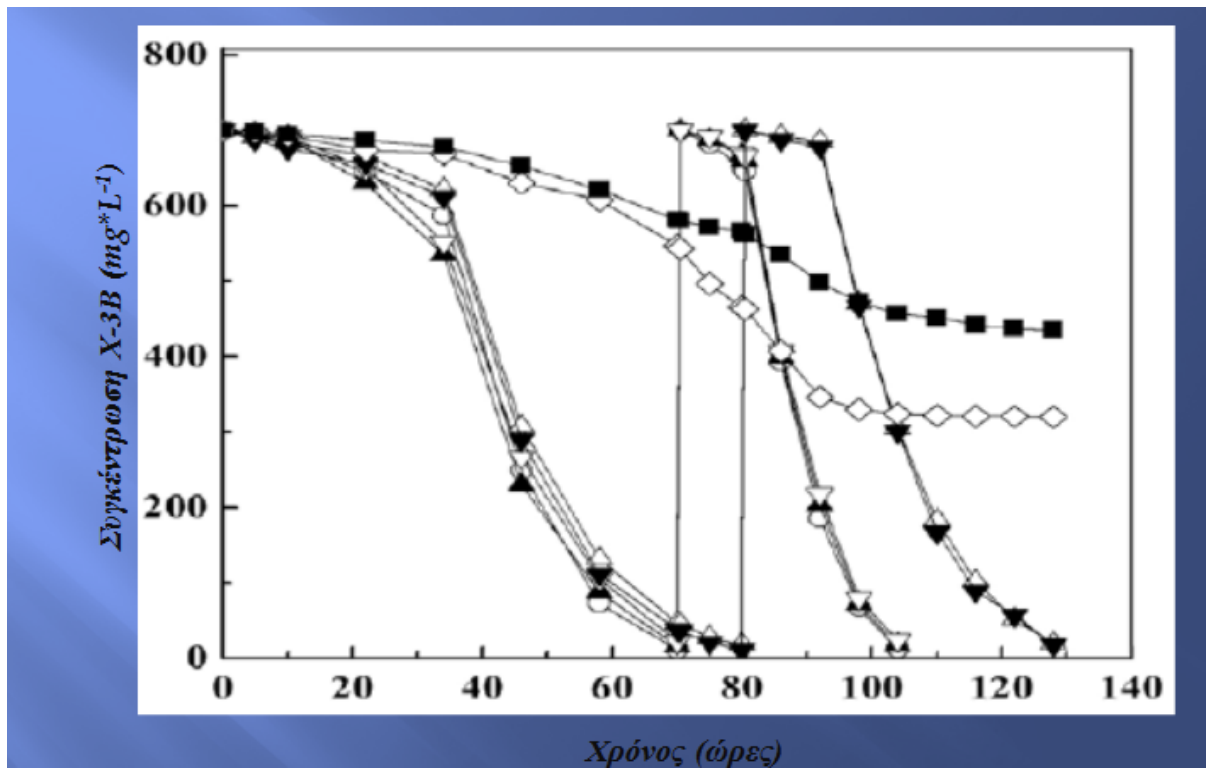
Για τον εγκλιματισμό του συστήματος χρησιμοποιείται μία αλληλουχία αναερόβια-αερόβια τεχνική η οποία έχει επιλεγεί για τη βιολογική επεξεργασία του αζωτούχου απόβλητου ύδατος χρωστικών ουσιών. Σε τέτοιο συνδυασμένο σύστημα, τα αναερόβια και τα προαιρετικά μικρόβια διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στην αποσύνθεση (των απειθών) αζωτούχων χρωστικών ουσιών στις μικρές μοριακές ενώσεις που θα μπορούσαν να διασπαστούν εύκολα από τα αερόβια μικρόβια (Σχήμα 4). Ακόμη αναφέρεται πως οι οξειδοαναγωγικές ενώσεις μεσολάβησης θα μπορούσαν να αυξήσουν ποσοστό μείωσης αζωτούχων χρωστικών ουσιών με τα ηλεκτρόνια από τους μικροοργανισμούς ή οι χημικοί δότες ηλεκτρονίων στις δεχόμενες ηλεκτρόνιες αζωτούχες χρωστικές ουσίες (Zhou et al., 2010).



**Σχήμα 4.** Απομάκρυνση της χρωστικής Acid Brilliant Scarlet GR από AS (■), ASB (●), ASA (□), ASAB (○). AS: Συμβατικά απόβλητα, ASB: Απόβλητα λάσπης, ASA: οξειδοαναγωγικώς επεξεργασμένα απόβλητα, ASAB: συνδυασμός βιοενισχυμένων & οξειδοαναγωγικώς καταλυμένων αποβλήτων.

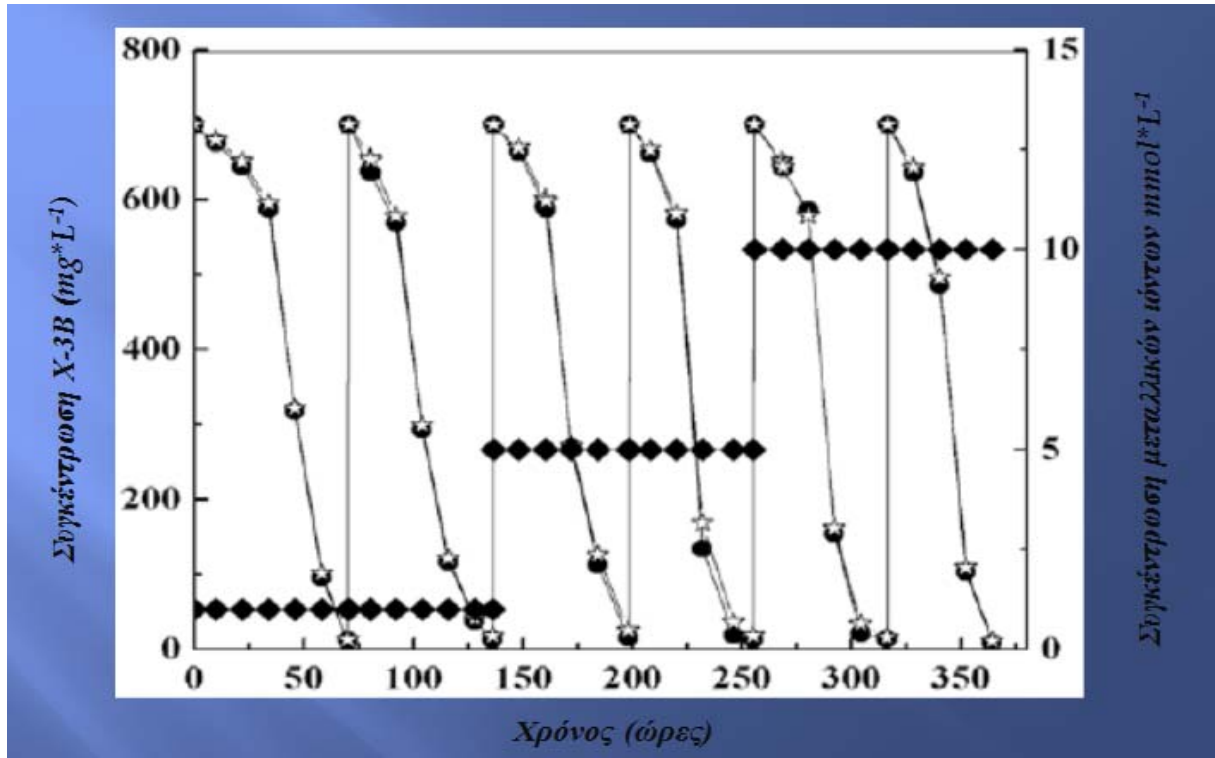
(Zhou et al., 2010)

Σε άλλη εργασία ερευνήθηκαν τα αποτελέσματα αποχρωματισμού του αντιδραστήριου Brilliant Red X-3B με ιόντα μετάλλων ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Το αντίστοιχο χρονικό διάστημα παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 5). Η επίδραση έξι ιόντων μετάλλων στις διαδικασίες βιο-αποχρωματισμού ταξινομήθηκε σε τρεις περιπτώσεις. Κατά τη διάρκεια των πέντε ημερών έρευνας, η προαχθείσα απόδοση αποχρωματισμού λήφθηκε από τα συστήματα που περιείχαν  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$ . Εν τω μεταξύ, ο  $\text{Cu}^{2+}$  εμπόδιζε τον μικροβιολογικό αποχρωματισμό εντελώς. Το  $\text{Al}^{3+}$  και το  $\text{Zn}^{2+}$  παρουσίασε μερικά αποτελέσματα παρεμπόδισης. Με την αυξανόμενη συγκέντρωση  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Ca}^{2+}$ , παρατηρήθηκε το ελάχιστο ποσοστό αποχρωματισμού (Σχήμα 6). Εντούτοις, όταν αυξήθηκε η συγκέντρωση  $\text{Al}^{3+}$  ή  $\text{Zn}^{2+}$  από  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  στα  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , τα ποσοστά αποχρωματισμού τείνουν ακόμα σε πιο αργό ρυθμό δεδομένου ότι, για πάνω από 50 ώρες απαιτήθηκε για να αποχρωματίσει εντελώς  $700 \text{ mg L}^{-1}$  του αντιδραστήριου X-3B (Σχήμα 7). Όταν αυξήθηκε η συγκέντρωση  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$  περαιτέρω 10 στο  $\text{mmol L}^{-1}$ , τότε και οι δύο διαδικασίες ήταν εμποδισμένες εντελώς (Tan et al., 2009).



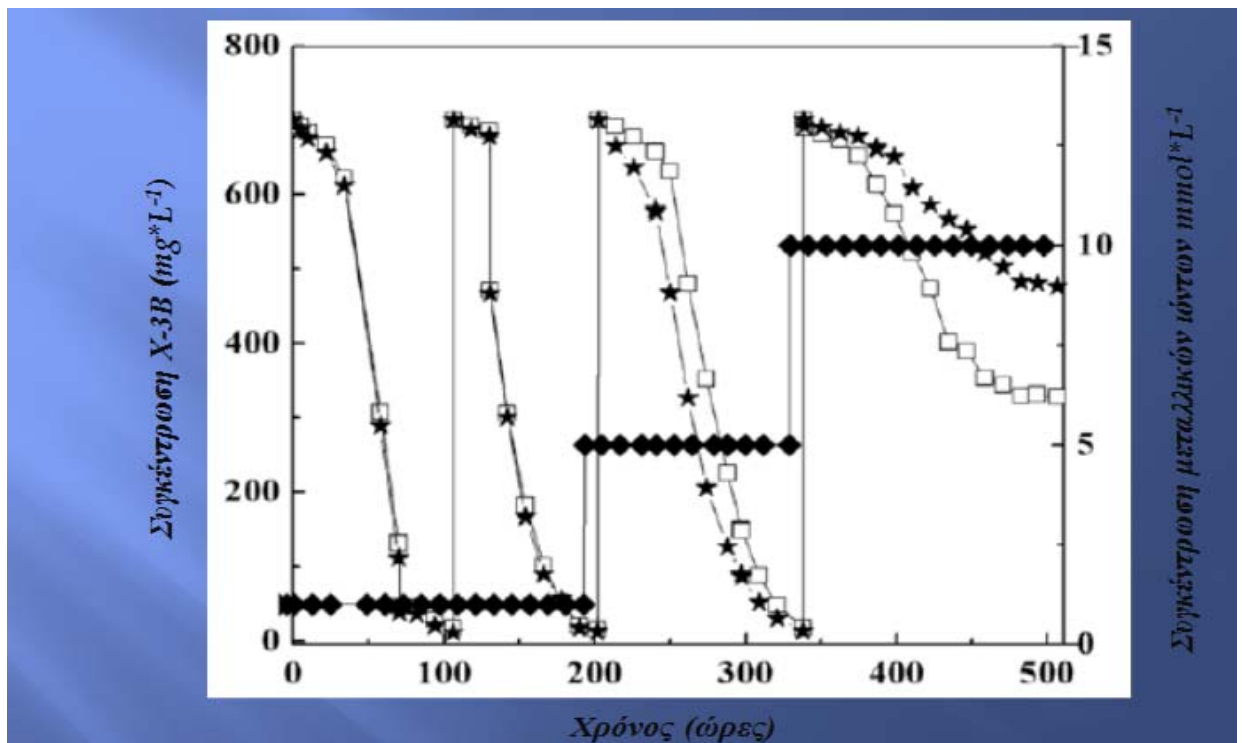
**Σχήμα 5.** Αποχρωματισμός της χρωστικής Reactive Brilliant Red X-3B σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσία διαφορετικών μεταλλικών ιόντων  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , (○)  $\text{Mg}^{2+}$ , (▲)  $\text{Ca}^{2+}$ , (□)  $\text{Al}^{3+}$ , (□)  $\text{Zn}^{2+}$ , (▼)  $\text{Pb}^{2+}$ , (◇)  $\text{Cu}^{2+}$ , (■) blank.

(Tan et al., 2009).



**Σχήμα 6.** Αποχρωματισμός της χρωστικής Reactive Brilliant Red X-3B σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσία (●)  $\text{Mg}^{2+}$ , (\*)  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Τα προστιθέμενα μεταλλικά ιόντα αντιπροσωπεύονται με (◆).

(Tan et al., 2009).



**Σχήμα 7.** Αποχρωματισμός της χρωστικής Reactive Brilliant Red X-3B σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσία (■)  $Al^{3+}$ , (\*)  $Zn^{2+}$  mmol\*L<sup>-1</sup>. Τα προστιθέμενα μεταλλικά ιόντα αντιπροσωπεύονται με (♦).

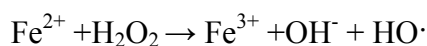
(Tan et al., 2009).

Αποδείχθηκε ότι το  $Ca^{2+}$  και το  $Mg^{2+}$  μπορούν να επιταχύνουν τον αποχρωματισμό σε συγκέντρωση 1 mmol L<sup>-1</sup> ως 10 mmol L<sup>-1</sup>, το οποίο είναι σύμφωνο με την προηγούμενη μελέτη. Επιπλέον, τα μέτρια ανασταλτικά αποτελέσματα των  $Al^{3+}$  και  $Zn^{2+}$  στη μικροβιακή δραστηριότητα αρχίζουν να ενεργούν σε συγκέντρωση πάνω από 1 mmol L<sup>-1</sup>. Υποδείχθηκε ότι ιόντα μετάλλων ιχθάν όπως  $Al^{3+}$  και  $Zn^{2+}$  προκαλούν τη δηλητηρίαση μικροοργανισμών σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τον περιορισμό περίπου 1 mg L<sup>-1</sup>. Έτσι 1 mmol L<sup>-1</sup>  $Cu^{2+}$  εμπόδισε τον αποχρωματισμό που οφείλεται στην υψηλή βιοτοξικότητά του, επειδή περίπου 0.078 το mmol L<sup>-1</sup>  $Cu^{2+}$  μπορεί να είναι επιβλαβές στα ενεργά απόβλητα, και η παρεμπόδιση είναι πάντα αμετάκλητη. Εντούτοις, ήταν απροσδόκητο ότι 1 mmol L<sup>-1</sup>  $Pb^{2+}$  παρουσίασε ελάχιστο αποτέλεσμα αποχρωματισμού. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι όταν εκτίθεται στην υψηλή συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας, η μικροβιακή κοινότητα παρουσίασε καλή αποχρωματιστική εκτέλεση. Το χρώμα περισσότερο από 95% αφαιρέθηκε μέσα σε διάστημα 24 ωρών όταν το αρχικό αντιδραστήριο X-3B είχε συγκέντρωση 1100 mg L<sup>-1</sup>. Υπό τους υψηλός-αλατισμένους όρους (150 g L<sup>-1</sup> NaCl), 700 mg L<sup>-1</sup> αντιδραστηρίου X-3B αποχρωματίστηκαν επίσης εντελώς σε 24 ώρες. Εντούτοις, τα ιόντα μετάλλων (1 mmol L<sup>-1</sup>) επέδειξαν διαφορετικά αποτελέσματα σε αυτές τις βιολογικές αποχρωματίστηκες διαδικασίες. Αποδείχθηκε ότι το  $Mg^{2+}$ , το  $Ca^{2+}$  και ο  $Pb^{2+}$  θα μπορούσαν να υποκινήσουν αποχρωματισμό. Τα  $Al^{3+}$  και  $Zn^{2+}$  έφεραν μερική παρεμπόδιση αποχρωματισμού, ενώ, ο  $Cu^{2+}$  εμποδίζει τη διαδικασία. Επιπλέον, τα αποτελέσματα παρεμπόδισης ενισχύθηκαν με αυξανόμενη συγκέντρωση  $Al^{3+}$  και  $Zn^{2+}$ , αλλά μικρή επιρροή παρατηρήθηκε όταν αυξήθηκε η συγκέντρωση των  $Mg^{2+}$  και  $Ca^{2+}$  (Tan et al., 2009).

### 2.8.3 Μέθοδος Fenton

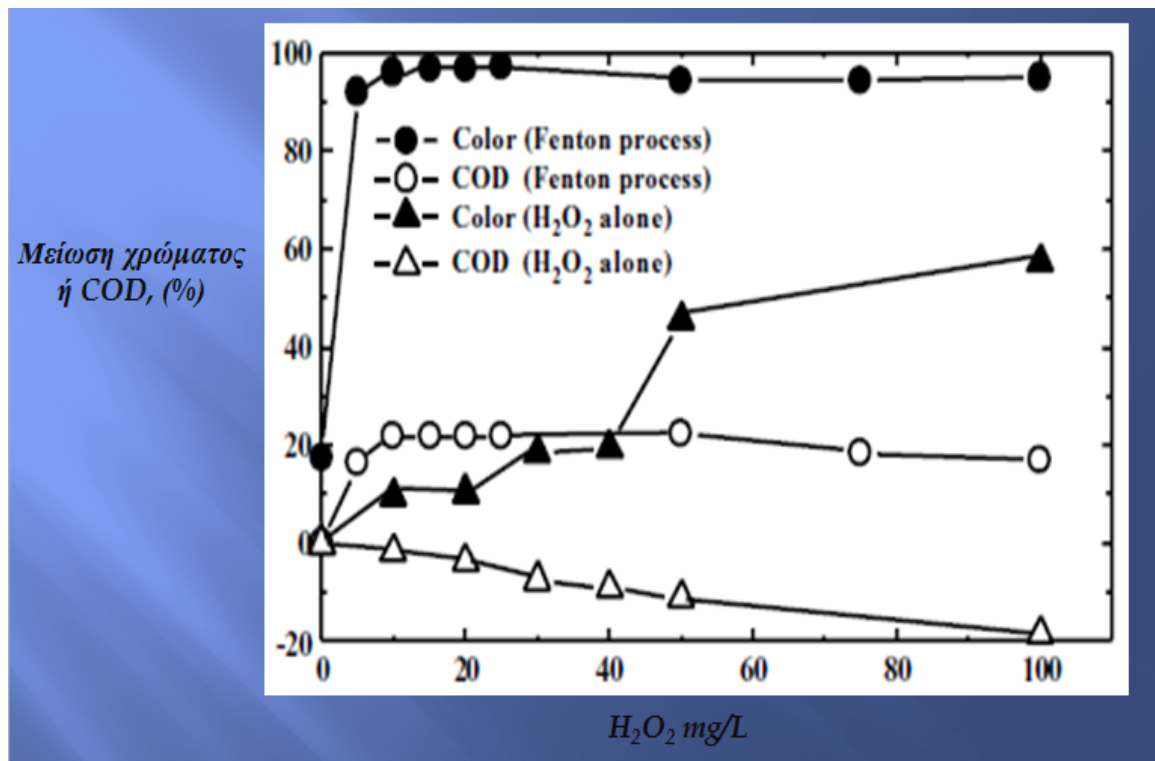
Μέθοδος οξειδωσης και ιζηματοποίησης για την αφαίρεση χρώματος και COD (χημικά απαιτούμενου οξυγόνου).

