



ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ
ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΑΣ

Αθανασάκης Νίκος
Λεμονίδης Ιωάννης

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΛΑΣΑΣ

Αθανασάκης Νίκος
Λεμονίδης Ιωάννης

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

Ημερομηνία. 13/02/2015

Εισηγητής: κος Πέτρος Σαμαράς

Ευχαριστίες

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κ. Τσιόπτσια Κωνσταντίνο, Δρ. Χημικό Μηχανικό και ερευνητικό συνεργάτη για τη συνεχή παρακολούθηση και μέριμνα απέναντι σε όσα προβλήματα συναντήσαμε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής.

Επίσης θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κύριο Πετρίδη Δημήτριο, καθηγητή στατιστικής του τμήματος Τεχνολογίας τροφίμων για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Χωρίς την συμβολή του οποίου, ένα μεγάλο μέρος των συμπερασμάτων θα είχαν παραμείνει στη σκοτεινή πλευρά του φεγγαριού.

Τέλος και κυριότερα, τον κ. Πέτρος Σαμαρά Δρ. Χημικό Μηχανικό, καθηγητή του τμήματος Τεχνολογίας τροφίμων, για τις συμβουλές , τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας και την συνεχή στήριξη, πρακτικά και ηθικά. Ακόμη, το σθένος που μας τροφοδότησε και ο έρωας που μας δημιούργησε για την χημική μηχανική η συναναστροφή μαζί του, ενώ στο πρόσωπό του συναντήσαμε ένα, «κίνητρο για πάντα» και η ένταξη στην ομάδα του αποτέλεσε για μας λαχτάρα και χρέος ώστε να ήμαστε επαρκείς μιας και.....

.....τα δύσκολα είναι να'ρθουν

Στον παππού μου,.....

για την αγωνία και τα δάκρυα

να γίνω κάτι

Περίληψη

Τα απόβλητα μελάσας που προέρχονται από τη βιομηχανία παραγωγής ζυμών αρτοποιίας, συνεχίζουν να διατηρούν ένα υψηλό φορτίο COD και έντονο σκούρο καφέ χρώμα. Η αναερόβια και αερόβια επεξεργασία δεν επαρκούν δεδομένου ότι οι μελανοϊδίνες είναι πολύ δύστροπες ενώσεις. Έχουν ανασταλτικό χαρακτήρα για τους μικροοργανισμούς και καλύπτουν το φάσμα του κολλοειδούς και του διαλυτού, καθιστώντας δύσκολο να επεξεργαστούν με άλλες προχωρημένες μεθόδους χωρίς να αυξάνει το κόστος επεξεργασίας. Η ηλεκτροκροκίδωση(HK), δίνει καλά αποτελέσματα, αλλά επιδέχεται βελτίωσης των συνθηκών λειτουργίας της διάταξης. Στην παρούσα πτυχιακή διερευνήθηκε η απόδοση της HK, ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος(curr dens , mA/cm^2), της διάρκειας(t , h) της διεργασίας και της αραιώσης(% νερό), σχετικά με το ποσοστό απομάκρυνσης του χρώματος, του COD, των νιτρικών(NO_3) και αμμωνιακών(NH_4) και του κόστους που δαπανάται/ kg COD που απομακρύνεται. Παράλληλα και καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβάνονταν μετρήσεις για την παρατήρηση της μεταβολής της θερμοκρασίας(T , $^{\circ}\text{C}$), του pH και της αγωγιμότητας(cond , mS/cm) των αποβλήτων.

Τα απόβλητα μελάσας που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν από τοπική βιομηχανία παραγωγής ζυμών αρτοποιίας, αφού προηγουμένως επεξεργάστηκαν αναερόβια και αναερόβια. Για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας εφαρμόστηκε η στατιστική μέθοδος επιφανειακής απόκρισης, Box-Behnken, με ένα πειραματικό σχεδιασμό, 3^{k-p} , με 3 παράγοντες και 3 επίπεδα για κάθε παράγοντα, αλλά μόνο 15 εκτελέσεις. Διαφορετικές curr dens (5, 22,5, 40 mA/cm^2) εφαρμόστηκαν σε διαφορετικές αραιώσεις(0%, 45%, 90%), για διάρκεια μισής, 2,25 και 4 ώρες. Τελικά από την στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορίστηκε η βέλτιστη περιοχή συνθηκών λειτουργίας. Έτσι, σύμφωνα με τον στόχο που τέθηκε, για curr dens = 32,76 mA/cm^2 , 3,5h και 45% αραιώση, επετεύχθη απομάκρυνση COD, NO_3 , NH_4 49,67%, 51,72% και 51,43% αντίστοιχα με κόστος 9,5euro/ kg COD που απομακρύνθηκε.

Πίνακας περιεχομένων

Εισαγωγή	7
1 Απόβλητα βιομηχανίας ζυμών αρτοποιίας.....	8
1.1 Υπόστρωμα παραγωγής ζύμης αρτοποιίας	8
1.2 Απόβλητα μελάσας	8
1.3 Μελανοΐδινες	9
1.4 Χημεία και δομή Μελανοΐδινών	9
2 Μέθοδοι επεξεργασίας για μείωση COD και χρώματος.....	11
2.1 Χημική κροκίδωση.....	11
2.2 Οζονισμός	12
2.3 Μεμβράνες.....	13
2.4 Βιολογική επεξεργασία	13
2.5 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton.....	14
2.6 Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	15
2.7 Υπεριώδης ακτινοβολία (UV treatment).....	15
2.8 Ηλεκτροκροκίδωση(ΗΚ)	16
2.8.1 Θεωρία (ΗΚ)	16
2.8.2 Πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος	20
2.8.3 pH και ηλεκτρόδιο(σίδηρος)	22
2.8.4 pH και διάλυμα.....	24
2.8.5 pH και μηχανισμοί απομάκρυνσης	26
2.8.6 Διάρκεια-Αγωγιμότητα-απόσταση ηλεκτροδίων-Αραίωση.....	27
3. Πειραματικό μέρος.....	29
3.1 Πειραματική διάταξη	29
3.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων	29
3.3 Υπολογισμός κόστους λειτουργίας	30
3.4 Σχεδιασμός πειραμάτων	30

3.5 Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων	31
3.5.1 Μέτρηση pH	32
3.5.2 Μέτρηση αγωγιμότητας.....	32
3.5.3 Απορρόφηση φωτός.....	32
3.5.4 Προσδιορισμός COD.....	32
3.5.5 Μέτρηση θερμοκρασίας	33
4.Αποτελέσματα και συζήτηση	33
4.1 Θερμοκρασία- pH- αγωγιμότητα	33
4.2 COD-NH4-NO3-log cost	40
5. Συμπεράσματα	52
Βιβλιογραφία	53

Εισαγωγή

Η διαχείριση υγρών αποβλήτων, είναι ένα σημαντικό ζήτημα, τόσο για τις βιομηχανίες όσο και για τα αστικά κέντρα, λόγω των συνεπειών της μόλυνσης που μπορούν να προκαλέσουν στο περιβάλλον, οι οποίες μπορούν να αποβούν καταστροφικές.

Ο λόγος που μπορεί να συμβεί κάτι τέτοιο, είναι η αυξημένη ποσότητα σε COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο) που υπάρχει σε αυτά. Μέρος του COD αποτελεί την τροφή των μικροοργανισμών που βρίσκονται στα απόβλητα, τα οποία αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται εις βάρος του οικοσυστήματος. Επίσης, αυξημένο COD, σημαίνει αυξημένη συγκέντρωση οργανικών και χρωστικών ουσιών οι οποίες δεν καταναλώνονται απαραίτητα από τους μικροοργανισμούς. Αυτές με τη σειρά τους, εμποδίζουν τη διείσδυση της ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατη η διαδικασία της φωτοσύνθεσης από τους ζωντανούς οργανισμούς. Αυτό, έχει σαν συνέπεια, τη μη ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών (φυτά, φυτοπλαγκτόν) με αποτέλεσμα την υποβάθμιση του οικοσυστήματος και κυρίως του υδάτινου κόσμου. Για αυτό το λόγο, έχουν εφαρμοστεί διάφορες τεχνολογίες, οι οποίες έχουν σαν κύριο σκοπό, την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση των παραγόντων αυτών.

Τα υγρά απόβλητα μελάσας, χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές COD και έντονου μαύρου χρώματος, επομένως η επεξεργασία τους χρήζει ιδιαίτερης σημασίας, μιας και η παραγωγή τους είναι αρκετά μεγάλη. Η μελάσα, είναι ένα παραπροϊόν της επεξεργασίας της ζάχαρης. Η δυσκολία της μελάσας οφείλεται σε προϊόντα της αντίδρασης Maillard και το πιο δύστροπο και ρυπογόνο συστατικό που περιέχει είναι οι μελανοϊδίνες, οι οποίες είναι και το τελικό προϊόν της αντίδρασης Maillard και υπεύθυνες για το σκούρο χρώμα (Coca et al. 2005).

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία, εφαρμόστηκε η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής κροκίδωσης και είχε σαν σκοπό, τη μελέτη των σχεδιαστικών παραμέτρων (πυκνότητα ρεύματος, % αραίωση, διάρκεια διεργασίας), ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, για την επίτευξη της μέγιστης απομάκρυνσης κυρίως του COD και χρώματος, με το μικρότερο δυνατό κόστος.

1 Απόβλητα βιομηχανίας ζυμών αρτοποιίας

1.1 Υπόστρωμα παραγωγής ζύμης αρτοποιίας

Οι ζύμες αρτοποιίας (*Saccharomyces cerevisiae*), παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα, επειδή έχουν μια μεγάλη χρήση σε προϊόντα που η παραγωγή τους σχετίζεται με το αλεύρι. Για την ανάπτυξη των κυττάρων ζύμης, χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα μελάσα, ως φθηνή πρώτη ύλη, και ένα πλήθος θρεπτικών συστατικών που παίζουν το ρόλο των εκκινητών, όπως βιταμίνες(θειαμίνη, βιοτίνη) και ιχνοστοιχεία(φώσφορος, κάλιο, ασβέστιο κλπ.), ενώ η μελάσα περιέχει τα ζάχαρα και τα αμινοξέα, που είναι απαραίτητες πηγές άνθρακα και αζώτου όπως αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα καθώς και νιτρικά, αμμωνιακά, ουρία, και βάσεις πουρίνες και πυριμιδίνες ως κατάλοιπα της βιομηχανίας ζάχαρης(Καραγεωργίου, 2012)

1.2 Απόβλητα μελάσας

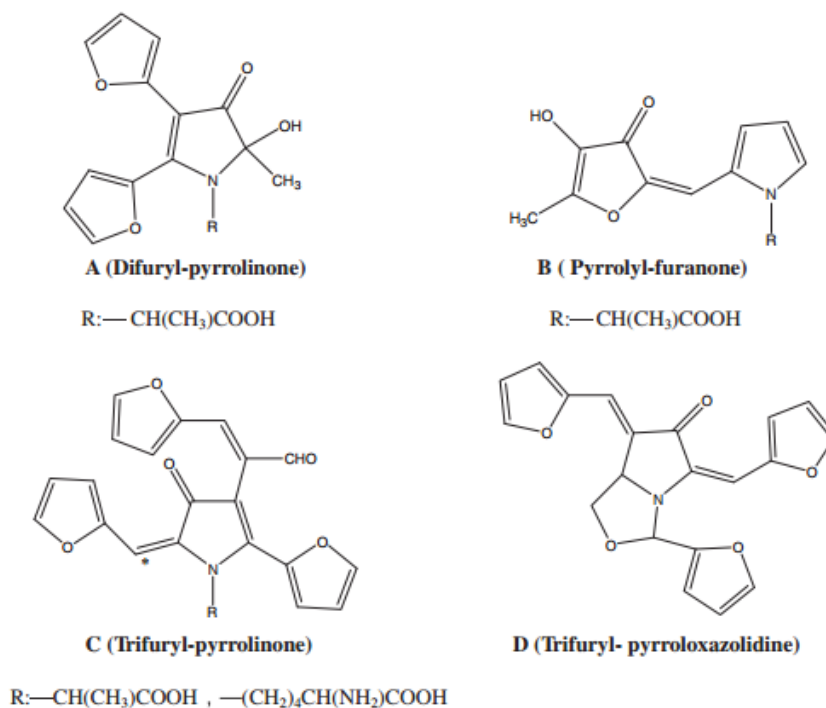
Η μελάσα ως παραπροϊόν της βιομηχανίας ζάχαρης, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη από βιομηχανίες παραγωγής ζυμών αρτοποιίας και βιομηχανίες απόσταξης για την παραγωγή αλκοολών. Το απόβλητο αυτό έχει μεγάλο ποσοστό οργανικού και ανόργανου φορτίου και ένα σκούρο καφέ χρώμα που προκαλείται από το σχηματισμό μελανοϊδίνης και μελανίνης(Ryan et al, 2008). Οι μελανίνες σπάνια εμφανίζονται στα απόβλητα μελάσας. Τα απόβλητα από τις βιομηχανίες ζυμών αρτοποιίας έχουν εξαιρετικά υψηλό ποσοστό COD(80000-100000mg/L) και BOD(40000-50000mg/L), χαμηλό pH και έντονη οσμή(Gengec et al, 2011). Οι μελανοϊδίνες είναι δύσκολο να αποικοδομηθούν από τους μικροοργανισμούς δεν απομακρύνονται ενώ, πολλές φορές αυξάνονται λόγω του επαναπολυμερισμού των χρωστικών. Το σκούρο καφέ χρώμα τους εμποδίζει το ηλιακό φως να διαχυθεί στο νερό του οικοσυστήματος με αποτέλεσμα τον περιορισμό του μηχανισμού της φωτοσύνθεσης των φωτοχημικών αντιδράσεων για τον αυτοκαθαρισμό των υδάτων και την μείωση του διαλυτού οξυγόνου. Η απευθείας διάθεση στο έδαφος μειώνει την αλκαλικότητα του εδάφους και το διαθέσιμο μαγγάνιο(Mn)(Krishna et al, 2007).

1.3 Μελανοϊδίνες

Εμφανίζονται σε ένα ευρύ φάσμα τροφίμων όπου συμβαίνουν αντιδράσεις Maillard(AM), ως κατάλοιπα γεωργικής δραστηριότητας και μέσα σε απόβλητα της βιομηχανίας ζυμώνσεων. Η σύσταση και η δομή των μελανοϊδινών δεν έχει διαφωτιστεί πλήρως ούτε έχει προσδιοριστεί με σαφήνεια, ενώ μιλάμε για είκοσι χρόνια ερευνών πάνω στις AM(Wang et al. 2011). Αυτό συμβαίνει λόγω της πολυπλοκότητας των AM και του δυναμικού τους χαρακτήρα καθώς οι επικρατούσες συνθήκες και τα αντιδρώντα συστατικά, ποικίλουν. Η δομή τους είναι έντονα εξαρτημένη από τη συγκέντρωση και τη φύση των αντιδρώντων συστατικών και των συνθηκών, όπως η θερμοκρασία, το pH, η διάρκεια επίδρασης της θερμότητας και ο διαλύτης(Chandra et al, 2008). Οι μελανοϊδίνες έχουν διττή φύση ως προς την επιθυμητή τους παρουσία για την αποδοχή διαφόρων τροφίμων και ως ανεπιθύμητα και δύστροπα προϊόντα παρατεταμένης επεξεργασίας, όπως καταλήγουν δηλαδή σε απόβλητα προαναφερθέντων βιομηχανιών(Wang et al. 2011).

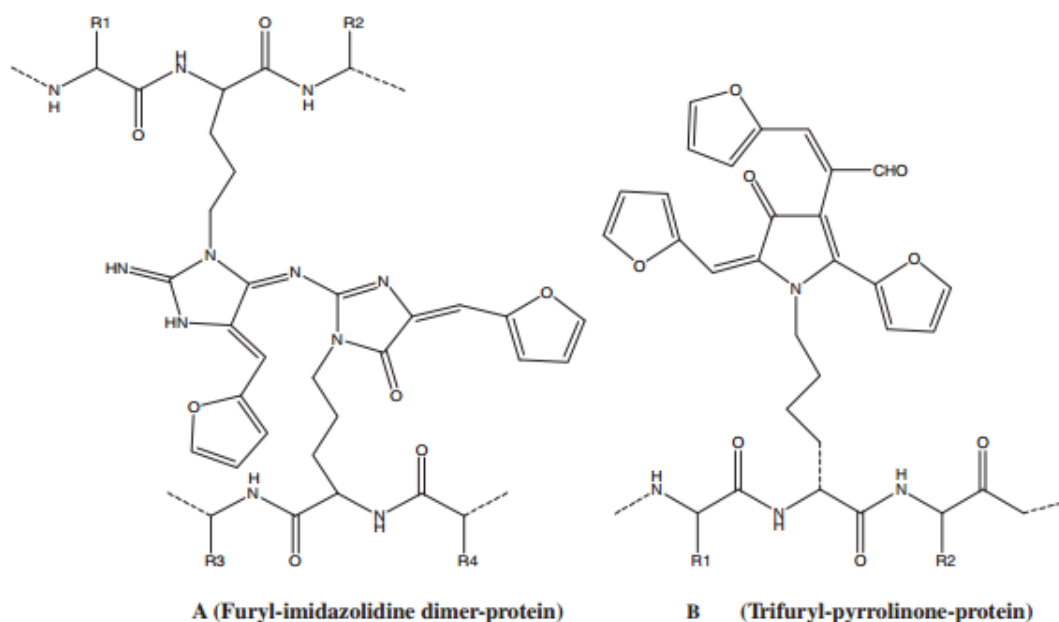
1.4 Χημεία και δομή Μελανοϊδινών

Βασικά σχηματίζονται κατά την αντίδραση αμινοξέων, πεπτιδίων και πρωτεϊνών με το ακόρεστο καρβονυλικό άκρο διαφόρων ζαχάρων. Όμως δεν είναι μόνο αυτό. Στις ενώσεις που αντιδρούν προς σχηματισμό αρχικά μικρού μοριακού βάρους(LMW) μελανοϊδινών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, ανήκουν φουράνια, πυρρόλες, πυραζίνες, πριδίνες και διμερή της πυρρολοπυρρόλης κ.α(Wang et al. 2011). Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα σε προχωρημένα στάδια των AM, είναι κυκλοποίηση, αφυδάτωση, επαναλδοποίηση, αναδιάταξη, ισομερίωση, και συμπύκνωση των LMW ουσιών που σχηματίζονται προς σχηματισμό μεγάλου MW ουσιών. Έτσι τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων πολυμερίζονται ή συνδέονται με σταυροειδείς δεσμούς και δίνουν μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερή, τα οποία έχει αποδειχθεί πως είναι οι κύριοι υπεύθυνοι του χρώματος των τροφίμων, πόσο μάλλον των αποβλήτων. Οι HMW μελανοϊδίνες που καταλήγουν στα απόβλητα, έχουν προκύψει μετά από έντονες και εκτενείς επεξεργασίες της βιομηχανίας(Σχήμα 2). Το pH επηρεάζει τη δομή των χρωμοφόρων μελανοϊδινών, ενώ η θερμοκρασία των αντιδράσεων και ο χρόνος θέρμανσης υπαγορεύουν το μοριακό βάρος τους(Wang et al. 2011).



