



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

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ
ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΖΥΜΗΣ ΑΡΤΟΠΟΙΙΑΣ ΜΕ ΟΖΟΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΟΖΟΝΙΣΜΟ ΣΕ
ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

ΒΗΧΟΥΔΗ ΠΑΡΘΕΝΑ | ΧΑΡΙΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2011

ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΖΥΜΗΣ ΑΡΤΟΠΟΙΙΑΣ ΜΕ ΟΖΟΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΟΖΟΝΙΣΜΟ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ
ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΒΗΧΟΥΔΗ ΠΑΡΘΕΝΑ | ΧΑΡΙΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

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

Ημερομηνία:

Εισηγητής: ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

Ευχαριστούμε

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.

ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΖΥΜΗΣ ΑΡΤΟΠΟΙΑΣ ΜΕ ΟΖΟΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΟΖΟΝΙΣΜΟ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Βηχούδη Παρθένα | Χαρίτου Δήμητρα

ΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας

Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη Τ.Θ. 141

Περίληψη

Το αντικείμενο της εργασίας ήταν η μελέτη της οξειδωσης 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 παράγωγης ζύμης αρτοποιίας μέσω της χημικής οξειδωσης με προσθήκη όζοντος (O_3) και ο συνδυασμός του όζοντος (O_3) με υπεροξείδιο του υδρογόνου. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του όζοντος σε διάφορους χρόνους 30, 60, 90 και 120min στη μέγιστη δυνατή παροχή όζοντος (100%). Στις συνθήκες αυτές βρέθηκε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα μετρήθηκαν μετά από επεξεργασία για 120min και παράγεται μια εκροή όπου έλαβε χώρα η μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και του χρώματος (όπως μετρήθηκε με απορρόφηση στα 254nm και στα 475nm). Επίσης έγιναν μετρήσεις των άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, θολότητα, αγωγιμότητα) των αποβλήτων και τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν μετά από αντίδραση για 120 min. Στην συνέχεια προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα της επιπλέον επεξεργασίας των αποβλήτων για την πλήρη απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου, μελετήθηκε η επίδραση με όζον σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) 30%w/v, για διαφορετικές δόσεις υπεροξειδίου 120 mM, 500 mM και 1000 mM. Από τη μελέτη του οζονισμού σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο του υδρογόνου προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα: καλύτερα αποτελέσματα φάνηκαν στα 120min όπου η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τους μικρότερους χρόνους αντίδρασης. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου ήταν 70,4% και μετρήθηκε κατά την επεξεργασία με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε δόση 500 mM στα 120 min. Στις συνθήκες αυτές μετρήθηκε η μείωση του χρώματος κατά 83%.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	1-2
2. Νομοθετικό πλαίσιο	2-3
3. Θεωρητικό μέρος	3
3.1 Χαρακτηριστικά υγρών απόβλητων	3
3.1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά.....	3-5
3.1.2 Χημικά χαρακτηριστικά.....	5-8
3.2 Ζύμη Αρτοποιίας	8
3.2.1. Παραγωγή ζύμης αρτοποιίας.....	8-9
3.2.2 Ζύμωση.....	9-10
3.3 Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης.....	10-13
3.4 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	13
3.4.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία	14
3.4.1.1. Πρωτοβάθμια καθίζηση	14
3.4.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία	14
3.4.2.1. Αερόβια επεξεργασία (Activated Sludge Process).....	14-15
3.4.2.2. Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Treatment)	15
3.5 Επεξεργασία δευτεροβάθμιων εκροών με οζονισμό και οζονισμό σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	16
3.5.1. Όζον (O ₃).....	16-17
3.5.1.1. Χημικές και φυσικές ιδιότητες του O ₃	17-18
3.5.1.2. Χρήσεις του όζοντος (O ₃).....	18-19
3.5.1.3. Παραγωγή όζοντος (O ₃).....	19--23
3.5.1.3.1. Έμμεση αντίδραση	23-25
3.5.1.3.2. Άμεση αντίδραση	25-26
3.5.2 Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	26-27
3.5.2.1 Εκλεκτικότητα	27
3.5.2.2 Διαβρωτικότητα του H ₂ O ₂	27
3.5.2.3 Αποσύνθεση του H ₂ O ₂	27
3.5.2.4 Παραγωγή H ₂ O ₂	28

3.5.2.5 Εφαρμογές του H_2O_2	28
3.5.2.6 Οξειδωτική δράση του H_2O_2	28-29
3.5.2.7 Απολύμανση με H_2O_2	30
3.5.3 Οζονισμός σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) .	30-31
4. Πειραματικό μέρος	31-32
4.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του O_3 στην αέρια φάση (ΑΡΗΑ-AWWA-WEF, 1995)	33-34
4.2 Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων	34-35
4.2.1 Μέτρηση pH	35
4.2.2 Μέτρηση αγωγιμότητας.....	35
4.2.3 Μέτρηση θολότητας	35-36
4.2.4 Προσδιορισμός χρώματος	36-37
4.2.5 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	37
5. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	37
5.1 Αρχικές μετρήσεις.....	37-38
5.2 Οζονισμός.....	38
5.3 Οζονισμός σε συνδυασμό με H_2O_2	39-47
6. Συμπεράσματα.....	48-49
7.Προτάσεις	50
Βιβλιογραφία	51-52
Παραρτήματα	53
Παράρτημα1	53
Παράρτημα2	54
Παράρτημα3	55
Παράρτημα4	56
Παράρτημα5	57-58

1.Εισαγωγή

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. Επίσης στην παραγωγική διαδικασία χρησιμοποιούνται χημικά ως βοηθητικές πρώτες ύλες. Σημειώνεται ότι ένα ποσοστό όλων των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και βοηθητικών χημικών (π.χ. μέσα καθαρισμού) καταλήγουν στον τελικό αποδέκτη ως απόβλητα.

Μεταξύ των αποβλήτων που παράγονται στην Βιομηχανία Τροφίμων, τα υγρά λύματα είναι εκείνα που χαρακτηρίζονται ως σημαντικότερα σε ότι αφορά στο ρυπαντικό τους φορτίο. Με εξαίρεση την παρουσία λίγων τοξικών ουσιών καθαρισμού, τα υγρά απόβλητα είναι οργανικά και κατεργάζονται με συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων. Για την μέτρηση της επιβάρυνσης σε COD έχει καθιερωθεί το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD). Το BOD είναι σχετικά αυξημένο στα υγρά απόβλητα όλων σχεδόν των βιομηχανιών τροφίμων. Υψηλή τιμή BOD δηλώνει μεγάλη περιεκτικότητα διαλυμένων ή/και αιωρούμενων στερεών, οργανικών θρεπτικών ουσιών που περιέχουν άζωτο και φώσφορο. Καθένα από τα ανωτέρω συστατικά αντιπροσωπεύει ένα μέσο ρύπανσης των υδάτων και για το λόγο αυτό η τιμή του BOD πρέπει, βάσει κείμενης Νομοθεσίας, να μην υπερβαίνει συγκεκριμένα όρια.

Μία άλλη σημαντική παράμετρος ρύπανσης των υγρών αποβλήτων στη βιομηχανία τροφίμων είναι οι παθογόνοι οργανισμοί, ενώ το pH των υγρών αποβλήτων είναι επίσης μία παράμετρος ιδιαίτερης σημασίας στα ρεύματα που οδηγούνται σε μονάδες επεξεργασίας. Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στη διεργασία του βιολογικού καθαρισμού, είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι σε διακυμάνσεις του pH. Τιμή pH μεταξύ 5 και 9 για τα ρεύματα που εισέρχονται σε μονάδες επεξεργασίας θεωρείται αποδεκτή. Χαμηλές τιμές του pH είναι περισσότερο επιβλαβείς και

αναστέλλουν την λειτουργία των μικροοργανισμών. Συνοπτικά οι κυριότεροι ρύποι στα υγρά απόβλητα ανάλογα την βιομηχανική δραστηριότητα είναι οι εξής: BOD, COD, καυστική σόδα, φωσφορικά άλατα, λίπη και έλαια, φυσικές χρωστικές ουσίες, αζωτούχες ενώσεις, υδατάνθρακες, οργανικά οξέα, μεταλλικά συστατικά και αιωρούμενα στερεά (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη, συνδετικοί ιστοί και μεταλλικά συστατικά).

2. Νομοθετικό πλαίσιο

Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία περιλαμβάνει πλήθος οδηγιών που αφορούν τη βιομηχανία και καθορίζουν θέματα όπως η περιβαλλοντική αδειοδότηση, η περιβαλλοντική διαχείριση, η διαχείριση και επεξεργασία στερεών και επικίνδυνων αποβλήτων, η διαχείριση και επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η ατμοσφαιρική ρύπανση. Πολλές από τις οδηγίες αυτές έχουν ενσωματωθεί στην Ελληνική νομοθεσία.

Ειδικότερα, σε ότι αφορά τη διαχείριση και επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, που αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας, οι κύριες Ευρωπαϊκές Οδηγίες είναι οι εξής: Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου, της 24ης Σεπτεμβρίου 1996, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (Integrated Prevention Pollution Control, IPPC) [Επίσημη Εφημερίδα L 257, 10.10.1996].

Στόχος της οδηγίας είναι η αποφυγή ή ελαχιστοποίηση των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, στο νερό και στο έδαφος, καθώς και των αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές και γεωργικές εγκαταστάσεις στην Κοινότητα, ώστε να επιτευχθεί υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος. Η οδηγία καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις οι οποίες πρέπει να τηρούνται για κάθε σχετική βιομηχανική εγκατάσταση, νέα ή ήδη υπάρχουσα. Οι εν λόγω θεμελιώδεις υποχρεώσεις καλύπτουν μια σειρά μέτρων εναντίον της διοχέτευσης ρύπων στο νερό, στον αέρα και στο έδαφος, της παραγωγής αποβλήτων, της κατασπατάλησης υδάτινων και ενεργειακών πόρων και της πρόκλησης περιβαλλοντικών ατυχημάτων. Χρησιμεύουν

ως βάση για την έκδοση αδειών εκμετάλλευσης των αντίστοιχων εγκαταστάσεων. Σε ότι αφορά στην εθνική νομοθεσία ο Νόμος 1650/1986 για την προστασία του περιβάλλοντος, όπως τροποποιήθηκε από το Νόμο 3010/2002 Εναρμόνιση του Ν-1650/86 με τις Οδηγίες ΕΕ-11/97 και ΕΕ-61/96, διαδικασία οριοθέτησης και ρυθμίσεις θεμάτων για τα υδατορέματα και άλλες διατάξεις, αποτελεί το βασικό νομοθετικό πλαίσιο που ορίζει την προστασία του περιβάλλοντος ως θεμελιώδες και αναπόσπαστο μέρος της πολιτιστικής και αναπτυξιακής διαδικασίας και πολιτικής και ως απαραίτητη προϋπόθεση ώστε ο άνθρωπος να ζει σε ένα υψηλής ποιότητας περιβάλλον. Σκοπός του νόμου είναι η θέσπιση θεμελιωδών κανόνων και η καθιέρωση κριτηρίων και μηχανισμών για την προστασία του περιβάλλοντος.

3.Θεωρητικό μέρος

3.1 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

3.1.1. Φυσικά χαρακτηριστικά

Τα στερεά βρίσκονται διαλυμένα ή σε αιώρηση στη μάζα των υγρών αποβλήτων και αποτελούνται από ανόργανα και οργανικά συστατικά. Τα ολικά στερεά είναι το σύνολο των αιωρούμενων και διαλυμένων στερεών και ορίζονται ως το υπόλειμμα δείγματος αποβλήτων μετά από εξάτμισή του στους 105 °C και μετριοούνται σε mg υπολείμματος ανά λίτρο δείγματος. Τα διαλυμένα στερεά αναφέρονται στη συγκέντρωση των στερεών συστατικών που βρίσκονται σε διαλυμένη ή κolloειδή μορφή στη μάζα των αποβλήτων και ορίζονται ως τα στερεά του δείγματος που διαπερνούν το φίλτρο διήθησης (glass-fiber, μέγεθος πόρων 1.2 μm). Τα στερεά που συγκρατούνται στο φίλτρο διήθησης ονομάζονται αιωρούμενα στερεά.

Η πυκνότητα των αποβλήτων ορίζεται ως ο λόγος της μάζας τους προς το όγκο που καταλαμβάνουν και εκφράζεται σε kg/m³. Η πυκνότητα αποτελεί σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων, επειδή επηρεάζει τη διαδικασία της καθίζησης.

Η θολότητα αποτελεί μέτρο της διαύγειας των αποβλήτων και χρησιμοποιείται και ως κριτήριο για τη διάθεσή τους σε φυσικούς αποδέκτες, κυρίως για τον περιορισμό κολλοειδών και υπολειμματικών αιωρούμενων σωματιδίων. Ορίζεται ως η οπτική ιδιότητα του υγρού να προκαλεί διάχυση και απορρόφηση του φωτός, χωρίς να επιτρέπει τη διέλευσή του. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον έλεγχο της παρουσίας αιωρούμενων στερεών σε υδατικά δείγματα. Η θολότητα επηρεάζεται από τον αριθμό, το μέγεθος, το σχήμα, τη σύσταση των σωματιδίων και το μήκος κύματος του φωτός. Προκαλείται από τα αιωρούμενα σωματίδια όπως ο άργιλος, η ιλύς, το διαμερισμένο οργανικό και ανόργανο φορτίο και άλλους μικροσκοπικούς οργανισμούς. Ικανοποιητική συσχέτιση υπάρχει ανάμεσα στη θολότητα και τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών που περιέχονται σε επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, σύμφωνα με τη σχέση (1) (Metcalf and Eddy, 1991):

$$\text{(Αιωρούμενα στερεά, mg/L)} = (2.3 \text{ έως } 2.4) \times \text{(Θολότητα, NTU)} \quad (2.1)$$

Η θερμοκρασία των αποβλήτων είναι γενικά μεγαλύτερη από εκείνη του πόσιμου νερού γιατί επηρεάζεται από τα θερμά απόβλητα κατοικιών και βιομηχανιών. Συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 10 και 22°C και είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος σχεδόν σε όλη τη διάρκεια του έτους, με εξαίρεση τις ζεστές ημέρες του καλοκαιριού. Γενικά, η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα του βιολογικού και χημικού χαρακτήρα τους. Για παράδειγμα, αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει ανάπτυξη των μικροοργανισμών που ευνοούνται από υψηλές θερμοκρασίες, επιτάχυνση των βιολογικών διεργασιών, μείωση της διαλυτότητας των αερίων (κυρίως του οξυγόνου) στη μάζα των αποβλήτων και επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων. Η απόρριψη θερμών αποβλήτων σε έναν υδάτινο φορέα οδηγεί σε μείωση του διαλυμένου οξυγόνου του φορέα (λόγω της μειωμένης διαλυτότητας σε υψηλές θερμοκρασίες και λόγω του αυξημένου ρυθμού κατανάλωσής του σε βιολογικές διεργασίες) με αποτέλεσμα τη διατάραξη του οικοσυστήματος. Το χρώμα είναι ενδεικτικό της ηλικίας και της προέλευσης των αποβλήτων. Το χρώμα των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων (δηλαδή των αποβλήτων έπειτα από βιολογική επεξεργασία και καθίζηση) είναι ανοιχτόχρωμο καφέ. Η οσμή των αποβλήτων αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο της ηλικίας και της κατάστασής τους. Απόβλητα που έχουν υποστεί

δευτεροβάθμια επεξεργασία έχουν ελαφριά δυσάρεστη οσμή, ενώ ενοχλητικά δυσάρεστη οσμή έχουν απόβλητα που έχουν υποστεί σήψη ή απόβλητα που περιέχουν ουσίες, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, αμίνες, μερκαπτάνες (Στάμου & Βογιατζής, 1994).