Η μέθοδος παρουσιάζει μεγάλη εφαρμογή σε βιομηχανίες συνθετικών υφασμάτων όπου το απόβλητο περιέχει πολυβινυλικό οινόπνευμα και την χρωστική ουσία, με κωδικό όνομα R94H. Οι πειραματικές μεταβλητές που μελετώνται περιλαμβάνουν τις δόσεις των αλάτων σιδήρου και του υπεροξειδίου υδρογόνου, τον χρόνο οξειδωσης, εναλλάσσοντας την ταχύτητα και το οργανικό περιεχόμενο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το χρώμα αφαιρέθηκε κυρίως από την οξειδωση Fenton. Η διαδικασία Fenton χρησιμοποιεί ιόντα σιδήρου (II) και υπεροξείδιο υδρογόνου  $H_2O_2$  σε όξινο περιβάλλον pH, ώστε να επιτευχθεί οξειδωση και ιζηματοποίηση με στόχο την αφαίρεση χρώματος και τη μείωση του COD από τα απόβλητα. Όπως φαίνεται στην αντίδραση (1), παράγεται ισχυρή οξειδωτική, ελεύθερη ρίζα (radial) υδροξυλίου  $-HO$ . Τα ιόντα σιδήρου οξειδώνονται σε ιόντα σιδήρου (III). Δεδομένου ότι και τα σιδηρούχα και σιδηρικά ιόντα είναι πηκτικά, η διαδικασία Fenton μπορεί επομένως να έχει διπλές λειτουργίες την οξειδωση και τη πήξης στη διαδικασία επεξεργασίας. Στο παρελθόν, η διαδικασία Fenton έχει χρησιμοποιηθεί για να μεταχειριστεί τα τοξικά απόβλητα και για αποχρωματισμό (Fang-Kang et al., 2002).





Η αφαίρεση του χρώματος με τη διαδικασία Fenton απαιτεί σχετικά χαμηλότερες δόσεις  $H_2O_2$ , ενώ, πολύ υψηλότερες δόσεις και  $H_2O_2$  και είναι απαραίτητες για να λάβουν το ίδιο επίπεδο αφαίρεσης COD. Αυτό δείχνει ότι υπάρχει απολύτως διαφορετικός μηχανισμός για την αφαίρεση του χρώματος και του COD από το (υφαντικό) απόβλητο με τη διαδικασία Fenton. Παρακάτω παρουσιάζεται (Σχήμα 8) η αφαίρεση του χρώματος και του COD σε διαφορετικές συγκεντρώσεις  $H_2O_2$ . Το pH ισούται με 4. Παρουσία  $H_2O_2$  μόνο η αφαίρεση του χρώματος αυξήθηκε από 10% σε 57% και η αφαίρεση COD μειώθηκε από 2% σε 15% όπως και η δόση  $H_2O_2$  αυξήθηκε από 10 έως 100 mg/L, αντίστοιχα. Η αρνητική αφαίρεση COD οφείλεται στο υπόλοιπο  $H_2O_2$ , το οποίο καταναλώνει  $K_2Cr_2O_7$ . Με άλλα λόγια, κατά εφαρμογή των υψηλών δόσεων του αντιδραστηρίου Fenton, το χρώμα και το COD μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά συγχρόνως, αλλά είναι μόνο ικανοποιητικό για την αφαίρεση χρώματος στις χαμηλότερες δόσεις. (Fang- Kang et al., 2002).



**Σχήμα 8.** Επίδραση της δόσης του υπεροξειδίου υδρογόνου στη μείωση του χρώματος και του COD με τη διαδικασία Fenton και του  $H_2O_2$  (η διαδικασία Fenton περιλαμβάνει την οξείδωση και την πήξη).

(Fang- Kang et al., 2002).

#### 2.8.4 Αποχρωματισμός συνθετικών χρωστικών ουσιών με τη χρήση ασκορβικού οξέος (II), κοβαλτίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου και χαλκού.

Οι συνθετικές χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται εκτενώς για τη βαφή κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, την εκτύπωση χρώματος και άλλες βιομηχανικές

εφαρμογές. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, η αφαίρεση χρώματος από τη βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας έχει προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή λόγω της ύπαρξης χρώματος στη λήψη του νερού και της τοξικότητας ορισμένων χρωστικών ουσιών. Η δομική ποικιλομορφία των συνθετικών χρωστικών ουσιών προκύπτει από τη χρήση των διαφορετικών χρωμοφόρων ομάδων π.χ. αζωτούχων, της ανθρακινόνης, του μεθανίου και των πολυμερών ομάδων. Αυτές οι ενώσεις έχουν μια μεγάλη ποικιλία χρωμάτων και χημικών δομών και τα περισσότερα από αυτά είναι απειθή (μη δημιουργία ιζήματος) για να κατευθύνουν τη μικροβιακή υποβάθμιση. Η τοξικότητα των χρωστικών ουσιών είναι συνήθως χαμηλή εκτός από τις αζωτούχες χρωστικές ουσίες που αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη ομάδα χρωστικών ουσιών και αποτελούν περίπου 70% όλων των υφαντικών χρωστικών ουσιών παραχθεισών. Οι αζωτούχες χρωστικές ουσίες στα απόβλητα αποχέτευσης υποβιβάζονται από τους μικροοργανισμούς που παράγουν τις ενδεχομένως καρκινογόνες αμίνες που διαδίδουν στο οικοσύστημα. Η παρουσία χρωστικών ουσιών ή προϊόντων υποβάθμισής τους στο νερό μπορεί να προκαλέσει τις αναταραχές όπως ναυτία, αιμορραγία και έλκος του δέρματος και των βλεννοδών μεμβρανών. Φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι για τη μεταχείριση και περιορισμό των συνθετικών ουσιών στο νερό είναι διαθέσιμες, γίνεται προσπάθεια να αναπτυχθεί ένα αποδοτικό και οικονομικό σύστημα για αποχρωματισμό των αποβλήτων αποχέτευσης αλλά χωρίς να είναι επιτυχής. Συμβατικές επεξεργασίες των υφαντικών αποβλήτων αποχέτευσης είναι η κροκύδωση, η προσρόφηση, η ηλεκτροχημική και η οξειδωτική υποβάθμιση περιορίζονται από τις υψηλές δαπάνες τους (Verma et al., 2003).

Η πολυπλοκότητα του μικροβιακού συστήματος για την υποβάθμιση κάνει αυτήν την διαδικασία μάλλον αργή και δαπανηρή. Μια εναλλακτική μέθοδος είναι η χρήση των αντιδράσεων που παράγουν τα αντιδραστικά είδη οξυγόνου όπως οι ρίζες υδροξυλίου. Αυτοί μπορούν γρήγορα και να οξειδώσουν έναν ευρύ φάσμα των οργανικών ρύπων. Ο αποχρωματισμός της σύνθετης χρωστικής Azure B για χρόνο επώασης 15 λεπτών και μετά από 6 ώρες επώασης, παρουσία ασκορβικού οξέος, υπεροξειδίου του υδρογόνου και με τη χρήση ιόντων μετάλλων Co(II) (μονοξειδίου του άνθρακα), Cd(II) (κάδμιο), Cu(II) (χαλκός), Fe(II) και Fe(III) (σίδηρος), Mn (II) (μαγγάνιο) και Zn(II) (ψευδάργυρος), απεικονίζονται παρακάτω (Πίνακας 8). Αποχρωματισμός περισσότερο από 90% λήφθηκε από όλες τις χρωστικές ουσίες εκτός από Remazol λαμπρού μπλε P (75%). Στα 15 λεπτά αποχρωματισμού εντυπωσιακά αποτελέσματα λαμβάνουμε από τη δράση του Co(II) σε ποσοστό 97%(σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός), η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη και ο ρυθμός αποχρωματισμού πολύ γρήγορος. Με το χαλκό, ο αποχρωματισμός είναι ικανοποιητικός (67%), ενώ τα υπόλοιπα ιόντα στα 15 λεπτά δράσης δεν αποδίδουν μεγάλα ποσοστά αποχρωματισμού. Ο παρατεταμένος χρόνος επώασης όμως για 6 ώρες αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης των υπολοίπων ιόντων που είναι απαραίτητος για να λάβουν την καλύτερη έκταση αποχρωματισμού. Σημαντική αύξηση αποχρωματισμού παρατηρείται από το Cd(II) και Zn(II). Το σύστημα παράγει τους ριζοσπάστες υδροξυλίου που είναι αρμόδιοι για τον αποχρωματισμό. (Verma et al., 2003).

**Πίνακας 8:** Αποχρωματισμός της χρωστικής Azure B (100 ppm) για χρόνο 15 λεπτών και μετά από 6 ώρες επώασης, παρουσίας ασκορβικού οξέος (60 mM),υπεροξειδίου του υδρογόνου (80 mM) και διαφορετικών ιόντων μετάλλων (2mM), pH=3,9.

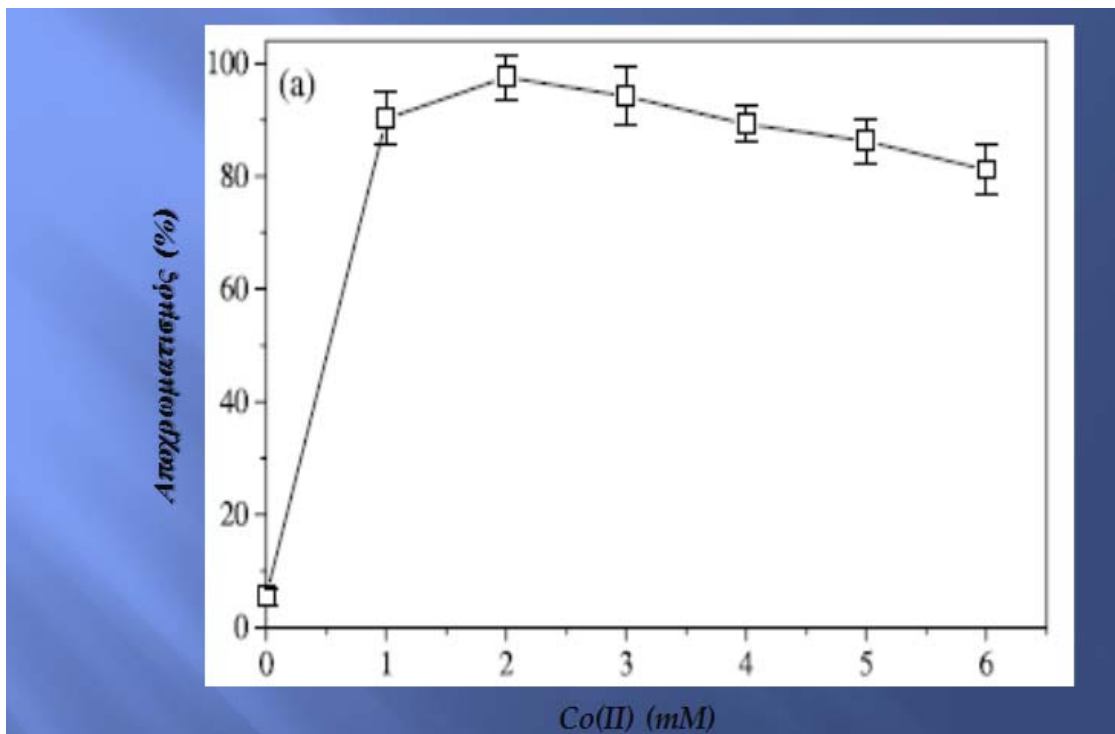
Metal	Decolorization (%)	
	15 min	6 h
Co(II)	97	97
Cd(II)	29	65
Cu(II)	67	78
Fe(II) <sup>a</sup>	31	45
Fe(III) <sup>a</sup>	32	53
Mn(II)	12	25
Zn(II)	28	56

Το ασκορβικό οξύ και το υπεροξειδίου του υδρογόνου απαντούν ως βασικά στοιχεία και τα ιόντα μετάλλων ως πρόσθετα.

(Verma et al., 2003).

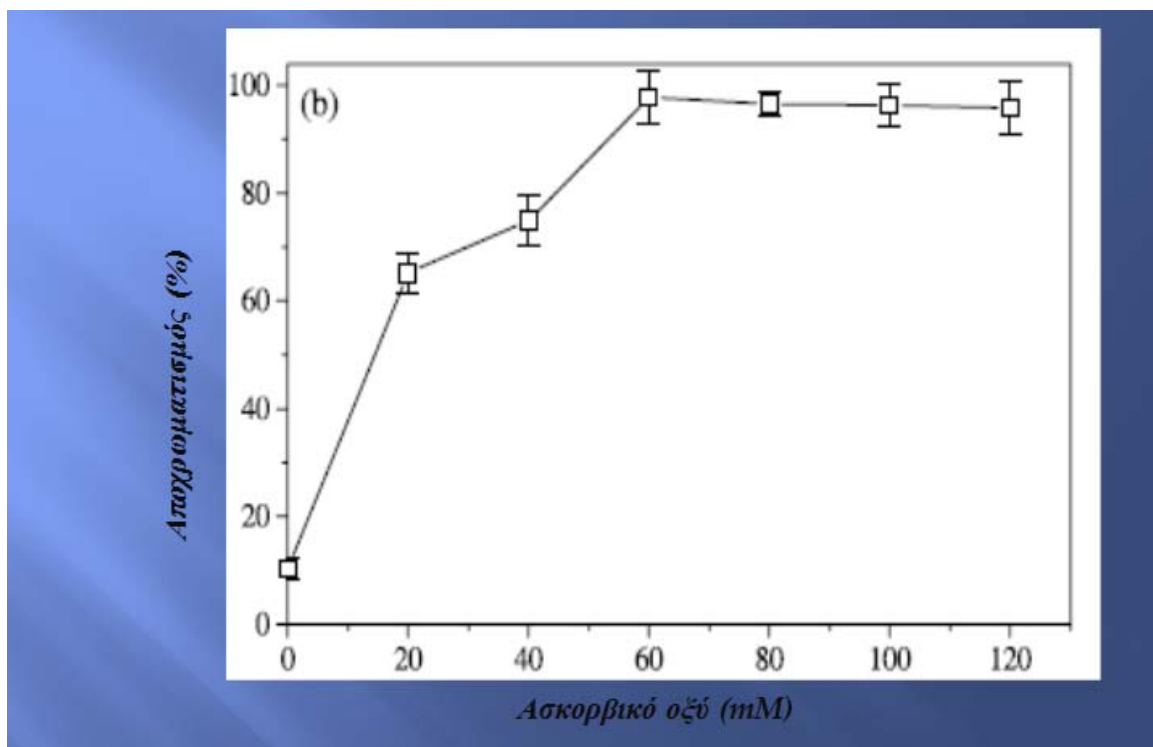
Λιγότερη προσοχή έχει δοθεί στα συστήματα βασισμένα στο Cu (II) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Για να διευρυνθεί η γνώση των αποτελεσμάτων αποχρωματισμού των συστημάτων υπεροξειδίου υδρογόνου μετάλλων, χρησιμοποιήθηκαν το ασκορβικό οξύ, το σύστημα cobalt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για αποχρωματισμό από τις δομικά διαφορετικές συνθετικές χρωστικές ουσίες. Το αντισκορβοντικό οξύ Fe (II) και Fe (III) έχει χρησιμοποιηθεί για να λάβει χώρα αντίδραση για την παραγωγή ριζών και υδροξυλίτη OH. Ομοίως στην αντίδραση Fenton, η οξειδωση του ασκορβικού οξέος οδηγεί στην παραγωγή των ριζοσπαστών OH (Verma et al., 2003).

Όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήματα 9,10,11), το ποσοστό αποχρωματισμού των χρωστικών ουσιών εξαρτάται από τη σχετική συγκέντρωση του κοβαλτίου (II), του ασκορβικού οξέος και του υπεροξειδίου υδρογόνου στα συστήματα αντίδρασης. Οι συγκεντρώσεις των επιμέρους συστατικών του συστήματος αντίδρασης βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας Azure B. Ο υψηλότερος αποχρωματισμός λήφθηκε με 2 mM κοβαλτίου (II), 80 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 60 mM ασκορβικού οξέος (τελικές συγκεντρώσεις). Υψηλότερες συγκεντρώσεις του κοβαλτίου αύξησαν τον αποχρωματισμό του κυανού B, ενώ οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις του ασκορβικού οξέος ή του υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν βελτίωσαν περαιτέρω την απόδοση του αποχρωματισμού. Για να επιτύχει υψηλότερα ποσοστά αποχρωματισμού παρόμοια με εκείνους που παρατηρήθηκαν με το κοβάλτιο (II), η συγκέντρωση του Cu (II) έπρεπε να διπλασιαστεί.