Σχήμα 1. Στην εικόνα παρουσιάζονται μικρού μ.β μελανοΐδίνες, ως ενδιάμεσα προϊόντα των ΑΜ. Εδώ διακρίνονται, Α.διφουριλο-πυρολινόνη, Β.πυρολιλ-φουρανόνη, C.τριφουριλ-πυρολινόνη, και D.τριφουριλ-πυρολοξαζολιδίνη

Οι μελανοΐδίνες υπάρχουν σε ποσοστό περίπου 2% στη μελάσα, έχουν εμπειρικό τύπο C₁₇₋₁₈H₂₆₋₂₇O₁₀N και το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται μεταξύ 5000 και 40000(Krishna et al, 2007). Το ισοηλεκτρικό τους σημείο pI, προσδιορίστηκε στο 2,5(Ryan et al, 2008) ενώ οι Wang et al(2011), σε ένα εύρος pI μεταξύ 3,5-4,85, επιβεβαίωσαν τον αρνητικό χαρακτήρα των μελανοΐδινών. Το κύριο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί κατά την επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων είναι η καταστροφή δεσμών C=C και C=N, που είναι υπεύθυνοι για το χρώμα και την σταθερότητα στη δομή, ενώ ο δεύτερος παραπέμπει σε βάσεις Schiff, που αποδεικνύονται ιδιαίτερα ισχυρές στη φύση.



Σχήμα 2. Η δημιουργία και ανάπτυξη μελανοϊδινών μεγάλου μ.β. μετά από αντιδράσεις πολυμερισμού και σταυροειδούς διασύνδεσης(Wang et al, 2011)

Πολλές έρευνες έχουν γίνει πάνω στην τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών απόβλητων, που προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων, για τη βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των εκροών που καταλήγουν στο περιβάλλον. Η εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας με τη χρήση καινοτόμων διεργασιών, έχει οδηγήσει μέσα από το πρίσμα της υψηλής απόδοσης και του χαμηλού κόστους, σε ένα μεγάλο πεδίο έρευνας για την παραμετροποίηση, το σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση των διεργασιών. Τέτοιες διεργασίες είναι η χημική κροκίδωση, η χρήση μεμβρανών, ενζύμων, η βιο-κομποστοποίηση, η χρήση υπερήχων, οζονισμός, εφαρμογή υπερϊώδους ακτινοβολίας, υπεροξειδίου, χρήση αντιδραστηρίου Fenton και ηλεκτροκροκίδωση(Susree et al, 2013)

2 Μέθοδοι επεξεργασίας για μείωση COD και χρώματος

2.1 Χημική κροκίδωση

Στα απόβλητα συναντώνται κολλοειδείς διασπορές από οργανικές ουσίες μικρού και μεγάλου μοριακού βάρους. Ουσίες όπως οι μελανοϊδίνες είναι αρνητικά φορτισμένες

και η χημεία τους παρομοιάζει εκείνη των χουμικών ενώσεων. Υψηλού μοριακού βάρους νιτρογενή πολυμερή, αρνητικά φορτισμένα, εξαιτίας της διάστασης λειτουργικών ομάδων. Έτσι οι μελανοΐδινες μπορούν να απομακρυνθούν με κροκίδωση/συσσωμάτωση και έπειτα κατακάθιση/επίπλευση (Liang et al, 2010). Λόγω των αρνητικών φορτίων, αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις που σχηματίζουν σταθερές κολλοειδείς δομές. Αντίθετα με αυτές, εμφανίζονται ασθενείς ηλεκτροστατικές έλξεις, κυρίως δυνάμεις Van der Waals που κυριαρχούν επί των απωστικών σε πολύ μικρές αποστάσεις. Η χρήση κροκιδωτικών στοχεύει στην μείωση των απώσεων ανάμεσα στα σωματίδια, για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών, επικράτηση των ελκτικών δυνάμεων με αποτέλεσμα τη δημιουργία κροκιδωμάτων. Η χημική κροκίδωση αποτελεί την πιο συμβατική μέθοδο τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Κυρίως χρησιμοποιούνται άλατα σιδήρου(FeCl_3) και αλουμινίου($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Το pH του διαλύματος και το μοριακό βάρος των ουσιών παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας. Μελέτες αναφέρουν πως η κροκίδωση είναι αποδοτικότερη σε αιωρούμενο κολλοειδούς μεγέθους οργανικό φορτίο από ότι σε διαλυτό, εξαιτίας του μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Παρόλα αυτά τα κροκιδωτικά που προστίθενται είναι ακριβά και επιπλέον εξαιτίας της δράσης τους η εκροή των αποβλήτων παρουσιάζει αυξημένη περιεκτικότητα σε διαλυτά οργανικά συστατικά(Liang et al, 2010).

2.2 Οξονισμός

Ο οξονισμός χρησιμοποιείται στην επεξεργασία αποβλήτων και προηγείται ή έπεται της βιολογικής επεξεργασίας. Έχει ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα απέναντι σε δύσκολα να μεταχειριστούν οργανικά συστατικά των αποβλήτων και μπορεί να τα μετατρέψει σε αποικοδομήσιμα για τους μικροοργανισμούς. Αντιδρά έντονα με οργανικές ουσίες που διαθέτουν διπλούς δεσμούς, κυρίως ουσίες χρώματος και έχει χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν φαινόλες, βαφές και φυτοφάρμακα(Satyawali & Balakrishnan, 2007). Είναι άμεσα διαθέσιμο μόλις παραχθεί ενώ, διαλύεται εύκολα στο νερό. Τα προϊόντα από τις αντιδράσεις που προκαλεί το O_3 , είναι ισχυρά οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίων($-\text{OH}^*$) με εφάμιλλη δραστηριότητα. Κυρίως το όζον χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού. Έχει καλή ικανότητα απόσμησης, αποχρωματισμού και απομάκρυνσης υπολειμματικών

γεύσεων, εξαιτίας της ικανότητάς του να οξειδώνει, οργανικές και ανόργανες ουσίες. Το όζον(O₃), παράγεται με την εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων σε πολύ υψηλής καθαρότητας οξυγόνο ή αέρα, ενώ η δραστηριότητά του επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το pH των αποβλήτων(Robles-Gonzalez et al, 2011). Με την εφαρμογή του σε απόβλητα, που προηγουμένως έχουν υποβληθεί σε βιολογική επεξεργασία, οδήγησε σε απομάκρυνση της τάξης του 80% και 15-25% σε χρώμα και COD αντίστοιχα. Οδηγεί στη βελτίωση της βιοαποικοδομήσιμου χαρακτήρα δύστροπων ουσιών, αλλά ενώ μετασχηματίζει τις χρωμοφόρες ομάδες ορισμένων ενώσεων δεν αποικοδομεί τα σκουρόχρωμα πολυμερή μελανοϊδίνης(Satyawali & Balakrishnan, 2007)

2.3 Μεμβράνες

Η χρησιμοποίηση μεμβρανών μπορεί να γίνει προ της επεξεργασίας με μικροοργανισμούς ή να ακολουθήσει αυτήν. Σαν επεξεργασία με μεμβράνες, χαρακτηρίζονται τεχνικές αντίστροφης ώσμωσης, επεξεργασία με κεραμικές μεμβράνες και η χρήση κατιοντο-ανιόντο ανταλλακτικών μεμβρανών. Με την τελευταία, απομάκρυνση 88% COD με προσθήκη 4% NaCl έχει αναφερθεί από τους Satyawali & Balakrishnan,(2008). Ακόμη, οι ίδιοι αναφέρονται σε μια ενδιαφέρουσα τεχνική που εφάρμοσαν οι Kumaresen et al(2003), που χρησιμοποίησαν μεμβράνη υγρού γαλακτώματος(ELM), για την μείωση του COD και BOD σε μια ασυνεχή διαδικασία πετυχαίνοντας απομάκρυνση ως 86% και 97% αντίστοιχα. Η χρήση μεμβρανών με μικρο-/νανοπόρους γεμίζουν εύκολα, γεγονός που περιορίζει τη χρήση τους στην διαχείριση αποβλήτων μελάσας

2.4 Βιολογική επεξεργασία

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 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)

Η διεργασία της ενεργούς ιλύς είναι μία αναστέλλουσα 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 16 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 BOD5 των αερόβιων δεξαμενών είναι υψηλή και φθάνει μέχρι 95%(Σαμαράς, 2004).

2.5 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton

Μια μέθοδος με ευρεία εφαρμογή στην καταστροφή οργανικών ουσιών που υπάρχουν σε βιολογικά επεξεργασμένα απόβλητα, είναι η χρήση του αντιδραστηρίου Fenton. Το αντιδραστήριο αυτό είναι ένα όξινο διάλυμα που περιέχει ιόντα δισθενούς σιδήρου(Fe^{2+}) και υπεροξείδιο του υδρογόνου(H_2O_2). Κατά τη δράση του απελευθερώνονται κατιόντα σιδήρου και ανιόντα υδροξυλίου καθώς και ελεύθερες ρίζες του τελευταίου με υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής($*OH/H_2O = +2,73V$) ενώ, αυξάνει ο λόγος Fe^{3+}/Fe^{2+} . Σε αλκαλικό περιβάλλον σχηματίζεται ίζημα $Fe(OH)_3$, (Satyawali & Balakrishnan, 2007)

2.6 Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂)

Το υπεροξειδίου του υδρογόνου, είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό με χημικό τύπο H₂O₂. Περιέχει ιόντα υπεροξειδίου, τα οποία αποτελούνται από ένα μονό δεσμό μεταξύ των δυο ατόμων οξυγόνου. Εξαιτίας αυτού του μονού δεσμού, σχηματίζονται δύο ρίζες H-O, οι οποίες αντιδρούν γρήγορα με άλλες ενώσεις ενώ σχηματίζονται νέες ρίζες. Το διάλυμα H₂O₂, είναι διαλυτό στο νερό, έχει μια ελαφρώς όξινη οσμή, είναι εύφλεκτο και σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνεται στερεό. Η ποσότητα H₂O₂ στο διάλυμα εκφράζεται σε ποσοστό βάρους κατά όγκο και οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται στα απόβλητα είναι συνήθως 30% ή 35% w/v H₂O₂.

Το H₂O₂, είναι αρκετά εκλεκτικό όσον αφορά τον τρόπο δράσης του. Έτσι μεταβάλλοντας κάποιους παράγοντες που το επηρεάζουν, όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος δράσης, η δόση του H₂O₂, η δράση του μπορεί να κατευθυνθεί εκεί που χρειάζεται. Επίσης, είναι ισχυρά διαβρωτικό, διότι κατά την αποσύνθεσή του παράγεται οξυγόνο και θερμότητα. Το οξυγόνο, είναι υπεύθυνο για την οξείδωση των μετάλλων και κυρίως του σιδήρου, ενώ σε συνδυασμό με το κατάλληλο pH μπορεί να επιφέρει καταστροφικές συνέπειες.

Γενικά, το H₂O₂ αποσυντίθεται εύκολα. Μπορεί να αποσυντεθεί κατά τη μεταφορά, διότι από τη μια ναί μεν είναι εύφλεκτο, αλλά από την άλλη λόγω παραγωγής οξυγόνου και θερμότητας υπάρχει κίνδυνος ανάφλεξης και άλλων ουσιών καθώς και με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και ο ρυθμός αποσύνθεσής του.

2.7 Υπεριώδης ακτινοβολία (UV treatment)

Η υπεριώδης ακτινοβολία, σαν διεργασία, δεν εφαρμόζεται μόνη της στην επεξεργασία αποβλήτων, διότι είναι ανεπαρκής ως προς τις τελικές προδιαγραφές των λυμάτων και για αυτό χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους. Συνήθως, χρησιμοποιείται με το υπεροξειδίου του υδρογόνου, διότι ο συνδυασμός αυτός, αυξάνει το ρυθμό παραγωγής ελεύθερων ριζών υπεροξειδίου, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την οξείδωση των οργανικών ουσιών που βρίσκονται στα απόβλητα. Αυτούσια, χρησιμοποιείται σαν απολυμαντική μέθοδος για απολύμανση του νερού. Η υπεριώδης ακτινοβολία, είναι μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία όταν εκπέμπεται στα 254 nm, διαπερνά το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών και προσβάλλει το γενετικό τους υλικό, με συνέπεια να χάσουν την αναπαραγωγική τους ικανότητα και να μην μπορούν να αναπτυχθούν περαιτέρω και να πεθαίνουν. Γενικά,

η μέθοδος αυτή έχει αρκετά υψηλό κοστολόγιο όσον αφορά τη χρήση και τη συντήρησή του και για αυτό το λόγο δεν χρησιμοποιείται αρκετά.

2.8 Ηλεκτροκροκίδωση(HK)

Η HK δεν είναι καινούρια μέθοδος στο οπλοστάσιο της επιστήμης για τη διαχείριση αποβλήτων και την προστασία του περιβάλλοντος. Η πρώτη αναφορά για επεξεργασία νερού γίνεται το 1889 στην Μ. Βρετανία, το 1889. Επιπλέον, στις ΗΠΑ εφαρμόστηκε πρώτη φορά σε μεγάλη κλίμακα, επεξεργασία πόσιμου νερού με HK, το 1946(Chen, 2004).

2.8.1 Θεωρία (HK)

Η ηλεκτροκροκίδωση(HK), βασίζεται στην αρχή ότι ένα μέταλλο που χρήζεται άνοδος, οξειδώνεται κατά την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης ενώ, ένα άλλο κάθοδος και στην επιφάνειά του λαμβάνουν χώρα αναγωγικές αντιδράσεις ουσιών και παράγωγή φυσαλίδων υδρογόνου($H_{2(g)}$). Η HK συνδυάζει τρεις ανεξάρτητους τομείς, των οποίων τα φαινόμενα δρουν συνεργιστικά, την ηλεκτροχημεία, επιστήμη των κolloειδών και την υδροδυναμική(Yavuz, 2007). Η έρευνα και η εφαρμογή της HK, έχει ενταθεί σήμερα, όπου το πρόβλημα της ενέργειας και της μόλυνσης κυριαρχούν και η ανάγκη για την εφαρμογή μεθόδων που προσβλέπουν στη μείωση του κόστους και την μεγιστοποίηση της απόδοσης είναι ο κύριος παρονομαστής. Η συμβατότητα, η προσαρμοστικότητα στην αυτοματοποίηση, η ευελιξία, η ενεργειακή απόδοση και η ασφάλεια είναι μόνο μερικά από τα οφέλη της διεργασίας. Τα τελευταία χρόνια έχει κλιμακωθεί η χρήση της HK στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων, του πετρελαίου και των πολυμερών, των χρωστικών που προέρχονται από την κλωστοϋφαντουργία, στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών(Chaturvedi, 2013). Τα πλεονεκτήματά της πολλά, αλλά η μέθοδος έχει και μειονεκτήματα, τα οποία αν θέλουμε να λεγόμαστε τεχνικοί είναι αυτά που πρέπει να αναφέρουμε πρώτα.

1. Τα απόβλητα απαιτείται να έχουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα
2. Το μέταλλο που διαλύεται, πρέπει να αντικαθίσταται με την ανάλογη συχνότητα

3. Η χρήση ηλεκτρικού ρεύματος χωρίς προηγούμενη διαφώτιση σχετικά με την ΗΚ, μπορεί να είναι δαπανηρή
4. Ο κίνδυνος δημιουργίας προστατευτικού υμενίου στο μέταλλο της ανόδου ή της καθόδου, ανάλογα με τις συνθήκες, μπορεί να μειώσει την απόδοση της εγκατάστασης
5. Υπό άλλες συνθήκες, το επιθυμητό ζελατινώδεις υδροξείδιο του μετάλλου που δημιουργείται τείνει να γίνεται διαλυτό.

Αν και τα πλεονεκτήματα είναι περισσότερα και παρουσιάζονται αμέσως:

1. Απλός εξοπλισμός, και δεν χρειάζεται εξειδικευμένο προσωπικό
2. Γενικά το κεφάλαιο επένδυσης και λειτουργίας είναι χαμηλό, ενώ χρειάζεται λιγότερη συντήρηση
3. Δεν απαιτούνται χημικά. Έτσι δε χρειάζεται μετεπεξεργασία για εξουδετέρωσης περισσειας χημικών προσθέτων ή λόγω δευτερογενούς επιμόλυνσης.
4. Η λάσπη που προκύπτει αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από οξείδια και υδροξείδια του μετάλλου. Παράγεται μικρή σχετικά ποσότητα λάσπης η οποία μπορεί εύκολα να υποβληθεί σε πάχυνση
5. Τα συσσωματώματα μπορούν να φιλτραριστούν ευκολότερα, είναι μεγάλα και σταθερότερα έναντι οξέων, ενώ συγκρατούν μικρή ποσότητα νερού
6. Με την ΗΚ μπορούν και απομακρύνονται μικρότερου μεγέθους κολλοειδή σωματίδια επειδή τίθενται σε κίνηση λόγω ηλεκτρικού πεδίου
7. Η απομάκρυνση επιτυγχάνεται είτε με κατακρήμνιση, λόγω βάρους, είτε με ανάδυση λόγω των φυσαλίδων από την παραγωγή αερίων H₂, O₂
8. Η διεργασία μπορεί να διαχειριστεί μεγάλη ποικιλία αποβλήτων , ενώ αποτέλεσμα της εφαρμογής της μπορεί να φτάσει ακόμη και σε εύγευστο, καθαρό και χωρίς οσμές και άρωμα νερό.