3.1.2 Χημικά χαρακτηριστικά

Τα απόβλητα αποτελούνται από οργανικές ουσίες σε ποσοστό περίπου 75%. Τα οργανικά συστατικά αποτελούνται συνήθως από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο. Τα κυριότερα οργανικά συστατικά είναι τα παρακάτω (Metcalf and Eddy, 1991):

- * Πρωτεΐνες: είναι βασικά συστατικά των ζωικών οργανισμών και περιέχονται σε μικρότερες ποσότητες στους φυτικούς οργανισμούς. Οι πρωτεΐνες αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και μεγάλες ποσότητες αζώτου και είναι είτε διαλυτές, είτε αδιάλυτες στο νερό.
- * Υδατάνθρακες: αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Οι κυριότερες ουσίες που περιέχουν υδατάνθρακες είναι βιο-διασπάσιμες, και είναι το άμυλο, τα σάκχαρα και η κυτταρίνη.
- * Λιπίδια: περιέχονται στα αστικά απόβλητα, αφού αποτελούν συστατικά των τροφών του ανθρώπου. Τα πιο σημαντικά λιπίδια είναι τα έλαια (υγρά λιπίδια) και τα λίπη (στερεά λιπίδια). Απομακρύνονται σε σημαντικό ποσοστό από τα απόβλητα κατά την προκαταρκτική επεξεργασία τους. Τα λίπη είναι αρκετά σταθερές ενώσεις και διασπώνται δύσκολα από τα βακτήρια κατά τη βιολογική επεξεργασία.
- * Τασιενεργές ουσίες: περιέχονται στα απόβλητα ως συστατικά των σαπουνιών και απορρυπαντικών. Αποτελούνται από μακρομοριακές ενώσεις, διαλυτές στη μάζα των αποβλήτων, και δρουν στη διαχωριστική επιφάνεια υγρού-αέρα δημιουργώντας σταθερούς αφρούς.
- * Ρύποι που προκαλούν ανεπιθύμητες δράσεις κατά τη διάθεση των αποβλήτων σε υδάτινα οικοσυστήματα: είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, για τις οποίες υπάρχουν στοιχεία ότι μπορεί να προκαλέσουν

καρκινογένεσεις, μεταλλαξιγενέσεις ή υψηλή άμεση τοξικότητα. Οι ουσίες αυτές, περίπου 129 σύμφωνα με το Γραφείο Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA), είναι δυνατό να εξατμισθούν, να διασπαστούν κατά τη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, να προσροφηθούν σε στερεά σωματίδια, να παραμείνουν αμετάβλητες κατά την επεξεργασία. Ακόμη, είναι δυνατό να δημιουργηθούν νέες ουσίες ως παραπροϊόντα μιας διεργασίας, π.χ. της απολύμανσης με χλώριο ή O_3 .

- * Εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα: είναι τοξικές ενώσεις για όλες τις μορφές ζωής και καταλήγουν στο αποχετευτικό σύστημα από την απορροή των γεωργικών περιοχών. Πολλές από τις ενώσεις αυτές συγκαταλέγονται και στις επικίνδυνες ουσίες της προηγούμενης κατηγορίας.

Ορισμένα από τα ανόργανα συστατικά των αποβλήτων είναι σημαντικά για την αξιολόγηση της ποιότητάς τους, ενώ μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό ενδεχόμενη επαναχρησιμοποίηση τους. Στα ανόργανα συστατικά περιλαμβάνονται τα παρακάτω:

- * Ιόντα υδρογόνου (pH): το pH είναι σημαντικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων γιατί επηρεάζει όλες τις διαδικασίες επεξεργασίας (συμπεριλαμβανομένης και του οζονισμού), κι επιπλέον σχετίζεται με προβλήματα φθοράς (διάβρωσης) του μηχανολογικού εξοπλισμού μιας εγκατάστασης επεξεργασίας αποβλήτων.
- * Χλωριούχα: περιέχονται στα βιομηχανικά απόβλητα, καθώς και σε αστικά. Η παρουσία τους δε δημιουργεί προβλήματα ρύπανσης.
- * Αλκαλικότητα: οφείλεται στην παρουσία κυρίως των ιόντων HCO_3^- , CO_3^{2-} ή OH^- των ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ή NH_4^+ . Η αλκαλικότητα συνδέεται με την αντίσταση των αποβλήτων στη μεταβολή της τιμής του pH τους, έπειτα από προσθήκη οξέως ή βάσης. Η συγκέντρωση της αλκαλικότητας παίζει σημαντικό ρόλο σε διεργασίες χημικής επεξεργασίας των αποβλήτων (όπως κροκίδωση και επεξεργασία με O_3).
- * Άζωτο: μαζί με τον φώσφορο αποτελούν τα σημαντικότερα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη κυρίως των φυτών. Οι μορφές του αζώτου που

περιέχονται στα απόβλητα και διαμορφώνουν το ολικό άζωτο είναι το οργανικό, το αμμωνιακό, και το άζωτο με τη μορφή νιτρωδών και νιτρικών ιόντων. Το οργανικό άζωτο, ή αλλιώς άζωτο Kjeldahl, προσδιορίζεται με την ομώνυμη μέθοδο Kjeldahl. Ο όρος ολικό άζωτο Kjeldahl (TKN) αναφέρεται στο σύνολο του οργανικού και αμμωνιακού αζώτου. Τα νιτρώδη ιόντα είναι ιδιαίτερα τοξικά και οξειδώνονται εύκολα προς νιτρικά, γι' αυτό και η παρουσία τους στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα συνδέεται με αυξημένη κατανάλωση απολυμαντικού-οξειδωτικού μέσου. Η παρουσία των νιτρικών ιόντων στα επεξεργασμένα απόβλητα είναι σημαντική, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου τα απόβλητα ανακτώνται και προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση, λόγω των ενδείξεων ότι τα νιτρικά προκαλούν ασθένειες σε παιδιά.

- * Φώσφορος: όπως προαναφέρθηκε αποτελεί θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη των μικροφυκών και άλλων οργανισμών. Ο ανόργανος φώσφορος είναι με τη μορφή των ορθοφωσφορικών (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) ή πολυφωσφορικών (πολύπλοκα μόρια με δύο ή περισσότερα άτομα φωσφόρου, άτομα οξυγόνου και συχνά άτομα υδρογόνου). Ο οργανικός φώσφορος συναντάται συνήθως στα βιομηχανικά απόβλητα και την ενεργό ιλύ, ενώ στα επεξεργασμένα απόβλητα συνήθως δε συναντάται.
- * Ενώσεις του θείου: αποτελεί βασικό συστατικό των ζωντανών οργανισμών και βρίσκεται στα απόβλητα σε διάφορες μορφές. Η κυριότερη μορφή είναι αυτή των θειικών ιόντων SO_4^{2-} , που δημιουργεί προβλήματα ρύπανσης λόγω σχηματισμού H_2S και H_2SO_4 .
- * Τοξικά συστατικά: σε αυτά περιλαμβάνονται τα ανόργανα συστατικά που προκαλούν τοξικότητα σε διάφορους οργανισμούς από όλα τα σημεία της τροφικής αλυσίδας, όπως ο άργυρος και το βόριο.
- * Βαρέα μέταλλα: ορισμένα από αυτά αποτελούν σημαντικά στοιχεία για την ανάπτυξη των οργανισμών (άρα την εξέλιξη των οικοσυστημάτων), όταν βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες. Ωστόσο, η παρουσία τους σε μεγαλύτερες ποσότητες μπορεί να είναι τοξική στους οργανισμούς.

Τέλος, τα αέρια που συναντώνται σε διαλυμένη μορφή στα υγρά απόβλητα είναι το άζωτο (N_2), το οξυγόνο (O_2), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το υδρόθειο (H_2S), η αμμωνία (NH_3) και το μεθάνιο (CH_4). Τα τρία πρώτα αέρια συναντώνται συχνά σε νερά που έρχονται σε επαφή με τον αέρα, ενώ τα τρία τελευταία αποτελούν προϊόντα διάσπασης του οργανικού υλικού των αποβλήτων (Στάμου & Βογιατζής, 1994).

3.2 Ζύμη Αρτοποιίας

3.2.1 Παραγωγή Ζύμης Αρτοποιίας

Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ζύμης αρτοποιίας είναι οι αμιγείς αποικίες ζύμης και η μελάσα. Το γένος ζύμης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή πεπιασμένης 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 (E.P.A., 1995).

3.2.2 Ζύμωση

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

Το σημαντικότερο στάδιο της καλλιέργειας ζύμης λαμβάνει χώρα στο εργαστήριο. Μια παρτίδα της αμιγούς αποικίας ζύμης αναμιγνύεται με υπόστρωμα μελάσας σε αποστειρωμένο δοχείο και αφήνεται να αναπτυχθεί για 2-4 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 (E.P.A. 1995).

3.3 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 οξείδωσής του, το όζον (O₃) 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 γκρι χρωματισμός. Η αντίδραση αυτή, γνωστή ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί μόνο οξείδωση με ενζυμική κατάλυση για την πραγματοποίησή της. Οι μελανίνες σπάνια εμφανίζονται στη μελάσα. 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

3.4 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

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 επαναχρησιμοποίησης τους.

3.4.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

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

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

3.4.1.1. 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.

3.4.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Κατά την δευτεροβάθμια ή βιολογική επεξεργασία κατάλληλα επιλεγμένοι μικροοργανισμοί διασπούν, 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).

3.4.2.1. Αερόβια επεξεργασία (Activated Sludge Process)

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 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% (EdWave, 2011).

3.4.2.2. Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Treatment)

Αναερόβια επεξεργασία ή χώνευση είναι η βιολογική επεξεργασία κατά την απουσία οξυγόνου. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από τη μετατροπή των οργανικών συστατικών σε βιοαέριο, ένα μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα που είναι μια πηγή ενέργειας. Η απόδοση των δεξαμενών είναι συνήθως 70% ελάττωση του BOD₅, ενώ κάτω από ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να 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 (EdWave, 2011).

3.5. Επεξεργασία δευτεροβάθμιων εκροών με οζονισμό και οζονισμό σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂)

5.1 Όζον (O₃)

Το O₃ αποτελεί φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας. Το στρώμα του O₃ που υπάρχει στα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας (στρατόσφαιρα) απορροφά την επιβλαβή για τον άνθρωπο υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, ωστόσο είναι ένα ισχυρά τοξικό και οξειδωτικό αέριο. Το O₃ έχει πολλές επιθυμητές ιδιότητες για την επεξεργασία των αποβλήτων. Πρώτον, είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, ικανό για την οξειδωτική υποβάθμιση πολλών οργανικών ενώσεων, ενώ επιπλέον τα προϊόντα οξείδωσης του είναι βιοαποικοδομήσιμα. Η χρήση O₃ επίσης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου στο σύστημα, που οδηγούν σε μεγαλύτερη δυνατότητα οξείδωσης σε σχέση με το O₃ μόνο του. Ο οζονισμός έχει χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση, την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων (γεύση, οσμή, χρώμα) και την απομάκρυνση των σωματιδίων (Sangave et al., 2007).

Το μόριο του O₃ εκτός από την αέρια μορφή μπορεί να υπάρξει και διαλυμένο στο νερό. Το O₃ είναι από τους πιο ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες με ταχεία δράση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία νερών και υγρών αποβλήτων, είτε σαν απολυμαντικό μέσο, είτε σαν οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση ενός μεγάλου αριθμού ρύπων. Σαν οξειδωτικό μέσο θεωρείται περιβαλλοντικά ασφαλές, αφού σε κανονικές συνθήκες δεν σχηματίζονται επιβλαβή παραπροϊόντα ή τελικά προϊόντα όπως π.χ. οι χλωριωμένες οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της χημικής οξείδωσης με O₃ είναι ότι δεν σχηματίζονται δευτερογενή απόβλητα, όπως π.χ. κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τις διεργασίες της κροκίδωσης και της ενεργού ιλύος όπου παράγονται οι αντίστοιχες λάσπες.

Το O₃ μπορεί να παραχθεί τεχνητά στις γεννήτριες O₃ με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Ο σχηματισμός του O₃ επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός πεδίου ηλεκτρικής εκκένωσης, όπως στους οζονιστήρες τύπου στεμματοειδούς εκκένωσης

(corona discharge), ή με υπεριώδη ακτινοβολία (οζονιστήρες τύπου UV).

3.5.1.1 Χημικές και φυσικές ιδιότητες του όζοντος (O₃)

Το O₃ ανακαλύφθηκε το 1840 από τον Christian Frederic Schonbein, ο οποίος παρατήρησε μια ιδιαίτερη οσμή κατά την ηλεκτρική εκκένωση και τα πειράματα ηλεκτρόλυσης του νερού. Το τριοξυγόνο ή O₃ είναι αέριο με χαρακτηριστική οσμή και ελαφρά κυανίζον σε μεγάλο πάχος. Το μόριο του έχει γωνιακή δομή με γωνία 116.5°. Είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο και ως εκ τούτου προκαλεί οξειδώσεις, ενώ είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό απολυμαντικό. Είναι ασταθές στο νερό και μετατρέπεται σε ιόντα OH⁻, τα οποία αντιδρούν γρήγορα με πολλά συστατικά που είναι παρόντα στο νερό. Είναι ευδιάλυτο στο νερό και η διαλυτότητα του, που ακολουθεί το νόμο του Henry, είναι 0.57 g/L στους 20 °C, δηλαδή περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του οξυγόνου στους 0-30°C (Gottschalk et al., 2000).

Σε θερμοκρασία δωματίου, το O₃ είναι σχεδόν άχρωμο αέριο ενώ γενικά χαρακτηρίζεται έχει μια χαρακτηριστική διαπεραστική οσμή η οποία το καθιστά ανιχνεύσιμο από την ανθρώπινη όσφρηση σε συγκεντρώσεις στον αέρα μεγαλύτερες από 2 mg/L (Μήτρακας, 2001).