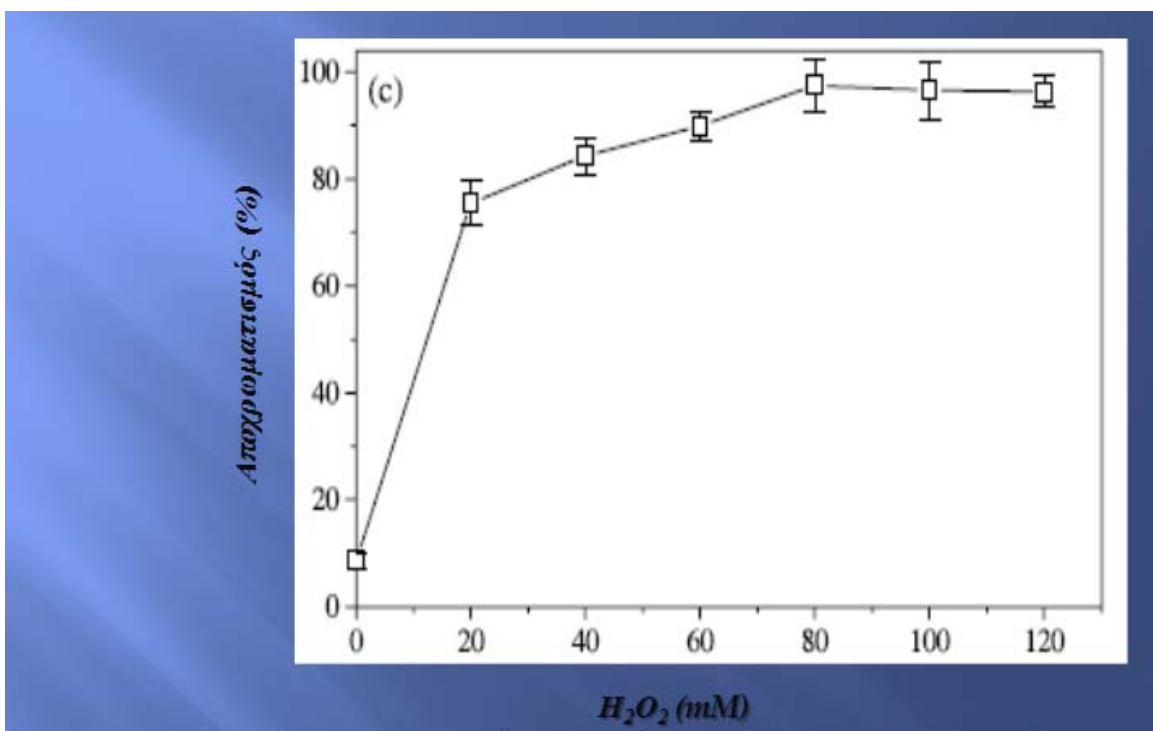


**Σχήμα 9.** Αποχρωματισμός της χρωστικής Azure B, μετά από 15 λεπτά επώασης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις  $\text{CoCl}_2$  (60 mM ασκορβικό οξύ, 80 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

(Verma et al., 2003).



**Σχήμα 10.** Αποχρωματισμός της χρωστικής Azure B, μετά από 15 λεπτά επώασης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ασκορβικού οξέος (60 mM ασκορβικό οξύ, 80 mM  $H_2O_2$ ). (Verma et al., 2003).



**Σχήμα 11.** Αποχρωματισμός της χρωστικής Azure B, μετά από 15 λεπτών επώασης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις  $H_2O_2$  (60 mM ασκορβικό οξύ, 80 mM  $H_2O_2$ ). (Verma et al., 2003).

### 3. Αντικείμενο της εργασίας

Η μελέτη αυτή έχει ως στόχο να μειώσει το χρώμα των αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανική δραστηριότητα, κυρίως βιομηχανιών τροφίμων. Για τις βιομηχανίες τροφίμων το νερό είναι απαραίτητο σχεδόν σε όλα τα στάδια επεξεργασίας των τροφίμων, από την έκπλυση των προϊόντων όταν φτάνουν στη βιομηχανία από τον πρωτογενή τομέα, το ζεμάτισμα, την παστερίωση, την αποστείρωση, την ψύξη, ως το τελικό επεξεργασίας που είναι η συσκευασία.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν:

- Να προσδιοριστεί ο χρόνος αντίδρασης ανάμεσα στο χαλκό που χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο σε υγρή μορφή με το υγρό απόβλητο.
- Να προσδιοριστεί η επίδραση της ποσότητας του προστιθέμενου χαλκού κάθε φορά στον αποχρωματισμό του υγρού απόβλητου.
- Να προσδιοριστεί ο βαθμός αποχρωματισμού του υγρού αποβλήτου σε σχέση με τον χρόνο δράσης και της προστιθέμενης ποσότητας του χαλκού.
- Ο έλεγχος ποιότητας των τελικών προϊόντων μέσω της μελέτης φυσικοχημικών χαρακτηριστικών όπως του COD και του BOD<sub>5</sub>.
- Ο αποχρωματισμός υγρών αποβλήτων με μια γρήγορη και οικονομική μέθοδο με έμφαση στην ποιότητα του τελικού προϊόντος.
- Να μελετηθεί το σύστημα της μεθόδου σε πειραματική μονάδα (pilot plant) και να διεξαχθούν εργαστηριακές δοκιμές.

## **4. Πειραματικό μέρος**

### **4.1 Απόβλητα-Προέλευση πρώτων υλών**

Η προμήθεια της πρώτης ύλης, απόβλητα, συλλέχτηκε από βιομηχανία τροφίμων της βιομηχανικής περιοχής Θεσσαλονίκης και η βιομάζα από βιολογική βαθμίδα της δεξαμενής αερισμού της Μ.Κ.Α (μονάδα κατεργασίας αποβλήτων βιομηχανικής περιοχής Θεσσαλονίκης) και έγινε η ανάλυση τους σε εργαστήριο της ΕΥΑΘ, ώστε να είναι γνωστή η χημική και η βιολογική σύσταση αυτών. Κυρίως σκοπός του πειράματος είναι να μειωθεί σε αποδεκτά όρια το χρώμα των αποβλήτων της βιομηχανίας. Το χρώμα μπορεί να εκφραστεί σαν «πραγματικό» ή «φαινομενικό». Το φαινομενικό χρώμα περιλαμβάνει αυτό που οφείλεται στα διαλυμένα και στα αιωρούμενα στερεά.

Μετά από φιλτράρισμα ή φυγοκέντρωση του δείγματος είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το πραγματικό χρώμα. Η διαδικασία προσδιορισμού περιγράφει τον τρόπο μέτρησης του πραγματικού χρώματος.

Εάν επιθυμούμε να προσδιοριστεί το φαινομενικό χρώμα, τότε χρησιμοποιούμε δείγμα χωρίς κανενός είδους προ-επεξεργασία.

### **4.2 Συνθήκες αντίδρασης- αντιδραστήρας.**

Για τον σκοπό αυτής της εργασίας χρησιμοποιούνται αερόβιες συνθήκες επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου, ώστε να εφαρμόζονται συνθήκες διαβίωσης των μικροοργανισμών. Σε αντιδραστήρες αυτού του τύπου το απόβλητο αναμιγνύεται και αερίζεται με παροχή του απαιτούμενου οξυγόνου. Οι μικροοργανισμοί που αποτελούνται από βακτήρια, πρωτόζωα κ.α. αποικοδομούν τους ρυπαντές παρουσία οξυγόνου για να παράγουν νέους μικροοργανισμούς και τελικά προϊόντα οξείδωσης ή αναγωγής. Οι μικροοργανισμοί αυτοί χρησιμοποιούν το οργανικό φορτίο ως τροφή ανάπτυξης. Στον πυθμένα της δεξαμενής αυτής καθίζει ενεργός λάσπη μέρος της οποίας ανακυκλώνεται στη δεξαμενή αερισμού. Η γρήγορη και ολοκληρωμένη καθίζηση της παραγόμενης λάσπης, αποτελεί ένδειξη της καλής λειτουργίας της εγκατάστασης (πράγμα το οποίο συμβαίνει στους αντιδραστήρες της εργασίας), ενώ αντίθετα μικρή καθίζηση που συνοδεύεται με θολότητα στο αιώρημα δείχνει την ύπαρξη λειτουργικών προβλημάτων. Τέτοια προβλήματα παρουσιάζονται συνήθως στην ανακύκλωση της λάσπης καθώς και στον αερισμό ο οποίος μπορεί να καταστεί προβληματικός από την επικάθηση ανόργανων στερεών στους διαχυτήρες αέρος.

### 4.3 Δειγματοληψία και αποθήκευση

Τα δείγματα αποβλήτων συλλέγονται σε καθαρές πλαστικές ή γυάλινες φιάλες. Καλό είναι τα δείγματα να αναλύονται κατά το δυνατόν γρηγορότερα. Σε αντίθετη περίπτωση να αποφεύγονται οι αναταράξεις και η παρατεταμένη επαφή των δειγμάτων με τον αέρα, και να φυλάσσονται για 24h στους 4° C. Πριν γίνει η ανάλυση τα δείγματα αποκτούν θερμοκρασία περιβάλλοντος.

### 4.4 Διαδικασία

- Διηθούνται 50ml απ. Ύδατος
- Γεμίζονται στην κυψελίδα για το blank με 25ml διηθημένο νερό
- Ρύθμιση στο κατάλληλο πρόγραμμα το φασματοφωτόμετρο (120)
- Ρύθμιση στο κατάλληλο μήκος κύματος 455nm
- Διήθηση περίπου 50ml δείγματος
- Γεμίζεται μία δεύτερη κυψελίδα με 25ml διηθημένο δείγμα
- Μηδενισμός με το blank και μέτρηση το δείγμα σε μονάδες Pt-Co.

Για τον έλεγχο της καμπύλης χρησιμοποιήθηκε standard διάλυμα 500 μονάδων Pt-Co με τις κατάλληλες αραιώσεις.

### 4.5 Διαχείριση δειγμάτων

Με την άφιξη των δειγμάτων στον εργαστηριακό χώρο έγινε χημική και βιολογική ανάλυση των αποβλήτων, ώστε να γίνουν γνωστά τα επόμενα βήματα επεξεργασίας των αποβλήτων για την σωστή έκβαση της εργασίας. Οι αναλύσεις που λαμβάνουν χώρα έχουν να κάνουν με τις παρακάτω μετρήσεις: pH, αγωγιμότητα, Cl<sup>-</sup>, COD, BOD<sub>5</sub>, N-NH<sub>3</sub>, N-NO<sub>3</sub>, ΡΟΡΘΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ. Όπως αναφέρεται παραπάνω τα απόβλητα που χρησιμοποιούνται προέρχονται από δύο διαφορετικές πηγές, τη βιομηχανία τροφίμων και την Μ.Κ.Α. Επομένως τα δύο δείγματα στην αρχή θα εξεταστούν ξεχωριστά.

### 4.6 pH-Ηλεκτρομετρικός (ποτενσιομετρικός) προσδιορισμός του pH.

Ο όρος pH, εκφράζει την συγκέντρωση υδρογονίωντων, που περιέχει ένα δείγμα και ορίζεται ως η αρνητική λογαριθμική συγκέντρωση υδρογονίωντων, που περιέχει ένα διάλυμα ( $-\log \{H^+\}$ ) ή ως η αρνητική δύναμη, στην οποία πρέπει να υψωθεί ο αριθμός 10 για να ληφθεί η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, εκφρασμένη σε γραμμάρια ανά λίτρο διαλύματος.

Η κλίμακα μέτρησης του pH είναι από 0 ως 14. Η ουδετερότητα αντιστοιχεί σε pH=7,0. Τιμές μικρότερες δείχνουν όξινο περιβάλλον (υπεροχή υδρογονίωντων), ενώ τιμές μεγαλύτερες αλκαλικό περιβάλλον (υπεροχή υδροξυλίωντων).



Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιούνται ειδικά όργανα γνωστά ως πεχάμετρα, τα οποία δίνουν κατ' ευθείαν το pH του δείγματος. Τα όργανα αυτά με ειδικά ηλεκτρόδια μετρούν την ΗΕΔ που αναπτύσσεται μεταξύ ενός ηλεκτροδίου υάλου ή κινυδρόνης και ενός ηλεκτροδίου καλομέλανος.

Το ηλεκτρόδιο υάλου (λειτουργεί με βάση την διαφορά κατιόντων) αποτελείται από έναν γυάλινο σωλήνα, στο κάτω μέρος του οποίου υπάρχει γυάλινη μεμβράνη, η οποία περιέχει αραιό διάλυμα 0,1 N HCl. Στο διάλυμα αυτό είναι εμβαπτισμένο ένα σύρμα αργύρου επικαλυμένο με χλωριούχο άργυρο.

Το ηλεκτρόδιο καλομέλανος αντίστοιχα (λειτουργεί με βάση τη διαφορά ανιόντων, είναι δε ηλεκτρόδιο αναφοράς) αποτελείται από ένα γυάλινο πορώδη σωλήνα ο οποίος στο κάτω μέρος έχει καθαρό υδράργυρο και πάνω από αυτό μία ποσότητα καλομέλανος (χλωριούχος υδράργυρος). Πάνω από τον καλομέλανα υπάρχει κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου.

Το σύστημα των ηλεκτροδίων ρυθμίζεται με ρυθμιστικά διαλύματα γνωστού pH, συνήθως 4,7 και 9. Για την διαδικασία ρύθμισης, μέτρησης του pH, και φύλαξης των ηλεκτροδίων ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή του πεχαμέτρου.

Πριν κάθε μέτρηση το ηλεκτρόδιο απομακρύνεται από το διάλυμα φύλαξης του, ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό και σκουπίζεται.

#### 4.7 Αγωγιμότητα

Η Αγωγιμότητα είναι ένα μέγεθος, το οποίο περιγράφει την ικανότητα διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος από ένα υδατικό διάλυμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από τα ιόντα που είναι παρόντα στο διάλυμα, την συγκέντρωσή τους, την κινητικότητά τους και το σθένος τους.

Πολλά ανόργανα οξέα, βάσεις και άλατα είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας γίνεται προκειμένου να:

- Να αποδειχθεί ο βαθμός απολιθοποίησης (φυσιολογική επίδραση σε φυτά, ζώα, εκτίμηση της διάβρωσης)
- Αποτίμηση της συγκέντρωσης διαλυμένης ανόργανης ύλης σε καθαρό νερό και σε απόβλητα κλπ.

Πλούσια σε άλατα νερά αφήνουν ηλεκτρισμό να περνά (κίνηση ιόντων), παρουσιάζουν μικρή αντίσταση R και μεγάλη αγωγιμότητα σύμφωνα με:

$$\rho = 1/R$$

Μονάδα μέτρησης της αντίστασης R είναι το Ohm. Η αγωγιμότητα είναι το αντίστροφο της αντίστασης, κατόπιν τούτου μονάδα μέτρησης είναι το mhos. Επίσης επειδή η απόσταση των ηλεκτροδίων μέσα στο κύτταρο είναι 1 cm, η τιμή της αγωγιμότητας δίνεται σε  $\rho = \text{mhos/cm}$  ή  $\mu\text{mhos/cm}$ .

Η αγωγιμότητα είναι πολύ ευαίσθητη στην μεταβολή της θερμοκρασίας. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η αγωγιμότητα, επειδή αυξάνεται η ταχύτητα των κινούμενων ιόντων των διαλυμένων στο νερό αλάτων.

Είναι κανόνας η ηλεκτρική αγωγιμότητα να εκφράζεται στους 25°C. Για διαφορετικές τιμές υπάρχει συντελεστής μετατροπής.

## 4.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ Cl<sup>-</sup>

Μέθοδος Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Αρχή της μεθόδου: Τα ιόντα χλώριου ογκομετρούνται με Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> και σχηματίζεται ευδιάλυτος χλωριούχος υδράργυρος. Σε pH 2,3-2,8 η διφαινυλοκαρβαζόνη υποδηλώνει το τελικό σημείο της ογκομέτρησης με τον σχηματισμό ενός ρόδινου συμπλόκου.

### 4.8.1 Αντιδραστήρια

1. HNO<sub>3</sub> 0,1 N
2. NaOH 0,1 N
3. Μικτός δείκτης: Διαλύονται 5 gr. διφαινυλοκαρβαζόνης και 0,5 gr. Bromphenolblue σε 750 ml 95% αιθυλικής ή ισοπροπυλικής αλκοόλης και αραιώνεται στο 1lt. με αιθυλική ή ισοπροπυλική αλκοόλη.
4. Διάλυμα τιτλοδότησης 0,141 N Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Διαλύονται 25 gr Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O σε 900 ml αποσταγμένο νερό που περιέχει 5 ml πυκνό HNO<sub>3</sub>. Αραιώνονται μέχρι 1 lt. και προσδιορίζεται ο τίτλος με standard διάλυμα 0,141 N NaCl.
5. Διάλυμα τιτλοδότησης 0,0141 N (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Φέρονται 100ml 0,141 N Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O σε μια ογκομετρική φιάλη του 1 lt. και συμπληρώνονται με αποσταγμένο νερό μέχρι χαραγής. Προσδιορίζουμε τον τίτλο με standard διάλυμα 0,0141 N NaCl .

### 4.8.2 Διαδικασία

Σε κωνική φιάλη φέρουμε 10 ml δείγματος και 40 ml αποσταγμένου νερού. Προστέθηκαν 3-4 σταγόνες μικτού και το διάλυμα χρωματίζεται μωβ. Εν συνεχεία προσθέτονται

στάγδην  $\text{HNO}_3$  0,1 N μέχρι αποχρωματισμού του διαλύματος (κίτρινο χρώμα). Κατόπιν ακολουθεί τιτλοδότηση με 0,141 N  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ή με 0,0141 N  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  αναλόγως της αγωγιμότητας. Εάν η αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη από 2mS/cm η τιτλοδότηση γίνεται με 0,141 N  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , αλλιώς με αραιό. Η τιτλοδότηση ολοκληρώνεται με την εμφάνιση μωβ χρώματος.

### 4.8.3 Υπολογισμοί

$\text{Cl}^- \text{ mg/l} = \text{κατανάλωση ml } 0,141 \text{ N Hg} (\text{NO}_3)_2 \cdot \Sigma. \Delta.$

ή

$\text{Cl}^- \text{ mg/l} = \text{κατανάλωση ml } 0,0141 \text{ N Hg} (\text{NO}_3)_2 \cdot \Sigma. \Delta.$

## 4.9 Προσδιορισμός χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

### 4.9.1 Ορισμός

Το COD εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που προέρχεται από το  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , η οποία αντιδρά κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες της μεθόδου με τις προς οξείδωση περιεχόμενες ουσίες σε ένα λίτρο νερού. Αποτελέσματα σε mg/l COD (=mg/l  $\text{O}_2$ )

### 4.9.2 Αρχή της μεθόδου

Το δείγμα νερού οξειδώνεται με ζεστό διάλυμα  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$  παρουσία  $\text{AgSO}_4$  σαν καταλύτη. Τα ιόντα χλωρίου «μασκρεύονται» με  $\text{HgSO}_4$ . Στο τέλος προσδιορίζεται φωτομετρικά η συγκέντρωση των μη χρησιμοποιηθέντων κίτρινων ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ή πράσινων ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ .

Η μέθοδος είναι ανάλογος της μεθόδου EPA 410.4, Standard Methods D, ISO15705.