(Chaturvedi, 2013)

Επιπρόσθετα στα παραπάνω πλεονεκτήματα αναφέρεται ότι έρευνες έχουν γίνει για την δυνατότητα χρησιμοποίησης της λάσπης που παράγεται από την διεργασία της ΗΚ. Οι Al Aji et al(2012), αναφέρει πως άλλοι ερευνητές χρησιμοποίησαν τη λάσπη αυτή, σαν συστατικό για την παραγωγή τσιμέντου, πυρότουβλων και για την απομάκρυνση φωσφόρου από απόβλητα με πολύ καλά αποτελέσματα. Η ΗΚ περιλαμβάνει πολλά σύνθετα φυσικά και χημικά φαινόμενα. Ο μηχανισμός της διεργασίας της ΗΚ, βασίζεται σε τρία στάδια:

1. Σχηματισμός κροκιδωτικών ιόντων επιτόπου, μέσω ηλεκτρολυτικής οξείδωσης του θυσιαζόμενου ηλεκτροδίου της ανόδου
2. Αποσταθεροποίηση των συστατικών, γαλακτωμάτων και αιώρηση σωματιδίων
3. Συσσωμάτωση των αποσταθεροποιημένων φάσεων της σχηματισμού κροκιδωμάτων

Κατά τα ανωτέρω στάδια του μηχανισμού, τα ιόντα που παράγονται, αλληλεπιδρούν και συμπιέζουν το διπλό στρώμα γύρω από της φορτισμένες ουσίες. Προκαλούν εξουδετέρωση των φορτίων, συστατικών που υπάρχουν στα απόβλητα. Μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των σωματιδίων τόσο ώστε να κυριαρχήσουν ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, και έτσι προκαλούν την κροκίδωση. Τέλος και πλεονεκτικά, τα συσσωμάτωμα που σχηματίζονται χάριν της κροκίδωσης δημιουργούν ένα πλέγμα που παγιεύει κολλοειδή σωματίδια που παραμένουν ακόμα στο νερό(Mollah et al., 2004). Ο μηχανισμός της ΗΚ εξαρτάται από την χημεία του υδατικού μέσου, την αγωγιμότητά του, το pH, το μέγεθος των σωματιδίων και την συγκέντρωσή τους(Yavuz, 2007).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ΗΚ είναι μια πολύ σύνθετη φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία συμβαίνουν παράλληλα πολλές ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις. Το μέταλλο της ανόδου διαλύεται και παράγονται ιόντα αυτού συνεχόμενα στην άνοδο, που αμέσως πολυμερίζονται προς υδροξείδια μετάλλων με εξαιρετική κροκιδωτική ικανότητα. Κροκίδωση γίνεται όταν κατιόντα του μετάλλου που θυσιάζεται, αλληλεπιδράσουν με αρνητικά φορτισμένα σωματίδια που μεταφέρονται στην άνοδο εξαιτίας της κίνησης του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα

συστατικά του ρεύματος αποβλήτων επεξεργάζονται είτε με χημικές αντιδράσεις και κατακάθιση, είτε με φυσική και χημική προσκόλληση. Έπειτα απομακρύνονται είτε με ηλεκτροεπίπλευση, κατακάθιση και διήθηση. Έτσι είναι προτιμότερο τα κροκιδωτικά να παράγονται επιτόπου, από το να προστίθενται όπως συμβαίνει στη συμβατική επεξεργασία. Παράλληλα το νερό ηλεκτρολύεται παράγοντας O_2 την άνοδο και H_2 στην κάθοδο. Οι φυσαλίδες που δημιουργούνται συνεισφέρουν στην διεργασία της ανάδυσης με το συμπαρασυρμό των συσσωματωμάτων. Ακόμη στη κάθοδο συμβαίνουν αναγωγές ακαθαρσιών που βρίσκονται στο νερό, αποφόρτιση και κροκίδωση των κολλοειδών και μετανάστευση ιόντων στο διάλυμα (Mollah et al., 2004).

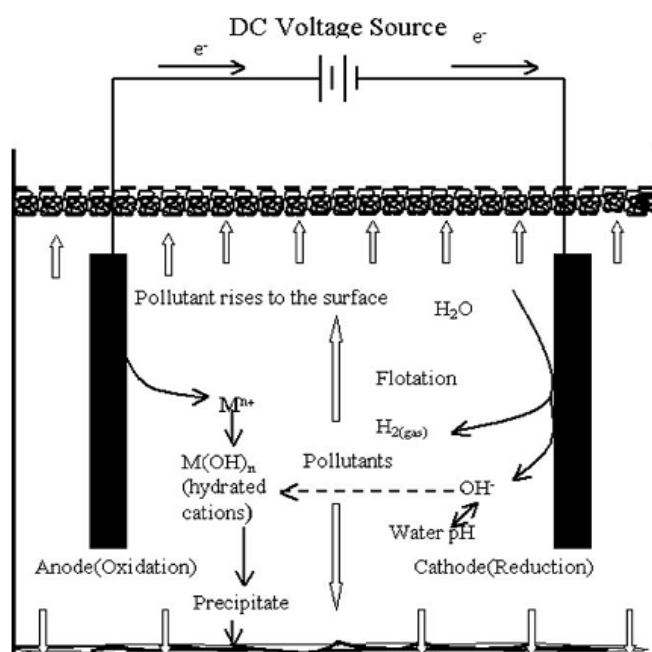
Από τη βιβλιογραφική έρευνά μας, συγκεντρώσαμε τις παραμέτρους που έχουν διερευνηθεί από άλλους μελετητές σχετικά με την επίδραση των παραμέτρων αυτών επί της διεργασίας της ΗΚ και επί του αποτελέσματος. Έτσι το σύνολο της διεργασίας δείχνει να επηρεάζεται σχεδιαστικά, α) από την πυκνότητα ρεύματος ($curr\ dens, mA/cm^2$), β) το χρόνο που διαρκεί η ΗΚ (t, s), γ) την επιφάνεια (cm^2) και το υλικό των ηλεκτροδίων και δ) την απόσταση μεταξύ τους (g), ενώ φυσικοχημικά από ε) το pH, στ) την αγωγιμότητα ($cond, mS\ cm^{-1}$), ζ) το μέγεθος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων, η) την αραίωση (%), θ) τη θερμοκρασία ($T, ^\circ C$). Ακόμη κάποιιοι παράγοντες που φαίνεται να έχουν σημασία είναι ο λόγος του όγκου που πρόκειται να επεξεργαστεί προς την διαθέσιμη επιφάνεια των ηλεκτροδίων και ο λόγος είδους κατιόντος όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια π.χ. σιδήρου Fe^{3+}/Fe^{2+} , προς την κατεύθυνση που θα εξελιχθούν τα φαινόμενα. Αργότερα στο κείμενο, γίνεται συζήτηση μόνο για τις παραμέτρους που μελετήθηκαν στα πλαίσια αυτής της πτυχιακής εργασίας ενώ, για τις υπόλοιπες θα γίνει αναφορά προς χάριν κατανόησης της ΗΚ. Ακόμη στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3) φαίνεται μια τυπική διάταξη ενός ασυνεχούς αντιδραστήρα, παρόμοιο με κείνο που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσας πτυχιακής. Η γενική μορφή των αντιδράσεων που συμβαίνουν είναι,

Άνοδος:

- $M_{(s)} \rightarrow M_{(aq)}n^+ + ne^-$
- $2H_2O_{(l)} \rightarrow 4H^+_{(aq)} + O_{2(g)} + 4e^-$

Κάθοδος:

- $M_{(aq)}n^+ + ne^- \rightarrow M^{(s)}$
- $2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$



Σχήμα 3. Τυπική διάταξη ασυνεχούς αντιδραστήρα ηλεκτροκροκίδωσης. Στο σχήμα διακρίνεται το δοχείο, τα ηλεκτρόδια και η εξωτερική πηγή ρεύματος, καθώς επίσης περιγράφεται γενικά η διεργασία (Mollah et al, 2004)

2.8.2 Πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος

Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι όσο αυξάνει η πυκνότητα του ρεύματος, αυξάνει την απόδοση της διεργασίας, εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου στην άνοδο. Έτσι από το νόμο του Faraday μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα των κατιόντων μετάλλου που διατίθενται στη διεργασία,

$$\omega = i \cdot t \cdot M / n \cdot F \quad (1)$$

όπου, ω είναι η ποσότητα ηλεκτροδίου που διαλύεται (σε g μετάλλου/cm²), i η πυκνότητα ρεύματος (mA/cm²), t , ο χρόνος (s), M , το μοριακό βάρος του μετάλλου, n , τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τις αντιδράσεις και F , η σταθερά

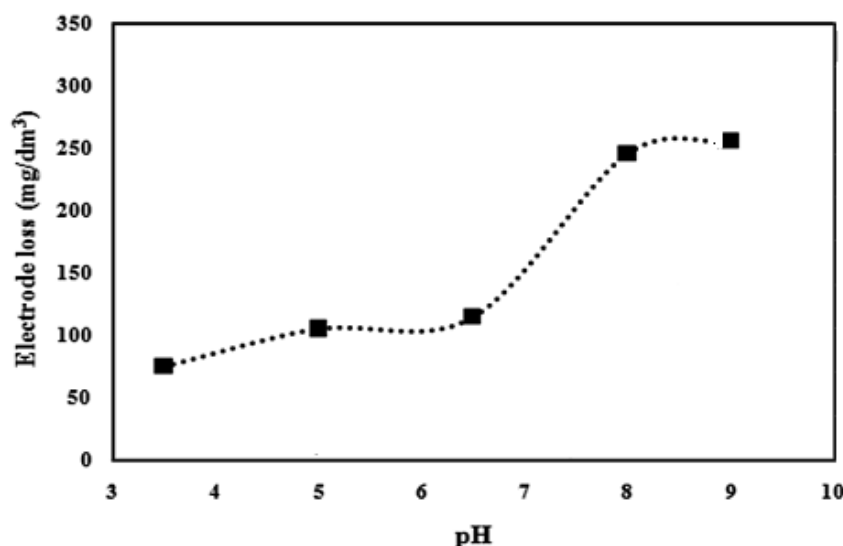
Faraday(96486C mol^{-1}). Ο νόμος του Faraday δίνει μια καλή εκτίμηση της ποσότητας των ιόντων μετάλλου που προκύπτουν από την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος, αν και για την απόδοση του ρεύματος στη διεργασία της EC πρέπει να συνυπολογιστεί το συνολικό δυναμικό(Mollah et al., 2004). Παρακάμπτοντας αυτή την προσέγγιση θεωρείται ότι η τάση του δικτύου ηλεκτροδότησης καλύπτει τις παραπάνω απαιτήσεις. Η πυκνότητα ρεύματος, εκτός από την ποσότητα του μετάλλου, καθορίζει και το μέγεθος των φυσαλίδων που δημιουργούνται, με μια αντίστροφη σχέση. Δηλαδή, όσο η πρώτη αυξάνει, το μέγεθος των φυσαλίδων μειώνεται(Yavuz, 2007). Καθώς αυξάνει η πυκνότητα ρεύματος, αυξάνει και η απόδοση της HK. Παρόλα αυτά, η υπερβολική αύξηση του ρεύματος οδηγεί σε μείωση της απόδοσης, λόγω ότι μέρος της ενέργειας χρησιμοποιείται για την αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα. Ακόμη η επιλογή της εφαρμοσθείσας έντασης του ρεύματος πρέπει να γίνεται συνεκτιμώντας το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος, και το λόγο μεταχειριζόμενου όγκου προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Πάντως, μεγάλη πυκνότητα ρεύματος σημαίνει μικρή μονάδα επεξεργασίας. Η σημασία του μεγέθους των φυσαλίδων που δημιουργούνται έχει νόημα στην παράλληλη διεργασία, την ανάδυση, και για μικρές παροχές ρεύματος. Με την εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος μεγαλύτερη των 20mA/cm^2 , εμφανίζονται φυσαλίδες μεγέθους, $20\text{-}38\mu\text{m}$, γεγονός που δεν οδηγεί σε ξεκάθαρα συμπεράσματα(Chen, 2004).

Αντίθετα με τη συμβατική μέθοδο, στην HK το pH αυξάνει κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Αυτό κρίνει σκόπιμη την παρακολούθησή του για την κατανόηση και τον έλεγχο της διεργασίας, καθώς πολλά φαινόμενα, που σχετίζονται με την κατεύθυνση που θα πάρουν τα προϊόντα οξείδωσης του μετάλλου στην ανόδο, τη φύση των κατιόντων, το είδος των κροκιδωτικών που θα δημιουργηθούν, τους μηχανισμούς απομάκρυνσης και την απόδοση τελικά της HK, λαμβάνουν χώρα. Για την παρατήρηση της επίδρασης του pH, διάφορες προσεγγίσεις έχουν υιοθετηθεί. Κυρίως στη βιβλιογραφία συναντάται η μελέτη της εξέλιξης της HK εξαιτίας ενός αρχικού pH(Yavuz, 2007), ή η ρύθμιση του pH σε ορισμένες τιμές καθ' όλη την διάρκεια της επεξεργασίας, με τη χρήση ρυθμιστικού οξέως(H_2SO_4) ή βάσης(NaOH)(Gengec et al, 2012), για τον προσδιορισμό του βέλτιστου pH για μέγιστη απομάκρυνση χρώματος και COD. Το είδος των αποβλήτων καθορίζει το αρχικό pH, ενώ έχει επίδραση στην αγωγιμότητα του διαλύματος, στην διάλυση του

ηλεκτροδίου της ανόδου, στο ζ-δυναμικό των κολλοειδών και το είδος υδροξειδίων του μετάλλου που δημιουργούνται.

2.8.3 pH και ηλεκτρόδιο(σίδηρος)

Σε $\text{pH} < 3$, ο Fe διαλύεται αυθόρμητα, ακόμα και χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος σε Fe^{3+} . Όμως η αλκαλικότητα της τρισθενούς μορφής σε τόσο όξινες συνθήκες αυξάνει ελάχιστα το συνολικό pH του διαλύματος. Τυπικά ιόντα Fe^{2+} οξειδώνονται προς Fe^{3+} , σε $\text{pH} > 5$, όταν υπάρχουν στο διάλυμα οξειδωτικοί παράγοντες όπως οξυγόνο, ελεύθερες ρίζες ή αρνητικά φορτία. Ο σίδηρος μπορεί να διαλύεται σε ένα μεγάλο φάσμα pH, από το όξινο ως το ελαφρώς αλκαλικό με διάφορους μηχανισμούς και αντιδράσεις. Σε πολύ αλκαλικό περιβάλλον, ο ρυθμός διάλυσης του σιδήρου μειώνεται καθώς ένα υμένιο παθητικοποιεί την επιφάνεια του μετάλλου (Vepsalainen, 2012). Αν και σε όλα τα στάδια μεταβολής του pH από την όξινη μέχρι την αλκαλική περιοχή, παρατηρήθηκε από τους Prajapati & Chaudhari (2013), συνεχής αύξηση της ποσότητας ηλεκτροδίου που καταναλώνεται στην άνοδο (Σχήμα 4). Η παρουσία οξυγόνου είναι απαραίτητη ειδικά σε ένα περιβάλλον αποβλήτων με μεγάλη έλλειψη, γεγονός που επιτυγχάνεται με



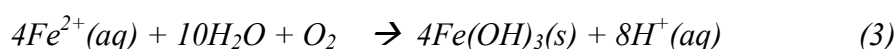
Σχήμα 4. Μεταβολή της μάζας του θυσιαζόμενου ηλεκτροδίου (εν προκειμένω Fe) με την αύξηση του pH

παραγωγή αυτού στην άνοδο, σε ουδέτερες και ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες (Mollah et al, 2004), είτε μέσω αερισμού (Gadd et al, 2010).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι απλές αλλά συμβαίνουν παράλληλα, γι' αυτό και η κατανόηση των φαινομένων αυτών χαίρει έντονου ενδιαφέροντος ενώ απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, για το τι πραγματικά συμβαίνει σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, από το κυρίως σώμα μέχρι τα όρια του συστήματος. Η ανάγνωση διαγραμμάτων Pourbaix για το σίδηρο, σίγουρα μπορεί να βοηθήσει στην εκτίμηση της συμπεριφοράς του (Σχήμα). Οι αντιδράσεις αυτές επηρεάζονται από το pH, ενώ φαίνεται ότι και αυτές με τη σειρά τους επηρεάζουν αυτό, καθώς εξαιτίας τους δημιουργούνται μικροπεριβάλλοντα ιόντων. Χωρίζονται σε κύριες και παράπλευρες αντιδράσεις. Όσον αφορά τα ηλεκτρόδια σιδήρου, δύο μηχανισμοί έχουν προταθεί..