Το O₃ σε θερμοκρασία δωματίου, αποσυντίθεται γρήγορα και ως εκ τούτου, συσσωρεύεται ουσιαστικά με τη συνεχή παραγωγή του. Έχει μεγαλύτερη ημιδιάρκεια ζωής όταν βρίσκεται σε αέρια φάση παρά σε υδατικό διάλυμα και είναι προοδευτικά πιο διαλυτό σε νερό χαμηλότερης θερμοκρασίας. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες του νερού η αποσύνθεση του O₃ είναι ταχύτερη. Στη φύση βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση και είναι εύκολα ανιχνεύσιμο σε συγκεντρώσεις 0,01 έως 0,05 ppm. Το O₃ είναι μια αλλοτροπική περισσότερο ενεργή μορφή του οξυγόνου, με χημικό τύπο O₃. Στην αέρια μορφή έχει μπλε χρώμα, στην υγρή μαύρο μπλε και στη στερεά μαύρο. Το σημείο ζέσεως του είναι -111.5 °C και το σημείο τήξης του -192.5°C. Είναι 1.6 φορές βαρύτερο από τον αέρα, οπότε σε περιπτώσεις διαρροής O₃ αυτό συγκεντρώνεται σε χαμηλά σημεία. Η ειδική του μάζα σε 0 °C και πίεση 1 atm είναι 2.143 kg/m³, ενώ η θερμότητα σχηματισμού 1 mole σε σταθερό όγκο είναι 143 kJ (34.2 kcal) (Magara et al., 1995).

Στον Πίνακα 2 δίνονται κάποιες σημαντικές φυσικές ιδιότητες του καθαρού O₃. Το O₃, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, είναι το δεύτερο πιο ισχυρό κοινό οξειδωτικό μέσο.

Πίνακας 2 : Σημαντικές φυσικές ιδιότητες του καθαρού O₃ (Guzel et al., 2004)

Σημείο βρασμού	-111,9 °C
Σημείο τήξης	-192,5 °C
Κρίσιμη θερμοκρασία	-12,1 °C
Κρίσιμη πίεση	54,6 atm

Πίνακας 3 : Ισχυρά οξειδωτικά μέσα και η δυνατότητα οξείδωσής τους (Guzel et al., 2004)

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

3.5.1.2. Χρήσεις του όζοντος (O₃)

Εξαιτίας της μεγάλης οξειδωτικής και απολυμαντικής του ισχύος, οι εφαρμογές του O₃ έχουν αυξηθεί σημαντικά μετά το 1906, οπότε κατασκευάστηκε στη Νίκαια ο πρώτος σταθμός απολύμανσης με O₃ του πόσιμου νερού σε μεγάλη κλίμακα. Έκτοτε, το O₃ χρησιμοποιείται για την επεξεργασία και την αποστείρωση υπογείων και επιφανειακών υδάτων, για αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, όπως επίσης σε πισίνες και συστήματα κλιματισμού κλειστών χώρων (Gottshcalc et al., 2000).

Γενικά, το O_3 χρησιμοποιείται στις παρακάτω εφαρμογές:

- * Απολύμανση. Το O_3 καταστρέφει τους παθογόνους μικροοργανισμούς (βακτήρια και ιούς), που απαντούν στο νερό. Δρα πιο γρήγορα και πιο αποτελεσματικά από τα άλλα απολυμαντικά. Συγκεντρώσεις 0.1-0.2 mg/L είναι αρκετές για την παραγωγή νερού ελεύθερου από μικροοργανισμούς σε διάστημα λίγων δευτερολέπτων. Μικροοργανισμοί ανθεκτικοί στο χλώριο, οι οποίοι οξειδώνονται και καταστρέφονται ταχύτατα από το O_3 , είναι οι αμοιβάδες, οι κόκκοι, οι μύκητες, τα άλγη, τα σπόρια και οι κύστες.
- * Απομάκρυνση του χρώματος των αποβλήτων.
- * Απομάκρυνση οργανικών υλικών. Το O_3 οξειδώνει μερικώς τα οργανικά υλικά αλλά δεν μπορεί να προκαλέσει τη συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων.
- * Απομάκρυνση οσμών. Το O_3 καταστρέφει την πλειοψηφία των ενώσεων που είναι υπεύθυνες για την ανεπιθύμητη γεύση και οσμή του νερού.
- * Απομάκρυνση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, όπως είναι το παραθείο, το μαλαθείο και το μεθυλοπαραθείο, είναι δυνατή με χρήση όμως ικανής συγκέντρωσης O_3 .
- * Απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών (Μήτρακας, 2001).

3.5.1.3. Παραγωγή όζοντος (O_3)

Για την παραγωγή O_3 , πρέπει πρώτα να χωριστεί ένα διατομικό μόριο οξυγόνου. Οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου είναι έτσι ελεύθερες να αντιδράσουν με άλλο διατομικό οξυγόνο για να διαμορφώσουν το τριατομικό μόριο του O_3 . Ωστόσο, απαιτείται μεγάλη πηγή ενέργειας προκειμένου να σπάσει το διατομικό μόριο οξυγόνου (O-O) (Guzel et al., 2004).

Το O_3 παράγεται με πολλούς τρόπους, όπως από τον αέρα με υπεριώδη ακτινοβολία, με έντονη θέρμανση αέριου οξυγόνου ή σαν παραπροϊόν σε ηλεκτρολυτικές και χημικές διεργασίες. Αυτές οι μέθοδοι όμως δεν έχουν τεχνικό ενδιαφέρον επειδή παράγουν μικρούς όγκους O_3 σε μικρές συγκεντρώσεις. Το O_3

είναι ιδιαίτερα ασταθές συστατικό, επομένως θα πρέπει να παράγεται στο σημείο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί (Gottschalk et al., 2000). Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται διάφορες μέθοδοι παραγωγής O₃:

Πίνακας 4: Μέθοδοι παραγωγής O₃ (Gottschalk et al., 2000).

Μέθοδος	Αρχή Λειτουργίας	Πηγή O ₃	Παρατηρήσεις
Ηλεκτρική	Ηλ. Εκκένωση	Αέρας ή O ₂	Εργαστηριακής και βιομηχανικής κλίμακας χρήση
Ηλεκτροχημική	Ηλεκτρόλυση	Νερό	Εργαστηριακής και ημιβιομηχανικής κλίμακας
Ραδιενέργεια	Ακτίνες X ή γ	Νερό (υπέρ-καθαρό)	Εργαστηριακή χρήση
Θερμική	Ιονισμός	Νερό	Εργαστηριακή χρήση
Φωτοχημική (λ<185nm)	Ακτινοβολία	O ₂ ή πόσιμο νερό	Νέα τεχνολογία

Βιομηχανικά το O₃ παράγεται από καθαρό οξυγόνο ή με την ενεργοποίηση του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα σε ηλεκτρικό πεδίο (από οζονιστήρες με ηλεκτρική εκκένωση). Για τη συνεχή παραγωγή O₃, το οξυγόνο ή ο αέρας κυκλοφορούν ανάμεσα σε δύο επίπεδες ή κοίλες αγωγίμες επιφάνειες ή

ηλεκτρόδια, τα οποία χωρίζονται από ένα μικρού πλάτους διάστημα ομοιόμορφου πάχους που λέγεται ζώνη εκκένωσης. Η μάζα του αερίου που κυκλοφορεί στη ζώνη εκκένωσης εκτίθεται σε υψηλής τάσης εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η εκλυόμενη υπεριώδης λάμψη καθιστά ορατή την ύπαρξη ηλεκτρικής εκκένωσης. Αν υπάρχει μόνο το οξυγόνο ή ο αέρας ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο ισοδύναμο με βραχυκύκλωμα, όταν το ηλεκτρικό πεδίο φθάσει τη διηλεκτρική ισχύ του αερίου στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Αυτό αποφεύγεται εγκλείοντας το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα διηλεκτρικό υλικό, το οποίο καθιστά την εκκένωση ομοιόμορφη σε ολόκληρη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Σύμφωνα με τους Magara et al. (1995) οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στα ηλεκτρόδια είναι οι ακόλουθες:



Αποτέλεσμα της σύγκρουσης μεταξύ των ηλεκτρονίων και των μορίων οξυγόνου είναι η παραγωγή ατομικού οξυγόνου (1) και διεγερμένου μοριακού οξυγόνου (2). Το O_3 σχηματίζεται από την αντίδραση μοριακού και ατομικού οξυγόνου παρουσία του καταλύτη M (3) και από την αντίδραση μεταξύ μοριακού οξυγόνου και διεγερμένου μοριακού οξυγόνου (4). Η διάσπαση του O_3 στον οζονιστήρα (5 και 6) ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες οπότε απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία στα ηλεκτρόδια έτσι ώστε η παραγωγή να είναι επαρκής και αποτελεσματική. Η τελευταία επηρεάζεται και από την υγρασία, για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συνήθως και αποξηραντήρας αέρα.

Η δημιουργία ηλεκτρικού τόξου, η οποία εμποδίζει την παραγωγή O_3 , μπορεί επίσης να αποφευχθεί με την επεξεργασία του αέρα ή του οξυγόνου που χρησιμοποιείται

για τη βελτίωση των εξής τριών παραμέτρων:

Το αέριο πρέπει να είναι πολύ καθαρό και απαλλαγμένο από σκόνη, η οποία μεταφέροντας ηλεκτρικά φορτία ευνοεί τη δημιουργία τόξου καταναλώνοντας πολλή ενέργεια και εμποδίζοντας τη σωστή συμπεριφορά των υλικών. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει ίχνη ελαίων, τα οποία μπορούν να εναποτεθούν στις επιφάνειες. Το αέριο πρέπει να είναι πολύ ξηρό γιατί οι υδρατμοί ελαττώνουν τη διηλεκτρική ισχύ του ευνοώντας το σχηματισμό τόξου. Επίσης παρουσία νερού τα οξείδια του αζώτου που προκύπτουν από την ηλεκτρική εκκένωση, ευνοούν τη δημιουργία νιτρικού οξέος που φθείρει τον εξοπλισμό, εμποδίζει την παραγωγή O_3 και είναι γενικά ανεπιθύμητο στο νερό που προορίζεται για πόσιμο.

Το αέριο πρέπει να είναι σε θερμοκρασία κοντά ή κάτω από αυτήν του περιβάλλοντος, περίπου $20^{\circ}C$, για να παρεμποδιστεί η υπερθέρμανση που πιθανόν καταστρέφει την παραγωγή O_3 .

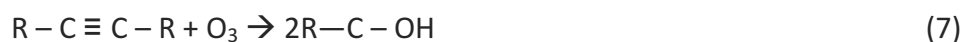
Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια εξαρτάται από το είδος και το πάχος του διηλεκτρικού υλικού και από την απόσταση της ζώνης εκκένωσης. Στην πράξη, η διαφορά δυναμικού κυμαίνεται ανάμεσα στα 10000 και 20000V. Για μια συγκεκριμένη τάση, η παραγωγή του O_3 εξαρτάται από τη γεωμετρία του οζονιστήρα, τις διηλεκτρικές ιδιότητες του μονωτικού υλικού, τη ξηρότητα του αέρα, την πίεση, την επιθυμητή συγκέντρωση του O_3 στον αέρα ή το οξυγόνο, καθώς και από τη θερμοκρασία του νερού ψύξης (Μήτρακας, 2001).

Οι αντιδράσεις άμεσης οξείδωσης του O_3 , οι οποίες προκύπτουν από τη δράση ενός ατόμου ενεργού οξυγόνου, είναι συνήθως ακαριαίες, καθώς το O_3 έχει το μεγαλύτερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από όλα τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού.

Το O_3 παράγει επίσης αντιδράσεις έμμεσης οξείδωσης. Ένα μέρος του O_3 που διαλύεται στο νερό διασπάται και σχηματίζει ελεύθερες ρίζες (HO°), οι οποίες αντιδρούν πολύ γρήγορα και οξειδώνουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις στο νερό. Η διάσπαση αυτή του O_3 επιταχύνεται σε υψηλές τιμές pH, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό των ελεύθερων ριζών.

Το O_3 δρα επίσης διαμέσου της οζονόλυσης, παρεμβάλλοντας δηλαδή όλο το μόριο του σε άτομα που συνδέονται με πολλαπλούς δεσμούς, με αποτέλεσμα να

παράγονται δυο απλουστερά μόρια με διαφορετικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες από το αρχικό, κατά την αντίδραση:



Το O_3 τέλος μπορεί να καταλύσει και να επιταχύνει ορισμένες αντιδράσεις οξειδωσης. Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα του είναι ότι διασπάται δίνοντας οξυγόνο στο νερό, γεγονός κατά κανόνα ευπρόσδεκτο. Έτσι, αποτελεί ένα μέσο απολύμανσης που δεν έχει ανεπιθύμητες επιδράσεις στη γεύση, την οσμή, και την εμφάνιση του νερού (Μήτρακας, 2001).

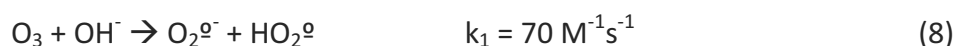
Οι δύο μηχανισμοί της δράσης του O_3 , η έμμεση και άμεση αντίδραση παρουσιάζονται παρακάτω:

3.5.1.3.1 Έμμεση αντίδραση

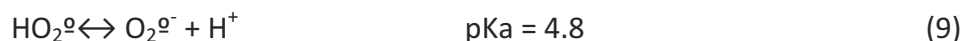
Η έμμεση πορεία αντιδράσεων περιλαμβάνει το σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Το πρώτο βήμα είναι η διάσπαση (decay) του O_3 , η οποία επιταχύνεται από κατάλληλους εκκινητές (initiators), π.χ. OH^\cdot , προς το σχηματισμό δευτερογενών οξειδωτικών συστατικών, όπως (OH°), που αντιδρούν μη-εκλεκτικά και ταχύτατα ($k=10^8-10^{10} M^{-1}s^{-1}$) με τις διαλυμένες ενώσεις. Η πορεία των αντιδράσεων με τις ρίζες είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και επηρεάζεται από πολλές ενώσεις. Ο μηχανισμός μπορεί να διαιρεθεί σε τρία διαφορετικά τμήματα: στάδιο εκκίνησης, αλυσιδωτή αντίδραση ριζών, στάδιο τερματισμού.

Στάδιο εκκίνησης

Η αντίδραση μεταξύ των ιόντων υδροξυλίου και του O_3 οδηγεί στο σχηματισμό μιας ανιοντικής υπεροξειδικής (superoxide) ρίζας $O_2^{\circ-}$ και μιας υδροϋπεροξειδικής (hydroperoxyl) ρίζας HO_2° .

