



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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Συνδυασμένη επεξεργασία υγρών αποβλήτων από
μελάσα με κροκίδωση και οζονισμό.**

Γιαννακίδου Ευγενία | Μποταΐτη Αικατερίνη

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2014

**Συνδυασμένη επεξεργασία υγρών αποβλήτων από
μελάσα με κροκίδωση και οζονισμό.**

Γιαννακίδου Ευγενία | Μποταΐτη Αικατερίνη

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

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

Ημερομηνία: Φεβρουάριος 2014

Εισηγητής: Σαμαράς Πέτρος

Πρόλογος

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

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

Συνδυασμένη επεξεργασία υγρών αποβλήτων από μελάσα με κροκίδωση και οζονισμό.

Γιαννακίδου Ευγενία | Μποταΐτη Αικατερίνη

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

Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η συνδυασμένη επεξεργασία αποβλήτων μελάσας, τα οποία προήλθαν από βιομηχανία ζύμης αρτοποιίας, σε πρώτο στάδιο με κροκίδωση και σε δεύτερο στάδιο με οζονισμό και με οζονισμό με υπεροξειδίο, προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες όπου λαμβάνει χώρα η βέλτιστη απομάκρυνση της μελάσας. Το αρχικό δείγμα είχε σκούρο καφέ χρώμα, pH 8,77, θολότητα 116 NTU, αγωγιμότητα 17,4 mS/cm, οργανικό φορτίο (COD) 6.400 mg/l, απορρόφηση στα 254nm 0,984 και στα 475nm 0,108.

Ειδικότερα, στο πρώτο στάδιο τα υγρά απόβλητα υπέστησαν επεξεργασία με κροκίδωση προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του τύπου του κροκιδωτικού που επιτυγχάνεται η βέλτιστη μείωση των ρύπων. Στα πλαίσια του πειράματος επεξεργάστηκαν υγρά απόβλητα από μελάσα, αρχικά με κροκίδωση χρησιμοποιώντας δύο κροκιδωτικά, το PACI 16 και το PACI 18. Έπειτα με το υπερκείμενο υγρό αυτών, συλλέχθηκαν 2 επί μέρους δείγματα, ένα με χρήση PACI 16 και ένα με PACI 18. Με βάση τα αποτελέσματα επιλέχθηκε ως καλύτερο κροκιδωτικό το PACI 18, στο οποίο παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου με μικρή διαφορά σε σύγκριση με το PACI 16.

Στο δεύτερο στάδιο, τα δύο νέα δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με α) οζονισμό και β) οζονισμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων κάθε κατεργασίας, διεξήχθη το συμπέρασμα ότι σε όλες τις επεξεργασίες που υποβλήθηκε το αρχικό δείγμα, υγρά απόβλητα, το αποτελεσματικότερο κροκιδωτικό ήταν το PACI 18 και η αποτελεσματικότερη μέθοδο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ήταν η συνδυασμένη επεξεργασία: κροκίδωση -οζονισμός με H₂O₂.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	1
2. Θεωρητικό μέρος.....	2
2.1. Βιομηχανίες τροφίμων.....	2
2.1.1. Βιομηχανικά απόβλητα.....	2
2.1.2. Υγρά βιομηχανικά απόβλητα.....	3
2.1.3. Επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.....	3
2.2. Το νομικό πλαίσιο για τη βιομηχανία.....	3
2.3. Χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων.....	4
2.3.1. Ποσότητα βιομηχανικών αποβλήτων.....	4
2.3.2. Σύσταση βιομηχανικών αποβλήτων.....	4
2.3.3. Φυσικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων.....	5
2.3.4. Χημικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων.....	5
2.4. Ζύμη αρτοποιίας.....	5
2.4.1. Παραγωγή ζύμης αρτοποιίας.....	5
2.4.2. Ζύμωση.....	6
2.5. Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης.....	7
2.6. Εφαρμοζόμενες τεχνολογίες αντιμετώπισης της ρύπανσης από υγρά απόβλητα	10
2.6.1. Γενικά.....	10
2.6.1.1. Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....	10
2.6.1.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία.....	10
2.6.1.2.1. Αερόβια επεξεργασία (Activated sludge process).....	11
2.6.1.2.2. Αναερόβια χώνευση (Anaerobic treatment).....	11
2.6.2. Μέθοδοι ανάκτησης υγρών αποβλήτων.....	12
2.7. Κροκίδωση.....	12
2.7.1. Κροκίδωση κολλοειδών διαλυμάτων.....	12
2.7.2. Προσρόφηση – Κροκίδωση.....	13
2.7.3. Στάδια της διεργασίας κροκίδωσης.....	14
2.7.4. Ανόργανα κροκιδωτικά.....	15
2.7.5. PACl.....	15
2.8. Επεξεργασία δευτεροβάθμιων εκροών με οζονισμό σε συνδιασμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου.....	16
2.8.1. Όζον.....	16

2.8.1.1.	Γενικά.....	16
2.8.1.2.	Ιδιότητες και χημική συμπεριφορά.....	17
2.8.1.3.	Χρήσεις του όζοντος.....	18
2.8.2.	Υπεροξειδίο του υδρογόνου (H ₂ O ₂).....	19
2.8.2.1.	Γενικά.....	19
2.8.2.2.	Εφαρμογές του H ₂ O ₂	20
2.8.2.3.	Οξειδωτική δράση του H ₂ O ₂	20
2.9.	Οζονισμός σε συνδυασμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου.....	20
3.	Πειραματικό μέρος.....	21
3.1.	Υλικά και μέθοδοι.....	21
3.1.1.	Απόβλητα.....	21
3.1.2.	Μεταχείριση δειγμάτων.....	21
3.2.	Μέθοδοι ανάλυσης.....	22
3.2.1.	Μέτρηση pH.....	22
3.2.2.	Μέτρηση αγωγιμότητας.....	22
3.2.3.	Μέτρηση θολότητας.....	22
3.2.4.	Προσδιορισμός χρώματος.....	22
3.2.5.	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	23
3.3.	Πειραματικές διατάξεις.....	23
3.3.1.	Μετρήσεις αρχικού δείγματος.....	23
3.3.2.	Επεξεργασία με κροκίδωση.....	24
3.3.3.	Επεξεργασία με οζονισμό.....	25
4.	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	26
4.1.	Κροκίδωση.....	26
4.2.	Κροκίδωση –οζονισμός.....	29
4.3.	Κροκίδωση-οζονισμός με H ₂ O ₂	34
5.	Συμπεράσματα.....	40
6.	Βιβλιογραφία.....	41
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		

1. Εισαγωγή

Η μελάσα είναι ένα υποπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης, η οποία είναι η πιο κοινή πρώτη ύλη για τις βιομηχανίες ζύμωσης (μαγιά) και για την παραγωγή αιθανόλης, λόγω του χαμηλού κόστους και της υψηλής περιεκτικότητας σε ζάχαρη. Ωστόσο ένα σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζεται σε αυτή τη διαδικασία ζύμωσης, είναι η παραγωγή της μεγάλης ποσότητας των υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο ρύπων και σκούρο καφέ χρώμα (Liang et al., 2009). Οι κύριες έγχρωμες ενώσεις είναι γνωστές ως μελανοιδίνες. Οι μελανοιδίνες μπορούν να απομακρυνθούν με φυσικοχημικές μεθόδους. Με αυτές τις μεθόδους απαιτούνται υψηλές δόσεις αντιδραστηρίου και παράγουν μεγάλο ποσό ιλύος. Βιολογικοί μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί με ορισμένα βακτήρια και μύκητες, οδηγούν στη χαμηλότερη απόδοση απομάκρυνσης χρώματος (Pena et al., 2003). Πολλές τεχνολογίες έχουν διερευνηθεί για τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου των λυμάτων μελάσας. Η πλειοψηφία αυτών των μεθόδων αποχρωματίζει την εκροή είτε συγκεντρώνοντας το χρώμα μέσα στη λάσπη είτε εισβάλλοντας στα μόρια που τη χρωματίζουν (Jiranuntiporn et al., 2009).

Ο προσδιορισμός και η συνεχής παρακολούθηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων είναι απολύτως απαραίτητος προκειμένου να καθοριστούν τα στάδια και ο βαθμός επεξεργασίας τους και να ελεγχθεί η επίτευξη των στόχων και των απαιτήσεων για την ασφαλή διάθεση τους στο περιβάλλον (Νταρακάς, 2010). Για τον λόγο αυτό θα εξετασθούν στην παρακάτω συνδυασμένη επεξεργασία αποβλήτων μελάσας φυσικοχημικοί παράμετροι, όπως pH, θολότητα, αγωγιμότητα, οργανικό φορτίο (COD) και η απώλεια χρώματος με απορρόφηση σε 254nm και σε 475nm.

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

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

Οι στόχοι της εργασίας ήταν η μελέτη της προχωρημένης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από την επεξεργασία της μελάσας με συνδυασμό δύο διεργασιών, κροκίδωσης, οξονισμού και οξονισμού με υπεροξειδίο του υδρογόνου και ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών όπου μεγιστοποιείται η απόδοση για την απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1. Βιομηχανίες τροφίμων

Οι βιομηχανίες τροφίμων είναι καλά οργανωμένες και εξοπλισμένες βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται ή μεταποιούν τις πρώτες ύλες σε τρόφιμα κατάλληλα συσκευασμένα και τυποποιημένα για κατανάλωση. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται γεωργικά και ζωοκομικά προϊόντα τα οποία μετατρέπονται σε μια μεγάλη ποικιλία βρώσιμων τελικών προϊόντων.

Οι βιομηχανίες τροφίμων είναι μονάδες, που λειτουργούν με συγκεκριμένο πρόγραμμα, ανάλογα με τις απαιτήσεις της παραγωγικής διαδικασίας, όσον αφορά στο ωράριο εργασίας (από 8ωρη μέχρι και 24ωρη βάση) και την εποχή (εποχιακή ή ετήσια παραγωγή).

Η διακύμανση αυτής της παραγωγής, σε συνδιασμό με τις απαιτήσεις της παραγωγικής διαδικασίας και τον όγκο των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών, καθορίζει με τη σειρά της τη διακύμανση, τον όγκο και το ρυπαντικό φορτίο των αποβλήτων που θα προκύπτουν σε κάθε περίπτωση (Γεωργάκης 2010).

2.1.1. Βιομηχανικά απόβλητα

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν κατά κανόνα σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, που σε αντίθεση με τα αστικά λύματα, παρουσιάζει ατελείωτη ποικιλία, τόσο από κλάδο σε κλάδο βιομηχανίας, όσο και μεταξύ παρόμοιων ακόμα βιομηχανιών ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία, που εφαρμόζεται.

Παρόλη την πρόοδο, που έχει σημειωθεί στην τεχνολογία της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων τις τελευταίες δεκαετίες, η λύση του προβλήματος παρουσιάζει πάντα δυσκολίες και πρέπει κατά κανόνα να μελετηθεί ιδιαίτερα η κάθε μονάδα καθαρισμού με βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά και τις τυπικές συνθήκες. Σε πολύ λίγες μόνο περιπτώσεις μπορεί να εφαρμοσθούν τυποποιημένες λύσεις, ενώ σε άλλες είναι απαραίτητη η μελέτη σε πειραματική μονάδα (pilot plant).

Προκειμένου να εξασφαλισθεί η καλύτερη δυνατή λύση για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, είναι απαραίτητη η στενή συνεργασία του υπεύθυνου μηχανικού της βιομηχανίας με τον ειδικό μελετητή μηχανικό, που θα εφαρμόσει κατάλληλα τις αρχές και τους κανόνες της υγειονομικής μηχανικής σε κάθε συγκεκριμένη περίπτωση.

Η συνεχής αύξηση των πηγών ρυπάνσεως και η προοδευτική εξάντληση της φυσικής αφομοιωτικής ικανότητας του περιβάλλοντος σε συνδιασμό με την ευαισθητοποίηση και την αυξημένη αντίδραση της κοινής γνώμης οδηγεί στην ανάγκη εφαρμογής από τη βιομηχανία όλο και πιο αποδοτικών μεθόδων καθαρισμού. Ο χειρισμός των αποβλήτων δεν περιορίζεται μόνο στον καθαρισμό και την απομάκρυνση ή εξουδετέρωση των ανεπιθύμητων συστατικών, αλλά

περιλαμβάνει και γενικότερα μέτρα αντιμετώπισης του προβλήματος, όπως ελάττωση της κατανάλωσης του νερού και της παραγωγής αποβλήτων, ανακύκλωση, ανάκτηση υλικών, αλλαγή της παραγωγικής διαδικασίας, κατάλληλη εκλογή του βιομηχανικού γηπέδου κλπ. Το θέμα των βιομηχανικών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα εκτεταμένο και πολύμορφο και αποτελεί κανονικά αντικείμενο ειδικής εξέτασης ακόμα και για ορισμένους κλάδους της βιομηχανίας (Μαρκαντωνάτος, 1990).

2.1.2. Υγρά βιομηχανικά απόβλητα

Υγρά βιομηχανικά απόβλητα ονομάζονται αυτά που απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα και τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα (οδηγία 91/27/ΕΟΚ 21.05.1991). Είναι δηλαδή τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών ή βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, που δημιουργούνται κατά την παραγωγική διαδικασία και μπορεί να περιέχουν υπολείμματα των υλών που χρησιμοποιούνται. Δεν συμπεριλαμβάνονται τα λύματα του προσωπικού τα οποία κατατάσσονται στα αστικά λύματα.

2.1.3. Επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

Ως επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, ονομάζεται κάθε τεχνική χειρισμού που απομακρύνει ή τροποποιεί κατάλληλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους ώστε να εξαλείφονται ή να ελαττώνονται οι δυσμενείς συνέπειες από τη διάθεσή τους στο περιβάλλον. Η επεξεργασία των αστικών λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων έχει σαν 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. Μετά την επεξεργασία τους τα απόβλητα καταλήγουν σε φυσικούς υποδοχείς, επιφανειακά (ποταμοί, λίμνες, θάλασσα) ή υπόγεια νερά, έδαφος ή υπέδαφος. Οι υποδοχείς αυτοί ονομάζονται αποδέκτες υγρών αποβλήτων.

2.2. Το νομικό πλαίσιο για τη βιομηχανία

Η οδηγία 96/61/ΕΚ, θεσπίζει το γενικό πλαίσιο για την ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης, εντάσσοντας στο πεδίο εφαρμογής της τις πιο σημαντικές βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Προβλέπει μέτρα αποφυγής και όταν αυτό δεν είναι δυνατόν, μείωσης εκπομπών στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος και μέτρα για τα απόβλητα, ώστε να επιτευχθεί υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του. Με την οδηγία πραγματοποιείται υπέρβαση του παραδοσιακού πλαισίου ελέγχου της ρύπανσης από τη στιγμή που ενθαρρύνεται η πρόβλεψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των εκπομπών, όχι απλώς στο τμήμα του περιβάλλοντος στο οποίο απελευθερώνονται (πχ στην ατμόσφαιρα), αλλά εξετάζεται και το ενδεχόμενο οι εν λόγω εκπομπές να προσβάλλουν και άλλα τμήματα του περιβάλλοντος με αρνητικές επιπτώσεις στα νερά και στο έδαφος.

Οι βιομηχανικοί κλάδοι που εντάσσονται στην οδηγία καλύπτουν το σύνολο των βιοτεχνικών – βιομηχανικών δραστηριοτήτων που ασκούνται στη χώρα μας.

Η οδηγία 96/61/ΕΚ αναφέρεται στην ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης (Integrated Prevention Pollution Control, IPPC) με βάση την πρόγνωση και τη λήψη των αναγκαίων μέτρων, ώστε να επιτευχθεί ένας υψηλός βαθμός προστασίας του περιβάλλοντος. Ουσιαστικά προωθείται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων που εντάσσονται σε αυτήν, με τη μείωση της χρήσης φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές κάθε τύπου.

Η οδηγία καθορίζει μεταξύ άλλων και την ενιαία περιβαλλοντική αδειοδότηση των πλέον ρυπογόνων βιομηχανιών. Η αδειοδότηση της βιομηχανίας σε ότι αφορά το περιβάλλον, στη χώρα μας υλοποιείται μέσω των αποφάσεων έγκρισης περιβαλλοντικών όρων (και κατ' επέκταση της αδειοδότησης της βιομηχανίας) στην Ελλάδα γίνεται μέσω της υπουργικής απόφασης 69269/5387/90 (οδηγία 85/337/ΕΟΚ). Η οδηγία 96/61/ΕΚ θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη διαδικασία αυτή, για τις περισσότερες ρυπογόνες βιομηχανικές μονάδες.

Στα πλαίσια αυτά, για την έγκριση των περιβαλλοντικών όρων θα πρέπει η βιομηχανία να περιλαμβάνει στην αίτησή της, ή στην μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (ΒΔΤ), οι οποίες θα καθορίζονται και θα ανανεώνονται σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Οι βιομηχανικές μονάδες θα λαμβάνουν σοβαρά υπόψη τις νέες ρυθμίσεις. Η οδηγία αποσκοπεί στην ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν οι βιομηχανικές δραστηριότητες που ασκούνται στη χώρα μας.

2.3. Χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων

2.3.1. Ποσότητα βιομηχανικών αποβλήτων

Η ποσότητα των βιομηχανικών αποβλήτων είναι διαφορετική για κάθε βιομηχανία, ακόμα και ανάμεσα σε ομοειδής βιομηχανίες. Αυτό είναι συνάρτηση της δυναμικότητας του εργοστασίου και οφείλεται στον τρόπο παραγωγικής διαδικασίας, στην ποιότητα της πρώτης ύλης και στο είδος του τελικού προϊόντος. Η παραγωγή των αποβλήτων μπορεί να είναι συνεχής ή διακεκομμένη κατά το χρόνο λειτουργίας του εργοστασίου, επίσης μπορεί να περιορίζεται μόνο σε συγκεκριμένες τιμές ποσότητας, σε αντίθεση με τα αστικά λύματα, όπου η διακύμανση είναι σχετικά μικρή. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται ενδεικτικές τιμές με μεγάλες διακυμάνσεις.