1^{ος} μηχανισμός:

Άνοδος:



Κάθοδος:

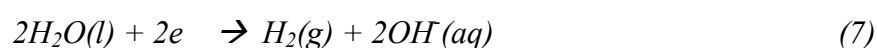


2^{ος} μηχανισμός:

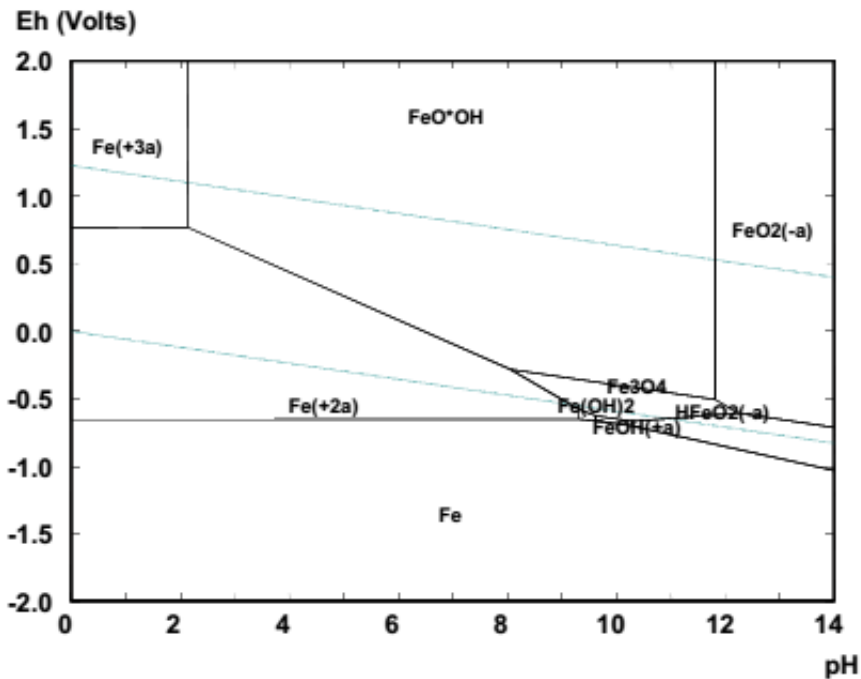
Άνοδος:



Κάθοδος:



(Chaturvedi, 2013)



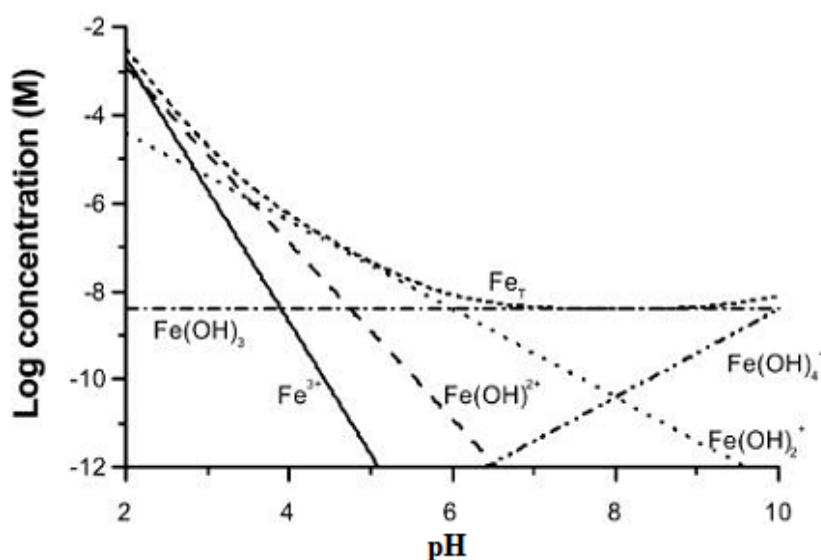
Σχήμα 5. Το διάγραμμα Roubaix δείχνει τη διαλυτότητα του σιδήρου σε υδατικό διάλυμα σε σχέση με το δυναμικό και το pH (Vepsalainen, 2012).

2.8.4 pH και διάλυμα

Το pH των αποβλήτων αυξάνει μετά την αναερόβια επεξεργασία από 4,5 ως και 8,5, ενώ όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, το pH των μελανοϊδινών είναι γύρω στο 2,5 (Ryan et al, 2008). Τα κατιόντα του σιδήρου που έχουν δημιουργηθεί, εξουδετερώνουν απευθείας τις αρνητικά φορτισμένες ομάδες μελανοϊδινών, ή αντιδρούν με τα υδροξύλια που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση του νερού. Το ζήτημα, πότε ο σίδηρος διαλύεται προς δισθενή ή τρισθενή ιόντα, έχει άμεση σχέση με το pH, ενώ έχει αναφερθεί ότι οι μελανοϊδίνες ανάγουν τον Fe^{3+} σε Fe^{2+} (Gadd et al, 2010). Η έκβαση αυτή του φαινομένου, είναι ανεπιθύμητη επειδή το κατιόν Fe^{3+} δρα καλύτερα σαν κροκιδωτικό ενώ, το υδροξείδιο του Fe^{2+} που σχηματίζεται έχει μεγάλη διαλυτότητα και περιορίζει τον μηχανισμό της κατακρήμνισης. Παρόλη τη συζήτηση, κατιόντα σιδήρου της μορφής Fe^{3+} και τα υδροξείδια αυτών, κυριαρχούν σε μεγαλύτερο εύρος pH. Διαγράμματα συγκέντρωσης μετάλλου-pH, έχουν δημιουργηθεί για την παρατήρηση της συμπεριφοράς των μετάλλων, που

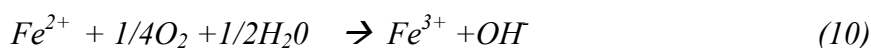
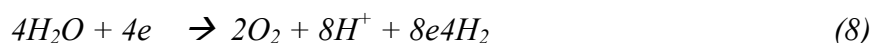
εξυπηρετούν στην κατανόηση τέτοιων συστημάτων. Ένα τέτοιο, είναι το Σχήμα 3. Έτσι στο διάλυμα των αποβλήτων δημιουργούνται μονομερή του $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και του $\text{Fe}(\text{OH})_3$, και πολυμερικές μορφές όπως, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$, ανάλογα με το pH του υδατικού μέσου(Chaturvedi, 2013).

Πιθανός σχηματισμός Fe^{6+} εξαιτίας έντονης οξείδωσης είναι υπό διερεύνηση, καθώς το ιόν αυτό είναι ιδιαίτερα ισχυρό κροκιδωτικό(Gadd et al, 2010). Κατά την μεταβολή του pH από όξινο σε αλκαλικό, οι μορφές των κατιόντων του θυσιαζόμενου σιδήρου εναλλάσσονται την κυριαρχία τους στον αντιδραστήρα και συνεπώς τα προϊόντα των αντιδράσεών τους με τα υπόλοιπα συστατικά. Οι Ryan et al(2008) για παράδειγμα, κάνουν λόγο για την εμφάνιση των μορφών μαγχεμίτη($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και μαγνητίτη(Fe_3O_4) σε βασικό pH που ενισχύει την κροκίδωση. Αντίθετα, σε πολύ βασικό pH(>10 ή 11), ο σχηματισμός $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ μειώνει το ρυθμό κροκίδωσης λόγω κατανάλωσης των κατιόντων του σιδήρου από την περίσσεια υδροξυλίου.



Σχήμα 6. Διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των διάφορων μορφών του σιδήρου που υπάρχουν διαλυμένα σε σχέση με το pH,(Vepsalainen, 2012)

Στην ευρύτερη περιοχή της καθόδου το διάλυμα γίνεται αλκαλικό,, εξαιτίας της ηλεκτρόλυσης του νερού και παραγωγής αερίου H₂(Εξ.7). Έτσι αυξάνεται η συγκέντρωση OH⁻. Αντίθετα, το περιβάλλον της ανόδου αποκτά πιο όξινο χαρακτήρα από τον κύριο όγκο του αποβλήτου, γεγονός που ευνοεί το σχηματισμό Fe³⁺ (Thakur et al, 2009). Στην άνοδο αναφέρεται παραγωγή οξυγόνου από διάφορους ερευνητές(Εξ.8). Σε όξινο περιβάλλον το ηλεκτρόδιο του σιδήρου προσβάλλεται από κατιόντα H⁺, σύμφωνα με την Εξίσωση (9), και έτσι παράγεται H₂(g) στην άνοδο. Αν υπάρχει διαλυτό οξυγόνο, μπορεί να οξειδώσει τον Fe²⁺ σε Fe³⁺,(Εξ.10)



(Prajapadi, Chaudhari, 2013)

Με την χρήση της ΗΚ ως μέθοδο επεξεργασίας, το ιδανικό του σκοπού θα ήταν να θυσιαστεί όσο το δυνατό λιγότερος σίδηρος, ο οποίος να σχηματίσει Fe³⁺ ιόντα, τα οποία στο μεγαλύτερο ποσοστό θα αλληλεπιδράσουν με τα αρνητικά φορτισμένα ρυπαντικά φορτία. Έτσι θα είχαμε την μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης COD και χρώματος και την μικρότερη δαπάνη. Παρόλα αυτά το παρήγορο είναι ότι το σύστημα είναι δυναμικό(με όλη τη σημασία), και αυτό κάνει τη διερεύνησή του να αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

2.8.5 pH και μηχανισμοί απομάκρυνσης

Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του διαλυτού και αιωρούμενων κolloειδών, είναι η κατακρήμνιση η προσρόφηση. Σε χαμηλό pH τα κατιόντα του σιδήρου συνδέονται απευθείας με τους ρυπαντές Εξουδετερώνοντας τα φορτία τους μειώνουν την διαλυτότητά τους. Στα σύμπλοκα που δημιουργούνται, εκτός από την μείωση της διαλυτότητας επιδρά και η αύξηση του βάρους, ειδικά σε αιωρούμενα οργανικά μακροπολυμερή, όπως οι μελανοϊδίνες, καθιστώντας την απομάκρυνση αυτού του κλάσματος αποβλήτων ευκολότερη(Kumar et al, 2009). Η προσρόφηση κάνει την εμφάνισή της σε τιμές pH>6. Τότε, παρουσία άμορφων πολυμορφικών δομών υδροξειδίων του σιδήρου γίνεται δυνατό οργανικές ουσίες να

προσροφηθούν και να απομακρυνθούν(Thakur et al, 2009). Η προσρόφηση, όταν εφαρμόζεται ΗΚ, είναι 100 φορές μεγαλύτερη, εξαιτίας του επιτόπου σχηματισμού κροκιδωτών, σε σύγκριση με την προσθήκη χημικών κροκιδωτικών(Mollah et al, 2004). Ακόμη αυτό που συμβαίνει κατά την εφαρμογή της ΗΚ, είναι ότι τα στοιχεία του μετάλλου που διαλύεται από την άνοδο, είναι πολύ μικρότερα και άρα πολύ περισσότερα. Λόγω συνθηκών δημιουργούν αυθόρμητα, σχεδόν ακαριαία άμορφα πολυμερή κροκιδωτικά κολλοειδών διαστάσεων, με αποτέλεσμα όταν αυτά κατακαθίσουν ή αναδυθούν, λόγω των φυσαλίδων που παράγονται, να απομακρύνουν και ρύπους κολλοειδείς ή διαλυτούς, με ένα μηχανισμό προσρόφησης-συμπαρασυρμού(sweep-coagulation)(Kumar et al, 2009)

2.8.6 Διάρκεια-Αγωγιμότητα-απόσταση ηλεκτροδίων-Αραίωση

Από τον νόμο του Faraday, φαίνεται ότι ο χρόνος εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου έχει σχέση ανάλογη με την ποσότητα διάλυσης του μετάλλου από το ηλεκτρόδιο της ανόδου και συνεπώς με την απομάκρυνση COD(Thakur et al, 2009). Παρόλα αυτά η απόδοση της διεργασίας σχετικά το χρόνο, δείχνει να επηρεάζεται από την αγωγιμότητα και το βαθμό αραίωσης. Πιο συγκεκριμένα, εάν η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μικρή, τότε όσο και να διαρκέσει η διεργασία το μόνο που μπορεί να επιτευχθεί είναι η αύξηση της θερμοκρασίας. Αν υπάρχει ανάγκη, αύξηση της αγωγιμότητας μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ηλεκτρολυτών, π.χ. Na_2SO_4 . Όταν η αγωγιμότητα είναι μεγάλη το pH δεν είναι και τόσο σημαντικός παράγοντας(Chen, 2004).

Η απόσταση των ηλεκτροδίων επηρεάζει μόνο σχεδιαστικά την απόδοση της ΗΚ. Το υγρό απόβλητο στην διεργασία παίζει επίσης το ρόλο της ωμικής αντίστασης. Αύξηση της απόστασης οδηγεί στην αύξηση της αντίστασης που οφείλεται στο διάλυμα μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί.(Prajapati, Chaudhari, 2013). Όμως, οι Thakur et al(2009), παρατήρησαν κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων, ότι το ποσοστό απομάκρυνσης χρώματος και COD, παραμένει σταθερό για απόσταση από 1-2 και 1-3cm αντίστοιχα. Η αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων αυξάνει την αντίσταση του μέσου σύμφωνα με την εξίσωση(11). Έτσι συμμετέχοντας εμμέσως στο νόμο του Faraday(Εξ.1), μειώνει την ποσότητα του μετάλλου που διαλύεται στον όγκο των αποβλήτων και τελικά την απομάκρυνση COD(Prajapadi, Chaudhari, 2013).

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο επιφανειακής απόκρισης Box-Behnken, οι Krishna et al(2007), έδειξαν πως η απομάκρυνση χρώματος αυξάνει με το χρόνο ανεξάρτητα με την αραιώση(σημειωτέο δε, πως το εύρος αραιώσεων κυμάνθηκε 10-30%).

$$R = g / KA \quad (11)$$

Όπου R η ωμική αντίσταση, g η απόσταση, K η ειδ. αγωγιμότητα του κελιού και A η επιφάνεια του μετάλλου(Prajaradi, Chaudhari, 2013).

Η αραιώση των αποβλήτων οδηγεί σε αύξηση της αλληλεπίδρασης του νερού με το ρυπαντικό φορτίο. Όμως υπερβολική αραιώση μπορεί να προκαλέσει μείωση της αγωγιμότητας και ανάγκη για εφαρμογή μεγαλύτερης έντασης ρεύματος για την επεξεργασία ή προσθήκη ηλεκτρολύτη.

Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος οφείλεται στην παρουσία αλάτων και εξαρτάται από το υπολειμματικό μεταλλικό ιόν στο δ/μα των αποβλήτων και το τελικό pH. Ο Versalainen(2012) αναφέρει, ότι όταν το αρχικό pH ήταν όξινο, η αγωγιμότητα ήταν πιο αυξημένη σχετικά με την περίπτωση που το αρχικό pH ήταν ουδέτερο, εξαιτίας της αύξησης των ιόντων στο διάλυμα ενώ σε μεγαλύτερο αρχικό pH, η αγωγιμότητα εμφάνισε μείωση. Για την φυσιολογική λειτουργία της HK, 20% Cl⁻ χρειάζεται ανάμεσα στα ανιόντα του διαλύματος. Αυξημένη αγωγιμότητα οδηγεί σε μείωση της κατανάλωσης του ρεύματος(Chen, 2004).

Πίνακας 1. Σύγκριση της επιτυχούς απομάκρυνσης χρώματος και COD, με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας από τη βιβλιογραφία, όπως αποτυπώθηκαν από τον Chaturvedi,(2013)

Παράμετρ.	χημική κροκίδωση	Βιολογική επεξεργ.	Φ/χ μέθοδοι	Μεμβράνες & Ιοντοανταλλαγή	HK
Χρώμα	89	100	77-100	99,8 (μεμβράνες)	100
COD	94	90-96	80-100	99,9 (μεμβράνες)	87,3- 87,7

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα εργαστηριακό, κυλινδρικό αντιδραστήρα χωρητικότητας 2L και διαμέτρου 13cm. Τα ηλεκτρόδια χαλκού 99.9% καθαρότητας και σιδήρου καθαρότητας >98% που χρησιμοποιήθηκαν, είχαν συνολική επιφάνεια 128cm^2 (διαστάσεων $8 \times 8\text{cm}$ έκαστο) και η απόσταση μεταξύ τους στον αντιδραστήρα, διατηρήθηκε σταθερή στα 2.5cm. Αερισμός υπήρχε σε όλα τα πειράματα μέσω ενός κεραμικού διαχυτήρα με μέγεθος πόρων 10-16 μm . Για την παροχή ρεύματος, χρησιμοποιήθηκε τροφοδοτικό Yokoyama Electric Works Ltd. Για τη μέτρηση pH χρησιμοποιήθηκε μοντέλο HI 8519 της εταιρίας Hanna Instruments και για τη μέτρηση της αγωγιμότητας, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο H18733 conductivity meter της εταιρίας Hanna. Για τον προσδιορισμό του COD, των νιτρικών και των αμμωνιακών χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα LCK kits της εταιρίας Hange-Lange σε ένα φασματοφωτόμετρο DR-2800. Στο ίδιο φασματοφωτόμετρο, έγινε και η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός στα 475nm, πριν και μετά το πέρας της ηλεκτροκροκίδωσης για τον υπολογισμό του ποσοστού % απομάκρυνσης χρώματος.

3.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Τα απόβλητα μελάσας που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, προμηθεύτηκαν από μια τοπική βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας, τα οποία είχαν υποστεί βιολογική επεξεργασία, με τα εξής χαρακτηριστικά: το αρχικό COD υπολογίστηκε 4150mg/l , το $\text{pH}=8.5$, τα νιτρικά (NO_3) 44.7mg/l και τα αμμωνιακά (NH_4) 820mg/l . Η αραίωση των δειγμάτων κυμάνθηκε από 0-90% σε νερό, όπου για την αραίωση χρησιμοποιήθηκε εμφιαλωμένο νερό. Η συνολική ποσότητα του δείγματος στον αντιδραστήρα ήταν 1.5 L. Η πυκνότητα ρεύματος (current density), ρυθμίστηκε από 5-40 mA/cm^2 . Λόγω της μεγάλης αραίωσης (90% νερό), η αγωγιμότητα ήταν πολύ μικρή και δεν γινόταν να επιτευχθεί η σωστή τιμή πυκνότητας ρεύματος, χρειάστηκε η προσθήκη θεικού νατρίου (Na_2SO_4), ποσότητας 20-23g για την επίτευξη τιμής αγωγιμότητας 20 mS/cm , ώστε να διατηρηθεί σταθερή η τιμή της. Η τάση του ρεύματος, το pH, η αγωγιμότητα και η θερμοκρασία, μετρούνταν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επίσης,

λόγω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, η αγωγιμότητα αυξανόταν αρκετά, οπότε χρειαζόταν η συνεχής ρύθμιση της τάσης, ώστε να διατηρηθεί η πυκνότητα ρεύματος στην επιθυμητή τιμή. Τα ηλεκτρόδια σιδήρου και χαλκού ζυγίζονταν πριν και μετά τη διεξαγωγή του κάθε πειράματος, για να υπολογιστεί η ποσότητα του σιδήρου που οξειδώθηκε και η ποσότητα κροκιδωμάτων που έχει κατακαθίσει επιπλέον στο χαλκό.

3.3 Υπολογισμός κόστους λειτουργίας

Το κόστος λειτουργίας της κάθε πειραματικής διαδικασίας (σε euro/ kg απομακρυσμένου COD) υπολογίστηκε ως εξής: η παράμετρος P που συμβολίζει την κατανάλωση ενέργειας, υπολογίστηκε από την εξίσωση $P=V \cdot I$ όπου V είναι ο μέσος όρος των τιμών της τάσης του ρεύματος στο πέρας κάθε πειράματος και I είναι η πυκνότητα ρεύματος του κάθε πειράματος. Στη συνέχεια, το P πολλαπλασιάστηκε με τη συνολική διάρκεια του κάθε πειράματος για τον υπολογισμό των KWh που καταναλώθηκαν. Έπειτα, η τιμή των KWh διαιρέθηκε με την τιμή των kg / απομακρυσμένου COD και τέλος πολλαπλασιάστηκε με μια ενδεικτική τιμή της κίλοβατώρας (0.09 euro/ KWh).