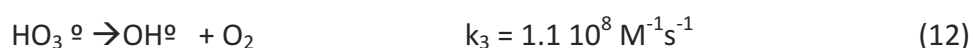
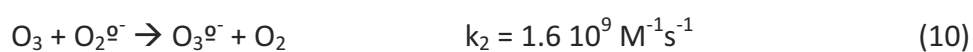


Η ρίζα HO_2° βρίσκεται σε ισορροπία οξέος-βάσης.

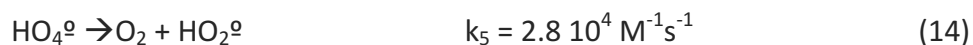
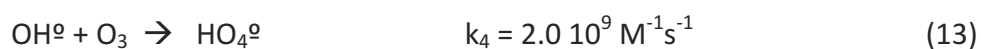


Αλυσιδωτή αντίδραση ριζών (radical chain)

Η ρίζα $\text{O}_3^{\circ-}$ η οποία σχηματίζεται από την αντίδραση ανάμεσα στο O_3 και το ανιόν $\text{O}_2^{\circ-}$ διασπάται αμέσως προς μια ρίζα OH° .



Αυτή η ρίζα OH° μπορεί να αντιδράσει με το O_3 με τον παρακάτω τρόπο:



Με την διάσπαση του HO_4° προς οξυγόνο και HO_2° η αλυσωτή αντίδραση μπορεί να αρχίσει ξανά (εξίσωση 1). Ενώσεις οι οποίες μετατρέπουν τις OH° σε $\text{O}_2^{\circ-}/\text{HO}_2^\circ$ προωθούν την αλυσωτή αντίδραση και ονομάζονται προωθητές (promoters).

Τα οργανικά μόρια (R) μπορούν να δράσουν και σαν προωθητές, αφού μερικά από αυτά περιέχουν λειτουργικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν με OH° και σχηματίζουν οργανικές ρίζες R° .



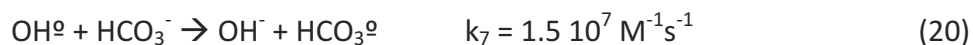
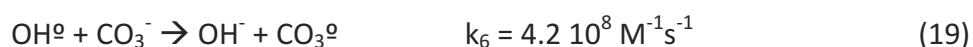
Με την παρουσία του οξυγόνου μπορούν να σχηματιστούν οργανικές υπεροξυ-ρίζες ROO° . Αυτές μπορούν να αντιδράσουν στη συνέχεια αποβάλλοντας $\text{O}_2^{\circ-}/\text{HO}_2^\circ$ και με τον τρόπο αυτό ξαναπαίρνουν στην αλυσωτή αντίδραση.



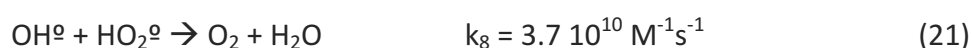
Οι ρίζες OH^\ominus είναι πολύ δραστικές και μη-εκλεκτικές, έχοντας έτσι πολύ μικρό χρόνο ημιζωής, π.χ. 10 μs για αρχική συγκέντρωση 10^{-4} M. Λόγω των ηλεκτροφιλικών της ιδιοτήτων η ρίζα OH^\ominus αντιδρά με το σημείο που υπάρχει η μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων του μορίου-στόχου.

Στάδιο τερματισμού

Ορισμένες οργανικές και ανόργανες ενώσεις αντιδρούν με τις ρίζες OH^\ominus και σχηματίζουν δευτερογενείς ρίζες, οι οποίες δεν παράγουν $\text{O}_2^\ominus/\text{HO}_2^\ominus$. Αυτοί οι αναστολείς (inhibitors, or scavengers) τερματίζουν την αλυσιδωτή αντίδραση και παρεμποδίζουν τη διάσπαση του O_3 .



Μια άλλη πιθανή αντίδραση τερματισμού είναι η αντίδραση μεταξύ δύο ριζών:



Ο συνδυασμός των εξισώσεων 1 έως 7 δείχνει ότι τρία μόρια O_3 παράγουν δύο ρίζες:



3.5.1.3.2 Άμεση αντίδραση

Η άμεση οξείδωση των οργανικών ενώσεων από το O_3 είναι μια εκλεκτική αντίδραση με μικρές σταθερές ρυθμών αντίδρασης, τυπικά στο εύρος $k_d = 1.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$

$1s^{-1}$. Το O_3 αντιδρά με τους ακόρεστους δεσμούς λόγω της διπολικής δομής του και το αποτέλεσμα είναι η διάσπαση του δεσμού σύμφωνα με τον μηχανισμό Criegee. Το O_3 αντιδρά αργά με πολλούς ρύπους του νερού, όπως αλεικυκλικές ενώσεις που προσδίδουν γεύση και οσμή (π.χ γεωσμίνη ή THMs) και με αρωματικές ενώσεις, όπως τα χλωριωμένα βενζόλια. Το O_3 αντιδρά ταχύτερα με ορισμένους τύπους αρωματικών ενώσεων, π.χ. αυτούς που περιέχουν υποκαταστάτες οι οποίοι φέρουν ηλεκτρόνια (υδροξυλομάδες φαινολών). Εάν δεν υπάρχουν τέτοιοι υποκαταστάτες, τότε ο ρυθμός του οζονισμού είναι πολύ πιο αργός. Γενικά οι ιονισμένες μορφές των οργανικών ενώσεων αντιδρούν πολύ ταχύτερα από τις μη ιονισμένες μορφές. Γενικά ο άμεσος οζονισμός είναι σημαντικός, εάν παρεμποδίζονται οι αντιδράσεις με ρίζες. Κανονικά υπό όξινες συνθήκες ($pH < 4$) υπερισχύει ο άμεσος οζονισμός, ενώ πάνω από $pH = 10$ αλλάζει σε έμμεσο. Στα υπόγεια και επιφανειακά νερά με $pH = 7$ και οι δύο πορείες μπορεί να είναι σημαντικές (Gottschalk et al., 2000).

3.5.2 Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)

Το H_2O_2 ανακαλύφθηκε από τον Louis Jacques Thénard το 1818. Περιέχει ένα συνδυασμό από δύο άτομα υδρογόνου και δύο άτομα οξυγόνου. Στο περιβάλλον, μπορεί να βρεθεί σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε αέρια μορφή παράγεται από φωτο-χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα που περιβάλλονται στη γη. Μπορεί επίσης να βρεθεί στο νερό σε μικρές ποσότητες.

Το υπεροξείδιο είναι μια χημική ένωση που περιέχει ιόντα υπεροξειδίου (O_2^{2-}), τα οποία αποτελούνται από ένα μονό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων οξυγόνου ($O-O$)²⁻. Είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και έχει χημικό τύπο: H_2O_2 , και τον ακόλουθο συντακτικό τύπο: H-O-O-H.

Το μόριο του H_2O_2 περιέχει ένα επιπλέον άτομο οξυγόνου, σε σύγκριση με το πιο σταθερό μόριο του νερού. Ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων οξυγόνου είναι σπασμένος, ενώ σχηματίζονται δύο H-O ρίζες. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν γρήγορα με άλλες ουσίες, ενώ σχηματίζονται νέες ρίζες και έτσι λαμβάνει χώρα μια αλυσιδωτή αντίδραση. Τα διαλύματα H_2O_2 μοιάζουν με το νερό και μπορούν να διαλυθούν στο νερό. Σε υψηλές συγκεντρώσεις τα διαλύματα αυτά εκλύουν μία ενοχλητική, όξινη οσμή. Το H_2O_2 είναι εύφλεκτο και σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνεται στερεό. Η

ποσότητα του H_2O_2 στο διάλυμα εκφράζεται σε ποσοστό κατά βάρος. Για την επεξεργασία των αποβλήτων, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των 30 ή 35% w/v H_2O_2 .

3.5.2.1 Εκλεκτικότητα

Το H_2O_2 χρησιμοποιείται για διαφορετικές εφαρμογές, γιατί είναι πολύ εκλεκτικό. Με την αλλαγή των συνθηκών αντίδρασης (θερμοκρασία, pH, δόση, χρόνο αντίδρασης και προσθήκη καταλύτη), το H_2O_2 θα προσβάλλει διαφορετικές μολύνσεις.

3.5.2.2 Διαβρωτικότητα του H_2O_2

Η διαβρωτικότητα της επεξεργασίας των αποβλήτων λόγω του H_2O_2 εξαρτάται από την ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που παράγεται. Το οξυγόνο διαβρώνει μέταλλα που περιέχουν σίδηρο. Η ποσότητα του σιδήρου και το pH έχουν μεγαλύτερη επιρροή στη διαβρωτική ικανότητα από τη συγκέντρωση του H_2O_2 .

3.5.2.3 Αποσύνθεση του H_2O_2

Το H_2O_2 μπορεί να αποσυντεθεί κατά τη μεταφορά, όπου απελευθερώνεται οξυγόνο και θερμότητα. Το H_2O_2 είναι από μόνο του εύφλεκτο, αλλά το οξυγόνο μπορεί να ενισχύσει τη ανάφλεξη των άλλων ουσιών. Σε αραιωμένα διαλύματα, η θερμότητα απορροφάται από το νερό, ενώ σε πυκνά διαλύματα, η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται, επιταχύνοντας την αποσύνθεση του H_2O_2 . Για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας $10^\circ C$, ο ρυθμός αποσύνθεσης πολλαπλασιάζεται με 2,2. Η αλκαλικότητα και η παρουσία ρύπων, επιταχύνει επίσης, την αποσύνθεση του. Για την παραγωγή H_2O_2 , χρησιμοποιούνται ειδικοί καταλύτες ώστε να βεβαιωθεί ότι το H_2O_2 , δεν καταστρέφεται από τους ρύπους στα απόβλητα.

3.5.2.4 Παραγωγή H_2O_2

Από το 1880, το H_2O_2 είναι ένα εμπορικό προϊόν. Παράχθηκε για πρώτη φορά στο Ηνωμένο Βασίλειο από την καύση άλατος βαρίου (Ba), από την οποία παράγεται υπεροξείδιο του βαρίου (BaO_2). Στη συνέχεια, το υπεροξείδιο του βαρίου, διαλύθηκε στο νερό και παράχθηκε το H_2O_2 . Από τον 19ο αιώνα η παραγωγή του H_2O_2 αυξήθηκε σε μεγάλο βαθμό. Από το 1920 έως το 1950, παραγόταν μέσω της ηλεκτρόλυσης, μέθοδο με τη οποία παράγεται καθαρό H_2O_2 . Σήμερα, χρησιμοποιούνται μέθοδοι αυτο-οξειδωσης για την παραγωγή του. Κατά τη διάρκεια αυτών των μεθόδων, το υδρογόνο είναι η πρώτη ύλη.

3.5.2.5 Εφαρμογές του H_2O_2

Το H_2O_2 είναι ευέλικτο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολλές εφαρμογές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα μέσα: αέρα, νερό, υγρά και στερεά απόβλητα. Μερικές φορές χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα μέσα, για να ενισχύσει και να επιταχύνει την επεξεργασία. Το H_2O_2 χρησιμοποιείται πιο συχνά για την απομάκρυνση ρύπων από τα απόβλητα και από τον αέρα. Παρεμποδίζει την ανάπτυξη των βακτηρίων (π.χ. βιο-ενώσεων στα συστήματα ύδατος) και μπορεί να ενισχύσει την ανάπτυξη των βακτηρίων (π.χ. βιο-αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπογείων υδάτων), με την προσθήκη οξυγόνου. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση ρύπων που μπορούν εύκολα να οξειδωθούν (για παράδειγμα σιδήρου και θειούχων) και ρύπων που είναι δύσκολο να οξειδωθούν (για παράδειγμα διαλυμένα στερεά, βενζίνη και φυτοφάρμακα).

3.5.2.6 Οξειδωτική δράση του H_2O_2

Το H_2O_2 είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό. Είναι πιο ισχυρό από το χλώριο (Cl_2), το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) και το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$). Μέσω κατάλυσης, μπορεί να μετατραπεί σε ρίζες υδροξυλίου (OH). Το δυναμικό οξείδωσης του είναι ακριβώς κάτω από αυτό του O_3 .

Πίνακας 5: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών

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

Οι περισσότερες εφαρμογές του H₂O₂ αποτελούνται από την προσθήκη του με ένεση, σε τρεχούμενο νερό. Δεν απαιτούνται άλλα χημικά μέσα ή άλλος εξοπλισμός. Η εφαρμογή αυτή χρησιμοποιείται για να ελεχθεί η βιολογική ανάπτυξη, για τη προσθήκη οξυγόνου, την απομάκρυνση καταλοίπων χλωρίου και για την οξείδωση των θειούχων, θειωδών αλάτων, μετάλλων και άλλων εύκολα οξειδωμένων υλικών. Η καταλληλότητά του για αυτές τις εφαρμογές επηρεάζεται από το pH, τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης.

Οι προχωρημένες επεξεργασίες οξείδωσης είναι μια νέα εξέλιξη στον τομέα της απολύμανσης με H₂O₂. Οι επεξεργασίες αυτές παράγουν ενεργές ρίζες οξυγόνου, χωρίς την παρέμβαση καταλύτη μετάλλων. Παραδείγματα είναι ο συνδυασμός του H₂O₂ με το O₃ (peroxone) ή με υπέρυθρες. Το αποτέλεσμα αυτών των μεθόδων είναι η εκτεταμένη οξείδωση δύσκολα αποικοδομήσιμων ουσιών, χωρίς την παραγωγή καταλοίπων ή ιλύος. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων, για το πόσιμο νερό και την επεξεργασία νερού, για την απολύμανση του οργανικού φορτίου και την απομάκρυνσή του από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

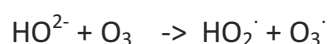
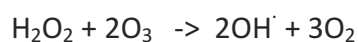
3.5.2.7 Απολύμανση με H₂O₂

Μεταξύ άλλων εφαρμογών, το H₂O₂ χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό. Χρησιμοποιείται για την απολύμανση του (πόσιμο) νερού, επίσης για την καταπολέμηση της υπερβολικής ανάπτυξης μικροβίων στα υδάτινα συστήματα και σε πύργους ψύξης. Χρησιμοποιείται για την πρόληψη του σχηματισμού χρώματος, γεύσεων, διάβρωσης, ακόμα την κλιμάκωση από την υποβάθμιση της ρύπανσης (σίδηρος, μαγγάνιο, θειικά άλατα) και την υποβάθμιση μικροοργανισμών. Το H₂O₂ αντιδρά πολύ γρήγορα. Θα αποσυντεθεί σε υδρογόνο και νερό, χωρίς το σχηματισμό παραπροϊόντων. Αυτό αυξάνει την ποσότητα του οξυγόνου στο νερό.

