



Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης  
Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής

**Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΕΚΡΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ  
ΜΕΛΑΣΑ**

ΤΟΝΑ ΑΝΙΣΑ | ΤΣΑΠΑ ΠΕΛΑΓΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΕΚΡΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ  
ΜΕΛΑΣΑ

ΤΟΝΑ ΑΝΙΣΑ | ΤΣΑΠΑ ΠΕΛΑΓΙΑ

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

Ημερομηνία: Ιούνιος 2013

Εισηγητής: ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΟΥΜΕ

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε 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.

# ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΕΚΡΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΜΕΛΑΣΑ

## ΤΟΝΑ ΑΝΙΣΑ | ΤΣΑΠΑ ΠΕΛΑΓΙΑ

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

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μελάσα, τα οποία παράγονται από βιομηχανία παραγωγής ζύμης. Οι κύριοι ρύποι στα απόβλητα αυτά είναι ουσίες δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες, όπως είναι οι μελανοϊδίνες. Τα απόβλητα αυτά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό φορτίο, όξινο pH και η απομάκρυνση των ουσιών που περιέχουν αποτελεί αντικείμενο πολλών ερευνών, εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζεται για τη διάσπαση των ουσιών αυτών και τη μείωση του φορτίου τους.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα αποβλήτων που συλλέχθηκε από την εκροή μιας δεξαμενής αναερόβιας χώνευσης με κύρια χαρακτηριστικά το σκούρο καφέ χρώμα, την έντονη οσμή, το όξινο pH και το υψηλό οργανικό φορτίο. Η επεξεργασία του δείγματος έγινε σε αερόβιο αντιδραστήρα ενεργού ιλύος. Εναλλακτικά, για την ενίσχυση της απόδοσης εξετάστηκε η λειτουργία των αντιδραστήρων παρουσία βιομάζας, όπως πριονίδι και άχυρο προκειμένου να ενισχυθεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος, ως αποτέλεσμα των ουσιών που περιέχονται στη βιομάζα. Σε κάθε αντιδραστήρα μελετήθηκε η απόδοση απομάκρυνσης με προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των εκρών.

Η μελέτη της απόδοσης κάθε συστήματος έλαβε χώρα με την ανάλυση της εκροής τους και τον προσδιορισμό του οργανικού φορτίου COD, του pH και των ιδιοτήτων καθίζησης της λάσπης, με υπολογισμό του δείκτη όγκου λάσπης. Στα δείγματα που ελήφθησαν, το COD μεταβαλλόταν από 125-3168 mg/L σε όλους τους αντιδραστήρες, με χαμηλότερες τιμές στον αντιδραστήρα 3, ο οποίος περιείχε πριονίδι και ενεργό ιλύ.

Ως δεύτερη παράμετρος εξετάστηκε το pH, το οποίο βρισκόταν μεταξύ των ορίων 6 και 9, γεγονός που αποδεικνύει ότι η πειραματική διαδικασία λειτουργούσε στις κατάλληλες συνθήκες, διότι στο pH αυτό ευνοείται η ανάπτυξη της βιομάζας.

Τέλος, τρίτη παράμετρος που εξετάστηκε, ήταν ο δείκτης όγκου λάσπης, ο οποίος αξιολογήθηκε με βάση την ταχύτητα καθίζησης. Οι μεγαλύτερες τιμές καταγράφηκαν στον αντιδραστήρα 1, που αποτελεί τον μάρτυρα και οι μικρότερες στον αντιδραστήρα 3.

Συμπερασματικά, το πριονίδι, ως υλικό που θα μπορούσε να ενισχύσει τις ιδιότητες των μικροοργανισμών ενεργού ιλύος, απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το άχυρο. Ταυτόχρονα όμως, διαπιστώθηκε ότι η χρήση και των δυο δεν αποδίδει απόβλητα με ποιότητα κατάλληλη για την ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον.

## Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	2
2.1 Σύσταση βιομηχανικών αποβλήτων.....	2
2.2 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων.....	3
2.2.1 Φυσικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων.....	3
2.2.2 Χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων .....	5
2.2.3 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) .....	10
2.2.4 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	11
2.2.5 Μικροβιολογία ενεργού ιλύος.....	12
2.3 Μελανοϊδίνες .....	14
2.3.1 Σχηματισμός των μελανοϊδών.....	14
2.3.2 Αντίδραση Maillard.....	15
2.3.3. Δομή των μελανοϊδων.....	16
2.4 Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής ζύμης.....	18
2.5. Επεξεργασία των αποβλήτων.....	20
2.5.1 Προ-επεξεργασία.....	22
2.5.2. Πρωτοβάθμια επεξεργασία (Μηχανικός καθαρισμός).....	22
2.5.3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία (Βιολογικός καθαρισμός) .....	23
2.5.4. Αερόβια επεξεργασία (Activated Sludge Process).....	24
2.5.5. Ενεργός ιλύς.....	25
2.5.6. Τριτοβάθμια επεξεργασία (Χημικός καθαρισμός) .....	28
3. Σκοπός της εργασίας .....	29
4. Πειραματικό μέρος.....	30
4.1. Υλικά και μέθοδοι.....	30
4.1.1. Όργανα.....	30
4.2. Πειραματική διαδικασία .....	31
4.3. Μέθοδοι ανάλυσης.....	33
4.3.1. pH- Μέτρηση pH .....	34
4.3.2. Προσδιορισμός δείκτη όγκου.....	34
4.3.3. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	34
5. Αποτελέσματα και συζήτηση .....	36
5.1 Μεταβολή του pH.....	36
5.2. Μεταβολή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	39

5.2.1. Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD.....	41
5.3. Ιδιότητες καθίζησης λάσπης.....	43
6. Συμπεράσματα .....	45
7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	46
8. Βιβλιογραφία.....	47

## 1. Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν μελάσα με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος. Η μελάσα αποτελεί παραπροϊόν των βιομηχανιών παραγωγής ζάχαρης. Χρησιμοποιείται ευρέως ως πρώτη ύλη σε άλλες βιομηχανίες, κυρίως για ζυμώσεις, χάριν της υψηλής περιεκτικότητάς της σε σάκχαρα που έχουν την δυνατότητα να ζυμωθούν. Επομένως, η βιομηχανία παραγωγής ζύμης, χρησιμοποιεί τη μελάσα ως πρώτη ύλη και τα απόβλητα που προκύπτουν από την επεξεργασία περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο, όξινο pH και σκούρο καφέ χρώμα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου των αποβλήτων μελάσας οδηγούν σε ευτροφισμό των υδάτινων όγκων. Το όξινο pH προκαλεί διατάραξη του pH των φυσικών υδάτων, ενώ το σκούρο καφέ χρώμα εμποδίζει την διέλευση του φωτός στο νερό, με αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση όλων των οργανισμών των υδάτων. Κρίνεται απαραίτητος ο καθαρισμός των αποβλήτων αυτών, με σκοπό την μείωση του οργανικού φορτίου, τον αποχρωματισμό και την ρύθμιση του pH τους.

Στο κεφαλαίο 2 παρατίθενται, έπειτα από εκτενή βιβλιογραφική και ηλεκτρονική ανασκόπηση, η σύσταση των αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων, τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, η σύσταση των αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης καθώς και οι μέθοδοι επεξεργασίας τους. Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται ο σκοπός της ανάλυσης απόβλητων που προέρχονται από μελάσα, ενώ στο κεφαλαίο 4, η πειραματική διαδικασία, τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι μέθοδοι ανάλυσης. Στο κεφάλαιο 5 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και τέλος, στα κεφάλαια 6 και 7 παρουσιάζονται, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις επιλεχθείσες τεχνικές και οι μελλοντικές προτάσεις για την συνέχιση της συγκεκριμένης έρευνας αντίστοιχα.

## 2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Κατά την επεξεργασία πρώτων υλών για την παραγωγή τελικών προϊόντων, προκύπτουν διάφορα παραπροϊόντα, τα οποία στην αρχική τους μορφή δεν μπορούν να αξιοποιηθούν και είναι γνωστά με τον όρο βιομηχανικά απόβλητα. Χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

A) Στερεά απόβλητα. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται τα κενά συσκευασίας (άδεια βαρέλια, χαρτοκιβώτια κ.ά.), καθώς και τα στερεά υπολείμματα που προκύπτουν κατά την επεξεργασία των τελικών προϊόντων και αποτελούνται από τα ίδια συστατικά με τα τελικά προϊόντα.

B) Υγρά απόβλητα. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται στερεά υπολείμματα, τα οποία είναι διαλυμένα σε ένα υγρό μέσο (νερό ή οργανικό διαλύτη).

Γ) Αέρια απόβλητα. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται στερεά μικρής κοκκομετρίας και χαμηλού βάρους, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν μέσω του αέρα, αλλά και εκνεφώματα υγρών (οργανικών διαλυτών, οξέων και άλλων ουσιών), τα οποία παρουσιάζουν υψηλή τάση εξάτμισης.

Τα βιομηχανικά αυτά απόβλητα θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να επεξεργαστούν κατάλληλα, με πρωταρχικό σκοπό να μην επιβαρύνουν το περιβάλλον. Επιπλέον, μέρος αυτών, μπορούν να συμμετέχουν ξανά στην παραγωγική διαδικασία για διάφορους λόγους, όπως την εξοικονόμηση ενέργειας μέσω παραγωγής μεθανίου από αναερόβια χώνευση.

([www.mercola.gr](http://www.mercola.gr))

### 2.1 Σύσταση βιομηχανικών αποβλήτων

Οι ρυπαντικές ουσίες που υπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα αλλοιώνουν τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού. Οι ουσίες αυτές ανάλογα με τις ιδιότητες, τη συμπεριφορά και την επίδρασή τους, διακρίνονται σε φυσικούς και χημικούς ρυπαντές.

**Φυσικοί ρυπαντές**. Οι φυσικοί ρυπαντές προσδίδουν στα απόβλητα χρώμα, οσμή και θολότητα. Εκτός από την θερμοκρασία, σε αυτούς ανήκουν:



- Αδιάλυτες ουσίες (επιπλέουσες, αιωρούμενες, καθιζάνουσες).
- Διαλυτές ουσίες (ζάχαρη, άλλες γλυκαντικές ουσίες, αλάτι, διάφορα άλατα κ.λπ.).
- Κολλοειδείς ουσίες, σε λεπτό καταμερισμό (ουσίες που κυρίως προσδίδουν θολότητα).

**Χημικοί ρυπαντές.** Στους χημικούς ρυπαντές των αποβλήτων ανήκουν:

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

[www.mercola.gr](http://www.mercola.gr)

## 2.2 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

### 2.2.1 Φυσικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

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, ορίζονται ως το υπόλειμμα δείγματος αποβλήτων μετά από εξάτμισή τους στους 105°C και μετριοούνται σε mg υπολείμματος ανά L δείγματος. Τα διαλυμένα στερεά αναφέρονται στη συγκέντρωση των στερεών συστατικών που βρίσκονται σε διαλυμένη ή κολλοειδή μορφή στη μάζα των αποβλήτων και ορίζονται, ως τα στερεά του δείγματος που διαπερνούν το φίλτρο διήθησης (glass-fiber, μέγεθος πόρων 1,2 μm). Παράλληλα τα στερεά που συγκρατούνται στο φίλτρο διήθησης ονομάζονται αιωρούμενα στερεά.

Η πυκνότητα των αποβλήτων ορίζεται ως ο λόγος της μάζας τους προς τον όγκο που καταλαμβάνουν και εκφράζεται σε kg/m<sup>3</sup>. Η πυκνότητα αποτελεί σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων, επειδή επηρεάζει τη διαδικασία της καθίζησης.

Η θολότητα αποτελεί μέτρο της διαύγειας των αποβλήτων και χρησιμοποιείται 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: Αιωρούμενα στερεά, (mg/L) = 2,3 - 2,4 x Θολότητα ( NTU) (Metcalf&Eddy, 1991).

Η θερμοκρασία των αποβλήτων 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. Όπως 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 του οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες και 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).