3.4 Σχεδιασμός πειραμάτων

Διεξήχθησαν 15 πειράματα, από 2 φορές το καθένα, μεταβάλλοντας κάθε φορά έναν από τους παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη (χρόνος, πυκνότητα ρεύματος, αραίωση %). Στον πίνακα 1, φαίνονται οι σχεδιαστικές παράμετροι των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Πίνακας 2 Συνθήκες πειραμάτων που διεξήχθησαν

Πείραμα	χρόνος (ώρες)	πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	αραίωση(% νερό)
1	0,5	5	45
2	4	5	45
3	0,5	40	45
4	4	40	45
5	0,5	22,5	0
6	4	22,5	0
7	0,5	22,5	90
8	4	22,5	90
9	2,25	5	0
10	2,25	40	0
11	2,25	5	90
12	2,25	40	90
13	2,25	22,5	45
14	2,25	22,5	45
15	2,25	22,5	45

Για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε στατιστικό μοντέλο επιφάνειας απόκρισης Box Behnken, με τρεις παράγοντες σχεδίου από τρία επίπεδα έκαστος και τέσσερις μεταβλητές απόκρισης. Οι παράγοντες σχεδίου αναφέρονται στο χρόνο (ώρες), στην πυκνότητα ρεύματος (mA/cm²) και στην αραίωση (% σε νερό), ενώ οι μεταβλητές απόκρισης αναφέρονται στο ποσοστό απομάκρυνσης % COD, στο ποσοστό απομάκρυνσης % NH₄, στο ποσοστό απομάκρυνσης % NO₃ και στο κόστος.

3.5 Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων

Οι φυσικοχημικές παράμετροι που λήφθηκαν υπόψη κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, είναι το pH, η θερμοκρασία, η αγωγιμότητα, η απορρόφηση φωτός (475nm) και ο προσδιορισμός COD. Οι μετρήσεις των παραπάνω, έγιναν σε τακτά

χρονικά διαστήματα, στα οποία διακοπτόταν η διεξαγωγή του πειράματος για μικρό χρονικό διάστημα, για την αποφυγή σφαλμάτων λόγω διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος και για τη λήψη τιμών μεγαλύτερης ακρίβειας για την περαιτέρω στατιστική ανάλυσή τους και τη διεξαγωγή ορθότερων συμπερασμάτων (για παράδειγμα, στο πείραμα 2, το οποίο διαρκεί 4 ώρες, οι τιμές λήφθηκαν στις 0.5-1-2-3-4 ώρες).

3.5.1 Μέτρηση pH

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του pH είναι το μοντέλο HI 8519 της εταιρίας Hana Instruments, του οποίου η ακρίβεια είναι 0.01 μονάδες. Αρχικά, γινόταν ρύθμιση της συσκευής με τη χρήση πρότυπου διαλύματος με pH 7 (Titrisol 9880).

3.5.2 Μέτρηση αγωγιμότητας

Σαν αγωγιμότητα σε ένα διάλυμα, εκφράζεται η ευκολία της διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα σε αυτό. Αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και με τη διάλυση διαφόρων συστατικών σε αυτό. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο HI8733 Conductivity meter της εταιρίας HANNA.

3.5.3 Απορρόφηση φωτός

Η τιμή της απορρόφησης, έχει ως σκοπό, τον προσδιορισμό της έντασης του χρώματος σε ένα διάλυμα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο χρωματισμός των δειγμάτων οφείλεται κυρίως στην παρουσία οργανικών ουσιών αλλά και άλλων μεταλλικών αλάτων. Η μέτρηση της απορρόφησης έγινε στα 475nm (σε αυτό το μήκος κύματος παρατηρήθηκε η μέγιστη απορρόφηση για το καφέ χρώμα) σε φασματοφωτόμετρο DR-2800 στην αρχή και στο τέλος της κάθε διεξαγωγής πειράματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο τέλος του κάθε πειράματος, το δείγμα αφηνόταν για μια μέρα ώστε να γίνει η μέγιστη δυνατή κατακάθιση των διαφόρων στερεών και ο προσδιορισμός γινόταν την επόμενη μέρα. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή της απορρόφησης, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απομάκρυνση του χρώματος.

3.5.4 Προσδιορισμός COD

Το COD, εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που είναι απαραίτητη για την οξείδωση των οργανικών ουσιών που υπάρχουν σε ένα δείγμα. Όσο μεγαλύτερη είναι

αυτή η ποσότητα, τόσο πιο ρυπογόνο είναι το δείγμα. Για τον προσδιορισμό του, χρησιμοποιήθηκαν ειδικά αντιδραστήρια LCK kits της εταιρίας Hange-Lange στα οποία προστέθηκαν 4ml δείγματος 50% αραιωμένο σε νερό, ανακινήθηκαν καλά ώστε να γίνει σωστή ομογενοποίηση και τοποθετήθηκαν για 2h στους 148 °C σε κατάλληλο αντιδραστήρα (Thermoreactor CR 3000 WTW). Στη συνέχεια, τα φιαλίδια αφήνονταν να κρυώσουν σε ποτήρι που περιείχε νερό βρύσης μέχρι να φτάσει η θερμοκρασία τους τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος πραγματοποιούνταν η μέτρηση του COD (mg/l) σε ένα φασματοφωτόμετρο DR-2800.

3.5.5 Μέτρηση θερμοκρασίας

Η μεταβολή της θερμοκρασίας αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη διεξαγωγή των φυσικοχημικών αντιδράσεων και για αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Η αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί αύξηση της κινητικής των αντιδράσεων με αποτέλεσμα αυτές να εκτελούνται πιο γρήγορα. Από την άλλη μεριά όμως, αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει και απώλεια ενέργειας διότι μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας που εφαρμόζεται μετατρέπεται σε θερμότητα. Επίσης η θερμοκρασία έχει επίδραση και στην μεταβολή της αγωγιμότητας, καθώς με την αύξηση της παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας. Αυτό όμως συνεπάγεται και μείωση της έντασης του ρεύματος που απαιτείται για την επίτευξη της επιθυμητής πυκνότητας ρεύματος και άρα μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της θερμοκρασίας είναι το μοντέλο HI 8519 της εταιρίας Hana Instruments.

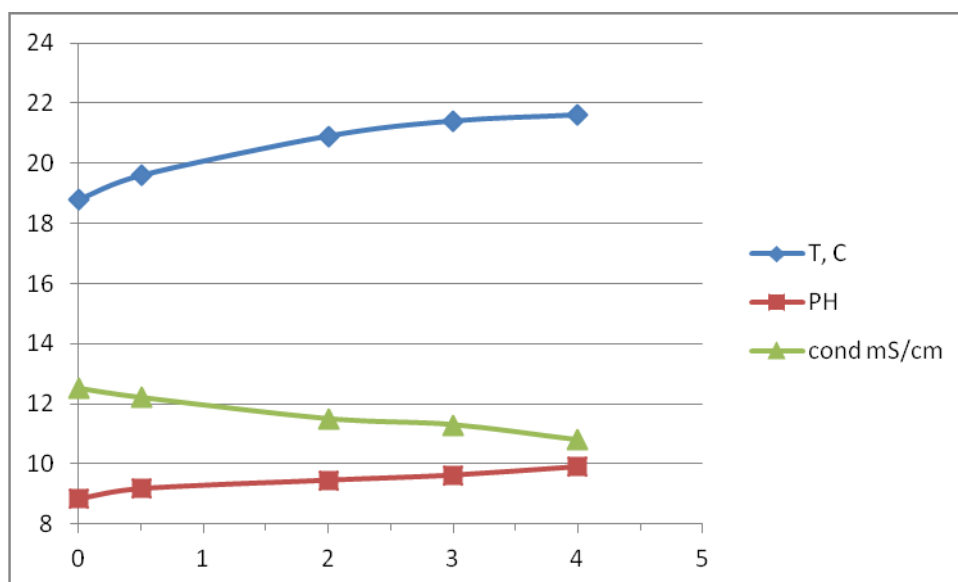
4.Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Θερμοκρασία- pH- αγωγιμότητα

Ύστερα από τη διεξαγωγή των παραπάνω πειραμάτων, μελετήθηκε η μεταβολή των φυσικοχημικών παραγόντων σε συνάρτηση με το χρόνο και προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα τα οποία θα συζητηθούν περαιτέρω. Στα παρακάτω διαγράμματα, παρουσιάζεται η μεταβολή των φυσικοχημικών παραγόντων, όπως αυτή προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 7, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα 1 και 2 (current density 5 mA/cm² , 45% αραιώση, διάρκεια 0.5 και 4 ώρες). Παρατηρείται μια μικρή αύξηση στη θερμοκρασία της τάξης του 2.8 από τους 18.8

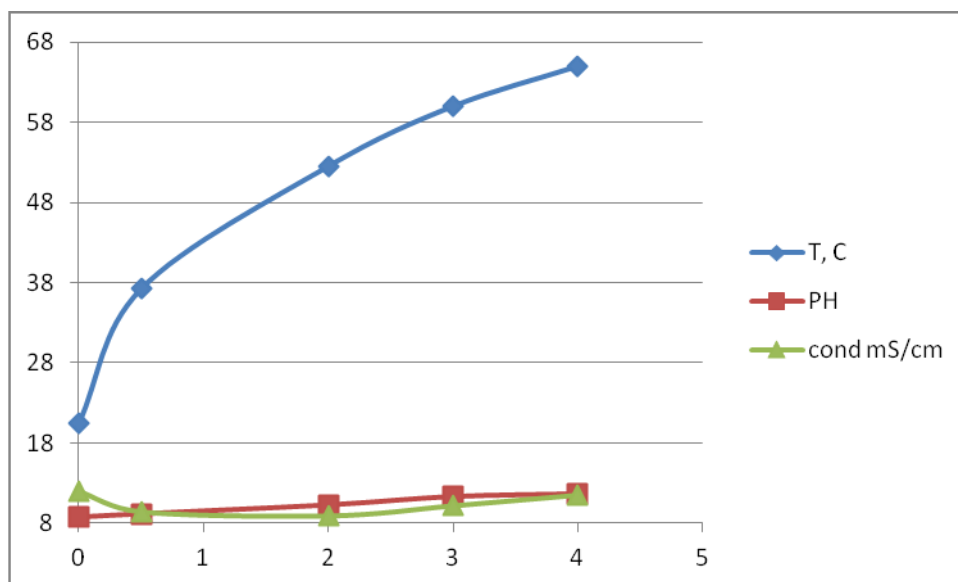
$^{\circ}\text{C}$ στους 21.6°C και στην τιμή pH από 8.83 σε 9.9, ενώ η αγωγιμότητα μειώνεται από τα 12.5 mS/cm στα 10.8 mS/cm . Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας δεν μπορεί να θεωρηθεί σημαντική και οφείλεται στην μετατροπή ενός μέρους της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμότητα δηλαδή υπάρχει απώλεια της ενέργειας που εφαρμόζεται. Η ενέργεια που εφαρμόζεται όμως είναι πολύ μικρή και έτσι το κόστος της απώλειας που υφίσταται δεν είναι σημαντικό για να ληφθεί υπόψη. Η αύξηση του pH οφείλεται στην απομάκρυνση των ανθρακικών ενώσεων λόγω της ηλεκτροκροκίδωσης και στην παραγωγή υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου. Η απομάκρυνση και η παραγωγή αντίστοιχα είναι μικρή λόγω εφαρμογής μικρής έντασης ρεύματος. Η μείωση της αγωγιμότητας, οφείλεται στην απομάκρυνση των ρυπογόνων ουσιών και των ιόντων λόγω της ηλεκτροκροκίδωσης.



Σχήμα 7. Μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες του πειράματος 1 και 2 (current density 5 mA/cm^2 , 45% αραίωση, διάρκεια 0.5 και 4 ώρες)

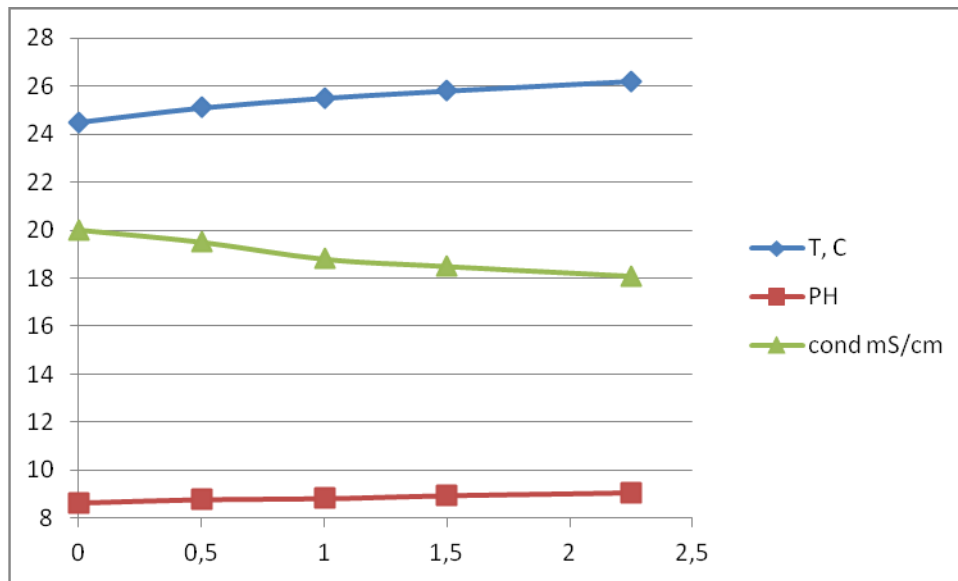
Στο σχήμα 8, εμφανίζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα 3 και 4 (current density 40 mA/cm^2 , 45% αραίωση, διάρκεια 0.5 και 4 ώρες). Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι πολύ μεγάλη και φτάνει από τους 20°C που είχε αρχικά μέχρι τους 65°C στο τέλος του πειράματος. Αυτό παρατηρείται διότι η ένταση του

ηλεκτρικού ρεύματος που εφαρμόζεται είναι αρκετά υψηλή, με αποτέλεσμα να μετατρέπεται περισσότερη ενέργεια σε θερμότητα σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα. Η αγωγιμότητα, μειώνεται από τα 12 mS/cm στα 8.95 mS/cm στις πρώτες 2 ώρες για τον ίδιο λόγο όπως και παραπάνω. Στη συνέχεια όμως, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας μέχρι τα 11.52 mS/cm, διότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η αγωγιμότητα. Όσον αφορά το pH, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση περίπου 3 μονάδες, από το 8.76 στο 11.6, λόγω της έντονης παραγωγής υδροξειδίου του σιδήρου από την μεγάλη ένταση της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.



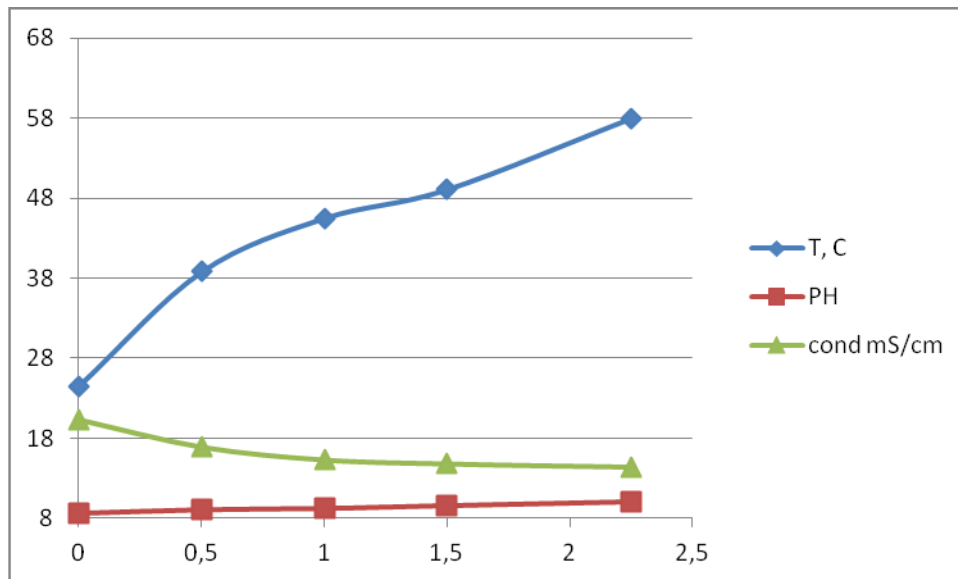
Σχήμα 8 Μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες του πειράματος 3 και 4 (current density 40 mA/cm², 45% αραίωση, διάρκεια 0.5 και 4 ώρες)

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 9), σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος 9 (current density 5 mA/cm², 0% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες) οι μεταβολές που υφίστανται οι τιμές pH, θερμοκρασίας και αγωγιμότητας είναι παρόμοιες με αυτές του πειράματος 2. Αυτό δείχνει ότι σε μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος, η αραίωση δεν μπορεί να προκαλέσει κάποια σημαντική διαφορά.