2.3.2. 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 τον έλεγχο της λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων.

Ακόμα, ο σωστός εξοπλισμός και η καλή οργάνωση του εργαστηρίου καθώς επίσης και η τήρηση των γενικών κανόνων δειγματοληψίας και ανάλυσης αποτελούν βασική προϋπόθεση για τον έλεγχο της λειτουργίας μιας εγκατάστασης επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων.

2.3.3. Φυσικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων

Οι φυσικοί ρυπαντές προσδίδουν στα απόβλητα χρώμα, οσμή και θολότητα. Εκτός από την θερμοκρασία σ' αυτούς ανήκουν:

- αδιάλυτες ουσίες, (επιπλέουσες, αιωρούμενες, καθιζάνουσες)
- διαλυτές ουσίες, (ζάχαρη, άλλες γλυκαντικές ύλες, αλάτι, διάφορα άλατα κλπ)
- κολλοειδής ουσίες σε λεπτό καταμερισμό (ουσίες που κυρίως προσδίδουν θολότητα).

2.3.4. Χημικοί ρυπαντές βιομηχανικών αποβλήτων

Στους χημικούς ρυπαντές των αποβλήτων ανήκουν:

- ανόργανες ουσίες, (χλωριούχα ιόντα, φώσφορος, άζωτο, διάφορες τοξικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα κλπ)
- οργανικές ενώσεις, (υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, υδατάνθρακες, λίπη, έλαια, φαινόλες, πρωτεΐνες, παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα κλπ)
- ραδιενεργά στοιχεία και ενώσεις τους.

Η παρουσία των χημικών ρυπαντών στα απόβλητα επηρεάζει και αλλοιώνει τα βιολογικά και τα χημικά χαρακτηριστικά του νερού (Νταρακάς, 2006).

2.4. Ζύμη αρτοποιίας

2.4.1. Παραγωγή ζύμης αρτοποιίας

Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας είναι οι αμιγείς αποικίες ζύμης και η μελάσα. Το γένος ζύμης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή πεπιεσμένης ζύμης είναι ο *Saccharomyces cerevisiae*. Για την παραγωγή των δύο τύπων ξηρής ζύμης, ADY και IDY, απαιτούνται διαφορετικά γένη ζύμης. Η μελάσα από ζαχαροκάλαμο και από ζαχαρότευτλο, είναι οι κύριες πηγές άνθρακα για την ανάπτυξη της ζύμης. Η μελάσα περιέχει 45-55% %_w ζυμωμένα ζάχαρα με τη μορφή σακχαρόζης, γλυκόζης και φρουκτόζης.

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

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

Το μίγμα μελάσας διαυγάζετε, ώστε να απομακρυνθεί πιθανή λάσπη και έπειτα αποστειρώνεται με ατμό υψηλής πίεσης. Μετά την αποστείρωση αραιώνεται με νερό και αφήνεται σε δεξαμενές αποθήκευσης.

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

2.4.2. Ζύμωση

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

Το σημαντικότερο στάδιο της καλλιέργειας ζύμης λαμβάνει χώρα στο εργαστήριο. Μια παρτίδα της αμιγούς αποικίας ζύμης αναμιγνύεται με υπόστρωμα μελάσας σε αποστειρωμένο δοχείο και αφήνεται να αναπτυχθεί για 2-4 ημέρες. Το περιεχόμενο του δοχείου χρησιμοποιείται για τον εμβολιασμό του πρώτου ζυμωτήρα. Οι ζυμωτήρες των αμιγών καλλιέργειών είναι ασυνεχούς λειτουργίας, όπου η ζύμη αφήνεται να αναπτυχθεί για 13-14 ώρες. Τυπικά, χρησιμοποιούνται 1 με 2 ζυμωτήρες σ' αυτό το στάδιο επεξεργασίας. Οι ζυμωτήρες των αμιγών καλλιέργειών είναι βασικά η συνέχεια της ζύμωσης στο εργαστήριο, με τη διαφορά ότι έχουν διατάξεις για στείρο αερισμό και ασηπτική μεταφορά στο επόμενο στάδιο.

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

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

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

για 15-90 min, ώστε να επιτραπεί η περαιτέρω ωρίμανση της ζύμης, καθιστώντας την περισσότερο σταθερή για την αποθήκευση υπό ψύξη.

Η ποσότητα της ζύμης που αναπτύσσεται στα κύρια στάδια ζύμωσης που περιγράφηκαν παραπάνω αυξάνεται σε κάθε στάδιο. Η ανάπτυξη της ζύμης είναι τυπικά 120 kg στον ενδιάμεσο ζυμωτήρα, 420 kg στον ζυμωτήρα αποθήκευσης, 2.500 kg στον pitch ζυμωτήρα και 15.000 με 100.000 kg στον τελικό ζυμωτήρα.

Η αλληλουχία των κυρίων σταδίων ζύμωσης μεταβάλλεται ανάλογα με τον κατασκευαστή. Περίπου οι μισές από τις υπάρχουσες διεργασίες παραγωγής ζύμης είναι 2 σταδίων, ενώ οι υπόλοιπες μισές είναι τεσσάρων σταδίων. Όταν χρησιμοποιούνται τα 2 τελικά στάδια ζύμωσης, η μόνη ζύμωση που ακολουθεί το στάδιο της αμιγούς καλλιέργειας, είναι η αποθηκευτική και η τελική ζύμωση (Zeng et al, 2009).

2.5. Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης

Τα υγρά απόβλητα από την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας είναι ένα περίπλοκο μίγμα. Τα υγρά απόβλητα από μελάσα χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), από άσχημη μυρωδιά και σκούρο καφέ χρώμα. Λόγω της ισχυρής ικανότητας οξειδωσής του, το όζον (O₃) έχει εφαρμοστεί για να υποβιβάσει τα υγρά απόβλητα ζύμωσης μελασών. Οι περισσότερες από τις προσμίξεις που συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι συνέπεια της χρήσης μελάσας ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή της ζύμης (Zeng et al., 2009).

Η μελάσα, που είναι το κύριο υποπροϊόν της επεξεργασίας ζαχαρότευτλων, χρησιμοποιείται επίσης ως πρώτη ύλη για την εμπορική παραγωγή ζύμης και αιθανόλης. Ως υποπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης, η μελάσα περιέχει 45-50% υπολειμματικά σάκχαρα, 15-20% μη σακχαρούχες οργανικές ουσίες, 10-15% τέφρα (μεταλλικά) και περίπου 20% υγρασία (Zhang et al., 2009).

Η σύνθεση της μελάσας ποικίλει ανάλογα με την ποικιλία του ζαχαροκάλαμου, τις γεωκλιματικές συνθήκες της περιοχής, τη διαδικασία παραγωγής ζάχαρης, «χειρισμού» και αποθήκευσης. Ο πίνακας 1 συνοψίζει τη χημική σύνθεση της μελάσας από ζαχαροκάλαμο (Jiranuntipon, 2009).

Πίνακας 1. Σύνθεση της μελάσας από ζαχαροκάλαμο (Jiranuntipon, 2009).

Χημική σύνθεση	Godbole (2002)
Brix (%)	79,5
Ειδικό βάρος	1,41
Ολικά στερεά (%)	75,0
Ολικά σάκχαρα (%)	44-60

Ακατέργαστη πρωτεΐνη (%)	3,0
Ολικά λιπαρά (%)	0,0
Ολικές ίνες (%)	0,0
Τέφρα (%)	8,1
Ασβέστιο (%)	0,8
Φώσφορος (%)	0,08
Κάλιο (%)	2,4
Νάτριο (%)	0,2
Χλώριο (%)	1,4
Θείο(%)	0,5

Η μελάσα είναι μια από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες ζύμωσης λόγω του χαμηλού κόστους και την ευρεία διαθεσιμότητα. Ωστόσο, μετά τη χρήση της μελάσας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων ζύμης έχει εκκαθαριστεί ένας μεγάλος όγκος των υγρών αποβλήτων υψηλής αντοχής, ο οποίος παρουσιάζει σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα απόβλητα από μελάσα χαρακτηρίζονται ως μετρίως όξινα (pH 4-5), με πολύ υψηλή χημική απαίτηση οξυγόνου (COD, 65.000-130.000 mg/l), υψηλή συγκέντρωση ανόργανων αλάτων, έχουν ιδιαίτερα μυρωδιά και σκούρο καφέ χρώμα. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να δεχτούν κατάλληλη επεξεργασία. Μετά από μια βιολογική επεξεργασία, η οποία περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου απομακρύνεται. Ωστόσο, το καφέ χρώμα δεν εξαφανίζεται και μπορεί ακόμη και να αυξηθεί λόγω του επαναλαμβανόμενου πολυμερισμού των χρωστικών ενώσεων. Αρκετές μέθοδοι έχουν αξιοποιηθεί για την επεξεργασία, αξιοποίηση και διάθεση των υγρών αποβλήτων μελάσας (Zhang et al., 2009).

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

- Προϊόντα καραμελοποίησης. 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 στον 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.

- ο Μελανοϊδίνες. Οι μελανοϊδίνες είναι πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους και κυρίως χρωστικά συστατικά. Ο σχηματισμός τους περιλαμβάνει μία σειρά διαδοχικών και παράλληλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα σε αμινικές ενώσεις και υδατάνθρακες κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης Maillard. Οι μελανοϊδίνες μπορούν να απομακρυνθούν με φυσικοχημικές διεργασίες. Αυτές οι μέθοδοι απαιτούν μεγάλες δόσεις αντιδραστηρίων και παράγουν μεγάλη ποσότητα αιωρήματος. Έχουν εφαρμοστεί επίσης βιολογικές επεξεργασίες με ορισμένα βακτήρια και μύκητες, οδηγώντας σε χαμηλότερες αποδόσεις αφαίρεσης χρώματος.
- ο Μελανίνες. Η τυροσινάση των τευτλών, που ανήκει στις οξειδάσες πολυφαινόλης, περιέχουν χαλκό στο ενεργό άκρο τους. Σε επαφή με οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει οξειδωση σε πολλές αρωματικές ενώσεις (πυροκατεχόλη, τυροσίνη) και να παραχθεί σκούρος γκρι χρωματισμός. Η αντίδραση αυτή, γνωστή ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί μόνο οξειδωση με ενζυμική κατάλυση για την πραγματοποίησή της. Οι μελανίνες σπάνια εμφανίζονται στη μελάσα. Εκτός από το σκούρο χρώμα, που αναπτύχθηκε παραπάνω, τα υγρά απόβλητα της επεξεργασίας ζύμης χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και υψηλές συγκεντρώσεις ολικού αζώτου και μη βιοδιασπώμενων οργανικών ρύπων (Blonskaja & Zub, 2009, Blonskaja et al., 2006).

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές τιμές υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας (Blonskaja et al., 2006).

Παράμετρος	Περιεκτικότητα
COD	25.020 mg/l
Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο	23.420 mg/l
Ολικό άζωτο	1.470 mg/l
Ολικό φώσφορο	100 mg/l
Θειικά άλατα	2.940 mg/l

2.6. Εφαρμοζόμενες τεχνολογίες αντιμετώπισης της ρύπανσης από υγρά απόβλητα

2.6.1. Γενικά

Οι υπάρχουσες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων εφαρμόζονται στην πράξη, είτε κάθε μία χωριστά, είτε συνήθως σε κατάλληλο συνδυασμό, ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, τον τελικό αποδέκτη, τις επιθυμητές χρήσεις και τα διαθέσιμα τεχνικά και οικονομικά μέσα.

Απαραίτητα γενικά στοιχεία για κάθε μελέτη επεξεργασίας είναι μεταξύ άλλων η γνώση της παραγωγικής διαδικασίας, ο καθορισμός των σημείων και του τρόπου δημιουργίας υγρών αποβλήτων, τα βασικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά τους και οι δυνατότητες τελικής διάθεσης, καθώς και η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής τους.

2.6.1.1. Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Τα βασικά στάδια πρωτογενούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εφαρμόζονται στις βιομηχανίες τροφίμων είναι τα εξής: εξισορρόπηση ροής, εσχάρωση, εξάμμωση, ρύθμιση pH, λιποσυλλογή και η πρωτοβάθμια καθίζηση.

Η πρωτοβάθμια καθίζηση γίνεται σε δεξαμενές όπου τα στερεά καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας υπό την επίδραση της βαρύτητας. Σε αρκετές εγκαταστάσεις η πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι το μοναδικό είδος επεξεργασίας που γίνεται, ενώ σε άλλες εγκαταστάσεις, ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας που ακολουθείται, μπορεί να παραληφθεί. Στις βιομηχανίες τροφίμων λόγω της κατανομής του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων (αιωρούμενα σωματίδια σε σημαντικό μέγεθος, βάρος και βιολογικό φορτίο) η απόδοση στη μείωση BOD, SS είναι σημαντική (40%, 60% αντίστοιχα σε μονάδες επεξεργασίας φρούτων και λαχανικών).

2.6.1.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των βιομηχανικών τροφίμων ακολουθεί συνήθως την πρωτοβάθμια και αποσκοπεί στη περαιτέρω μείωση του διαλυτού οργανικού φορτίου και των αιωρούμενων στερεών, ενώ ακόμα μπορεί να στοχεύει στη μείωση των αζωτούχων και φωσφορικών ενώσεων, που μπορεί να υπάρχουν στα υγρά απόβλητα σε τέτοιο βαθμό ώστε η διοχέτευσή τους σε ποτάμια, λίμνες ή θάλασσες να μη ρυπαίνει σημαντικά το υδάτινο περιβάλλον.

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία βασίζεται κυρίως στη μετατροπή των διαλυμένων ενώσεων και αιωρούμενων σωματιδίων σε μικροβιακή βιομάζα και στη συνέχεια στην απομάκρυνση της βιομάζας με καθίζηση (βιολογικός καθαρισμός). Οι διατάξεις οι οποίες εξασφαλίζουν το

βιολογικό καθαρισμό, είναι συνδυασμός βιολογικού αντιδραστήρα και δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Οι βιολογικοί αντιδραστήρες χαρακτηρίζονται και διαστασιολογούνται από την ένταση (εκτατικοί και εντατικοί) και το είδος των διεργασιών (αερόβιοι, αναερόβιοι), ενώ οι διαυγαστήρες είναι κοινοί σε όλες τις περιπτώσεις.

Οι βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας συνδέονται με τη βιολογική και βιοχημική δράση. Συνιστούν την «κεντρική» διεργασία μιας εγκατάστασης καθαρισμού λυμάτων, δεδομένου ότι η ρύπανση στα απόβλητα είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος περίπου 70% οργανικής σύνθεσης.

Από χημικής άποψης οι βιολογικές διεργασίες κατατάσσονται σε δύο γενικές κατηγορίες: αερόβια επεξεργασία και αναερόβια επεξεργασία.

2.6.1.2.1. Αερόβια επεξεργασία (Activated sludge process)

Η διεργασία της ενεργούς ίλυσ είναι αναστέλλουσας ανάπτυξης, βιολογική διαδικασία επεξεργασίας. Η υποβάθμιση των αποβλήτων γίνεται με μικροοργανισμούς, οι οποίοι οξειδώνουν την οργανική ύλη σε αερόβιες συνθήκες, παράγοντας τελικά προϊόντα οξείδωσης (όπως διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία, νιτρικά, φωσφορικά και θειικά άλατα) και νέα μικροβιακά κύτταρα.

Η βασική αρχή της μεθόδου είναι ότι τα υγρά απόβλητα (αποκαλούμενα ως υπόστρωμα) και οι μικροοργανισμοί (μαζί καλούνται μίγμα), εισάγονται στον αντιδραστήρα (συνήθως ονομάζεται δεξαμενή αερισμού) και παραμένουν σε αναστολή, ενώ αέρας ή οξυγόνο παρέχεται με διάχυση ή μηχανική ανάδευση. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου επαφής πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης και ανάπτυξης της καλλιέργειας των μικροβίων.

Αφού περάσει ο κατάλληλος χρόνος, τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και οι μικροοργανισμοί οδηγούνται σε μια δεξαμενή καθίζησης όπου οι μικροοργανισμοί καθιζάνουν στον πυθμένα αποτελώντας τη λάσπη, ενώ τα διευκρινισμένα υγρά απόβλητα απομακρύνονται από την κορυφή. Η απόδοση σε ελάττωση του BOD₅ των αερόβιων δεξαμενών είναι υψηλή και φτάνει μέχρι 95% (Edwawe, 2011).

2.6.1.2.2. Αναερόβια χώνευση (Anaerobic treatment)

Αναερόβια επεξεργασία ή χώνευση είναι η βιολογική επεξεργασία κατά την απουσία οξυγόνου. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από τη μετατροπή των οργανικών συστατικών σε βιοαέριο, ένα μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα που είναι μια πηγή ενέργειας. Η απόδοση των δεξαμενών είναι συνήθως 70% ελάττωση του BOD₅, ενώ κάτω από ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να φτάσει και το 85%.

Οι αναερόβιες δεξαμενές σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλό COD και υψηλή συγκέντρωση στερεών. Συνήθως η αναερόβια δεξαμενή είναι μια βαθιά φυσική λεκάνη με κατάλληλες σωληνώσεις στην είσοδο και την έξοδο. Για να διατηρηθεί η θερμική ενέργεια και αναερόβιες συνθήκες, η αναερόβια δεξαμενή θα πρέπει να έχει βάθος έως 9,1 μέτρα. Τα λύματα κατά την είσοδό τους στη δεξαμενή κατακάθονται στον πυθμένα της.

Τα μερικώς επεξεργασμένα λύματα συνήθως προωθούνται σε μία άλλη μονάδα για περαιτέρω επεξεργασία (Σαμαράς, 2004).