Ο μηχανισμός απολύμανσης του H₂O₂ βασίζεται στην απελευθέρωση των ελευθέρων ριζών οξυγόνου. Οι ρύποι αποσυντίθενται από τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, και παραμένει μόνο νερό. Οι ελεύθερες ρίζες έχουν οξειδωτικές ικανότητες και ικανότητες απολύμανσης. Το H₂O₂ αποβάλλει πρωτεΐνες μέσω της οξείδωσης. Υπεροξειδία όπως το H₂O₂, υπερβορικό και υπερθειικό, είναι καλά απολυμαντικά και οξειδωτικά, και σε γενικές γραμμές μπορούν να απομακρύνουν επαρκώς μικροοργανισμούς. Ωστόσο, τα υπεροξειδία αυτά είναι πολύ ασταθή.

3.5.3 Οζονισμός σε συνδυασμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου (H₂O₂)

Το H₂O₂ σε υδατικό διάλυμα διαχωρίζεται εν μέρει σε υδροϋπεροξειδίο ανιόντων (HO²⁻), το οποίο αντιδρά με το O₃ δημιουργώντας μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων, που συμπεριλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου (Poyatos et al., 2010).



Ο συνδυασμός του O₃ και του H₂O₂ χρησιμοποιείται κυρίως για τους ρύπους όπου η οξείδωση είναι δύσκολη και καταναλώνει μεγάλες ποσότητες οξειδωτικών. Λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής του O₃, αυτός ο συνδυασμός κάνει τη διαδικασία οικονομικά εφικτή. Η οξείδωση με το συνδυασμό O₃/H₂O₂

χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων, καθώς επίσης και για την οξείδωση των εντομοκτόνων και άλλων επικίνδυνων υλικών.

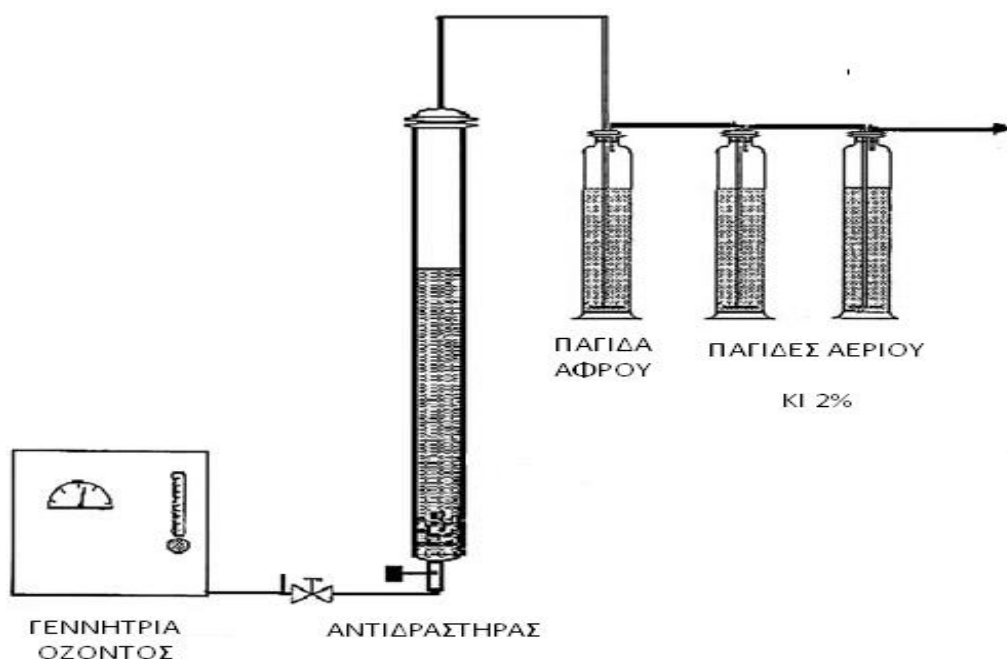
Το pH είναι μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Σε όξινο pH, η άμεση αντίδραση του O₃ είναι κυρίαρχη και οποιαδήποτε πηγή ριζών βελτιώνει την αποτελεσματικότητα του οζονισμού. Ενώ, σε ουδέτερο και βασικό pH υπάρχει σημαντική συμβολή τις οδοί των ελεύθερων ριζών και η προσθήκη H₂O₂ μπορεί να προωθήσει ή να εμποδίσει την αντίδραση του οζονισμού (Mokrini et al.).

4. Πειραματικό μέρος

Τα πειράματα οζονισμού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στήλης-φουσαλίδας ημι-διαλείπουσας λειτουργίας (bubble-column semi-batch reactor). Η τροφοδοσία του O₃ ήταν συνεχής, ενώ του δείγματος ήταν ασυνεχής. Οι διαστάσεις του κυλινδρικού αντιδραστήρα ήταν: ύψος 200cm, ID =4cm και το υλικό κατασκευής διαφανές πλέξι-γκλας. Για την παροχή του αερίου χρησιμοποιήθηκε πορώδης κεραμικός διαχυτήρας με μέγεθος πόρων 10-16μm τοποθετημένος στη βάση του αντιδραστήρα. Για την παραγωγή του O₃ χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια της εταιρείας Triogen μοντέλο TOGC2B, η οποία παράγει O₃ με ηλεκτρική εκκένωση του ατμοσφαιρικού αέρα (electrical discharge ozone generator). Ο αέρας διαβιβάζεται υπό πίεση (6 bar) σε δύο διαδοχικά συστήματα ξήρανσης και στη συνέχεια οδηγείται στη γεννήτρια παραγωγής O₃. Από τη γεννήτρια εξέρχεται μίγμα ατμοσφαιρικού αέρα-όζοντος το οποίο οδηγείται στη βάση του αντιδραστήρα. Κατά την εκκίνηση των πειραμάτων ρυθμιζόταν η επιθυμητή παροχή αέρα 3L/min, που οδηγούνταν στον απαγωγό και η ρύθμιση της γεννήτριας στην ένδειξη 10 (μέγιστο της απόδοσης) αφού σε μικρότερες τιμές δεν μπορούσε να προσδιοριστεί ποσότητα O₃. Έπειτα με πίεση του κουμπιού χειρισμού, ξεκινούσε η παραγωγή O₃ από τη γεννήτρια. Το αέριο μίγμα οδηγούνταν για 5min στον απαγωγό, ώστε να εξασφαλιστεί η σταθερή λειτουργία της γεννήτριας. Έπειτα από 5min η κατάλληλη βάνα περιστρεφόταν κατά 180° και το αέριο μίγμα τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα, ο οποίος στη κορυφή του ήταν αεροστεγώς κλειστός. Το αέριο μίγμα

εξερχόταν από κατάλληλη έξοδο. Μετά το τέλος του χρόνου αντίδρασης, η βάνα περιστρεφόταν και πάλι κατά 180° , ώστε το αέριο ρεύμα να οδηγηθεί στον απαγωγό. Στη συνέχεια, σταματούσε η λειτουργία της γεννήτριας και το επεξεργασμένο δείγμα λαμβανόταν από την έξοδο στη βάση του αντιδραστήρα.

Για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 1000ml δείγματος και οι χρόνοι παραμονής (αντίδρασης) κυμάνθηκαν από 30 έως 120min. Το ύψος που καταλάμβανε το δείγμα στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 40 cm, δηλ. αναλογία ύψους/διαμέτρου 10:1, η οποία είναι τυπική για αντιδραστήρες στήλης-φουσαλίδας.



Εικόνα 1. Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας των αποβλήτων με O_3 (Selcuk, 2005)

4.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του O₃ στην αέρια φάση (APHA-AWWA-WEF, 1995)

Το αέριο ρεύμα που εξερχόταν από τον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επεξεργασίας με O₃, οδηγούνταν σε παγίδες αερίων, για τον προσδιορισμό της ποσότητας του O₃ που περιεχόταν σε αυτό. Χρησιμοποιούνταν τρεις παγίδες αερίων, που βρίσκονταν σε σειρά, ενώ το αέριο ρεύμα διερχόταν για χρονικό διάστημα ίσο με αυτό του πειράματος, ώστε στο τέλος προσδιοριζόταν η συνολική ποσότητα του O₃ που δεν αντέδρασε. Η πρώτη χρησιμοποιούνταν για τη δέσμευση αφρών, που τυχόν συμπαρασύρονταν στο αέριο μίγμα, ενώ η δεύτερη και η τρίτη περιείχαν 200mL KI σε συγκέντρωση 2%, για τη δέσμευση του O₃ (Εικόνα1). Μετά το τέλος του πειράματος, η ποσότητα του O₃ προσδιοριζόταν με τιτλοδότηση, όπως περιγράφεται παρακάτω. Επιπλέον, η ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε και για τον προσδιορισμό της ποσότητας του O₃ που παρήγαγε ο οζονιστήρας. Το ρεύμα εξόδου του οζονιστήρα διερχόταν από τον κενό αντιδραστήρα για 5min και στη συνέχεια οδηγούνταν στις παγίδες για τον περαιτέρω προσδιορισμό του O₃.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση ήταν τα εξής:

Διάλυμα H₂SO₄, 2N.

Διάλυμα KI, 2% w/v σε απιονισμένο νερό.

Διάλυμα Na₂S₂O₃, 0.005 N σε απιονισμένο νερό.

Διάλυμα δείκτη αμύλου. Σε 5 g αμύλου προστέθηκε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού, μέχρι την παρασκευή λεπτής πάστας (αλοιφή), η οποία στη συνέχεια προστέθηκε σε νερό που βρισκόταν σε βρασμό. Έπειτα από επαρκή ανάδευση για τη διαλυτοποίησή του, παρέμεινε για 24h σε ηρεμία. Στη συνέχεια, στο υπερκείμενο διάλυμα προστέθηκαν 1.2g σαλικυλικού οξέως και 4g χλωριούχου ψευδαργύρου.

Η μέθοδος τιτλοδότησης περιελάμβανε την προσθήκη 10mL διαλύματος H₂SO₄ σε 200mL διαλύματος KI (περιεχόμενο της παγίδας αερίου) και στη συνέχεια την

προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος 0.005N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ώστε το χρώμα του διαλύματος KI να μετατραπεί σε ανοικτό κίτρινο. Έπειτα, προστίθενται 2mL διαλύματος δείκτη αμύλου και συνεχιζόταν η τιτλοδότηση με διάλυμα 0.005N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, μέχρι τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Τέλος, για τον προσδιορισμό της ποσότητας του O_3 , χρησιμοποιούνταν η παρακάτω εξίσωση:

$$\text{mgO}_3/\text{min} = A * 0,005 * 24/T$$

όπου:

A: είναι η ποσότητα του διαλύματος 0.005N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που χρησιμοποιήθηκε για τον αποχρωματισμό του διαλύματος KI (mL), και

T: είναι ο χρόνος αντίδρασης (οζονισμού) (min).

Πραγματοποιήθηκε η ίδια μέθοδος με συνδυασμό του O_3 με H_2O_2 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.



Εικόνα 2. Παγίδες αερίου με διάλυμα KI 2%, για τη δέσμευση του O_3

4.2 Μετρήσεις 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)

4.2.1 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 ± 0.01 μονάδες pH και η ρύθμιση του γινόταν με χρήση προτύπων διαλυμάτων με pH 4 και 7 (9887 Titrisol, 9884 Titrisol και 9880 Titrisol, αντίστοιχα).

4.2.2 Μέτρηση Αγωγιμότητας

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

Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας HANNA μοντέλο H18733 Conductivity meter.

4.2.3 Μέτρηση θολότητας

Η θολότητα ορίζεται ως η οπτική ιδιότητα του υγρού να προκαλεί διάχυση και απορρόφηση του φωτός, χωρίς να επιτρέπει τη διέλευση του. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον έλεγχο της παρουσίας αιωρούμενων στερεών σε υδατικά δείγματα. Η θολότητα επηρεάζεται από τον αριθμό, το μέγεθος, το σχήμα, τη σύσταση των σωματιδίων και το μήκος κύματος του φωτός. Προκαλείται από τα

αιωρούμενα σωματίδια όπως ο άργιλος, η ιλύς, το 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.



Εικόνα 3. Δείγματα επεξεργασμένα σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης

4.2.4 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.

4.2.5 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το COD αποτελεί μία μέθοδο προσδιορισμού του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε κάποιο δείγμα. Οι οργανικές ενώσεις ενός δείγματος οξειδώνονται παρουσία του οξειδωτικού μέσου $K_2Cr_2O_7$, του $HgSO_4$ που προστίθεται για τη δέσμευση των χλωριούχων ιόντων που παρεμποδίζουν τη μέτρηση, και του Ag_2SO_4 που λειτουργεί ως καταλύτης για την οξείδωση ουσιών, όπως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Σε φιαλίδιο που περιείχε τα κατάλληλα αντιδραστήρια, προστίθενται 2mL αραιωμένου δείγματος (1/10), ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιούνταν κι ένα δεύτερο, στο οποίο προστίθενται 2mL απιονισμένου νερού, ως τυφλό. Στη συνέχεια τα φιαλίδια εισάγονταν για 2h σε θερμοκρασία $148^\circ C$ 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).

5. Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 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 6

Πίνακας 6: 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

5.2 Οζονισμός

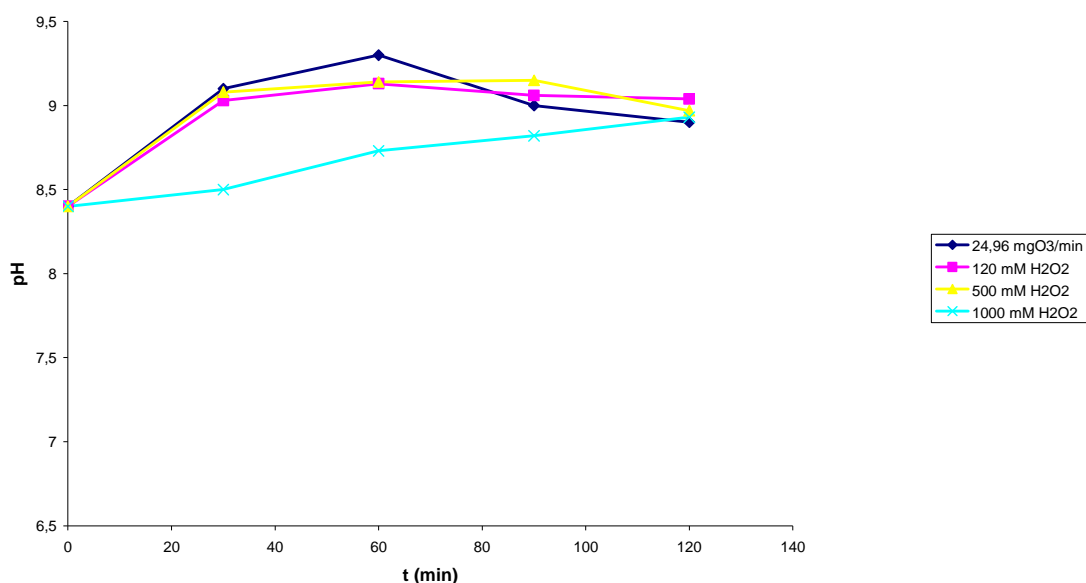
Αρχικά, ακολούθησαν πειράματα οξείδωσης του υπερκείμενου υγρού με O_3 σε διάφορους χρόνους επεξεργασίας. Η δοσολογία που επιλέχθηκε ήταν η μέγιστη δυνατή της συσκευής παραγωγής O_3 (25mg O_3 /min). Οι χρόνοι επαφής του αέριου οξειδωτικού μίγματος με τα απόβλητα, που εφαρμόστηκαν ήταν 30, 60, 90 και 120 min.