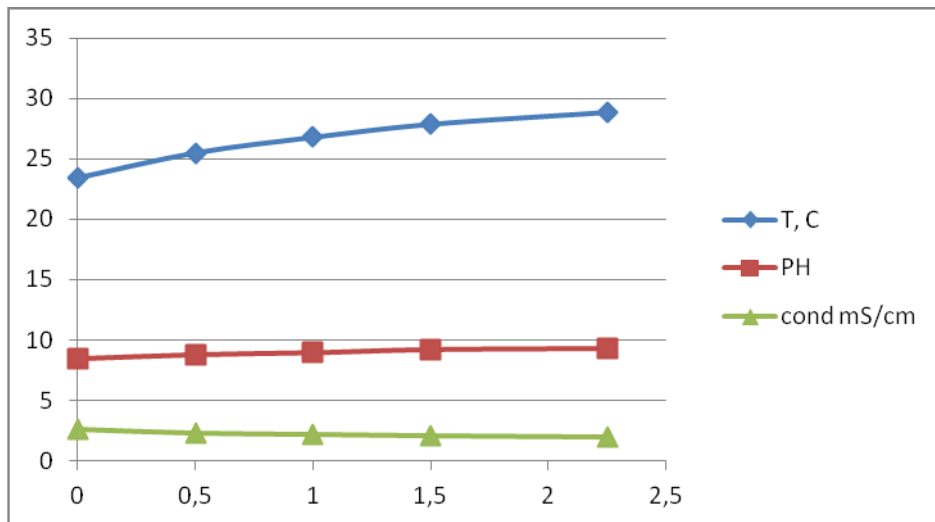
Σχήμα 9 Μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες του πειράματος 9 (current density 5 mA/cm^2 , 0% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες)

Στο σχήμα 10, δίνονται τα αποτελέσματα του πειράματος 10 (current density 40 mA/cm^2 , 0% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες). Η θερμοκρασία αυξήθηκε σημαντικά από τους $24.5 \text{ }^\circ\text{C}$ στους $58 \text{ }^\circ\text{C}$ όπως είχε συμβεί κάτι παρόμοιο και στο πείραμα 4 που είχε εφαρμοστεί η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος. Η απομάκρυνση των ανθρακικών και των διαφόρων ιόντων είναι έντονη σε αυτές τις συνθήκες, για αυτό και η αγωγιμότητα παρουσιάζει μείωση σε όλη τη διάρκεια του πειράματος (από τα 20.3 mS/cm στο 14.4 mS/cm). Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν μπόρεσε να επηρεάσει την αγωγιμότητα καθώς έπρεπε να αυξηθεί με την άνοδό της. Αυτό μπορεί να συνέβη γιατί ο χρόνος διεξαγωγής του πειράματος να μην ήταν αρκετός ώστε να μπορέσει η άνοδος της θερμοκρασίας να προκαλέσει την αύξηση της αγωγιμότητας σε αυτές τις έντονες συνθήκες. Το pH όπως ήταν αναμενόμενο αυξήθηκε από το 8.6 στο 10.05 λόγω έντονης παραγωγής υδροξειδίου του σιδήρου και απομάκρυνσης ανθρακικών ενώσεων.



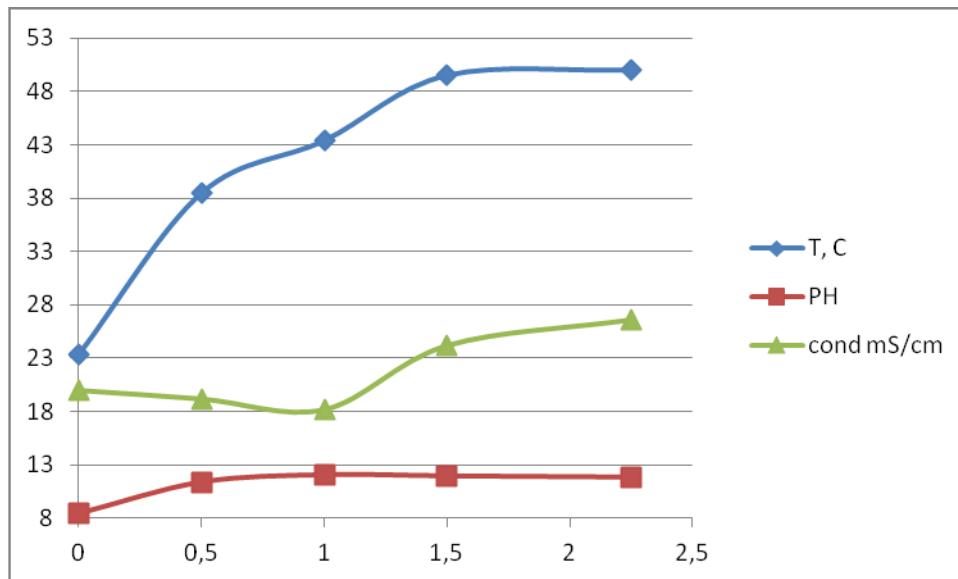
Σχήμα 10 Μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες του πειράματος 10 (current density 40 mA/cm^2 , 0% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες)

Στο πείραμα 11 (Σχήμα 11) οι μεταβολές στη θερμοκρασία, το pH και την αγωγιμότητα είναι μικρές λόγω της μικρής εφαρμοζόμενης έντασης του ρεύματος. Η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους $23.4 \text{ }^\circ\text{C}$ στους $28.9 \text{ }^\circ\text{C}$ και το pH από το 8.5 ανέβηκε στο 9.26. Όσον αφορά την αγωγιμότητα, αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή από την αρχή του πειράματος ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα λόγω της μεγάλης αραίωσης (90%). Η τιμή της αρχικά ήταν 2.6 mS/cm και μειώθηκε μέχρι τα 2 mS/cm .



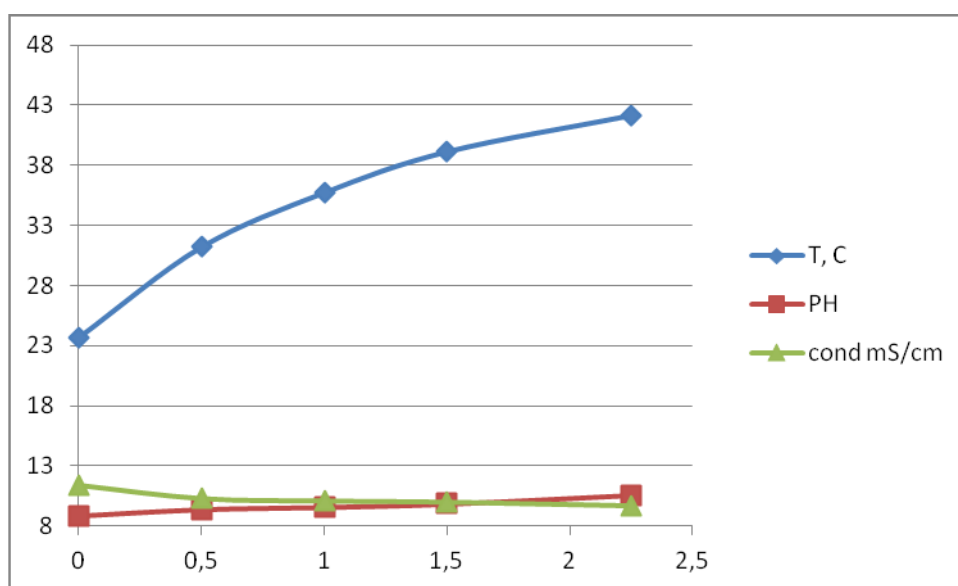
Σχήμα 11 Μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες του πειράματος 11 (current density 5 mA/cm^2 , 90% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες)

Στο σχήμα 12, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος 12 (current density 40 mA/cm^2 , 90% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες). Σε αυτή την περίπτωση, εξαιτίας της μεγάλης αραίωσης του δείγματος, η τιμή της αγωγιμότητας διατηρούνταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα (2 mS/cm). Για αυτό το λόγο, για να μπορέσει να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή πυκνότητας ρεύματος, χρειάστηκε η προσθήκη 20.26 g θεικού νατρίου (Na_2SO_4) για να φτάσει η αγωγιμότητα στα 20 mS/cm . Η θερμοκρασία όπως ήταν αναμενόμενο σημείωσε σημαντική αύξηση από τους $23.4 \text{ }^\circ\text{C}$ στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$ λόγω της εφαρμογής μεγάλης πυκνότητας ρεύματος, καθώς και το pH αυξήθηκε όπως ήταν λογικό από το 8.48 στο 11.85 λόγω της έντονης παραγωγής υδροξειδίου του σιδήρου. Η αγωγιμότητα, μέχρι την πρώτη ώρα του πειράματος είχε καθοδική τάση από τα 20 mS/cm έφτασε στα 18.2 mS/cm , αλλά στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του πειράματος είχε ανοδική τάση και έφτασε μέχρι τα 26.6 mS/cm . Αυτό δείχνει ότι παρά την απομάκρυνση των ανθρακικών ενώσεων η οποία θα έπρεπε να προκαλέσει τη μείωση της αγωγιμότητας, η θερμοκρασία κατάφερε να επηρεάσει την αγωγιμότητα και να προκαλέσει την αύξησή της.



Σχήμα 12 Μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες του πειράματος 12 (current density 40 mA/cm^2 , 90% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες)

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 13), απεικονίζονται οι μεταβολές της θερμοκρασίας, του pH και της αγωγιμότητας κατά τη διεξαγωγή του πειράματος 13 (current density 22.5 mA/cm^2 , 45% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες). Η θερμοκρασία αυξάνεται από τους $23.7 \text{ }^\circ\text{C}$ στους $42.1 \text{ }^\circ\text{C}$, η οποία είναι αρκετά σημαντική αύξηση δεδομένου ότι η πυκνότητα ρεύματος αρκετά μεγάλη. Η τιμή pH αυξήθηκε από το 8.86 στο 10.59 το οποίο δείχνει ότι και σε μεσαίες τιμές πυκνότητας ρεύματος, η παραγωγή υδροξειδίου του σιδήρου είναι αρκετή. Η αγωγιμότητα μειωνόταν σε όλη τη διάρκεια του πειράματος από τα 11.4 mS/cm στα 9.7 mS/cm , το οποίο σημαίνει ότι η μεσαία τιμή αγωγιμότητας μπορεί να προσφέρει ικανοποιητική απομάκρυνση ανθρακικών ιόντων και αλάτων, αλλά η αύξηση της θερμοκρασίας δεν κατάφερε να επιφέρει την αύξηση της αγωγιμότητας. Αυτό ίσως συνέβη διότι ο συνολικός χρόνος του πειράματος δεν ήταν αρκετός ώστε να μπορέσει η θερμοκρασία να επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας.



Σχήμα 13 Μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες του πειράματος 13 (current density 22.5 mA/cm^2 , 45% αραίωση, διάρκεια 2.25 ώρες)

4.2 COD-NH₄-NO₃-log cost

Σχετικά με το ποσοστό απομάκρυνσης χρώματος, COD, NH₄, NO₃ ο υπολογισμός και για τα 15 πειράματα που εκτελέστηκαν, προέκυψε από το λόγο της διαφοράς της αρχικής τιμής τους μείων της τελικής προς την αρχική και σαν αντιπροσωπευτική τιμή επιλέχθηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων διότι τα 15 πειράματα εκτελέστηκαν δυο φορές. Όσον αφορά τα ποσοστά απομάκρυνσής τους μαζί με το λογαριθμημένο κόστος δίνονται στον πίνακα 3. Όπως φαίνεται παρακάτω, τα ποσοστά απομάκρυνσης χρώματος ήταν αρκετά υψηλά με μέγιστη τιμή 96.8%. Επίσης, η απομάκρυνση χρώματος, βρέθηκε να έχει μεγάλη σχέση με την απομάκρυνση του COD και για αυτό δεν αντιμετωπίστηκε σαν μεταβλητή απόκρισης. Σε κάποια πειράματα, τα ποσοστά απομάκρυνσης των NH₄, NO₃, σημείωσαν αρνητικές τιμές, το οποίο σημαίνει ότι οι τιμές τους στο τέλος του πειράματος ήταν μεγαλύτερες από τις αρχικές. Αυτό, οφείλεται στην παραγωγή αμμωνιακών από οργανικό άζωτο λόγω των αντιδράσεων αποσύνθεσης και στην παραγωγή αζώτου από αντιδράσεις νιτροποίησης.

Πίνακας 3 Απομάκρυνση % χρώματος, COD, αμμωνιακών (NH₄), νιτρικών (NO₃) και λογαριθμημένο κόστος σε euro/Kg COD

Πείραμα	% Απομάκρυνση χρώματος	% Απομάκρυνση COD	%Απομάκρυνση NH ₄	%Απομάκρυνση NO ₃	log κόστος
1	10,4	10,75	37,20	-35,00	-0,514989
2	51,6	31,3	9,01	-15,63	-0,082757
3	63,9	37,6	6,21	18,30	0,5390761
4	85,7	50,9	75,30	55,61	1,307282
5	19,4	22,95	13,94	-16,27	-0,175549
6	68,7	46,3	40,80	35,25	0,4207806
7	63,9	29,45	-16,83	13,57	0,7185017
8	85,9	53	33,05	58,30	1,365488
9	20,7	13	7,75	19,13	-0,35164
10	65,0	35	35,17	33,49	0,7323938
11	76,4	48,3	-3,12	37,00	0,6994041
12	96,8	51,55	42,31	58,63	1,5194999
13	75,2	45,15	30,78	45,58	0,605305
14	72,6	42,8	12,63	36,81	0,6273659
15	63,4	40	18,11	41,30	0,5921768

Πίνακας 4. Συγκεντρωτική παρουσίαση των εξισώσεων που εξήχθησαν μέσω της στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων με την μέθοδο επιφανειακής απόκρισης Box-Behnken

$$\%NH_4 = 22,82 + 14,71(\text{Time}) + 13,52(\text{Curr dens}) + 24,32 (\text{Time}*\text{Curr dens})$$

$$\text{Lack-of-Fit test: } p=0,409, R^2=77,9\% R^2_{\text{adj}}=71,96\% R^2_{\text{pred}}=40,65\%$$

$$\%COD = 37,2 + 10,09(\text{Time}) + 8,96(\text{Curr dens}) + 8,13(\%Water)$$

$$\text{Lack-of-Fit test: } p=0,104, R^2=78,22\% R^2_{\text{adj}}=72,28\% R^2_{\text{pred}}=57,35\%$$

$$\%NO_3 = 38,85 + 19,11(\text{Time}) + 20,17(\text{Curr dens}) + 11,99(\%Water) - 24,58(\text{Time})^2$$

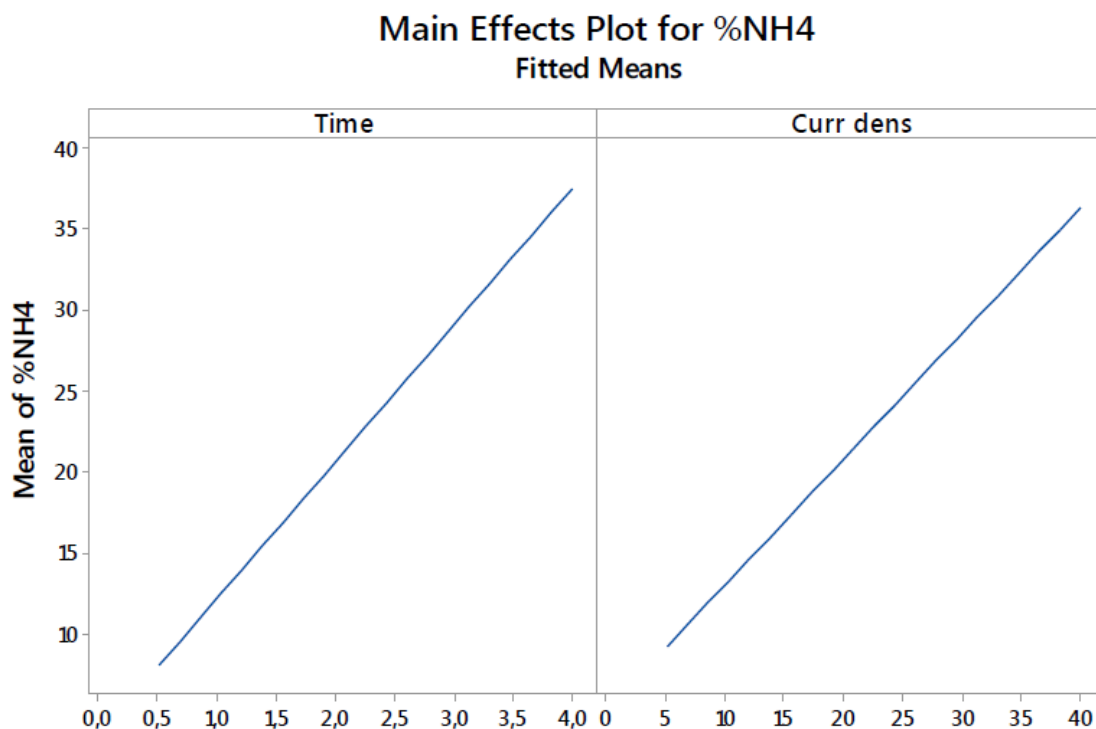
$$\text{Lack-of-Fit test: } p=0,077, R^2=83,17\% R^2_{\text{adj}}=76,44\% R^2_{\text{pred}}=56,81\%$$

$$\log\text{COST} = 0,532 + 0,306(\text{Time}) + 0,544(\text{Curr dens}) + 0,460(\%Water) - 0,169(\text{Time})^2 + 0,169(\%Water)^2$$

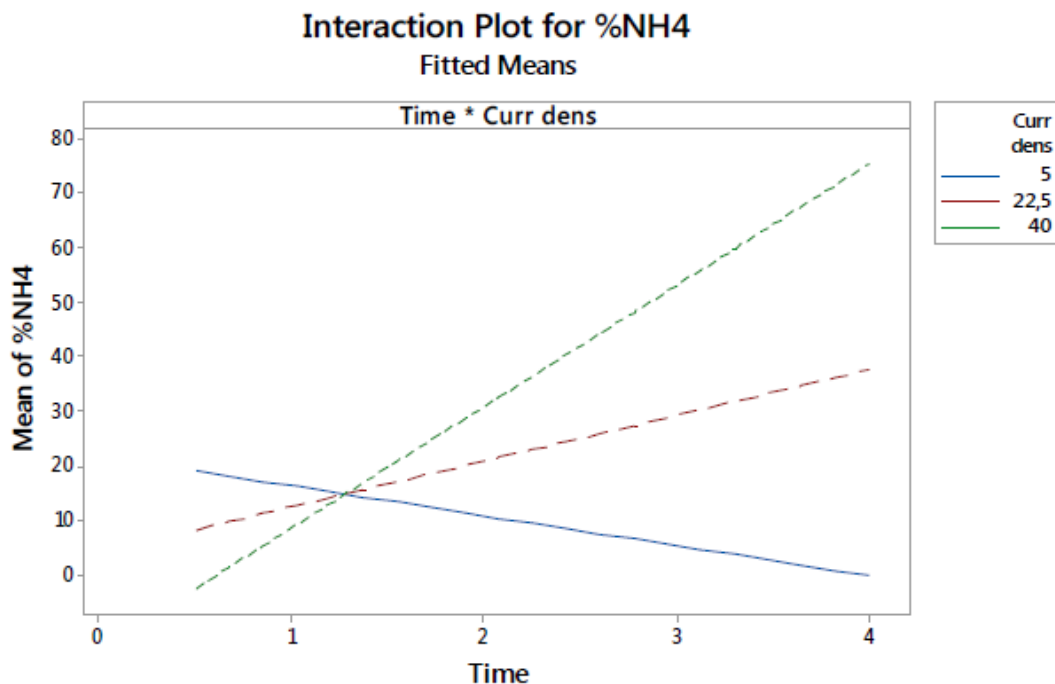
$$\text{Lack-of-Fit test: } p=0,054, R^2=97,49\% R^2_{\text{adj}}=96,10\% R^2_{\text{pred}}=92,40\%$$

Ακολουθεί σχολιασμός των αποτελεσμάτων των γραφημάτων που εξήχθησαν από το στατιστικό πρόγραμμα, Minitab 16

Στο σχήμα (14), παρουσιάζεται η συμπεριφορά της απομάκρυνσης των NH_4 σε συνάρτηση με τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης και της πυκνότητας ρεύματος. Όπως φαίνεται καθαρά, και η διάρκεια ηλεκτροκροκίδωσης και η πυκνότητα ρεύματος, προκάλεσαν γραμμική αύξηση στην απομάκρυνση των NH_4 . Με την πάροδο του χρόνου, σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος 5 mA/cm^2 η απομάκρυνση μειώνεται, σε μεσαίες τιμές 22.5 mA/cm^2 αυξάνεται ελαφρώς και σε μεγάλες τιμές 40 mA/cm^2 η απομάκρυνση αμμωνιακών αυξάνεται αισθητά (Σχήμα 15).