### 2.2.2 Χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

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:

- ✓ 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 το άμυλο, τα σάκχαρα και η κυτταρίνη, οι οποίες είναι βιο-διασπάσιμες.
- ✓ 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, αλλά 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 καρκινογενέσεις, μεταλλαξογενέσεις ή υψηλή άμεση τοξικότητα. Οι ουσίες αυτές, περίπου 129 σε αριθμό, 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 και να παραμείνουν αμετάβλητες κατά την επεξεργασία. Ακόμη,

είναι δυνατό να δημιουργηθούν νέες ουσίες ως παραπροϊόντα μιας διεργασίας, π.χ. της απολύμανσης του νερού με χλώριο ή  $O_3$ .

- ✓ Εντομοκτόνα και 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 (Metcalf & Eddy, 2007).

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 πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων, από το οποίο εξαρτάται πλήθος φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα στο υδάτινο περιβάλλον. Οι αυξομειώσεις του μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις διεργασίες αυτές, δημιουργώντας ανεπιθύμητες καταστάσεις. Το pH επηρεάζει σχεδόν όλες τις διαδικασίες επεξεργασίας των αποβλήτων, όπως την χημική και βιολογική επεξεργασία, την επεξεργασία ιλύος, την απολύμανσή τους κ.λπ., και μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα φθοράς σε αγωγούς, μηχανολογικό εξοπλισμό κ.α. Επειδή, πολλές διαδικασίες απαιτούν συγκεκριμένες τιμές pH για τη βέλτιστη απόδοσή τους, κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχός του, τόσο στο στάδιο σχεδιασμού, όσο και κατά τη λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας (Metcalf & Eddy, 2007).
- ✓ Χλωριούχα: Τα χλωριούχα προέρχονται από αστικά απόβλητα, κυρίως από πόσιμο νερό και ανθρώπινα απόβλητα, αλλά και από ορισμένα βιομηχανικά απόβλητα. Η διοχέτευσή τους σε έναν υδάτινο φορέα, γενικά δεν δημιουργεί πρόβλημα ρύπανσης. Η παρουσία τους σε μεγάλες συγκεντρώσεις και όταν το νερό του φορέα χρησιμοποιείται για ύδρευση, δίνει στο νερό υφάλμυρη γεύση. Στις διαδικασίες επεξεργασίας, η μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου, είναι η κύρια επίδραση της παρουσίας των χλωριούχων στα απόβλητα. Επιπλέον, επηρεάζει τον προσδιορισμό

του COD και συνεπώς πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν (Marthur et al., 1989).

✓ Αλκαλικότητα: Οφείλεται στην παρουσία κυρίως των ιόντων  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ή  $\text{OH}^-$  των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ή  $\text{NH}_4^+$ . 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 αποβλήτων, όπως κροκίδωση και επεξεργασία με  $\text{O}_3$ .

✓ Άζωτο: Το άζωτο (N) είναι ένα από τα βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα αστικά απόβλητα στις παρακάτω μορφές:

1. Οργανικό N (πρωτεΐνες, ουρία, αμινοξέα).
2. Αμμωνιακό N (άλατα  $\text{NH}_4^+$  ή  $\text{NH}_3$ ).

Οι κύριες μετατροπές που υφίστανται οι παραπάνω μορφές N, κατά τη διοχέτευσή τους σε κάποιο υδάτινο φορέα ή στις διαδικασίες επεξεργασίας, είναι οι παρακάτω:

1. Μετατροπή του οργανικού N σε αμμωνιακό N από αερόβια ή αναερόβια βακτηρίδια.
2. Οξείδωση του αμμωνιακού N σε  $\text{NO}_2$  από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια.
3. Περαιτέρω οξείδωση των  $\text{NO}_2$  σε  $\text{NO}_3^-$  από ειδικά αερόβια νιτροποιητικά βακτηρίδια.
4. Αναγωγή των  $\text{NO}_3^-$  σε  $\text{NO}_2^-$  και τελικά σε  $\text{NH}_3$  και  $\text{N}_2$  από αερόβια - αναερόβια βακτηρίδια. Η αναγωγή γίνεται κυρίως σε αέριο  $\text{N}_2$  σε αναερόβιες συνθήκες και σε μικρό ποσοστό σε  $\text{NH}_3$  (Metcalf & Eddy, 2007).

Η διοχέτευση αποβλήτων που περιέχουν αμμωνιακό άζωτο σε ένα υδάτινο φορέα, δημιουργεί απαίτηση οξυγόνου για την οξείδωσή του σε  $\text{NO}_2^-$  και  $\text{NO}_3^-$  υπό ορισμένες συνθήκες. Επίσης, η  $\text{NH}_3$  είναι τοξική για τα ιχθυρά, ενώ το  $\text{NO}_3$  χρησιμοποιείται από τα άγλη και διάφορα υδρόβια φυτά για την ανάπτυξή τους. Έτσι, μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου σε υδάτινους φορείς, σε συνδυασμό με την παρουσία φωσφόρου, μπορεί να οδηγήσουν σε κατάσταση που ευνοεί την υπερβολική ανάπτυξη των αλγών και των

διαφόρων υδρόβιων φυτών (ευτροφισμός), με αποτέλεσμα το φράξιμο του ποταμού, την εμφάνιση επιπλεόντων, την αύξηση της θολότητας, την αδυναμία χρήσης του νερού για ύδρευση, την δημιουργία αισθητικών προβλημάτων, όπως έντομα, οσμές κ.ά., την συσσώρευση αλγών στις ακτές, κ.λπ. (Metcalf & Eddy, 2007).

Στις διαδικασίες επεξεργασίας το άζωτο έχει μεγάλη σημασία, γιατί αποτελεί μια από τις κυριότερες θρεπτικές ουσίες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διαδικασίες. Γενικά, στα αστικά απόβλητα υπάρχει σε επαρκείς ποσότητες, ενώ για πολλά βιομηχανικά απόβλητα πρέπει να προστίθεται. Σε ορισμένες μονάδες βιολογικής επεξεργασίας, όπου οι συνθήκες ευνοούν τη μετατροπή της  $\text{NH}_3$  σε  $\text{NO}_3^-$ , με την ταυτόχρονη κατανάλωση οξυγόνου (νιτροποίηση), πρέπει να εξασφαλίζεται η παροχή πρόσθετης ποσότητας οξυγόνου, επιπλέον αυτής που είναι απαραίτητη για την οξειδωση των οργανικών ουσιών (BOD). Σε αντίθετη περίπτωση, καταναλώνεται το οξυγόνο για τη νιτροποίηση με αποτέλεσμα, να μην επαρκεί για την απαιτούμενη απομάκρυνση των οργανικών ουσιών. Στις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης, όπου οι συνθήκες μπορεί να ευνοούν τη διαδικασία της απονιτροποίησης, δημιουργείται πρόβλημα επίπλευσης των στερεών, που προσκολλώνται στο αέριο άζωτο που απελευθερώνεται. Στη διαδικασία της χλωρίωσης, η παρουσία  $\text{NH}_3$ , οδηγεί στο σχηματισμό χλωραμινών, που μειώνουν την απόδοση της χλωρίωσης, αλλά και τη συγκέντρωση της  $\text{NH}_3$  στην εκροή. Η απομάκρυνση του αζώτου στα στάδια επεξεργασίας γίνεται συνήθως σε ειδικό στάδιο με βάση τις διαδικασίες της νιτροποίησης - απονιτροποίησης (Neis et al., 2001 ; Pirkonen, 2001). Επομένως, το άζωτο χρησιμοποιείται ως παράμετρος ρύπανσης αλλά και σχεδιασμού ορισμένων μονάδων επεξεργασίας (Marthur et al., 1989).

- ✓ **Φώσφορος:** Ο φώσφορος (P) είναι ένα από τα βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών και περιέχεται στα απόβλητα στις παρακάτω μορφές (Metcalf & Eddy, 2007):

1. Ανόργανος φώσφορος ως ορθοφωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ ) και λιγότερο ως πολυφωσφορικά ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ).
2. Οργανικός φώσφορος, σε μικρότερες ποσότητες απ' ότι ο ανόργανος.

Τα πολυφωσφορικά σε υδατικό διάλυμα υδρολύονται σε ορθοφωσφορικά, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας από διάφορους μικροοργανισμούς. Η διοχέτευση αποβλήτων που περιέχουν φώσφορο σε έναν υδάτινο φορέα, ευνοεί σε συνδυασμό με την παρουσία αζώτου, το φαινόμενο του ευτροφισμού. Σημειώνεται, ότι ο φώσφορος αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα του φαινομένου του ευτροφισμού και έτσι η απομάκρυνσή του από τα απόβλητα έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία, ιδίως λόγω της αυξανόμενης χρησιμοποίησής του, στην παραγωγή απορρυπαντικών (Marthur et al., 1989).

Στις διαδικασίες επεξεργασίας, ο φώσφορος είναι απαραίτητος στους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις βιολογικές διαδικασίες και στα αστικά απόβλητα, βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες. Στις βιολογικές διαδικασίες, τα πολυφωσφορικά μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά και έτσι, η εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας, περιέχει κυρίως ορθοφωσφορικά (σε ποσοστό περίπου 80%) (Marthur et al., 1989).

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  $\text{SO}_4^{2-}$ , που δημιουργεί προβλήματα ρύπανσης, λόγω σχηματισμού  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- ✓ 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 και την εξέλιξη των οικοσυστημάτων, όταν

βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες. Ωστόσο, η παρουσία τους σε μεγαλύτερες ποσότητες μπορεί να είναι τοξική για τους 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).

### 2.2.3 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)

Το **βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)**, είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται σε αερόβιες συνθήκες, από μικροοργανισμούς για την οξείδωση των οργανικών συστατικών των αποβλήτων (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Η διαδικασία της οξείδωσης, είναι σχετικά αργή και ολοκληρώνεται περίπου σε 20 ημέρες (οξείδωση σε τελικά προϊόντα 95 - 99%), οπότε το προσδιοριζόμενο απαιτούμενο οξυγόνο καλείται τελικό **BOD**. Στη συνηθισμένη πρακτική έχει επικρατήσει ο προσδιορισμός του **BOD** στις 5 ημέρες (**BOD<sub>5</sub>**), εντός των οποίων οξειδώνονται οι απλές οργανικές ουσίες που αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό 60 - 70% των συνολικών οργανικών ουσιών (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Τα απόβλητα περιέχουν και οργανικά αμμωνιακά συστατικά, που οξειδώνονται σε νιτρώδη και νιτρικά, από ειδικά νιτροποιητικά βακτηρίδια με σχετικά αργό ρυθμό. Η οξείδωση αυτή (νιτροποίηση) αρχίζει να γίνεται σημαντική μετά από 8-12 ημέρες, όταν τα νιτροποιητικά βακτηρίδια έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλους σχετικά αριθμούς. Το **BOD** που εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την αερόβια βιολογική οξείδωση των αμμωνιακών οργανικών συστατικών, λέγεται **BOD** δευτέρου σταδίου (Metcalf & Eddy, 2007).

Ο πειραματικός προσδιορισμός του **BOD**, γίνεται με την τοποθέτηση δείγματος αποβλήτων σε ειδικές φιάλες, μέσα σε ειδική συσκευή, κάτω από κατάλληλες συνθήκες και τη μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου που καταναλώνεται σε ορισμένα χρονικά διαστήματα (Μαρκαντωνάτος, 1990).



Με τη μέτρηση του **BOD** σε διάφορα χρονικά διαστήματα, είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ρυθμού καταναλώσεως των οργανικών ουσιών, αλλά και του διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς, κάτι το οποίο δεν γίνεται με τις άλλες παραμέτρους μετρήσεως, των οργανικών συστατικών των αποβλήτων. Η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού του **BOD**, είναι σχετικά απλή αλλά χρονοβόρα και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται δεν ανταποκρίνονται πλήρως στην πραγματικότητα (π.χ. διαφορετικά είδη μικροοργανισμών, διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος) (Metcalf & Eddy, 2007). Η ανάλυση του **BOD** χαρακτηρίζεται από μια σειρά περιορισμών, ωστόσο η ανάλυσή του, είναι σημαντική, διότι τα αποτελέσματα των αναλύσεων BOD χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως για την αξιολόγηση των παρακάτω παραμέτρων:

1. Για την εύρεση της ποσότητας οξυγόνου που απαιτείται για τη βιοχημική οξείδωση οργανικού υλικού.
2. Για την εύρεση του μεγέθους των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
3. Για τη μέτρηση της αποδοτικότητας μερικών διεργασιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
4. Για την εύρεση των τιμών συμμόρφωσης με τα όρια των εκροών (Metcalf&Eddy, 2006).