5.3 Οξονισμός σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂)

Στη συνέχεια, ακολούθησαν πειράματα οξείδωσης του υπερκείμενου υγρού με O₃ σε συνδυασμό με τρεις διαφορετικές δόσεις H₂O₂ και σε διάφορους χρόνους επεξεργασίας. Οι ποσότητες H₂O₂ που χρησιμοποιήθηκαν είναι 120, 500 και 1000mM αντίστοιχα. Ενώ οι χρόνοι επαφής του αέριου οξειδωτικού μίγματος με τα απόβλητα, που εφαρμόστηκαν ήταν 30, 60, 90 και 120min.

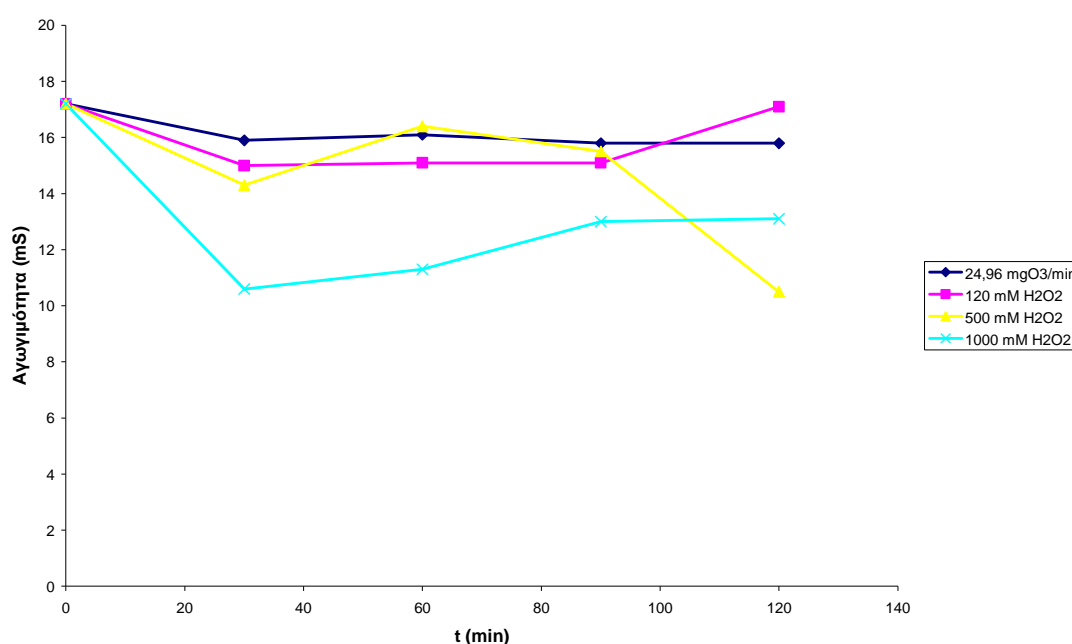
Στα επόμενα σχήματα, παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου της αντίδρασης της χημικής οξείδωσης με O₃ και με συνδυασμό αυτού με H₂O₂, στις παραμέτρους του υγρού αποβλήτου: pH, αγωγιμότητα, θολότητα, χρώμα (απορρόφηση στα 254 και 475 nm) και COD.

Στο Σχήμα 1 παρατηρείται ότι το pH δεν μεταβάλλεται σημαντικά, και με τις δύο μεθόδους επεξεργασίας, σε σχέση με το ακατέργαστο δείγμα. Η τιμή του pH των δειγμάτων καθ'όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας τους κυμαίνεται μεταξύ 8,5-9,5.



Σχήμα 1: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας με O₃ και H₂O₂ στη τιμή του pH.

Η αγωγιμότητα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2, παραμένει σταθερή κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με O_3 καθώς και με τις δύο δόσεις H_2O_2 (120 και 500mM). Αντίθετα, κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με δόση 1000mM H_2O_2 έως τα 30min παρατηρείται μείωση, ενώ μέχρι και το τέλος της επεξεργασίας παραμένει σχεδόν σταθερή. Συγκεκριμένα, η αγωγιμότητα μειώνεται αισθητά από την αρχική της τιμή 17,2mS σε 10,5mS για δόση υπεροξειδίου 500mM στα 120min και σε 10,6mS για δόση υπεροξειδίου 1000mM στα 30min.



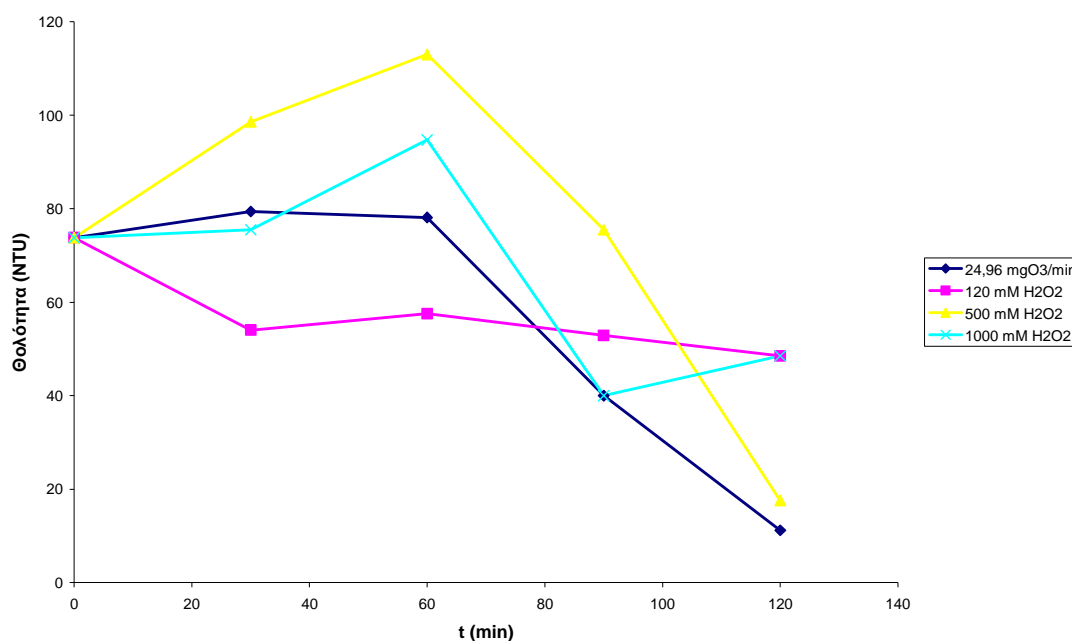
Σχήμα 2: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας με O_3 και H_2O_2 στην Αγωγιμότητα (mS).

Κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με O_3 , η τιμή της θολότητας αρχικά δεν μεταβάλλεται σημαντικά, ενώ μετά από 60min παρατηρείται σταδιακή μείωση (Σχήμα 3). Αναλυτικά, η αρχική θολότητα του δείγματος είναι 73,8NTU και με χημική οξείδωση με O_3 στα 30min ανέρχεται στα 79,4 NTU, ενώ μεταξύ 30-60min κυμαίνεται από 79,4 έως 78,1NTU. Για χρόνο αντίδρασης από 60-120min η θολότητα μειώνεται από 78,1 στα 11,2NTU.

Κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με H_2O_2 παρατηρούνται παρόμοια αποτελέσματα ως προς τη θολότητα, με μία διαφοροποίηση στη δόση H_2O_2 120mM, όπου δεν φαίνεται να μεταβάλλονται σημαντικά. Συγκεκριμένα, η αρχική θολότητα

του δείγματος είναι 73,8NTU και με δόση 120mM H_2O_2 μειώνεται σε 48,5NTU μετά από 120min επεξεργασίας. Ενώ με δόση H_2O_2 500mM παρατηρείται μια αύξηση στα 60min που ακολουθείται από μείωση με ελάχιστη τιμή 17,6NTU στα 120min. Με δόση H_2O_2 1000mM, η τιμή της θολότητας μειώνεται αρχικά σε 94,7NTU στα 60min, στη συνέχεια αυξάνεται σε 40NTU στα 90min, ενώ καταλήγει να αυξάνεται σε 48,5NTU στα 120min.

Η επίδραση του O_3 καθώς και του H_2O_2 αναμενόταν διαφορετική, εφόσον αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όμως φαίνεται ότι μέχρι και τα 60min επεξεργασίας να μην επηρέασε την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται πιθανώς να οφείλονται στο ότι το O_3 και το H_2O_2 επιδρούν σε κάποιες ουσίες που τις διασπών σχηματίζοντας έτσι παραπροϊόντα που αυξάνουν τη θολότητα. Παρατηρείται ότι η ελάχιστη τιμή της θολότητας 11,2NTU επιτεύχθηκε κατά την επεξεργασία με O_3 στα 120min χρόνου επεξεργασίας.

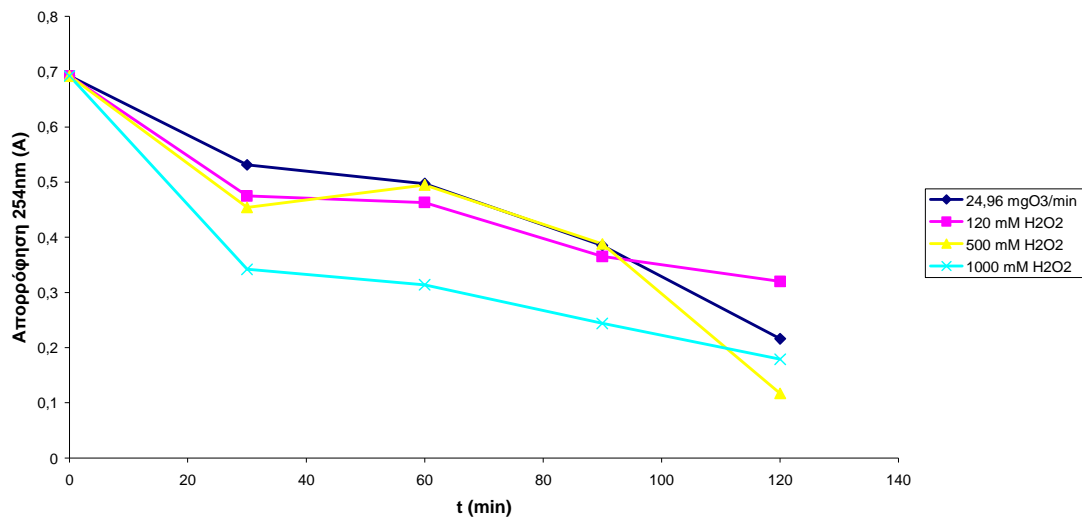


Σχήμα 3: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας με O_3 και H_2O_2 στη Θολότητα (NTU)

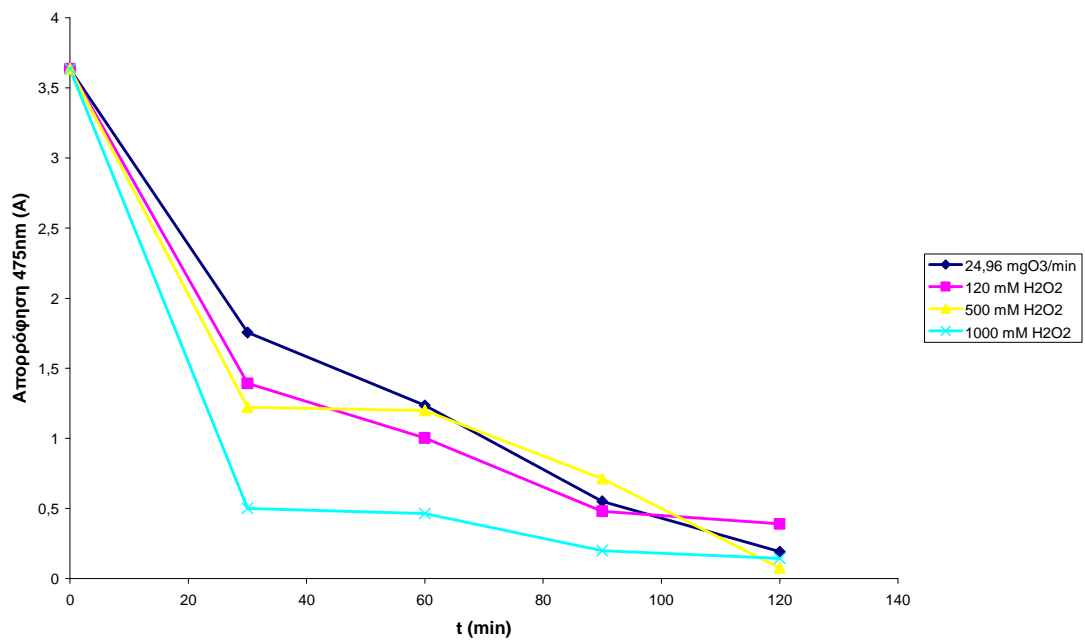
Το χρώμα αποτελεί τον παράγοντα με την πιο εμφανή μείωση και προσδιορίστηκε μετρώντας την απορρόφηση στα 254 και 475nm. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στα Σχήματα 4 και 5. Και στις τέσσερις μεθόδους επεξεργασίας παρατηρείται μείωση της απορρόφησης σε διαφορετικά όμως επίπεδα.

Κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με O_3 καθώς και με το H_2O_2 παρατηρείται μείωση της τιμής της απορρόφησης (254nm) από την αρχική τιμή του ακατέργαστου δείγματος (0,692abs). Αναλυτικά, κατά την επεξεργασία με O_3 η τιμή της απορρόφησης μειώνεται σε 0,216abs στα 120min. Κατά την επεξεργασία με υπεροξείδιο σε δόση 120mM μειώνεται σε 0,320abs στα 120min, με δόση 500mM μειώνεται σε 0,117abs στα 120min και με δόση 1000mM μειώνεται σε 0,179abs στα 120min. Στην επεξεργασία με 1000mM H_2O_2 φαίνεται αρχικά απότομη μείωση μέχρι τα 90min ενώ με δόση υπεροξειδίου 500mM παρατηρείται η ελάχιστη τιμή απορρόφησης (0,117abs) στα 120min.