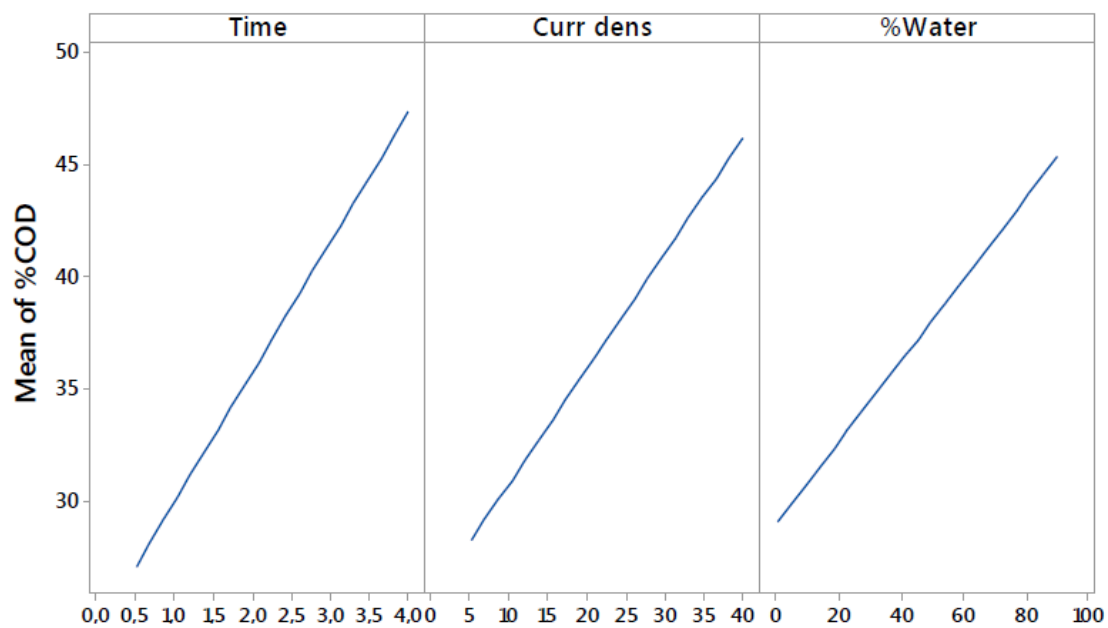
Σχήμα 14 Απομάκρυνση % NH_4 σε συνάρτηση με τη διάρκεια ηλεκτροκροκίδωσης και την πυκνότητα ρεύματος



Σχήμα 15 Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στην απομάκρυνση αμμωνιακών σε συνάρτηση με το χρόνο

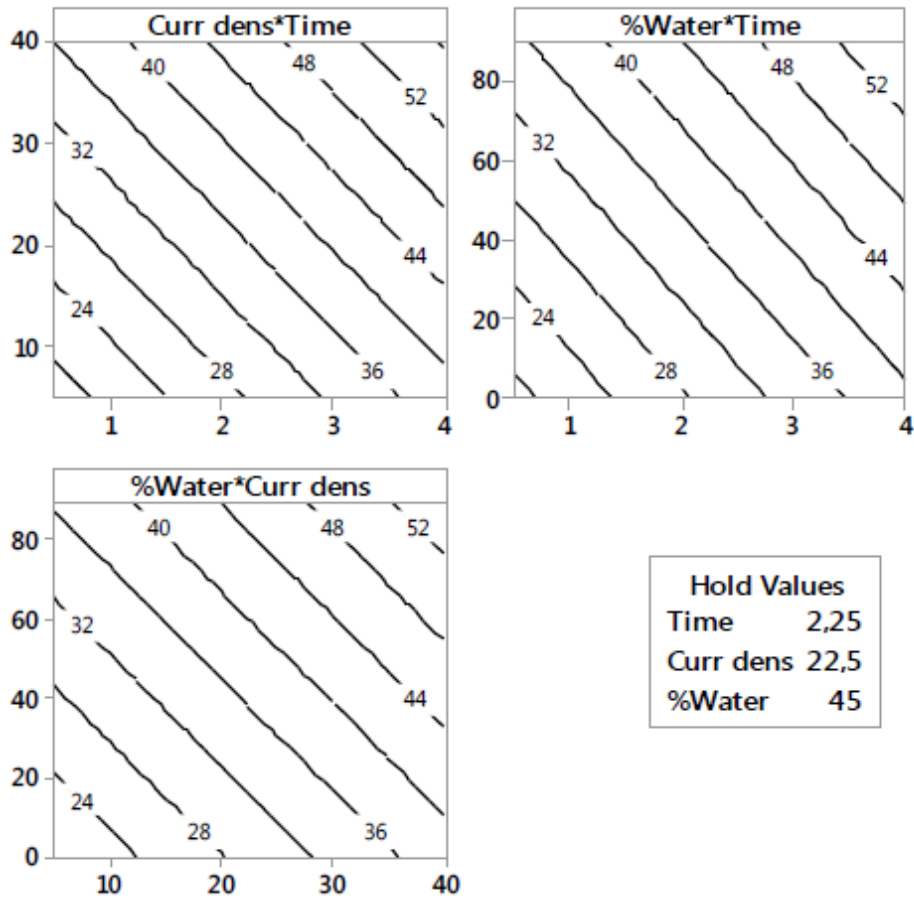
Όσον αφορά την απομάκρυνση του COD, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 16, προκύπτει ότι και οι τρεις παράμετροι, χρόνος πυκνότητα ρεύματος, αραίωση, προκάλεσαν σημαντική αυξητική τάση καθώς και γραμμική. Επίσης, τα αποτελέσματα του μοντέλου επιφάνειας απόκρισης, απεικονίζουν αυξητική γραμμική τάση με περίγραμμα που εμφανίζει ίδιες τιμές σε όλες τις μεταβλητές (σχήμα 17). Η γραμμική τάση που προκάλεσε η αραίωση, οφείλεται στο ότι όσο αυξάνεται η αραίωση, αυξάνεται η απόσταση των διαμοριακών δεσμών των μελανοϊδινών, με αποτέλεσμα να γίνονται πιο επιρρεπή στις αντιδράσεις αποσύνθεσης. Για αυτό σε χαμηλές τιμές αραίωσης, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι σχετικά μικρό.

Main Effects Plot for %COD
Fitted Means



Σχήμα 16. Επίδραση της διάρκειας ηλεκτροκροκίδωσης, της πυκνότητας ρεύματος και της αραίωσης στην απομάκρυνση COD

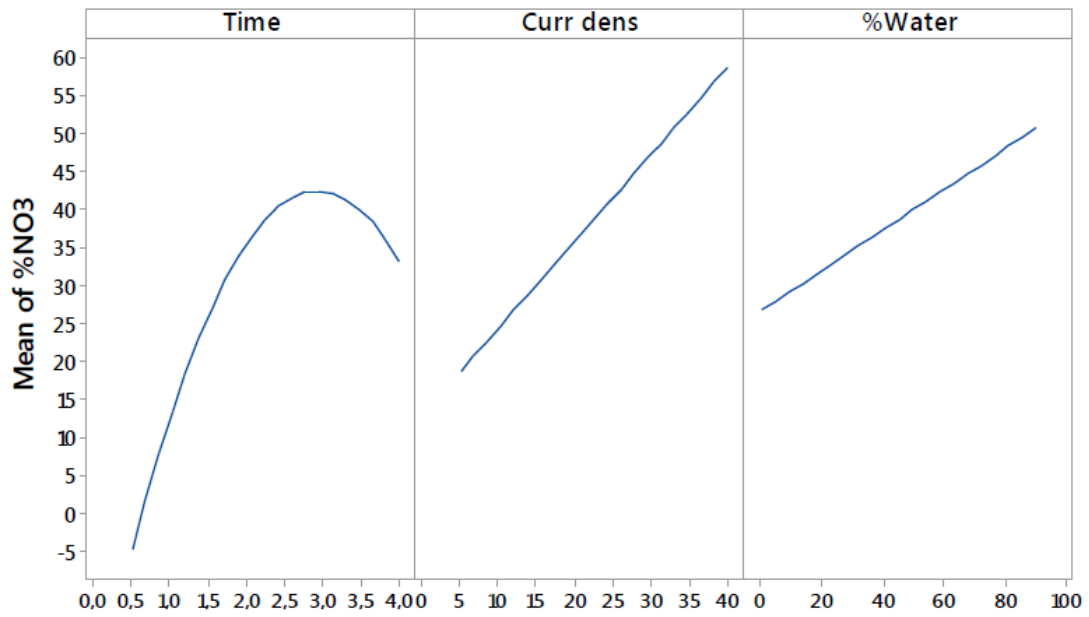
Contour Plots of %COD



Σχήμα 17 Περιγραμματική απεικόνιση της επίδρασης των τριών μεταβλητών στην απομάκρυνση % COD διατηρώντας μία μεταβλητή κάθε φορά σε μεσαίου επιπέδου τιμή

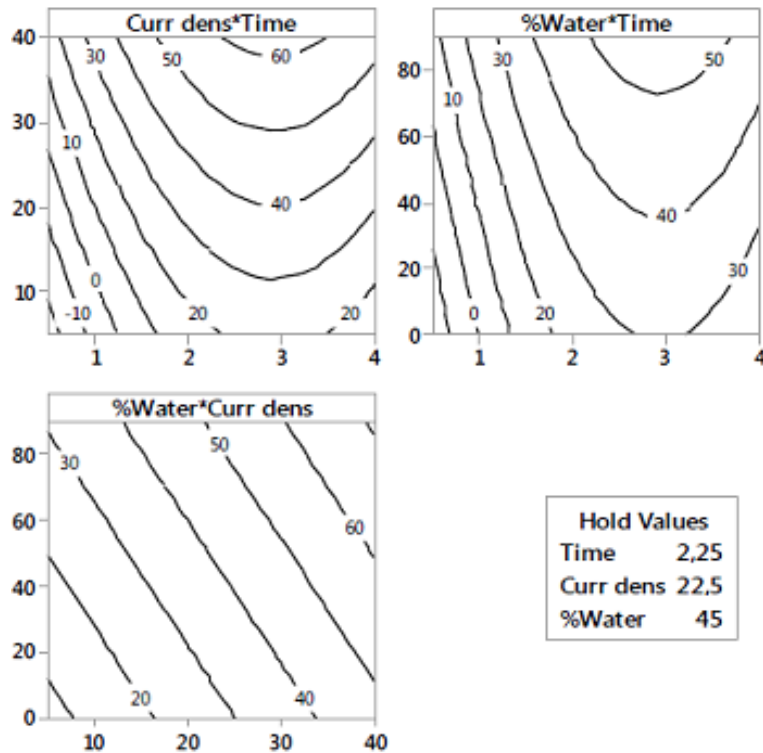
Για την απομάκρυνση % των νιτρικών (NO_3) (σχήμα 18), εκτός από τη γραμμική αυξητική τάση που της αποδίδουν οι μεταβλητές, στην αραιώση, μετά από τα 35% απομάκρυνση, παύει η γραμμικότητα μέχρι να επιτευχθεί η μέγιστη τιμή απομάκρυνσης στις 3 ώρες πειράματος 43 % και μετά μειώνεται μέχρι τα 35%. Ο χρόνος αποτελεί σημαντική παράμετρο από τη στιγμή που φτάσει η απομάκρυνση νιτρικών το 20%, τη στιγμή δηλαδή που ξεκινάει να έχει επίδραση η πυκνότητα ρεύματος συνοδευόμενη από την αραιώση όταν η απομάκρυνση φτάσει στο 27%. Η μέγιστη απομάκρυνση % NO_3 επιτυγχάνεται σε τιμές πυκνότητας ρεύματος 38 mA/cm^2 (60% NO_3), αραιώσης 75% (50% NO_3) και διάρκειας πειράματος 3 ώρες.

Main Effects Plot for %NO₃
Fitted Means



Σχήμα 18 Επίδραση της διάρκειας ηλεκτροκροκίδωσης, της πυκνότητας ρεύματος και της αραίωσης στην απομάκρυνση % NO₃

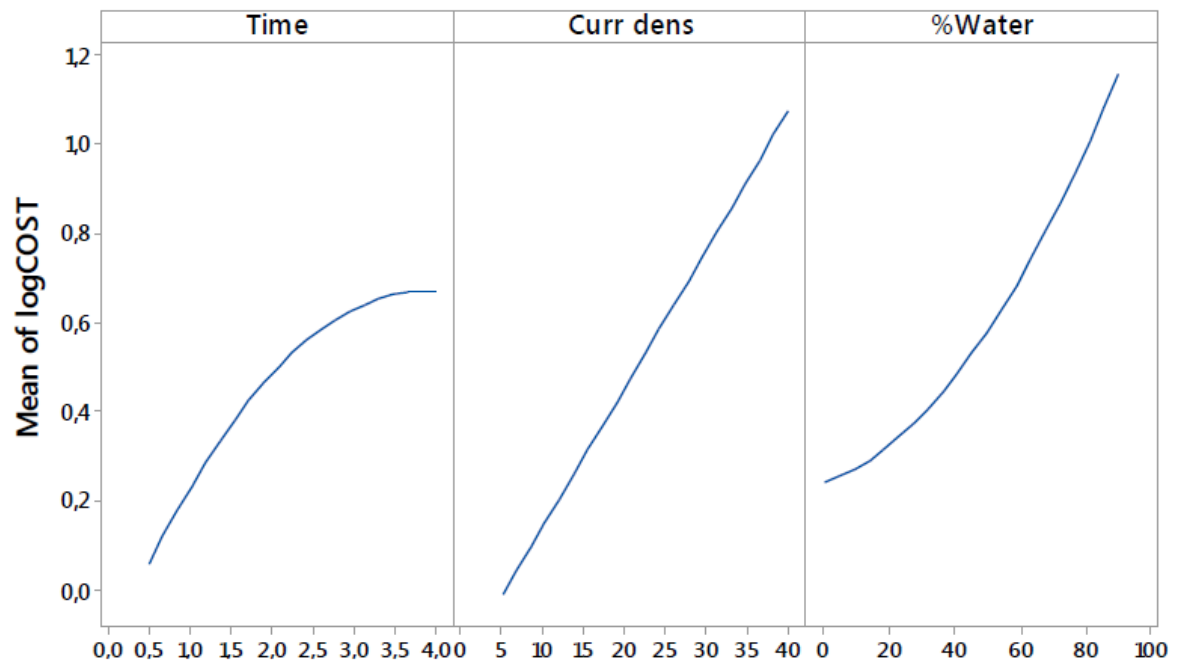
Contour Plots of %NO3



Σχήμα 19 Περιγραμματική απεικόνιση της επίδρασης των τριών μεταβλητών στην απομάκρυνση % NO₃ διατηρώντας μία μεταβλητή κάθε φορά σε μεσαίου επιπέδου τιμή

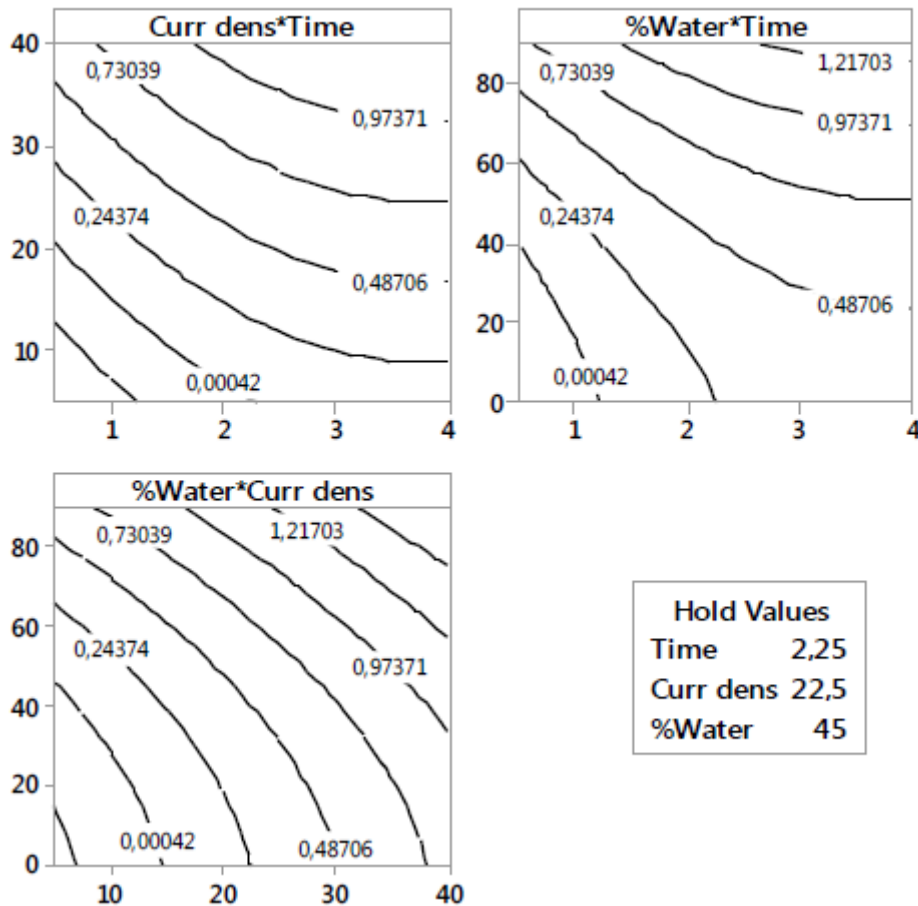
Η μελέτη των αποτελεσμάτων του λογαριθμημένου κόστους, παρουσίασαν μια ιδιαίτερη μορφή (σχήμα 20). Η συσχέτιση με τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης απεικονίζεται με μια καμπυλόμορφη αύξηση του κόστους μέχρι τις 3 ώρες, όπου και παρέμεινε σταθερό από εκείνη τη στιγμή και μετά. Η πυκνότητα ρεύματος προκάλεσε μια γραμμική αύξηση του κόστους, ενώ η αραίωση μια καμπυλόμορφη αύξηση με μια τάση όμως γραμμική από ένα σημείο και μετά καθώς συνεχίζει να αυξάνεται η αραίωση. Αξίζει να αναφερθεί μια πολύ μικρή τιμή κόστους, 1.75 euro/kg COD ($10^{0,24374}$) (σχήμα 21), σε συνθήκες 60% αραίωσης, 25 mA/cm² πυκνότητα ρεύματος και διάρκεια ηλεκτροκροκίδωσης 2.5 ώρες. Αυτές οι συνθήκες όμως δεν είναι εφικτές, διότι η πυκνότητα ρεύματος και η διάρκεια πειράματος σύμφωνα με το πρώτο γράφημα του σχήματος 15, επηρεάζουν άμεσα και σε μεγάλο βαθμό την κατανάλωση ενέργειας.