2.6.2. Μέθοδοι ανάκτησης υγρών αποβλήτων

Ο σχεδιασμός και η υλοποίηση της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του νερού εξαρτάται από την εφαρμογή του ανακτημένου νερού, η οποία καθορίζει την απαίτηση επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος και το βαθμό αξιοπιστίας που απαιτείται για τη μέθοδο και τη λειτουργία της επεξεργασίας.

Γενικότερα, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βασίζεται σε έναν συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών και λειτουργιών, για την αποδοτική απομάκρυνση στερεών σωματιδίων, οργανικού υλικού, παθογόνων μικροοργανισμών, μετάλλων και σε ορισμένες περιπτώσεις θρεπτικών συστατικών. Οι γενικοί όροι που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του βαθμού επεξεργασίας, κατά αύξοντα τρόπο, είναι η προεπεξεργασία, πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια, τριτοβάθμια και προχωρημένη επεξεργασία. Συνήθως το τελευταίο στάδιο επεξεργασίας, πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων, είναι αυτό της απολύμανσης, για την καταστροφή και γενικότερα τον έλεγχο των παθογόνων μικροοργανισμών. Τα συστήματα ανάκτησης, ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης αποβλήτων, προέρχονται από εφαρμοσμένες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται κατά τη συμβατική επεξεργασία των αποβλήτων και του πόσιμου νερού.

Ο βαθμός επεξεργασίας που απαιτείται σε ένα αυτόνομο σύστημα ανάκτησης αποβλήτων καθορίζεται από τις απαιτήσεις για παροχή σταθερής ποιότητας συγκεκριμένων προδιαγραφών. Ένα απλό σύστημα επεξεργασίας περιλαμβάνει διεργασίες διαχωρισμού στερεού-υγρού και ακολουθεί η απολύμανση, ενώ τα περισσότερα σύνθετα συστήματα περιλαμβάνουν συνδυασμούς φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Η μέθοδος της κροκίδωσης συσσωμάτωσης είναι μια σχετικά απλή στην εφαρμογή μέθοδος επεξεργασίας και χωρίς υψηλό κόστος λειτουργίας και αποτελεί συνήθως στάδιο της πρωτοβάθμιας κατεργασίας των αποβλήτων (Metcalf and Eddy, 2003).

Ο οζονισμός χρησιμοποιείται όχι μόνο ως μέθοδος απολύμανσης ανάκτησης αποβλήτων, αλλά ταυτόχρονα και ως μέθοδος επεξεργασίας, επειδή το όζον, ως οξειδωτικό μέσο, οδηγεί όχι μόνο στην καταστροφή των μικροοργανισμών, αλλά στη διάσπαση και απομάκρυνση οργανικού φορτίου και χρώματος (Gottschalk et al., 2000).

2.7. Κροκίδωση

2.7.1. Κροκίδωση κολλοειδών διαλυμάτων

Μια ευρέως διαδεδομένη διεργασία που εφαρμόζεται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων αλλά και σε βιομηχανικές διεργασίες, είναι η συσσωμάτωση μικρών σωματιδίων, που βρίσκονται σε διασπορά σε ένα υγρό μέσο, με στόχο τον σχηματισμό κροκίδων, οι οποίες

να είναι αρκετά μεγάλες, ώστε στη συνέχεια να μπορούν να κατακαθίσουν ή να διηθηθούν. Η συσσωμάτωση αυτή η οποία ονομάζεται κροκίδωση και μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως:

- Με μείωση της σταθερότητας του αρχικού αιωρήματος, μέσω της εξουδετέρωσης των απωστικών ηλεκτρικών δυνάμεων.
- Με προσθήκη χημικών (πολυμερών) στοχεύοντας στην γεφύρωση.
- Με προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων τα οποία σχηματίζουν σωματίδια, αυξάνοντας έτσι τις πιθανότητες σύγκρουσης.
- Με την προσθήκη ενέργειας η οποία θα οδηγήσει στην αύξηση των συγκρούσεων.

Τα σωματίδια που μπορούν να κροκιδωθούν κυμαίνονται από την κολλοειδή μορφή (στην κλίμακα των νανόμετρων), έως το μέγεθος των χιλιοστόμετρων καλύπτοντας μια κλίμακα μεγέθους σχεδόν έξι τάξεων (NATO, 1978).

2.7.2. Προσρόφηση-κροκίδωση

Όταν προσροφούνται αντίθετα ιόντα στα κολλοειδή σωματίδια, τότε το φορτίο του σωματιδίου μειώνεται και επιτυγχάνεται η κροκίδωση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται "προσρόφηση-κροκίδωση", ενώ τα ιόντα τα οποία δρουν με τον τρόπο αυτό θεωρείται ότι είναι ειδικά προσροφημένα. Οι αλληλεπιδράσεις που υφίστανται είναι μη-ηλεκτροστατικής φύσης όπως π.χ. υδροφοβικοί δεσμοί, δυνάμεις Van der Waals και δεσμοί υδρογόνου. Η πιο σαφής απόδειξη της ειδικής προσρόφησης είναι η αντιστροφή του φορτίου των σωματιδίων, όταν υπάρχει περίσσεια των αντίθετων ιόντων. Αρχικά, η προσρόφηση των αντίθετων ιόντων ευνοείται από την ηλεκτροστατική έλξη, αλλά όταν το φορτίο αντιστρέφεται, συμβαίνει επιπλέον προσρόφηση των αντίθετων ιόντων παρά την ηλεκτροστατική άπωση, υποδεικνύοντας ότι υπάρχει κάποια άλλου είδους αλληλεπίδραση.

Συχνά η ειδική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα μάλλον ασθενών αλληλεπιδράσεων, αλλά σε όλες τις περιπτώσεις η επίδραση στην σταθερότητα του κολλοειδούς είναι στενά συνδεδεμένη με την επίδραση στο φορτίο του σωματιδίου. Η κροκίδωση επιτυγχάνεται, όταν αρκετά αντίθετα ιόντα προσροφούνται και μειώνουν το φορτίο του σωματιδίου, ή το επιφανειακό δυναμικό σε μια κρίσιμη τιμή, στην οποία η ηλεκτρική άπωση δεν είναι ικανή να εμποδίσει την επαφή των σωματιδίων. Με την περαιτέρω προσρόφηση των αντίθετων ιόντων το φορτίο μπορεί να αντιστραφεί και το επιφανειακό δυναμικό να γίνει ικανοποιητικά υψηλό, προκαλώντας την επανασταθεροποίηση των σωματιδίων. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ειδικά προσροφημένων αντίθετων ιόντων ονομάζονται κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης (critical flocculation concentration, cfc) και κρίσιμη συγκέντρωση σταθεροποίησης (critical stabilization concentration, csc). Με περαιτέρω προσθήκη αντίθετων ιόντων η κροκίδωση μπορεί να επιτευχθεί ξανά, λόγω της αύξησης της ιονικής ισχύος καθώς το προστιθέμενο άλας δρα, συμπιέζοντας την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της προσρόφησης-κροκίδωσης είναι ότι η κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης και η κρίσιμη συγκέντρωση σταθεροποίησης εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων, ή ακριβέστερα από την ολική επιφάνεια, που είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση των αντίθετων ιόντων. Η φύση αυτής της εξάρτησης καθορίζεται από την ισχύ της προσρόφησης. Για τα αντίθετα ιόντα με μεγάλη συγγένεια προς την επιφάνεια του

σωματιδίου η προσρόφηση είναι σχεδόν ποσοτική, καθώς όλα τα προτιθέμενα ιόντα προσροφούνται στην επιφάνεια. Τα ιόντα δεν εμφανίζονται στο διάλυμα τουλάχιστον μέχρι το σημείο της εξουδετέρωσης του φορτίου. Σε αυτή την περίπτωση η κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του κολλοειδούς. Για τα αντίθετα ιόντα που προσροφούνται ασθενώς, η σχέση δεν είναι πάντα αναλογική αλλά είναι απαραίτητη μια ικανοποιητική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, έτσι ώστε να επιτευχθεί μια κρίσιμη πυκνότητα προσρόφησης.

Μόνο για υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων μπορεί να βρεθεί αναλογική συσχέτιση. Πέρα όμως από το αν είναι ισχυρή ή ασθενής η προσρόφηση, γενικά για όλες τις περιπτώσεις κατά την προσρόφηση-κροκίδωση η κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης εξαρτάται από την συγκέντρωση των σωματιδίων, σε αντίθεση με την κροκίδωση με ουδέτερους ηλεκτρολύτες, όπου η κρίσιμη συγκέντρωση είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των σωματιδίων.

2.7.3. Στάδια της διεργασίας κροκίδωσης

Η διεργασία της κροκίδωσης περιλαμβάνει αρχικά το στάδιο της γρήγορης ανάμιξης (συνήθως μερικά λεπτά, 2-10 min), το στάδιο της αργής ανάμιξης (το οποίο διαρκεί συνήθως περισσότερο από το προηγούμενο) και το στάδιο της ηρεμίας, όπου καθιζάνουν οι σχηματισμένες κροκίδες (AWWA Coagulation Committee, 1989).

Γρήγορη ανάμιξη. Η βασική λειτουργία της γρήγορης ανάμιξης είναι η επίτευξη της πλήρους ανάμιξης (διάλυσης του κροκιδωτικού και της αποσταθεροποίησης των κολλοειδών).

Σάρωση-κροκίδωση. Κατά την σάρωση-κροκίδωση συμβαίνουν φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ογκωδών ίζημάτων που σχηματίζονται και των κολλοειδών σωματιδίων. Σε μια τυπική επεξεργασία νερού κάτω από συνθήκες σάρωσης-κροκίδωσης το νερό είναι υπέρκορο 3-4 φορές πάνω από τη διαλυτότητα του μετάλλου και το υδροξείδιο κατακρημνίζεται πολύ γρήγορα σε 1-7 μ s. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα κολλοειδή και το κροκιδωτικό κατά τη γρήγορη ανάμιξη είναι λιγότερο σημαντικές από αυτές που συμβαίνουν κατά το στάδιο της αργής ανάμιξης.

Εξουδετέρωση φορτίου. Για τα κολλοειδή τα οποία αποσταθεροποιούνται με εξουδετέρωση φορτίου χρησιμοποιώντας υδρολυμένα μέταλλα ως κροκιδωτικά, πρέπει να υπάρχει μεταφορά, δηλαδή συγκρούσεις μεταξύ των κολλοειδών και των αρχικά σχηματιζόμενων υδρολυμένων μορφών του μετάλλου, προτού η υδρόλυση του μετάλλου ολοκληρωθεί και σχηματιστεί το ίζημα του υδροξειδίου. Τα μονομερή προϊόντα της υδρόλυσης π.χ. $AlOH^{2+}$ σχηματίζονται σε μικροδευτερόλεπτα και μικρά πολυμερή προϊόντα μπορούν να σχηματιστούν σε ένα λεπτό. Επομένως για να λειτουργήσει η εξουδετέρωση του φορτίου τα κροκιδωτικά πρέπει να διασπαρθούν όσο πιο γρήγορα γίνεται (<0,1s), ώστε τα πιο δραστικά προϊόντα της υδρόλυσης να εξουδετερώσουν το φορτίο των κολλοειδών.

Αργή ανάμιξη. Ο βασικός στόχος του σταδίου αυτού είναι να προωθήσει τις συγκρούσεις ανάμεσα στα αποσταθεροποιημένα σωματίδια, ώστε να σχηματιστούν οι κροκίδες. Η κίνηση των σωματιδίων και επομένως οι συγκρούσεις τους οφείλονται στην κίνηση Brown, στην κίνηση του υγρού και στη διαφορική καθίζηση. Οι συγκρούσεις ανάμεσα σε δύο μικρά σωματίδια, π.χ. διαμέτρου <1 μ m συμβαίνουν κυρίως λόγω της κίνησης Brown. Οι συγκρούσεις ανάμεσα σε μικρά και μεγάλα σωματίδια οφείλονται κυρίως στη διαφορική καθίζηση, δηλαδή σε

συγκρούσεις ανάμεσα σε σωματίδια με σημαντικά διαφορετικές ταχύτητες καθίζησης. Τα δύο αυτά είδη συγκρούσεων δεν επηρεάζονται άμεσα από την ένταση της ανάμιξης ενώ οι συγκρούσεις που οφείλονται στην κίνηση του υγρού επηρεάζονται από την ένταση της ανάμιξης.

2.7.4. Ανόργανα κροκιδωτικά

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη διεργασία της κροκίδωσης κατηγοριοποιούνται συνήθως σε ανόργανα κροκιδωτικά και σε πολυηλεκτρολύτες. Οι πολυηλεκτρολύτες στη συνέχεια κατηγοριοποιούνται σε συνθετικά-οργανικά ή σε φυσικά-οργανικά πολυμερή. Τα ανόργανα κροκιδωτικά περιλαμβάνουν τα παράγωγα του αργιλίου και του σιδήρου και την υδράσβεστο. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα πιο συνηθισμένα ανόργανα κροκιδωτικά και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους.

Με εξαίρεση το αργιλικό νάτριο, όλα τα κροκιδωτικά του σιδήρου και του αργιλίου είναι όξινα άλατα και επομένως η προσθήκη τους μειώνει το pH του νερού. Ανάλογα με την επίδρασή τους στο pH και την αλκαλικότητα του νερού, μπορεί να απαιτείται η προσθήκη ενός αλκάλειου όπως η υδράσβεστος, ή το καυστικό νάτριο.

Πίνακας 3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ανόργανων κροκιδωτικών (www.epa.gov).

Όνομα	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Θειικό αργίλιο (Alum) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Εύκολο στον χειρισμό και την εφαρμογή, χρησιμοποιείται ευρέως, παράγει λιγότερη λάσπη από την υδράσβεστο, πιο αποτελεσματικό μεταξύ pH 6,5 και 7,5	Προσθέτει διαλυτά στερεά (άλατα) στο νερό, αποτελεσματικό σε μια περιορισμένη περιοχή pH
Αργιλικό νάτριο $Na_2Al_2O_4$	Αποτελεσματικό σε σκληρά νερά, συνήθως απαιτούνται μικρές δόσεις	Χρησιμοποιείται συχνά με το alum, υψηλό κόστος, μη αποτελεσματικό σε μαλακά νερά
Polyaluminum Chloride (PACl) $Al_{13}(OH)_{20}(SO_4)_2Cl_{15}$	Σε πολλές εφαρμογές οι φλόκοι είναι πιο πυκνοί και καθιζάνουν ταχύτερα από το alum	Χρησιμοποιείται ολοένα και συχνότερα
Θειικός σίδηρος $Fe_2(SO_4)_3$	Αποτελεσματικό μεταξύ pH 4-6 και 8,8-9,2	Προσθέτει άλατα στο νερό, συνήθως απαιτείται προσθήκη αλκαλικότητας
Τριχλωριούχος σίδηρος	Αποτελεσματικό μεταξύ pH 4 και 11	Προσθέτει άλατα στο νερό,

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		καταναλώνει την διπλή αλκαλικότητα από το alum
Θειούχος σίδηρος $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Δεν είναι ευαίσθητο στο pH, όπως η υδράσβεστος	Προσθέτει άλατα στο νερό, συνήθως απαιτείται η προσθήκη αλκαλικότητας
Υδράσβεστος $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Χρησιμοποιείται ευρέως, πολύ αποτελεσματική, δεν προσθέτει ιδιαίτερα άλατα στο νερό	Επηρεάζεται ισχυρά από την τιμή pH, παράγει μεγάλες ποσότητες λάσπης και η υπερβολική δόση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή ποιότητα εκροής

2.7.5. PACl

Το χλωριούχο πολυαργίλιο (Polyaluminum Chloride, PACl) είναι ένα προϊόν του αργιλίου και προέρχεται από τη διαλυτοποίηση και τον πολυμερισμό της αλουμίνας (Al_2O_3) με την προσθήκη πυκνού HCl σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης (μέχρι 5 bar), θερμοκρασίας (160°C) και του χρόνου επαφής (μερικές ώρες) των αντιδρώντων συστατικών σε κλειστό αντιδραστήρα. Τα προϊόντα αυτά περιέχουν πολυμερικές ή κolloειδείς μορφές του υδρολυμένου αργιλίου, ενώ η κροκιδωτική τους συμπεριφορά είναι διαφορετική από αυτή του θεικού αργιλίου (alum). Για παράδειγμα το PACl αποδίδει καλύτερα από το alum κάτι που ισχύει και για τους κατιονικούς οργανικούς πολυηλεκτρολύτες. Επίσης το PACl είναι πιο αποτελεσματικό όταν η θερμοκρασία του νερού είναι χαμηλή. Γενικά οι φλόκοι των προϋδρολυμένων κροκιδωτικών καθιζάνουν το ίδιο καλά σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες.

2.8. Επεξεργασία δευτεροβάθμιων εκροών με οζονισμό σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου

2.8.1. Όζον

2.8.1.1. Γενικά

Το όζον είναι ένα φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας. Το στρώμα του όζοντος που υπάρχει στα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας (στρατόσφαιρα) απορροφά την επιβλαβή για τον άνθρωπο υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία. Ωστόσο, το όζον είναι ένα ισχυρά τοξικό και οξειδωτικό αέριο και θα πρέπει να αποφεύγεται η έκθεση του ανθρώπου σε αυτό.

Το μόριο του όζοντος περιέχει τρία άτομα οξυγόνου και είναι πολύ δραστικό και ασταθές, με μικρό χρόνο ημιζωής πριν από την επαναφορά του στη μορφή του οξυγόνου. Εκτός από την αέρια μορφή μπορεί να υπάρξει και διαλυμένο στο νερό. Το όζον είναι από τους πιο ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες με ταχεία δράση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία νερών και υγρών αποβλήτων, είτε σαν απολυμαντικό μέσο, είτε σαν οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση ενός μεγάλου αριθμού ρύπων. Σαν οξειδωτικό μέσο θεωρείται περιβαλλοντικά ασφαλές, αφού σε κανονικές συνθήκες δεν σχηματίζονται επιβλαβή παραπροϊόντα, ή τελικά προϊόντα, όπως π.χ. οι χλωριωμένες οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την χλωρίωση. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της χημικής οξείδωσης με όζον είναι ότι δεν σχηματίζονται δευτερογενή απόβλητα, όπως π.χ. κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τις διεργασίες της κροκίδωσης και της ενεργού ιλύος όπου παράγονται οι αντίστοιχες λάσπες.

Το όζον μπορεί να παραχθεί τεχνητά στις γεννήτριες όζοντος με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Ο σχηματισμός του όζοντος επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός πεδίου ηλεκτρικής εκκένωσης, όπως στους οζονιστήρες τύπου στεμματοειδούς εκκένωσης (corona discharge), ή με υπεριώδη ακτινοβολία (οζονιστήρες τύπου UV). Εκτός από τις δύο αυτές εμπορικές εφαρμογές το όζον μπορεί επίσης να σχηματιστεί μέσω ηλεκτρολυτικών και χημικών αντιδράσεων. Το όζον είναι ιδιαίτερα ασταθές, επομένως θα πρέπει να παράγεται στο σημείο που θα χρησιμοποιηθεί (Gottschalk et al., 2000).

2.8.1.2. Ιδιότητες και χημική συμπεριφορά

Το όζον ανακαλύφθηκε το 1840 από τον Christian Frederic Schonbein, ο οποίος παρατήρησε μια ιδιαίτερη οσμή κατά την ηλεκτρική εκκένωση και τα πειράματα ηλεκτρόλυσης του νερού.

Το τριοξυγόνο ή όζον είναι αέριο με χαρακτηριστική οσμή και ελαφρά κυανίζον σε μεγάλο πάχος. Το μόριό του έχει γωνιακή δομή με γωνία $116,5^\circ$. Είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο (μόνο το F_2 , το O και το F_2O είναι περισσότερο οξειδωτικά από αυτό) και ως εκ τούτου προκαλεί οξειδώσεις, ενώ είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό απολυμαντικό. Είναι ασταθές στο νερό και μετατρέπεται σε ιόντα OH^- , τα οποία αντιδρούν γρήγορα με πολλά συστατικά που είναι παρόντα στο νερό (Gottschalk et al., 2000). Είναι ευδιάλυτο στο νερό και η διαλυτότητά του, που ακολουθεί το νόμο του Henry, είναι $0,57 \text{ g/L}$ στους 20° C , δηλαδή περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του οξυγόνου (Magara et al., 1995).

Το όζον είναι μια αλλοτροπική περισσότερο ενεργή μορφή του οξυγόνου, με χημικό τύπο O_3 . Στην αέρια μορφή έχει μπλε χρώμα, στην υγρή μαύρο μπλε και στη στερεά μαύρο. Το σημείο ζέσεώς του είναι $-111,5^\circ \text{ C}$ και το σημείο τήξης του $-192,5^\circ \text{ C}$. Είναι 1,6 φορές βαρύτερο από τον αέρα, οπότε σε περιπτώσεις διαρροής του όζοντος αυτό συγκεντρώνεται σε χαμηλά σημεία. Η ειδική του μάζα σε 0° C και πίεση 1 atm είναι 2.143 kg/m^3 , ενώ η θερμότητα σχηματισμού 1 mole σε σταθερό όγκο είναι 143 kJ ($34,2 \text{ kcal}$). Έχει μια χαρακτηριστική οσμή, η οποία το καθιστά ανιχνεύσιμο από την ανθρώπινη όσφρηση σε συγκεντρώσεις στον αέρα μεγαλύτερες από 2 mg/L (Μήτρακας, 2001).

2.8.1.3. Χρήσεις του όζοντος

Εξαιτίας της μεγάλης οξειδωτικής και απολυμαντικής του ισχύος, οι εφαρμογές του όζοντος έχουν αυξηθεί σημαντικά μετά το 1906, όπου κατασκευάστηκε στη Νίκαια ο πρώτος σταθμός απολύμανσης με όζον του πόσιμου νερού σε μεγάλη κλίμακα. Έκτοτε, το όζον χρησιμοποιείται για την επεξεργασία και την αποστείρωση υπογείων και επιφανειακών υδάτων, για αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, όπως επίσης σε πισίνες και συστήματα κλιματισμού κλειστών χώρων (Gottschalk et al., 2000).

Γενικά, το όζον χρησιμοποιείται στις παρακάτω εφαρμογές (Μήτρακας, 2001):

- Απολύμανση. Το όζον καταστρέφει τους παθογόνους μικροοργανισμούς (βακτήρια και ιούς), που απαντούν στο νερό. Δρα πιο γρήγορα και πιο αποτελεσματικά από τα άλλα απολυμαντικά. Συγκεντρώσεις 0,1-0,2 mg/L είναι αρκετές για την παραγωγή νερού ελεύθερου από μικροοργανισμούς σε διάστημα λίγων δευτερολέπτων. Μικροοργανισμοί ανθεκτικοί στο χλώριο, οι οποίοι οξειδώνονται και καταστρέφονται ταχύτατα από το όζον, είναι οι αμοιβάδες, οι κόκκοι, οι μύκητες, τα άλγη, τα σπόρια και οι κύστες.
- Απομάκρυνση του χρώματος των αποβλήτων.
- Απομάκρυνση οργανικών υλικών. Το όζον οξειδώνει μερικώς τα οργανικά υλικά αλλά δεν μπορεί να προκαλέσει τη συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων.
- Απομάκρυνση οσμών. Το όζον καταστρέφει την πλειοψηφία των ενώσεων που είναι υπεύθυνες για την ανεπιθύμητη γεύση και οσμή του νερού.
- Απομάκρυνση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, όπως είναι το παραθείο, το μαλαθείο και το μεθυλοπαραθείο, είναι δυνατή με χρήση όμως ικανής συγκέντρωσης όζοντος.
- Απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών.

Πίνακας 4. Βασικά πλεονεκτήματα μεθόδων απολύμανσης (Metcalf & Eddy, 2003).

	Cl₂	Όζον	UV	ClO₂
Θανάτωση βακτηρίων	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι
Θανάτωση ιών	Μέτρια	Ναι	Ναι	Ναι
Τοξικότητα	Ναι	Όχι	Μη τοξικό	Ναι
Χρόνος επαφής	Μεγάλος	Μέτριος	Ελάχιστος	Μέτριος
Υπολειμματική δράση	Ναι	Όχι	Όχι	Ναι
Αποχρωματισμός	Μέτριος	Πολύ καλός	Όχι	Μέτριος
Κόστος	Χαμηλό	Υψηλό	Υψηλό	Υψηλό
Εξάρτηση δράσης από το pH	Ναι	Ναι μόνο σε υψηλό pH	Όχι	Όχι
Αξιοπιστία	Πολύ καλή	Καλή	Καλή	Καλή

εξοπλισμού				
Πολυπλοκότητα εξοπλισμού	Απλή	Πολύπλοκη	Σχετικά απλή	Σχετικά απλά
Αυτόματη ρύθμιση διαδικασίας	Απλή	Σχετικά απλή	Σχετικά απλή	Σχετικά απλή
Ασφάλεια μεταφοράς χρήσης	Απαιτούνται αυστηροί κανόνες ασφαλείας	Παράγεται επί τόπου. Το όζον είναι αέριο τοξικό	Ασφαλές-χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα	Παράγεται επί τόπου
Διαβρωτικό	Ναι	Ναι	Όχι	Ναι
Μέγεθος εγκατάστασης	Οποιοδήποτε μέγεθος	Οποιοδήποτε μέγεθος	Δύσκολα εφαρμόσιμο σε μεγάλες εγκαταστάσεις	Οποιοδήποτε μέγεθος

2.8.2. Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂)

2.8.2.1. Γενικά

Το H₂O₂ ανακαλύφθηκε από τον Louis Jacque Thenard το 1818. Περιέχει έναν συνδυασμό από δύο άτομα υδρογόνου και δύο άτομα οξυγόνου. Στο περιβάλλον, μπορεί να βρεθεί σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε αέρια μορφή παράγεται από φωτο-χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα που περιβάλλονται στη γη. Μπορεί επίσης να βρεθεί στο νερό σε μικρές ποσότητες.

Το υπεροξείδιο είναι μια χημική ένωση που περιέχει ιόντα υπεροξειδίου (O₂²⁻), τα οποία αποτελούνται από ένα μονό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων οξυγόνου (O-O)²⁻. Είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και έχει χημικό τύπο: H₂O₂ και τον ακόλουθο συντακτικό τύπο: H-O-O-H.

Το μόριο του H₂O₂ περιέχει ένα επιπλέον άτομο οξυγόνου, σε σύγκριση με το πιο σταθερό μόριο του νερού. Ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων οξυγόνου είναι σπασμένος, ενώ σχηματίζονται δύο H-O ρίζες. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν γρήγορα με άλλες ουσίες, ενώ σχηματίζονται νέες ρίζες και έτσι λαμβάνει χώρα μια αλυσιδωτή αντίδραση. Τα διαλύματα H₂O₂ μοιάζουν με το νερό και μπορούν να διαλυθούν στο νερό. Σε υψηλές συγκεντρώσεις τα διαλύματα αυτά εκλύουν μια ενοχλητική, όξινη οσμή.

Το H₂O₂ είναι εύφλεκτο και σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνεται στερεό. Η ποσότητα του H₂O₂ στο διάλυμα εκφράζεται σε ποσοστό κατά βάρος. Για την επεξεργασία των αποβλήτων, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των 30 ή 35% ^w/v H₂O₂.

2.8.2.2. Εφαρμογές του H₂O₂

Το H₂O₂ είναι ευέλικτο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολλές εφαρμογές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα μέσα: αέρα, νερό, υγρά και στερεά απόβλητα. Μερικές φορές χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα μέσα, για να ενισχύσει και να επιταχύνει την επεξεργασία. Το H₂O₂ χρησιμοποιείται πιο συχνά για την απομάκρυνση ρύπων από τα απόβλητα και από τον αέρα. Παρεμποδίζει την ανάπτυξη των βακτηρίων (π.χ. βιο-ενώσεων στα συστατικά ύδατος) και μπορεί να ενισχύσει την ανάπτυξη των βακτηρίων (π.χ. βιο-αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπογείων υδάτων), με την προσθήκη οξυγόνου. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση ρύπων που μπορούν εύκολα να οξειδωθούν (για παράδειγμα σιδήρου και θειούχων) και ρύπων που είναι δύσκολο να οξειδωθούν (για παράδειγμα διαλυμένα στερεά, βενζίνη και φυτοφάρμακα).

2.8.2.3. Οξειδωτική δράση του H₂O₂

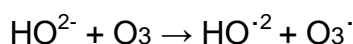
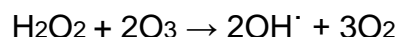
Το H₂O₂ είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό. Είναι πιο ισχυρό από το χλώριο (Cl₂), το διοξείδιο του χλωρίου (ClO₂) και το υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄). Μέσω κατάλυσης, μπορεί να μετατραπεί σε ρίζες υδροξυλίου (OH). Το δυναμικό οξείδωσής του είναι ακριβώς κάτω από αυτό του O₃.

Πίνακας 5. Δυναμικό οξείδωσης διάφορων οξειδωτικών.

Οξειδωτικά	Δυναμικό οξείδωσης
Φθόριο	3,0
Ρίζες υδροξυλίου	2,8
O ₃	2,1
H ₂ O ₂	1,8
Υπερμαγγανικό κάλιο	1,7
Διοξείδιο του χλωρίου	1,5
Χλώριο	1,4

2.9. Οζονισμός σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου

Το H₂O₂ σε υδατικό διάλυμα διαχωρίζεται εν μέρει σε υδροϋπεροξείδιο ανιόντων (HO²⁻), το οποίο αντιδρά με το O₃ δημιουργώντας μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων, που συμπεριλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου (Poyatos et al., 2009).



Ο συνδυασμός του O_3 και του H_2O_2 χρησιμοποιείται κυρίως για τους ρύπους όπου η οξειδωση είναι δύσκολη και καταναλώνει μεγάλες ποσότητες οξειδωτικών. Λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής του O_3 , αυτός ο συνδυασμός κάνει τη διαδικασία οικονομικά εφικτή. Η οξειδωση με το συνδυασμό $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων, καθώς επίσης και για την οξείδωση των εντομοκτόνων και άλλων επικίνδυνων υλικών.

Το pH είναι μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Σε όξινο pH, η άμεση αντίδραση του O_3 είναι η κυρίαρχη και οποιαδήποτε πηγή ριζών βελτιώνει την αποτελεσματικότητα του οζονισμού. Ενώ, σε ουδέτερο και βασικό pH υπάρχει σημαντική συμβολή της οδού των ελεύθερων ριζών και η προσθήκη του H_2O_2 μπορεί να προωθήσει ή να εμποδίσει την αντίδραση του οζονισμού (Mokrini et al., 1997).

3. Πειραματικό μέρος

3.1. Υλικά και μέθοδοι

3.1.1. Απόβλητα

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

3.1.2. Μεταχείριση δειγμάτων για την επεξεργασία

Με την άφιξη των υγρών αποβλήτων στον εργαστηριακό χώρο, τα απόβλητα τοποθετήθηκαν σε περιέκτες χωρητικότητας περίπου 1.500ml και συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψύξης, στους $4\pm 1^\circ\text{C}$. Σε αυτό το δείγμα εξετάστηκαν οι φυσικοχημικοί παράμετροι που αναφέρονται στην επόμενη παράγραφο, pH, αγωγιμότητα, θολότητα, χρώμα και χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Στη συνέχεια τα υγρά απόβλητα, υπέστησαν αρχικά επεξεργασία κροκίδωσης και κατόπιν οζονισμού σε διάφορες συνθήκες.

3.2. Μέθοδοι ανάλυσης

Ως δείκτες απόδοσης των διεργασιών χρησιμοποιήθηκαν ορισμένοι φυσικοχημικοί παράμετροι, ο προσδιορισμός των οποίων έγινε στα δείγματα εντός 24 ωρών. Ακολουθεί μια περιγραφή των μεθόδων.

3.2.1. Μέτρηση pH

Το pH-μετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μερήσεις της ενεργού οξύτητας είναι το μοντέλο HI 8519 της εταιρείας Hanna Instruments. Η ακρίβεια του οργάνου είναι $\pm 0,01$ μονάδες pH και η ρύθμισή του γινόταν με χρήση πρότυπων διαλυμάτων με pH 4 και 7 (9887 Titrisol, 9884 Titrisol και 9880 Titrisol, αντίστοιχα).

3.2.2. Μέτρηση αγωγιμότητας

Με τον όρο αγωγιμότητα στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών εκφράζουμε την ευκολία διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος, μέσα από τη μάζα τους, που οφείλεται στη μετακίνηση των ιόντων, των διαλυμάτων. Η αγωγιμότητα αυξάνεται, καθώς το νερό διαλύει διάφορα συστατικά, γι' αυτό και χρησιμοποιείται ως κύρια παράμετρος που εκφράζει τη συνολική περιεκτικότητα αλάτων του νερού (Μήτρακας, 2001).

Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας HANNA μοντέλο H18733.

3.2.3. Μέτρηση θολότητας

Η θολότητα ορίζεται ως η οπτική ιδιότητα του υγρού να προκαλεί διάχυση και απορρόφηση του φωτός, χωρίς να επιτρέπει τη διέλευσή του. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον έλεγχο της παρουσίας αιωρούμενων στερεών σε υδατικά δείγματα. Η θολότητα επηρεάζεται από τον αριθμό, το μέγεθος, το σχήμα, τη σύσταση των σωματιδίων και το μήκος κύματος του φωτός. Προκαλείται από τα αιωρούμενα σωματίδια όπως ο άργιλος, η ίλος, το μη διαμερισμένο COD, το πλαγκτόν και άλλους μικροσκοπικούς οργανισμούς.

Η μέτρηση της θολότητας στηρίζεται στη σκέδαση του φωτός που προκαλείται από το δείγμα. Η συσκευή μέτρησης περιλαμβάνει μία δέσμη ορατού φωτός και έναν ανιχνευτή διαχεόμενης ακτινοβολίας. Η θολότητα ποσοτικοποιείται με νεφελομετρία, μια σχετική μέτρηση που εκφράζεται με μονάδες NTU (Nephelometric Turbidity Units). Το θολοσίμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Aqualytic, μοντέλο Lab-Vis, Γερμανίας. Η ρύθμιση του οργάνου γινόταν με πρότυπα διαλύματα φορμαζίνης με θολότητα 0,02 , 10 και 1.000 NTU.

3.2.4. Προσδιορισμός χρώματος

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

Ο προσδιορισμός του χρώματος έγινε με μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος στα 475nm (μήκος κύματος που επιλέχθηκε μετά από σκανάρισμα και έδωσε τη μεγαλύτερη τιμή της απορρόφησης). Το φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Thermoscientific, μοντέλο Helios γ.

Η απομάκρυνση του χρώματος προσδιορίστηκε μετρώντας την απορρόφηση του δείγματος στα 254nm και 475nm. Να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις της UV απορρόφησης στα 254 nm γινόταν έπειτα από αραιώση των δειγμάτων (αναλογία 1:50), καθώς λόγω του έντονου σκούρου χρώματος και της σχετικά υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη δεν ήταν δυνατή η μέτρηση απευθείας στα δείγματα. Καθώς μειώνεται η τιμή της απορρόφησης, έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος και η ελάττωση στα 254 nm αποτελεί ένδειξη παρουσίας οργανικής ύλης (Τζούπανος, 2011).

3.2.5. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το COD αποτελεί μία μέθοδο προσδιορισμού του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε κάποιο δείγμα. Οι οργανικές ενώσεις ενός δείγματος οξειδώνονται παρουσία του οξειδωτικού μέσου $K_2Cr_2O_7$, του $HgSO_4$ που προστίθεται για τη δέσμευση των χλωριούχων ιόντων που παρεμποδίζουν τη μέτρηση, και του Ag_2SO_4 που λειτουργεί ως καταλύτης για την οξείδωση ουσιών, όπως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Σε φιαλίδιο που περιείχε τα κατάλληλα αντιδραστήρια, προστίθενται 2ml αραιωμένου δείγματος (1/10), ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιούνταν και ένα δεύτερο, στο οποίο προστίθενται 2ml απιονισμένου νερού, ως τυφλό. Στη συνέχεια τα φιαλίδια εισάγονταν για δύο ώρες σε θερμοκρασία 148°C σε κατάλληλο αντιδραστήρα (Thermoreaktor CR 3000, WTW). Μετά από δύο ώρες τα φιαλίδια απομακρύνονταν από τον αντιδραστήρα και αφήνονταν να ψυχθούν μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (τουλάχιστον 45 λεπτά). Ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιούνταν με φασματοφωτομετρία, (Spectrophotometer PC spectro Aqualytic).

3.3. Πειραματικές διατάξεις

3.3.1. Μετρήσεις αρχικού δείγματος

Στο αρχικό μας δείγμα, αμέσως μετά την παραλαβή του, μετρήθηκαν οι φυσικοχημικοί παράμετροι που αναφέρθηκαν παραπάνω και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα..... Στο πρώτο στάδιο το δείγμα έχει υποστεί επεξεργασία με κροκιδώση με τη χρήση του κροκιδωτικού PACI 16 και στη συνέχεια διαφορετική ποσότητα δείγματος με το κροκιδωτικό PAC 18. Στο δεύτερο στάδιο το επεξεργασμένο δείγμα οδειγήθηκε για οζονισμό σε διαφορετικούς χρόνους (15, 30 και 60 min) και στη συνέχεια υπέστη οζόνωση με υπεροξείδιο σε διαφορετικούς χρόνους (15, 30 και 60 min).

Πίνακας 6. Φυσικοχημικοί παράμετροι του αρχικού δείγματος.

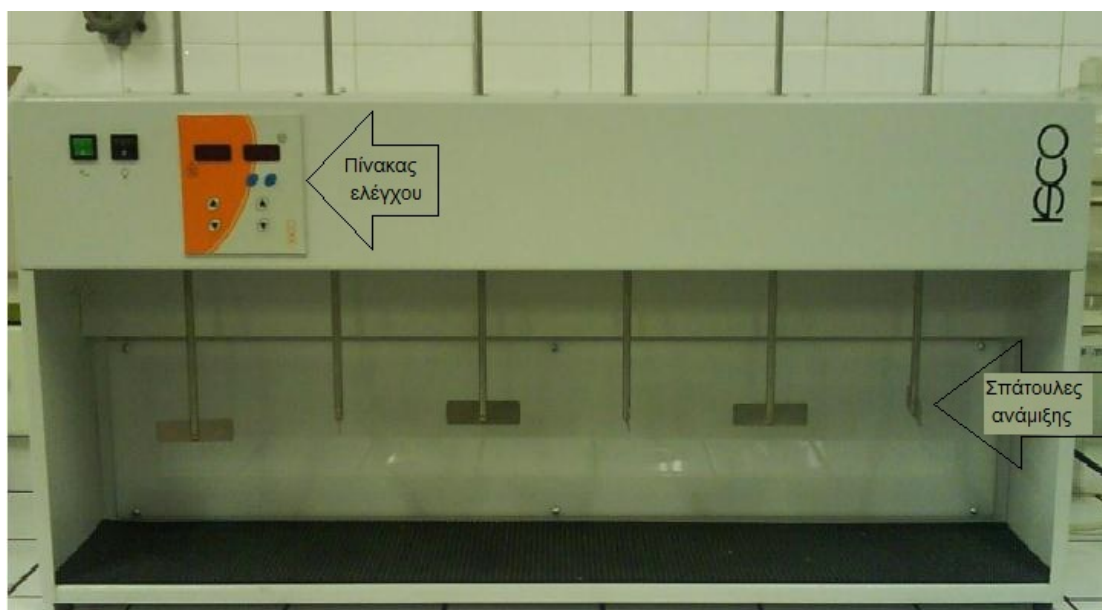
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΤΙΜΕΣ
pH	8,77
Θολότητα (NTU)	166
Αγωγιμότητα (mS/cm)	17,4
Απορρόφηση, 254 nm	0.984
Απορρόφηση, 475 nm	4,00
COD (mg/l)	6.400

3.3.2. Επεξεργασία με κροκίδωση

Για τη διεργασία της κροκίδωσης, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή δοκιμών κροκίδωσης (jar test) της εταιρείας ISCO. Η συσκευή (Σχήμα 1.) περιλαμβάνει έξι διατάξεις ανάμιξης και λειτουργεί με ταχύτητες 0 έως 250 rpm. Η έναρξη και η λήξη της διεργασίας γινόταν με τη χρήση ενός μειωτήρα που ρύθμιζε την ταχύτητα περιστροφής των αναδευτήρων με έλεγχο της ηλεκτρονικής ένδειξης της ταχύτητας περιστροφής που περιέχει η συσκευή. Η μέτρηση του προκαθορισμένου χρόνου της διαδικασίας έγινε με τη χρήση ενός ηλεκτρικού χρονομέτρου.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος προστέθηκαν 800 ml δείγματος σε έξι γυάλινες φιάλες και κατόπιν προστέθηκε η κατάλληλη δόση του κροκιδωτικού. Τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι διαλύματα χλωριούχου πολυαργιλίου PACl 16 και PACl 18, οι ιδιότητες των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Η συσκευή ρυθμίστηκε ώστε τα δείγματα να υποστούν ανάδευση με ταχύτητα 200 rpm για 3 min. Με το πέρας των 3 λεπτών ρυθμίζουμε την ταχύτητα σε 60 rpm για 30 min. Στη συνέχεια, αφήνουμε τα δοχεία σε ηρεμία, για καθίζηση, για χρόνο 40 min. Στα επεξεργασμένα δείγματα λόγω καθίζησης σχηματίζεται λάσπη, της οποίας το ύψος μετράται και λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό από κάθε φιάλη, το οποίο και τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 300 ml για προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων.



Σχήμα 1. Συσκευή κροκίδωσης (jar test).

Πίνακα 7. Ιδιότητες αντιδραστηρίων κροκίδωσης.

Κροκιδωτικό	Χημικός τύπος	Βασικότητα
PAC1 16	15%±1,0% σε Al ₂ O ₃	65,0—70,0%
PAC 18	17%±1,0% σε Al ₂ O ₃	min 35,0%

3.3.3. Επεξεργασία με οζονισμό

Τα πειράματα του οζονισμού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στήλης-φουσαλίδας ημι-διαλείπουσας λειτουργίας (bubble-column semi-batch reactor). Η τροφοδοσία του O₃ ήταν συνεχής, ενώ του δείγματος ήταν ασυνεχής. Οι διαστάσεις του κυλινδρικού αντιδραστήρα ήταν: 200cm, ID=4cm και το υλικό κατασκευής διαφανές πλέξι-γκλας. Για την παροχή του αερίου χρησιμοποιήθηκε πορώδης κεραμικός διαχυτήρας με μέγεθος πόρων 10-16μm τοποθετημένος στη βάση του αντιδραστήρα. Για την παραγωγή του O₃ χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια της εταιρείας Triogen μοντέλο TOGC2B, η οποία παράγει O₃ με ηλεκτρική εκκένωση του ατμοσφαιρικού αέρα (electrical discharge ozone generator). Ο αέρας διαβιβάζεται υπό πίεση (6 bar) σε δύο διαδοχικά συστήματα ξήρανσης και στη συνέχεια οδηγείται στη γεννήτρια παραγωγής O₃.

Από τη γεννήτρια εξέρχεται μίγμα ατμοσφαιρικού αέρα-όζοντος το οποίο οδηγείται στη βάση του αντιδραστήρα. Κατά την εκκίνηση των πειραμάτων ρυθμιζόταν η επιθυμητή παροχή αέρα 3L/min, που οδηγούνταν στον απαγωγό και η ρύθμιση της γεννήτριας στην ένδειξη 10 (μέγιστο της απόδοσης) αφού σε μικρότερες τιμές δεν μπορούσε να προσδιοριστεί ποσότητα O₃. Έπειτα

με πίεση του κουμπιού χειρισμού, ξεκινούσε η παραγωγή O₃ από τη γεννήτρια. Το αέριο μίγμα οδηγούνταν για 5 min στον απαγωγό, ώστε να εξασφαλιστεί η σταθερή λειτουργία της γεννήτριας. Έπειτα από 5 min η κατάλληλη βάνα περιστρεφόταν κατά 180° και το αέριο μίγμα τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα, ο οποίος στην κορυφή του ήταν αεροστεγώς κλειστός. Το αέριο μίγμα εξερχόταν από κατάλληλη έξοδο. Μετά το τέλος του χρόνου αντίδρασης, η βάνα περιστρεφόταν και πάλι κατά 180°, ώστε το αέριο μίγμα να οδηγηθεί στον απαγωγό. Στη συνέχεια, σταματούσε η λειτουργία της γεννήτριας και το επεξεργασμένο δείγμα λαμβανόταν από την έξοδο στη βάση του αντιδραστήρα.

Το αέριο μίγμα που εξερχόταν από τον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επεξεργασίας με O₃, οδηγούνταν σε παγίδες αερίων. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις παγίδες αερίων, που βρίσκονταν σε σειρά, ενώ το αέριο ρεύμα διέρχονταν για χρονικό διάστημα ίσο με αυτό του πειράματος. Η πρώτη χρησιμοποιούνταν για τη δέσμευση αφρών, που τυχόν συμπαρασύρονταν στο αέριο μίγμα, ενώ η δεύτερη και η Τρίτη περιείχαν 200ml KI σε συγκέντρωση 2%, για τη δέσμευση του O₃. Το ρεύμα εξόδου του οζονιστήρα διερχόταν από τον κενό αντιδραστήρα για 5min και στη συνέχεια οδηγούνταν στις παγίδες για τον περαιτέρω προσδιορισμό του O₃.

Για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 1000ml δείγματος και οι χρόνοι παραμονής (αντίδρασης) κυμάνθηκαν από 15 έως 60 min. Το ύψος που καταλάμβανε το δείγμα στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 40 cm, δηλαδή αναλογία ύψους/διαμέτρου 10:1, η οποία είναι τυπική για αντιδραστήρες στήλης-φουσαλίδας.

4. Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Κροκίδωση

Αρχικά, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν 2 κροκιδωτικά (PAC 16, PAC 18) για την διεκπεραίωση της κροκίδωσης του αρχικού δείγματος. Στον Πίνακα 1 και Πίνακα 2 φαίνονται τα αποτελέσματα της καθίζησης που προκλήθηκαν από τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 4.1.1: Ύψη λάσπης των κροκιδωμένων δειγμάτων με χρήση κροκιδωτικού PAC 16

Ύψος λάσπης (cm)	1° Δείγμα	2° Δείγμα	3° Δείγμα	4° Δείγμα
1° ποτήρι	8,6	8,3	7,9	8
2° ποτήρι	8,4	8	7,9	8,1
3° ποτήρι	8,4	7,8	8	8,1
4° ποτήρι	8,4	7,8	8,1	8,2
5° ποτήρι	8	8,4	8,2	8,3
6° ποτήρι	8,1	8,3	8,4	8,4

Πίνακας 4.1.2: Ύψη λάσπης των κροκιδωμένων δειγμάτων με χρήση κροκιδωτικού PAC 18

Ύψος Λάσπης (cm)	1 ^ο Δείγμα	2 ^ο Δείγμα	3 ^ο Δείγμα	4 ^ο Δείγμα
1 ^ο ποτήρι	6,4	7,2	6,7	5,4
2 ^ο ποτήρι	6,4	7,2	6,5	5,0
3 ^ο ποτήρι	6,9	7,3	6,8	5,6
4 ^ο ποτήρι	6,6	7,0	6,9	5,3
5 ^ο ποτήρι	6,7	7,0	6,3	5,3
6 ^ο ποτήρι	6,7	7,1	7,0	5,3

Με την χρήση του κροκιδωτικού PAC 18 το ύψος της λάσπης που κατακάθισε κυμαίνεται από 7,8cm έως 8,6cm ενώ με την χρήση του PAC 16 το ύψος της λάσπης κυμαίνεται από 5,0cm έως 7,3cm. Εφόσον το αρχικό δείγμα είναι το ίδιο και στις δύο περιπτώσεις συμπεραίνεται ότι το κροκιδωτικό PAC 16 είναι αποδοτικότερο του PAC 18 όσον αφορά την θρόμβωση των αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στο αρχικό δείγμα.

Στους πίνακες 3 και 4 υπάρχουν τα αποτελέσματα των φυσικών παραμέτρων του αρχικού δείγματος, των υπερκείμενων υγρών που συλλέχθηκε από τα 6 ποτήρια ζέσεως του κάθε κροκιδωμένου δείγματος καθώς και το ολικό αναμεμιγμένο δείγμα για κάθε κροκιδωτικό.

Πίνακας 4.1.3: Φυσικές παράμετροι του αρχικού δείγματος και των κροκιδωμένων δειγμάτων με χρήση κροκιδωτικού PAC 16

Παράμετροι	Αρχικό Δείγμα	1 ^ο Δείγμα	2 ^ο Δείγμα	3 ^ο Δείγμα	4 ^ο Δείγμα	Αναμεμιγμένο (1 ^ο ,2 ^ο ,3 ^ο ,4 ^ο)
Ph	8,77	6,88	6,94	6,91	6,90	7,36
Θολότητα (NTU)	166	116	127	145	160	153
Αγωγιμότητα (mS)	17,4	22	21,6	22,1	22,5	22,4
254 nm	0,984	0,604	0,636	0,601	0,598	0,580
475 nm	4,00	2,311	2,427	2,490	2,627	2,585
COD (mg/l)	6.400					2.150

Πίνακας 4.1.4: Φυσικές παράμετροι του αρχικού δείγματος και των κροκιδωμένων δειγμάτων με χρήση κροκιδωτικού PAC 18

Παράμετροι	Αρχικό Δείγμα	1 ^ο Δείγμα	2 ^ο Δείγμα	3 ^ο Δείγμα	4 ^ο Δείγμα	Αναμεμιγμένο (1 ^ο ,2 ^ο ,3 ^ο ,4 ^ο)
pH	8,77	7,23	7,35	7,42	7,51	8,25
Θολότητα (NTU)	166	19,5	16,7	21,4	30,9	22,5
Αγωγιμότητα (mS)	17,4	22,6	20,0	21,1	18,7	19,7
254 nm	0.984	0,851	0,802	0,813	0,584	0,473
475 nm	4.00	1,711	1,761	1,934	1,912	1,832
COD (mg/l)	6.400					2.000

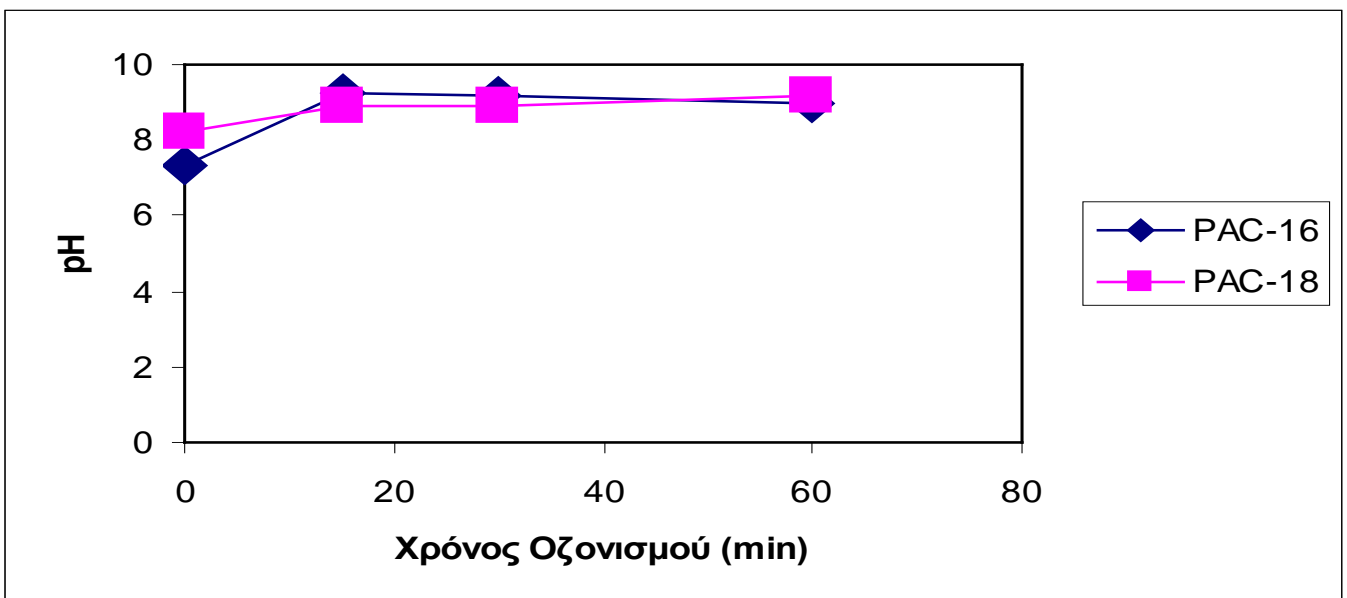
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για κάθε κροκιδωτικό φαίνεται ότι:

- ✓ Η μεταβολή του pH είναι μειούμενη και στις δύο περιπτώσεις σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Το pH του αρχικού δείγματος ήταν αλκαλικό και μετά την κροκίδωση κατέληξε να είναι ουδέτερο. Διακρίνεται μία αύξηση της τιμής του pH στο ολικό αναμεμιγμένο δείγμα και των 2 κροκιδωτικών σε σχέση με τα δείγματα από τα οποία δημιουργήθηκαν.
- ✓ Η θολότητα σε κάθε κροκιδωμένο δείγμα έχει μειωθεί σε σχέση με το αρχικό. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεγάλη μείωση της θολότητας στα κροκιδωμένα δείγματα που χρησιμοποιήθηκε PAC 18, γεγονός που καθιστά το συγκεκριμένο κροκιδωτικό αποδοτικότερο από το PAC 16 όσον αφορά τη μείωση της θολότητας που αποτελεί επιθυμητό αποτέλεσμα της κροκίδωσης.
- ✓ Η αγωγιμότητα των κροκιδωμένων δειγμάτων έχει αυξηθεί σε σύγκριση με την αγωγιμότητα του αρχικού δείγματος. Παρατηρείται βέβαια ότι η αγωγιμότητα στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκε PAC 16 είναι μεγαλύτερη από εκείνη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε PAC 18. Συνεπώς τα βέλτιστα αποτελέσματα όσον αφορά την αύξηση της αγωγιμότητας επέρχονται με την προσθήκη του κροκιδωτικού PAC 16.
- ✓ Για την εξέταση του οργανικού φορτίου και του χρώματος των δειγμάτων μετρήθηκε η απορρόφηση τους στα 254nm (αραιωμένο δείγμα) και στα 475nm (πυκνό δείγμα) αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης μπορούν να δώσουν στοιχεία για το πιο από τα δύο κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι αποδοτικότερο όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και του χρώματος. Οι απορροφήσεις των κροκιδωμένων δειγμάτων θα πρέπει να είναι μικρότερες από αυτή του αρχικού δείγματος εφόσον το κροκιδωτικό είναι κατάλληλο. Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται ότι η απορρόφηση των κροκιδωμένων δειγμάτων, και στις δύο περιπτώσεις κροκιδωτικών, είναι μικρότερη του αρχικού με το PAC 16 να φέρει ικανοποιητικότερα αποτελέσματα σε σύγκριση με το PAC 18.
- ✓ Στα αποτελέσματα των μετρήσεων του COD φαίνεται ότι και τα δύο κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι εξίσου αποδοτικά όσον αφορά τη μείωση των οργανικών

ενώσεων του αρχικού δείγματος. Υπάρχει μία πολύ μικρή απόκλιση στις τιμές των COD του κροκιδωμένου με PAC 16 δείγματος έναντι εκείνου με PAC 18, καθιστώντας το κροκιδωτικό PAC 18 αποδοτικότερο όσον αφορά τη μείωση του αρχικού COD.

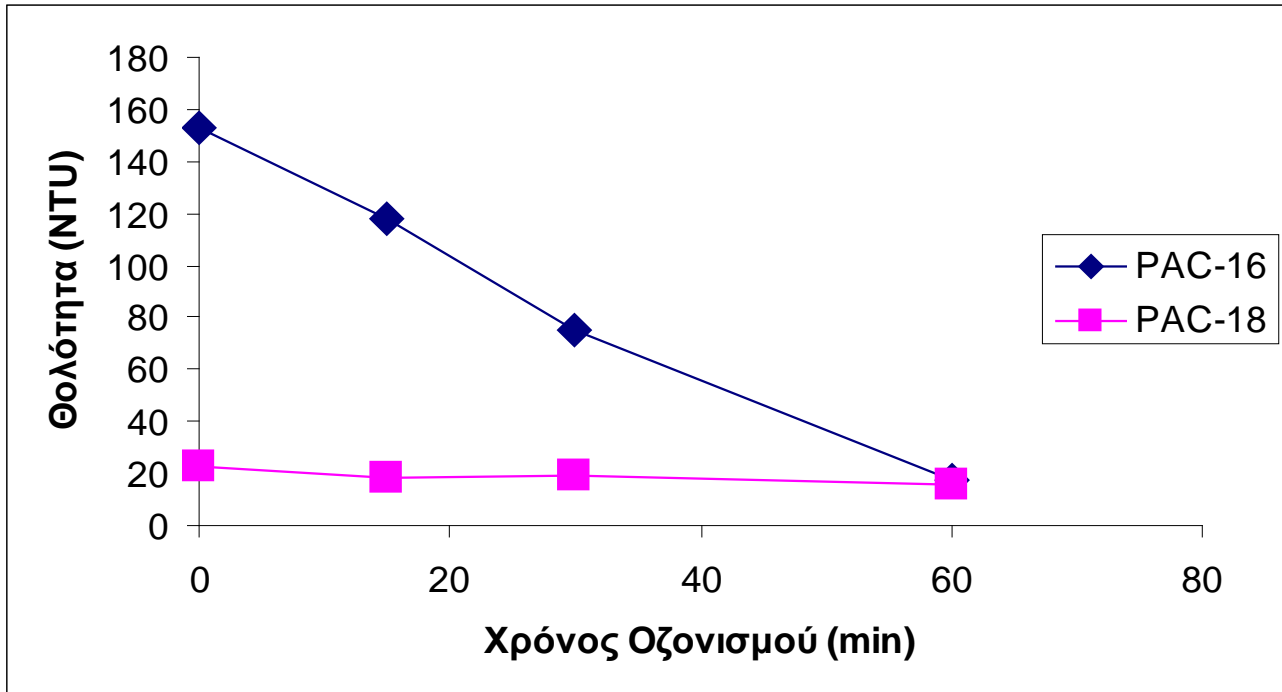
4.2 Κροκίδωση-Οζονισμός

Μέρος του συνολικού υπερκείμενου υγρού που συλλέχθηκε από τα κροκιδωμένα δείγματα υποβλήθηκε σε επεξεργασία με οζονισμό. Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω γίνεται σύγκριση των φυσικών παραμέτρων για κάθε κροκιδωμένο με διαφορετικό κροκιδωτικό δείγμα σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.



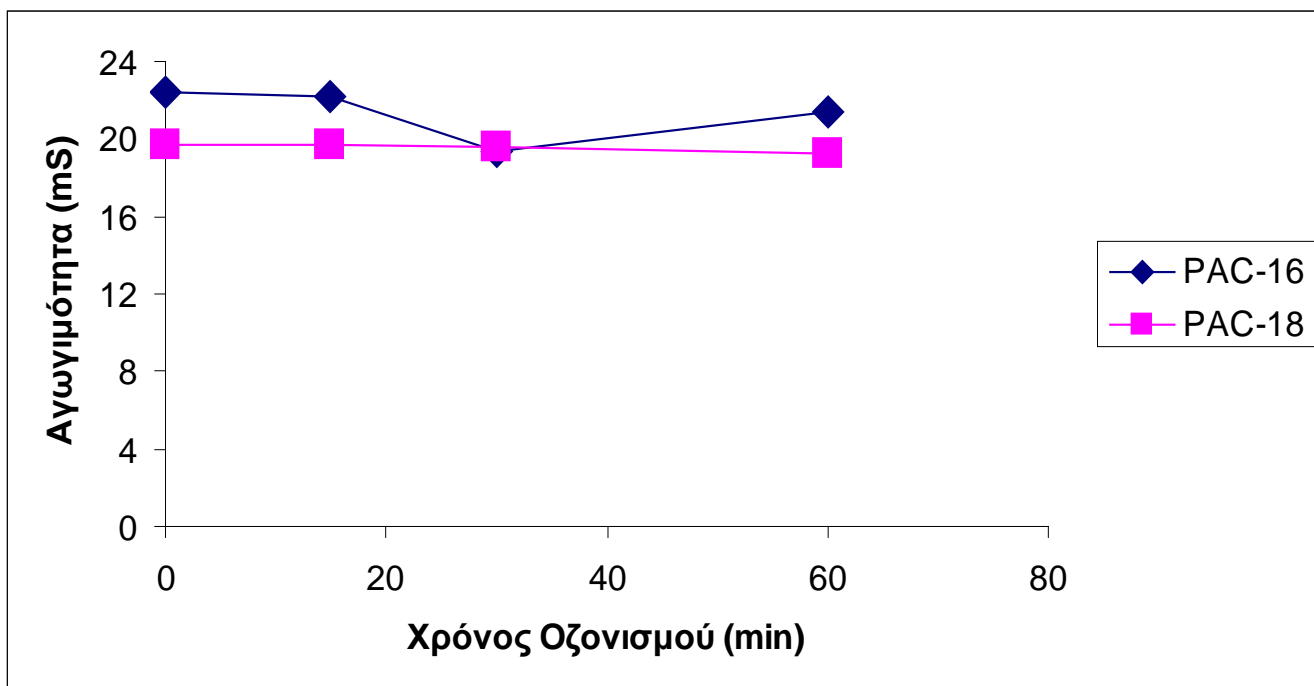
Σχήμα 4.2.1: Μεταβολή του pH των κροκιδωμένων με PAC 16 & PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.,

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το pH αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου οζονισμού. Οι τιμές του pH στα κροκιδωμένα με PAC 18 και PAC 16 δείγματα έχουν πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους (περίπου 0,3). Προφανώς και τα δύο κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν έχουν την ίδια σχεδόν επίδραση στο pH του δείγματος σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.



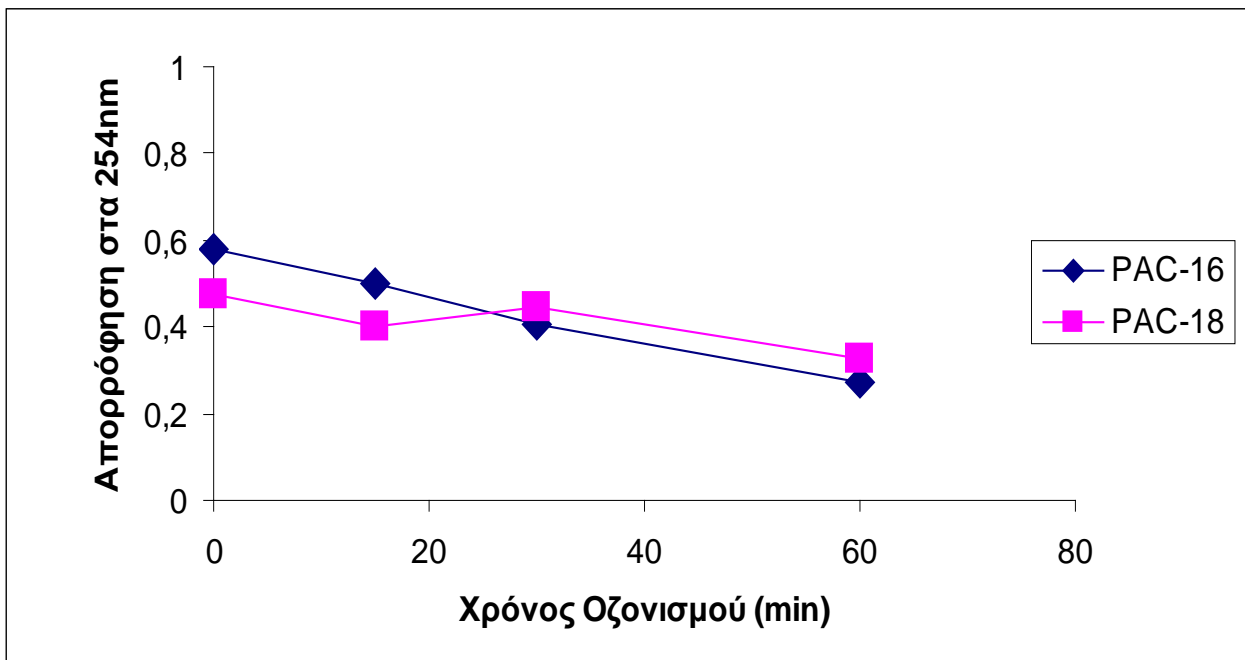
Σχήμα 4.2.2: Μεταβολή της θολότητας των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.

Κατά την επεξεργασία του αρχικού δείγματος με κροκίδωση η χρήση του κροκιδωτικού PAC 18 ήταν αποτελεσματικότερη από εκείνη του PAC 16 όσον αφορά την απομάκρυνση της θολότητας. Στο Σχήμα 4.2.2 φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος οζονισμού τόσο μεγαλύτερη είναι και η απομάκρυνση της θολότητας στο κροκιδωμένο με PAC 16 δείγμα. Στην περίπτωση του κροκιδωμένου με PAC 18 δείγμα, η απομάκρυνση της θολότητας δεν είναι τόσο έντονη διότι το μεγαλύτερο της έχει απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια της κροκίδωσης. Σε χρόνο οζονισμού 60 λεπτών οι τιμές της θολότητας για κάθε κροκιδωτικό είναι οι βέλτιστες, με το PAC 18 να σημειώνει μεγαλύτερη απομάκρυνση θολότητας (1,5NTU) έναντι του PAC 16.



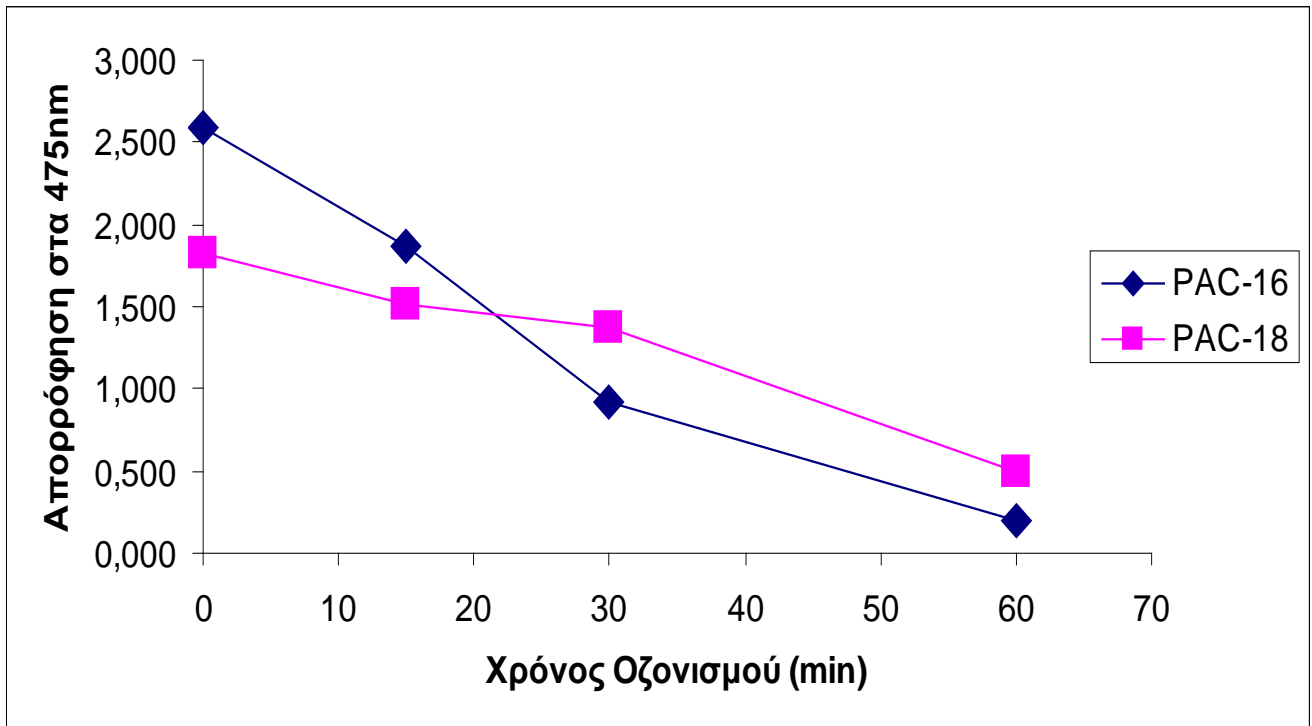
Σχήμα 4.2.3: Μεταβολή της αγωγιμότητας των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.

Η αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση του χρόνου οζονισμού και για τα δύο κροκιδωμένα δείγματα (PAC 16, PAC 18) σε σύγκριση με το αρχικό κροκιδωμένο δείγμα.. Στην περίπτωση όμως, του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε PAC 18 μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα η παράμετρος της αγωγιμότητας κατά την επεξεργασία με οζονισμό διότι οι μετρήσεις της είναι ελάχιστα μικρότερες του αρχικού δείγματος ενώ στην περίπτωση του PAC 16 επηρεάζεται ως ένα βαθμό γεγονός που προκύπτει από την αυξομείωση των τιμών της κατά το πέρασμα του χρόνου οζονισμού.



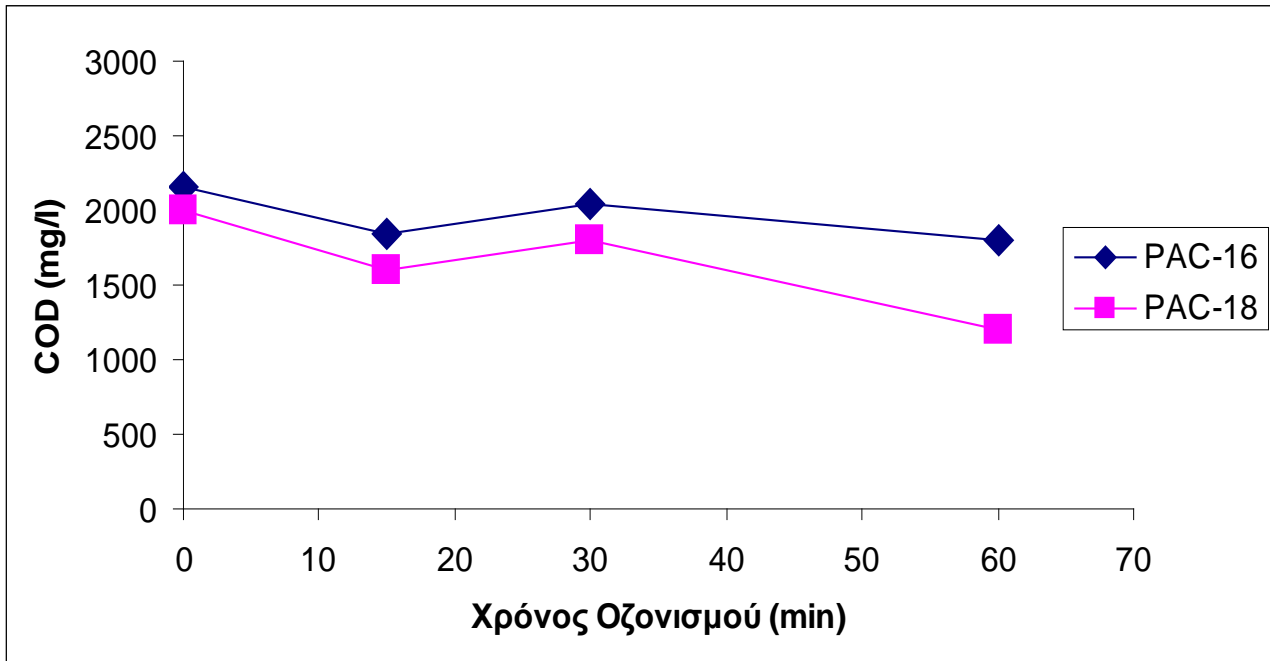
Σχήμα 4.2.4: Μεταβολή της απορρόφησης σε μήκος κύματος 254nm των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.

Όπως προαναφέρθηκε η απορρόφηση αποτελεί μία συμπληρωματική παράμετρος της απομάκρυνσης της οργανικής ύλης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.4 σε όλους τους χρόνους αντίδρασης η απορρόφηση μειώνεται και για τα δύο κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν με την μέγιστη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου να επιτυγχάνεται σε χρόνο οζονισμού 60 λεπτών. Παρόλο που στην επεξεργασία με κροκίδωση κρίθηκε αποτελεσματικότερο το κροκιδωτικό PAC 18, στην συνδυασμένη επεξεργασία κροκίδωσης-οζονισμού κρίνεται αποδοτικότερο το PAC 16 για χρόνο επαφής 30 λεπτών και άνω.



Σχήμα 4.2.5: Μεταβολή απορρόφησης σε μήκος κύματος 475nm των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.

Η μέτρηση της απορρόφησης σε μήκος κύματος 475nm δίνει αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του χρώματος του προς εξέταση δείγματος. Από το σχήμα γίνεται αντιληπτό ότι και τα δύο κροκιδωμένα δείγματα (με διαφορετικό κροκιδωτικό) αποχρωματίζονται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Τα βέλτιστα αποτελέσματα και για τα δύο δείγματα εμφανίζονται σε χρόνο αντίδρασης 60 λεπτών. Να σημειωθεί ότι δεν υφίσταται πλήρης αποχρωματισμός του δείγματος γεγονός που οφείλεται στην παρουσία χρωστικών ενώσεων όπως οι μελανοϊδίνες. Το PAC 18 κρίθηκε αποτελεσματικότερο του PAC 16 όσον αφορά την απομάκρυνση της UV απορρόφησης στα 475nm μετά την κατεργασία της κροκίδωσης. Από τα αποτελέσματα της συνδυασμένης κατεργασίας κροκίδωσης-οζονισμού (Σχήμα 4.2.5) φαίνεται ότι το κροκιδωμένο με PAC 16 δείγμα είναι αποδοτικότερο από εκείνο με PAC 18.

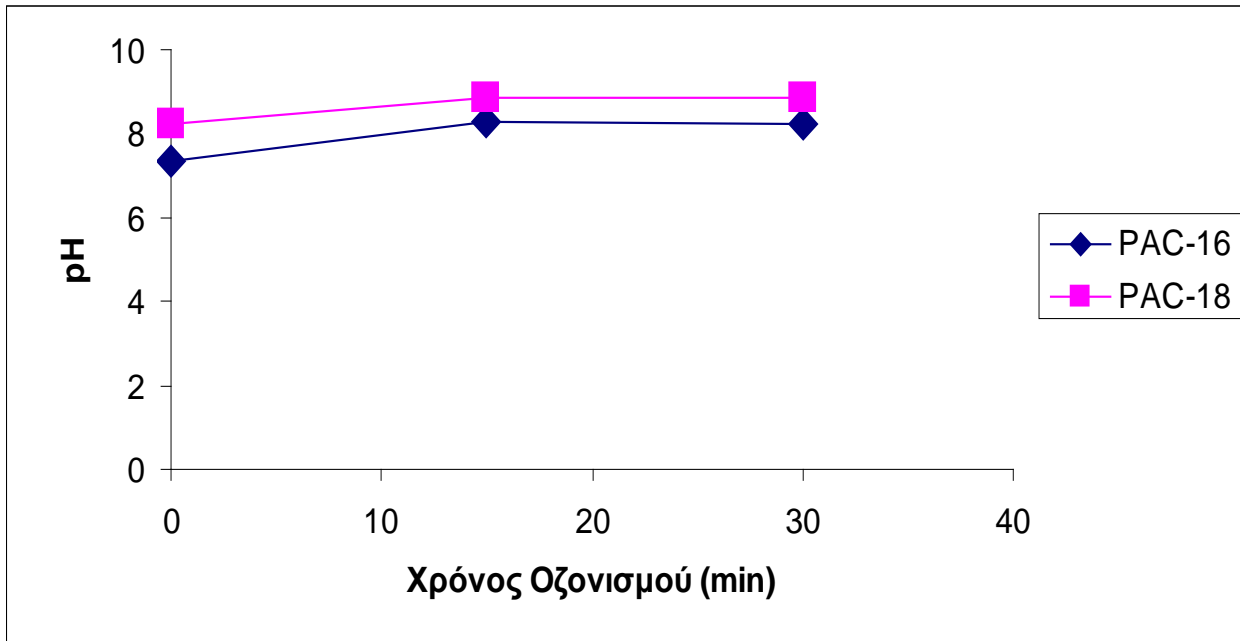


Σχήμα 4.2.6: Μεταβολή του COD των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού.

Το COD αποτελεί την κύρια παράμετρο παρακολούθησης οργανικής ύλης. Από τα αποτελέσματα της συνδυασμένης επεξεργασίας κροκίδωσης-οζονισμού που φαίνονται στο σχήμα 6 κρίνεται καταλληλότερο το κροκιδωτικό PAC 18. Να σημειωθεί ότι και τα δύο κροκιδωτικά φέρουν ικανοποιητικά αποτελέσματα (μειώνεται το COD) σε όλους τους χρόνους επαφής με βέλτιστα αποτελέσματα σε χρόνο επαφής 60 λεπτών.

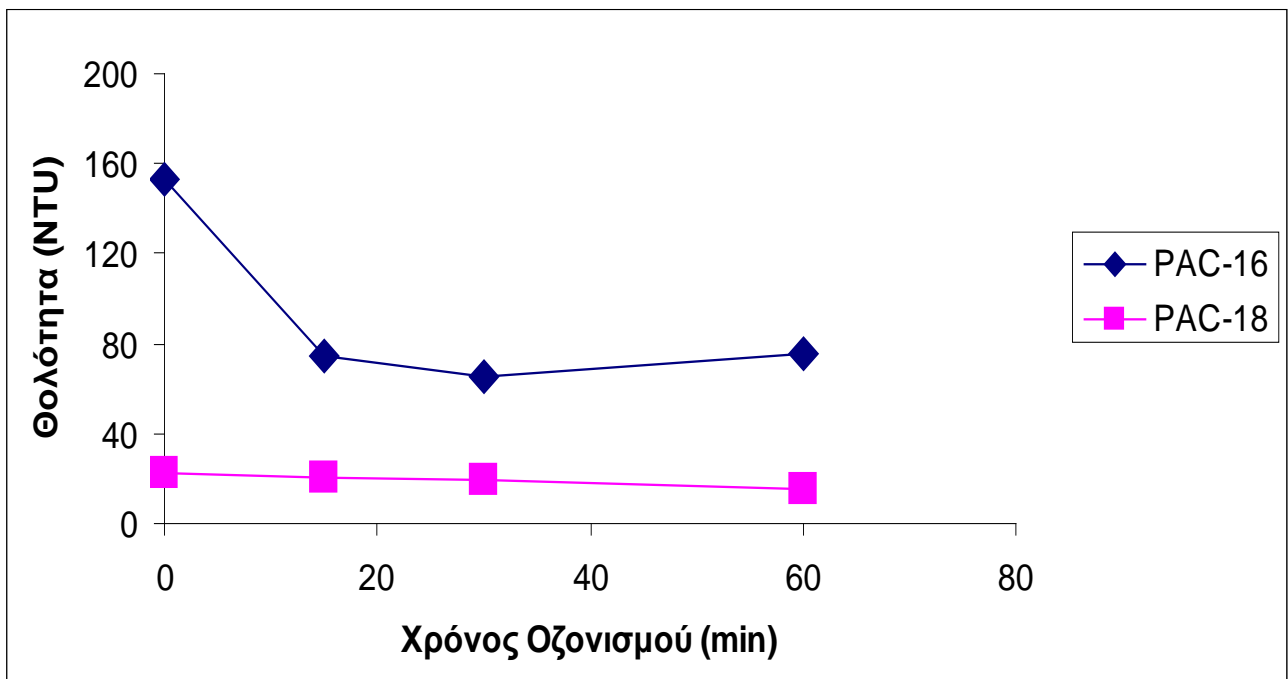
4.3 Κροκίδωση-Οζονισμός με H₂O₂

Μέρος του ολικού υπερκείμενου υγρού που παραλήφθηκε από τα κροκιδωμένα δείγματα επεξεργάστηκε με συνδυασμό οζονισμού και H₂O₂. Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα των φυσικών παραμέτρων βάση των οποίων κρίθηκε το αποτελεσματικότερο κροκιδωτικό καθώς και ο βαθμός καταλληλότητας της μεθόδου .



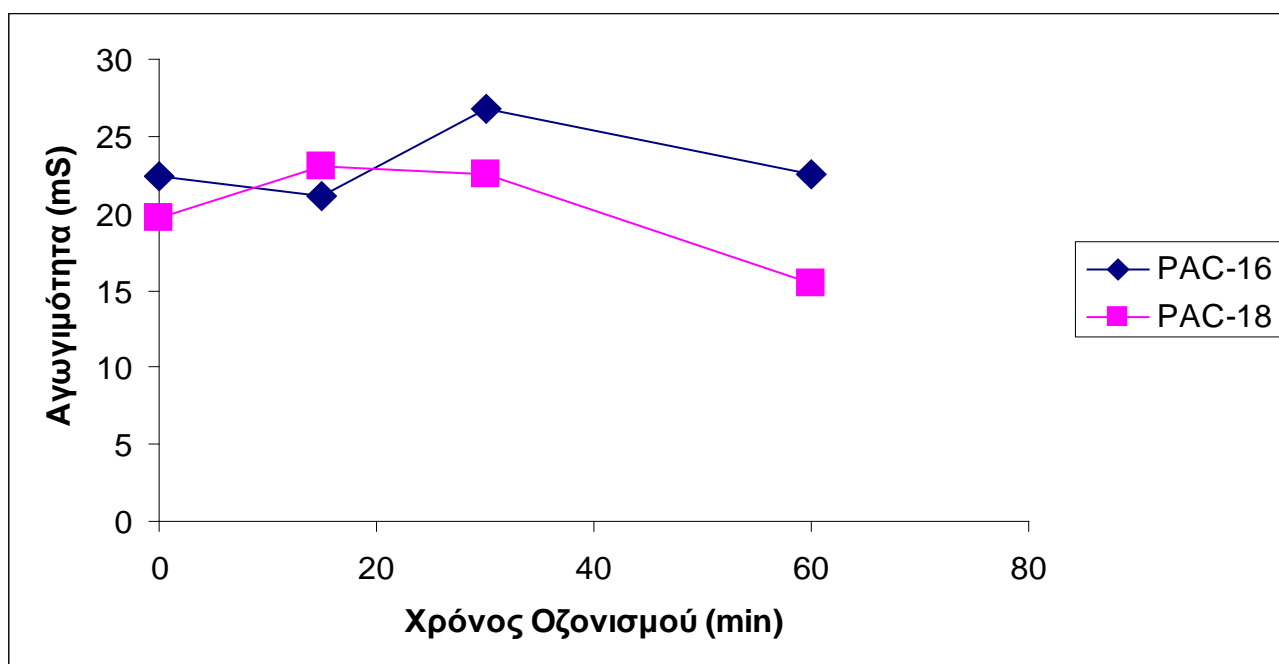
Σχήμα 4.3.1: Μεταβολή του pH των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού με H₂O₂.

Το pH και των δυο κροκιδωμένων δειγμάτων αυξάνεται σε όλους τους χρόνους οζονισμού με υπεροξειδίο του υδρογόνου. Παρατηρείται ότι οι τιμές pH του κροκιδωμένου με PAC 16 είναι μικρότερες από εκείνες με PAC 18.



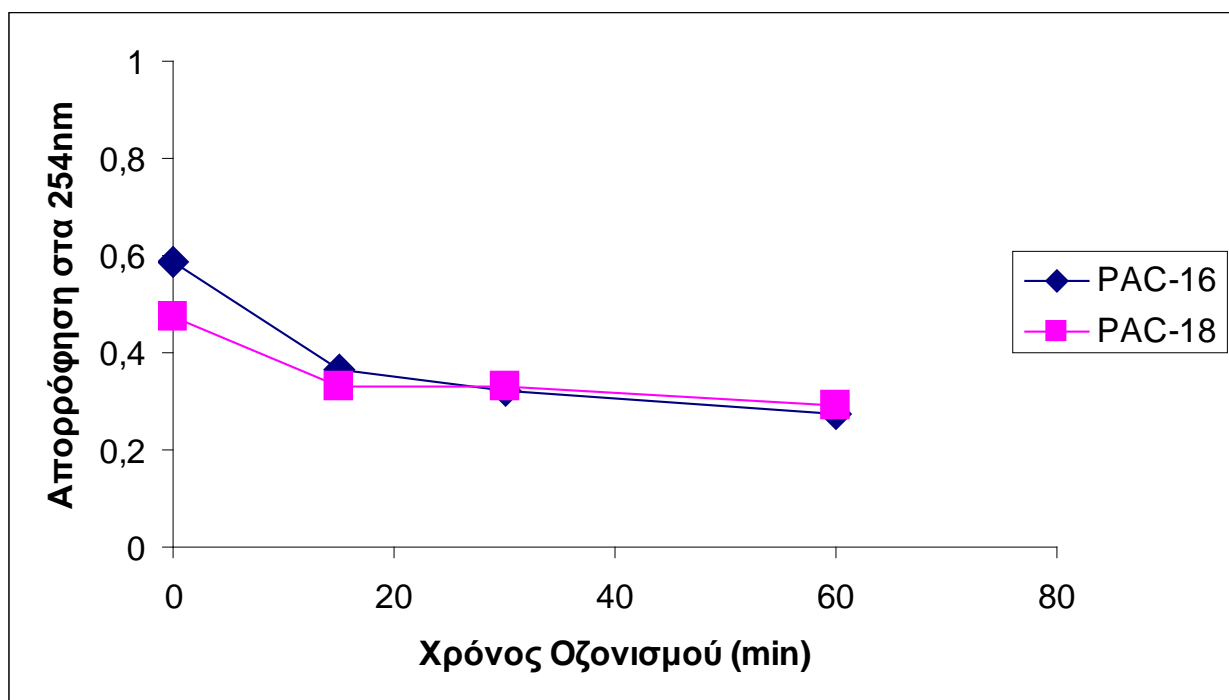
Σχήμα 4.3.2: Μεταβολή της θολότητας των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού με H₂O₂.

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.3.2 φαίνεται ότι το αποτελεσματικότερο κροκιδωτικό στην συνδυασμένη επεξεργασία κροκιδωση-οζονισμός με υπεροξείδιο του υδρογόνου η αποτελεσματικότερη απομάκρυνση της θολότητας επιτεύχθηκε με την χρήση του κροκιδωτικού PAC 18. Επιπλέον, παρατηρείται απομάκρυνση της θολότητας των κροκιδωμένων με PAC 16 και με PAC 18 δειγμάτων σε όλους τους χρόνους επαφής που εφαρμόστηκαν, με βέλτιστα αποτελέσματα και για τα δύο κροκιδωτικά να εμφανίζονται σε χρόνο επαφής 60 λεπτών.



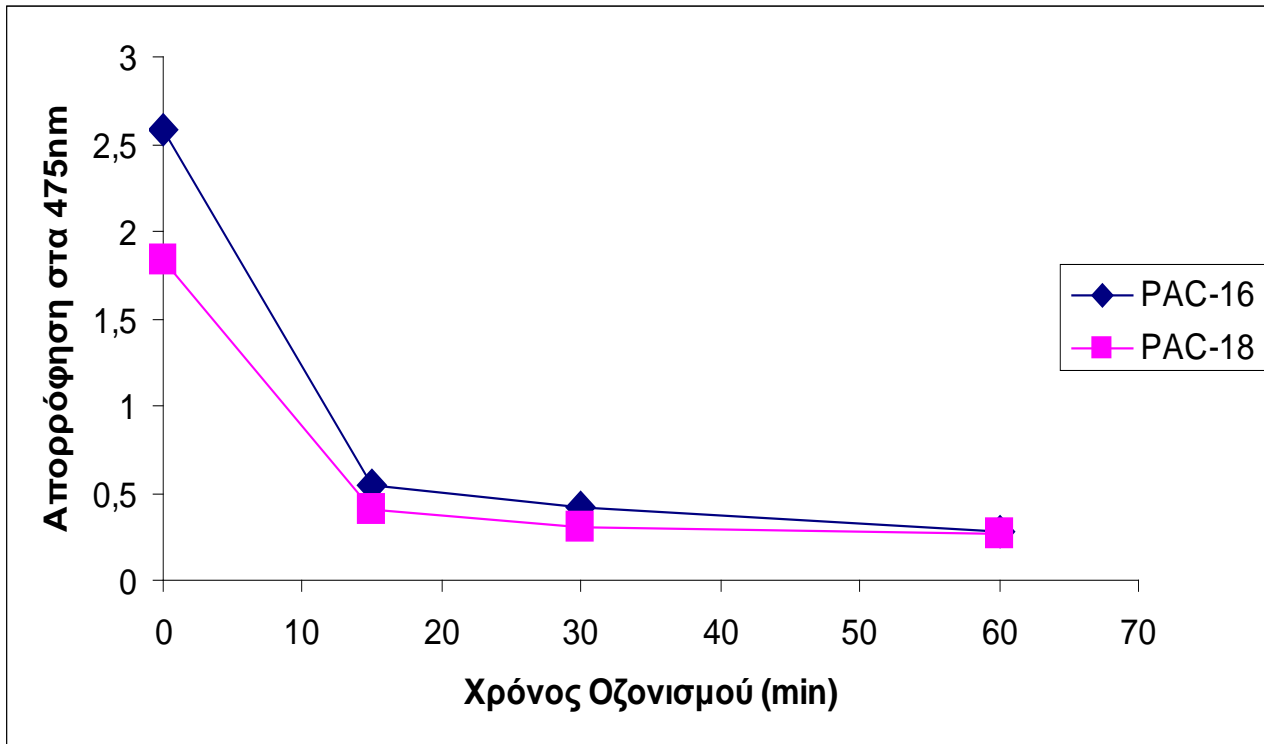
Σχήμα 4.3.3: Μεταβολή αγωγιμότητας των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού με H_2O_2 .

Από το διάγραμμα του σχήματος 4.3.3 φαίνεται ότι σε όλους τους χρόνους επαφής και για τα δύο κροκιδωμένα δείγματα η αγωγιμότητα επηρεάζεται χωρίς όμως να δίνεται η δυνατότητα να προσδιοριστεί ο τρόπος. Δεν υπάρχει σταδιακή αύξηση η μείωση της παραμέτρου με την αύξηση του χρόνου επαφής, γεγονός που ισχύει και στις δύο περιπτώσεις των κροκιδωτικών, ώστε να εξαχθούν ανάλογα συμπεράσματα.



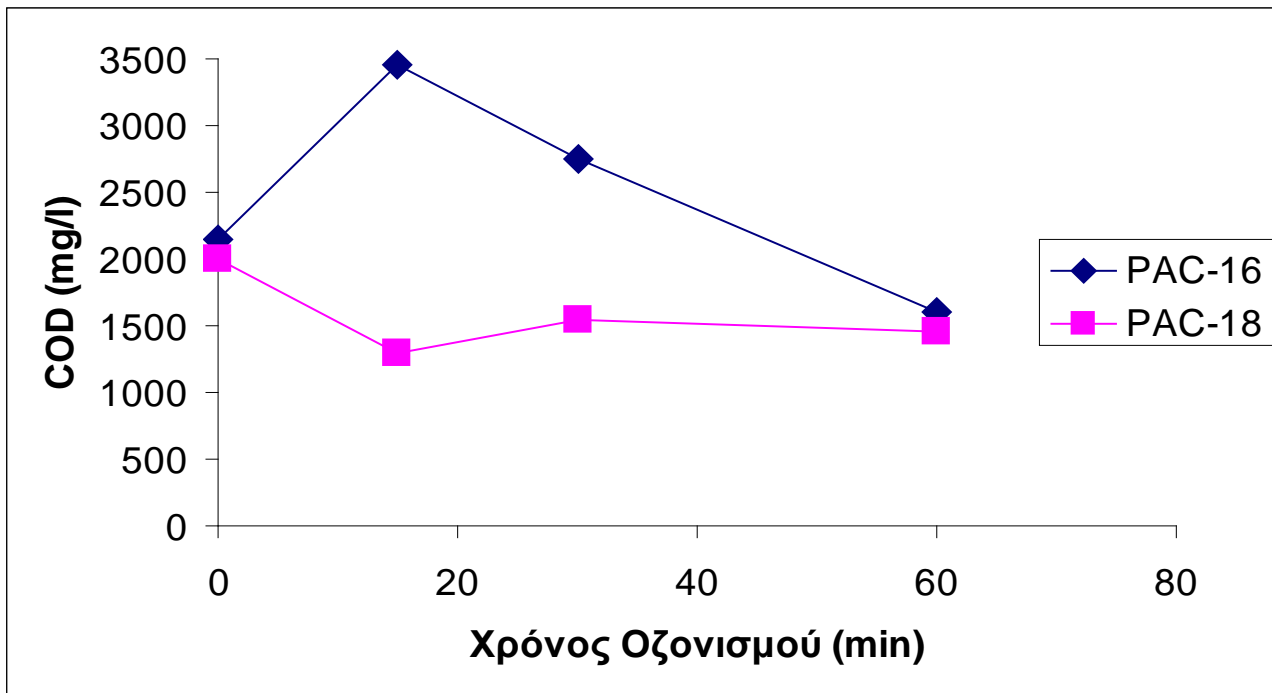
Σχήμα 4.3.4: Μεταβολή τη απορρόφησης σε μήκος κύματος 254nm των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού με H₂O₂.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης στα 254nm φαίνεται ότι με τη συνδυασμένη αυτή μέθοδος σε όλους τους χρόνους επαφής και για τα δύο κροκιδωμένα δείγματα επιτυγχάνεται ελάττωση της απορρόφησης της UV που συνεπάγεται τη μείωση του οργανικού φορτίου, καθώς αυξάνει ο χρόνος επαφής, με βέλτιστα αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις των κροκιδωτικών να εμφανίζονται στα 60 λεπτά. Εφόσον από τον πρώτο χρόνο επαφής που εφαρμόστηκε, τα δύο κροκιδωμένα δείγματα απέδωσαν σχεδόν σε ίδιο βαθμό, μπορούν να θεωρηθούν και τα δύο κροκιδωτικά κατάλληλα για τη μέθοδο αυτή όσον αφορά την απομάκρυνση της UV απορρόφησης στα 254nm.



Σχήμα 4.3.5: Μεταβολή της απορρόφησης σε μήκος κύματος 475nm των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού με H₂O₂.

Στο σχήμα 4.3.4 μπορεί να παρατηρηθεί η αύξηση της απομάκρυνσης της απορρόφησης στα 475nm και των δύο κροκιδωμένων δειγμάτων με βέλτιστα αποτελέσματα να εμφανίζονται για χρόνο επαφής 60min. Με την μέθοδο αυτή και τα δύο κροκιδωτικά φέρουν ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά αυτή την παράμετρο οπότε μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλα, στον βαθμό.



Σχήμα 4.3.6: Μεταβολή του COD των κροκιδωμένων με PAC 16 και PAC 18 δειγμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο οζονισμού με H₂O₂.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, για όλους σχεδόν τους χρόνους οζονισμού που εφαρμόστηκαν, το κροκιδωμένο με PAC 18 δείγμα έφερε ικανοποιητικότερα αποτελέσματα σε σύγκριση με εκείνο με PAC 16. Όσον αφορά το κροκιδωμένο με PAC 16 δείγμα δεν είναι εφικτό να διεξαχθούν σαφή συμπεράσματα για το πώς επηρεάζεται το COD σε διάφορους χρόνους οζονισμού με H₂O₂, διότι όπως φαίνεται και στο σχήμα υπάρχει μεγάλη αύξηση του οργανικού φορτίου σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα για χρόνο επαφής 30min. Η μέτρηση του COD στα 30 min μπορεί να είναι λανθασμένη, να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, ή για το PAC 16 κροκιδωτικό να μην ενδείκνυται για την συνδυασμένη αυτή επεξεργασία.

5. Συμπεράσματα

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε αναφορά και σχολιασμός όλων των αποτελεσμάτων που διεξήχθησαν κατά την πειραματική διαδικασία. Σύμφωνα μ' αυτή επεξεργάστηκε δείγμα υγρού αποβλήτου από μελάσα αρχικά με κροκίδωση χρησιμοποιώντας δύο κροκιδωτικά. Έπειτα, το υπερκείμενο υγρό που συλλέχτηκε από τα κροκιδωμένα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία με οζονισμό και με οζονισμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου. Στα πλαίσια και των τριών διεργασιών μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, θολότητα, αγωγιμότητα, απορρόφηση στα 254nm και 475nm καθώς και το COD, βάση των οποίων κρίθηκε το αποτελεσματικότερο κροκιδωτικό και η καταλληλότερη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Το αρχικό δείγμα υποβλήθηκε σε κροκίδωση με χρήση δύο κροκιδωτικών, PAC 16 και PAC 18, δηλαδή πραγματοποιήθηκαν δύο επεξεργασίες με κροκίδωση, η μία με χρήση το PAC 16 και η δεύτερη με το PAC 18. Αποτελεσματικότερο κροκιδωτικό όσον αφορά τον όγκο λάσπης που παράχθηκε ήταν το PAC 16. Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων του ολικού υπερκείμενου υγρού των δύο κροκιδωμένων δειγμάτων, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το αποτελεσματικότερο κροκιδωτικό είναι το PAC 18.

Έπειτα ακολούθησε συνδυασμένη επεξεργασία κροκίδωσης-οζονισμού, το υπερκείμενο υγρό των δύο δειγμάτων υποβλήθηκε σε οζονισμό. Συγκρίνοντας τις φυσικοχημικές παραμέτρους του αρχικού (ολικό υπερκείμενο υγρό) δείγματος και του οζονισμένου, έγινε αντιληπτό ότι η συνδυασμένη μέθοδος που πραγματοποιήθηκε ήταν αποτελεσματικότερη έναντι της κροκίδωσης και στα δύο κροκιδωμένα δείγματα. Βέλτιστα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου παρείχε το κροκιδωμένο με PAC 18 δείγμα.

Τέλος, ένα μέρος του ολικού υπερκείμενου υγρού επεξεργάστηκε με οζονισμό σε συνδυασμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου. Από τις μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων που διεξήχθησαν κρίθηκε πως η συνδυασμένη αυτή μέθοδος είναι αποτελεσματικότερη σε σύγκριση με τις 2 προηγούμενες (κροκίδωση και κροκίδωση-οζονισμός). Να σημειωθεί ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα της μεθόδου διεξήχθησαν από το κροκιδωμένο με PAC 18 δείγμα.

Συμπερασματικά, βάση των τιμών των φυσικοχημικών παραμέτρων της κάθε διεργασίας κρίθηκε αποτελεσματικότερη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση ρύπων, η συνδυασμένη επεξεργασία κροκίδωσης-οζονισμού με H₂O₂. Στα πλαίσια αυτής της συνδυασμένης διεργασίας τα κροκιδωμένα με διαφορετικά κροκιδωτικά δείγματα παρείχαν τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα.

Επιπρόσθετα, να σημειωθεί ότι στα πλαίσια της επεξεργασίας κροκίδωση-οζονισμού με H₂O₂, το κροκιδωμένο με PAC 16 δείγμα απέδωσε σε βέλτιστο βαθμό έναντι των επεξεργασιών κροκίδωσης και κροκίδωσης-οζονισμού. Συγκρίνοντας όμως τα δύο κροκιδωτικά βάση των μετρήσεων των φυσικοχημικών τους παραμέτρων σε όλες τις επεξεργασίες, κρίθηκε αποτελεσματικότερο το PAC-18.

Το τελικό συμπέρασμα που διεξήχθη μετά το πέρας του πειράματος και με βάση πάντα τις μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων, μπορεί να θεωρηθεί καταλληλότερη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από μελάσα με σκοπό την βέλτιστη απομάκρυνση ρύπων, η συνδυασμένη επεξεργασία κροκίδωση-οζονισμού με H₂O₂ με χρήση κροκιδωτικού PAC 18 για χρόνο επαφής 60 min.

6. Βιβλιογραφία

ΞΕΝΗ

AWWA, C. (1989). *Committee Report: Coagulation as an intergrated water treatment process.*

Blonskaja, V., Kamenev, I. & Zub, S. (2006). *Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry.* Estonia

Blonskaja, V. & Zub, S. (2009). *Possible ways for post-treatment of biologically treated wastewater from yeast factory.* : Journal of Environmental and Landscape Management.

Gottschalk, C., Libra, J. & Saupe, A. (2000). *Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understanding ozone and its application.* London: Wiley-VCH.

Jiranuntipon, S., Chareonpornwattana, S., Damronglerd, S. & Albasi, C. (2009). *Decolorization of synthetic melanoidins-containing wastewater by a bacterial consortium.* Springer.

Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H. (2009). *Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride.* Elsevier.

Magara, Y., Toh, M. & Morioka, T. (1995). *Application of ozone to water treatment and power consumption.* Progress in Nuclear Energy.

Metcalf, & Eddy, (2003). *Wastewater engineering: Treatment Disposal.* New York.

Mokrini, A., Oussi, D. & Esplougas, S. (1997). *Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide.*

NATO. (1978). *NATO advanced study institute on the scientific basis of flocculation.* [Χ.Τ.]: Sijthoff & Noordhoff Publish.

Pena, M., Coca, M., Gonzalez, G., Rioja, R. (2003). *Chemical oxidation of wastewater fermentation with ozone.* Elsevier.

Poyatos, J., Munio, M., Almecija, M. & Torres, J. (2009). *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art.* Spain: Water Air Soil Pollut.

Zeng, Y., Liu, Z. & Qin, Z. (2009). *Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂ - catalyzed ozonation*. Journal of Hazardous Materials.

Zhang, B., Zhao, H., Zhou, S. & Shi, C. (2009). *A novel UASB-MFC-BAF intergrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation*. Bioresource Technology.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Γεωργάκης, Δ. (2010). *Διαχείριση αποβλήτων*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα αξιοποίησης φυσικών πόρων και Γεωργικής μηχανικής.

Μαρκαντωνάτος, Γ. (1990). *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων*. Αθήνα: Παπασωτηρίου.

Μήτρακας, Μ. (2001). *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*. Θεσσαλονίκη: Τζιολά.

Νταρακάς, Ε. (2006). *Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων*. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.

Νταρακάς, Ε. (2010). *Διεργασίες επεξεργασία υγρών αποβλήτων*. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.

Σαμαράς, Π. (2004). *Σημειώσεις από το μάθημα: Προστασία περιβάλλοντος και αξιοποίηση υποπροϊόντων*. Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης: Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων.

Τζούπανος, Ν.Δ., Σκλαρή, Σ., Σαμαράς, Π., Ζουμπούλης, Α.Ι. (2011). *Συνδυασμός κροκίδωσης και οζονισμού για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα*. Θεσσαλονίκη: 21^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας.

Παράρτημα Ι

- Αποτελέσματα οζόνισης σε συνάρτηση με τον χρόνο, του ολικού υπερκείμενου υγρού που παραλήφθηκε από τα κροκιδωμένα με PAC 16 δείγματα.

Φυσικές Παράμετροι	Ολικό Δείγμα Υπερκείμενου Υγρού	15min Οζονισμού	30min Οζονισμού	60min Οζονισμού
pH	7,36	9,27	9,21	8,98
Θολότητα (NTU)	153	118,0	74,8	17,5
Αγωγιμότητα (mS)	22,4	22,2	19,4	21,4
254 nm	0,580	0,5	0,405	0,274
475 nm	2,585	1,871	0,922	0,202
COD (mg/l)	2.150	1.850	2.050	1.800

- Αποτελέσματα οζονισμού σε συνδυασμό με H₂O₂ σε συνάρτηση με τον χρόνο, του ολικού υπερκείμενου υγρού που παραλήφθηκε από τα κροκιδωμένα με PAC16 δείγματα.

Φυσικές Παράμετροι	Ολικό Δείγμα Υπερκείμενου Υγρού	15min Οζονισμός με H ₂ O ₂	30min Οζονισμός με H ₂ O ₂	60min Οζονισμός με H ₂ O ₂
pH	7,36	8,28	8,23	8,53
Θολότητα (NTU)	153	74,5	65,5	75,2
Αγωγιμότητα (mS)	22,4	21,1	26,8	22,5
254 nm	0,580	0,365	0,323	0,276
475 nm	2,585	0,538	0,422	0,284
COD (mg/l)	2.150	3.450	2.750	1.600

-Αποτελέσματα Οζονισμού σε συνάρτηση με τον χρόνο, του ολικού υπερκείμενου υγρού που παραλήφθηκε από τα κροκιδωμένα με PAC18 δείγματα.

Φυσικές Παράμετροι	Ολικό Δείγμα Υπερκείμενου Υγρού	15min Οζονισμού	30min Οζονισμού	60min Οζονισμού
pH	8,25	8,91	8,92	9,20
Θολότητα (NTU)	22,5	18,6	19,1	16,0
Αγωγιμότητα (mS)	19,7	19,7	19,6	19,2
254 nm	0,473	0,401	0,448	0,325
475 nm	1,832	1,520	1,367	0,495
COD (mg/l)	2.000	1.600	1.800	1.200

-Αποτελέσματα Οζονισμού σε συνδυασμό με H₂O₂ σε συνάρτηση με τον χρόνο, του ολικού υπερκείμενου υγρού που παραλήφθηκε από τα κροκιδωμένα με PAC18 δείγματα.

Φυσικές Παράμετροι	Ολικό Δείγμα Υπερκείμενου Υγρού	15min Οζονισμού με H₂O₂	30min Οζονισμού με H₂O₂	60min Οζονισμού με H₂O₂
pH	8,25	8,87	8,85	8,83
Θολότητα (NTU)	22,5	20,0	19,1	15,7
Αγωγιμότητα (mS)	19,7	23,0	22,5	15,5
254 nm	0,473	0,332	0,329	0,290
475 nm	1,832	0,407	0,310	0,272
COD (mg/l)	2.000	1.300	1.550	1.450