Στο Σχήμα 5, παρατηρείται επίσης μείωση της απορρόφησης του χρώματος σε μήκος κύματος 475nm. Αναλυτικά, η τιμή του ακατέργαστου δείγματος είναι 3,635abs η οποία μειώνεται στο μέγιστο χρόνο αντίδρασης (120min) ως εξής: κατά την επεξεργασία με O_3 σε 0,192abs, κατά την επεξεργασία με υπεροξείδιο με δόση 120mM σε 0,392abs, με δόση 500mM H_2O_2 σε 0,077abs και με δόση 1000mM H_2O_2 σε 0,145abs. Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη μείωση (0,077abs) επιτυγχάνεται με δόση υπεροξειδίου 500mM στα 120min.

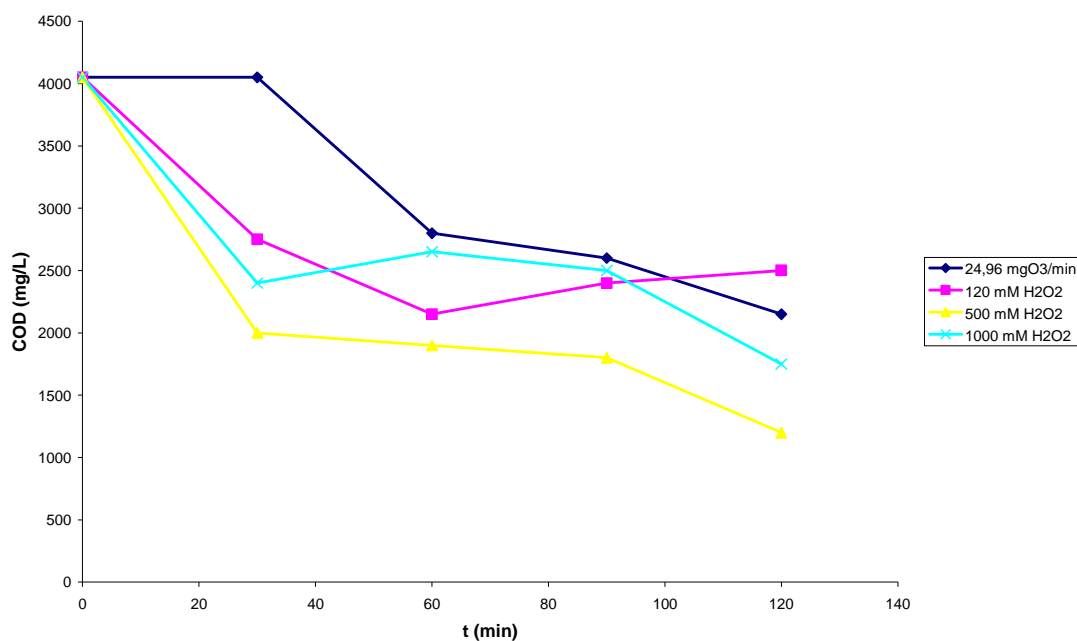


Σχήμα 4: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας με O₃ και H₂O₂ στην τιμή της απορρόφησης σε μήκος κύματος 254nm (προσδιορισμός χρώματος).



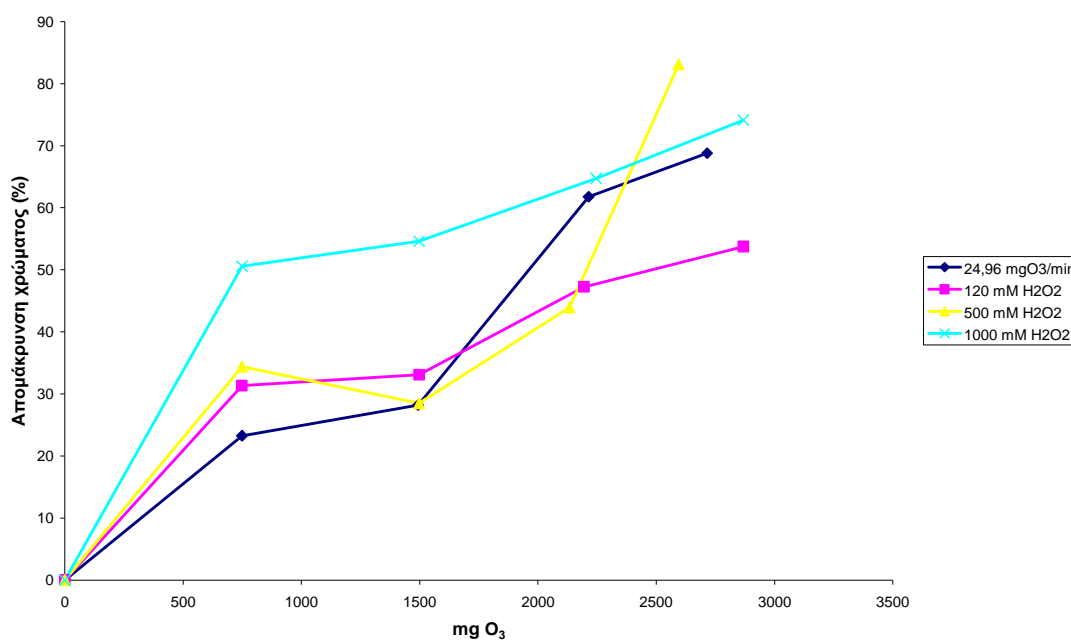
Σχήμα 5: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας με O₃ και H₂O₂ στην τιμή της απορρόφησης σε μήκος κύματος 475nm (προσδιορισμός χρώματος).

Στο Σχήμα 6 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου αντίδρασης, της δόσης του O_3 , καθώς και της δόσης του H_2O_2 στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Αρχικά το ακατέργαστο δείγμα είχε τιμή COD 4050mg/L. Κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με O_3 το COD μειώθηκε σχεδόν στο μισό με τιμή 2150 mg/L στα 120min. Κατά την επεξεργασία με υπεροξείδιο, στο μέγιστο χρόνο αντίδρασης (120min) επιτυγχάνονται τα παρακάτω αποτελέσματα: με δόση 120mM H_2O_2 η τιμή του COD μειώθηκε στα 2500mg/L, με δόση 500 mM H_2O_2 στα 1200mg/L, ενώ στη δόση 1000mM H_2O_2 στα 1750mg/L. Τα καλύτερα αποτελέσματα στη συνολική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου φαίνεται να επιτυγχάνονται κατά την επεξεργασία με H_2O_2 με δόση 500mM στο μέγιστο χρόνο επεξεργασίας όπου η τιμή του COD μειώθηκε στα 1200mg/L.

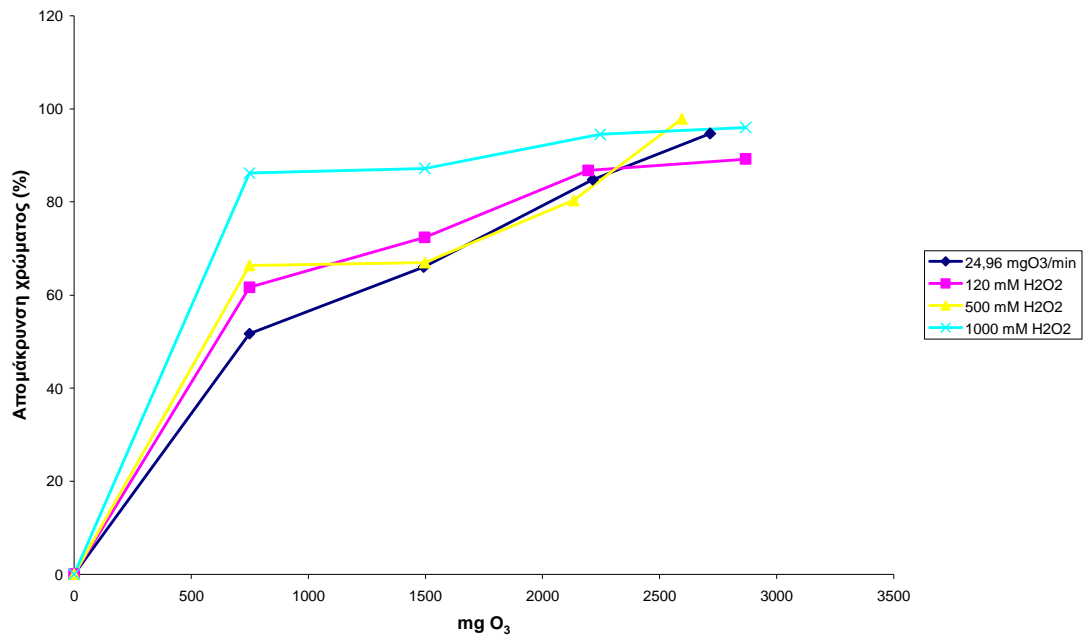


Σχήμα 6: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας με O_3 και H_2O_2 στην τιμή του COD.

Στα παρακάτω Σχήματα 7 και 8 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του χρώματος των αποβλήτων σε σχέση με την ποσότητα του O_3 που καταναλώθηκε. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης σε μήκος κύματος 254 nm παρατηρείται στο μέγιστο χρόνο επεξεργασίας (120min) κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με H_2O_2 με δόση 500mM όπου η απομάκρυνση του χρώματος φτάνει το 83,1%. Στα 475nm η μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος στις ίδιες συνθήκες επεξεργασίες ανέρχεται σε ποσοστό 97,9%.

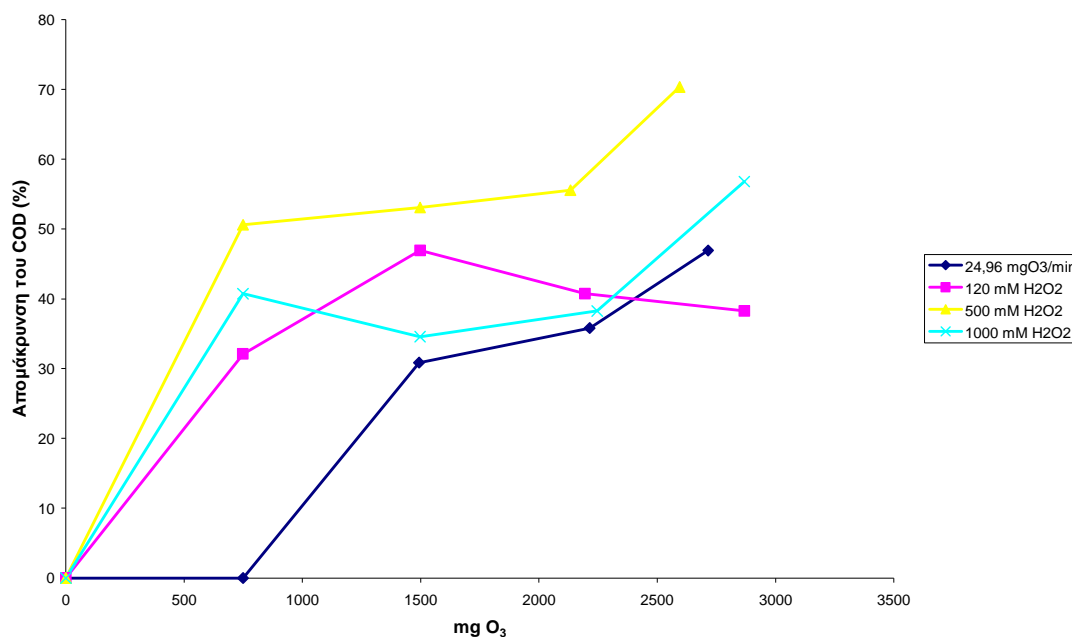


Σχήμα 7 : Επίδραση της ποσότητας του O_3 που καταναλώθηκε στην απομάκρυνση του χρώματος (254nm).



Σχήμα 8 : Επίδραση της ποσότητας του O₃ που καταναλώθηκε στην απομάκρυνση του χρώματος (475nm).

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε σχέση με την ποσότητα O_3 που καταναλώθηκε. Παρατηρείται ότι το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης, στο μέγιστο χρόνο αντίδρασης και κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με H_2O_2 με δόση 500 mM είναι 70,4%.



Σχήμα 9 : Επίδραση της ποσότητας του O_3 που καταναλώθηκε στην απομάκρυνση του COD.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι απαιτείται η μέγιστη δόση O_3 (25mg/min) σε συνδυασμό με τη δόση 500mM H_2O_2 30%w/v και ο μέγιστος χρόνος αντίδρασης (120min) για να πετύχουμε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Όπως περιγράφηκε παραπάνω, σ' αυτές τις συνθήκες είναι εμφανής ο αποχρωματισμός του υγρού στο μεγαλύτερο βαθμό (97,9%), εμφανίζοντας επίσης τη μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (70,4%).

6. Συμπεράσματα

Βασικός στόχος της εργασίας ήταν η διερεύνηση της οξείδωσης 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 προσθήκη όζοντος και με συνδυασμό του όζοντος με υπεροξειδίο του υδρογόνου.

Αρχικά μελετήθηκε η επεξεργασία με όζον και έπειτα ο συνδυασμός του με διαφορετικές δόσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στη συνέχεια έγινε επιλογή των καταλληλότερων συνθηκών αντίδρασης (χρόνος αντίδρασης και δόση υπεροξειδίου του υδρογόνου), ώστε τελικά να προκύψουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι πειραματικές συνθήκες (δόση όζοντος, δόση υπεροξειδίου, χρόνος αντίδρασης) επηρεάζουν την ποιότητα των αποβλήτων και τις φυσικοχημικές παραμέτρους των επεξεργασμένων δειγμάτων αλλά σε διαφορετικό βαθμό.
- Στην θολότητα των αποβλήτων παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση έως και τα 60min κατά την επεξεργασία με όζον, ενώ μετά το πέρας της μιας ώρας φάνηκε να μειώνεται αισθητά από 73,8NTU στα 11,2NTU στα 120min. Αντίστοιχα τα καλύτερα αποτελέσματα της επεξεργασίας με όζον σε συνδυασμό με το υπεροξειδίο του υδρογόνου παρατηρήθηκαν στη μεγαλύτερη διάρκεια της αντίδρασης (120min) με μείωση μέχρι 17,6NTU. Αντίθετα, ελάχιστη επίδραση παρατηρήθηκε στο pH και την αγωγιμότητα όπου οι τιμές παρέμειναν ουσιαστικά παρόμοιες με το αρχικό δείγμα.
- Στο μικρότερο χρονικό διάστημα (μέχρι τα 30min), δεν παρουσιάστηκε σημαντική μεταβολή στο χρώμα των δειγμάτων, όπως μετρήθηκε με απορρόφηση σε δύο μήκη κύματος (254 και 475nm). Ωστόσο, σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης, πάνω από 60min, παρατηρήθηκε

σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός των δειγμάτων.

- Το COD κατά την επεξεργασία με όζον σε μικρούς χρόνους αντίδρασης, μέχρι 30min, παρέμεινε σχεδόν σταθερό σε σχέση με το αρχικό δείγμα (4050mg/L), αλλά σε μεγαλύτερους χρόνους παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση: το COD μειώθηκε σχεδόν στη μισή τιμή του αρχικού δείγματος, περίπου 2150mg/L μετά από 120min αντίδρασης. Στην περίπτωση της επεξεργασίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου παρατηρήθηκε μείωση στην τιμή του COD από μικρούς χρόνους αντίδρασης και με τις τρεις δόσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου παρατηρήθηκε κατά την προσθήκη δόσης H_2O_2 500mM, και σε χρόνο αντίδρασης 120min. Στις συνθήκες αυτές μετρήθηκε η ελάχιστη τιμή του οργανικού φορτίου, περίπου 1200mg/L.
- Ως γενικό συμπέρασμα προέκυψε ότι η επιπλέον επεξεργασία των συγκεκριμένων αποβλήτων με όζον ή με συνδυασμό όζοντος και υπεροξειδίου, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού φορτίου και το σταδιακό αποχρωματισμό του δείγματος. Η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του δείγματος είχε πραγματοποιηθεί με επίδραση έντονων συνθηκών, δηλαδή υψηλές δόσεις οξειδωτικού και μεγάλους χρόνους αντίδρασης, μολονότι ο συνδυασμός με υπεροξείδιο είχε ως αποτέλεσμα την βελτίωση του δείγματος σε λιγότερο έντονες συνθήκες. Ωστόσο, η πλήρης απομάκρυνση των οργανικών ουσιών δεν έγινε εφικτή ακόμα και σε παρατεταμένους χρόνους αντίδρασης, γεγονός που υποδεικνύει την ανάγκη για συνδυασμό της προτεινόμενης τεχνικής με άλλες διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων.

7. Προτάσεις

Η παρούσα ερευνητική εργασία θα μπορούσε να συνεχιστεί σε διαφορετικά επίπεδα. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής ζύμης, θα μπορούσε να περιλαμβάνει :

- Μελέτη της δυνατότητας συνδυασμού επεξεργασιών για την πλήρη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (κροκίδωση ή υπέρυθρες σε συνδυασμό με όζον).
- Μελέτη της αύξησης της βιο-διασπασιμότητας των οργανικών ενώσεων με την μέθοδο του οζονισμού.
- Μελέτη της εφαρμογής της επεξεργασίας με όζον για απόβλητα με παρόμοια χαρακτηριστικά.
- Μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συνθηκών (pH, θερμοκρασία).

Βιβλιογραφία

ΞΕΝΗ

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

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

Guzel Z. B., Greene A. K. , Seydim A. C., (2004). Use of ozone in the food industry. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 37, 453–460.

Magara Y., Toh M., Morioka T., (1995). Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. *Progress in Nuclear Energy*, 29, 175-182.

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

Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., *Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide*.

Poyatos J. M., Munio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F., (2010). *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art*. *Water Air Soil Pollut* 205, 187–204

Sangave P. C., Gogate P. R., Pandit A. B., (2007). Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. *Chemosphere* 68, 32–41

Selcuk H., (2005). *Decolorization and detoxification of textile wastewater by*

ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*, 64, 217-222.

Zeng Y.F., Liu Z.L., Qin Z.Z., (2009). Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 162, 682–687

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

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

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

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

Στάμου Ι,Ζ. Βογιατζή 1994. Βασικές Αρχές και Σχεδιασμός Συστημάτων Επεξεργασίας Αποβλήτων, Έκδοση ΤΕΕ, Αθήνα

Παραρτήματα

Παράρτημα 1

Επεξεργασία αποβλήτων με O₃ (25mg O₃/min)

Πίνακας 7: mg O₃ μετά την επεξεργασία που παγιδεύτηκαν

30 min	60 min	90 min	120 min
0,396 mg	4,56 mg	32,85 mg	279,6 mg

Πίνακας 8: mg O₃ που καταναλώθηκαν στον οζονιστήρα

30 min	60 min	90 min	120 min
748,5 mg	1492,8 mg	2214 mg	2715,6 mg

Πίνακας 9: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων

(25 mgO ₃ /min)						
					Χρώμα	
t (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Θολότητα (NTU)	COD (mg/L)	Απορρόφηση 254nm (A) (αραίωση 1/50)	Απορρόφηση 475nm (A)
0	8,4	17,2	73,8	4050	0,692	3,635
30	9,1	15,9	79,4	4050	0,531	1,755
60	9,3	16,1	78,1	2800	0,497	1,236
90	9	15,8	40	2600	0,385	0,552
120	8,9	15,8	11,2	2150	0,216	0,192

Παράρτημα 2

Επεξεργασία με H_2O_2 30% w/v (120mM = 12,56mL) και O_3 (25mg O_3 /min)

Πίνακας 10: mg O_3 μετά την επεξεργασία που παγιδεύτηκαν

30 min	60 min	90 min	120 min
-	-	51,39 mg	126,48 mg

Πίνακας 11: mg O_3 που καταναλώθηκαν στον οζονιστήρα

30 min	60 min	90 min	120 min
748,8 mg	1497,6 mg	2195,1 mg	2868 mg

Πίνακας 12: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων

(120mM H_2O_2 , 25 mg O_3 /min)						
					Χρώμα	
t (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Θολότητα (NTU)	COD (mg/L)	Απορρόφηση 254nm (A) (αραίωση 1/50)	Απορρόφηση 475nm (A)
0	8,4	17,2	73,8	4050	0,692	3,635
30	9,03	15	54	2750	0,475	1,394
60	9,13	15,1	57,5	2150	0,463	1,003
90	9,06	15,1	52,9	2400	0,365	0,481
120	9,04	17,1	48,5	2500	0,32	0,392

Παράρτημα 3

Επεξεργασία με H_2O_2 30% w/v (500mM = 51,52mL) και O_3 (25mg O_3 /min)

Πίνακας 13: mg O_3 μετά την επεξεργασία που παγιδεύτηκαν

30 min	60 min	90 min	120 min
-	-	113,49 mg	401,28 mg

Πίνακας 14: mg O_3 που καταναλώθηκαν στον οζονιστήρα

30min	60min	90min	120min
748,8 mg	1497,6 mg	2133 mg	2594,4 mg

Πίνακας 15: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων

(500mM H_2O_2 , 25 mg O_3 /min)						
					Χρώμα	
t (min)	pH	Αγωγιμότητ α (mS)	Θολότητα α (NTU)	COD (mg/L)	Απορρόφηση 254nm (A) (αραίωση 1/50)	Απορρόφηση 475nm (A)
0	8,4	17,2	73,8	4050	0,692	3,635
30	9,08	14,3	98,6	2000	0,454	1,223
60	9,14	16,4	113	1900	0,495	1,200
90	9,15	15,5	75,5	1800	0,388	0,714
120	8,97	10,5	17,6	1200	0,117	0,077

Παράρτημα 4

Επεξεργασία με H_2O_2 30% w/v (1000mM =103,03mL) και O_3 (25mg O_3 /min)

Πίνακας 16: mg O_3 μετά την επεξεργασία που παγιδεύτηκαν

30 min	60 min	90 min	120 min
-	-	-	126,96 mg

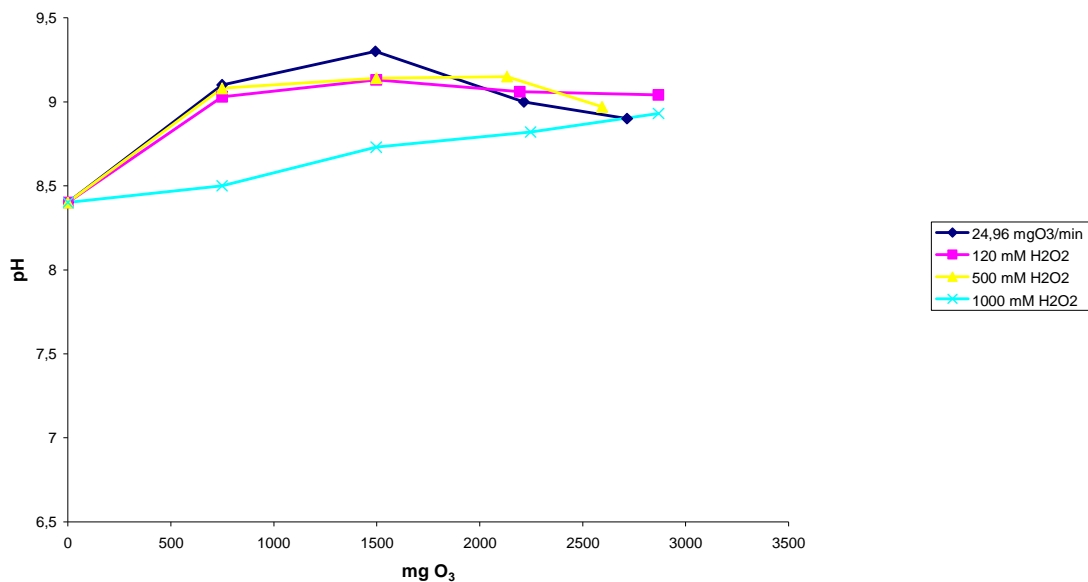
Πίνακας 17: mg O_3 που καταναλώθηκαν στον οζονιστήρα

30min	60min	90min	120min
748,8 mg	1497,6 mg	2246,4 mg	2868 mg

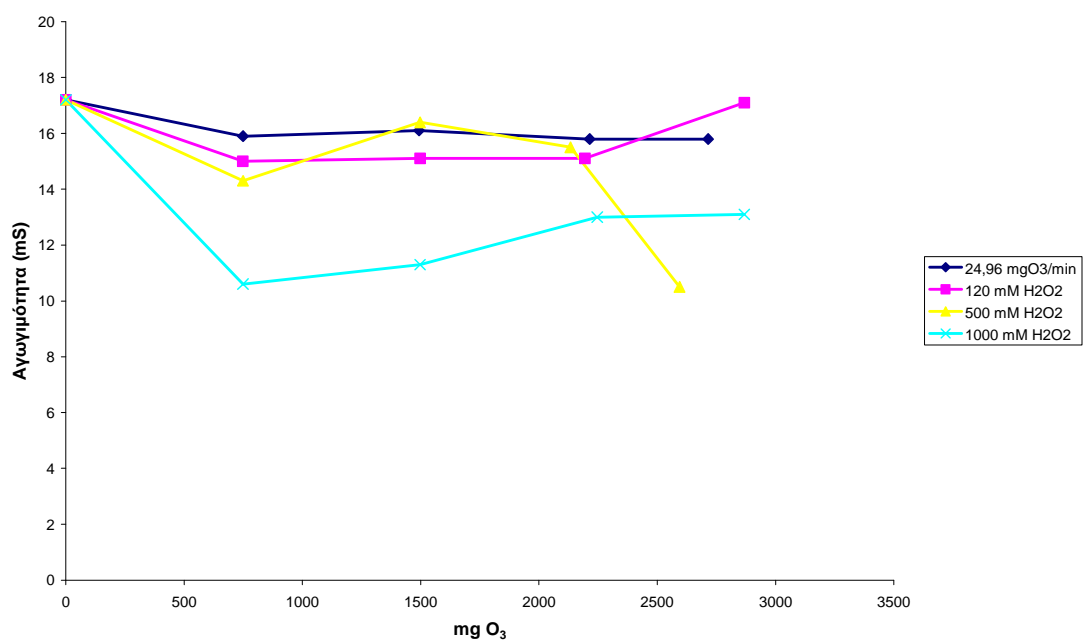
Πίνακας 18: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων

(1000mM H_2O_2 , 24,96 mg O_3 /min)						
					Χρώμα	
t (min)	pH	Αγωγιμότη α (mS)	Θολότητ α (NTU)	COD (mg/L)	Απορρόφηση 254nm (A) (αραίωση 1/50)	Απορρόφηση 475nm (A)
0	8,4	17,2	73,8	4050	0,692	3,635
30	8,5	10,6	75,5	2400	0,342	0,502
60	8,73	11,3	94,7	2650	0,314	0,465
90	8,82	13	40	2500	0,244	0,200
120	8,93	13,1	48,5	1750	0,179	0,145

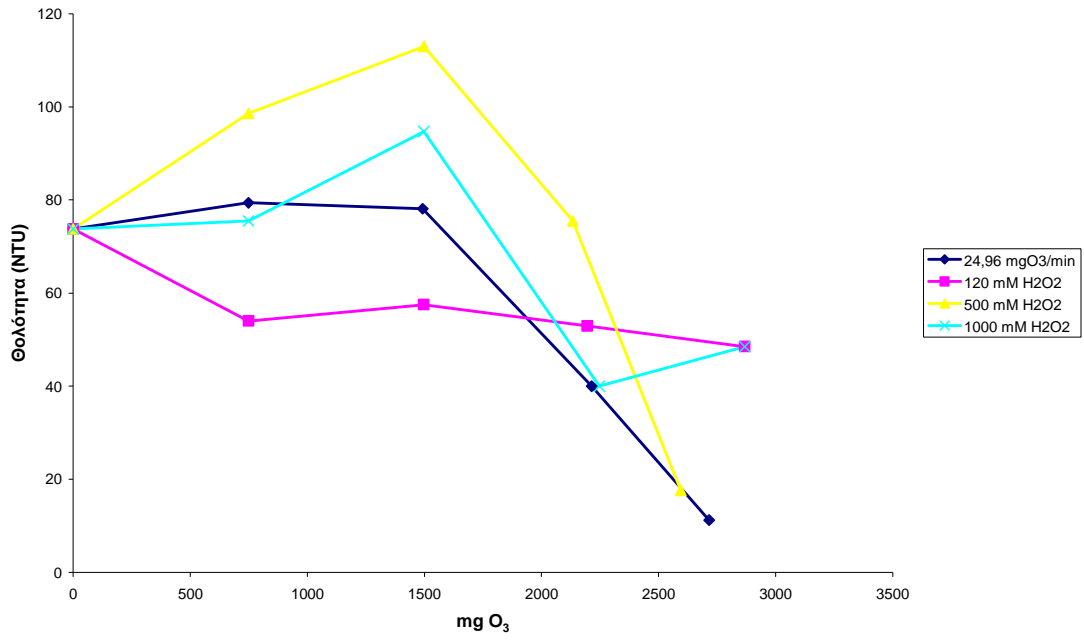
Παράρτημα 5



Σχήμα 10 : Επίδραση της ποσότητας O₃ που καταναλώθηκε στη τιμή του pH.



Σχήμα 11: Επίδραση της ποσότητας O₃ που καταναλώθηκε στην αγωγιμότητα (mS).



Σχήμα 12: Επίδραση της ποσότητας O₃ που καταναλώθηκε στη θολότητα (NTU).