#### 2.2.4 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το **χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD**, είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών των αποβλήτων, από ισχυρό οξειδωτικό μέσο (διχρωμικό κάλιο), σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό σε όξινες συνθήκες (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Κατά τον προσδιορισμό του **COD**, που γίνεται σε ειδική συσκευή, οξειδώνονται όλες οι οργανικές ουσίες, ανεξάρτητα από το εάν είναι βιοδιασπάσιμες ή όχι. Οπότε, οι βιοδιασπάσιμες οργανικές ουσίες καθώς και ο ρυθμός διασπάσεώς τους, δεν προσδιορίζονται από το **COD**.

Το βασικό πλεονέκτημα του **COD** είναι ο σχετικά γρήγορος προσδιορισμός του (περίπου 3 ώρες). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δυνατότητα χρησιμοποίησης του **COD**, ως παράμετρο ελέγχου, της λειτουργίας μιας μονάδας επεξεργασίας αστικών

αποβλήτων. Επίσης, για τη διαπίστωση της ύπαρξης τοξικών και δύσκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ουσιών στα απόβλητα, κρίνεται απαραίτητη η μέτρηση του **COD** (Μαρκαντωνάτος, 1990).

### 2.2.5 Μικροβιολογία ενεργού ιλύος

Η ενεργός ιλύς είναι ένα σύνθετο οικολογικό σύστημα, που αποτελείται από διάφορα είδη μικροοργανισμών, όπως: βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα, τροχόζωα και νηματώδη. Η επιλογή των μικροοργανισμών που θα επικρατήσουν σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος, βασίζεται σε τρία κύρια κριτήρια: το πρώτο αφορά την ικανότητα των μικροοργανισμών να σχηματίζουν βιοκροκίδες. Με τον τρόπο αυτό οι μικροοργανισμοί παραμένουν στο σύστημα μέσω της επανακυκλοφορούσας ιλύος. Το δεύτερο κριτήριο, είναι ο ρυθμός ανάπτυξης, ο οποίος πρέπει να είναι μεγαλύτερος σε σχέση με το ρυθμό απομάκρυνσης των στερεών από τη μονάδα. Τέλος, το τρίτο κριτήριο, είναι η προσαρμογή των μικροοργανισμών στις εκάστοτε περιβαλλοντικές συνθήκες (Jenkins et al., 1993).

Τα κυριότερα είδη βακτηρίων που συναντιούνται στην ενεργό ιλύ είναι αερόβια, ετερότροφα, ανήκουν στα γένη *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Zooglea* και χαρακτηρίζονται ως βακτήρια που παρουσιάζουν την τάση σχηματισμού βιοκροκίδων. Τα βακτήρια στην ενεργό ιλύ, παρουσιάζονται επίσης ως ελεύθερα διεσπαρμένα βακτήρια και ως νηματοειδή βακτήρια (Bitton, 1999).

Η επικράτηση ενός είδους βακτηρίων εξαρτάται από τη φύση των αποβλήτων, το pH, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και θρεπτικών, καθώς και από το φορτίο και την ηλικία της ιλύος. Η ύπαρξη συνθηκών αφθονίας υποστρώματος, ευνοεί την ανάπτυξη βακτηρίων με υψηλότερους ρυθμούς αύξησης, ενώ εμποδίζει την επικράτηση μικροοργανισμών ανώτερων τροφικών επιπέδων (πρωτόζωα, τροχόζωα) ή βακτηρίων με μικρότερους ρυθμούς ανάπτυξης, όπως είναι τα νιτροποιητικά βακτήρια *Nitrosomonas spp.* και *Nitrobacter spp.*

Οι μύκητες σπάνια εμφανίζονται ως κυρίαρχος πληθυσμός σε μονάδες ενεργού ιλύος. Ανταγωνίζονται τα βακτήρια σε τιμές pH, μικρότερες του 6 και η παρουσία τους στη διεργασία της ενεργού ιλύος, αποτελεί δείκτη τοξικής φόρτισης. Τα

κυριότερα είδη μυκήτων που απαντώνται σε συστήματα ενεργού ιλύος είναι τα *Geotrichium candidum* και *Trichosporon sp.*(Gray, 1990).

Τα πρωτόζωα είναι μονοκύτταροι ετεροτροφικοί αερόβιοι μικροοργανισμοί, μεγέθους 5-500 μm και αποτελούν σημαντικό ποσοστό της συνολικής βιομάζας σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος. Επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας, καθώς δρουν ως θηρευτές ελεύθερων βακτηρίων και αιωρούμενου οργανικού υλικού, ενώ παράλληλα εκκρίνουν πολυσακχαρίτες, που ευνοούν το σχηματισμό των βιοκροκίδων. Οι κυριότερες κατηγορίες πρωτόζωων στην ενεργό ιλύ είναι τα μαστιγοφόρα, οι αμοιβάδες και τα βλεφαριδοφόρα ελεύθερα ή προσκολλημένα. Η ύπαρξη ισόρροπης ανάπτυξης μεταξύ ελεύθερων και προσκολλημένων βλεφαριδοφόρων, υποδεικνύει ικανοποιητική λειτουργία της διεργασίας. Αντίθετα, υπεραφθονία μαστιγοφόρων, αμοιβάδων, ελεύθερων βλεφαριδοφόρων ή υπεραφθονία προσκολλημένων βλεφαριδοφόρων, υποδεικνύουν συνθήκες υψηλής και χαμηλής οργανικής φόρτισης αντίστοιχα (Jenkinsetal., 1993).

Σημαντικός είναι επίσης ο ρόλος των πρωτόζωων, ως βιο-δείκτες (*bio-indicators*) σε περιπτώσεις παρουσίας τοξικών ουσιών στα εισερχόμενα λύματα. Η παρουσία τοξικών ουσιών επιβραδύνει αρχικά την κίνηση των βλεφάρων στα βλεφαριδοφόρα. Στη συνέχεια, η θέση τους στο οικοσύστημα της ενεργού ιλύος καταλαμβάνεται από μαστιγοφόρα και μικρά ελεύθερα βλεφαριδοφόρα, ενώ σε ακραίες περιπτώσεις επέρχεται θάνατος και λύση όλων των ειδών (Jenkinsetal., 1993).

Τα τροχόζωα και οι νηματώδεις είναι πιο σύνθετοι οργανισμοί από τους προαναφερθέντες, με μέγεθος 50-500 μm. Οι νηματώδεις εμφανίζουν χρόνους διπλασιασμού σημαντικά υψηλότερους, από τις ηλικίες ιλύος συμβατικών μονάδων ενεργού ιλύος, με συνέπεια ο ρόλος τους στη βακτηριακή θήρευση και στην αποδόμηση της ενεργού ιλύος να είναι μικρός. Σε αντίθεση, τα τροχόζωα ανιχνεύονται συχνότερα σε μονάδες ενεργού ιλύος. Συμβάλλουν στη θραύση των μεγάλων βιοκροκίδων και στη βελτίωση της ποιότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, μέσω θήρευσης των ελεύθερων βακτηριδίων και έκκρισης κολλοειδών ουσιών που συνεισφέρουν στη βιοκροκίδωση (Gray, 1990).

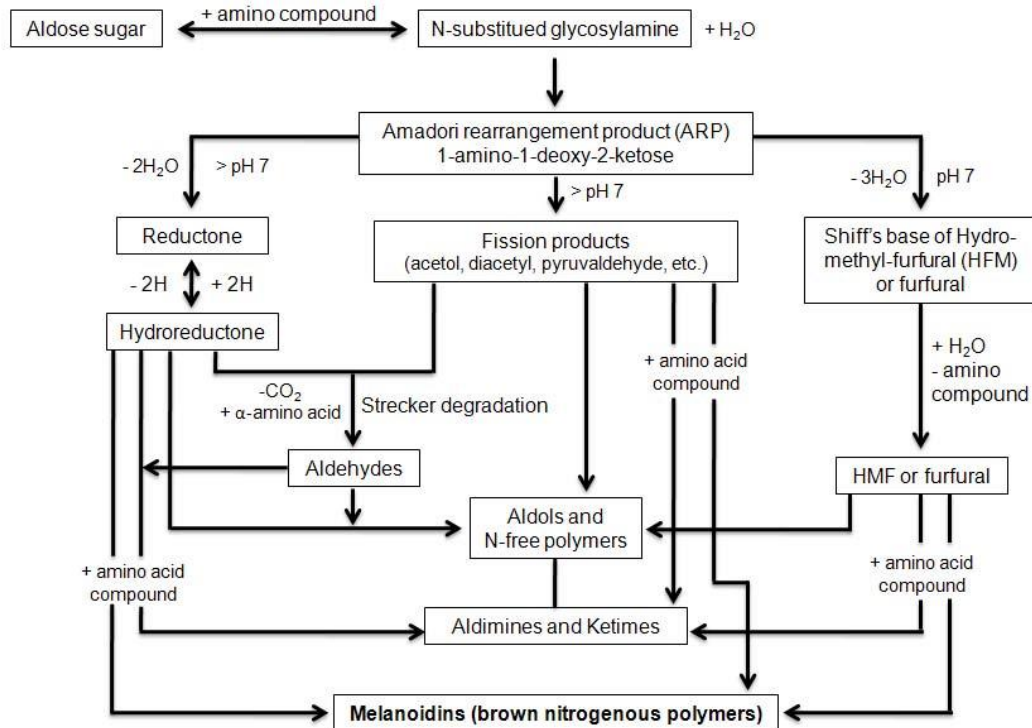
### 2.3 Μελανοΐδινες

Οι μελανοΐδινες είναι ενώσεις σκούρου καφέ έως μαύρου χρώματος. Είναι προϊόντα συμπύκνωσης των σακχάρων και των αμινοξέων και παράγονται από μη ενζυμικής αμαύρωσης αντιδράσεις, γνωστές ως αντιδράσεις Maillard. Φυσικές μελανοΐδινες είναι ευρέως διαδεδομένες στα τρόφιμα και ποτά, καθώς επίσης απορρίπτονται σε μεγάλες ποσότητες στα απόβλητα από βιομηχανίες γεωργικής παραγωγής, όπως αποστακτήρια και βιομηχανίες ζύμωσης. Η δομή των μελανοϊδών δεν είναι πλήρως γνωστή, ωστόσο πιστεύεται ότι είναι ακαθόριστη. Η στοιχειακή τους σύνθεση και η χημική τους δομή εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την φύση και την γραμμομοριακή συγκέντρωση των αρχικών ενώσεων και από τις συνθήκες αντίδρασης όπως pH, θερμοκρασία, χρόνος θέρμανσης κ.ά. (Jiranuntipon, 2009). Από *in vitro* μελέτες, έχει αποδειχτεί ότι οι μελανοΐδινες που βρίσκονται σε τρόφιμα και ποτά, όπως προϊόντα αρτοποιίας, καφές και μπύρα, έχουν αντιοξειδωτικές, αντί αλλεργικές, αντί μικροβιακές και κυτταροτοξικές ιδιότητες. Τα προϊόντα από τις αντιδράσεις Maillard, προάγουν την υγεία δρώντας ως αναγωγικά μέσα και ως χηλικές ενώσεις μετάλλων. Λόγω της αντιοξειδωτικής δράσης, οι μελανοΐδινες καθίστανται τοξικές για πολλούς μικροοργανισμούς, όπως εκείνους που υπάρχουν στα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων. Η αντίσταση των μελανοϊδών στην αποικοδόμηση είναι εμφανής, από το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές διαφεύγουν από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας και τελικά εισέρχονται στο περιβάλλον (Jiranuntipon, 2009).

#### 2.3.1 Σχηματισμός των μελανοϊδών

Οι μελανοΐδινες προκύπτουν από αντιδράσεις πολυμερισμού των ενδιάμεσων προϊόντων, που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις Maillard. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν κυκλοποιήσεις, αφυδατώσεις, αναδιατάξεις, ισομερισμούς και περαιτέρω συμπυκνώσεις, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό αζωτούχων πολυμερών και συμπολυμερών ενώσεων, καφέ χρώματος, γνωστές ως μελανοΐδινες. Το μοριακό βάρος τους αυξάνεται όσο προχωρά το μη ενζυμικό μαύρισμα. Στο Σχήμα 1, παρουσιάζεται ένα σύστημα των αντιδράσεων Maillard. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης αυξάνεται η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα, προωθώντας έτσι την ακορεστότητα των μορίων. Η ένταση του χρώματος αυξάνεται με τον βαθμό πολυμερισμού. Ο βαθμός

αμαύρωσης, ο οποίος μετράται με απορρόφηση στα 420 nm, χρησιμοποιείται συχνά για την παρακολούθηση της έκτασης της αντίδρασης Maillard (Jiranuntipon, 2009).



Σχήμα 1. Σύστημα αντιδράσεων Maillard.

### 2.3.2. Αντίδραση Maillard

Η αντίδραση Maillard ανακαλύφθηκε το 1912 από τον Louis Camille Maillard και είναι η αντίδραση μεταξύ υδατανθράκων και πρωτεϊνών. Είναι υπεύθυνη για την αλλαγή του χρώματος, της οσμής και των διατροφικών ιδιοτήτων των τροφίμων. Η αντίδραση Maillard πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η αναγωγή των σακχάρων από ένα αρωματικό αμινοξύ και το προϊόν της αντίδρασης είναι μια ένωση Amadori. Ο Mario Amadori ήταν ο πρώτος που ανακάλυψε την αντίδραση της D-γλυκόζης με ένα αρωματικό αμινοξύ και από τότε τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα της αντίδρασης Maillard ονομάζονται ενώσεις Amadori. Μια ένωση Amadori μπορεί εύκολα να ισομεριστεί σε τρεις διαφορετικές δομές, οι οποίες αντιδρούν διαφορετικά στα επόμενα στάδια της αντίδρασης Maillard. Εξαιτίας αυτού το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης Maillard εξαρτάται από την δομή της

ένωσης Amadori που έχει προκύψει. Εάν απομακρυνθεί το αμινοξύ, τότε προκύπτουν ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το άρωμα των τροφίμων, οι φουρφουράλες ή οι υδροξυμεθυλοφουρφουράλες (HMF). Σε άλλη περίπτωση, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση γνωστή ως αναδιοργάνωση- Amadori, η οποία είναι η αρχική αντίδραση αμαύρωσης των τροφίμων.

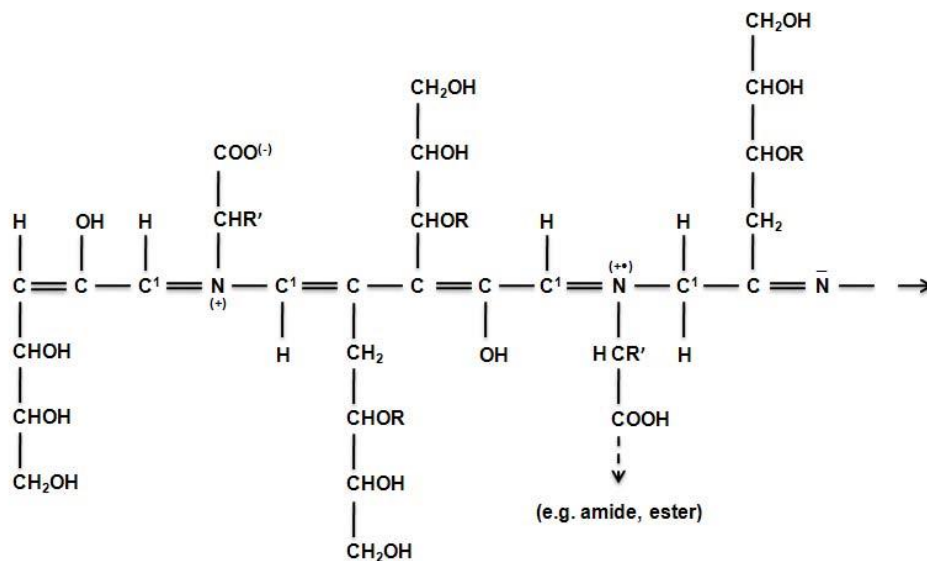
Μετά την αναδιοργάνωση-Amadori, τρεις είναι οι κύριες μεταβολικοί οδοί που διακρίνονται:

- ✓ Αντιδράσεις αφυδάτωσης.
- ✓ Αντιδράσεις διάσπασης, όπου εμφανίζονται οι μικρής αλυσίδας ενώσεις μέσω υδρολυτικής διάσπασης.
- ✓ Αντιδράσεις διάσπασης Strecker παρουσία αμινοξέων ή η συμπύκνωση αυτών προς αλδόλες.

Τελικά προκύπτουν πολύπλοκα μίγματα ενώσεων, τα οποία περιέχουν αρωματικές ενώσεις, όπως επίσης και υψηλού μοριακού βάρους οργανικές ενώσεις, τις μελανοΐδινες (Jiranuntipon, 2009).

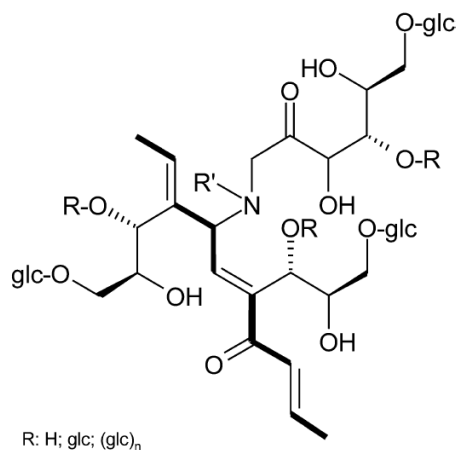
### **2.3.3. Δομή των μελανοΐδων**

Η δομή των μελανοΐδων είναι δύσκολα κατανοητή λόγω της πολυπλοκότητας της αντίδρασης Maillard. Οι Kato και Tsuchida (1981) πρότειναν ως επαναλαμβανόμενη μονάδα των μελανοΐδων μια ένωση που περιλαμβάνει γλυκόζη και βουτυλαμίνη (pH 5,0- 6,5). Η δομή αυτή είναι χρήσιμη για την εξήγηση της μεγάλης αύξησης της περιεκτικότητας σε μελανοΐδινες, όταν γίνεται θερμική επεξεργασία υπό αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, οι μεταβαλλόμενες συνθήκες αντίδρασης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην βασική δομή της μελανοΐδινης. Αυτό σημαίνει ότι οι μελανοΐδινες δεν έχουν μια κανονική σύνθεση με επαναλαμβανόμενες μονάδες. Για τον λόγο αυτό, οι Cämmerer και Kroh (1995) πρότειναν μια γενική δομή αποτελούμενη από μονοσακχαρίτες και γλυκίνη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2. Προτεινόμενη γενική δομή των μελανοϊδών (Cämmerer και Kroh, 1995). R: H ή σακχαρίτες R': πλευρική αλυσίδα ή αμινοξύ.

Η βασική δομή σχηματίζεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης Maillard και συγκεκριμένα από το α-δικαρβονύλιο, μερικώς διακλαδισμένο με αμινοενώσεις και περιλαμβάνει πολλά δραστικά κέντρα, τα οποία καθιστούν δυνατή την περαιτέρω αποκαρβοξυλίωση και ευνοούν τις αντιδράσεις αφυδάτωσης. Οι Cämmerer *et al.*, (2002) πρότειναν πρόσφατα ένα νέο μοντέλο για την βασική δομή των μελανοϊδών, που αποτελείται από υδατάνθρακες και αμινοξέα (Jiranuntiporn, 2009). Το νέο αυτό μοντέλο φαίνεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Βασική δομή των μελανοϊδών αποτελούμενη από υδατάνθρακες και αμινοξέα.

Παρά τις μελέτες αυτές, η χημική σύσταση των μελανοϊδών δεν έχει προσδιοριστεί ακόμη, καθώς αυτή εξαρτάται από την αρχική ένωση που αντιδρά και τις συνθήκες αντίδρασης όπως pH, θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης κ.α. (Jiranuntiporn, 2009).

#### 2.4 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), με έντονη οσμή και σκούρο καφέ χρώμα. Οι περισσότερες από τις προσμίξεις, που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, είναι συνέπεια της χρησιμοποίησης της μελάσας, ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή της ζύμης (Zengetal., 2009).

Η μελάσα, που είναι το κύριο υποπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης, 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 της ευρείας διαθεσιμότητάς της. Ωστόσο, μετά τη χρήση της μελάσας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων ζύμωσης, έχει παραχθεί ένας μεγάλος όγκος 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, 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 χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία, τον καθαρισμό, την αξιοποίηση και την διάθεση των υγρών αποβλήτων μελάσας (Zhangetal., 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 της σακχαρόζης (συμπεριλαμβανομένου της απώλειας νερού), 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 βρεθούν 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 της 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, περιέχει χαλκό στο ενεργό άκρο της. Σε επαφή με οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει οξειδωση σε πολλές αρωματικές ενώσεις (πυροκατεχόλη, τυροσίνη) και να παραχθεί σκούρος γκρι χρωματισμός. Η αντίδραση αυτή, γνωστή ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί μόνο οξειδωση

με ενζυμική κατάλυση για την πραγματοποίησή της. Οι μελανίνες σπάνια εμφανίζονται στη μελάσα (Blonskaja&Zub, 2009, Blonskajaetal., 2006).

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τυπικές τιμές των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης.

**Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές τιμές των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας παραγωγής ζύμης αρτοποιίας (Blonskajaetal., 2006).**

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ
<b>COD</b>	25020 mg/L
<b>ΔΙΑΛΥΤΟ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ</b>	23420 mg/L
<b>ΟΞΥΓΟΝΟ</b>	
<b>ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ</b>	1470 mg/L
<b>ΟΛΙΚΟ ΦΩΣΦΟΡΟ</b>	100 mg/L
<b>ΘΕΙΙΚΑ ΑΛΑΤΑ</b>	2940 mg/L

## 2.5. Επεξεργασία των αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα για να διοχετευτούν σε έναν υδάτινο αποδέκτη, όπως γίνεται συνήθως, θα πρέπει να δεχτούν τη κατάλληλη επεξεργασία για την αποφυγή σοβαρών προβλημάτων. Τα ογκώδη στερεά, η άμμος και τα αιωρούμενα στερεά, προκαλούν περισσότερο αισθητική δυσαρέσκεια, παρά ουσιαστική ρύπανση του υδάτινου φορέα. Όμως οι παθογόνοι μικροοργανισμοί στα υγρά απόβλητα, είναι υπεύθυνοι για την μετάδοση ασθενειών στον άνθρωπο και σε άλλους οργανισμούς. Σοβαρό πρόβλημα δημιουργούν και τα οργανικά συστατικά, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, που είναι υπεύθυνα για τις δυσάρεστες καταστάσεις ρύπανσης σε υδάτινους φορείς. Οι λόγοι είναι: α) η κατανάλωση των οργανικών συστατικών από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό τους, και β) η κατανάλωση οξυγόνου που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό.

Με τον όρο διαχείριση υγρών αποβλήτων, χαρακτηρίζουμε κάθε σκόπιμη ανθρώπινη επέμβαση, που έχει σαν στόχο τη μείωση της αρνητικής επίδρασης των λυμάτων στο περιβάλλον. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων,

έχουν σκοπό τον διαχωρισμό τους από τα βλαβερά συστατικά που περιέχουν, ώστε να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον και στις καλλιέργειες. Με σκοπό τη προστασία του περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις της απόρριψης των λυμάτων, εκδόθηκε η οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21/5/91 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, η οποία αφορά τη συλλογή, την επεξεργασία και την διάθεσή τους.

Η επεξεργασία καθαρισμού των υγρών αποβλήτων αποβλέπει στην απομάκρυνση, εξουδετέρωση ή κατάλληλη τροποποίηση των επιβλαβών χαρακτηριστικών τους, ώστε να εξαλειφθούν ή να ελαττωθούν σε αποδεκτό επίπεδο, οι δυσμενείς για τον τελικό αποδέκτη (έδαφος, επιφανειακά νερά, κλπ) συνέπειες. Οι κύριοι στόχοι της επεξεργασίας των λυμάτων, είναι η μείωση του BOD<sub>5</sub> (Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο) και του αριθμού των μικροοργανισμών. Η απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου των αστικών λυμάτων, γίνεται με συνδυασμό φυσικών, χημικών, φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές σκοπεύουν στο να δεσμεύσουν και να αφαιρέσουν τους ρύπους από τη μάζα του νερού. Το σύνολο των διεργασιών αυτών, είναι η διαδικασία επεξεργασίας και η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, στην οποία διαχωρίζονται με βιοτεχνικές διεργασίες οι ρύποι από το νερό. Η παραπάνω διαδικασία έχει επικρατήσει να ονομάζεται βιολογικός καθαρισμός. Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η λειτουργία των βιολογικών καθαρισμών, είναι ο μετασχηματισμός των διαλυμένων οργανικών και ανόργανων ενώσεων, που αποτελούν τους ρύπους του νερού, με μεταβολικές διαδικασίες σε κύτταρα και εξωκυτταρικές ουσίες, που έχουν τη τάση να συσσωματώνονται. Για τη πρακτική εφαρμογή των διαφόρων διαδικασιών και μεθόδων καθαρισμού, έχουν αναπτυχθεί ειδικές εγκαταστάσεις με κατάλληλη διαμόρφωση και εξοπλισμό, ώστε να εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή απόδοση με ελεγχόμενες και ρυθμιζόμενες συνθήκες. Έτσι, έχουν διαμορφωθεί τέσσερα κυρίως βασικά στάδια καθαρισμού, τα οποία είναι τα εξής:

1. Προ-επεξεργασία
2. Πρωτοβάθμια επεξεργασία (Μηχανικός καθαρισμός)
3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία (Βιολογικός καθαρισμός)
4. Τριτοβάθμια επεξεργασία (Χημικός καθαρισμός).

### 2.5.1 Προ-επεξεργασία

Έχει σαν σκοπό να προετοιμάσει το απόβλητο κυρίως από υδραυλικής πλευράς, για τις περαιτέρω επεξεργασίες, με την απομάκρυνση των μακροσκοπικά ορατών, πλην του νερού φάσεων, καθώς και την εξομάλυνση των διακυμάνσεων των ρυπαντικών φορτίων.

### 2.5.2. Πρωτοβάθμια επεξεργασία (Μηχανικός καθαρισμός)

Στο στάδιο αυτό απομακρύνονται τα αιωρούμενα στερεά με καθίζηση (κατά 50-70%) και παράλληλα μειώνεται το οργανικό φορτίο μέχρι 35%. Σε αρκετές περιπτώσεις η πρωτοβάθμια επεξεργασία δεν εφαρμόζεται και τα υγρά απόβλητα καταλήγουν μετά τη προ-επεξεργασία απευθείας στη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Στην πρωτοβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνονται οι παρακάτω διεργασίες και τεχνικές:

1. Εξουδετέρωση αποβλήτων. Περιλαμβάνει τεχνικές ταχείας ανάμιξης με οξύ ή βάση.
2. Κροκίδωση κολλοειδών. Περιλαμβάνει τεχνικές ταχείας ανάμιξης με κροκιδωτικά, όπως  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Στην διεργασία αυτή, εξουδετερώνονται τα ηλεκτροστατικά φορτία των κολλοειδών σωματιδίων.
3. Συσσωμάτωση κροκιδωμένων κολλοειδών. Περιλαμβάνει τεχνικές ιξώδους ανάμιξης με πολυηλεκτρολύτες όπως:
  - ✓ Διατάξεις μηχανικής ανάδευσης.
  - ✓ Διατάξεις εξαναγκασμένης ροής.
  - ✓ Διατάξεις αγωγών ροής.
4. Απομάκρυνση κροκιδωμάτων με τεχνικές όπως:
  - ✓ Επίπλευσης με DAF.
  - ✓ Παρεμποδισμένη καθίζηση.

Τα παραπροϊόντα της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι μια πρωτογενή λάσπη, η οποία πρέπει να μεγαλώσει ο όγκος της (αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σε 5%), να σταθεροποιηθεί ή και να αξιοποιηθεί ενεργειακά με

διεργασίες αναερόβιας ή αερόβιας χώνευσης (κομπόστες, βιοαέριο) και τελικά να διατεθεί, αν δεν περιέχει τοξικότητες σε χώρους υγειονομικής ταφής.

### 2.5.3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία (Βιολογικός καθαρισμός)

Στη δευτεροβάθμια επεξεργασία πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση της οργανικής ύλης των λυμάτων από μικροοργανισμούς (δηλαδή διασπούν αερόβια ή αναερόβια τις οργανικές ουσίες) και ακολουθεί ο διαχωρισμός των βιολογικών στερεών, από τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Ο βαθμός απομάκρυνσης της οργανικής ύλης και των στερεών είναι υψηλός και μπορεί να φτάσει μέχρι ποσοστό 95%. Στο στάδιο αυτό, επιτελείται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και του BOD, κατά περίπτωση μάλιστα, μπορεί να γίνει και απομάκρυνση του αζώτου και φωσφόρου. Υπό ειδικές συνθήκες και εάν η εγκατάσταση επεξεργασίας λειτουργεί σωστά, με συνδυασμό της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, επιτυγχάνεται ελάττωση του ρυπαντικού φορτίου των λυμάτων, τέτοια ώστε το υγρό κλάσμα να μπορεί να διατεθεί στους φυσικούς αποδέκτες απευθείας, ή να χρησιμοποιηθεί ακόμη και για άρδευση.

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).

Ανάλογα με το περιεχόμενο του αποβλήτου σε τοξικές ουσίες, μπορούμε να ακολουθήσουμε τις παρακάτω μεθόδους οξειδωσης:

#### 1. Χημική οξειδωση των αποβλήτων.

Βασίζεται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου και περιλαμβάνει πρακτικά τις παρακάτω τεχνικές:

- ✓ Φώτο-καταλυτική οξειδωση.
- ✓ Ηλεκτρολυτική οξειδωση.
- ✓ Οξειδωση με αντιδράσεις Fenton.
- ✓ Οξειδωση με UV σε συνδυασμό με  $H_2O_2$  ή  $O_3$ .
- ✓ Οξειδωση με υπερήχους.

2. Βιολογική οξείδωση. Βασίζεται στη χρήση του ρυπαντικού φορτίου από βακτήρια, σαν θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους. Ανάλογα με την παρουσία ή όχι οξυγόνου στην αποδόμηση του οργανικού φορτίου από τα βακτήρια, η βιολογική οξείδωση χαρακτηρίζεται σε αερόβια και αναερόβια.
- *Αερόβια βιολογική οξείδωση*: Η παρουσία οξυγόνου κατά την διάρκεια της αποδόμησης του BOD, παρέχει πλούσια ενέργεια στα αερόβια βακτήρια, με αποτέλεσμα η δευτερογενής βιολογική λάσπη που παράγεται να αποτελεί μεγάλο μέρος του αρχικού BOD (60% περίπου).

Τεχνικές αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας είναι:

- ✓ Ενεργός ιλύς (ενός ή δύο σταδίων).
  - ✓ Βιολογικά φίλτρα (ενός ή δύο σταδίων) .
  - ✓ Βιολογικοί δίσκοι.
- *Αναερόβια βιολογική αποδόμηση*: Η έλλειψη οξυγόνου που απαιτείται κατά την αναερόβια αποδόμηση του BOD, αναγκάζει το αναερόβιο οικοσύστημα να καταναλώνει μεγάλο μέρος του υποστρώματος για τις ενεργειακές του ανάγκες και έτσι η δευτερογενής βιολογική λάσπη που παράγεται, αποτελεί μικρό μέρος του αρχικού BOD (10% περίπου).

Τεχνικές αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας είναι:

- ✓ Συστήματα ενεργού ιλύος πλήρους αναμίξεως (ενός ή δύο σταδίων).
- ✓ Αναερόβια βιολογικά φίλτρα .
- ✓ Αντιδραστήρες UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket).

#### **2.5.4. Αερόβια επεξεργασία (Activated Sludge Process)**

Η διεργασία της ενεργούς ιλύος είναι μία επεξεργασία αναστέλλουσας ανάπτυξης βιολογική διαδικασία. 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 οξειδωσης και ανάπτυξης της καλλιέργειας των μικροβίων. Αφού περάσει ο κατάλληλος χρόνος, τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και οι μικροοργανισμοί, οδηγούνται σε μια δεξαμενή καθίζησης, όπου οι μικροοργανισμοί καθιζάνουν στον πυθμένα, αποτελώντας τη λάσπη, ενώ τα διευκρινισμένα υγρά απόβλητα απομακρύνονται από την κορυφή. Η απόδοση σε ελάττωση του BOD<sub>5</sub> των αερόβιων δεξαμενών είναι υψηλή και φθάνει μέχρι 95% (EdWave, 2011).

#### 2.5.5. Ενεργός ιλύς

Οι βιολογικές ιλύες παράγονται από τις βιολογικές διαδικασίες επεξεργασίας των λυμάτων, όπως είναι η ενεργός ιλύς και οι παραλλαγές της, τα βιολογικά φίλτρα και οι βιολογικοί δίσκοι (Χριστούλας et al., 1999).

Οι βιολογικές ιλύες αποτελούνται από τη βιομάζα που παράγεται συνεχώς, ως αποτέλεσμα της αποικοδόμησης των οργανικών συστατικών των λυμάτων. Στην ιλύ ενσωματώνεται επίσης η μάζα των αδρανών στερεών, καθώς και τα μη βιοδιασπάσιμα οργανικά στερεά, τα οποία εισέρχονται στο βιολογικό αντιδραστήρα και δεν διαφεύγουν με τα επεξεργασμένα λύματα (Wesley & Eckenfelder, 2000).

Οι ποσότητες και τα χαρακτηριστικά των βιολογικών ιλύων, ποικίλλουν ανάλογα με το μεταβολισμό και την ταχύτητα ανάπτυξης των διαφόρων μικροοργανισμών που περιέχουν. Ο όγκος και η συγκέντρωση της παραγόμενης ιλύος, επηρεάζονται τόσο από το είδος όσο και από τον τρόπο λειτουργίας της προκαταρκτικής και πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (Wesley & Eckenfelder, 2000).

Μειονέκτημα των βιολογικών ιλύων είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη δυσκολία στην πάχυνση και στην αφυδάτωσή τους, εν συγκρίσει με τις πρωτοβάθμιες και χημικές ιλύες (Wesley & Eckenfelder, 2000).

Η συγκέντρωση των στερεών στην περίσσεια ενεργό ιλύ κυμαίνεται από 8.000 - 15.000 mg/L, με τυπική τιμή 10.000 mg/L. Η συγκέντρωση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι ο χρόνος παραμονής της ιλύος στο σύστημα, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των λυμάτων κ.λπ.. Τέλος, εάν τα λύματα δεν έχουν υποστεί

πρωτοβάθμια καθίζηση, η συγκέντρωση των στερεών στην ιλύ θα είναι μεγαλύτερη (Χριστούλας et al., 1999).

Οι πλέον συνηθισμένες μέθοδοι κατεργασίας της ενεργού ιλύος είναι:

- Η έκπλυση, κατά την οποία η λάσπη πλένεται με κατάλληλα υδατικά διαλύματα, με σκοπό την απομάκρυνση διαφόρων ανεπιθύμητων συστατικών της (πχ. τοξικά μέταλλα)
- Η πάχυνση, κατά την οποία συμπυκνώνεται με την επίδραση της βαρύτητας σε κατάλληλες δεξαμενές. Με την συμπύκνωση αυξάνεται το ποσοστό των περιεχόμενων στερεών κατά 2-3 φορές, γεγονός που οδηγεί την ελάττωση του όγκου της λάσπης.
- Η χώνευση της λάσπης, η οποία αποσκοπεί στην αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών. Η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει αερόβια ή αναερόβια.
- Η αφυδάτωση της λάσπης, η οποία αποσκοπεί στην ελάττωση της υγρασίας, ώστε η λάσπη να πάρει ημι-στερεή μορφή και να διευκολυνθούν οι παραπέρα χειρισμοί. Σε μικρές εγκαταστάσεις η διαδικασία αυτή γίνεται σε κλίνες ξήρανσης, ενώ γενικώς χρησιμοποιούνται φυγοκεντρητές και ταινιο-φιλτρώπρεςες. Έτσι λαμβάνεται πίδα με υγρασία 55-70%, ενώ αν υποστεί θερμική επεξεργασία, η υγρασία κατεβαίνει κάτω από 10% (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος αναπτύχθηκε στην Αγγλία το 1914 από τους Ardern και Lockett και ονομάστηκε έτσι, γιατί περιλάμβανε την παραγωγή μάζας μικροοργανισμών (ενεργοποιημένης ιλύος), ικανών για αερόβια αποικοδόμηση και σταθεροποίηση των λυμάτων, εφόσον τροφοδοτούνται με αέρα ή καθαρό οξυγόνο. Ο σκοπός του συστήματος ενεργού ιλύος, είναι η απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών ουσιών των αποβλήτων με βιοχημικές διαδικασίες. Η προσρόφηση και η οξείδωση, αποτελούν τα δύο κύρια στάδια που λαμβάνουν χώρα στην αποικοδόμηση του λύματος (Tchobanoglous & Burton, 1991).

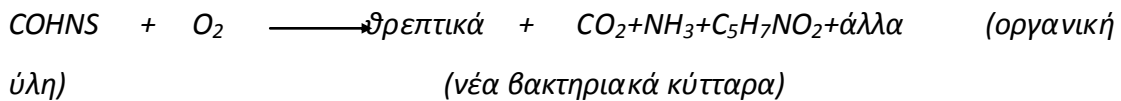
Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή τα λύματα εισέρχονται, συνήθως μετά την πρωτοβάθμια καθίζηση, σε δεξαμενή αερισμού (αντιδραστήρα), στην οποία διατηρούνται σε αιώρηση πληθυσμοί αερόβιων μικροοργανισμών. Η αποικοδόμηση του λύματος συντελείται κυρίως από το βακτηριακό πληθυσμό μέσα



στη δεξαμενή αερισμού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Tchobanoglous & Burton, 1991):

Αντίδραση οξείδωσης-σύνθεσης

(βακτήρια)



Οι μικροοργανισμοί, που το μεγαλύτερο μέρος τους αποτελείται από βακτήρια, χρησιμοποιούν ως τροφή τις οργανικές ενώσεις των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την παραγωγή νέων κυττάρων, διοξείδιο του άνθρακα και ενέργειας, η οποία χρησιμοποιείται για την κίνηση, την συντήρηση και την αναπαραγωγή τους (Tchobanoglous & Burton, 1991).

Με τη συνεχή παροχή αέρα, είτε με αεραντλίες, είτε με μηχανική ανάμιξη, δημιουργείται το αέριο περιβάλλον στη δεξαμενή αερισμού. Με τον τρόπο αυτό διατηρείται σε πλήρη ανάμιξη το υγρό. Στη δεξαμενή αερισμού, σχηματίζονται οι βιοκροκίδες, οι οποίες αποτελούν τους δραστικούς πυρήνες για την προσρόφηση, αφομοίωση και αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα λύματα. Οι βιοκροκίδες, πρέπει να βρίσκονται συνεχώς σε αιώρηση μέσα στη δεξαμενή. Έπειτα από συγκεκριμένη χρονική περίοδο, το μικτό υγρό διοχετεύεται στην δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης, όπου παραμένει για χρονικό διάστημα τέτοιο, ώστε να επιτρέπεται ο διαχωρισμός των βιοκροκίδων, οι οποίες καθιζάνουν από το διαυγασμένο επεξεργασμένο υγρό (Davis & Cornowell, 1998).

Κρίνεται όμως απαραίτητη, η συστηματική παρακολούθηση της διαδικασίας από έμπειρο προσωπικό, για τον συνεχή έλεγχο της σωστής λειτουργίας και απόδοσης της μονάδας. Ανάλογα με τις συνθήκες ροής και ανάμιξης που επικρατούν στον αντιδραστήρα, οι τροποποιήσεις της μεθόδου ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά συνθήκες καθολικής ανάμιξης και η δεύτερη συνθήκες εμβολικής ροής (Καϊμακαμίδου, 2002).

### 2.5.6. Τριτοβάθμια επεξεργασία (Χημικός καθαρισμός)

Το στάδιο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας αποτελεί σύνθεση επιμέρους μονάδων, η οποία ποικίλει ανάλογα με τους ρύπους, που πρόκειται να υποστούν επεξεργασία. Όταν το υγρό κλάσμα που παραλαμβάνεται, μετά το τέλος της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προορίζεται για επαναχρησιμοποίηση ή υπάρχει ιδιαίτερο πρόβλημα ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα, τότε ακολουθεί τριτοβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση ορισμένων ρυπαντικών ουσιών, που δεν απομακρύνονται στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν την προσρόφηση, την οξείδωση, την θρόμβωση και την κροκίδωση, και τέλος, την χρήση μεμβρανών (Jiranuntipon, 2009).

Προϊόντα της τριτογενούς επεξεργασίας είναι οι ανόργανες λάσπες από τις διεργασίες διήθησης, καθώς και η τυχόν παραγωγή βιομάζας από τις υδροπονικές καλλιέργειες των υδροχαρών φυτών. Οι λάσπες αυτές στο βαθμό που δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα, μπορούν να διατεθούν στους χώρους απόθεσης των αστικών απορριμμάτων, ενώ η βιομάζα μπορεί να προωθηθεί για ενεργειακή αξιοποίηση (Βλυσίδης, 2006).

### 3. Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων, με στόχο την μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων αυτών. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας και εξ'αυτού περιείχαν υψηλό οργανικό φορτίο. Τα απόβλητα αυτά επιβαρύνουν το οικοσύστημα και για τον λόγο αυτό μελετήθηκαν συστήματα διαφορετικών συνδυασμών, με σκοπό την ανάδειξη του καλύτερου από αυτά. Έτσι, διαπιστώθηκε ο κατάλληλος συνδυασμός για την βελτιστοποίηση του συστήματος, ο οποίος περιγράφεται παρακάτω. Επιπλέον, μελετήθηκε ο ρυθμός της παραγόμενης λάσπης. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται συνεχώς, με αποτέλεσμα την παραγωγή λάσπης, διότι δημιουργούν συσσωματώματα, τα οποία εγκλωβίζονται μέσα στο στερεό υλικό του αντιδραστήρα, αυξάνοντας έτσι τον όγκο της λάσπης. Για τον λόγο αυτόν μελετήθηκε ο SVI, ο οποίος είναι ο δείκτης όγκου λάσπης και μας δείχνει πόσο καλά καθιζάνει η λάσπη. Ο SVI χρησιμοποιείται συνήθως για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων καθίζησης της ενεργοποιημένης ύλης και επομένως, υψηλές τιμές SVI δηλώνουν υψηλή ανάπτυξη ή παρουσία μικροοργανισμών. Παράλληλα, η μείωση του ρυθμού παραγωγής της λάσπης, είναι συνέπεια της μείωσης του αριθμού των μικροοργανισμών. Επιπρόσθετα, μελετήθηκαν δυο διαφορετικά φυσικά υλικά, απαλλαγμένα από κάθε χημική κατεργασία και έπειτα από αποστείρωση στις ίδιες ακριβώς συνθήκες, με σκοπό την ανάδειξη του καλύτερου εκ των δυο για την χρησιμοποίησή του ως βιομάζα. Αξιοσημείωτο είναι ότι, η βιομάζα διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε όλη την διαδικασία, διότι ευνοεί την αφομοίωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς.

## 4. Πειραματικό μέρος

### 4.1. Υλικά και μέθοδοι

Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία ήταν από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από ανοιχτή δεξαμενή αναερόβιας εκροής και κατά περίπτωση το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν αποστειρωμένο και μη αποστειρωμένο, ανάλογα με τον συνδυασμό που επιλέχθηκε για κάθε αντιδραστήρα. Παράλληλα, συλλέχθηκαν δείγματα αποβλήτων από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Θεσσαλονίκης. Η ενεργός ιλύς προέρχεται από τη δεξαμενή αερισμού εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Μονάδας Βιολογικού Καθαρισμού Θεσσαλονίκης. Το πριονίδι που χρησιμοποιήθηκε ήταν λεύκη και το άχυρο προερχόταν από σιτάρι. Θα πρέπει να σημειωθεί πως και τα δύο χρησιμοποιήθηκαν χωρίς χημική επεξεργασία και μετά από αποστείρωση. Η λεύκη συλλέχθηκε από εργοστάσιο παραγωγής επίπλων ενώ το άχυρο από τον κάμπο του Αλμυρού, Βόλου. Επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί άχυρο και πριονίδι ως ενισχυτές της διαδικασίας καθαρισμού των αποβλήτων, διότι περιέχουν ένζυμα που υποβοηθούν την ανάπτυξη της βιομάζας.

#### 4.1.1. Όργανα

- Συσκευή μέτρησης pH. Το pH-μέτρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της ενεργού οξύτητας, είναι το μοντέλο HI 8519 της εταιρείας Hanna Instruments. Η ακρίβεια του οργάνου είναι  $\pm 0,01$  μονάδες pH και η ρύθμισή του γινόταν με χρήση προτύπων διαλυμάτων με pH 4, 7 και 10. Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 9887 Titrisol, 9884 Titrisol και 9880 Titrisol, αντίστοιχα.
- Σύστημα θέρμανσης. Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από ηλεκτρικό θερμαντικό σώμα και διαμορφωμένες θέσεις για την τοποθέτηση σωλήνων (14 θέσεων). Το μοντέλο της συγκεκριμένης συσκευής ήταν WTW Thermoreaktor CR 3000 και χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη της χώνευσης κατά τη διαδικασία μέτρησης του COD.
- Φασματοφωτόμετρο. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Spectrophotometer PC Spectro Analytic, για την μέτρηση του COD.

- Θάλαμος σταθερής θερμοκρασίας. Η πειραματική διαδικασία απαιτούσε σταθερή θερμοκρασία 22 °C.
- Αντιδραστήρες. Χρησιμοποιήθηκαν 6 αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας, ασυνεχούς φάσης.
- Σιφώνιο πλήρωσης των 50 mL. Χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση του υπερκείμενου υγρού.
- Πιπέτα 2000 μL. Χρησιμοποιήθηκε για την ακριβή παραλαβή των 5 mL, για την μέτρηση του COD. Κάθε φορά και για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό ανταλλακτικό.
- Πουάρ. Χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με το σιφώνιο πληρώσεως των 50 mL.

#### 4.2. Πειραματική διαδικασία

Τα απόβλητα αρχικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικά βαρέλια των 20 L, στην συνέχεια μοιράστηκαν σε πλαστικά μπουκάλια των 1,5 L και τέλος τοποθετήθηκαν σε ψυκτικό θάλαμο θερμοκρασίας 4 °C. Μέρος των αποβλήτων ζύμης αρτοποιίας αποστειρώθηκε σε θερμοκρασία 121 °C για 1 ώρα και αμέσως μετά επανατοποθετήθηκε στον ψυκτικό θάλαμο σε γυάλινες φιάλες. Το άχυρο και το πριονίδι αποστειρώθηκαν σε θερμοκρασία 121 °C για μια ώρα και όλη η ποσότητα χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία.

Σε θάλαμο θερμοκρασίας 22 °C τοποθετήθηκαν 6 αντιδραστήρες οι οποίοι πληρώθηκαν με τα κατάλληλα υλικά όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.