Main Effects Plot for logCOST Fitted Means



Σχήμα 20 Μεταβολή του λογαριθμημένου κόστους σε συνάρτηση με τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης, την πυκνότητα ρεύματος και την % αραίωση

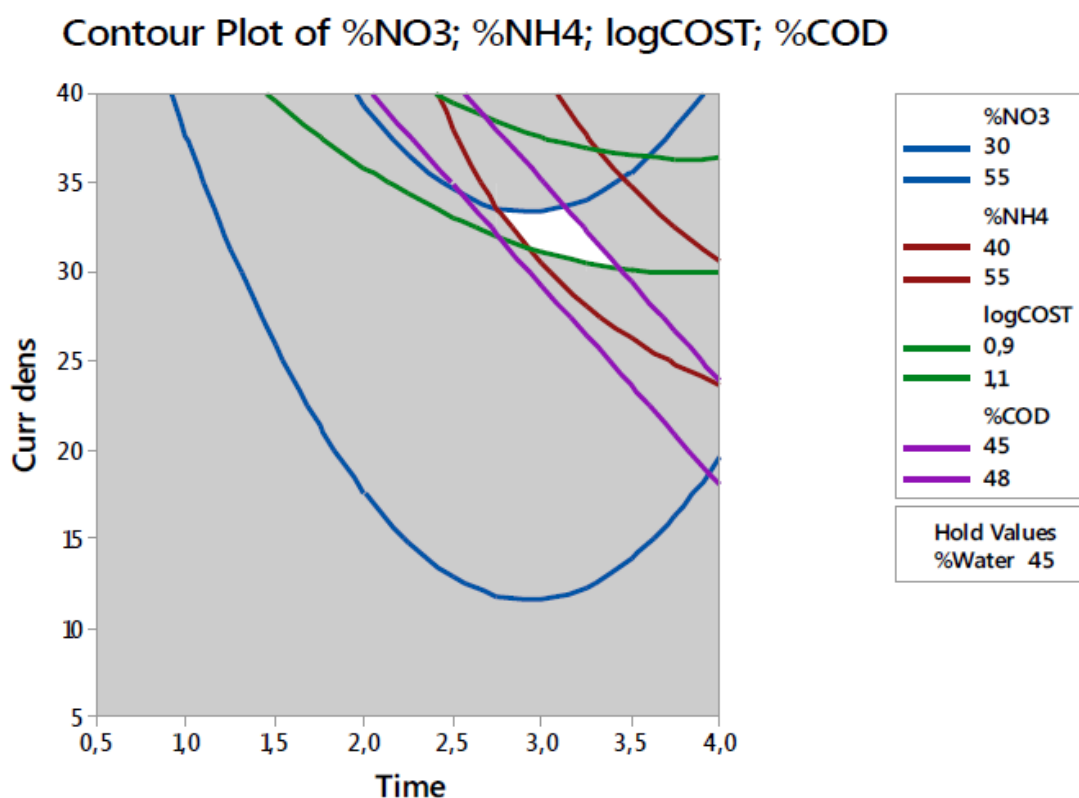
Contour Plots of logCOST



Σχήμα 21 Περιγραμματική απεικόνιση της επίδρασης των τριών μεταβλητών στη μεταβολή του λογαριθμημένου κόστους διατηρώντας μία μεταβλητή κάθε φορά σε μεσαίου επιπέδου τιμή

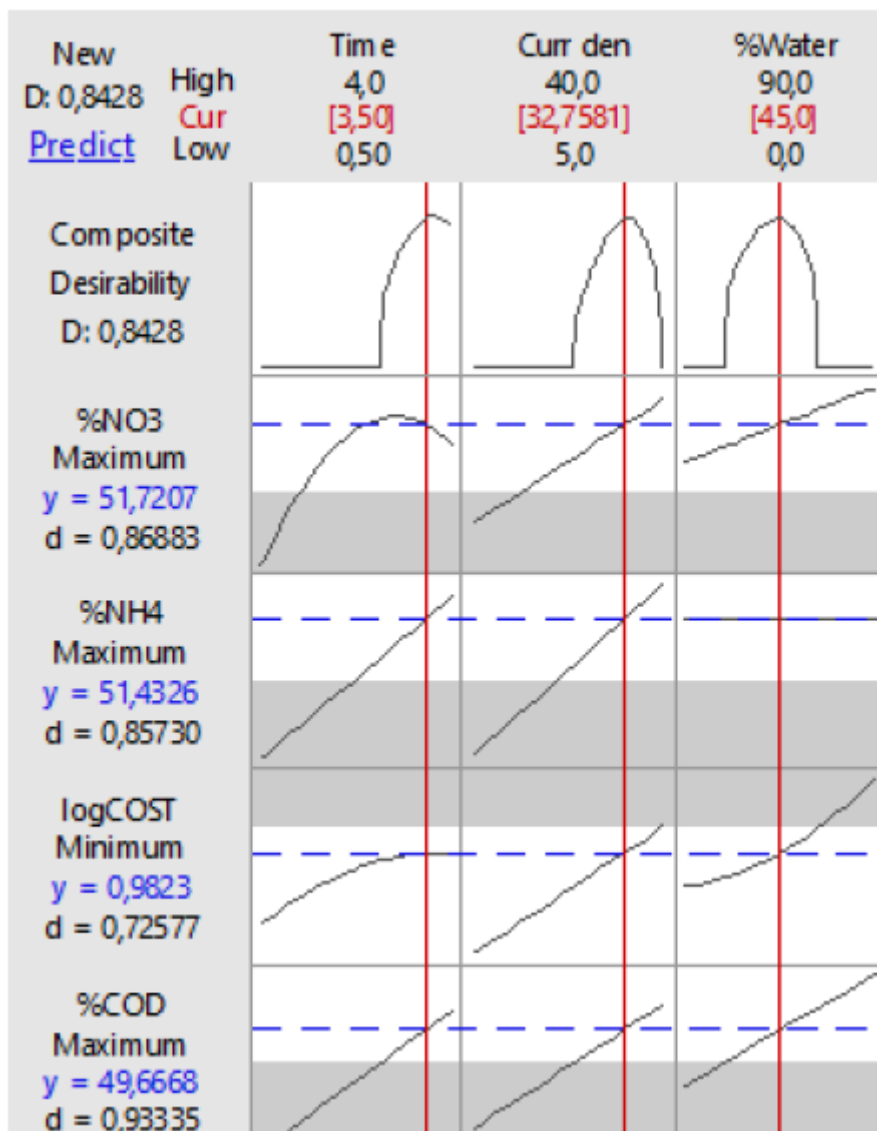
Για καλύτερη αξιολόγηση και προσδιορισμό των πειραματικών συνθηκών, χρησιμοποιήθηκε διάγραμμα με επικαλυπτόμενα περιγράμματα τεσσάρων παραγόντων (σχήμα 22). Η βέλτιστη περιοχή συνθηκών απεικονίζεται σε μια άσπρη περιοχή, από την οποία συμπεραίνεται ότι το καλύτερο εύρος όσον αφορά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης είναι από 2.77-3.57 ώρες και η πυκνότητα ρεύματος από 29.07-33.5 mA/cm², κρατώντας σταθερή την αραίωση στο 45%. Σε αυτές τις συνθήκες, τα βέλτιστα ποσοστά απομάκρυνσης για NO₃ είναι 55%, για NH₄ 40% και για COD 45% με λογαριθμημένο κόστος 0.9 δηλαδή 8 euro/kg COD που απομακρύνεται. Σε αραιώσεις μικρότερες του 45% και μέχρι 15%, η πυκνότητα

ρεύματος συνεχώς αυξανόταν, ενώ σε αραιώσεις μεγαλύτερες του 45% μέχρι 50% αυξανόταν η διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης. Αξίζει να σημειωθεί πως σε τέτοιου βαθμού αραιώσεις, η όλη διαδικασία είναι εφικτό να λάβει χώρα σε πραγματικές συνθήκες χωρίς να χρειάζεται η ρύθμιση της αγωγιμότητας όπως γίνεται απαραίτητη σε αραιώσεις της τάξης του 90% για να μπορέσει να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή πυκνότητας ρεύματος. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης των παραπάνω παραγόντων που κυμαίνονται στην τάξη του 50%, μπορεί να μην θεωρούνται πάρα πολύ ψηλά, αλλά πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι έχει προηγηθεί βιολογική επεξεργασία, που σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος του COD έχει απομακρυνθεί εκεί.



Σχήμα 22 Περιοχή βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής πειράματος (άσπρο μέρος), περιορισμένο από επικαλυπτόμενα περιγράμματα, τα οποία προέκυψαν από την πυκνότητα ρεύματος και τη διάρκεια ηλεκτροκροκίδωσης, κρατώντας σταθερή την αραιώση στο 45%

Για την εύρεση των άριστων συνθηκών της διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε επίσης στατιστική ανάλυση με βελτιωτικό διάγραμμα (σχήμα 23). Όλες οι μεταβλητές σχεδιασμού και απόκρισης, καθώς και η κάθε μία ξεχωριστά, αφού προσδιορίστηκαν πρώτα οι επιδιωκόμενες τιμές τους, εξήχθη το συμπέρασμα ότι οι άριστες συνθήκες είναι 3.5 ώρες με 32.76 mA/cm² πυκνότητα ρεύματος και 45% αραίωση. Τα καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν είναι 51.72% για NO₃, 51.41% για NH₄, 49.67% για COD και για το κόστος 9.5 euro/kg COD (logcost=0.98).



Σχήμα 23. Βελτιωτικό γράφημα μεταξύ 3 μεταβλητών σχεδίου και 4 μεταβλητών απόκρισης, που δείχνει την μεμονωμένη επίδραση της κάθε πειραματικής μεταβλητής

και τις διακεκομμένες γραμμές οι οποίες δείχνουν τις μέγιστες επιθυμητές τιμές που επιτεύχθηκαν

5. Συμπεράσματα

Στόχος αυτής της εργασίας, ήταν η μελέτη της μεταβολής των χαρακτηριστικών, βιολογικά επεξεργασμένων αποβλήτων μελάσας, με απώτερο σκοπό την βελτίωση ποιότητάς τους, με την εφαρμογή της ηλεκτρολυτικής κροκίδωσης. Τρεις μεταβλητές σχεδιασμού (διάρκεια πειράματος, % αραίωση, πυκνότητα ρεύματος) και τέσσερις μεταβλητές απόκρισης (απομάκρυνση % NO_3 , % NH_4 , %COD και κόστος), χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση επιφάνειας απόκρισης Box Behnken, με σκοπό τον σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας και τέλος την εξαγωγή των άριστων συνθηκών λειτουργίας. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα που προέκυψαν από το στατιστικό μοντέλο, εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Ο αερισμός των δειγμάτων, είχε ευεργετική επίδραση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και του χρώματος, διότι ευνοούσε την παραγωγή Fe^{3+} έναντι του Fe^{2+} , το οποίο είναι πιο δραστικό.
- Ο αποχρωματισμός των δειγμάτων, παρουσίασε μια γραμμικότητα στο ποσοστό απομάκρυνσης σε σχέση με το χρόνο, με ενδεικτική τιμή απομάκρυνσης πολύ υψηλή της τάξης του 97%.
- Τα ποσοστά απομάκρυνσης % COD, NO_3 και NH_4 σημείωσαν τιμές της τάξης του 50-60%, το οποίο δείχνει ότι η συγκεκριμένη μέθοδος, είναι αρκετά αποτελεσματική.
- Η αραίωση με εμφιαλωμένο νερό, έπαιξε σημαντικό ρόλο στον αποχρωματισμό και τη μείωση του οργανικού φορτίου, διότι ευνοούσε τις αντιδράσεις αποσύνθεσης αυξάνοντας την απόσταση των διαμοριακών δεσμών των μελανοϊδινών, κάνοντάς τες πιο ευάλωτες.
- Τέλος, το κόστος κυμάνθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, με ένα εύρος από 1.5-20 euro/kg COD.
- Σε γενικές γραμμές, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η εφαρμογή της ηλεκτρολυτικής κροκίδωσης, σε βιολογικά επεξεργασμένα απόβλητα μελάσας, αποτελεί μία οικονομική και παράλληλα αρκετά αποδοτική μέθοδος.

Βιβλιογραφία

Δημοσιευμένα άρθρα

Al Aji B., Yavuz Y., Koparal A. S. (2012) Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, **86**, 248–254

Asaithambi P., Modepalli S., Saravanathamizhan R., Matheswaran M. (2012) Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent. *Desalination*, **297**, 1–7

Chandra R., Bharagava R.N., Rai V., (2008). Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology* **99**, 4648–4660

Chandrakant T., Srivastava V.C., Mall I.D. (2009) Electrochemical treatment of a distillery wastewater: Parametric and residue disposal study. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 496–505

Chaturvedi S.I., (2013). Electrocoagulation: A Novel Waste Water Treatment Method. *International Journal of Modern Engineering Research*, **3**(1), 93-100

Chen G., (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **38**, 11–41

Coca M., Pena M., Gonzalez G., (2005). Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. *Chemosphere* **60**, 1408–1415

Dubrawski K. L., Du C., Mohseni M. (2014) General Potential-Current Model and Validation for Electrocoagulation. *Electrochimica Acta*, **129**, 187–195

Gadd A., Ryan D., Kavanagh J., Beaurain A. L., Luxem S., Barton G. (2010) Electrocoagulation of fermentation wastewater by low carbon steel (Fe) and 5005 aluminium (Al) electrodes. *J Appl Electrochem*, **40**, 1511–1517

- Gengec E., Kobya M., Demirbas E., Akyol A., Oktor K. (2011) Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. *Desalination*, **286**, 200–209
- Hernández-Ortega M., Ponziak T., Barrera-Díaz C., Rodrigo M.A., Roa-Morales G., Bilyeu B. (2008) Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater. *Desalination*, **250**, 144–149
- Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N. (2006) Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 1803–1809
- Krishna Prasad R. (2009) Degradation of biopolymeric pigments in distillery spentwash by electrocoagulation using copper anodes: statistical and canonical analysis. *Environ Chem Lett*, **8**, 149–155
- Krishna Prasad R., Ram Kumar R., Srivastava N. S. (2007). Design of Optimum Response Surface Experiments for Electro-Coagulation of Distillery Spent Wash. *Water Air Soil Pollut*, **191**, 5–13
- Kumar M., Ponselvan F. I. A., Malviya J. R., Srivastava V. I., Mall I. D., (2008) Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 345–352
- Liang Z., Wang Y., Zhou Y., Liu H., Wu Z., (2010). Stoichiometric relationship in the coagulation of melanoidins-dominated molasses wastewater. *Desalination*, **250**, 42–48
- Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L., (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, (B)**114**, 199–210
- Prajapadi A.K., Chaudhari P.K., (2013) Electrochemical Treatment of Rice Grain-Based Distillery Biodigester Effluent. *Chemical Engineering Technology*, **37**, 65–72
- Robles-Gonzalez V., Galindez-Mayer J., Rinderknecht-Seijas N., Poggi-Varaldo H. M., (2011). Treatment of mezcal vinasses: A review. *Journal of Biotechnology*, **157**, 524–546

Ryan D., Gadd A., Kavanagh J., Zhou M., Barton G., (2008). A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water. *Separation and Purification Technology*, **58**, 347–352

Satyawali Y. & Balakrishnan M., (2007). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, **86**, 481–497

Susree M., Asaithambi P., Saravanathamizhan R., Matheswaran M., (2013) Studies on various mode of electrochemical reactor operation for the treatment of distillery effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**, 552–558

Wang H.Y., Qian H., Yao W.R., (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, **128**, 573-584

Yavuz Y., (2007). EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and Purification Technology*, **53**, 135–140

Διδακτορική διατριβή

Vepsäläinen M., (2012). Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. VTT Technical Research Centre of Finland (ISBN 978-951-38-7941-9 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

Ελληνική

Καραγεωργίου Β. (2012). Βιοτεχνολογία, Σημειώσεις μαθήματος, «Βιοτεχνολογία-Νανοτεχνολογία», Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα

Σαμαράς Π., (2004). Σημειώσεις στην Προστασία Περιβάλλοντος. Σημειώσεις μαθήματος, «Προστασία περιβάλλοντος και αξιοποίηση υποπροϊόντων», Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα