



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

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ  
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΑΣ**

**ΜΠΟΓΙΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ | ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2012**

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ  
ΜΕΛΑΣΑΣ

ΜΠΟΓΙΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ | ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ

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

Ημερομηνία : Σεπτέμβριος 2012

Εισηγητής: ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

## Ευχαριστίες

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε κατά κύριο λόγο τον επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας εργασίας κ. Σαμαρά Πέτρο, Δρ. Χημικό Μηχανικό, για τη συνεχή και συστηματική παρακολούθηση της εργασίας όπως επίσης και για τις χρήσιμες συμβουλές του.

Οφείλουμε ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Κουρκούδιαλο Στυλιανό Διευθυντή της μονάδας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας για την ευγενική παραχώρηση των δειγμάτων για την διεξαγωγή της έρευνας μας.

# ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΑΣ

ΜΠΟΓΙΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ | ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΣ

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

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα πολύ σημαντικό στάδιο στην κατεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων είναι η διεργασία της κροκιδώσης-συσσωμάτωσης, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη σύγχρονη βιομηχανία, καθώς είναι μια σχετικά απλή διαδικασία με αναλογικά χαμηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας. Λόγω της σημαντικότητας της διεργασίας της κροκιδώσης-συσσωμάτωσης γίνονται προσπάθειες αύξησης της απόδοσης της έτσι ώστε να επιτευχθεί αύξηση της αποτελεσματικότητας της συνολικής κατεργασίας. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η οξειδωτική των αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα, οργανική ύλη και ανόργανα άλατα. Για τον σκοπό αυτό εξετάστηκε η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από μια βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας με την μέθοδο της κροκιδώσης-συσσωμάτωσης καθώς και τους παράγοντες που επηρεάζουν την μέθοδο όπως είναι ο τύπος και η δόση του κροκιδωτικού, το pH και η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη.

Πιο συγκεκριμένα στο πρώτο στάδιο της παρούσας εργασίας διερευνήθηκε η επίδραση του τύπου του κροκιδωτικού ( $Al_2(SO_4)_3, AlCl_3, FeCl_3, FeClSO_4, FeCl$ ) καθώς και της συγκέντρωσης (200, 400, 600, 800, 1000, 1200 mg/l). Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι τα δείγματα στην συγκέντρωση των 800 mg/l εμφάνισαν τα καλύτερα αποτελέσματα, όπου έλαβε χώρα η μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και του χρώματος (όπως μετρήθηκε με απορρόφηση στα 254nm και στα 475nm). Επίσης έγιναν μετρήσεις και άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, θολότητα, αγωγιμότητα) Στα αποτελέσματα που προέκυψαν και μετά την αξιολόγηση τους, επιλέχθηκαν τα κροκιδωτικά PAC18S, FERRISOL140, PAC16A ως πιο αποτελεσματικά. Διαπιστώθηκε, στο δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας, ότι η ρύθμιση του pH στο 6 και το 7 για τα PAC18S, FERRISOL140, PAC16A είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα για την επεξεργασία του αποβλήτου μας.

Ωστόσο, το αποτέλεσμα της κροκίδωσης για την επεξεργασία αποβλήτων μελάσας έδειξε ότι η χρήση κροκιδωτικού αργιλίου (PAC16A) και ειδικά σε τιμές pH 6 και 7 με την χρήση πολυηλεκτρολύτη επιφέρει το καλύτερο αποτέλεσμα. Τα κροκιδωτικά PAC 18S και FERISSOL 140 θεωρήθηκαν αναποτελεσματικά.

## Κατάλογος περιεχομένων

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ .....	1
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΑΣ.....	1
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	9
2.1 Ζύμη Αρτοποιίας.....	9
2.1.1 Ζύμωση.....	10
2.1.2 Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης .....	11
2.2 Γενικά.....	13
2.2.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....	13
2.2.2 Πρωτοβάθμια καθίζηση.....	14
2.2.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία .....	14
2.2.4 Αερόβια επεξεργασία (Activated Sludge Process).....	14
2.2.5 Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Treatment) .....	15
2.3 Μέθοδοι ανάκτησης υγρών αποβλήτων.....	15
2.4 ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ – ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ .....	17
2.4.1 Φύση των σωματιδίων που περιέχονται τα απόβλητα .....	20
2.4.2 Αποσταθεροποίηση συστημάτων διασποράς – Συσσωμάτωση σωματιδίων .....	23
2.4.3 Συσσωμάτωση.....	25
2.4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης.....	26
2.4.4.1 Δοσολογία αντιδραστήριου κροκίδωσης.....	26
2.4.4.2 Συγκέντρωση πολυηλεκτρολύτη .....	27
2.4.4.3 Συγκέντρωση των κολλοειδών συστατικών .....	27
2.4.4.4 pH κολλοειδούς συστήματος.....	27
2.4.4.5 Θερμοκρασία.....	28
2.4.4.6 Ανάδευση .....	28
2.5 Εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της κροκίδωσης .....	29
2.6 Κροκίδωση με οργανικούς πολυηλεκτρολύτες.....	31
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	33
3.1 Κροκιδωτικά.....	35
3.2 Μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων.....	36
3.2.1 Μέτρηση pH.....	36
3.2.2 Μέτρηση Αγωγιμότητας .....	36
3.2.3 Μέτρηση θολότητας .....	37
3.2.4 Προσδιορισμός χρώματος .....	38
3.2.5 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) .....	38
3.2.6 Συγκέντρωση στερεών .....	39
3.2.7 Ύψος λάσπης.....	40
3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	41
3.1 Αρχικές μετρήσεις .....	41
3.2 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση .....	42
3.3 Ρύθμιση του pH.....	50
3.4 Επίδραση προσθήκης πολυηλεκτρολύτη .....	55
4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	62
5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	63



## 2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη βιομηχανία τροφίμων καταναλώνεται μεγάλη ποσότητα νερού καθώς χρησιμοποιείται ως συστατικό αλλά και ως μέσο αρχικής και ενδιάμεσης έκπλυσης πρώτων υλών, μεταφοράς προϊόντων καθαρισμού του εξοπλισμού και των χώρων της παραγωγικής διαδικασίας. Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως ότι χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια της παραγωγής (χημικά, πρώτες ύλες, απορρυπαντικά ) καταλήγει ως απόβλητα στον τελικό αποδέκτη.

Μεταξύ των αποβλήτων που παράγονται στην Βιομηχανία Τροφίμων, τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά την διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης καθώς παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και το ρυπαντικό τους επίπεδο είναι υψηλό. Επειδή αυτά τα υγρά απόβλητα δεν μπορούν να αποκριθούν στο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία και η βιολογική δεν τα καθιστά κατάλληλα για απόρριψη στο περιβάλλον, είναι αναγκαίο να χρησιμοποιήσουμε άλλες προχωρημένες μεθόδους μια τέτοια μέθοδος είναι η κροκίδωση-συσσωμάτωση. Βέβαια η σύσταση αυτών των υγρών αποβλήτων διαφέρει από τον τρόπο επεξεργασίας κάθε βιομηχανίας τροφίμων καθώς και το είδος των τροφίμων που επεξεργάζονται. Τα υγρά λύματα είναι εκείνα που χαρακτηρίζονται ως σημαντικότερα σε ότι αφορά στο ρυπαντικό τους φορτίο. Με εξαίρεση την παρουσία λίγων τοξικών ουσιών καθαρισμού, τα υγρά απόβλητα είναι οργανικά και κατεργάζονται με συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων.

Η κροκίδωση (coagulation) - συσσωμάτωση (flocculation) είναι μια φυσικοχημική - ηλεκτροχημική διεργασία κατά την οποία τα κολλοειδή και αδρομερή αιωρούμενα σωματίδια του νερού και των υγρών αποβλήτων προετοιμάζονται με κατάλληλα αντιδραστήρια για την αποσταθεροποίηση, τη συνένωση και την απομάκρυνσή τους. Με την χρήση αυτών των αντιδραστηρίων που ονομάζονται κροκιδωτικά, εξουδετερώνεται το φορτίο των σωματιδίων και ευνοείται η προσέγγισή τους και ο σχηματισμός μεγαλύτερων συσσωματωμάτων τα οποία καταβυθίζονται ευκολότερα.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την μελέτη της απόδοσης και της αποτελεσματικότητας της κροκίδωσης σε μη βιοδιασπώμενα απόβλητα, μέσω της μέτρησης ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων. Το απόβλητο που επιλέχτηκε ως αντιπροσωπευτικό δείγμα



των μη βιοδιασπώμενων αποβλήτων, προέρχεται από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας και τα περισσότερα ρυπογόνα συστατικά αυτού σχετίζονται άμεσα με την χρήση της μελάσας ως πρώτη ύλη.

Αρχικά στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με την πρώτη ύλη την μελάσα, τα απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας της ζύμης αρτοποιίας καθώς και τα στάδια επεξεργασίας αυτών των αποβλήτων με την μέθοδο της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης.

Στο κεφάλαιο 3, παρουσιάζονται αναλυτικά το αντικείμενο και οι στόχοι της εργασίας. Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται λεπτομερώς τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και μεθοδολογίες αναλύσεων που ακολουθήθηκαν. Στην συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα έτσι όπως προέκυψαν από την αξιολόγηση τους, καθώς και ο σχολιασμός αυτών .

## 2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Ζύμη 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 πεπτισμένης 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/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 την ζύμωση.

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

Το μίγμα μελάσας διαυγάζεται, 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 μία ποικιλία θρεπτικών συστατικών και βιταμινών. Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά και μεταλλικά συστατικά περιλαμβάνουν το άζωτο, το κάλιο, τα φωσφορικά, το μαγνήσιο και το ασβέστιο με ίχνη σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού, μαγγανίου και μολυβδαίνιου. Φυσιολογικά, το άζωτο παρέχεται προσθέτοντας αμμωνιακά άλατα, ένυδρη ή άνυδρη αμμωνία στην τροφοδοσία. Φωσφορικά και μαγνήσιο προσθέτονται με τη μορφή φωσφορικού οξέος ή φωσφορικών αλάτων και αλάτων μαγνησίου. Επίσης απαιτούνται και βιταμίνες για την ανάπτυξη της ζύμης (βιοτίνη, βινοσιτόλη, παντοθενικό οξύ και θειαμίνη). Η θειαμίνη προστίθεται στην τροφοδοσία ενώ οι

περισσότερες από τις υπόλοιπες βιταμίνες και τα θρεπτικά συστατικά υπάρχουν ήδη σε επαρκείς ποσότητες στο υπόστρωμα της μελάσας (Zeng et al., 2009).

### 2.1.1 Ζύμωση

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

Το σημαντικότερο στάδιο της καλλιέργειας ζύμης λαμβάνει χώρα στο εργαστήριο. Μια παρτίδα της αμιγούς αποικίας ζύμης αναμιγνύεται με υπόστρωμα μελάσας σε αποστειρωμένο δοχείο και αφήνεται να αναπτυχθεί για 2-4 μέρες. Το περιεχόμενο του δοχείου χρησιμοποιείται για τον εμβολιασμό του πρώτου ζυμωτήρα. Οι ζυμωτήρες των αμιγών καλλιεργειών είναι ασυνεχούς λειτουργίας, όπου η ζύμη αφήνεται να αναπτυχθεί για 13 – 24 ώρες. Τυπικά, χρησιμοποιούνται 1 με 2 ζυμωτήρες σ' αυτό το στάδιο επεξεργασίας. Οι ζυμωτήρες των αμιγών καλλιεργειών είναι βασικά η συνέχεια της ζύμωσης στο εργαστήριο, με τη διαφορά ότι έχουν διατάξεις για στείρο αερισμό και ασηπτική μεταφορά στο επόμενο στάδιο. Στη συνέχεια, το μίγμα ζύμης, μεταφέρεται σε έναν ενδιάμεσο ζυμωτήρα, που είναι είτε ασυνεχούς, είτε συνεχούς λειτουργίας.

Το επόμενο στάδιο είναι μία ζύμωση «αποθήκευσης». Το περιεχόμενο του ενδιάμεσου ζυμωτήρα μεταφέρεται με αντλία στον ζυμωτήρα αποθήκευσης, που είναι κατασκευασμένος έτσι ώστε να υπάρχει ελεγχόμενη τροφοδοσία και καλός αερισμός. Το στάδιο αυτό ονομάζεται «ζύμωση αποθήκευσης», διότι αφού ολοκληρωθεί η ζύμωση, η ζύμη διαχωρίζεται από τη μεγαλύτερη ποσότητα του υγρού με φυγοκέντριση, 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 15-90min, 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 120Kg στον ενδιάμεσο ζυμωτήρα, 420Kg στον ζυμωτήρα αποθήκευσης, 2500Kg στον pitch ζυμωτήρα και 15000 με 100000Kg στον τελικό ζυμωτήρα.

Η αλληλουχία των κύριων 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).

### **2.1.2 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 (O<sub>3</sub>) έχει εφαρμοστεί για να υποβιβάσει τα υγρά απόβλητα ζύμωσης μελασών. Οι περισσότερες από τις προσμείξεις 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.

Η μελάσα είναι μία 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 ζύμωσης 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 ιδιάζουσα 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 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. 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 και βιολογικές επεξεργασίες με ορισμένα βακτήρια και μύκητες, οδηγώντας σε χαμηλότερες αποδόσεις αφαίρεσης χρώματος.

- \* 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 γκρί χρωματισμός. Η αντίδραση αυτή, γνωστή ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί

μόνο οξείδωση 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 1: Χαρακτηριστικές τιμές των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας (Blonskaja et al., 2006).*

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

## 2.2 Γενικά

Οι υπάρχουσες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων εφαρμόζεται στην πράξη, είτε κάθε μια 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 καθαρισμός των σημείων και του τρόπου δημιουργίας υγρών αποβλήτων, τα βασικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά τους και οι δυνατότητες τελικής διαθέσεως, καθώς και η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής τους.

### 2.2.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Τα βασικά στάδια πρωτογενούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εφαρμόζεται στις βιομηχανίες τροφίμων είναι τα εξής:

Εξισορρόπηση ροής, εσχάρωση, εξάμμωση ,ρύθμιση pH, λιποσυλλογή.

### 2.2.2 Πρωτοβάθμια καθίζηση

Η πρωτοβάθμια καθίζηση γίνεται σε δεξαμενές όπου τα στερεά καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας κάτω από 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 στην μείωση BOD είναι σημαντική.

### 2.2.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Κατά την δευτεροβάθμια ή βιολογική επεξεργασία κατάλληλα επιλεγμένοι μικροοργανισμοί διασπών, αερόβια ή αναερόβια, τις οργανικές ουσίες των λυμάτων και των αποβλήτων σε τέτοιο βαθμό ώστε η διοχέτευσή τους σε ποτάμια, λίμνες ή θάλασσες να μη ρυπαίνει σημαντικά το υδάτινο περιβάλλον.

Οι παραγόμενοι οργανισμοί στη συνέχεια απομακρύνονται από τα απόβλητα με καθίζηση ή κάποια άλλη διαδικασία. Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους που χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες ανάλογα με το αν οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε αιώρηση μέσα στα απόβλητα (ενεργός ιλύς, λίμνες) ή προσκολλημένοι σε κάποια επιφάνεια (βιολογικά φίλτρα, βιολογικοί δίσκοι).

### 2.2.4 Αερόβια επεξεργασία (Activated Sludge Process)

Η διεργασία της ενεργούς ιλύς είναι μία 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 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 BOD<sub>5</sub> των αερόβιων δεξαμενών είναι υψηλή και φθάνει μέχρι 95% (EdWave, 2011).

#### 2.2.5 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 BOD<sub>5</sub>, ενώ κάτω από ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να φθάσει και το 85% (Σαμαράς, 2004).

Οι αναερόβιες δεξαμενές σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλό COD και υψηλή συγκέντρωση στερεών. Συνήθως η αναερόβια δεξαμενή είναι μία βαθιά φυσική λεκάνη με κατάλληλες σωληνώσεις στην είσοδο και την έξοδο. Για να διατηρηθεί η θερμική ενέργεια και οι αναερόβιες συνθήκες, η αναερόβια δεξαμενή θα πρέπει να έχει βάθος έως 9,1m. 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).

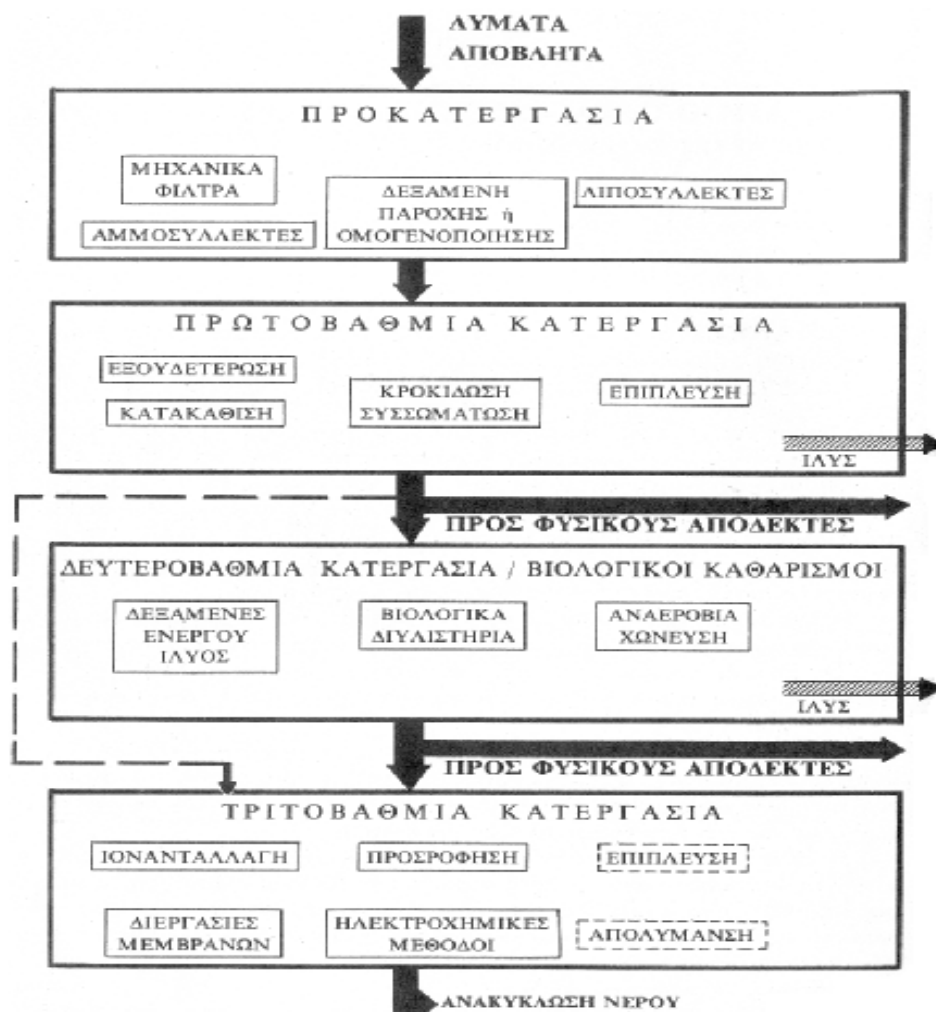
### 2.3 Μέθοδοι ανάκτησης υγρών αποβλήτων

Ο σχεδιασμός και η υλοποίηση της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του νερού εξαρτάται συνήθως 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 την μέθοδο και την λειτουργία της επεξεργασίας. Γενικότερα η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βασίζεται σε ένα συνδυασμό φυσικών χημικών και βιολογικών διεργασιών και λειτουργιών, για την αποδοτική απομάκρυνση στερεών σωματιδίων, οργανικού υλικού, παθογόνων οργανισμών,



μετάλλων και σε ορισμένες περιπτώσεις θρεπτικών συστατικών. Οι γενικοί όροι που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του βαθμού επεξεργασίας, κατά αύξοντα τρόπο, είναι η προκαταρκτική, 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 χρησιμοποιούνται κατά την 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)



Σχήμα 1. Επιμέρους μέθοδοι κατεργασίας που εφαρμόζονται στον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων (Κουϊμτζής & Μάτης, 1993).

## 2.4 ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ – ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Η επιλογή του συγκριμένου αντικειμένου για την συγγραφή της εργασίας έγινε με βάση το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που παρουσιάζει η προχωρημένη επεξεργασία των μη βιοδιασπόμενων συστατικών σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα στην ελληνική βιομηχανία. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο περαιτέρω έρευνα στον τομέα της επεξεργασίας των αποβλήτων κρίνεται απαραίτητη. Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι παράγοντες που

επιρεάζουν την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης. Έτσι εξετάζονται ο τύπος του κροκιδωτικού, η συγκέντρωσή του, η ρύθμιση του pH και η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητά τους στο συγκεκριμένο απόβλητο. Το απόβλητο από είναι ιδιαίτερα ρυπασμένο από μελάσα και εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και ανόργανα άλατα. Η απολεσματικότητα των μεθόδων προσδιορίστηκε μέσα από μεθόδους χαρακτηριστικών φυσικοχημικών παραμέτρων και έπειτα επιλέχθηκαν οι καλύτερες συνθήκες. Παρακάτω παρουσιάζεται μια συνοπτική ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας.

Η συνηθέστερη πρακτική ανάκτηση δευτεροβάθμιων εκροών περιλαμβάνει κροκίδωση, θρόμβωση και καθίζηση ή διήθηση μέσα από φίλτρα άμμου (Wang et al., 2005). Κατά την κροκίδωση, η ενίσχυση της δράσης του προστιθέμενου κροκιδωτικού επιτυγχάνεται με την επιπλέον προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη ποθ δρα ως θρομβωτικό μέσο. Έτσι η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη συμβάλλει στην επίτευξη υψηλότερης απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και αιωρούμενων σωματιδίων (Narkis et al., 1991 ; Edzwald and Tobiasson, 1999)

Οι Blonskaja & Zub (2009) διαπίστωσαν ότι με την κροκίδωση μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση των χρωστικών ουσιών και μείωση της συγκέντρωσης του COD. Τα περισσότερα αποτελεσματικά κροκιδωτικά βρέθηκαν ότι είναι ο ένυδρος χλωριούχος σίδηρος και το θειικό αργίλιο, ωστόσο η απαιτούμενη ποσότητα των ανόργανων κροκιδωτικών ήταν σημαντικά υψηλή. Η απομάκρυνση του χρώματος με κροκίδωση χρησιμοποιώντας θειικό αργίλιο και χλωριούχο σίδηρο ξεπέρασε το ποσοστό το 80%. Η εφαρμογή κροκίδωσης με θειικό αργίλιο και χλωριούχο σίδηρο για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης μετά την βιολογική επεξεργασία ενδέχεται να εκπληρώσει τα όρια που απαιτούνται σε συγκεντρώσεις σιδήρου από 200 mg/L και αργιλίου 400 mg/L. Η λάσπη σιδήρου εμφανίζει καλύτερο SVI που αποτελεί σημαντική παράμετρο στην περαιτέρω μεταχείριση της λάσπης. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης με κροκίδωση μετά την βιολογική επεξεργασία τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην τριτογενή επεξεργασία, αλλά είναι πολυδάπανη (Blonskaja & Zub, 2009).

Οι Zhou et al. (2008) κατέληξαν στο συμπέρασμα πως οι συνθήκες ανάμιξης επιδρούν στην αποόδοση της κροκίδωσης. Βέλτιστη ταχύτητα ανάδευσης κατά το στάδιο της ταχείας ανάμιξης ήταν οι 500 rpm, όπου η θολότητα μειώθηκε στα 14 NTU. Η εναπομένουσα θολότητα μπορεί να μειωθεί δραστικά όπως απο το ποσοστό απομάκρυνσης του COD και του χρώματος, με χρήση πολυηλεκτρολύτη ως κροκιδωτικού μέσου.

Μετά την χρήση κροκιδωτικών που περιέχουν μέταλλα όπως ο σίδηρος, το αργίλιο και το ασβέστιο σε αυξημένες συγκεντρώσεις (275,375 και 1790 mg/L αντίστοιχα) φαίνεται ότι μειώθηκαν όλες οι μετρούμενες παράμετροι (ολικό COD, ολικό άζωτο, φωσφατάση, αμμωνία και χρώμα) στα επιτρεπόμενα όρια απόρριψης. Εξαίρεση αποτελεί το ασβέστιο που δεν μείωσε το COD εντός των ορίων (Kalyuzhnyi et al., 2005). Το χρώμα του υγρού αποβλήτου υπέστη έντονη αλλαγή, από σκούρο καφέ χρώμα σε υποκίτρινο, μετά την κροκίδωση με τις παραπάνω συγκεντρώσεις κροκιδωτικών. Η παραγόμενη λάσπη ήταν σχετικά ογκώδης και είχε περίπου 50% VSS. Η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη σε συγκεντρώσεις 10 mg/L μπορεί να ενισχύσει την κροκίδωση και να μειώσει τον όγκο λάσπης (kalyuzhnyi et al., 2005).

### *Κροκίδωση/θρόμβωση*

Η συσσωμάτωση η οποία αυτή ονομάζεται κροκίδωση, μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως :

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

Τα σωματίδια που μπορούν να κροκιδωθούν κυμαίνονται από την κολποειδή μορφή (στην κλίμακα των μανομέτρων), έως το μεγέθους των χιλιοστομέτρων καλύπτοντας μια κλίμακα μεγέθους έξι τάξεων.

Η διαδικασία της κροκίδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια (Μήτρακας, 2001)

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

#### 2.4.1 Φύση των σωματιδίων που περιέχονται τα απόβλητα

Στα απόβλητα περιέχονται ανόργανα και οργανικά συστατικά υπό διάλυση ή υπό αιώρηση .

- Τα διαλυμένα συστατικά είναι :Ανόργανα συστατικά ,ιόντα ή/και οργανικά συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους ,μεγέθους μέχρι  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$ .
- Διαλυτά οργανικά συστατικά υψηλού μοριακού βάρους ,όπως πρωτεΐνες και πολυμερή του μεγέθους  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$ .

Τα αιωρούμενα στερεά είναι:

- Κολλοειδή σωματίδια μεγέθους  $10^{-1}$  -  $1$   $\mu\text{m}$
- Αιωρούμενα σωματίδια μεγαλύτερα από  $1$   $\mu\text{m}$

Επιπλέον τα κολλοειδή σωματίδια διακρίνονται σε υδρόφοβα και υδρόφιλα, ανάλογα με την φύση της διεπιφάνειας υγρού και στερεού. Τα υδρόφιλα κολλοειδή αποφεύγουν την διάλυση τους στο νερό και σχηματίζουν γενικά ασταθή συστήματα, ενώ τα υδρόφιλα διαλύονται αυθόρμητα στο νερό κατά την επαφή τους με αυτό και σχηματίζουν σταθερά συστήματα (Παναγιώτου,1995). Η σταθερότητα του κολλοειδούς εξαρτάται από την φύση της διασωματιδιακής αλληλεπίδρασης κατά τις συγκρούσεις. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κολλοειδών είναι δυνάμεις Van der Waals και ηλεκτροστατικής φύσης. Τα υδρόφοβα κολλοειδή σχηματίζουν σταθερά αιωρήματα λόγω του όμοιου φορτίου

και της άπωσης μεταξύ τους, ενώ στα υδρόφιλα κολλοειδή, τα προσροφημένα μόρια νερού εμποδίζουν τη συσσωμάτωση των σωματιδίων. Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας λοιπόν, για την σταθερότητα των κολλοειδών στα απόβλητα είναι η παρουσία επιφανειακού φορτίου και η επακόλουθη ηλεκτροστατική άπωση. Για την επίτευξη της συσσωμάτωσης των κολλοειδών προς μεγαλύτερα και τον εύκολο διαχωρισμό τους, θα πρέπει να συμβεί η αποσταθεροποίησή τους (Metcalf and Eddy, 1991).

Τα επιφανειακά φορτία των κολλοειδών οφείλονται κυρίως στους εξής παράγοντες (Μήτρακας, 2001, Metcalf and Eddy, 2003):

- Κρυσταλλικές ατέλειες: Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, άτομα του πυριτίου ( $\text{Si}^{+4}$ ) σε κρυσταλλικά πλέγματα μπορούν να αντικατασταθούν από άτομα μικρότερου σθένους, όπως για παράδειγμα από άτομα αργιλίου ( $\text{Al}^{+3}$ ) ή ακόμη και από άτομα ασβεστίου ( $\text{Ca}^{+2}$ ), οπότε εμφανίζεται περίσσεια αρνητικού φορτίου στο κρυσταλλικό υλικό χωρίς να αλλάξει το κρυσταλλικό πλέγμα.
- Εκλεκτική προσρόφηση ορισμένων ιόντων: Ένα ηλεκτρικό φορτίο μπορεί να αποκτηθεί λόγω της άνισης προσρόφησης στην επιφάνεια του σωματιδίου αντίθετα φορτισμένων ιόντων. Τα σωματίδια σε επαφή με υδατικό μέσο, αποκτούν συνήθως αρνητικό φορτίο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατιόντα ενυδατώνονται περισσότερο από τα ιόντα κι έχουν μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στην επιφάνεια. Επιφάνειες οι οποίες είναι ήδη φορτισμένες, έχουν την τάση να προσροφούν ιόντα αντιθέτου φορτίου.
- Ειδικές χημικές αντιδράσεις χαρακτηριστικών ιοντικών ομάδων: Πολλά σωματίδια περιέχουν ομάδες, όπως καρβοξύλια ή υδροξύλια, οι οποίες δίστανται στο νερό, παράγοντας επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο που εξαρτάται από την τιμή του pH του διαλύματος. Σε χαμηλό pH τα σωματίδια είναι θετικά φορτισμένα. Τυπικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων συναντώνται στα υδρολυμένα μεταλλικά οξείδια του σιδήρου και στις καρβοξυλικές ομάδες στην επιφάνεια των βακτηρίων και των πρωτεϊνών.

Όταν τα σωματίδια διασπείρονται στο νερό, συσσωρεύονται στην επιφάνεια τους ιόντα αντίθετου φορτίου, ώστε να επιτευχθεί ηλεκτρική ουδετερότητα. Οι δυνάμεις που τα συγκρατούν στη επιφάνεια είναι Van der Waals και είναι αρκετά δυνατές και σταθερές. Ωστόσο, η συσσώρευση των ιόντων εμποδίζεται από την τάση των ιόντων να διαχυθούν

προς την διεύθυνση όπου μειώνεται η συγκέντρωση (νόμος του Fick). Αυτές οι δύο αντίθετες δυνάμεις, δημιουργούν ένα διαχεόμενο νέφος ιόντων, το οποίο περιβάλλει τα σωματίδια, επεκτείνεται έως και 300 nm προς το διάλυμα και είναι γνωστό με τον όρο «ηλεκτρική διπλοστοιβάδα». Έτσι, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των αιωρούμενων και κolloειδών σωματιδίων, είναι στην ουσία αλληλεπίδραση μεταξύ των διπλοστοιβάδων τους. Το δυναμικό του νέφους των ιόντων, το οποίο ονομάζεται «ζ-δυναμικό», συνήθως μετράται κατά την κροκίδωση και είναι ενδεικτικό της απόδοσης επεξεργασίας. Μείωση του ζ-δυναμικού κοντά στο μηδέν (ισοηλεκτρικό σημείο), σημαίνει αποσταθεροποίηση του αιωρήματος και αυξημένη τάση των κolloειδών να συσσωματωθούν υπό την επίδραση δυνάμεων Van der Waals.

Η διεργασία της κροκίδωσης/συσσωμάτωσης (coagulation/flocculation, C/F) είναι ιδιαίτερα σημαντική στη σύγχρονη βιομηχανία. Οι πιθανές εφαρμογές τις περιλαμβάνουν τη βιοχημεία (π.χ. απομόνωση και κατεργασία συγκεκριμένων πρωτεϊνών), τη γαλακτοβιομηχανία, τη μεταλλουργία, τη βιομηχανία χάρτου, την κατεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Στην περίπτωση της κατεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων θεωρείται βασικό και αναπόσπαστο στάδιο σε κάθε σύγχρονο σύστημα κατεργασίας, ανεξάρτητα από την προέλευσή τους (π.χ. νερό, κάθε είδους υγρό απόβλητο). Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση διαφόρων κατηγοριών ρύπων, όπως αιωρούμενα σωματίδια (οργανικά και μη), κolloειδή συστατικά, διαλυτές οργανικές ενώσεις, ενώ στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων απομακρύνονται επιπλέον ιόντα τοξικών μετάλλων, ενώσεις του φωσφόρου, χρώμα, οσμή.

Η αποσταθεροποίηση των κolloειδών συστημάτων αποτελεί το στόχο της διεργασίας της κροκίδωσης, ώστε να γίνει δυνατή στη συνέχεια η προσέγγιση και συνένωση των σωματιδίων μεταξύ τους προς σχηματισμό μεγαλύτερων (αύξηση μεγέθους, συσσωμάτωση), και κατόπιν να καταστεί δυνατή η απομάκρυνσή τους (κατακάθιση λόγω βαρύτητας ή διήθηση). Σκοπός είναι η μείωση του ενεργειακού φράγματος (θεωρία DLVO) και επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων (*κροκιδωτικά*), τα οποία μπορούν να είναι 2 κυρίως κατηγοριών: είτε ανόργανα άλατα πολυσθενών μετάλλων (κυρίως αργιλίου ή σιδήρου), είτε οργανικοί πολυηλεκτρολύτες (πολυμερισμένες οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους). Τέσσερις βασικοί μηχανισμοί έχουν επικρατήσει για να περιγράψουν την δράση των κροκιδωτικών και την αποσταθεροποίηση των κolloειδών.

Πρέπει να αναφερθεί, ότι η αποσταθεροποίηση μπορεί να είναι αποτέλεσμα ενός ή συνδυασμού περισσότερων ταυτόχρονων μηχανισμών. Το ποιός ή ποιοί μηχανισμοί θα επικρατήσουν εξαρτάται από τον τύπο του κροκιδωτικού, τη συγκέντρωσή του, τη φύση και τις ιδιότητες των κolloειδών και τη συνολική υδατική χημεία του συστήματος (pH, συγκέντρωση αλάτων, κα.).

#### 2.4.2 Αποσταθεροποίηση συστημάτων διασποράς – Συσσωμάτωση σωματιδίων

Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των συστημάτων διασποράς (κolloειδών και αιωρημάτων) είναι η τάση για συσσωμάτωση των εν διασπορά σωματιδίων (Παναγιώτου, 1995). Η αποτελεσματική απομάκρυνση των κolloειδών και των σωματιδίων από το νερό και τα απόβλητα, εξαρτάται από την μείωση της σταθερότητας τους. Οι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης που οδηγούν στην κροκίδωση των σωματιδίων είναι οι εξής (Μήτρακας,2001, Metcalf and Eddy,2003):

- **Συμπίεση διπλοστοιβάδας εξουδετέρωση φορτίου:** Η συμπίεση της διπλοστοιβάδας, και η μείωση του ζ-δυναμικού, επιτυγχάνεται με την προσθήκη ηλεκτρολυτών, ενώ η ελάττωση του επιφανειακού φορτίου με την προσθήκη ιόντων, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με την επιφάνεια των κolloειδών. Μείωση του επιφανειακού φορτίου συμβάλλει σε επιτυχημένες συγκρούσεις σωματιδίων ( που οδηγούν στη συνένωση τους), εξαιτίας της θερμικής κίνησης Brown, και σε επικράτηση των επιφανειακών φαινομένων και δυνάμεων Van der Waals. Έτσι, το σύστημα γίνεται ασταθές, ενώ η απόδοση της κροκίδωσης στην περίπτωση αυτή εξαρτάται από τον αριθμό των ιόντων, το είδος των σωματιδίων και το είδος των διαλυμένων ιόντων. Αυξημένη συγκέντρωση κατιόντων μπορεί να οδηγήσει σε αντιστροφή του φαινομένου και αποσταθεροποίηση του συστήματος. Η απόδοση ενός ηλεκτρολύτη αυξάνεται με το σθένος του και για το λόγο αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται δισθενείς ή τρισθενείς ηλεκτρολύτες.
- **Ηλεκτροστατική έλξη- προσρόφηση ιόντων:** τα σωματίδια μπορούν επίσης να αποσταθεροποιηθούν εξαιτίας ηλεκτροστατικής έλξης, η οποία εμφανίζεται μεταξύ ιόντων όταν οι δύο επιφάνειες είναι αντίθετα φορτισμένες. Η δράση αυτή ενισχύεται



με την προσρόφηση στην επιφάνεια ορισμένων ιόντων. Η προσρόφηση είναι ένας μηχανισμός που βασίζεται σε επιφανειακά φαινόμενα, και επιτρέπει την συναίνεση σωματιδίων, που βρίσκονται σε επαφή, λόγω δυνάμεων Van der Waals ή δεσμών υδρογόνου. Η προσρόφηση είναι μη αντιστρέψιμο φαινόμενο και λαμβάνει χώρα σε δύο φάσεις. Αρχικά, γίνεται αντίδραση μεταξύ μεταξύ των ιόντων των σωματιδίων, ενώ στην συνέχεια καθίσταται ισορροπία (αργό στάδιο- κάλυψη διαθέσιμων θέσεων στην επιφάνεια των σωματιδίων). Η προσρόφηση είναι ένας σύνθετος και περίπλοκος μηχανισμός που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το κροκιδωτικό (δομή αλυσίδας, ιονικό φορτίο, μοριακό βάρος), τα σωματίδια (επιφανειακό φορτίο, ειδική επιφάνεια, συγκέντρωση) και το απόβλητο (pH, θερμοκρασία, ανάμιξη). Για τους παραπάνω λόγους, έχει καθιερωθεί η πειραματική διαδικασία της κροκιδώσης με την χρήση των δοκιμών 'jar tests'.

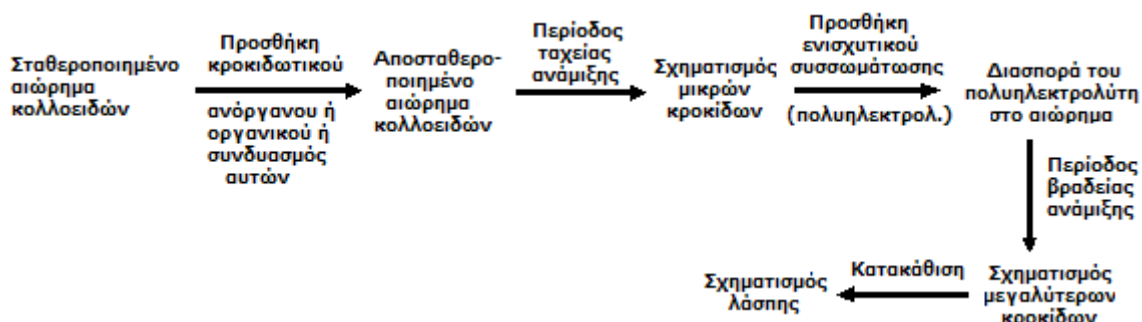
- **Σχηματισμός εσωτερικών μοριακών γεφυρών** :κατά την προσθήκη υδατοδιαλυτών πολυμερών μεγάλης αλυσίδας (πολυηλεκτρολύτες), σχηματίζονται γέφυρες μεταξύ των σωματιδίων προκαλώντας την αποσταθεροποίηση τους και την συσσωμάτωσή τους προς μεγαλύτερους θρόμβους. Οι πολυηλεκτρολύτες διακρίνονται στους φυσικούς (συνήθως βιολογικής προέλευσης ή προϊόντα κυτταρίνης) και στους συνθετικούς (πολυμερείς ενώσεις που προήλθαν από μονομερή). Ανάλογα με το φορτίο που έχουν όταν προστεθούν στο υδατικό μέσο διακρίνονται σε ανιοντικούς, κατιοντικούς και μη ιοντικούς. Μόνο οι ανιονικοί και ιδιαίτερα οι μη ιονικοί προκαλούν τη γεφύρωση μεταξύ των σωματιδίων στις θέσεις προσρόφησης στην αλυσίδα των πολυμερών. Το μέγεθος των θρόμβων αυξάνεται μέχρι η καθίζησή τους λόγω βαρύτητας επιταχυνθεί αρκετά, οπότε και απομακρύνονται εύκολα από τα απόβλητα. Ο μηχανισμός της δράσης των κατιόντων πολυηλεκτρολυτών βασίζεται στην μείωση του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, εκτός από την περίπτωση των κατιονικών πολυηλεκτρολυτών πολύ υψηλού μοριακού βάρους που δρουν και με τους δυο μηχανισμούς (μείωση επιφανειακού φορτίου γεφύρωση μεταξύ των σωματιδίων.)
- Παγίδευση σωματιδίων ( σάρωση θρόμβων ): ο μηχανισμός αυτός ,γνωστός με τον όρο «sweep flocculation», περιλαμβάνει την προσθήκη κροκιδωτικών, τα οποία δημιουργούν αδιάλυτο ίζημα στο υδατικό μέσο. Κατά το σχηματισμό και την κίνηση του άμορφου ιζήματος παγιδεύονται σε αυτό τα διασπαρμένα σωματίδια. Οι μοριακές

δάσεις που συμβαίνουν στην περίπτωση αυτή, που δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως.

### 2.4.3 Συσσωμάτωση

Αν και η κροκίδωση είναι περίπλοκη διεργασία, στην οποία εμπλέκονται ένας η περισσότεροι από τους προηγούμενους μηχανισμούς, ολοκληρώνεται ταχύτατα, μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα, εφόσον είναι κατάλληλος ο τύπος και αρκετή η συγκέντρωση του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου που προστίθεται. Η συνήθης πρακτική είναι η προσθήκη του κροκιδωτικού, ενώ το δείγμα αναδεύεται αρχικά έντονα. Στη συνέχεια, σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (1-2 min), ο ρυθμός ανάδευσης ελαττώνεται σημαντικά, ώστε να λάβει χώρα η σύγκρουση και στη συνέχεια η συσσωμάτωση των αποσταθεροποιημένων σωματιδίων και ο σχηματισμός μεγαλύτερων κροκίδων (συνήθως με την προσθήκη βοηθητικών αντιδραστηρίων κροκίδωσης – πολυηλεκτρολύτες). Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη συγκρούσεων που μπορούν να λάβουν χώρα, τα οποία εξαρτώνται από τις δυνάμεις που προκαλούν και τις συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων (Bache and Gregory, 2007; Κουιμτζής και Μάτης, 1993; Russel, 2006).

Όταν οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων προκαλούνται από την θερμική κίνηση Brown, η συσσωμάτωση αναφέρεται ως *περικινητική* συσσωμάτωση (ή *μικρο-συσσωμάτωση*). Είναι μια φυσική και μάλλον τυχαία διεργασία, που προκαλείται από τον βομβαρδισμό των σωματιδίων από τα μόρια του νερού, τα οποία αποκτούν με αυτόν τον τρόπο κινητική ενέργεια. Συνήθως λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την αποσταθεροποίηση και σ' αυτήν οφείλεται ο αρχικός σχηματισμός κροκίδων μικρού μεγέθους (*μικρο-κροκίδες*), κατά το στάδιο της ταχείας ανάμιξης. Ολοκληρώνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα και προκαλεί την αρχική συσσωμάτωση των πολύ μικρών σωματιδίων ( $< 1\mu\text{m}$ ), καθώς υπάρχει συγκεκριμένο όριο στο μέγεθος των σωματιδίων, που επηρεάζονται από την κίνηση Brown. Επίσης επηρεάζεται σημαντικά και από τον αριθμό των σωματιδίων που βρίσκονται στο αιώρημα, και ενισχύεται με την αύξησή του.



Σχήμα 2. Περιγραφή της διεργασίας της κροκίδωσης/συσσωμάτωσης με την επιπρόσθετη χρήση ενισχυτικού συσσωμάτωσης(πολυηλεκτρολύτη).

#### 2.4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της κροκίδωσης και ο/οι μηχανισμός/οί με τους οποίους επιτυγχάνεται, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες. Μεταξύ αυτών είναι η δοσολογία του αντιδραστηρίου κροκίδωσης και των πολυηλεκτρολυτών, η συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων, το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία άλλων ιόντων (πχ. ανόργανων - οργανικών), η ανάδευση και η αλκαλικότητα.

##### 2.4.4.1 Δοσολογία αντιδραστηρίου κροκίδωσης

Η δοσολογία του αντιδραστηρίου κροκίδωσης καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το μηχανισμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών και το αντίστροφο. Για μικρότερες συγκεντρώσεις προσθήκης κροκιδωτικού, οι μηχανισμοί της συμπίεσης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και της προσρόφησης/εξουδετέρωσης φορτίου υπερισχύουν. Στην περίπτωση αυτή, η συγκέντρωση του κροκιδωτικού, που απαιτείται για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών, αναφέρεται ως *κρίσιμη συγκέντρωση κροκιδωτικού* (critical coagulant concentration, ccc). Περαιτέρω προσθήκη κροκιδωτικού μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την επανασταθεροποίηση του κολλοειδούς συστήματος, στην οποία η συγκέντρωση του κροκιδωτικού αναφέρεται ως *κρίσιμη συγκέντρωση σταθεροποίησης* (critical stabilization concentration, csc).

#### **2.4.4.2 Συγκέντρωση πολυηλεκτρολύτη**

Οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται στη διεργασία της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης με δύο τρόπους, είτε ως κροκιδωτικά (κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες) είτε ως ενισχυτικά αντιδραστήρια συσσωμάτωσης, μετά την προσθήκη κροκιδωτικού (ανιονικοί και μη-ιονικοί πολυηλεκτρολύτες). Όταν χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά, ισχύει ότι και στην περίπτωση των ανόργανων κροκιδωτικών για τη συγκέντρωσή τους. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά κροκίδωσης, φέρουν συνήθως είτε αρνητικό φορτίο, ή μηδενικό.

#### **2.4.4.3 Συγκέντρωση των κολλοειδών συστατικών**

Η συγκέντρωση του κροκιδωτικού που θα προστεθεί, εξαρτάται από την συνολική επιφάνεια των προς απομάκρυνση κολλοειδών συστατικών, και άρα από τη συγκέντρωσή τους, καθώς και από τη φύση τους, η οποία καθορίζει το πόσο ισχυρή θα είναι η προσρόφηση των κατιόντων του κροκιδωτικού σ' αυτά.

#### **2.4.4.4 pH κολλοειδούς συστήματος**

Το pH του κολλοειδούς συστήματος είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας στη διεργασία της κροκίδωσης για τους εξής κυρίως λόγους:

- Καθορίζει τις χημικές μορφές των κροκιδωτικών, που θα σχηματιστούν στο προς κατεργασία δείγμα.
- Καθορίζει τις επιφανειακές ιδιότητες των κολλοειδών (είδος και πυκνότητα φορτίου, ισοηλεκτρικό σημείο).
-

Η ρύθμιση του pH στην περιοχή, όπου σχηματίζονται οι αποτελεσματικότερες μορφές των κροκιδωτικών, θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για την επίτευξη αποτελεσματικής κροκιδώσης (Bratby, 2006). Ανάλογα με το ποιες θα είναι αυτές, λαμβάνει χώρα και ο αντίστοιχος μηχανισμός, πχ. στην περίπτωση των κροκιδωτικών με βάση το αργίλιο, για να κατεργαστεί το δείγμα με το μηχανισμό της σαρωτικής κροκιδώσης, θα πρέπει το pH να ρυθμιστεί στην περιοχή 6 έως 7, ώστε να ευνοηθεί ο σχηματισμός του αντίστοιχου αδιάλυτου υδροξειδίου.

#### **2.4.4.5 Θερμοκρασία**

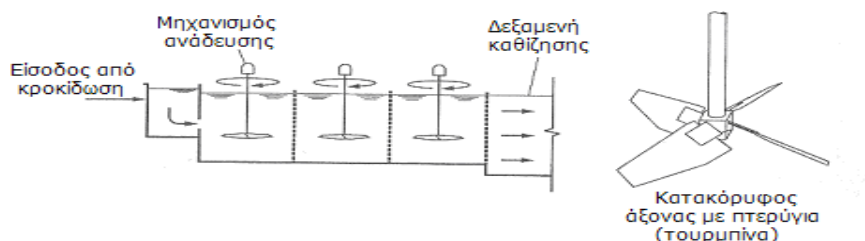
Η θερμοκρασία επηρεάζει την αποδοτικότητα ιδιαίτερα των απλών αλάτων μετάλλων, όταν χρησιμοποιούνται σαν κροκιδωτικά αντιδραστήρια. Έχει βρεθεί ότι η αποτελεσματικότητά τους ελαττώνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, φαινόμενο το οποίο μπορεί να οφείλεται είτε σε φυσικούς, είτε σε χημικούς παράγοντες (Duan and Gregory, 2003).

Στην πρώτη περίπτωση, η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τις διεργασίες μεταφοράς – σύγκρουσης, εξαιτίας μεταβολής του ιξώδους. Συγκεκριμένα, με την ελάττωση της θερμοκρασίας το ιξώδες αυξάνεται, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται ο ρυθμός μεταφοράς της ενέργειας που προσδίδεται στο σύστημα διαμέσου της ανάδευσης, οπότε δεν θα είναι πλέον επαρκής για την αποτελεσματική διασπορά και διαλυτοποίηση των κροκιδωτικών. Παρόλα αυτά, η επίδραση της θερμοκρασίας στα φυσικά φαινόμενα δεν είναι τόσο σημαντική, όσο στις χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα.

#### **2.4.4.6 Ανάδευση**

Η διαδικασία της ανάδευσης στην κροκιδώση-συσσωμάτωση είναι πολύ σημαντική και για τα δυο αυτό στάδια . Η κροκιδώση γίνεται με προσθήκη κροκιδωτικού (συνήθως άλατα του αργιλίου ή σιδήρου) και ταχεία ανάμιξη. Αυτό που επιτυγχάνεται είναι η ομοιόμορφη διασπορά του κροκιδωτικού, η αποσταθεροποίηση των μικκυλίων του κολλοειδούς, το πλησίασμα μικκυλίων και η δημιουργία μικρών συσσωματωμάτων. Τα μικρά όμως συσσωματώματα που προκύπτουν κατά τη κροκιδώση δεν έχουν ακόμα ικανοποιητικές

διαστάσεις για αφαίρεσή τους με καθίζηση. Για να αποκτήσουν μεγαλύτερες διαστάσεις υποβάλλονται σε μια διεργασία αργής ανάδευσης ώστε να τους δίνεται η ευκαιρία να έρχονται σε επαφή και να κολλάει κατά κάποιον τρόπο το ένα πάνω στο άλλο. Εάν το επίπεδο ανάδευσης είναι πάνω από κάποια τιμή τότε αρχίζει να εκδηλώνεται τάση για διάσπαση των συσσωματωμάτων.



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάδευσης

## **2.5 Εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της κροκίδωσης**

### **Δοκιμές jar-tests**

Ένα τυπικό ολοκληρωμένο σύστημα κροκίδωσης/συσσωμάτωσης αποτελείται από μία δεξαμενή ομογενοποίησης (ταχεία ανάμιξη), όπου προστίθεται το κροκιδωτικό (αντιδραστήριο), σε μία ή περισσότερες δεξαμενές συσσωμάτωσης (βραδεία ανάμιξη), καθώς και από τη δεξαμενή καθίζησης για το διαχωρισμό των κροκιδωμάτων που σχηματίστηκαν με βαρύτητα. Πολύ σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό των συστημάτων αυτών και στις συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόζονται, όπως ο ρυθμός και η διάρκεια της ταχείας και της βραδείας ανάμιξης, ο τύπος και η συγκέντρωση του κροκιδωτικού καθώς και το pH, έχουν οι ιδιότητες και η φύση του προς κατεργασία αποβλήτου (κolloειδές σύστημα). Η διαφορετικότητα των κolloειδών συστημάτων, κυρίως των υγρών αποβλήτων, καθιστά σχεδόν αδύνατη την καθιέρωση γενικών συνθηκών λειτουργίας, που να εφαρμόζονται σε κάθε περίπτωση. Κάθε περίπτωση κατεργασίας θα πρέπει να κατεργάζεται διαφορετικά και με τις κατάλληλες συνθήκες.

Σημαντικό εργαλείο για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών κροκίδωσης αποτελούν

οι δοκιμές jar-test. Στην ουσία είναι ολοκληρωμένα πειράματα κροκίδωσης/συσσωμάτωσης σε εργαστηριακή κλίμακα, τα οποία επιτρέπουν ευελιξία στην επιλογή και βελτιστοποίηση των επιμέρους συνθηκών. Η συσκευή που χρησιμοποιείται αναφέρεται ως συσκευή jar-test, και αποτελείται από μία σειρά από ράβδους (συνήθως 4 ή 6) στο κάτω μέρος των οποίων υπάρχουν πτερύγια, προσομοιάζοντας τα κατακόρυφα συστήματα ανάδευσης. Οι ράβδοι αυτοί περιστρέφονται από κοινό μοτέρ, το οποίο είναι προσαρτημένο στη συσκευή και έχει τη δυνατότητα της μεταβολής του ρυθμού περιστροφής. Με τον τρόπο αυτό δίνεται η δυνατότητα της διεξαγωγής της κροκίδωσης και της συσσωμάτωσης στο ίδιο δοχείο. Τα δοχεία που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως γυάλινα, των 500 ή των 1000 ml, κυλινδρικά ή τετραγωνικά και τοποθετούνται κάτω από τους αναδευτήρες. Σημαντική είναι η ύπαρξη φωτισμού στη συσκευή σε κατάλληλο σημείο (πχ. κάτω από τα δοχεία), ώστε να είναι δυνατή η παρακολούθηση του σχηματισμού των κροκίδων. Επίσης, υπάρχει η περίπτωση η συσκευή να έχει προσαρμοσμένα μικρά δοχεία με ειδικό μηχανισμό αντλιών για την ταυτόχρονη εισαγωγή των χημικών σε όλα τα δοχεία (Clark and Stephenson, 1999; Crittenden et al., 2005).

Η συνολική διεργασία της C/F μπορεί να διαχωριστεί σε δύο ανεξάρτητες υπο-διεργασίες (στάδια), την κροκίδωση και τη συσσωμάτωση. Η *κροκίδωση* αναφέρεται στη διεργασία κατά την οποία ένα σταθερό δ/μα ή αιώρημα αποσταθεροποιείται, ενώ η *συσσωμάτωση* αναφέρεται στη διεργασία κατά την οποία προκαλείται η επαφή, ή η σύγκρουση, των συστατικών του αποσταθεροποιημένου διαλύματος ή αιωρήματος, ώστε να προκληθεί ο σχηματισμός μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά λόγω του αυξημένου μεγέθους και του σχετικά μεγαλύτερου ειδικού βάρους τους, μπορούν να καθιζάνουν σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα ακόμη και μόνο με την επίδραση της βαρύτητας και επομένως, να διαχωρίζονται. Στόχος της κροκίδωσης είναι να υπερνικηθούν οι παράγοντες που ενισχύουν τη σταθερότητα των δ/των ή αιωρημάτων και αποτελεί κατά βάση μια χημική κατεργασία, ενώ η συσσωμάτωση θεωρείται συνήθως ως φυσική διεργασία και έπεται πάντα της κροκίδωσης. Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου θα περιγραφούν αναλυτικά οι δύο υπο-διεργασίες, ξεκινώντας από τη χημεία των κολλοειδών συστημάτων και τη θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, ώστε να τονιστεί η σημασία τους στη C/F.

Ο μηχανισμός που επικρατεί στην περίπτωση της προσθήκης των απλών αλάτων αργιλίου είναι συνήθως η σαρωτική κροκίδωση, με αποτέλεσμα κατά την κατεργασία να απαιτούνται

σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις κροκιδωτικού. Επίσης, απαιτείται και ρύθμιση του pH του δείγματος, όταν αυτό είναι εκτός της περιοχής pH ελάχιστης διαλυτότητας για το  $Al(OH)_3$  (δηλαδή της περιοχής pH 6-7). Σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται ρύθμιση του pH και μετά την κατεργασία, καθώς η υψηλή συγκέντρωση του προστιθέμενου κροκιδωτικού έχει σαν αποτέλεσμα την μεγάλη ελάττωση της τιμής pH του δείγματος. Γενικά, η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας με την προσθήκη των απλών αλάτων Al εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, τη θερμοκρασία, τη φύση και τη σύσταση του δείγματος, ενώ συνήθως έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή σχετικά μεγάλων ποσοτήτων στερεών (λάσπη), δημιουργώντας ένα επιπλέον πρόβλημα, δηλαδή αυτό της επεξεργασίας και διάθεσης της λάσπης.

## **2.6 Κροκίδωση με οργανικούς πολυηλεκτρολύτες**

Τα αντιδραστήρια αυτά είναι πολυμερείς οργανικές ενώσεις και μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε σαν αποσταθεροποιητικά κροκιδωτικά είτε θρομβωτικά. Έχουν σχεδιαστεί για να παρουσιάζουν ισχυρές ελκτικές δυνάμεις με τις επιφάνειες των στερεών. Επομένως, προσροφώνται ισχυρά και μη αντιστρεπτά στις επιφάνειες των αποσταθεροποιημένων μικροκροκιδών, τις οποίες <<γεφυρώνουν>> προκαλώντας μεγάλη αύξηση στο μέγεθος τους.

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κροκίδωση είναι γραμμικά ομοπολυμερή υλικά, συνήθως αρκετά υψηλού μοριακού βάρους (Duan and Gregory, 2003). Μπορεί να είναι μη ιοντικά πολυμερή, αλλά συχνότερα χρησιμοποιούνται αυτά που φέρουν στην αλυσίδα τους ιοντικές ομάδες (π.χ. καρβοξυλικές, αμινικές, σουλφονικές) και για αυτό ονομάζονται πολυηλεκτρολύτες (κατιονικοί ή ανιοντικοί) (Duan and Gregory, 2003). Στην πράξη όμως με τον όρο πολυηλεκτρολύτες συμπεριλαμβάνονται και τα μη-ιοντικά πολυμερή. Μερικά είδη πολυηλεκτρολύτων είναι τα φυσικά πολυμερή, όπως η ζελατίνη τα οποία χρησιμοποιούνται ακόμα σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Ωστόσο, τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα πολυμερή είναι συνθετικά, όπως :

- Μη-ιοντικά :πολυακρυλαμίδιο και πολυαιθυλενοξειδίο
- Ανιονικά :πολυακρυλικό νάτριο και το άλας του θεικού πολυστυρενίου με νάτριο



- Κατιοντικά : πολυαιθυλενο-αμίνη και το βρωμίδιο της πολυβινυλοπυριδίνης. (Metcalf and Eddy,2003)

Πρακτικά προβλήματα που προκύπτουν με την χρήση των πολυηλεκτρολυτών κατά τη διεργασία της κροκίδωσης είναι το υψηλό μοριακό βάρος, το οποίο δυσκολεύει τη διάλυση τους, ενώ τα τελικά διαλύματά τους είναι αρκετά ιξώδη ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Συνεπώς, η ισχυρή ανάδευση είναι απαραίτητη για τη διάλυση των πολυμερών, όμως υπάρχει ο κίνδυνος της θραύσης των μακρομοριακών αλυσίδων τους.

Επίσης, όταν οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται στην κατεργασία νερού προς πόσιμο, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή για την ενδεχόμενη τοξικότητά τους. Γενικά τα πολυμερή αυτά είναι ακίνδυνα, όμως κατά την παραγωγή τους μπορεί να παραμείνουν ίχνη υπολειμματικών συγκεντρώσεων των μονομερών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή τους, όπως το ακρυλαμίδιο, το οποίο είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### Υγρά απόβλητα

Για τις ανάγκες της πτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκε δείγμα υγρού αποβλήτου από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, που βρίσκεται στην βιομηχανική περιοχή της Σίνδου. Το δείγμα είχε υποστεί βιολογική επεξεργασία με την μέθοδο της ενεργούς ιλύος και ελήφθη από την έξοδο της δευτεροβάθμιας δεξαμενής.

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας με την μέθοδο της κροκίδωσης διερευνήθηκε αρχικά η χρήση πέντε κροκιδωτικών ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeClSO_4$ ,  $FeCl_2$ ) σχετικά με την ικανότητα τους να απομακρύνουν στερεά και οργανικό φορτίο. Στην πρώτη φάση της πειραματικής διαδικασίας υπέστησαν επεξεργασία 800 ml δείγματος με έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις κροκιδωτικού (200,400,600,800,1000,1200 mg/L) χωρίς την ρύθμιση του pH.

Στην δεύτερη φάση και αφού αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα της κροκίδωσης του πρώτου μέρους, επιλέχθηκαν τρία από αυτά ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ) με τα καλύτερα αποτελέσματα ώστε να εξεταστεί ο ρόλος του pH. Με ρύθμιση του pH του αποβλήτου σε (5,6,7 και 8) εξετάστηκε η αποδοτικότητα της κροκίδωσης ο λόγος του οποίου αποδείχτηκε σημαντικός σε κάποια από αυτά.

Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας και αφού αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα της επιλέχθηκαν δυο τιμές pH 6 και 7 προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα πολυηλεκτρολήτη σε αυτές της τιμές του pH για τα ίδια κροκιδωτικά.

Για την αξιολόγηση των κροκιδωτικών, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή δοκιμών κροκίδωσης (jar test) της εταιρίας ISCO (Σχήμα 4). Η συσκευή περιλαμβάνει έξι διατάξεις ανάμιξης και λειτουργεί με ταχύτητες από 0 έως 250 rpm. Η έναρξη και η λήξη της διεργασίας γινόταν με την 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 την χρήση ενός ηλεκτρικού χρονομέτρου.



Σχήμα 4:Συσκευή δοκιμών κροκίδωσης

Η πειραματική διαδικασία της κροκίδωσης στη συσκευή δοκιμών κροκίδωσης περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- i. Στο πρώτο στάδιο τοποθετηθήκαν έξι φιάλες με 800 ml δείγματος αποβλήτου. Η προσθήκη του κροκιδωτικού διαφορετικής συγκέντρωσης γινόταν ταυτόχρονα και στις έξι φιάλες.
- ii. Στο δεύτερο στάδιο, της ταχείας ανάδευσης, η ταχύτητα περιστροφής του αναδευτήρα ήταν 200 rpm και η διάρκεια ανάδευσης 3 min. Κατά την διεξαγωγή πειραμάτων με πολυηλεκρολύτη, η προσθήκη του γινόταν στο τέλος του σταδίου αυτού.

- iii. Στο τρίτο στάδιο, της αργής ανάδευσης, η ταχύτητα περιστροφής ήταν 40 rpm και η διάρκεια ανάδευσης 30 min.
- iv. Στο τελευταίο στάδιο, λάμβανε χώρα ο διαχωρισμός των στερεών της καθίζησης και διαρκούσε 40 min. Μετά το πέρας των 40 min, λαμβάνοντας το υπερκείμενο υγρό και αναλύσαν με τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων.

Στην δεύτερη φάση της πειραματικής διαδικασίας (ρύθμιση pH), έγινε ρύθμιση του με θειικό οξύ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> συγκέντρωσης 1N , πυκνότητας ρ=1,84 και 98,08 g/g mole.

### 3.1 Κροκιδωτικά

Τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα κροκίδωσης-καθίζησης ήταν διαλύματα των ανόργανων αλάτων αργιλίου και σιδήρου : Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeClSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> αναλυτικής καθαρότητας. Στην τρίτη φάση διεξαγωγής των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης για την ενίσχυση της διαδικασίας της συσσωμάτωσης-καθίζησης. Τα χαρακτηριστικά των κροκιδωτικών παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα 2.

Πίνακας 2.Χαρακτηριστικές τιμές των κροκιδωτικών σε μοριακό βάρος και πυκνότητα.

ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ	ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/mL)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O	599,77	1,52
AlCl <sub>3</sub>	241.5	1,24
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	270.3	1,45
FeClSO <sub>4</sub>	-	1,37
FeCl <sub>3</sub>	-	

### **3.2 Μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων**

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων πραγματοποιούνταν εντός 24h (τα δείγματα διατηρούνταν υπό ψύξη). Οι φυσικοχημικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες της απόδοσης των διεργασιών ήταν οι ακόλουθες:

- pH
- Αγωγιμότητα
- Θολότητα
- Χρώμα: απορρόφηση σε μήκος κύματος 254 nm και 475nm
- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
- SS συγκέντρωση στερεών
- Ύψος λάσπης

#### **3.2.1 Μέτρηση pH**

Το pH-μέτρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της ενεργού οξύτητας είναι το μοντέλο HI 8519 της εταιρίας Hanna Instruments. Η ακρίβεια του οργάνου είναι  $\pm 0.01$  μονάδες pH και η ρύθμιση του γινόταν με χρήση προτύπων διαλυμάτων με pH 4 και 7 (9887 Titrisol, 9884 Titrisol και 9880 Titrisol, αντίστοιχα).

#### **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 εταιρίας HANNA μοντέλο H18733 Conductivity meter.



Σχημα 5. Αγωγιμόμετρο

### **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 διέλευση του. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον έλεγχο της παρουσίας αιωρούμενων στερεών σε υδατικά δείγματα. Η θολότητα επηρεάζεται από τον αριθμό, το μέγεθος, το σχήμα, τη σύσταση των σωματιδίων και το μήκος κύματος του φωτός. Προκαλείται από τα αιωρούμενα σωματίδια όπως ο άργιλος, η ιλύς, το μη διαμερισμένο COD, το διαλυτό 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 εταιρίας Aqualytic, μοντέλο Lab – Vis, Γερμανίας. Η ρύθμιση του οργάνου γινόταν με πρότυπα διαλύματα φορμαζίνης με θολότητα 0.02, 10 και 1000 NTU.



Σχήμα 6. Θολερόμετρο

#### **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 αλλά 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 απορρόφησης). Το φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Thermoscientific, μοντέλο Helios γ.

Η απομάκρυνση του χρώματος προσδιορίστηκε μετρώντας την απορρόφηση του δείγματος στα 254 nm και 475 nm. Καθώς μειώνεται η τιμή της απορρόφησης, έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος.

#### **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 χρησιμοποιούνται κι ένα δεύτερο, στο οποίο προστίθενται 2mL απιονισμένου νερού, ως τυφλό. Στη συνέχεια τα φιαλίδια εισάγονταν για 2h σε θερμοκρασία 148°C σε κατάλληλο αντιδραστήρα (Thermoreaktor CR 3000, WTW). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης τα φιαλίδια ανακινούνταν τουλάχιστον δύο φορές. Μετά από δύο ώρες τα φιαλίδια απομακρύνονταν από τον αντιδραστήρα και αφήνονταν να ψυχθούν μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (τουλάχιστον 45min). Ακολούθως, ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιούνταν με φασματοφωτομετρία, (Spectrophotometer PC spectro Aqualytic).



Σχήμα 7 :Φασματοφωτόμετρο και θερμομανδύας για τη μέτρηση του COD

### **3.2.6 Συγκέντρωση στερεών**

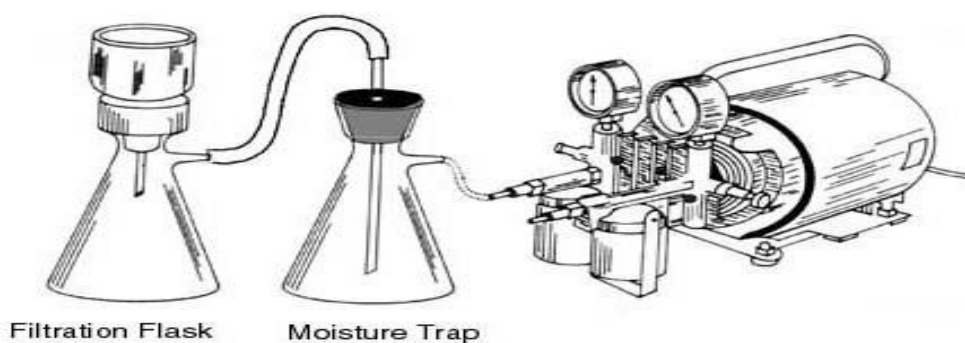
Η φιάλη διήθησης με κενό ή φιάλη Büchner είναι κωνική φιάλη που επιτρέπει την δημιουργία κενού στο εσωτερικό της. Φέρει παχύ πλευρικό τοίχωμα ώστε να αντέχει στις διαφορές πιέσεως που δημιουργούνται μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού της περιβάλλοντος. Επιπλέον περιλαμβάνει μία διακλάδωση στον λαιμό της όπου συνδέεται μία πηγή κενού. Η φιάλη συνδυάζεται με χωνί διήθησης ή χωνί Büchner με το οποίο μπορεί να διαχωριστεί το υγρό από το ίζημα ενός διαλύματος. Το χωνί διήθησης προσαρμόζεται στον λαιμό της φιάλης με την βοήθεια ελαστικών δακτυλίων που στεγανοποιούν την φιάλη και επιτρέπουν την διατήρηση του κενού. Στην συνέχεια ζυγίζουμε τα διηθητικά φίλτρα που τοποθετούνται στα χωνιά και κατά την διήθηση συγκρατεί τα αδιάλυτα στερεά σε υγρά. Στην συνέχεια αφού γίνει η διήθηση του αποβλήτου, το φίλτρο με το διήθημα ξηραίνεται για



24 ώρες σε κλίβανο στους 105 ° C και ζυγίζετε ξανά. Για να προκύψει το επιθυμητό αποτέλεσμα αφαιρούμε το αρχικό βάρος του φίλτρου.

$$\text{TSS (mg/l)} = \frac{(A-B) \times 1000 \text{ (ml/l)}}{C \text{ (ml)}}$$

Όπου :**A** = Μικτό βάρος μετά τη ξήρανση (mg) (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος φίλτρου μετά από 24 ώρες στους 105 ° C.Βάρος φίλτρου (mg), **C** = Όγκος δείγματος (ml).



Σχημα 8 :Σύστημα διήθησης

### **3.2.7 Ύψος λάσπης**

Το ύψος λάσπης δείγματος ,που σχηματίστηκε κατά την διεργασία της κροκίδωσης , προσδιορίστηκε με βαθμονόμηση.

### 3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Αρχικές μετρήσεις

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος, λόγω της πολύπλοκης σύστασης των υγρών αποβλήτων, η επεξεργασία τους με την εφαρμογή βιολογικών μεθόδων σπάνια μπορεί να επιτύχει την ικανοποιητική κατεργασία τους. Επομένως, απαιτείται συνήθως, στη συνέχεια η εφαρμογή μιας, ή ενός συνδυασμού φυσικοχημικών μεθόδων για την απομάκρυνση των μη-βιοαποδομήσιμων ρύπων πριν από τη διάθεσή τους στον υδάτινο αποδέκτη. Το κύριο πρόβλημα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που δημιουργούνται κατά την παραγωγή ζύμης είναι η ελαχιστοποίηση του σκούρου χρώματος και η μείωση του COD στα επίπεδα που προβλέπει η σχετική νομοθεσία για τα όρια απόρριψης σε υδάτινους αποδέκτες και ισχύει στις περισσότερες περιοχές της χώρας.

Αρχικά μετρήθηκαν οι φυσικοχημικοί παράγοντες των ακατέργαστων αποβλήτων και τα αποτελέσματα αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

*Πίνακας 3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ακατέργαστων δειγμάτων αμέσως μετά την παραλαβή του.*

Ph	8,4
Αγωγιμότητα (mS)	17,2
Απορρόφηση στα 475 nm (abs)	3,635
Απορρόφηση στα 254nm (abs)	0,692
Θολότητα (NTU)	73,8
COD5 (mg/L)	4050
Αρχικό TSS	0,0588

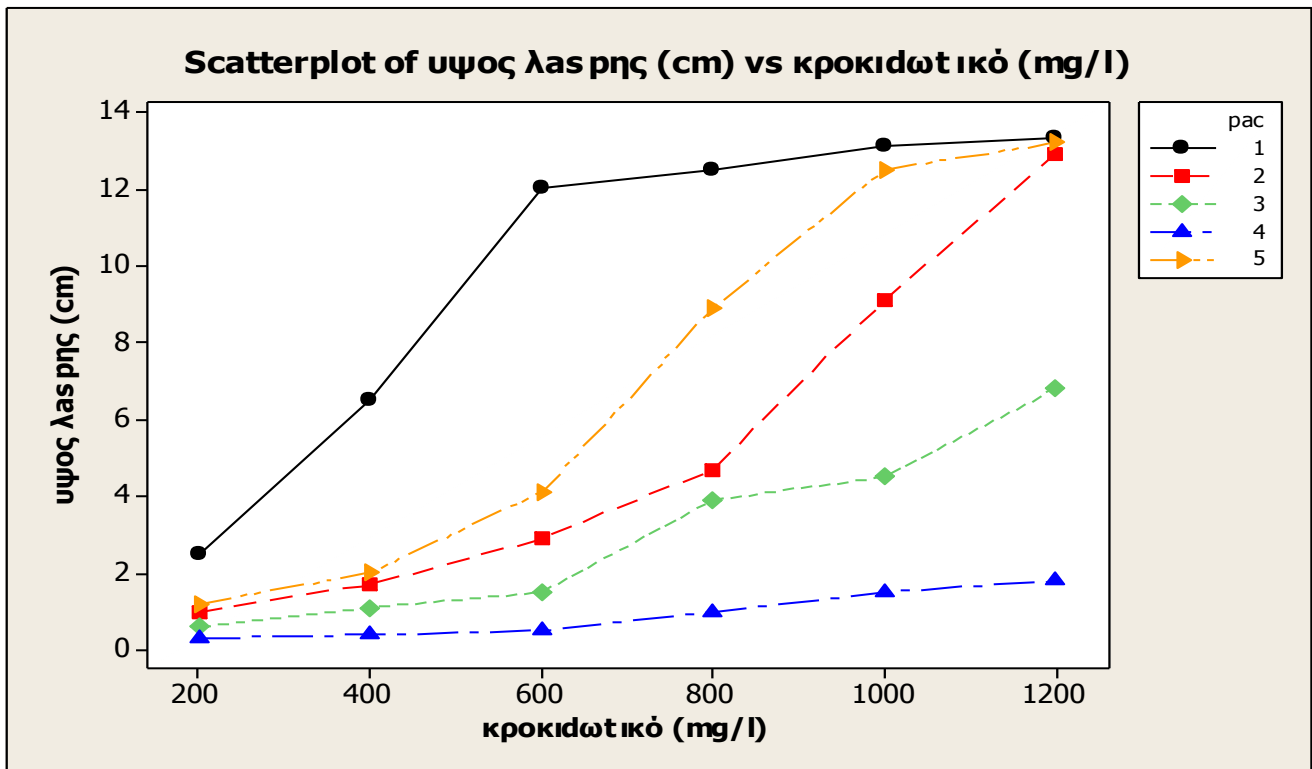
### 3.2 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση

Αρχικά, έγιναν πειράματα κροκίδωσης για τον προσδιορισμό του τύπου του κροκιδωτικού , καθώς και τις ποσότητας του προκειμένου να διαπιστωθεί πιο είναι πιο αποτελεσματικό για το συγκεκριμένο απόβλητο. Στην συνέχεια ακολούθησαν πειράματα με ρύθμιση των τιμών του pH στο 5,6,7 και 8 αντίστοιχα για κάθε δείγμα με δόση κροκιδωτικού 800 mg/l. Τέλος, αξιολογήθηκε η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη σε δείγματα με συγκέντρωση κροκιδωτικού 800 mg/l και pH 6,7.

Στα επόμενα σχήματα, παρουσιάζεται η επίδραση των δόσεων στα επιλεγμένα κροκιδωτικά στις παραμέτρους του υγρού αποβλήτου ύψος λάσπης, pH, αγωγιμότητα, θολότητα, χρώμα (απορρόφηση στα 254 και 475 nm), SS και COD.

Στα παρακάτω Σχήματα 9,10,11,12,13,14,15 και 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με την χρήση του στατιστικού προγράμματος Minitab 16 . Η στατιστική ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της ποσότητας καθώς και τον τύπο του κροκιδωτικού προκειμένου να διαπιστωθεί πια ποσότητα και ποίο είδος επιδρά θετικά στην επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου.

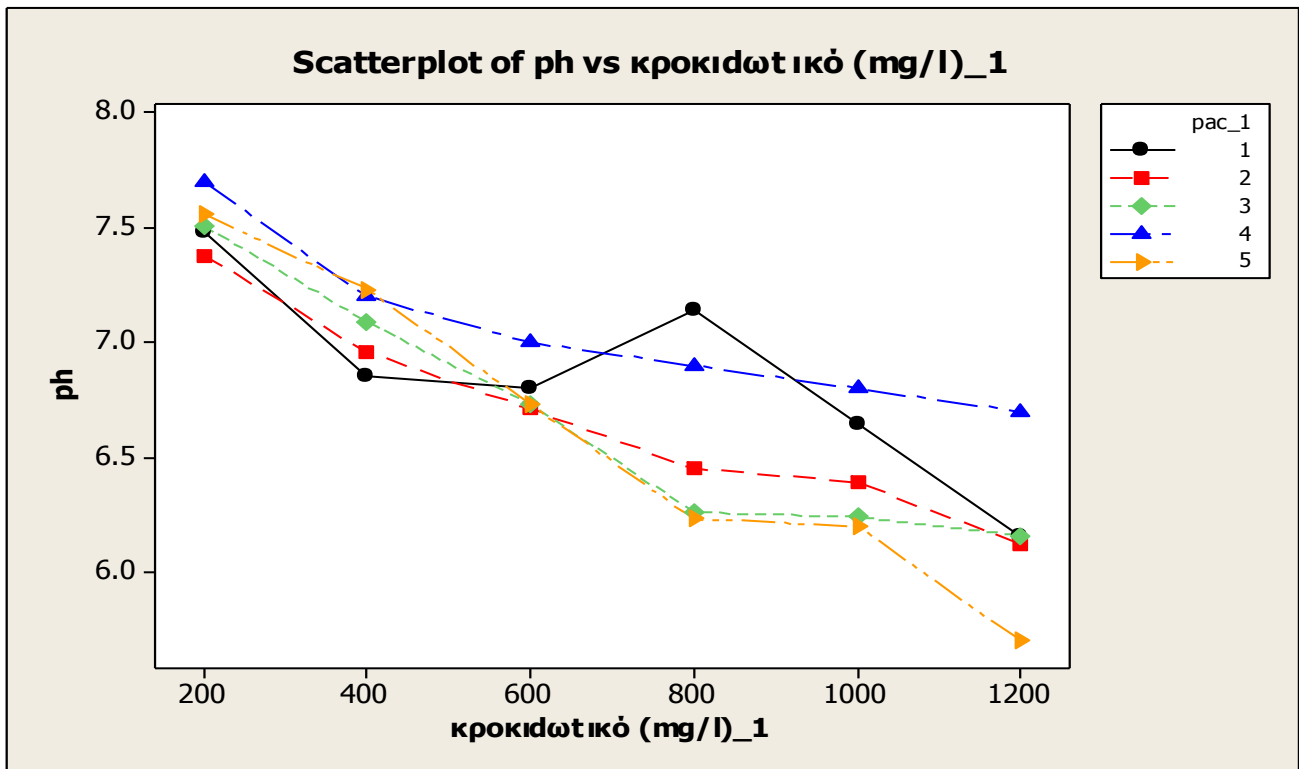
Στο Σχήμα 9 γίνεται η σύγκριση των μεταβλητών τιμών του ύψους λάσπης – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού. Όπως παρατηρούμε το ύψος λάσπης παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα τρία κροκιδωτικά PAC18S , FERRISOL140, PAC16A και για τιμές συγκέντρωσης κροκιδωτικού 800 mg/l.



Σχήμα 9..Σύγκριση των μεταβλητών τιμών του ύψους λάσπης – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού.(1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123,4.FERRISOL 9 5.PAC16A)

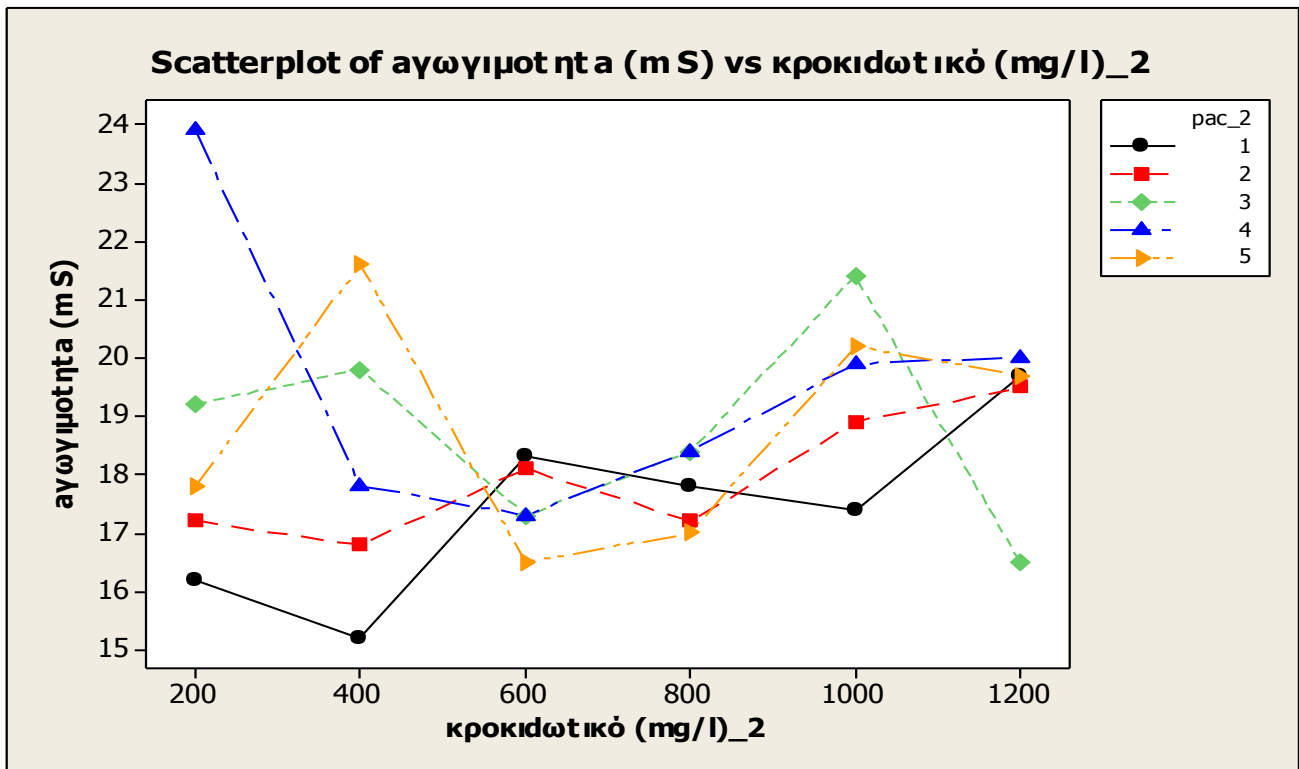
Ο κάθε τύπος κροκιδωτικού λειτουργεί ικανοποιητικά σε διαφορετικό εύρος τιμών pH. Τα κροκιδωτικά αργιλίου και σιδήρου που εξετάζουμε λειτουργούν ικανοποιητικά σε εύρος τιμών pH 5,5 με 7,5.

Όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 10 στο οποίο γίνεται σύγκριση των μεταβλητών τιμών του pH – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού στην περιοχή συγκέντρωσης κροκιδωτικού 800 και 1000 mg/l το pH κυμαίνεται στην περιοχή τιμών 6 με 7. και για τα πέντε κροκιδωτικά που εξετάζουμε .



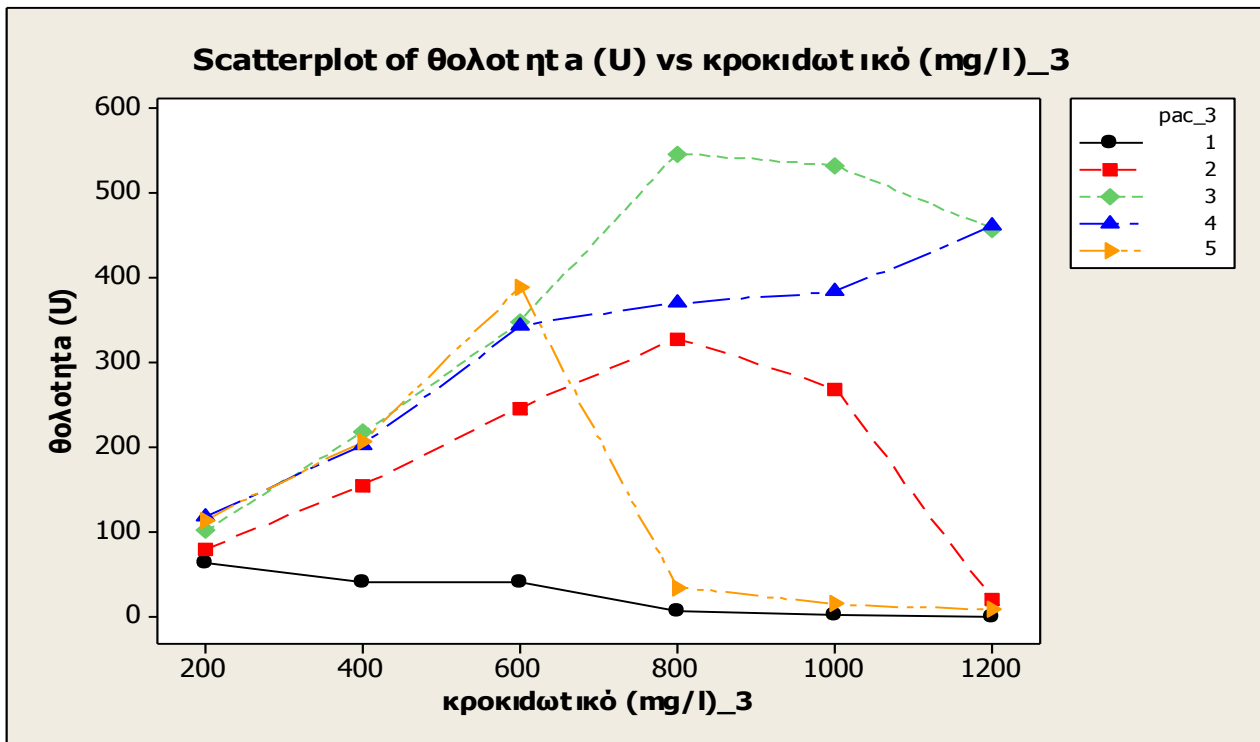
Σχήμα 10. Σύγκριση των μεταβλητών τιμών του pH – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού. (1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123, 4.FERRISOL 9 5.PAC16A)

Στο Σχήμα 11 γίνεται σύγκριση των μεταβλητών τιμών αγωγιμότητα – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού. Στα 600 και 800 mg/l παρουσιάζονται, για όλα τα κροκιδωτικά που εξετάστηκαν, τιμές αγωγιμότητας στην περιοχή των 16-19 ms .



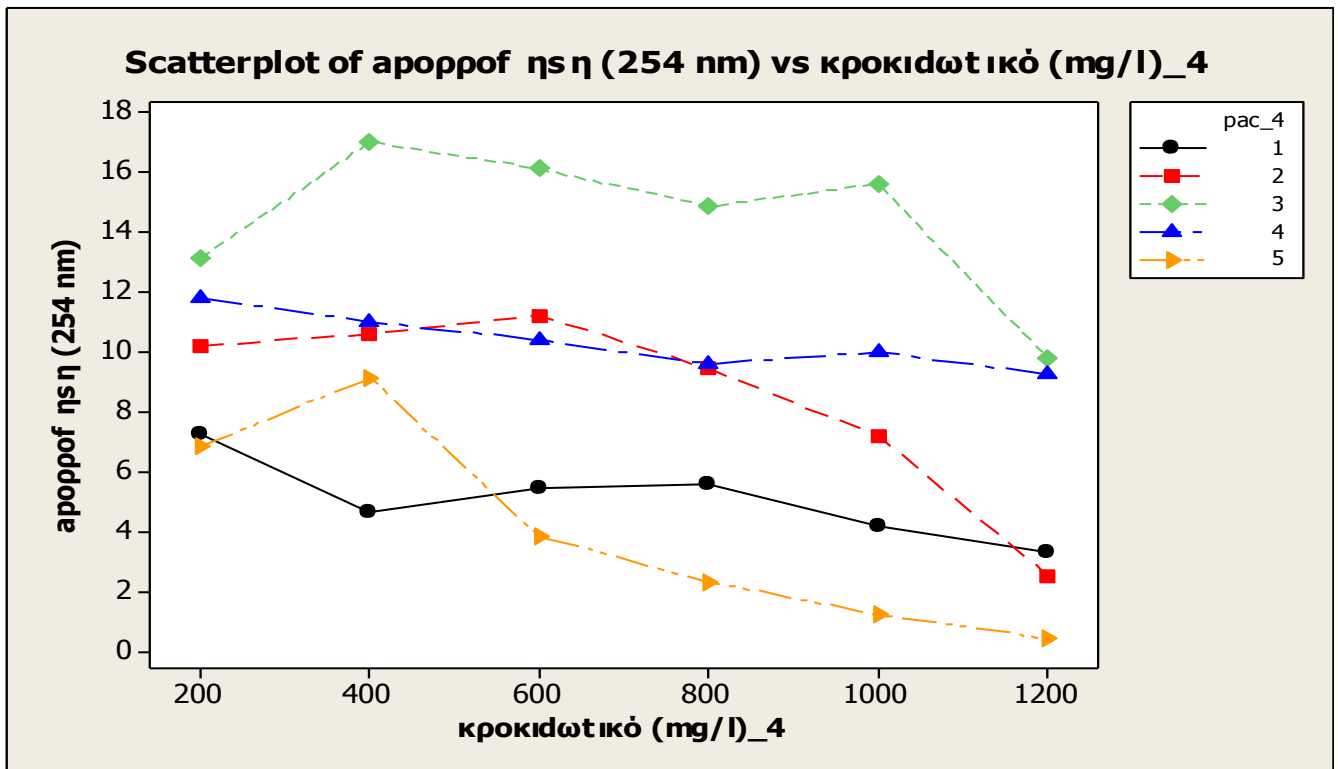
Σχήμα 11. Σύγκριση των μεταβλητών τιμών αγωγιμότητα–ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού.(1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123,4.FERRISOL 9 5.PAC16A)

Στο Σχήμα 12 που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των μεταβλητών τιμών θολότητας – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού. Παρατηρούμε, πως για τα κροκιδωτικά PAC18S και PAC16A καθώς και για τις συγκέντρωσης κροκιδωτικού 800 και 1000 mg/l, εμφανίζονται ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων.



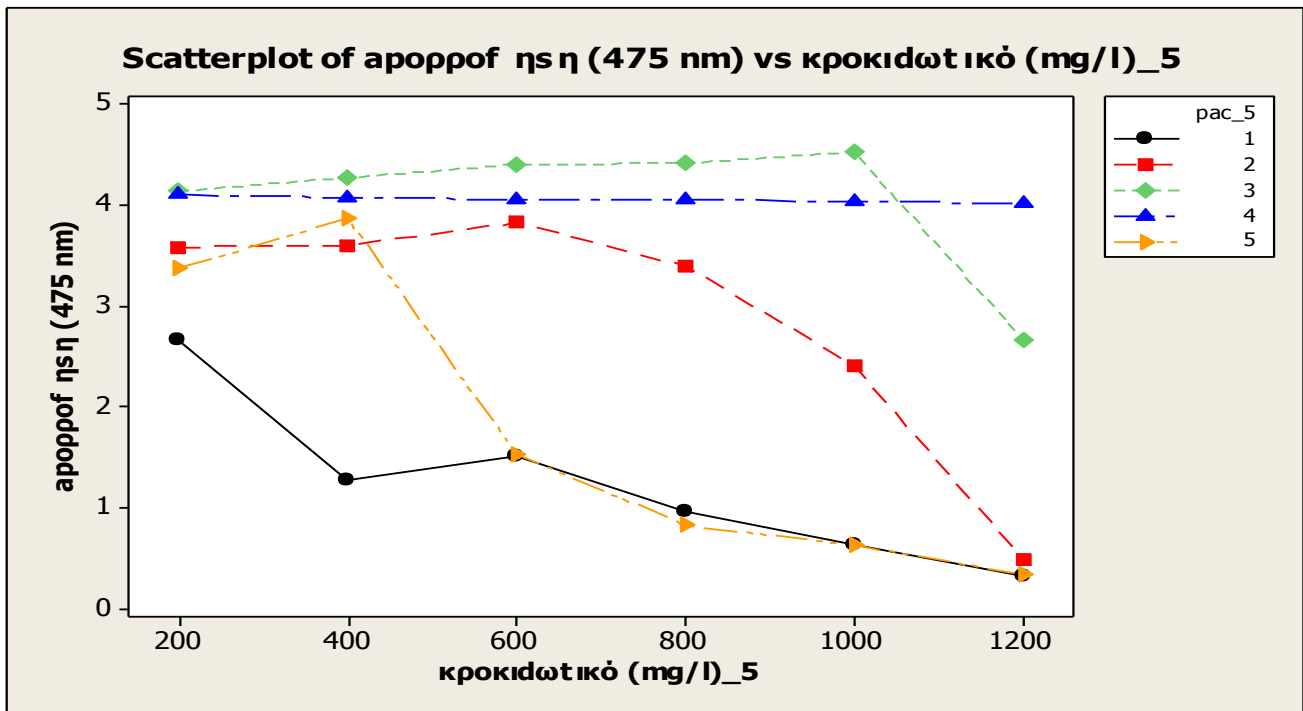
Σχήμα 12 .Σύγκριση των μεταβλητών τιμών θολότητας – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού.(1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123,4.FERRISOL 9 5.PAC16A )

Στα Σχήμα τα 13 και 14 που ακολουθούν γίνεται σύγκριση των μεταβλητών τιμών απορρόφησης 254 και 475 nm – ποσότητας κροκιδωτικού αντίστοιχα, με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού. Διαπιστώνουμε πως για τα κροκιδωτικά PAC18S και PAC16A καθώς και για τις συγκεντρώσεις ποσότητας κροκιδωτικού 600.800 και 1000 mg/l, μειώθηκε η ποσότητα των οργανικών ενώσεων που υπήρχαν στο δείγμα αποβλήτου που εξετάζουμε.



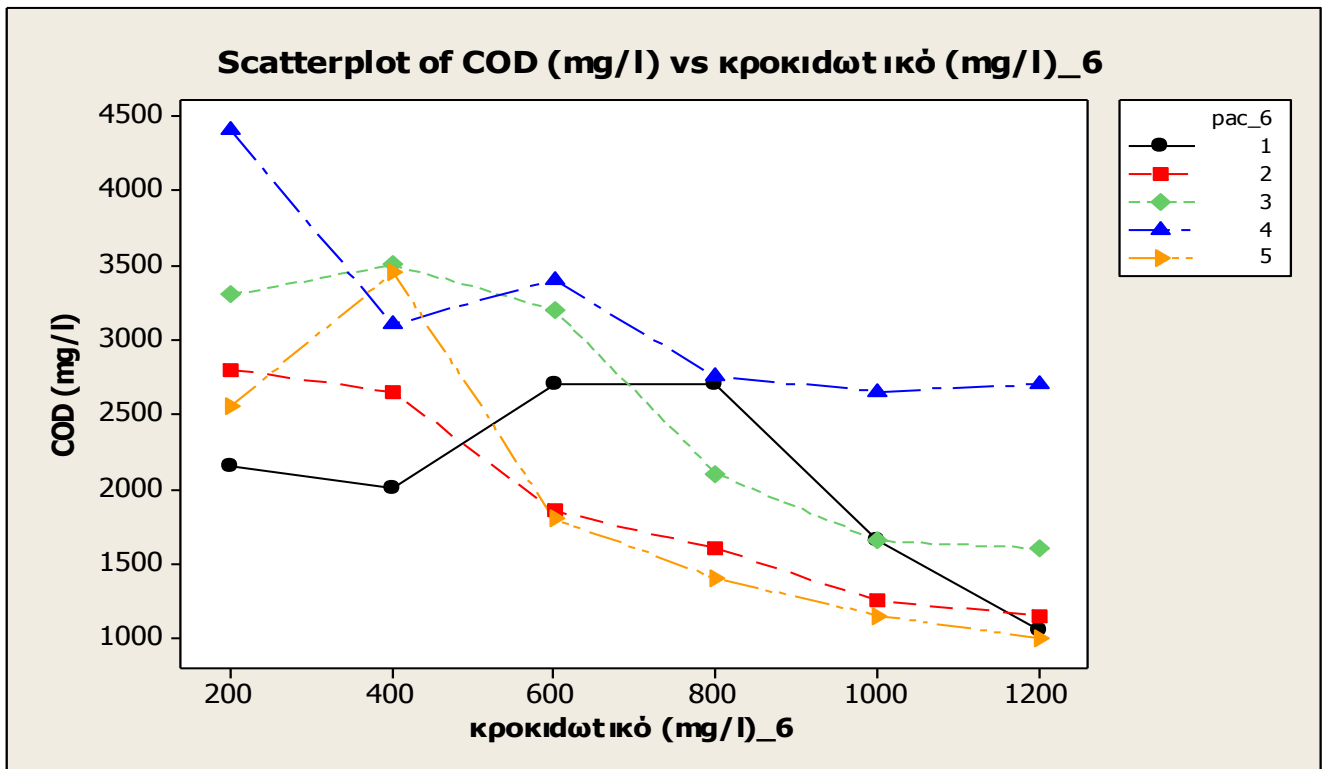
Σχήμα 13 .Σύγκριση των μεταβλητών τιμών απορρόφησης 254 nm – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού.(1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123,4.FERRISOL 9 5.PAC16A)





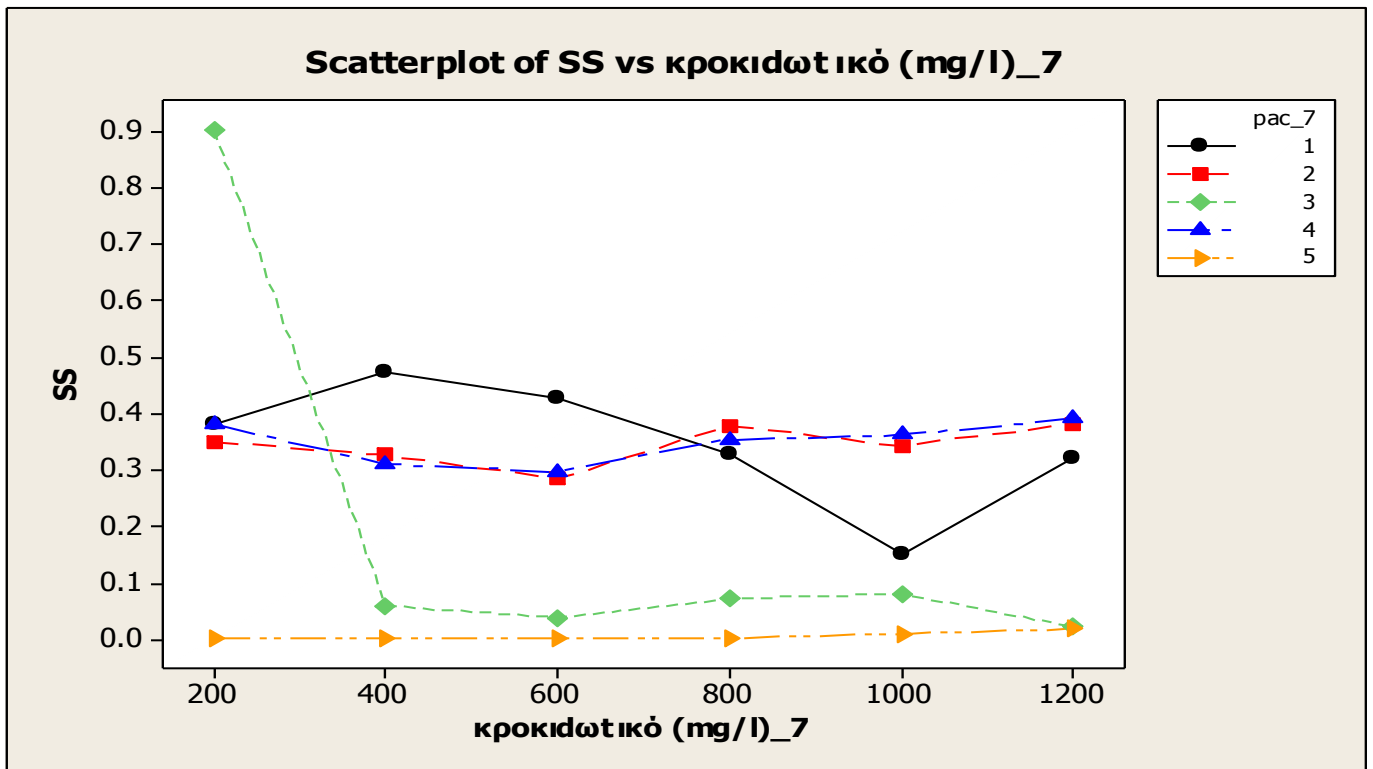
Σχήμα 14 .Σύγκριση των μεταβλητών τιμών απορρόφησης 475 nm – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού.(1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123,4.FERRISOL 9 5.PAC16A)

Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξειδωση της οργανικής ύλης με μέτρηση των τιμών COD εμφανίζεται στο παρακάτω Σχήμα 15.στο οποίο γίνεται σύγκριση των μεταβλητών τιμών COD – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού. Διαπιστώνουμε πως για τα κροκιδωτικά PAC18S PAC16A FERRISOL140 και FERRISOL123 η συγκέντρωση κροκιδωτικού στα 800 1000 και 1200mg/l εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα αφού μειώνεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται.



Σχήμα 15. Σύγκριση των μεταβλητών τιμών COD – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού.(1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123,4.FERRISOL 9 5.PAC16A)

Η μέτρηση των TSS (ολικά αιωρούμενα στερεά) περιλαμβάνει όλα τα στερεά που παραμένουν σε φίλτρο 1.2 mm μετά από διήθηση γνωστού όγκου δείγματος νερού (800mg/l). Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 16 .γίνεται σύγκριση των μεταβλητών τιμών SS – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού. Για τα κροκιδωτικά PAC18S PAC16A και FERRISOL123 και τιμές συγκέντρωσης κροκιδωτικού 800 και 1000 mg/l λαμβάνω ικανοποιητικά αποτελέσματα δηλαδή μικρή ποσότητα στερεών.



Σχήμα 16 .Σύγκριση των μεταβλητών τιμών SS – ποσότητας κροκιδωτικού με βάση τον τύπο του κροκιδωτικού.(1.PAC 18S 2.FERRISOL140, 3.FERRISOL123,4.FERRISOL 9 5.PAC16A )

Με βάση τα στατιστικά αποτελέσματα του προγράμματος Minitab 16 και τις παραμέτρους που εξετάστηκαν προκύπτει ότι τα 800 mg/l κροκιδωτικού αντιστοιχούν στην βέλτιστη ποσότητα για την επεξεργασία του αποβλήτου. Επίσης, τα κροκιδωτικά PAC 16A, PAC 18S, FERRISOL 140 , είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα στο συγκεκριμένο απόβλητο όσο αφορά της μεταβλητές που εξετάστηκαν.

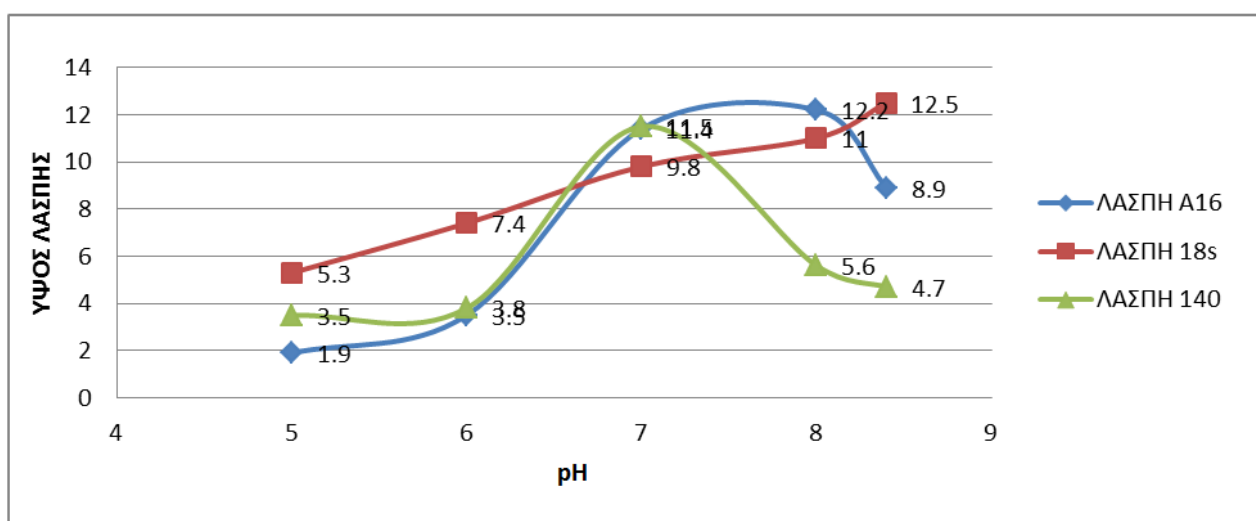
### 3.3 Ρύθμιση του pH

Όπως ήδη αναφέρθηκε οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη κροκιδωση στην πρώτη φάση ήταν το είδος και η δόση του κροκιδωτικού .Επιλέχθηκαν τα (800 mg/L) ως η καλύτερη δόση, καθώς και τα αντίστοιχα κροκιδωτικά PAC A16, PAC 18S , FERRISOL 140.

Έτσι έγινε ρύθμιση του pH στο 5,6,7,8 για αυτά τα κροκιδωτικά στα (800 mg/L) και μελετήθηκαν οι

εξής παράμετροι του υγρού αποβλήτου: ύψος λάσπης, pH, αγωγιμότητα, θολότητα, χρώμα (απορρόφηση στα 254 και 475 nm) και COD.

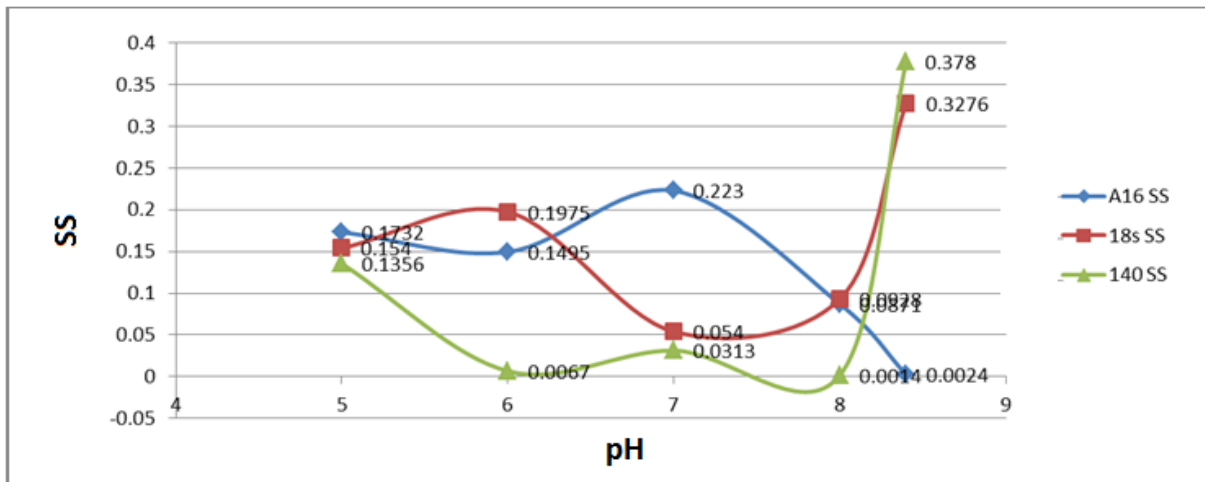
Στο Σχήμα 17 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση του pH και για τα τρία κροκιδωτικά με την μέτρηση του ύψους λάσπης (cm) που έχει δημιουργηθεί στο δείγμα την προσθήκη του κροκιδωτικού. Η δημιουργία λάσπης έχει ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του δείγματος σε ικανοποιητικό βαθμό.



Σχήμα 17. Επίδραση των τιμών pH στις τιμές του ύψους λάσπης.

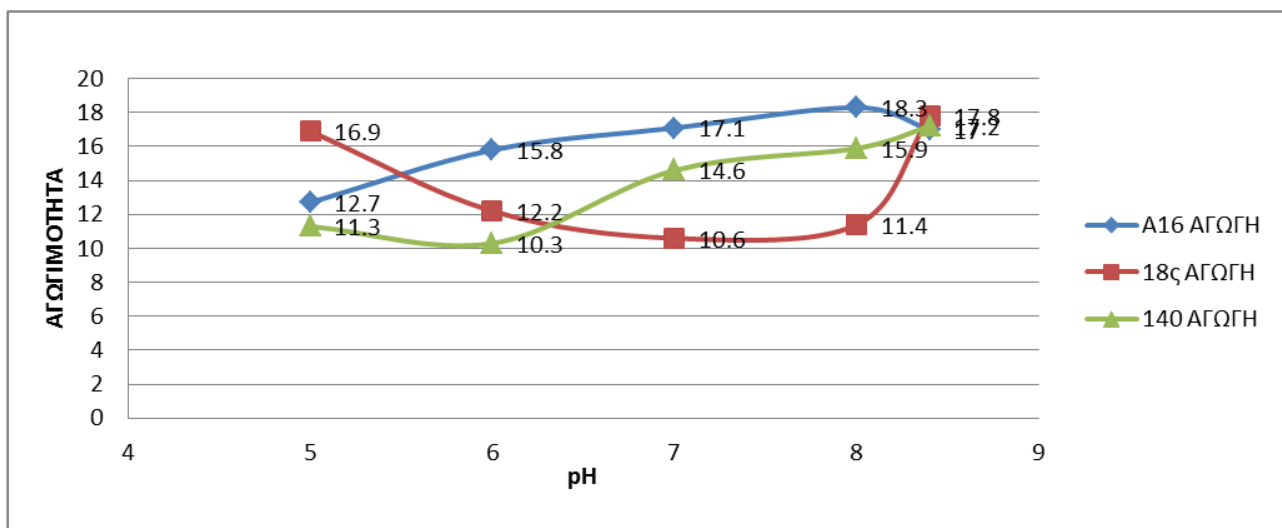
Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ότι ο ικανοποιητικός βαθμός σχηματισμού της λάσπης επιτυγχάνεται στις τιμές pH 7 και 8. Αντίθετα σε χαμηλές τιμές pH 5 και 6 έχω πολύ μικρές τιμές ύψους λάσπης άρα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Στο παρακάτω Σχήμα 18 γίνεται μέτρηση των συνολικών στερεών στο δείγμα. Έτσι για τα κροκιδωτικά PAC 18S και FERISSOL 140 στην περιοχή τιμών με pH 7 έχουν λειτουργήσει ικανοποιητικά αφού η ποσότητα των στερεών είναι μικρή και ειδικά στην περίπτωση του FERISSOL 140. Όσο αφορά το PAC16 η ποσότητα των στερεών είναι αρκετά μεγάλη για τιμές pH 5,6,7 ενώ αρχίζει να μειώνεται κοντά στην περιοχή του pH 8.



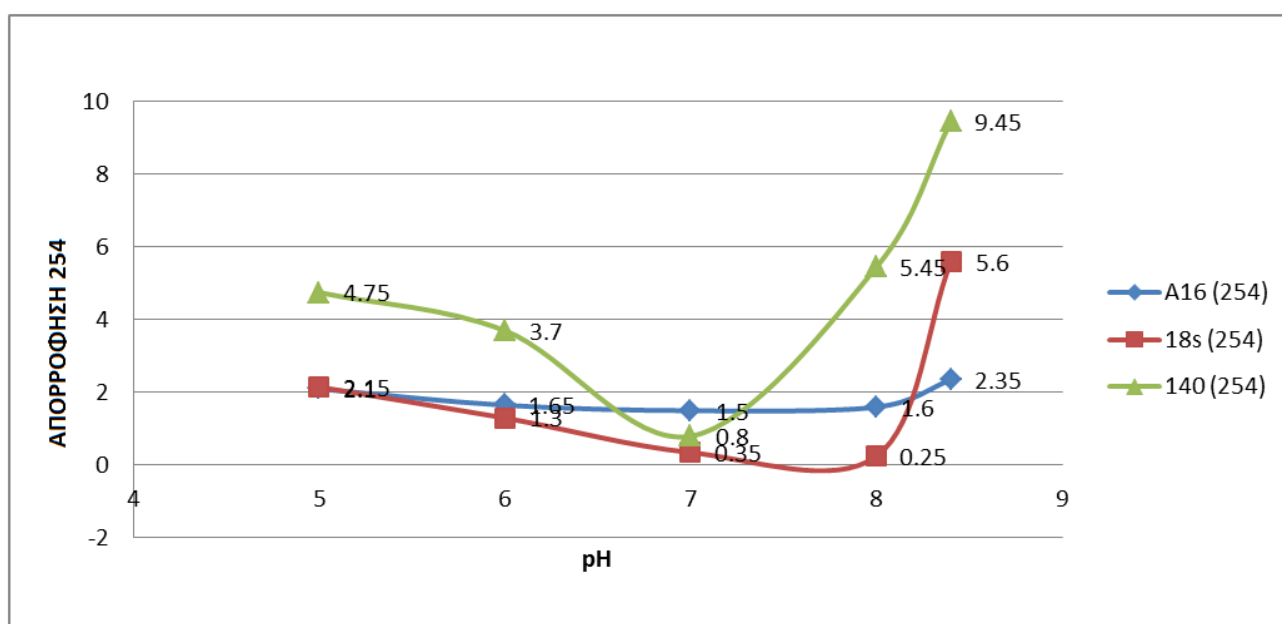
Σχήμα 18 Επίδραση των τιμών pH στις τιμές των συνολικών στερεών (SS).

Στο Σχήμα 19 γίνεται μέτρηση των τιμών της αγωγιμότητας και για τα τρία κροκιδωτικά. Έτσι διαπιστώνουμε ότι η τιμή της αγωγιμότητας μειώνεται για το PAC18S στην περιοχή του pH 6 και 7 ενώ αντίθετα αυξάνεται για τα άλλα δύο. Ικανοποιητικά αποτελέσματα εμφανίζονται για το FERRISOL140 για τη τιμή pH 6.

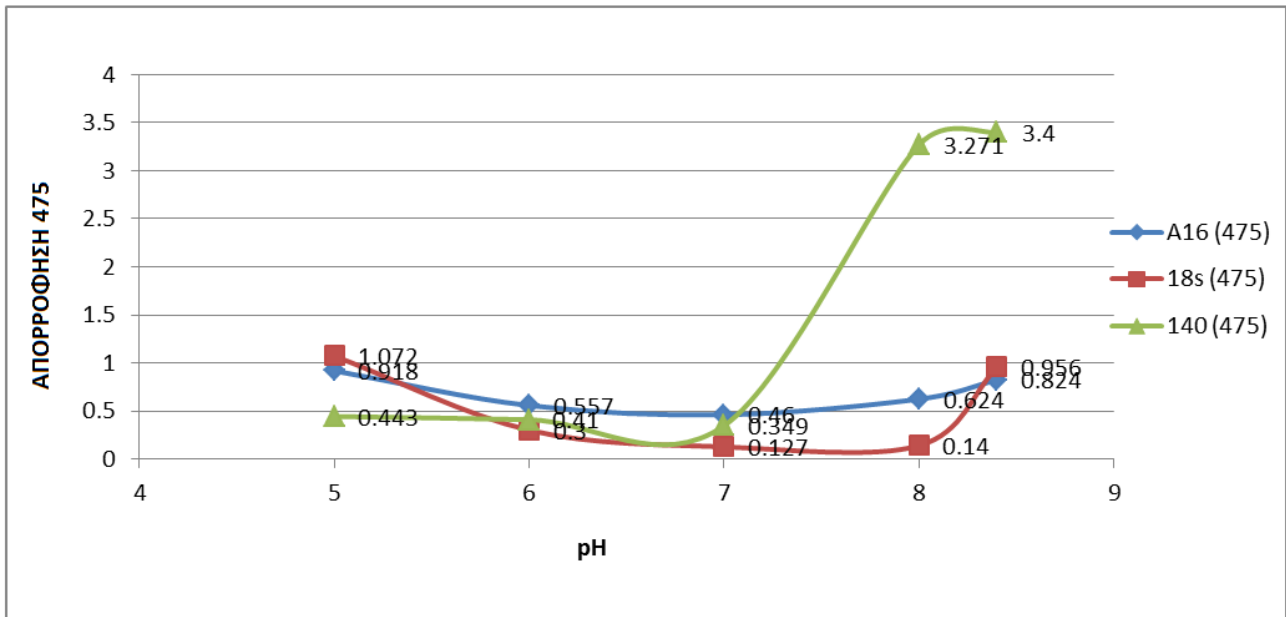


Σχήμα 19. Επίδραση των τιμών pH στις τιμές της αγωγιμότητας.

Στο Σχήμα 20 και 21 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των τιμών απορρόφησης στα 254 και 475 nm για να εκτιμηθεί η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αντίστοιχα. Η απορρόφηση των δειγμάτων στο υπεριώδες θεωρείται ένδειξη της συγκέντρωσης οργανικών ενώσεων με διπλούς δεσμούς αρωματικού χαρακτήρα στο μόριο τους (Calambos et al.,2004). Έτσι στην περιοχή των τιμών pH 6 και 7 παρατηρούνται τα καλύτερα αποτελέσματα και για τα τρία κροκιδωτικά στις αντίστοιχες μετρήσεις.

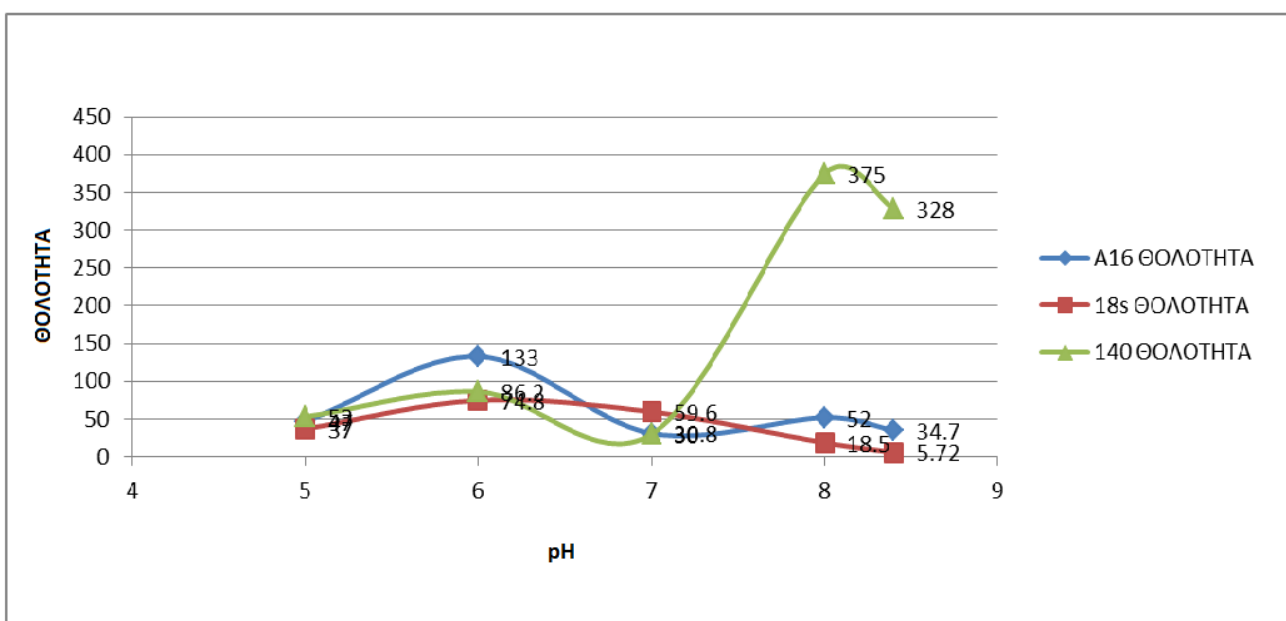


Σχήμα 20. Επίδραση των τιμών pH στις τιμές τις απορρόφησης 254 nm.



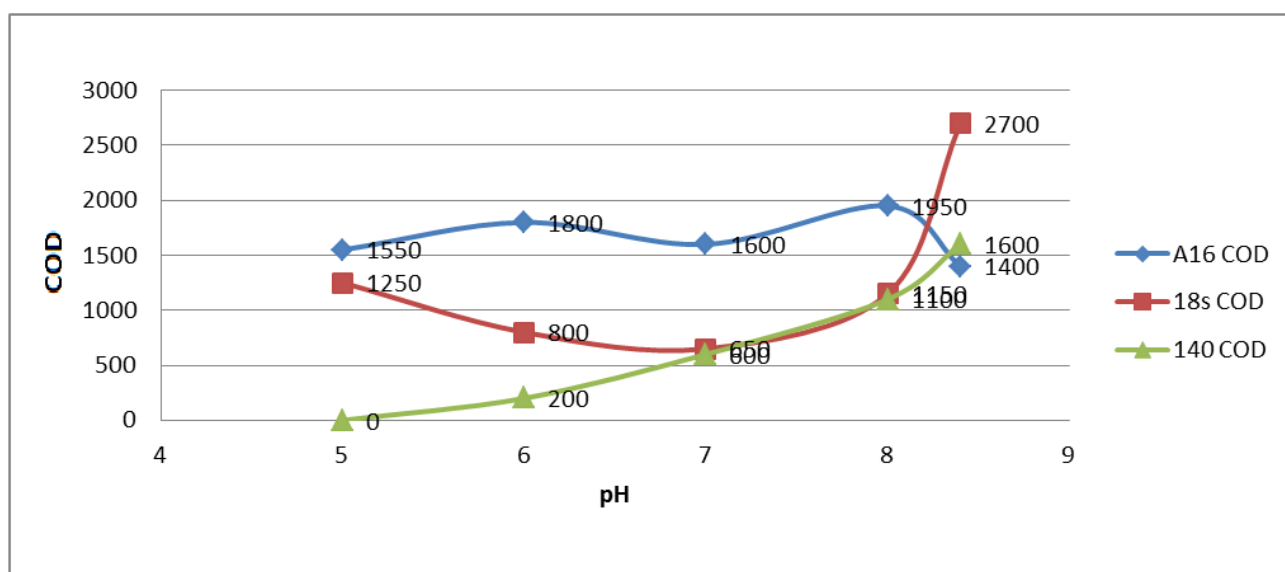
Σχήμα 21 Επίδραση των τιμών pH στις τιμές τις απορρόφησης 475 nm.

Στο Σχημα 22 γίνεται μέτρηση των τιμών θολότητας προκειμένου να διαπιστωθεί πως επηρεάζει το pH και το είδος του κροκιδωτικού την ποσότητα των αιωρούμενων στερεών στο δείγμα μας. Η απομάκρυνση της θολότητας γίνεται αποτελεσματικά και για τα τρία κροκιδωτικά την περιοχή με τιμή pH 6 και 7.



Σχήμα 22. Επίδραση των τιμών pH στις τιμές της θολότητας.

Στο Σχήμα 23 που ακολουθεί γίνεται αξιολόγηση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου με την επίδραση του pH. Η τιμή του COD μειώνεται για τα PAC 16A και PAC18S στην περιοχή των τιμών pH 6 και 7 ενώ για το FERRISOL 140 δεν είχαμε τα ίδια θετικά αποτελέσματα.



Σχήμα 23. Επίδραση των τιμών pH στις τιμές του COD.

Με την αξιολόγηση με παραπάνω δεδομένων για όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζονται στην περιοχή των τιμών 6 και 7.

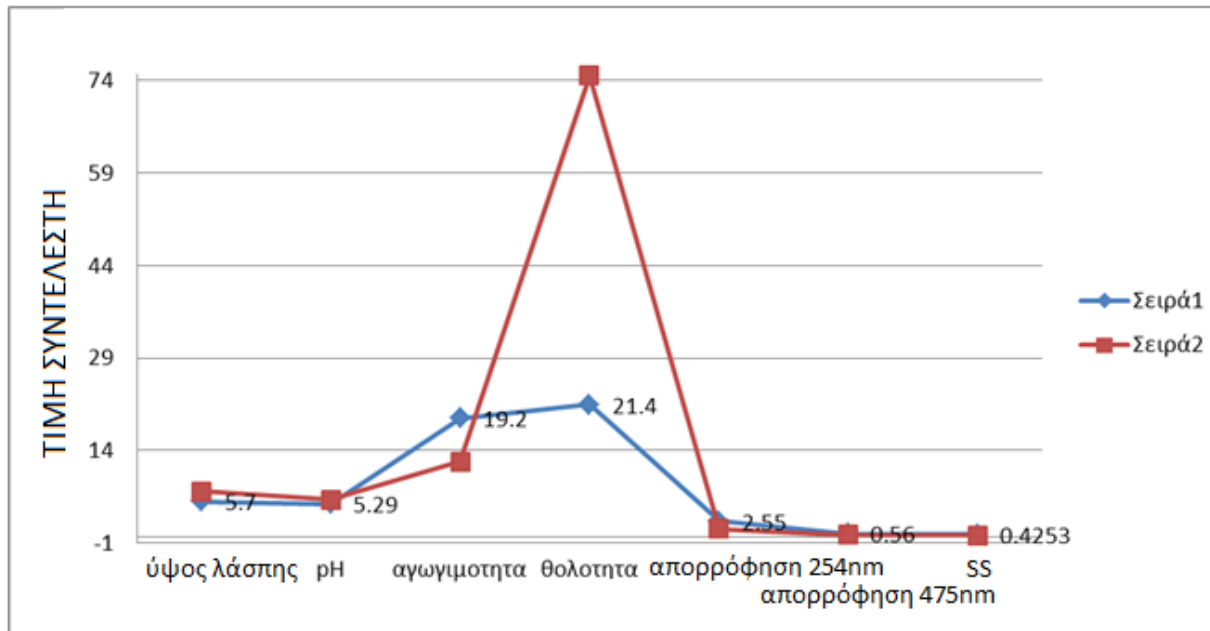
### 3.4 Επίδραση προσθήκης πολυηλεκτρολήτη

Στο τρίτο μέρος της πειραματικής διαδικασίας και μετά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από τα οποία διαπιστώθηκε ότι το PAC 18 ,FERISSOL και PAC16 είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα στο δείγμα που χρησιμοποιήσαμε καθώς και οι τιμές pH 6 με 7, έγινε η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη στα δείγματα αυτά .

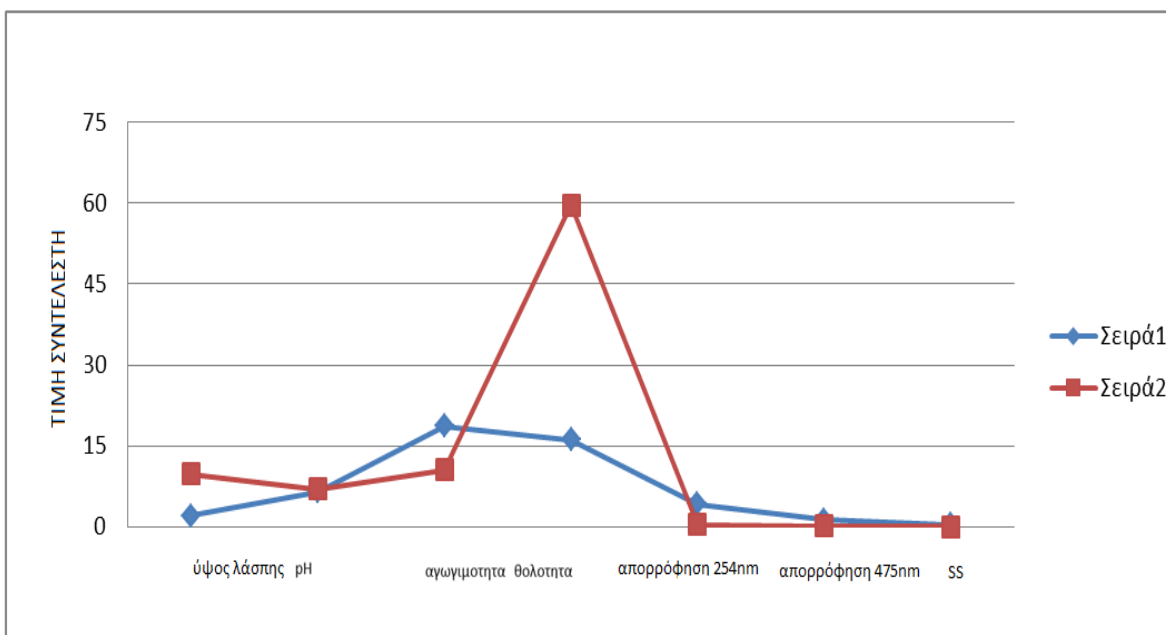
Στο παρακάτω Σχήματα 24 και 25 που ακολουθούν παρουσιάζεται το δείγμα με το κροκιδωτικό PAC 18S στο οποίο έχει γίνει ρύθμιση του pH στο 6 και 7 αντίστοιχα και εμφανίζονται όλες οι παράμετροι



που εξετάζουμε (Ύψος λάσπης, pH, αγωγιμότητα, θολότητα, απορρόφηση 254,475 nm, TSS). Διαπιστώνουμε ότι η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (θολότητα) και στις δυο περιπτώσεις.

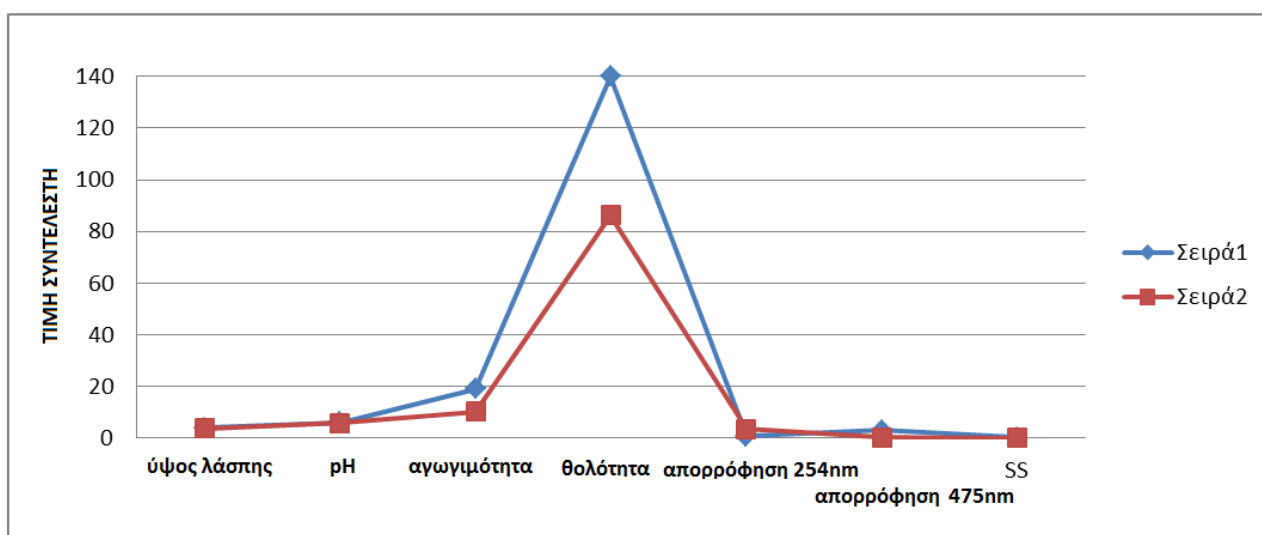


Σχήμα 24 :Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στο PAC 18S σε pH6 (Σειρά 1: με πολυηλεκτρολύτη, Σειρά 2 : χωρίς πολυηλεκτρολύτη)

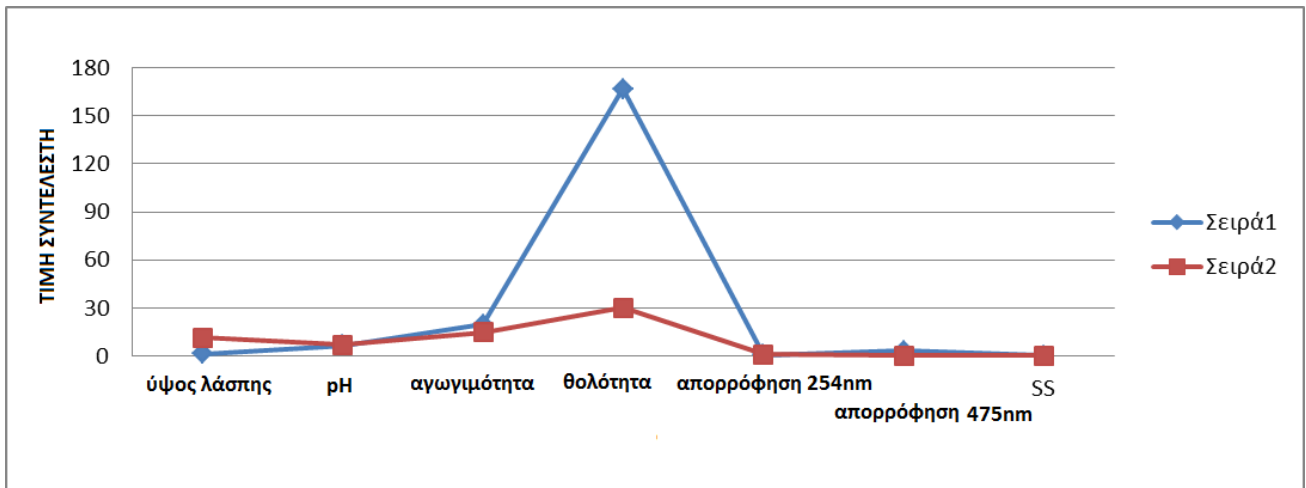


Σχήμα 25 :Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στο PAC 18S σε pH7 (Σειρά 1: με πολυηλεκτρολύτη, Σειρά 2 : χωρίς πολυηλεκτρολύτη)

Στο παρακάτω Σχήματα 26 και 27 που ακολουθούν παρουσιάζεται το δείγμα με το κροκιδωτικό FERRISOL 140 στο οποίο έχει γίνει ρύθμιση του pH στο 6 και 7 αντίστοιχα και εμφανίζονται όλες οι παράμετροι που εξετάζουμε (Ύψος λάσπης, pH, αγωγιμότητα, θολότητα ,απορρόφηση 254,475 nm,SS). Διαπιστώνουμε ότι η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη επηρεάζει την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (θολότητα) και στις δυο περιπτώσεις.

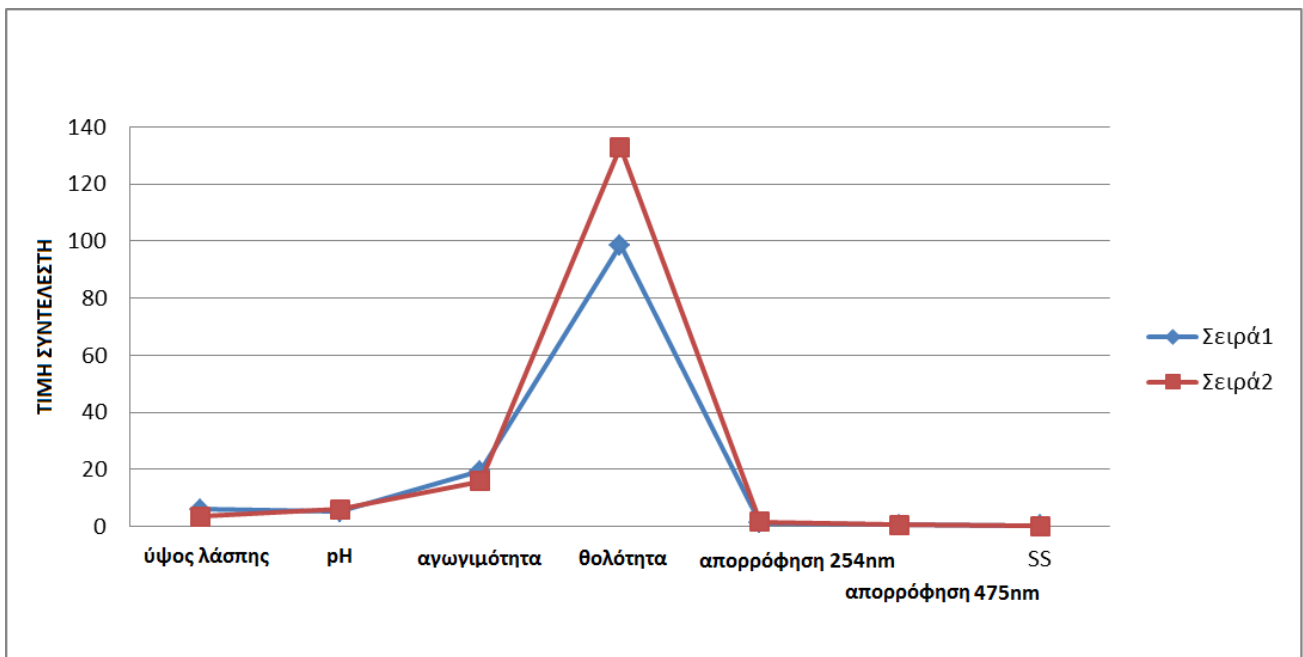


Σχήμα 26 :Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στο FERRISOL 140 σε pH6 (Σειρά 1: με πολυηλεκτρολύτη, Σειρά 2 : χωρίς πολυηλεκτρολύτη)

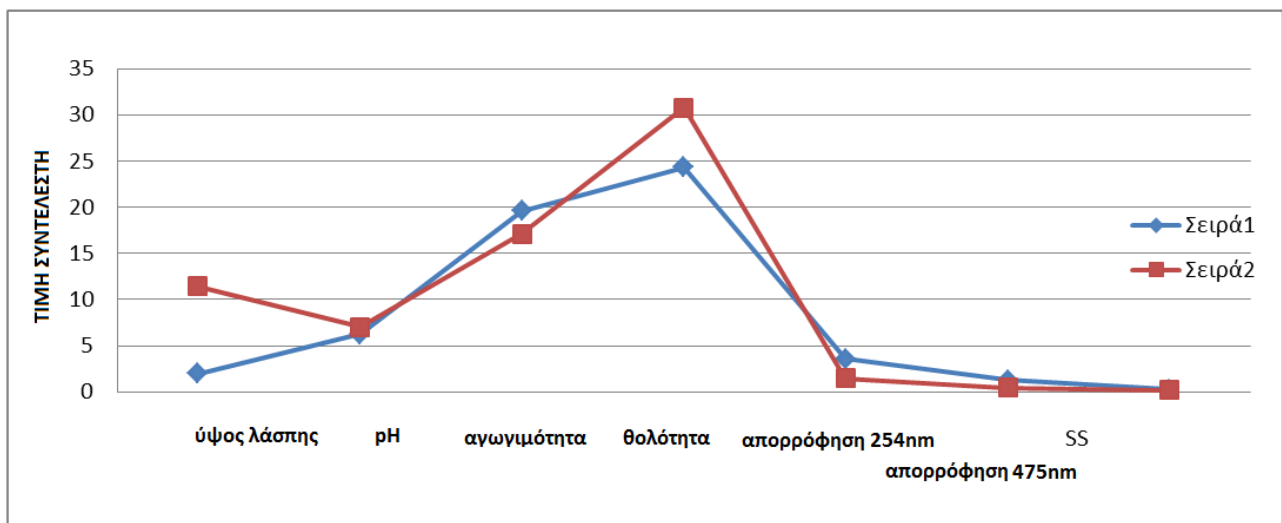


Σχήμα 27 :Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στο FERRISOL 140 σε pH7 (Σειρά 1: με πολυηλεκτρολύτη, Σειρά 2 : χωρίς πολυηλεκτρολύτη)

Στο παρακάτω Σχήματα 28 και 29 που ακολουθούν παρουσιάζεται το δείγμα με το κροκιδωτικό PAC 16A στο οποίο έχει γίνει ρύθμιση του pH στο 6 και 7 αντίστοιχα και εμφανίζονται όλες οι παράμετροι που εξετάζουμε (Ύψος λάσπης, pH, αγωγιμότητα, θολότητα ,απορρόφηση 254,475 nm,SS). Διαπιστώνουμε ότι η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (θολότητα) και όλες τις άλλες παραμέτρους.



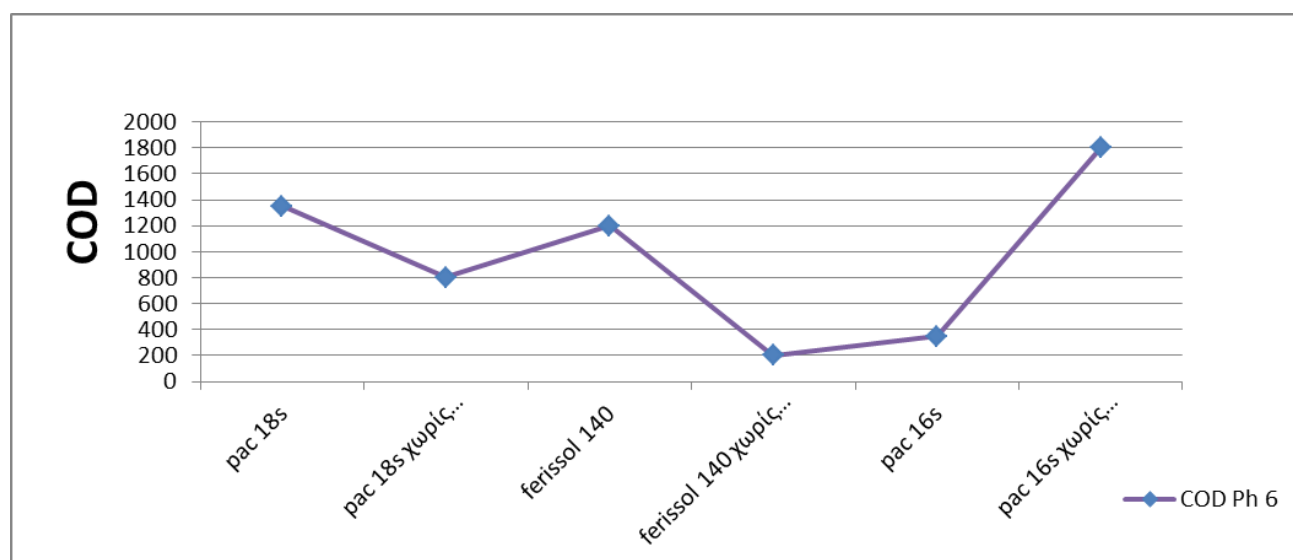
Σχήμα 28 :Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στο PAC 16A σε pH 6 ((Σειρά 1: με πολυηλεκτρολύτη, Σειρά 2 : χωρίς πολυηλεκτρολύτη)



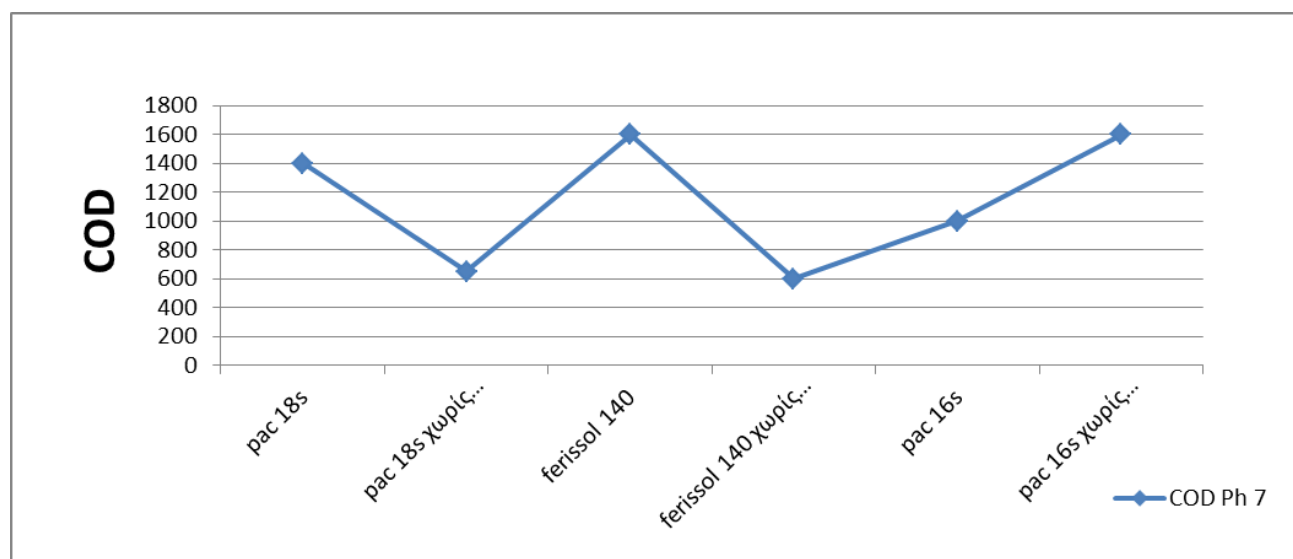
Σχήμα 29 :Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στο PAC 16A σε pH7 (Σειρά 1: με πολυηλεκτρολύτη, Σειρά 2 : χωρίς πολυηλεκτρολύτη)

Η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη είχε σημαντική επίδραση στην μείωση της τιμής του COD .Έτσι παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων των τιμών του COD με και χωρίς τη χρήση του πολυηλεκτρολύτη .

Στο Σχήμα 30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας έτσι όπως προέκυψαν με την προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη. Όπως παρατηρούμε η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη για το PAC 18S και του FERRISOL 140 αυξάνει την τιμή του COD ,δηλαδή μη επιθυμητό αποτέλεσμα .Αντίθετα, για το PAC 16S η τιμή του COD μειώνεται, άρα σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί .Τα ίδια αποτελέσματα εμφανίζονται και στο Σχήμα 31 με τιμή pH 7.



Σχήμα 30. Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στις τιμές COD για τιμή pH 6.



Σχήμα 31 Επίδραση της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη στις τιμές COD για τιμή pH 7.

## 4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βασικός στόχος της εργασίας ήταν η διερεύνηση της οξειδωσης υγρών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα, οργανική ύλη και ανόργανα άλατα. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκε η επεξεργασία των προκατεργασμένων υγρών αποβλήτων από μια βιομηχανία παράγωγης ζύμης αρτοποιίας με την μέθοδο της κροκίδωσης συσσωμάτωσης.

Αρχικά μελετήθηκαν, ο τύπος και η ποσότητα του κροκιδωτικού, ενώ στην συνέχεια έγινε η αξιολόγηση των κατάλληλων συνθηκών επεξεργασίας με την ρύθμιση του pH και της προσθήκης πολυηλεκτρολύτη, ώστε τελικά να προκύψουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Τα 800 mg/l επιλέχθηκαν ως η πιο αποτελεσματική δόση κροκιδωτικού και για τα πέντε κροκιδωτικά.

Τα κροκιδωτικά PAC18A, PAC16 A και FERRISOL140 επιλέχθηκαν ως τα πιο αποτελεσματικά.στα 800 mg/l δόση κροκιδωτικού

Για τα κροκιδωτικά PAC18A, PAC16 A και FERRISOL140 οι τιμές pH 6 και 7 είχαν σημαντικά καλά αποτελέσματα για τις παραμέτρους που εξετάστηκαν .

Η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη για τα PAC 18S και FERRISOL 140 και τιμές pH 6 και 7 επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (θολότητα) .

Η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη για το PAC 16A και τιμές pH 6 και 7 δεν επηρεάζει ιδιαίτερα καμια απο τις παραμέτρους ( Ύψος λάσπης, pH, αγωγιμότητα, θολότητα ,απορρόφηση 254,475 nm,SS).

Η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη μειώνει τις τιμές του COD μόνο για το κροκιδωτικό PAC 16A για τιμές pH 6 και 7.

## 5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ

Bache, D.H., Gregory, R. (eds), 2007. *Flocs in Water Treatment*, IWA Publishing, London, UK.

Blonskaja V., Kamenev I., Zub S., (2006). Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **55**(1), 29-39.

Blonskaja V., Zub S., (2009). Possible ways for post – treatment of biologically treated wastewater from yeast factory. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **17**(4), 189-197

Calambos. I., Vatai, G., Bekassy-Moral, E., 2004. Membrane screening for humic substances removal. *Desalination*, **162**, 111-772.

Clark, T., Stephenson, T., 1999. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design. *Water Res.* **33** (7), 1730-1734.

Crittenden, J.C., Trussel, et al., ( 2005). *Water Treatment: Principles and Design*. 2<sup>nd</sup> edition, pp John Wiley & Sons, New Jersey.

Duan, J., Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **100-102**, 475-505.

kalyuzhnyi S., Gladchenko M., Storostina E., Scherbakovs, Versprille A., (2005). Combined biological and physic -chemical theatment of baker's yeast wastewater .*Water Science & Technology* ,**52** (1-2). 175-181



Metcalfe & Eddy, (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York.

Metcalfe & Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York.

Wang Y., Han T., Xu Z., Bao G., Zhu T., (2005). Optimization of phosphorus removal from secondary effluent using simplex method in Tianjin, China *Journal of Hazardous Materials B*, **121**, 183-186

Zeng Y.F., Liu Z.L., Qin Z.Z., (2009). Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO<sub>2</sub>-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 162, 682–687

Zhang B., Zhao H., Zhou S., Shi C., Wang C., Ni J., (2009). A novel UASB–MFC–BAF integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation. *Bioresour. Technol.* 100, 5687–5693.

Russell, D.L., 2006. *Practical wastewater treatment*. John Wiley & Sons, New Jersey, USA.

3

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Δερμίσση (2004). "Κροκιδωση-συσσωμάτωση". Στο σχεδιασμός και Κατασκευή Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Νερού . Θεσσαλονίκη.

Κουϊμτζής, Θ., Μάτης, Κ., 1993. *Αρχές τεχνολογίας αντιρρύπανσης*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.

Μήτρακας, Μ., (2001). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

Παναγιώτου, Κ.9,1995).Διεπιφανειακά φαινόμενα και κolloειδή συστήματα .Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.

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

Τζούπανος, Ν.,92009). Παρασκευή, μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογές καινοτόμων αντιδραστηρίων κροκίδωσης (του αργιλίου), για την κατεργασία καθαρισμού του νερού και των υγρών αποβλήτων.Διδακτορική Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

#### Ιδιότητες και εφαρμογές των κροκιδωτικών αργιλίου και σιδήρου

##### **PAC 18S**

Το PAC 18 S είναι ένα βασικό διάλυμα χλωριούχου πολυαργιλίου με υψηλό κατιονικό φορτίο. Είναι ένα προϊόν υψηλής καθαρότητας για κροκίδωση – συσσωμάτωση με υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο για οποιαδήποτε χημική διεργασία, όπως είναι η επεξεργασία απόνευρων και υγρών αποβλήτων .

##### **FERRISOL 140 ( FeCl<sub>3</sub> )**

Το διάλυμα του τριχλωριούχου σιδήρου έχει σκούρο καφέ χρώμα και ανταποκρίνεται πλήρως στο γερμανικό κανονισμό DIN 19602 που αναφέρεται στα άλατα του τρισθενούς σιδήρου για την κατεργασία του νερού .

Εφαρμογές: Το διάλυμα του τρισθενούς χλωριούχου σιδήρου ( FeCl<sub>3</sub> ) είναι ένα κροκιδωτικό βαρυντικό για την κατεργασία τόσο του πόσιμου νερού, όσο και του νερού για βιομηχανική χρήση καθώς και των αστικών λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων.

Ενδείκνυται για την απομάκρυνση των φωσφορικών, των θειούχων, τη διάσπαση των γαλακτωμάτων και τη συμπύκνωση της λάσπης για την καλύτερη κατεργασία και την αφυδάτωση της. Σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του οξειδωμένου διαλύματος άλατος του τριχλωριούχου σιδήρου είναι ότι παρουσιάζει εξαιρετική κροκιδωτική δράση σ'ένα ευρύ φάσμα pH.

##### **FERRISOL 123 (FeClSO<sub>4</sub>)**

Πρόκειται για ένα διάλυμα άλατος τρισθενούς χλωριούχου θειικού σιδήρου κατάλληλο για χρήση και κατεργασία νερού (πόσιμου και βιομηχανικού ), υγρών βιομηχανικών απόνευρων

και αστικών λυμάτων ως μέσο κροκίδωσης-καθίζησης με αποτέλεσμα την δέσμεση και απομάκρυνση των φωσφορικών, την καταπολέμηση του φαινομένου της δημιουργίας επιπλεύουσας λάσπης, την δέσμεση και απομάκρυνση υδρόθειου και θειούχων ενώσεων καθώς και την βελτίωση της υψής της συμπηκνωμένης λάσπης που προκύπτει στα συστήματα κατεργασίας βιομηχανικών απόβρωτων και αστικών λυμάτων, ώστε να επιτυγχάνεται καλός βαθμός αφυδάτωσης της.

## FERRISOL 9

Πρόκειται για ένα διάλυμα δισθενούς χλωριούχου σιδήρου ( $FeCl_2$ ) κατάλληλο για χρήση και κατεργασία νερού (πόσιμου και βιομηχανικού), υγρών βιομηχανικών απόβρωτων και αστικών λυμάτων ως μέσο κροκίδωσης-καθίζησης με αποτέλεσμα την δέσμεση και απομάκρυνση των φωσφορικών, την καταπολέμηση του φαινομένου της δημιουργίας επιπλεύουσας λάσπης, την δέσμεση και απομάκρυνση υδρόθειου και θειούχων ενώσεων, την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και την ακαριαία δέσμεση του χλωρίου.

### Πίνακες μετρήσεων

## PAC 18S

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4	ΔΕΙΓΜΑ 5	ΔΕΙΓΜΑ 6
Ύψος λάσπης (cm)	2,5	6,5	12	12,5	13,1	13,3
pH	7,48	6,85	6,8	7,14	6,64	6,16
Αγωγιμότητα	16,2	15,2	18,3	17,8	17,4	19,7
Θολότητα	64,4	40,3	40	5,72	1,23	0,72
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,154	0,093	0,109	0,112	0,084	0,067
Απορρόφηση 254 nm (A)	2,672	1,280	1,516	0,956	0,629	0,313
COD (mg/l)	43	40	54	54	33	21
SS	0,0707	0,1266	0,116	0,01676	0,0152	0,0108

## FERRISOL 140

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4	ΔΕΙΓΜΑ 5	ΔΕΙΓΜΑ 6
Ύψος λάσπης (cm)	1	1,7	2,9	4,7	9,1	12,9
pH	7,48	6,85	6,8	7,14	6,64	6,12
Αγωγιμότητα	16,2	15,2	18,3	17,8	17,4	19,7
Θολότητα	64,4	40,3	40,0	5,72	1,23	0,72
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,154	0,093	0,109	0,112	0,084	0,064
Απορρόφηση 254 nm (A)	2,672	1,280	1,516	0,956	0,629	0,313
COD (mg/l)	43	40	54	54	33	21
SS	0,0707	0,1266	0,116	0,0176	0,0152	0,0108

## FERRISOL 123

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4	ΔΕΙΓΜΑ 5	ΔΕΙΓΜΑ 6
Ύψος λάσπης (cm)	1,6	1,1	1,5	3,9	4,5	6,8
pH	7,51	7,09	6,73	6,26	6,24	6,16
Αγωγιμότητα	19,2	19,8	17,3	19,4	21,4	16,5
Θολότητα	101	217	348	546	532	457
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,262	0,340	0,322	0,297	0,312	0,196
Απορρόφηση 254 nm (A)	4,143	4,276	4,409	4,420	4,532	2,670
COD (mg/l)	66	70	64	42	33	32
SS	0,1011	0,0588	0,0378	0,072	0,0801	0,022

## FERRISOL 9

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4	ΔΕΙΓΜΑ 5	ΔΕΙΓΜΑ 6
Υψος λάσπης (cm)	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	1,8
pH	7,7	7,2	7,0	6,9	6,8	6,7
Αγωγιμότητα	23,9	17,9	17,3	18,4	19,9	20,0
Θολότητα	117	202	343	370	383	460
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,236	0,220	0,208	0,192	0,200	0,185
Απορρόφηση 254 nm (A)	4,112	4,076	4,061	4,051	4,046	4,018
COD (mg/l)	44	3	27	26	27	26
SS	0,38	0,31	0,28	0,35	0,36	0,39

## PAC16A

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4	ΔΕΙΓΜΑ 5	ΔΕΙΓΜΑ 6
Υψος λάσπης (cm)	1,2	2	4,1	8,9	12,5	13,2
pH	7,56	7,23	6,73	6,23	6,2	5,7
Αγωγιμότητα	17,8	21,6	16,5	17	20,2	19,7
Θολότητα	114	206	388	34,7	15,0	7,89
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,137	0,183	0,077	0,047	0,025	0,009
Απορρόφηση 254 nm (A)	3,372	3,873	1,531	0,824	0,627	0,339
COD (mg/l)	51	69	36	28	23	50
SS	0,0032	0,003	0,0026	0,0024	0,0102	0,0184

## ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΡΗ

## PAC 18S

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4
Ύψος λάσπης (cm)	5,3	7,4	9,8	11
pH	4,09	4,15	4,57	4,8
Αγωγιμότητα	16,7	12,2	10,6	11,4
Θολότητα	37	74,8	59,6	18,5
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,043	0,026	0,007	0,005
Απορρόφηση 254 nm (A)	1,072	0,300	0,127	0,140
COD (mg/l)	25	16	13	23

## FERRISOL 140

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4
Ύψος λάσπης (cm)	3,5	3,8	11,5	5,6
pH	2,68	2,55	5,88	6,2
Αγωγιμότητα	11,3	10,3	14,6	15,9
Θολότητα	53	74,8	59,6	18,5
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,043	0,026	0,007	0,005
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,095	0,410	0,349	0,109
COD (mg/l)	ΕΚΤΟΣ ΟΡΙΩΝ	4	12	22

## PAC16A

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4
Ύψος λάσπης (cm)	1,9	3,5	11,4	12,2
pH	3,94	4,13	8,6	7,7
Αγωγιμότητα	12,7	15,8	17,1	18,3
Θολότητα	47	133	30,8	52
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,042	0,033	0,030	0,032

Απορρόφηση 254 nm (A)	0,918	0,557	0,460	0,624
COD (mg/l)	31	36	32	39

## ΜΕ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΗΤΗ

A/A	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3	ΔΕΙΓΜΑ 4	ΔΕΙΓΜΑ 5	ΔΕΙΓΜΑ 6
Ύψος λάσπης (cm)	5,7	2	4	1,3	6	2
pH	5,29	6,48	6,23	6,38	5,18	6,27
Αγωγιμότητα	19,2	18,7	19,1	19,8	19,4	19,6
Θολότητα	21,4	16,1	140	167	98,6	24,3
Απορρόφηση 254 nm (A)	0,051	0,083	0,0159	0,0113	0,026	0,072
Απορρόφηση 254 nm (A)	0.560	1,1334	3,103	3,090	0,633	1,248
COD (mg/l)	27	28	24	32	7	20