### 4.9.3 Που χρησιμοποιείται η μέθοδος

Με την συγκεκριμένη μέθοδο μετρώνται οι ανόργανες και οργανικές ενώσεις που μπορούν να οξειδωθούν με  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Εξαιρούνται: κάποιες ετεροκυκλικές ενώσεις (π.χ. πυριδίνη), τριτοταγείς ενώσεις του αζώτου και εύκολα εξαμιζόμενοι υδρογονάνθρακες.

- Επιφανειακά και υπόγεια νερά.
- Έλεγχος παραγωγής.
- Απόβλητα.

#### 4.9.4 Διαδικασία

Σε κάθε σειρά προσδιορισμών τοποθετούνται ένα blank. Βάζουμε 2 ml δείγματος ή απ.Νερού για το blank σε κάθε σωληνίσκο. Ανακινούμε και τοποθετούμε για χώνευση 2h στους 148 C. Μετά 10 min ανακινούμε τον σωληνίσκο. Χρόνος για να κρυώσουν οι σωληνίσκοι: τουλάχιστον 30 min. Εν συνεχεία μετρούμε την συγκέντρωση του δείγματος στο φασματοφωτόμετρο.

Υποδείξεις κατά την μέτρηση:

- Οι σωληνίσκοι πρέπει να είναι καθαροί για την φωτομετρική μέτρηση
- Ύπαρξη θολότητας μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης έχουν σαν αποτέλεσμα χαμηλότερες τιμές για τα αραιά COD και υψηλότερες τιμές για τα πυκνά COD.
- Η τιμή μέτρησης είναι για μεγάλο χρονικό διάστημα σταθερή.

**Σημείωση:** Τα παραπροϊόντα που παράγονται από την ανάλυση του COD αδρανοποιούνται και διατίθενται με ασφάλεια στο περιβάλλον.

#### 4.9.5 Δειγματοληψία

Η συλλογή των δειγμάτων γίνεται σε γυάλινα μπουκάλια εάν είναι δυνατόν.

Χρήση πλαστικών φιαλών είναι επιτρεπτή μόνο αν είναι απαλλαγμένα από οργανική μόλυνση.

Βιολογικά ενεργά δείγματα θα ελέγχονται κατά το δυνατόν γρήγορα.

Δείγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά χρειάζονται πολύ καλή μίξη ή και ανάμιξη. Προσοχή το  $H_2SO_4$  προκαλεί εγκαύματα. Έλεγχος  $pH < 2$ . Συντηρημένα δείγματα κατ' αυτόν τον τρόπο μπορούν να διατηρηθούν 7 μέρες.

Χώνευση

1. Τοποθετούμε ~500ml δείγματος σε κατάλληλο δοχείο και ομογενοποιούμε στην υψηλή ταχύτητα για 2min.
2. Ανάβουμε τον αντιδραστήρα COD και προθερμαίνουμε στους 150 C. Προσθήκη 2ml δείγματος στο φιαλίδιο (προσέχουμε να μην έχουμε απώλειες ούτε δείγματος, ούτε αντιδραστηρίων γιατί αυτό θα επηρεάσει την ακρίβεια του αποτελέσματος).
3. Καπακώνουμε το φιαλίδιο με προσοχή, ώστε να μην έχουμε απώλεια. Κρατώντας από το καπάκι αναδεύουμε καλά το περιεχόμενο.
4. Τοποθετούμε τα φιαλίδια στον προθερμασμένο αντιδραστήρα.
5. Ετοιμάζουμε ένα blank επαναλαμβάνοντας τα βήματα 1-4, χρησιμοποιώντας αντί 2ml δείγματος 2ml απ. νερού. Θερμαίνουμε τα φιαλίδια για 2h.

Σβήνουμε τον αντιδραστήρα και αφήνουμε τα φιαλίδια να κρυώσουν. Ο απαραίτητος χρόνος για να κρυώσουν είναι ~20min. Κρυώνουν μέχρι να μπορούμε να τα ακουμπήσουμε. Αναδεύουμε καλά όσο τα φιαλίδια είναι ζεστά.

#### **4.9.6 Χρωματομετρικός προσδιορισμός 0-150 mg/l.**

1. Εισάγουμε το κατάλληλο πρόγραμμα στο φασματοφωτόμετρο (430). Επιλέγουμε το κατάλληλο μήκος κύματος (420nm).
2. Τοποθετούμε τον Adapter του COD στο φασματοφωτόμετρο.
3. Καθαρίζουμε τα εξωτερικά τοιχώματα του blank.
4. Τοποθετούμε το φιαλίδιο στο φασματοφωτόμετρο
5. Μηδενίζουμε.
6. Μετρούμε το δείγμα. (Η ένδειξη είναι σε mg/l COD).

#### **4.9.7 Χρωματομετρικός προσδιορισμός 0-1500 mg/l.**

1. Εισάγουμε το κατάλληλο πρόγραμμα στο φασματοφωτόμετρο (435). Επιλέγουμε το κατάλληλο μήκος κύματος (620nm).
2. Τοποθετούμε τον Adapter του COD στο φασματοφωτόμετρο.
3. Καθαρίζουμε τα εξωτερικά τοιχώματα του blank.
4. Τοποθετούμε το φιαλίδιο στο φασματοφωτόμετρο.

5. Μηδενίζουμε.
6. Μετρούμε το δείγμα ένδειξη είναι σε mg/l COD).

#### 4.9.8 Έλεγχος ακριβείας

- Έλεγχος με Standard διαλύματα: Η ακρίβεια ελέγχεται για 0-150 mg/l με Standard διαλύματα 100 mg/l. Ετοιμάζουμε το διάλυμα διαλύοντας 85 mg ξηραμένου (στους 120 C, κατά την διάρκεια της νύχτας) όξινου φθαλικού καλίου (KHP) σε 1:1 αποσταγμένου νερού. Χρησιμοποιούνται 2ml Standard διαλύματος σαν δείγμα. Το αναμενόμενο αποτέλεσμα είναι 100 mg/l COD. Η ακρίβεια ελέγχεται για 0-1500 mg/l με Standard διαλύματα 300 mg/l ή 1000 mg/l Standard διαλύματα COD.
- Ακρίβεια Φασματοφωτομετρικού Προσδιορισμού: Εάν χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο Standard διαλύματα 100mg/l και 500mg/l COD και δυο διαφορετικές παρτίδες αντιδραστηρίου, παρατηρούμε μια Standard απόκλιση  $\pm 2,7$  mg/l COD,  $\pm 18$  mg/l COD αντίστοιχα.
- Υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης (EDL): Το όριο ανίχνευσης για το πρόγραμμα 430 (αραιό) του φασματοφωτόμετρου DR2010 της Hach είναι 2 mg/l COD, για το πρόγραμμα 435 (πυκνό) του φασματοφωτόμετρου DR2010 της Hach είναι 5 mg/l COD.

#### 4.9.9 Παρεμποδίσεις

Η κυριότερη παρεμπόδιση κατά τον προσδιορισμό του COD είναι η υψηλή συγκέντρωση χλωροϊόντων (Πίνακας 9). Κάθε φιαλίδιο COD περιέχει ποσότητα θειϊκού υδραργύρου ικανή για να μειωθεί η παρεμπόδιση των χλωροϊόντων όπως φαίνεται στον πίνακα (στήλη 1) που ακολουθεί. Δείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωροϊόντων να είναι τόση όση στην στήλη δύο.

Ένα η αραιώση μειώσει πάρα πολύ την συγκέντρωση του COD για ακριβή προσδιορισμό προσθέτουμε 0,5 gr HgSO<sub>4</sub> σε κάθε φιαλίδιο COD πριν προστεθεί το δείγμα. Η προσθήκη επιπλέον HgSO<sub>4</sub> ανεβάζει την επιτρεπόμενη μέγιστη συγκέντρωση χλωροϊόντων στα επίπεδα που δίνονται στην στήλη 3.

**Πίνακας 9:** Συγκέντρωση χλωριόντων στα φιαλίδια COD.

	(1)	(2)	(3)

Τύπος φιαλιδίου	Μέγιστη συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> στο δείγμα (mg/l)	Μέγιστη συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> στο αραιωμένο δείγμα (mg/l)	Μέγιστη συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> στο δείγμα μετά την προσθήκη HgSO <sub>4</sub> (mg/l)
0-150	2000	1000	8000
0-1500	2000	1000	4000

Blanks για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό

Το blank μπορεί να χρησιμοποιηθεί περισσότερες από μια φορές εφόσον το φιαλίδιο του blank και τα φιαλίδια των δειγμάτων ανήκουν στην ίδια παρτίδα. Ελέγχουμε την «αποσύνθεση» του blank μετρώντας την απορρόφηση του στο κατάλληλο μήκος κύματος 620 ή 420 nm. Μηδενίζουμε το όργανο στο mode της απορρόφησης χρησιμοποιώντας φιαλίδιο που περιέχει 5ml απ. νερού και εν συνεχεία μετρούμε την απορρόφηση του blank. Σημειώνουμε την ένδειξη. Εάν η απορρόφηση έχει αλλάξει κατά περίπου 0,01 μονάδες απορρόφησης ετοιμάζουμε καινούριο blank.

#### **4.10 Προσδιορισμός βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD).**

##### **4.10.1 Εισαγωγή**

Η ανάλυση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι ένα εμπειρικό τεστ με το οποίο προσδιορίζεται η ποσότητα των βιοδιασπώμενων, οργανικών ουσιών στα απόβλητα, μετρώντας το οξυγόνο που καταναλώνεται από μικροοργανισμούς για την αποσύνθεση των οργανικών που περιέχονται στα απόβλητα. Κατά το τεστ προσδιορίζεται το διαλυμένο οξυγόνο σε διάλυμα που περιέχεται και δείγμα, πριν και μετά από 5 ημέρες επώαση του δείγματος στους 20 C, βρίσκοντας έτσι την ποσότητα του οξυγόνου που έχει καταναλωθεί.

##### **4.10.2 Αρχή της μεθόδου**

Η μέθοδος έχει δύο παραλλαγές την μανομετρική και αυτή της αραίωσης.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των πειραματικών αναλύσεων της πτυχιακής εργασίας είναι αυτή της αραίωσης με προσδιορισμό του οξυγόνου με ηλεκτρόδιο YSI MOD. 58 & YSI MOD. 5000.

Η μέθοδος αραίωσης πραγματοποιείται γεμίζοντας δύο φιάλες Wheaton με καθορισμένο σχήμα και μέγεθος, για κάθε δείγμα, μέχρι υπερχειλίσεως και επώαση αυτών σε θερμοκρασία 20 °C για 5 ημέρες. Ο προσδιορισμός του BOD<sub>5</sub> είναι αποτέλεσμα της

διαφοράς της αρχικής μέτρησης, του DO (διαλυμένο οξυγόνο), στη μια φιάλη και της τελικής μέτρησης στη δεύτερη φιάλη (μετά από 5 ημέρες).

### 4.10.3 Φιάλες

Οι φιάλες που χρησιμοποιούνται στο τεστ αυτό έχουν χωρητικότητα ένα λίτρο ή 800ml ή 250-300 ml. Στο εργαστήριο κατά την διάρκεια των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν φιάλες 300 ml, οι οποίες πριν τη χρήση τους πρέπει να είναι στεγνές και καθαρές.

### 4.10.4 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται ως «θρεπτικά» και προστίθενται στο αραιωτικό αποσταγμένο νερό με σκοπό να συντελέσουν στη συντήρηση των μικροοργανισμών που καταναλώνουν το οξυγόνο.

- Φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα: διαλύουμε 8,5 gr  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21,75 gr  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 33,4 gr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και 1,7 gr  $\text{NH}_4\text{Cl}$  σε αποσταγμένο  $\text{H}_2\text{O}$  και συμπληρώνουμε στο 1lt. Το ρυθμιστικό αυτό διάλυμα θα πρέπει να έχει pH 7,2.
- Διάλυμα θειϊκού μαγνησίου: διαλύουμε 22,5 gr κρυσταλλικό  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  σε 1lt. αποσταγμένο νερό.
- Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου: διαλύουμε 27,5 gr άνυδρου  $\text{CaCl}_2$  σε 1 lt. αποσταγμένο νερό.
- Διάλυμα χλωριούχου σιδήρου: διαλύουμε 0,25 gr  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε 1 lt. αποσταγμένο νερό
- Αραιωτικό διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}$

Προσθέτουμε 1 ml από κάθε ένα από τα αντιδραστήρια που προαναφέρθηκαν για κάθε 1lt. αποσταγμένο νερό προκειμένου να φτιάξουμε το αραιωτικό διάλυμα. Το αραιωτικό νερό που θα χρησιμοποιήσουμε θα πρέπει να έχει θερμοκρασία 20 °C και για αυτό το αποθηκεύουμε στο κλίβανο επώασης στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Εκτός και παράλληλα από τις μετρήσεις δειγμάτων μετράμε και αραιωτικό διάλυμα στην διαδικασία BOD<sub>5</sub>.

Αυτό το στάνταρ αραιωτικό δεν θα πρέπει να δείξει πτώση του διαλυμένου οξυγόνου περισσότερο από 0,2 mg.



Κάθε φορά που τελειώνει παράγουμε καινούριο stock, το οποίο τίθεται στην θερμοκρασία των 20 C για να διατηρείται μέχρι να το χρησιμοποιήσουμε. Αυτό το στάνταρ νερό αραιώσεως περιέχει 8mg/lit. διαλυμένο οξυγόνο στους 20 C.

#### 4.10.5 Διαδικασία

- Η ποσότητα του δείγματος που απαιτείται για τον προσδιορισμό του BOD<sub>5</sub>, καθορίζεται με την βοήθεια ενός πίνακα στον οποίο αναγράφεται το προσδοκώμενο αποτέλεσμα της τιμής του BOD<sub>5</sub> και αντίστοιχα ml δείγματος που πρέπει να βάλουμε (ή αν έχουμε την εμπειρία μπορούμε να προσδιορίσουμε την ποσότητα του δείγματος που θα χρησιμοποιήσουμε ανάλογα με το αποτέλεσμα του COD). Χωρίς επεξεργασία απόνερα συνήθως έχουν περίπου 100-300 mgr/lit., οπότε χρησιμοποιούμε 3-6 ml δείγματος. Στα δείγματα μετά την καθίζηση το BOD<sub>5</sub> συνήθως κυμαίνεται από 50-200 mgr/lit. οπότε παίρνουμε 6-12 ml δείγμα. Για δείγματα από βιολογικά φίλτρα χρησιμοποιούμε 15-30 ml.
- δείγματος και για απόβλητα από ενεργό ιλύ χρησιμοποιούμε 30-150 ml δείγματος, ανάλογα με την καθαρότητα τους, δηλαδή ανάλογα με το μικροβιακό τους φορτίο.
- Γεμίζουμε τις φιάλες BOD<sub>5</sub> των 300 ml με το δείγμα και με νερό αραιώσεως με ιδιαίτερη προσοχή, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν φυσαλίδες και στην συνέχεια τοποθετούμε τα πώματα.
- Γεμίζουμε 2 φιάλες Wheaton με νερό αραιώσεως και το κλείνουμε με τον ίδιο τρόπο.

Μόλις τελειώσουμε την μέτρηση του BOD<sub>5</sub> προσθέτουμε αποσταγμένο νερό μέχρι την αρχή του ενσμυρίσματος και πωματίζουμε. Μετά από την πάροδο 5 ημερών μετρούμε το διαλελυμένο οξυγόνο στις φιάλες που έχουν επωαστεί και με την βοήθεια του παρακάτω τύπου υπολογίζουμε το BOD<sub>5</sub>.

$$BOD_5 = (D_1 - D_2) \cdot V_{\text{ΦΙΑΛΗΣ}} / V_{\text{ΛΗΦΘΕΝΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}}$$

Όπου D<sub>1</sub> το αρχικό διάλυμα οξυγόνου του αραιωμένου δείγματος και D<sub>2</sub> το διαλελυμένο οξυγόνο του δείγματος μετά από 5 ημέρες.

Δείγματα που δεν περιέχουν μικροβιακό φορτίο τα εμβολιάζουμε με μικροβιακό πληθυσμό (δηλαδή με δείγμα που περιέχει επαρκές μικροβιακό φορτίο) σε ποσότητα κατ' εκτίμηση. Στην περίπτωση αυτή από την τιμή BOD<sub>5</sub> του δείγματος αφαιρείται αυτό του εμβολίου.

#### 4.10.6 Παρεμποδίσεις

Νιτρώδη ιόντα ( $\text{NO}_2$ ). Η παρουσία τους προέρχεται από την δράση των μικροοργανισμών. Εφ' όσον η συγκέντρωσή τους δεν υπερβαίνει τα 5mg/lit.  $\text{N}_2$  η επίδρασή τους αίρεται με την προσθήκη αζιδίου του Na ( $\text{NaN}_3$ ).

#### 4.11 Προσδιορισμός αμμωνίας (0-2,5 mg/l. $\text{NH}_3\text{-N}$ )

«Μέθοδος 8038 της Hach»

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των αποβλήτων σε αμμωνία είναι απαραίτητος, διότι η αμμωνία είναι τοξική για τα ψάρια. Επομένως, σε περιπτώσεις όπου ο τελικός αποδέκτης των αποβλήτων είναι θαλάσσια ή ποταμίσια ύδατα, υπάρχει κίνδυνος καταστροφής της υδρόβιας ζωής. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να προσδιορίζεται με ακρίβεια η περιεχόμενη αμμωνία, έτσι ώστε να ελέγχεται αν υπερβαίνει τα επιτρεπτά από τη νομοθεσία όρια (ΦΕΚ 82 Β/10-2-94).

Ενδεικτικές τιμές επιτρεπομένων ορίων είναι:

- Για αποδέκτη τον Θερμαϊκό κόλπο, 35 mg/l.
- Για αποδέκτη τον Αξιό ποταμό, 14 mg/l.
- Για αποδέκτη τον Γαλλικό ποταμό, 10 mg/l.

##### 4.11.1 Δειγματοληψία

Κατά την δειγματοληψία στο πεδίο συλλέγεται ποσότητα δείγματος περίπου 500 ml σε πλαστικό περιέκτη, από το σημείο δειγματοληψίας.

Στο εργαστήριο από την φιάλη δειγματοληψίας γίνεται δεύτερη δειγματοληψία. Η απαιτούμενη ποσότητα για τον προσδιορισμό, λαμβάνεται από τον περιέκτη με το υπό εξέταση δείγμα με τη χρήση σιφωνίου και είναι ανάλογη της ποσότητας εφαρμογής.

### 4.11.2 Προσδιορισμός

Ο προσδιορισμός της αμμωνίας γίνεται φασματοφωτομετρικά, με τη μέθοδο Nessler.

#### Αντιδραστήρια :

- Mineral Stabilizer. Αποτελείται από διάλυμα Potassium Sodium Tartrate, Sodium Citrate. Χρησιμοποιείται για τη δέσμευση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου τα οποία μπορούν να προκαλέσουν θολότητα στο δείγμα, με συνέπεια την παρεμπόδιση του φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού.
- Polyvinyl Alcohol Dispersing Agent. Αποτελείται από διάλυμα Polyvinyl Alcohol. Χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη του χρώματος μετά την προσθήκη του αντιδραστήριου Nessler.
- Αντιδραστήριο Nessler. Αποτελείται από :α) Nessler A: Potassium tetraiodomercurate(II)-solution, β) Nessler B: Sodium hydroxide solution

Χρησιμοποιείται για το χρωματισμό της περιεχόμενης αμμωνίας στο υπό εξέταση δείγμα (κίτρινο χρώμα), για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό.

#### Διαδικασία

Στην κυψελίδα των 25 ml βάζουμε 25 ml δείγμα (ή την κατάλληλη αραιώση) και 3 σταγόνες Mineral Stabiliser και αναδεύουμε. Στη συνέχεια προσθέτουμε 3 σταγόνες Polyvinyl Alcohol Dispersing Agent και αναδεύμε. Τέλος, προσθέτουμε 1 ml αντιδραστήριο Nessler, το οποίο αποτελείται από Nessler A και Nessler B, σε αναλογία 1:1 και αναδεύουμε. Αν εμφανιστεί έντονο κίτρινο έως ποττοκαλί χρώμα, πρέπει να γίνει αραιώση του αρχικού δείγματος. Η ποσότητα του αρχικού δείγματος που θα χρησιμοποιήσουμε για την αραιώσή του, εξαρτάται από την ένταση του χρώματος που εμφανίστηκε στο μη αραιωμένο δείγμα (όσο πιο έντονο ήταν το χρώμα που εμφανίστηκε, τόσο μεγαλύτερη αραιώση πρέπει να γίνει, δηλαδή τόσο μικρότερη ποσότητα αρχικού δείγματος πρέπει να προστεθεί σε συνολικό όγκο 25 ml. Με την ίδια ακριβώς διαδικασία ετοιμάζεται και το blank.

### 4.11.3 Μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο (Hach 2000, Hach 2010)

- Επιλέγεται η μέθοδος για τον προσδιορισμό της αμμωνίας.
- Επιλέγεται το μήκος κύματος που είναι 425 nm.

- Τοποθετώ το διάλυμα των αντιδραστηρίων-blank στην υποδοχή και μηδενίζω το όργανο (πατώντας το zero).

#### 4.11.4 Υπολογισμοί

Για μη αραιωμένο δείγμα: Η ένδειξη αντιστοιχεί σε ml/l NH<sub>3</sub>-N.

Για αραιωμένο δείγμα: Πολλαπλασιάζω την ένδειξη από το φασματοφωτόμετρο με τον λόγο του συνολικού όγκου του δείγματος. Έτσι, προκύπτει η συνολική περιεκτικότητα του δείγματος σε mg/l NH<sub>3</sub>-N.

#### 4.12 Προσδιορισμός νιτρικών N-NO<sub>3</sub>

##### Διαδικασία

1. Blank 25 ml απ. H<sub>2</sub>O σε 25 ml δείγματος
2. Προσθήκη σε κάθε κυψελίδα (Blank & δείγματος) το περιεχόμενο NITRAVER NITRATE.
3. Ανάδευση για 1 min (ο ίδιος χρόνος για όλα)
4. 5 min ο χρόνος αντίδρασης
5. Μηδένισμα με το Blank.
6. Μέτρηση δείγματος

#### 4.13 Προσδιορισμός Ρορθοφωσφορικων PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Σύμφωνα με τη Standard Methods)

Η αντίδραση γίνεται σε 0,2 mol/l όξινο διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου και ιόντων αντιμονίου. Τα ορθοφωσφορικά ιόντα αντιδρούν και σχηματίζουν φωσφορομολυβδαινικό σύμπλοκο του μολυβδαινίου. Η ένταση του χρωματισμού είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση σε φωσφορικά.

Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών είναι σύμφωνα με τη Standard Methods.

### 4.13.2 Δειγματοληψία και συντήρηση του δείγματος

Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών πρέπει να γίνεται το αργότερο μέσα σε 4 με 5 ώρες μετά τη δειγματοληψία. Στο χρονικό διάστημα από τη στιγμή της δειγματοληψίας μέχρι την ανάλυση, το δείγμα πρέπει να διατηρείται σε θερμοκρασία 4 °C περίπου στο σκοτάδι και να φυλάσσεται σε γυάλινη φιάλη.

### 4.13.3 Εξοπλισμός

- Όργανα μέτρησης: Φασματοφωτόμετρο
- Γυάλινα σκεύη: Όλα τα γυάλινα σκεύη πρέπει να πλένονται με ζεστό HCl, να ξεπλένονται με αποσταγμένο νερό και διατηρούνται καλυμμένα μέχρι την επόμενη χρησιμοποίησή τους. Τα γυάλινα αυτά σκεύη πρέπει κατά προτίμηση να χρησιμοποιούνται μόνο για τον προσδιορισμό του φωσφόρου.

### 4.13.4 Αντιδραστήρια

- Θεϊκό οξύ 9 M: Σε 500 ml αποσταγμένο νερό προστίθενται 500 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (P 20° = 1.84).
- Θεϊκό οξύ 4,5 M: 1 μέρος αποσταγμένο νερό και 1 μέρος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9M.
- Ασκορβικό οξύ (αντιδραστήριο A): Διαλύονται 10g ασκορβικό οξύ σε 100 ml αποσταγμένο νερό. Το διάλυμα φυλάσσεται σε γυάλινη σκουρόχρωμη φιάλη στο ψυγείο. Το αντιδραστήριο είναι σταθερό για μερικές εβδομάδες.
- Όξινο διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου (αντιδραστήριο I): Διαλύονται 13g μολυβδαινικού αμμωνίου με τέσσερα μόρια νερού (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O σε 100 ml αποσταγμένο νερό. Διαλύονται σε ξεχωριστό δοχείο 0,35 g τρυγικό κάλιο αντιμονύλιο K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O σε 100 ml αποσταγμένο νερό. Προστίθεται το διάλυμα του μολυβδαινικού αμμωνίου σε 300 ml διάλυμα θεϊκό οξύ 9 mol/l με σύγχρονη ανάδευση και τέλος προστίθεται το διάλυμα του τρυγικού καλιοαντιμονυλίου. Το αντιδραστήριο φυλάσσεται σε γυάλινη σκουρόχρωμη φιάλη και είναι σταθερό για αρκετούς μήνες.

### 4.13.5 Διαδικασία

#### ➤ ΟΡΘΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ

Τα δείγματα που διατηρήθηκαν σε ψύξη αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και διηθούνται αμέσως κατά προτίμηση σε ηθμό μεμβράνης με πόρους 0,45 μm που έχει

πλυθεί προηγουμένως με περίπου 200 ml αποσταγμένο νερό θερμοκρασίας 30-40 ° C. Αν το pH δεν είναι στην περιοχή από 3 ως 10 το διήθημα εξουδετερώνεται με αραιό διάλυμα θεικού οξέος ή υδροξειδίου του νατρίου με δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Blank: Μεταφέρονται  $\approx$  50 ml αποσταγμένου νερού σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Προστίθενται 1 ml αντιδραστήριο A (αναδεύουμε και αφήνουμε για 20 sec) και 2 ml αντιδραστήριο I (συνολικός όγκος 50 ml). Χρόνος αντίδρασης 8-10 min.

Μεταφέρονται  $\approx$  50ml από το διήθημα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Προστίθενται 1 ml αντιδραστήριο A (αναδεύουμε και αφήνουμε για 20 sec) και 2 ml αντιδραστήριο I (συνολικός όγκος 50 ml). Χρόνος αντίδρασης 8-10 min. Στη συνέχεια μετράται η ένταση του χρώματος στο φωτόμετρο (meth. 494 nm 890), αφού προηγουμένως μηδενίσουμε με το Blank.

### ➤ Ολικός φώσφορος

Σε 50 ml οξιμισμένο δείγμα προστίθενται 4 ml διάλυμα υπερθειικού καλίου και το μίγμα χωνεύεται στο αυτόκαυστο. Μετά την ψύξη ρυθμίζεται το pH με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και δείκτη φαινολοφθαλείνη και επαναφορά με αραιό διάλυμα θεικού οξέως. Ο όγκος του δείγματος ρυθμίζεται στα 50 ml με αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τα ορθοφωσφορικά.

#### 4.13.6 Έλεγχος καμπύλης

Σε 0.2197 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (ξηρό στους 105 ° C) προστίθενται 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,5 M και το διάλυμα αραιώνεται με αποσταγμένο νερό στα 1000 ml (συγκέντρωση P 50 ppm).

Αραιώνουμε 10 ml από αυτό το διάλυμα σε 500 ml αποσταγμένο νερό (συγκέντρωση P 1 ppm).

0 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0 ppm).

0,5 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0,01 ppm).

1 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0,02 ppm).

2,5 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0,05 ppm).

5 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0,1 ppm).

12,5 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0,25 ppm).

25 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0,50 ppm).

37,5 ml από το διάλυμα με συγκέντρωση 1 ppm P αραιώνεται σε 50 ml αποσταγμένου νερού (συγκέντρωση P 0,75 ppm).

Στα παραπάνω διαλύματα προστίθενται 1 ml ασκορβικού οξέως (αναδεύουμε και αφήνουμε για 20 sec) και 2 ml μολυβδαινικού οξέως (συνολικός όγκος 50 ml). Στη συνέχεια μετά 8-10 min μετράμε τα διαλύματα στο φωτόμετρο.

## 5.Αποτελέσματα-συζήτηση

### 5.1 Μέση σύσταση των βιομηχανικών αποβλήτων.

Τα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων φέρουν σημαντικό ρυπαντικό φορτίο καθώς κατά την παραγωγική διαδικασία ξεπλένουν πρώτες ύλες, προϊόντα, διατάξεις παραγωγής και χώρους εργασίας. Παρουσιάζουν δε μεγάλη ποικιλία στην σύνθεση τους, μεταξύ των διαφορετικών κλάδων της βιομηχανίας τροφίμων ή ακόμη και μεταξύ μονάδων του ίδιου κλάδου, ανάλογα του βαθμού οικολογικής συνειδητοποίησης, της επένδυσης και των εργαζομένων. Διαφοροποιήσεις στην παραγωγική διαδικασία και ο βαθμός στον οποίο μια μονάδα έχει προχωρήσει στην εφαρμογή βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών επιδρά στον όγκο και στην ποιότητα των αποβλήτων. Έτσι για παράδειγμα, σε ορισμένες περιπτώσεις ρεύματα διαφορετικών πηγών και επομένως διαφορετικών ειδών και φορτίων ρύπων, διαχωρίζονται και κάποια από αυτά ανακτώνται ή ανακυκλώνονται εντός της μονάδας, ενώ τα υπόλοιπα επεξεργάζονται μαζί ή ξεχωριστά.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, λόγω της πολύπλοκης σύστασης των υγρών αποβλήτων η επεξεργασία τους είναι μία διαδικασία επίπονη και με υψηλό κόστος, ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική κατεργασία. Το κύριο πρόβλημα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων είναι η ελαχιστοποίηση του σκούρου χρώματος των προς διάθεση αποβλήτων, στα επίπεδα που προβλέπει η σχετική νομοθεσία για τα όρια απόρριψης σε υδατικούς αποδέκτες και ισχύει στις περισσότερες περιοχές.

Παρακάτω φαίνονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από τα απόβλητα που εξέρχονται από βιομηχανία τροφίμων, αφού προηγήθηκε η επεξεργασία τους (Πίνακας 10). Παρατηρείται πως τα απόβλητα της βιομηχανίας φέρουν σημαντικό ρυπαντικό φορτίο με ιδιαίτερα αυξημένες τιμές σε όλα τα χαρακτηριστικά. Τα απόβλητα της βιομηχανίας είναι αρκετά επιβαρυνμένα με οργανικές ουσίες της πρώτης ύλης και με τυχόν υπολείμματα λιπασμάτων που απομακρύνονται κατά το πλύσιμο της πρώτης ύλης. Ενδιαφέρον όμως προκαλεί η πολύ υψηλή τιμή του COD και του BOD, κάτι που σχετίζεται άμεσα με την πρώτη ύλη του εργοστασίου καθώς με τη παραγωγική διαδικασία.

**Πίνακας 10:** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου της βιομηχανίας τροφίμων αμέσως μετά την παραλαβή του.

pH	Αγωγιμότητα	Cl <sup>-</sup>	COD	BOD <sub>5</sub>	N-NH <sub>3</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P <sub>ορθοφωσφορικά</sub>
8,46	18,68 ms/m	4250 mg/l	8490 mg/l	1210 mg/l	9150 mg/l	26 mg/l	24 mg/l



Στη συνέχεια τα επεξεργασμένα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων, καθώς και όλων των υπολοίπων βιομηχανιών οδηγούνται στη μονάδα κατεργασίας αποβλήτων (Μ.Κ.Α) της βιομηχανικής περιοχής, ώστε να συνεχιστεί η περαιτέρω επεξεργασία τους πριν αποθεθούν στο περιβάλλον. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων της Μ.Κ.Α έχουν αισθητά πιο χαμηλές τιμές σε σχέση με τις τιμές των αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων (Πίνακας 11). Αυτό συμβαίνει γιατί ο μέσος όρος των αποβλήτων από όλες τις βιομηχανικές δραστηριότητες της περιοχής είναι σημαντικά πιο μικρός από τον μέσο όρο των χαρακτηριστικών της βιομηχανίας τροφίμων. Επίσης η περαιτέρω επεξεργασία των υγρών αποβλήτων καθώς και η σωστή λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού της Μ.Κ.Α συμβάλουν σε αυτή τη σημαντική μείωση του ρυπαντικού φορτίου.

**Πίνακας 11:** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων από τη Μ.Κ.Α κατά των αερισμό (Μονάδα Κατεργασίας Αποβλήτων) στη Β.Ι.Π.Ε. Σίνδου.

ρΗ	Αγωγιμότητα	Cl <sup>-</sup>	COD	BOD <sub>5</sub>	N-NH <sub>3</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P <sub>ορθοφωσφορικά</sub>
7,5	250 ms/m	250 mg/l	1251 mg/l	193 mg/l	57,5 mg/l	0,902 mg/l	1,1 mg/l

## 5.2 Ερμηνεία των μετρήσεων.

### 5.2.1 Η τιμή του pH.

Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο της ποιότητας των υδάτων – λυμάτων καθώς επηρεάζει πολλές βιολογικές και χημικές διαδικασίες σε ένα υδάτινο σώμα. Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία το pH αποτελεί δείκτη του όξινου ή αλκαλικού χαρακτήρα ενός διαλύματος. Τα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων παρουσιάζουν αρκετές διακυμάνσεις του δυναμικού υδρογονοκατιόντων (pH 3.5-12) λόγω των διαφόρων ενδιάμεσων ουσιών που ενδεχομένως χρησιμοποιούνται, καθώς και των παραγόντων έκπλυσης που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες.

### 5.2.2 Η τιμή της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ένα μέτρο της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να μεταφέρει ηλεκτρικό ρεύμα. Το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται στο διάλυμα από την κίνηση των ιόντων και έτσι όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός των ιόντων, τόσο υψηλότερη είναι η ιοντική κινητικότητα και άρα υψηλότερο το μέγεθος της αγωγιμότητας. Το χημικά καθαρό νερό δεν άγει το ηλεκτρικό ρεύμα επειδή περιέχει μόνο ιόντα  $H^+$  και  $OH^-$  και έτσι παρουσιάζει αγωγιμότητα μόλις 0,05  $\mu s/cm$  στους 25° C. Από την άλλη το θαλάσσιο νερό με υψηλή συγκέντρωση σε άλατα έχει αγωγιμότητα περίπου 40.000  $\mu s/cm$  στους 25° C (Πίνακας 12).

**Πίνακας 12:** Τυπικές τιμές αγωγιμότητας διαφόρων κατηγοριών νερού.

<b>Χημικά καθαρό νερό</b>	<b>0,05 <math>\mu s/cm</math></b>
<b>Αποσταγμένο νερό</b>	<b>0,5-5,0 <math>\mu s/cm</math></b>
<b>Νερό βροχής</b>	<b>5,0-30,0 <math>\mu s/cm</math></b>
<b>Επιφανειακό νερό</b>	<b>250-1200 <math>\mu s/cm</math></b>
<b>Φυσικό υπόγειο νερό</b>	<b>30-2000 <math>\mu s/cm</math></b>
<b>Νερό ωκεανού</b>	<b>45.000-55.000 <math>\mu s/cm</math></b>
<b>Άλμες πεδίου πετρελαίου</b>	<b>100.000 <math>\mu s/cm</math></b>

(Lloyd and Heathcote, 1985).

### 5.2.3 Χλωριόντα

Τα χλωριόντα αποτελούν μία από τις κύριες κατηγορίες ανόργανων συστατικών των φυσικών υδάτων και η συγκέντρωσή τους ποικίλει ανάλογα με την κατηγορία και την προέλευσή τους. Ο έλεγχος της παρουσίας των χλωριόντων στα ύδατα (πόσιμο, άρδευσης, νερό για βιομηχανική χρήση) είναι απαραίτητος προκειμένου να καθορισθεί η ενδεικνυόμενη χρήση τους. Σημειώνεται επίσης ότι η συγκέντρωση των χλωριόντων στους φυσικούς αποδέκτες δεν επηρεάζεται από τους μηχανισμούς απορρύπανσης που λαμβάνουν χώρα.

### 5.2.4 BOD<sub>5</sub>–COD.

Για την μέτρηση της επιβάρυνσης σε οργανικό φορτίο έχει καθιερωθεί το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD). Το BOD είναι σχετικά αυξημένο στα υγρά απόβλητα όλων σχεδόν των βιομηχανιών τροφίμων. Υψηλή τιμή BOD δηλώνει μεγάλη περιεκτικότητα διαλυμένων ή/και αιωρούμενων στερεών, οργανικών θρεπτικών ουσιών

που περιέχουν άζωτο και φώσφορο. Καθένα από τα ανωτέρω συστατικά αντιπροσωπεύει ένα μέσο ρύπανσης των υδάτων και για το λόγο αυτό η τιμή του BOD πρέπει, βάσει κείμενης Νομοθεσίας, να μην υπερβαίνει συγκεκριμένα όρια.

Επίσης το COD είναι σχετικά αυξημένο στα υγρά απόβλητα όλων σχεδόν των βιομηχανιών τροφίμων. Υψηλή τιμή COD οφείλεται κυρίως στην παρουσία βιολογικά μη οξειδώσιμων οργανικών ουσιών. Το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου οφείλεται σε αιωρούμενα και σε κολλοειδούς διασποράς υλικά και σε μικρότερο ποσοστό σε διαλυμένα συστατικά. Γενικά, δεν περιέχονται τοξικές και επικίνδυνες ουσίες, σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις, ούτε παθογόνοι μικροοργανισμοί. Είναι όμως πιθανό να περιέχονται υπολείμματα εντομοκτόνων, που προέρχονται από το πλύσιμο των πρώτων υλών.

### **5.2.5 N-NH<sub>3</sub>, N-NO<sub>3</sub>.**

Η συγκέντρωση των νιτρωδών στα φρέσκα είναι συνήθως πολύ μικρή, της τάξεως των 0.0001 mg/l ενώ σπάνια ξεπερνά το 1 mg/l, λόγω της ταχείας οξείδωσης τους προς νιτρώδη. Υψηλές συγκεντρώσεις σε νιτρώδη είναι ενδεικτικές της διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες και σχετίζονται με μη ικανοποιητική μικροβιακή ποιότητα των υδάτων (Charman, 1996). Ο προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών αποτελεί δείκτη της θρεπτικής κατάστασης των υδάτων και της επιβάρυνσής τους με οργανικό φορτίο.

## **5.3 Η επίδραση της επεξεργασίας στο βιομηχανικό απόβλητο.**

### **5.3.1 Περιγραφή διαδικασίας.**

Αφού έγινε η ανάλυση των αποβλήτων της βιομηχανίας και της Μ.Κ.Α στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε 2 αντιδραστήρες των 8 λίτρων με αερισμό, ο οποίος χρησιμεύει στην ανάδευση των δύο αυτών υλών. Η ποσότητα που τοποθετήθηκε στους αντιδραστήρες είναι 1,5 λίτρο αποβλήτου βιομηχανίας και 6,5 λίτρα αποβλήτου από Μ.Κ.Α. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες είναι ότι το ένα χρησιμοποιείται ως μάρτυρα-blank και το δεύτερο ενυδρείο θα γίνεται η προσθήκη του διαλύματος χαλκού. Έτσι θα υπάρχει μέτρο σύγκρισης των τυχόν μεταβολών του χρώματος που λαμβάνει χώρα στον δεύτερο αντιδραστήρα σε σύγκριση με τον μάρτυρα-blank.

Γίνεται προσθήκη διαλύματος χαλκού, συγκεκριμένης ποσότητας πάντα, ώστε να μην επηρεάζονται αρνητικά λόγω τοξικότητας τα στοιχεία της βιομάζας. Η ποσότητα χαλκού που προστίθεται κάθε φορά είναι 0,1493 g.

Στη συνέχεια από το κάθε αντιδραστήρα παίρνεται υπερκείμενο δείγμα στο οποίο θα γίνονται χημικές αναλύσεις. Η ποσότητα του μίγματος που αφαιρείται ως υπερκείμενο από τους αντιδραστήρες προστίθεται με απόβλητο της βιομηχανίας. Συγκεκριμένα αφαιρείται υπερκείμενο 750 ml και στη συνέχεια προστίθεται αμέσως 750 ml φρέσκου απόβλητου βιομηχανίας, ώστε να παραμένει σταθερός ο όγκος του συστήματος. Ένας ακόμη λόγος που πρέπει να παραμένει σταθερός ο όγκος του συστήματος είναι το γεγονός πως έτσι δεν επηρεάζεται η βιομάζα από την προσθήκη του χαλκού, ο οποίος σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικός.

Επίσης αρκετά σημαντικό είναι να παρακολουθείται σε τακτά χρονικά διαστήματα εάν οι μικροοργανισμοί του μίγματος των ενυδρείων είναι ζωντανοί. Αυτό πραγματοποιείται με την παρακολούθηση κίνησης των μικροοργανισμών του κάθε δείγματος με τη βοήθεια μικροσκοπίου. Εάν παρατηρείται κίνηση μικροοργανισμών στο μικροσκόπιο τότε συνεπάγεται ότι οι μικροοργανισμοί είναι ζωντανοί. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή εάν δεν παρατηρείται κίνηση στο μικροσκόπιο, σημαίνει πως οι μικροοργανισμοί δεν είναι ζωντανοί. Ένας λόγος που επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την ζωτικότητα των μικροοργανισμών είναι η τοξικότητα του χαλκού.

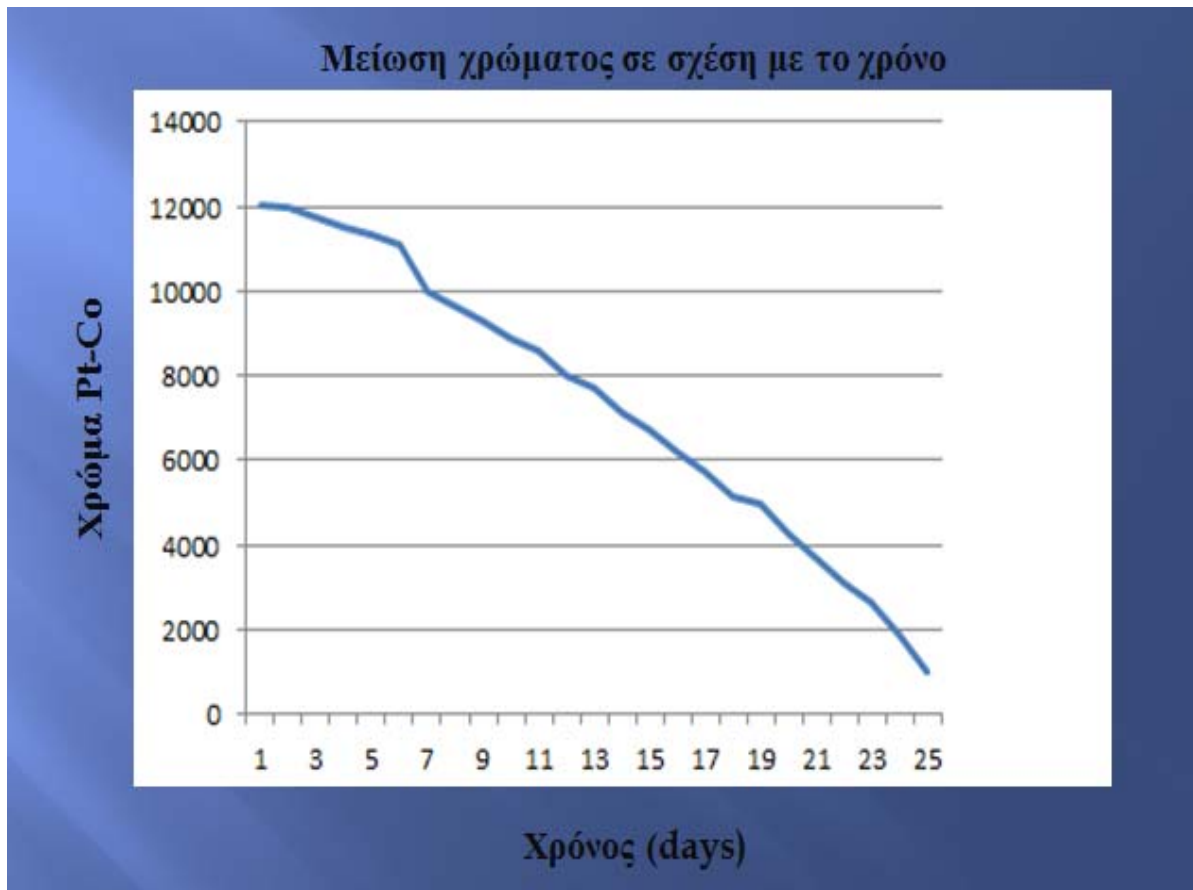
## **5.2 Η επίδραση του διαλύματος χαλκού στη διεργασία μείωσης του χρώματος.**

Η πειραματική διαδικασία έδειξε ότι η προσθήκη διαλύματος Cu, στο βιομηχανικό απόβλητο προκάλεσε σημαντική μείωση στον αποχρωματισμό του λύματος. Τα αποτελέσματα του αποχρωματισμού φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 12). Βλέποντας από αριστερά προς δεξιά, για τελική δόση Cu 3,7325 mg/l, ύστερα από 25 δόσεις των 0,1493 mg/l, η μείωση του χρώματος του βιομηχανικού αποβλήτου είναι οπτικά εμφανής σε μεγάλο βαθμό, εφόσον το αρχικά μαύρο χρώμα του αποβλήτου, αποχρωματίστηκε σχεδόν τελείως και έγινε υπόλευκο. Ο χρόνος αντίδρασης του Cu και του λύματος είναι 25 ημέρες, δηλαδή κάθε για ημέρα προσθέτονταν μια δόση Cu.



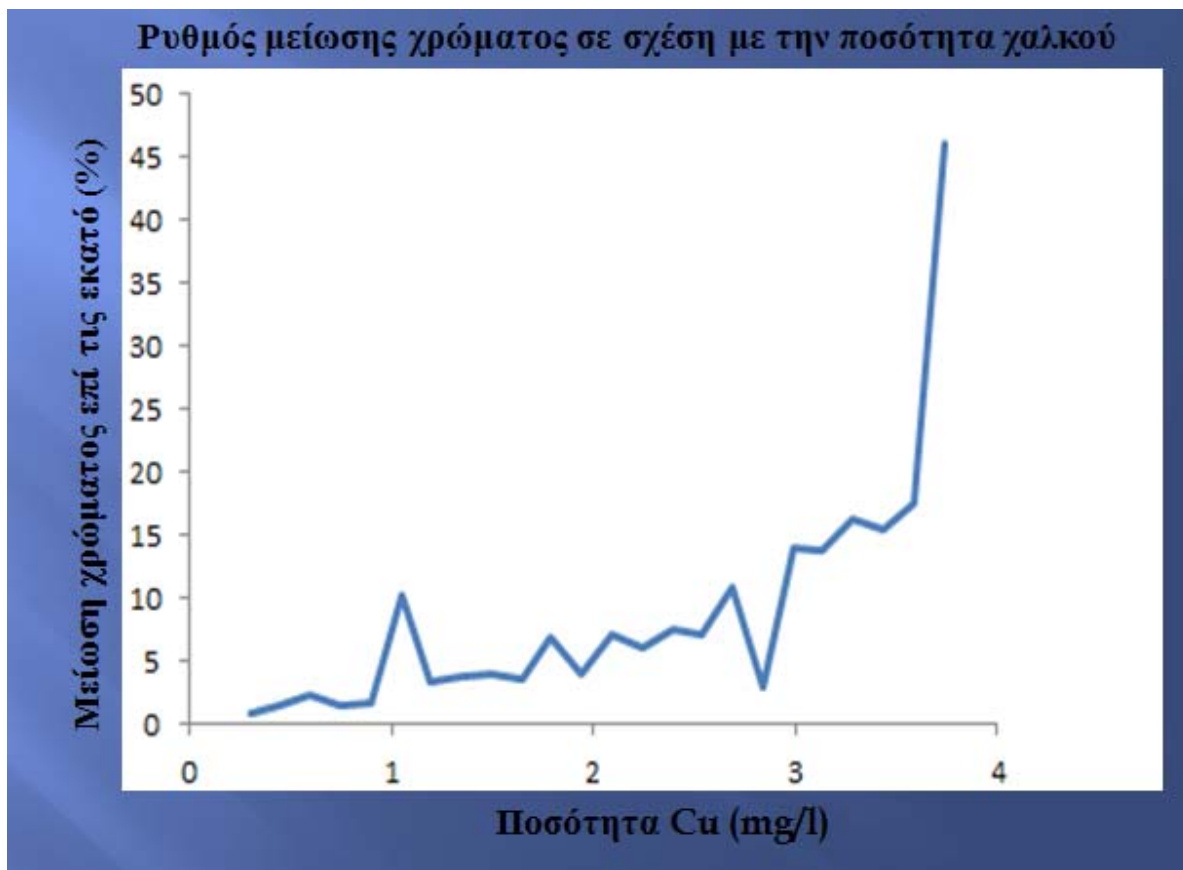
**Σχήμα 12.** Αποχρωματισμός του βιομηχανικού αποβλήτου

Το βιομηχανικό απόβλητο συλλέγεται από τον αντιδραστήρα του πειράματος σε ποτήρι ζέσεως και στη συνέχεια αφήνεται σε ηρεμία ώστε να μετρηθεί η ένταση του χρώματος από το υπερκείμενο υγρό. Η αρχική τιμή του χρώματος του υπερκείμενου υγρού είναι 12050 Pt-Co, ενώ στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας η τελική τιμή του υπερκείμενου υγρού είναι 1020 Pt-Co, παρατηρείται δηλαδή αποχρωματισμός 92%. Όπως παρατηρείται (Σχήμα 13) στην αρχή του πειράματος ο αποχρωματισμός του βιομηχανικού αποβλήτου μειώνεται, αλλά, με αργούς ρυθμούς. Συγκεκριμένα την πρώτη ημέρα της διεργασίας το απόβλητο έχει αρχική τιμή χρώματος 12050 Pt-Co και την έκτη ημέρα η τιμή του χρώματος είναι 11125 Pt-Co, παρατηρείται δηλαδή μείωση μόλις κατά 8%. Από την έβδομη ημέρα με τιμή χρώματος 9975 Pt-Co ως την δέκατη ένατη ημέρα με τιμή χρώματος 4979 Pt-Co παρουσιάζεται μείωση του χρώματος κατά 50%, αρκετά υψηλό ποσοστό αποχρωματισμού. Μέγιστο ποσοστό αποχρωματισμού παρουσιάζεται από την εικοστή ως την εικοστή πέμπτη ημέρα της διεργασίας, με τιμές χρώματος 4278 Pt-Co και 1020 Pt-Co αντίστοιχα και ποσοστό αποχρωματισμού 76%.



**Σχήμα 13.** Μείωση του χρώματος σε σχέση με τον χρόνο.

Παρακάτω (Σχήμα 14), παρουσιάζεται η διακύμανση του ρυθμού μείωσης του χρώματος σε σχέση με την ποσότητα του Cu. Για τις πρώτες έξι μετρήσεις του πειράματος παρατηρείται ήπιος ρυθμός αποχρωματισμού του βιομηχανικού αποβλήτου για δόση Cu από 0,1493 mg/l ως 0,8958 mg/l, και το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου είναι ακόμη σε χαμηλά επίπεδα καθώς και στο ότι η παροχή και σύσταση του αποβλήτου της βιομηχανίας τροφίμων παραμένει σταθερή και δεν παρουσιάζει μεταβολές.



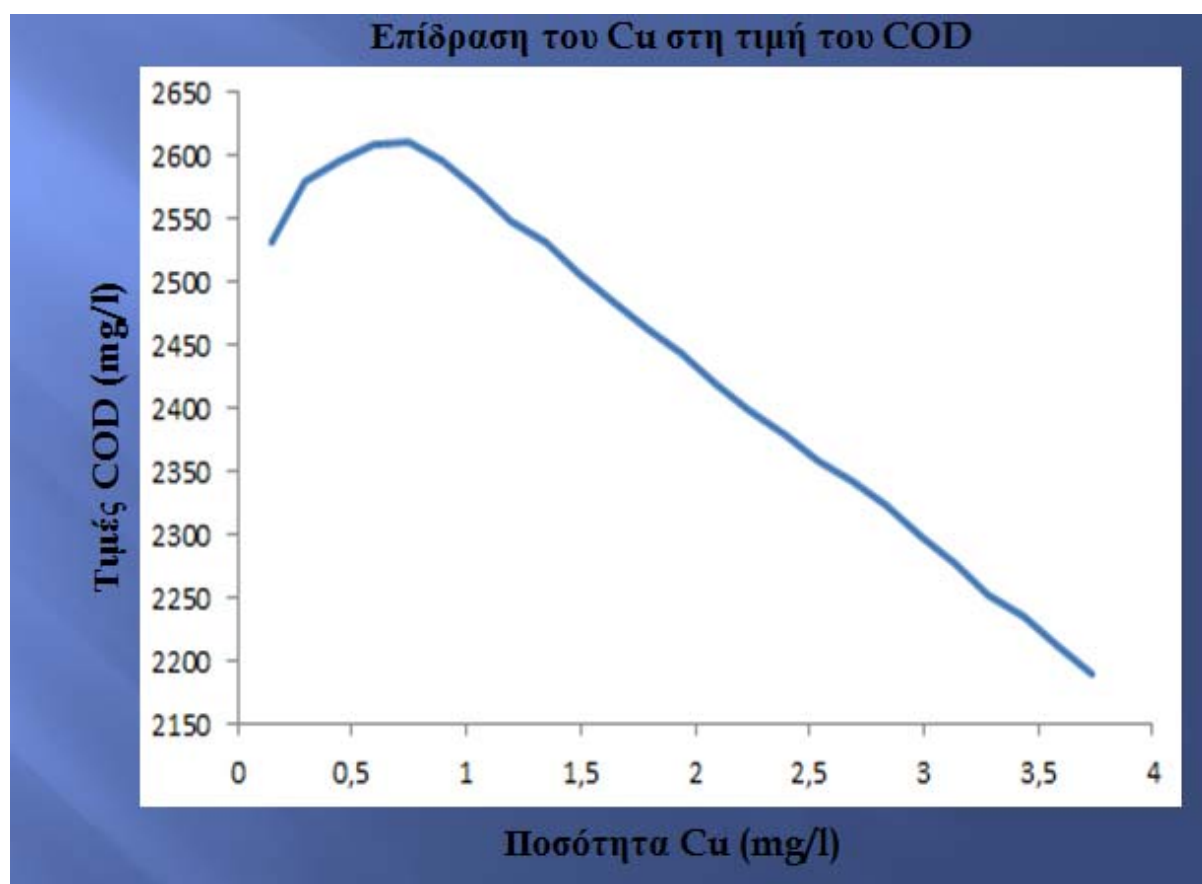
**Σχήμα 14.** Ρυθμός μείωσης του χρώματος σε σχέση με την ποσότητα Cu (mg/l).

Από την έκτη στην έβδομη δόση Cu από 0,8958 mg/l ως 1,0451 mg/l παρατηρείται απότομη αύξηση του ρυθμού αποχρωματισμού 10,34%, ο οποίος από την έβδομη δόση ως την δέκατη όγδοη δόση Cu (2,6874 mg/l) παρουσιάζει αυξητικό ρυθμό αποχρωματισμού με διακύμανση από 3,43% ως 10,9% (παράρτημα 1). Στη δέκατη ένατη ημέρα με δόση Cu 2,8367 mg/l, παρουσιάζεται μία μεμονωμένη πτώση του ρυθμού αποχρωματισμού (2,9%), ενώ αντίθετα από την εικοστή ως την εικοστή πέμπτη ημέρα του πειράματος, ο ρυθμός αποχρωματισμού εμφανίζει υψηλές τιμές δηλαδή από 13,81% ως 46,12%. Συμπεραίνεται ότι η ποσότητα του Cu, από την εικοστή ως την εικοστή πέμπτη ημέρα με δόση 2,9860 mg/l ως 3,7325 mg/l, επηρεάζει περισσότερο τον ρυθμό αποχρωματισμού της διεργασίας.

Τα παραπάνω αποτελέσματα, κατέδειξαν ότι η διεργασία μείωσης του χρώματος από βιομηχανικό απόβλητο με τη μέθοδο της αερόβιας διαδικασίας και προσθήκης διαλύματος Cu, είναι μία καλή επιλογή, ώστε να επέλθει σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός στο βιομηχανικό απόβλητο.

### 5.3 Η επίδραση της επεξεργασίας στο χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).

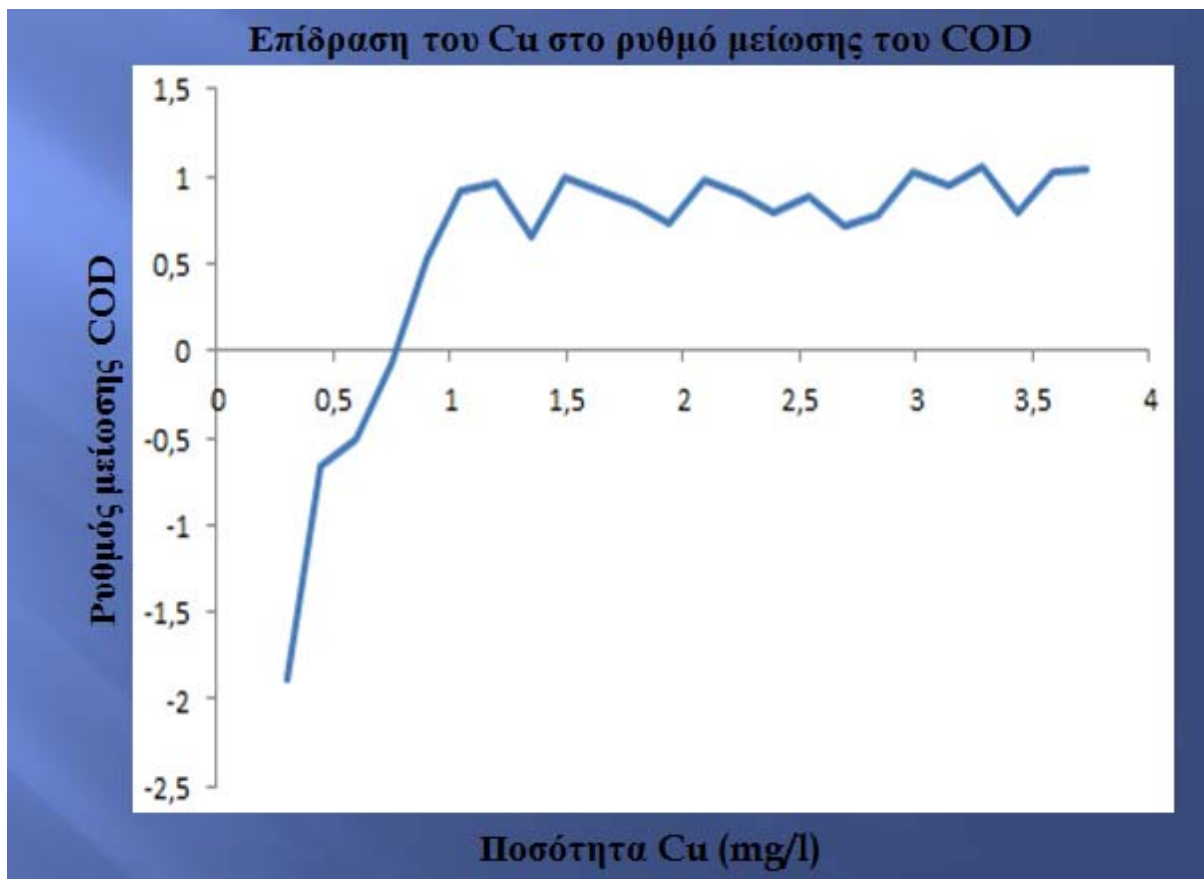
Παρακάτω (Σχήματα 15, 16) παρουσιάζεται η επίδραση της ποσότητας του διαλύματος Cu στη τιμή της συγκέντρωσης του COD καθώς και ο ρυθμός μείωσης του. Γενικά, όπως φαίνεται (Σχήμα 15) μπορούμε να διαπιστώσουμε, πως η τιμή του COD ελαττώνεται αυξάνοντας τη δόση Cu. Πιο συγκεκριμένα, το COD με αρχική τιμή 2531 mg/l, φαίνεται να αυξάνεται ως την πέμπτη ημέρα και να παρουσιάζει μέγιστο με τιμή COD 2611 mg/l, με δόση Cu 0,7465 mg/l. Η αύξηση της τιμής του COD κατά τις πρώτες πέντε ημέρες οφείλεται στη σταθερή παροχή και σύσταση του αποβλήτου. Από την έκτη ημέρα της διεργασίας με δόση Cu 0,8958 mg/l και μετά παρουσιάζεται μείωση της τιμής του COD, 2597 mg/l. Η μείωση αυτή, συνεχίζεται μέχρι το τέλος της διεργασίας χωρίς να παρουσιάζονται έντονες διακυμάνσεις, με δόση Cu 3,7325 mg/l και τιμή COD, 2189 mg/l. Παρατηρείται, δηλαδή αφαίρεση 13,51 % στη τιμή του COD, ποσοστό μη ικανοποιητικό. Το ποσοστό αυτό μαρτυρά πως, ο Cu δεν είναι ικανός να μειώσει αισθητά την τιμή του COD σε αποδεκτά όρια.



Σχήμα 15. Επίδραση του Cu στη τιμή του COD.

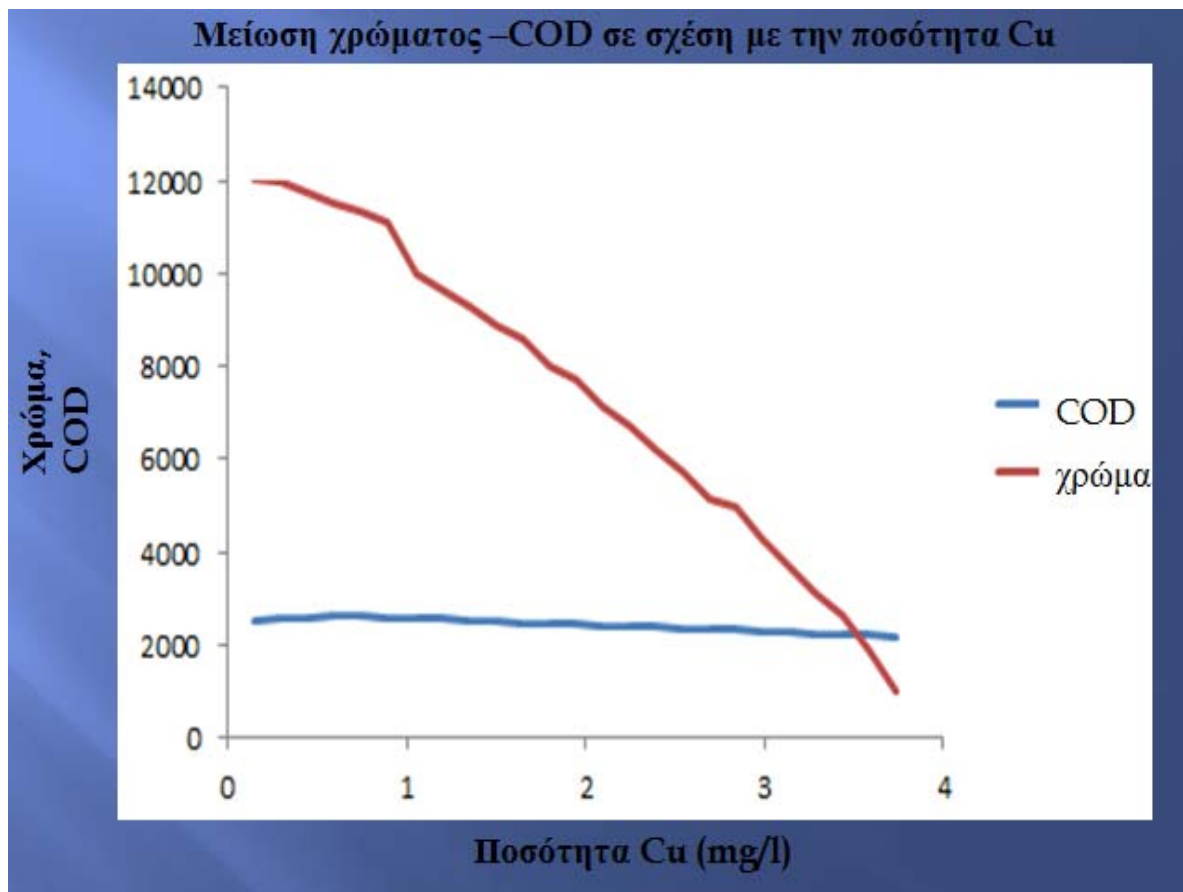


Παρακάτω (Σχήμα 16) διακρίνεται πιο καθαρά το γεγονός ότι η αρχική τιμή του COD παρουσιάζει αύξηση (αρνητικές τιμές) κατά τις πρώτες μετρήσεις μέχρις ότου η ποσότητα του Cu γίνει ικανή να προκαλέσει τη μείωση του, κάτι που συμβαίνει μετά από την πέμπτη δόση Cu (0,7465 mg/l). Γενικά οι ρυθμοί μείωσης του COD δεν ακολουθούν τους ρυθμούς μείωσης του χρώματος. Παρουσιάζεται μια περίοδος μη αποτελεσματικής δράσης λόγω της συνεχούς παροχής με φρέσκο απόβλητο αλλά και της σύστασης του αποβλήτου, που είναι μέχρι την πέμπτη δόση και μετά ακολουθεί η μείωση του COD με μέγιστο ρυθμό 1,05 % που συμβαίνει κατά την εικοστοί δεύτερη ημέρα των μετρήσεων με δόση Cu 3,2846 mg/l.



**Σχήμα 16.** Επίδραση του Cu στο ρυθμό μείωσης του COD.

Παρακάτω (Σχήμα 17) παρουσιάζεται η αφαίρεση του χρώματος και του COD, κάτω από την ίδιας δόσεις Cu. Η αφαίρεση του χρώματος είναι 92% και η αφαίρεση του COD μόνο 13,51%. Είναι προφανές πως το διάλυμα Cu έχει σημαντική επίπτωση στην αφαίρεση χρώματος και μόνο ελαφρώς αυξάνει την αφαίρεση του COD. Αυτό δείχνει ότι υπάρχει διαφορετικός μηχανισμός για την αφαίρεση χρώματος και του COD από το βιομηχανικό απόβλητο.

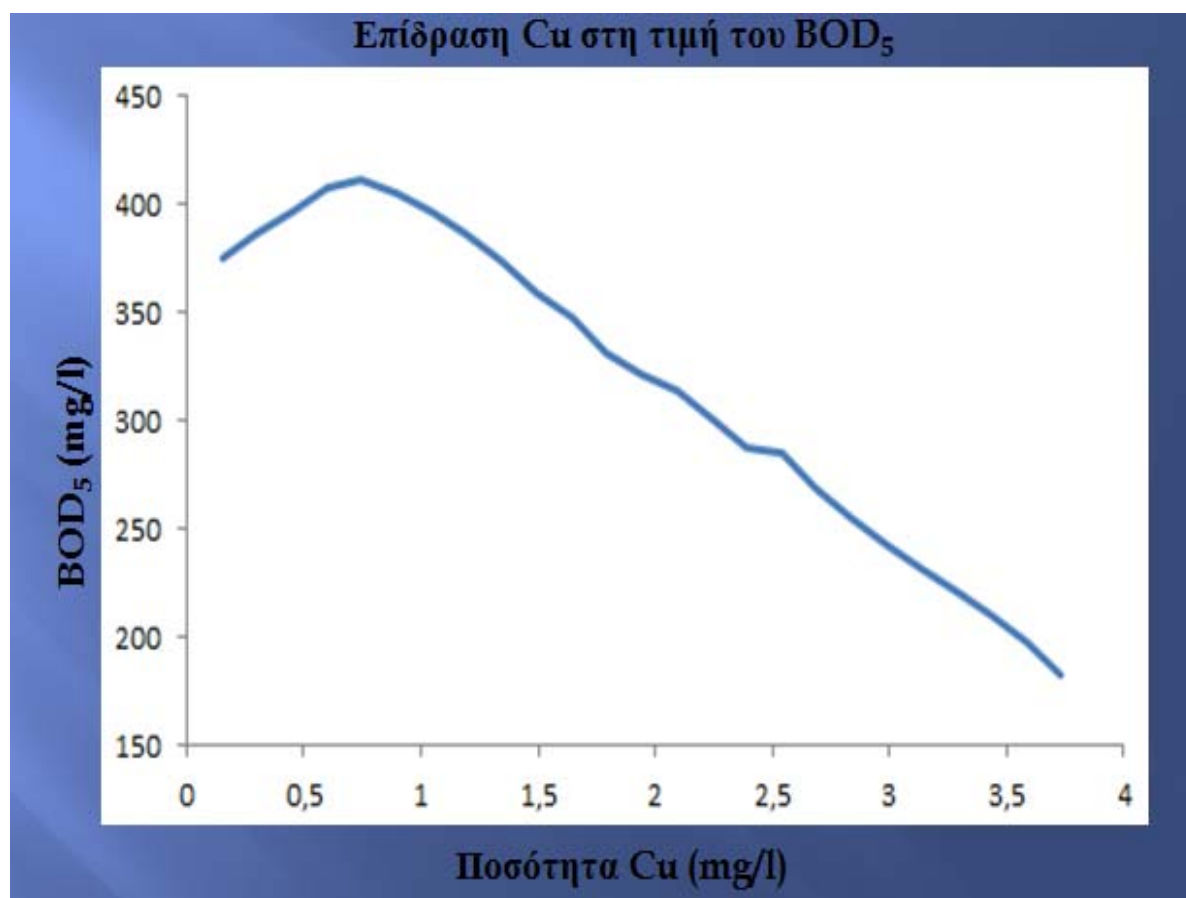


**Σχήμα 17.** Μείωση χρώματος και COD σε σχέση με τη ποσότητα Cu.

#### **5.4 Η επίδραση της επεξεργασίας στο βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου BOD<sub>5</sub>.**

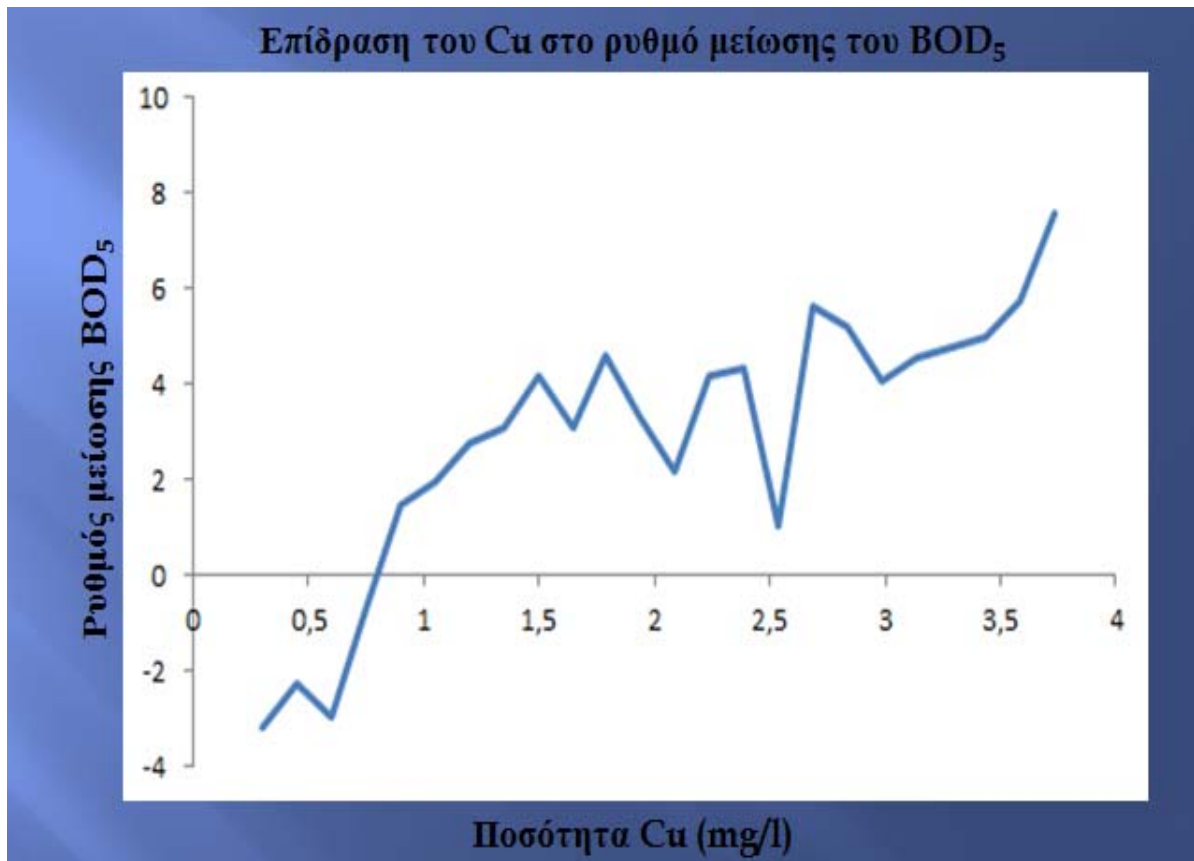
Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας στο BOD<sub>5</sub> που παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 18) έδειξαν πως τις πρώτες πέντε ημέρες του πειράματος η συγκέντρωση του BOD<sub>5</sub> αυξήθηκε από 375 mg/l σε 411 mg/l για δόσεις Cu 0,1493 mg/l και 0,7465 mg/l αντίστοιχα. Όπως αναφέραμε παραπάνω, αυτή η αύξηση οφείλεται στη παροχή και τη σύσταση του βιομηχανικού αποβλήτου. Από την έκτη ημέρα του πειράματος με δόση Cu 0,8958 mg/l, παρουσιάζεται πτώση στη τιμή του BOD<sub>5</sub>, 405 mg/l, η οποία συνεχίζεται μέχρι το τέλος του πειράματος, με τη διακύμανση της μείωσης να μην παρουσιάζει ιδιαίτερες αποκλίσεις. Το BOD<sub>5</sub> παρουσιάζει ελάχιστη συγκέντρωση με τιμή, 183 mg/l, και δόση Cu, 3,7325 mg/l, παρουσιάζεται δηλαδή αφαίρεση της τάξης του 51,2% στη τιμή BOD<sub>5</sub>. Παρατηρούμε πως υπάρχει σημαντική διαφορά στα ποσοστά αφαίρεσης του COD και του BOD<sub>5</sub>, το οποίο μαρτυρά διαφορετικό μηχανισμό λειτουργίας των δύο μηχανισμών σε σχέση με το Cu. Η σωστή ανάδευση του λύματος, η επαρκής παροχή

οξυγόνου καθώς και η καθίζηση της λάσπης συνέβαλαν στη μείωση της συγκέντρωσης του BOD<sub>5</sub>.



**Σχήμα 18.** Η επίδραση του Cu στο BOD<sub>5</sub>.

Παρακάτω (Σχήμα 19) διακρίνεται πιο εύκολα πως η τιμή του BOD<sub>5</sub> παρουσιάζει αύξηση (αρνητικές τιμές) στις πρώτες μετρήσεις όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση του COD. Οι ρυθμοί μείωσης της τιμής του BOD<sub>5</sub> είναι αρκετά πιο μεγάλοι από αυτούς του COD. Αύξηση της τιμής του BOD<sub>5</sub> παρατηρείται κατά τις πέντε πρώτες ημέρες δράσης του Cu με δόση 0,7465 mg/l, ενώ μετά από την πέμπτη ημέρα αρχίζει η μείωση της τιμής του. Ο μέγιστος ρυθμός μείωσης της τιμής παρατηρείται κατά την εικοστή πέμπτη ημέρα του πειράματος και είναι της τάξης του 7,57% με δόση Cu 3,7325 mg/l. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η διαφορά ανάμεσα στον ρυθμό μείωσης του COD και του BOD<sub>5</sub> να οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς που δρα το διάλυμα χαλκού στις δύο παραμέτρους.

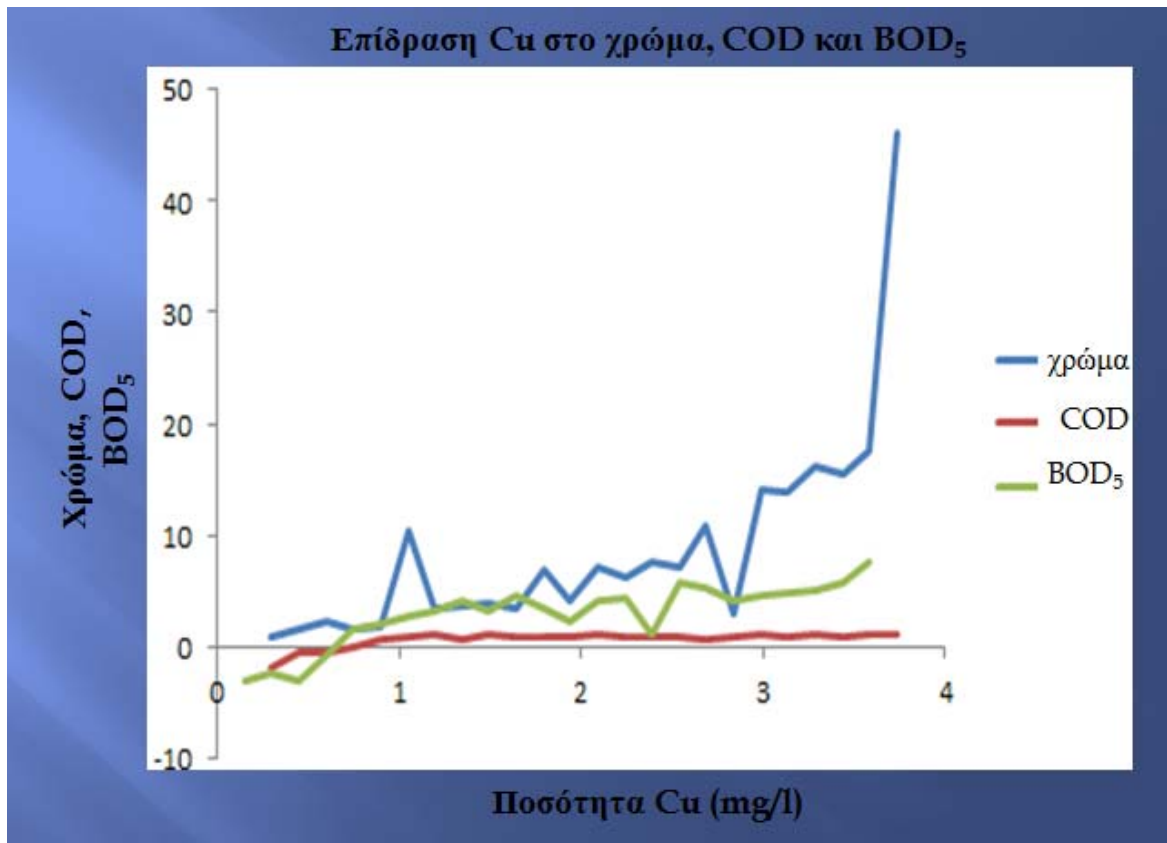


**Σχήμα 19.** Επίδραση του Cu στο ρυθμό μείωσης του BOD<sub>5</sub>.

### 5.5 Η επίδραση της επεξεργασίας στο χρώμα, COD και BOD<sub>5</sub>.

Όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 20), τη μεγαλύτερη επίδραση ανάμεσα στις τρεις διαφορετικές παραμέτρους που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία σε φθίνουσα σειρά επιδέχεται:

- Το χρώμα. Παρατηρείται σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός του υγρού αποβλήτου της τάξης του 92% με αρκετά υψηλούς ρυθμούς μείωσης του χρώματος έως και 46,12%.
- Το BOD<sub>5</sub> Σημαντική είναι η μείωση της τιμής του BOD<sub>5</sub> σε ποσοστό 51,2% αλλά με χαμηλούς ρυθμούς μείωσης έως 7,57%.
- COD. Η μείωση της τιμής του COD είναι μη ικανοποιητική σε ποσοστό 13,5% και με αργούς ρυθμούς έως 1,05%.



**Σχήμα 20.** Η επίδραση του Cu στο χρώμα, το COD και στο BOD<sub>5</sub>.

## 6. Συμπεράσματα

Βασικός στόχος της εργασίας ήταν η μείωση σε αποδεκτά όρια της τιμής του χρώματος των αποβλήτων από βιομηχανία κονσερβοποίησης και παραγωγής τροφίμων. Τα απόβλητα αυτά είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, σε οργανική ύλη, σε αιωρούμενα και διαλυμένα στερεά καθώς και σε ανόργανα άλατα.

Κατά την προσθήκη χαλκού σε διαφορετικές δόσεις, σε μια δεξαμενή ενεργού ιλύος σε εργαστηριακή κλίμακα, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

- Κατά τη διάρκεια των 25 ημερών του πειράματος η παραχθείσα απόδοση του αποχρωματισμού είναι σε αρκετά υψηλά επίπεδα, εμφανίζοντας σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του χρώματος της τάξης του 92%.
- Τις πρώτες 19 ημέρες του πειράματος για δόσεις χαλκού από 0,1493 έως 2,8367 mg/l, ο αποχρωματισμός γίνεται με μεταβαλλόμενο ρυθμό. Παρατηρούνται σημαντικές αυξομειώσεις στον ρυθμό αποχρωματισμού, παρουσιάζοντας ελάχιστο ρυθμό 0,83% την 1<sup>η</sup> ημέρα και μέγιστο την 18<sup>η</sup> ημέρα με ρυθμό 10,9%. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει γιατί οι παραπάνω δόσεις δεν είναι ικανές να επέμβουν δραστικά στο μηχανισμό του αποχρωματισμού.
- Εντούτοις, όταν αυξήθηκε η συγκέντρωση του χαλκού από 2,986 mg/l την 20<sup>η</sup> ημέρα έως 3,5832 mg/l την 24<sup>η</sup> τα ποσοστά του ρυθμού τείνουν σε υψηλούς ρυθμούς αποχρωματισμού. Παρουσιάζεται επίσης και μερική σταθεροποίηση του ρυθμού με ελάχιστο ποσοστό αποχρωματισμού 13,81 % την 21<sup>η</sup> ημέρα και μέγιστο την 24<sup>η</sup> ημέρα με 17,59%.
- Μεγάλη μείωση του χρώματος παρατηρείται την 25<sup>η</sup> ημέρα του πειράματος εμφανίζοντας το μεγαλύτερο ρυθμό αποχρωματισμού της τάξης του 46,12% για δόση χαλκού 3,7325 mg/l.

Παράλληλα με την απομάκρυνση του χρώματος μελετήθηκε και η επίδραση του χαλκού σε σχέση με το χρόνο στις τιμές του COD και BOD<sub>5</sub> προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η δόση του χαλκού και ο χρόνος αντίδρασης δεν επηρέασαν σημαντικά τα αποτελέσματα και των δύο φυσικοχημικών παραμέτρων.
- Η τιμή του COD δεν παρουσίασε ιδιαίτερα θετικά αποτελέσματα. Παρατηρείται μια μικρή μείωση της τάξης του 13,5% και με μικρούς ρυθμούς μείωσης έως 1,05%. Από τα παραπάνω βγαίνει το συμπέρασμα πως οι δόσεις χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για τον αποχρωματισμό του αποβλήτου και ο χρόνος αντίδρασης δεν είναι οι ικανές συνθήκες να επηρεάσουν την τιμή του COD.

- Αντίθετα με το COD, η τιμή του BOD<sub>5</sub> εμφανίζει αρκετά καλά αποτελέσματα. Παρατηρείται μείωση της τιμής κατά 51,2% και με ρυθμούς μείωσης έως 7,57%. Η ποσότητα χαλκού και ο χρόνος αντίδρασης είναι σε θέση να επηρεάσουν σε σημαντικό βαθμό την τιμή του BOD<sub>5</sub>. Έτσι, είναι εμφανές πως ανάμεσα στο COD και BOD<sub>5</sub> υπάρχει διαφορετικός μηχανισμός δράσης.

## 7. Προτάσεις

Προκειμένου να συνεχιστεί η έρευνα στο αντικείμενο αυτό, προτείνονται οι παρακάτω εργασίες:

- Μελέτη της προσθήκης χαλκού υπό μορφή διαφορετικών διαλυμάτων, έτσι ώστε να βελτιωθεί η απόδοση στην απομάκρυνση και του οργανικού φορτίου εκτός από την απομάκρυνση χρώματος.
- Μελέτη της κατανομής του χαλκού και της τελικής του πορείας με ανάλυση της περιεκτικότητας σε χαλκό στο διάλυμα (εκροή) αλλά και στα στερεά σωματίδια της ενεργού ιλύος.
- Συνδυασμό του διαλύματος χαλκού με μια άλλη διεργασία που είναι πιθανό ότι θα επηρεάσει τους οργανισμούς ενεργού ιλύος ή την διάσπαση των οργανικών ενώσεων πχ επεξεργασία σε βιοαντιδραστήρα μεμβρανών.
- Διερεύνηση της επίδρασης από την προσθήκη οργανικών ουσιών που δρουν ως παράγοντες βιοενίσχυσης πχ με τη χρήση ειδικών ενζύμων που θα υποβοηθούν τη διάσπαση των οργανικών ουσιών αλλά και των χρωμοφόρων ομάδων.

# Βιβλιογραφία

## Ελληνική Βιβλιογραφία

- 📖 Αλμπάνης Τρ., (1999) Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος. Εκδόσεις πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Ιωάννινα
- 📖 Βαλκάνας Γ., (1992) Ρύπανση περιβάλλοντος- επιστήμη και τεχνική αντιμετώπισης. Εκδόσεις Παπαζήσης, Αθήνα
- 📖 ΕΥΑΘ., (2009) Οδηγός ορθής πρακτικής για την ελαχιστοποίηση αποβλήτων. ΕΥΑΘ Θεσσαλονίκη.
- 📖 Μαρκαντωνάτος Γ., (1990) Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων. Εκδόσεις Γαρταγάνης, Αθήνα
- 📖 Μπούρας Π., (2007) Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές. Πάτρα
- 📖 Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του συμβουλίου της 21<sup>ης</sup> Μαΐου 1991 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων 1991. Ευρωπαϊκή Ένωση
- 📖 Οδηγία 96/61/ΕΚ, (2001) για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές βιομηχανίας τροφίμων. Ευρωπαϊκή επιτροπή, Αθήνα.
- 📖 Σαμαράς Π., (2007) Προστασία Περιβάλλοντος, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης
- 📖 Τσόγκας Χρ., (1998) Δίκτυα αποχέτευσης και επεξεργασία λυμάτων. Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα.

## Ξένη Βιβλιογραφία

- 📖 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, 189-197.
- 📖 El-Kamal H., Tawfik A., Mahmond M., Abdel-Halim H., (2010). Treatment of high strength wastewater from fruit juice industry using integrated anaerobic/aerobic system, *Desalination*, 253, 158-163.
- 📖 Fang-Kang S., Liao C., Chen M., (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46, 923-928.
- 📖 Goldstein R., Mallory L., Alexander M., (1985). Reasons for possible failure of inoculation to enhance biodegradation, *Appl. Env. Microbiol*, 50, 977-983.
- 📖 Horsfall F.L., (1979). Bacterial augmentation of wastewater treatment. *J New England water poll, Control Assoc*, 13, 158-163.
- 📖 Lange C., Hartman J., Chong N., Weber A., Matsumoto M., (1988). Constraints of Bioaugmentation in enhancing biological treatment process performance, *Waste Conf Purdue Uni*, 42, 275-284.



- 📖 Lloyd J.W, Heathcote (1985), Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater an introduction, University press, Oxford.
- 📖 Lynch N., Daniels L., Perkin G., (1987). Bioaugmentation of stressed anaerobic filters with methanogenic enrichment cultures, *Waste conf Purdue Uni*, 42, 285-296.
- 📖 McClure N., fry J., Weinhtman A., (1991). Genetic engineering for wastewater treatment, *Inst Water Env. Manag*, 5, 608-616.
- 📖 Metcalf & Eddy (2003) Wastewater engineering treatment, Disposal, Reuse, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York.
- 📖 Shah V., Verma P., Stopka P., Gabriel J., Baldian P., Nerud F., (2003). Decolorization of dyes with copper (II)/ organic acid/ hydrogen peroxide systems, *Science Direct*, 46, 287-292.
- 📖 Stephenson D., Stephenson T., (1992). Bioaugmentation for enhancing biological wastewater treatment, *Biotech*, 10, 549-559.
- 📖 Tan L., Qu Y., Zhou J., Ma F., Li A., (2009). Dynamics of microbial community of X-3B wastewater decolorization coping with high-salt and metal ions conditions, *Bioresource Technology*, 101, 3003-3009.
- 📖 Verma P., Baldrian P., Nerud Fr., (2003). Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt (II) / ascorbic acid / hydrogen peroxide system, *Chemosphere*, 50, 975-979.
- 📖 Verma P., Shah F., Baldian P., Gabriel J., Stopka P., Trnka T., Nerud F., (2004). Decolorization of synthetic dyes using a copper complex with glucaric acid, *Chemosphere*, 54, 291-295.
- 📖 Waites M.J., Morgan N.L., Rockey J.S., Higton G., (2001). Industrial microbiology an introduction. Blackwell Science.
- 📖 Zhou J., Xu Y., Qu Y., Tan L., (2010). Decolorization of Brilliant Scarlet GR enhanced by Bioaugmentation and redox mediators under high-salt conditions, *Bioresource Technology*, 101, 586-591.
- 📖 Zolliger H. (1985). Color chemistry syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, 3<sup>th</sup> ed., WILEY-VCH, Weinheim.

### **Πηγές Internet**

- 📖 (<http://www.prosodol.gr>)

## Παραρτήματα

**Πίνακας 13.** Αποτελέσματα στη μεταβολή του χρώματος, με σταθερή προσθήκη χαλκού (Cu).

Ημέρες	Ποσότητα Cu σε (g) Σε μορφή διαλύματος	Χρώμα Pt-Co	Επί τοις εκατό Μείωση χρώματος
1	0,1493	12050	
2	0,2986	11950	0,83
3	0,4479	11764	1,55
4	0,5972	11504	2,21
5	0,7465	11322	1,58
6	0,8958	11125	1,74
7	1,0451	9975	10,34
8	1,1944	9633	3,43
9	1,3437	9276	3,71
10	1,4930	8909	3,96
11	1,6423	8597	3,50
12	1,7916	8012	6,80
13	1,9409	7687	4,06
14	2,0902	7143	7,08
15	2,2395	6709	6,07
16	2,3888	6202	7,56
17	2,5381	5755	7,21
18	2,6874	5128	10,90
19	2,8367	4979	2,90
20	2,9860	4278	14,08

21	3,1353	3687	13,81
22	3,2846	3090	16,20
23	3,4339	2614	15,40
24	3,5832	1893	27,59
25	3,7325	1020	46,12

**Πίνακας 14.** Μεταβολές στη τιμή του COD από τη δράση της επεξεργασίας.

Ημέρες	COD	Ρυθμός μείωσης COD
1	2531	-----
2	2579	-1,89
3	2596	-0,66
4	2609	-0,5
5	2611	-0,07
6	2597	0,53
7	2573	0,92
8	2548	0,97
9	2531	0,66
10	2506	0,99
11	2483	0,91
12	2462	0,84
13	2444	0,73
14	2420	0,98
15	2398	0,90
16	2379	0,79
17	2358	0,88
18	2341	0,72
19	2323	0,77
20	2299	1,03
21	2277	0,95
22	2253	1,05
23	2235	0,79
24	2212	1,02
25	2189	1,04

**Πίνακας 15.** Μεταβολές στη τιμή του BOD<sub>5</sub> από τη δράση της επεξεργασίας.

Ημέρες	BOD <sub>5</sub>	Ρυθμός μείωσης BOD <sub>5</sub>
1	375	-----
2	387	-3,2
3	396	-2,3
4	408	-3
5	411	-0,7
6	405	1,48
7	397	1,97
8	386	2,77
9	374	3,1
10	359	4,17
11	348	3,06
12	332	4,59
13	321	3,31
14	314	2,18
15	301	4,14
16	288	4,31
17	285	1,04
18	269	5,61
19	255	5,2
20	243	4,07
21	232	4,52
22	221	4,74
23	210	4,97
24	198	5,71
25	183	7,57