Στους 6 αντιδραστήρες συνδέθηκαν σωλήνες παροχής αέρα, έτσι ώστε να υπάρχει επαρκής αερισμός (παροχή οξυγόνου), να γίνεται συνεχής ανάδευση του περιεχομένου του κάθε αντιδραστήρα και το σύστημα τέθηκε σε λειτουργία. Καθημερινά γινόταν ανανέωση του περιεχομένου των αντιδραστήρων, ενώ σε τακτά χρονικά διαστήματα, από τα δείγματα που λαμβάνονταν, γίνονταν οι απαραίτητες μετρήσεις ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία:

**Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά λειτουργίας των αντιδραστήρων.**

<b>ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ</b>	<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ</b>	<b>ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ</b>
1 <sup>ο</sup>	Αστικό απόβλητο 200 mL και ενεργός ιλύς 1800 mL	200 mL αστικό απόβλητο
2 <sup>ο</sup>	Αστικό απόβλητο 2000 mL και 50 g πριονίδι αποστειρωμένο	180 mL αστικό απόβλητο, 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας
3 <sup>ο</sup>	Αστικό απόβλητο 200 mL και ενεργός ιλύς 1800 mL και 50 g πριονίδι αποστειρωμένο	180 mL αστικό απόβλητο, 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας
4 <sup>ο</sup>	Αστικό απόβλητο 200 mL και ενεργός ιλύς 1800 mL και 50 g πριονίδι αποστειρωμένο	180 mL αστικό απόβλητο, 20 mL μη αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας
5 <sup>ο</sup>	Αστικό απόβλητο 2000 mL και 50 g άχυρο αποστειρωμένο	180 mL αστικό απόβλητο, 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας
6 <sup>ο</sup>	Αστικό απόβλητο 200 mL και ενεργός ιλύς 1800 mL και 50 g άχυρο αποστειρωμένο	180 mL αστικό απόβλητο, 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας

1. Κλείνει η παροχή του αέρα, ανακινούνται οι φιάλες ώστε να αποκολλάται η λάσπη από τα τοιχώματα και αφήνονται σε ηρεμία για να καθιζάνει η λάσπη. Το ύψος της λάσπης που καθιζάνει μετριέται σε 30 λεπτά.
2. Αφού το μείγμα ηρεμεί εντελώς, αφαιρούνται 200 mL από το υπερκείμενο υγρό των αντιδραστήρων. Εάν υπάρχει μεγάλη εξάτμιση και η στάθμη του υγρού είναι 2 cm κάτω από το ύψος των 2 L, δεν γίνεται ανανέωση των δειγμάτων. Η ποσότητα που προστίθεται σε κάθε αντιδραστήρα είναι πάντα σταθερή, δηλαδή 200 mL, ασχέτως από την ποσότητα που απομακρύνθηκε. Η αναλογία των αποβλήτων ζύμης αρτοποιίας και αστικού λύματος ήταν 10% καθ'όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η διαδικασία της απομάκρυνσης των 200 mL γίνεται με την βοήθεια σωλήνων πλήρωσης των 50 mL.
3. Η τροφοδοσία προετοιμάζεται σε ποτήρια ζέσεως και περιλαμβάνει:
  - Εισροή 1: 200 mL αστικό απόβλητο εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως, μετράται το pH στην εισροή (ποτήρι ζέσεως) και στην εκροή (αντιδραστήρας) και προστίθεται στον αντιδραστήρα 1 το απόβλητο.

- Εισροή 2: 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας και 180 mL αστικό απόβλητο, εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως, μετράται το pH στην εισροή (ποτήρι ζέσεως) και στην εκροή (αντιδραστήρας) και προστίθεται στον αντιδραστήρα 2 το απόβλητο.
  - Εισροή 3: 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας και 180 mL αστικό απόβλητο, εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως, μετράται το pH στην εισροή (ποτήρι ζέσεως) και στην εκροή (αντιδραστήρας) και προστίθεται στον αντιδραστήρα 3 το απόβλητο.
  - Εισροή 4: 20 mL μη αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας και 180 mL αστικό απόβλητο, εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως, μετράται το pH στην εισροή (ποτήρι ζέσεως) και στην εκροή (αντιδραστήρας) και προστίθεται στον αντιδραστήρα 4 το απόβλητο.
  - Εισροή 5: 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας και 180 mL αστικό απόβλητο, εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως, μετράται το pH στην εισροή (ποτήρι ζέσεως) και στην εκροή (αντιδραστήρας) και προστίθεται στον αντιδραστήρα 5 το απόβλητο.
  - Εισροή 6: 20 mL αποστειρωμένο απόβλητο ζύμης αρτοποιίας και 180 mL αστικό απόβλητο, εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως, μετράται το pH στην εισροή (ποτήρι ζέσεως) και στην εκροή (αντιδραστήρας) και προστίθεται στον αντιδραστήρα 6 το απόβλητο.
4. Το σύστημα τίθεται σε λειτουργία με το άνοιγμα της παροχής αέρα αφού γίνει ανάδευση των αντιδραστήρων.
  5. Μέρος των επεξεργασμένων αποβλήτων (5 mL) χρησιμοποιείται για την μέτρηση του COD.

#### 4.3. Μέθοδοι ανάλυσης

Οι φυσικοχημικές παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- pH
- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
- Δείκτης όγκου λάσπης (SVI)

#### 4.3.1. pH- Μέτρηση pH

Το pH είναι ο αρνητικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου ενός υδατικού διαλύματος, εκφρασμένης σε mol/L. Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι μία σημαντική ποιοτική παράμετρος για τα υγρά απόβλητα. Το εύρος του pH, που είναι κατάλληλο για τη διατήρηση των περισσότερων μικροοργανισμών, είναι πολύ μικρό (κυρίως τιμές από 6 έως 9). Υγρά απόβλητα με εξαιρετικά μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (χαμηλό pH), είναι δύσκολο να υποστούν επεξεργασία με βιολογικό τρόπο και εάν η συγκέντρωση αυτή δεν αλλάξει πριν τη διάθεσή τους, τότε η εκροή μπορεί να μεταβάλλει και την αντίστοιχη συγκέντρωση των φυσικών νερών (Metcalf&Eddy, 1991). Η μέτρηση του pH γίνεται με πεχάμετρο. Τα δυο ηλεκτρόδια του πεχάμετρου εμβαπτίζονται στο δείγμα και ανακινούνται συνεχώς. Η τιμή του pH καταγράφεται ψηφιακά στην οθόνη του πεχάμετρου.

#### 4.3.2. Προσδιορισμός δείκτη όγκου

Ο δείκτης όγκου λάσπης (SVI, Sludge Volume Index) εκφράζει την πυκνότητα (v/w) της βιομάζας σ' ένα βιολογικό αντιδραστήρα. Χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ικανότητας καθίζησης της λάσπης.

#### 4.3.3. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), είναι η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση, σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον, των οργανικών ενώσεων, που περιέχονται σε δείγμα υδάτων ή αποβλήτων. Είναι μία ακριβής και γρήγορη μέτρηση, χρήσιμη στην εκτίμηση της ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων και για τον έλεγχο και σχεδιασμό συστημάτων βιολογικού καθαρισμού λυμάτων και αποβλήτων.

Σε ορισμένα δείγματα, το COD μπορεί να συσχετισθεί με το BOD, τον Οργανικό Άνθρακα (TOC, TOD) ή το περιεχόμενο σε οργανικές ουσίες. Πολλές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε ποσοστό 90-100%, όπως στα αστικά λύματα, όπου η τιμή του COD είναι ένα αρκετά καλό μέτρο του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Σε δείγματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων, που οξειδώνονται δύσκολα στις συνθήκες του προσδιορισμού, η τιμή του COD δεν είναι αντιπροσωπευτική. Η περίπτωση αυτή παρατηρείται σε ορισμένα βιομηχανικά



απόβλητα. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μέτρηση του COD, όπως η οξείδωση ανόργανων συστατικών, κυρίως των χλωριόντων, των νιτρικών, του διαθειούχου σιδήρου και των θειούχων. Επομένως, η τιμή του COD εξαρτάται από τη σύσταση του προς εξέταση δείγματος. Αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όταν αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη μέθοδο αυτή.

Το COD αποτελεί μία μέθοδο προσδιορισμού του οργανικού φορτίου, που περιέχεται σε κάποιο δείγμα. Σε φιαλίδιο που περιέχει τα κατάλληλα αντιδραστήρια, προστίθενται 2 mL δείγματος. Στη συνέχεια τα φιαλίδια εισάγονται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 148 °C σε κατάλληλο αντιδραστήρα (Thermoreaktor CR 3000, WTW). Μετά από δύο ώρες τα φιαλίδια απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα και αφήνονται να ψυχθούν μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (τουλάχιστον 45 min). Ακολούθως, ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιείται με φασματοφωτομετρία, (Spectrophotometer PC Spectro Aqualytic).

## 5. Αποτελέσματα και συζήτηση

Κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω, καταγράφηκαν αποτελέσματα για τις παραμέτρους που εξετάστηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά αναλύονται παρακάτω και οδηγούν σε συμπεράσματα για την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων μελάσας, όταν αυτά επεξεργάζονται με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Στον Πίνακα 3, παρουσιάζονται τα περιεχόμενα των αντιδραστήρων, οι εκροές των οποίων χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις των παραμέτρων.

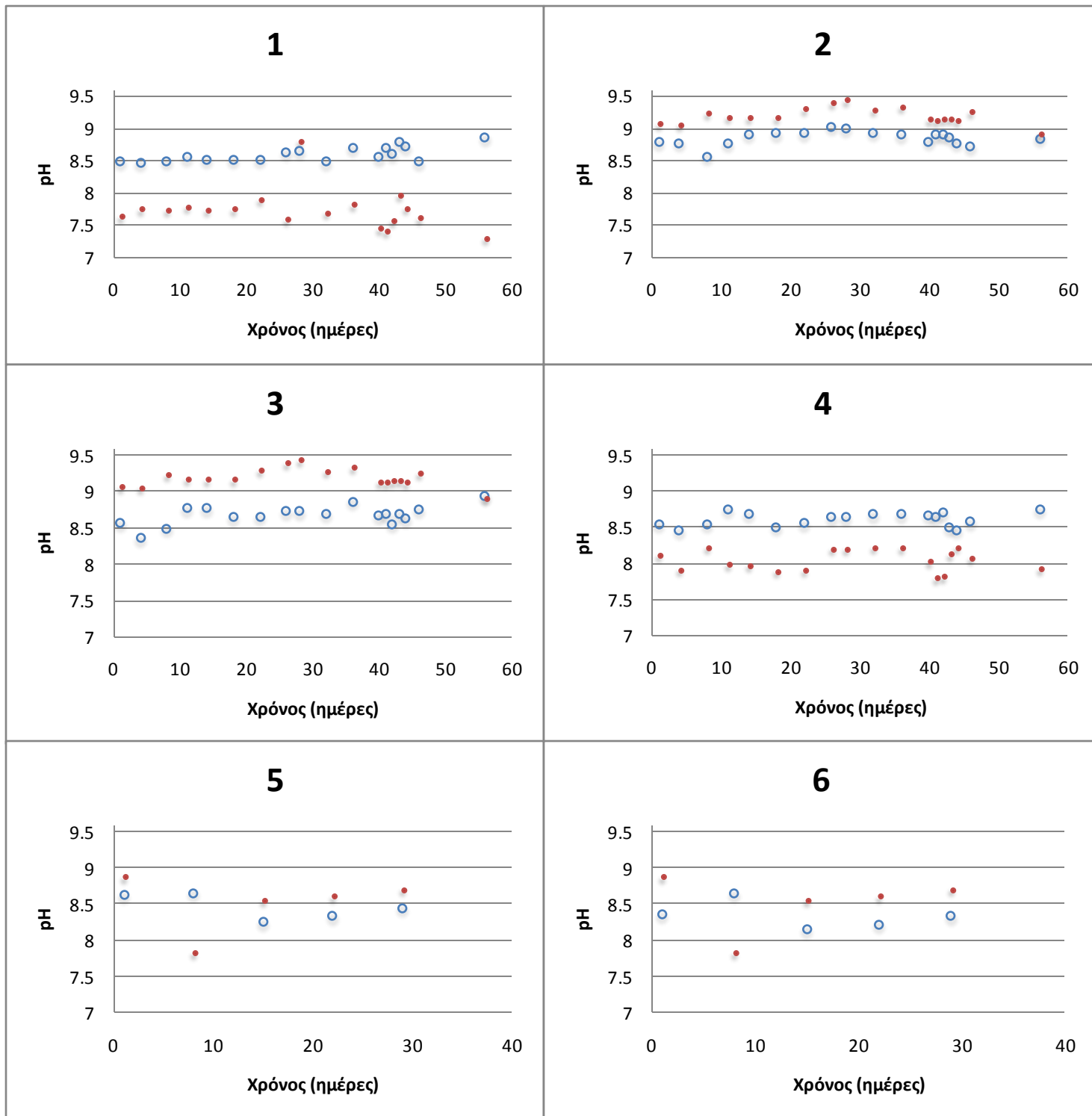
**Πίνακας 3. Περιεχόμενα των αντιδραστήρων για την μέτρηση των παραμέτρων που εξετάστηκαν**

Αντιδραστήρας	Αστικό απόβλητο	Απόβλητο βιομηχανίας ζύμης	Ενεργός ιλύς	Πριονίδι	Άχυρο
1 <sup>ος</sup>	+		+		
2 <sup>ος</sup>	+	+(αποστειρωμένο)		+	
3 <sup>ος</sup>	+	+(αποστειρωμένο)	+	+	
4 <sup>ος</sup>	+	+ (μη αποστειρωμένο)	+	+	
5 <sup>ος</sup>	+	+(αποστειρωμένο)	+		+
6 <sup>ος</sup>	+	+(αποστειρωμένο)			+

### 5.1 Μεταβολή του pH

Η μέτρηση του pH είναι σημαντική, διότι οι μικροοργανισμοί των αντιδραστήρων δεν αναπτύσσονται σε pH μικρότερο του 6 και μεγαλύτερο του 9. Στο Σχήμα 4, παρουσιάζονται οι μεταβολές του pH για όλους τους αντιδραστήρες.

Το pH στην εισροή συμβολίζεται με κόκκινη κουκίδα, ενώ στην εκροή συμβολίζεται με μπλε κυκλάκι. Στον άξονα y φαίνεται η μεταβολή του pH και στον άξονα x ο χρόνος λειτουργίας των αντιδραστήρων σε ημέρες.



Σχήμα 4. Μεταβολή του pH με τον χρόνο λειτουργίας. Εισροή-κόκκινο, εκροή-μπλε.

- ✓ Στον αντιδραστήρα **1**, το pH ακολουθεί σχεδόν ευθεία γραμμή χωρίς σημαντικές μεταβολές μέχρι την 22<sup>η</sup> ημέρα. Από την 22<sup>η</sup> ημέρα έως και το τέλος της πειραματικής διαδικασίας το pH αυξάνεται και μειώνεται συνεχώς, διότι οι ίδιες μεταβολές παρατηρούνται και στην τροφοδοσία. Η τιμή του pH στην εκροή

κυμαίνεται μεταξύ 8,5 και 8,9 ( με μέσο όρο 8,6). Στην εισροή, η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 7,3 και 8,8 (με μέσο όρο 7,7).

- ✓ Στον αντιδραστήρα **2**, η τιμή του pH μεταβάλλεται συνεχώς και παρατηρούνται αυξομειώσεις σε όλη την πειραματική διαδικασία. Ωστόσο, κυμαίνεται μεταξύ 8,6 και 9 (με μέσο όρο 8,9). Στην εισροή η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 8,9 και 9,4 (με μέσο όρο 9,2) και αξιοσημείωτο είναι ότι εδώ η μεταβολή του ακολουθεί αντίθετη πορεία από την μεταβολή του pH στην εκροή (δηλαδή όταν αυξάνεται το pH στην εισροή, μειώνεται στην εκροή).
- ✓ Στον αντιδραστήρα **3**, το pH μεταβάλλεται συνεχώς και κυμαίνεται μεταξύ 8,4 και 8,9 (με μέσο όρο 8,7). Ενώ η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα **2** είναι ίδια με τη τροφοδοσία του **3** και συγκρίνοντάς τους, (η διαφορά τους είναι ότι ο αντιδραστήρας **3** περιέχει και ενεργό ιλύ), παρατηρείται ότι οι μικροοργανισμοί που περιέχονται στον αντιδραστήρα **3** καταφέρνουν να μειώσουν περισσότερο το pH, δεδομένου ότι το pH στην τροφοδοσία είναι ίδιο.
- ✓ Στον αντιδραστήρα **4**, το pH αρχικά αυξάνεται, ύστερα μειώνεται και μετά ακολουθεί σχεδόν σταθερή πορεία μέχρι την 41<sup>η</sup> ημέρα. Έπειτα ακολουθεί μια μείωση μέχρι την 43<sup>η</sup> ημέρα και ως το τέλος του πειράματος ακολουθεί αυξητική πορεία. Η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 8,5 και 8,8 (με μέσο όρο 8,6), ενώ στην εισροή μεταξύ 7,8 και 8,2 (με μέσο όρο 8).
- ✓ Στον αντιδραστήρα **5**, το pH αρχικά αυξάνεται ελαφρώς, ύστερα μειώνεται μέχρι την 15<sup>η</sup> ημέρα και έπειτα ακολουθεί αυξητική πορεία, με τελική τιμή το 8,5. Σε όλη την πειραματική διαδικασία, το pH κυμαίνεται μεταξύ 8,3 και 8,7 (με μέσο όρο 8,5), ενώ στην εισροή μεταξύ 7,8 και 8,9 (με μέσο όρο 8,5).
- ✓ Στον αντιδραστήρα **6** το pH ακολουθεί αντίστοιχη πορεία, όπως στον αντιδραστήρα **5**. Η τιμή του pH στον αντιδραστήρα **6**, κυμαίνεται μεταξύ 8,2 και 8,7 (με μέσο όρο 8,3), ενώ στην εισροή είναι ίδια, όπως στον αντιδραστήρα **5**. Συγκρίνοντας τους αντιδραστήρες **5** και **6**, δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά στην μεταβολή του pH.

Γενικά, συγκρίνοντας όλους τους αντιδραστήρες μαζί, δεν παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις του pH, καθώς κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, δηλαδή μεταξύ των τιμών 6-9 και μάλιστα κοντά στο ανώτερο όριο.

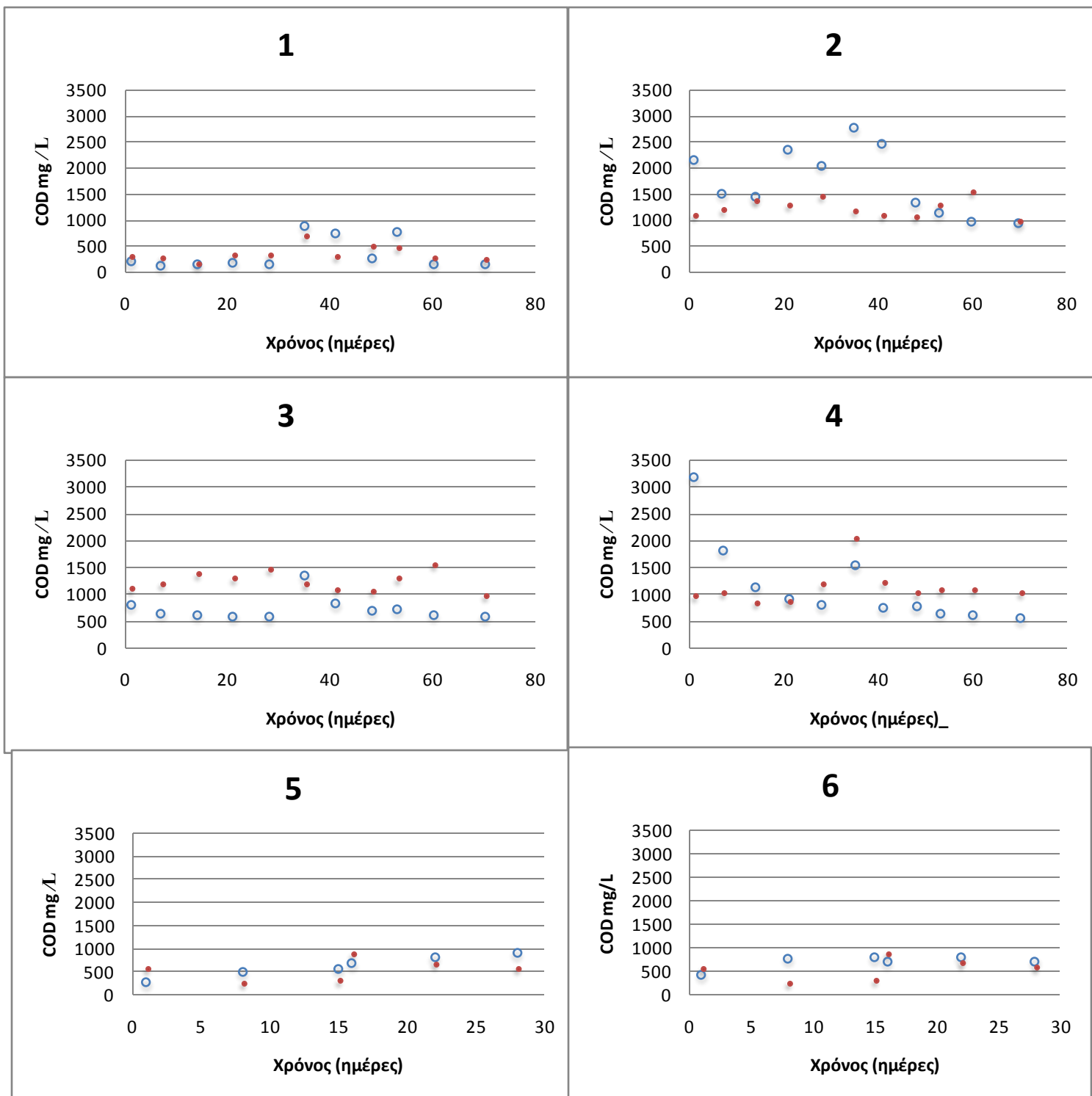
Τέλος, συγκρίνοντας τους αντιδραστήρες **3** και **6**, με σκοπό την διαπίστωση ποιο από τα δυο υλικά υποστρώματα (άχυρο στον **6**, πριονίδι στον **3**) λειτούργησε καλύτερα σε σχέση με το pH, συμπεραίνεται ότι και οι δυο αντιδραστήρες είχαν τιμές εντός των ορίων. Για τον ίδιο λόγο, συγκρίνεται και ο αντιδραστήρας **2** με τον **5**. Η διαφορά τους

είναι το υπόστρωμα (άχυρο στον **5**, πριονίδι στον **2**) και δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση στην τιμή του pH.

## 5.2. Μεταβολή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι μία παράμετρος που δείχνει την ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξειδωση των οργανικών ενώσεων, σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον. Στο Σχήμα 5, παρουσιάζεται η μεταβολή του COD με τον χρόνο λειτουργίας. Οι μετρήσεις γίνονται κάθε 7 ημέρες. Η μεταβολή του COD στην εισροή συμβολίζεται με την κόκκινη κουκίδα, ενώ στην εκροή με την μπλε κυκλάκι. Στον άξονα y φαίνεται η μεταβολή του COD και στον άξονα x ο χρόνος λειτουργίας των αντιδραστήρων.

- ✓ Στον αντιδραστήρα **1**, το COD σχεδόν δεν μεταβάλλεται μέχρι την 28<sup>η</sup> ημέρα. Από την 28<sup>η</sup> ημέρα έως την 33<sup>η</sup> ημέρα, παρατηρείται απότομη αύξηση του COD, που πιθανόν να οφείλεται στην αλλαγή δείγματος του αστικού απόβλητου. Έπειτα παρατηρείται πτώση του COD έως την 48<sup>η</sup> ημέρα, ενώ την 53<sup>η</sup> ημέρα παρατηρείται ξανά αύξηση του COD. Μετά την 60<sup>η</sup> ημέρα το COD σταθεροποιείται σε τιμές κάτω από 154 mg/L. Οι τιμές του COD στην εισροή ακολουθούν την ίδια πορεία με την εκροή. Ωστόσο οι τιμές στην εκροή είναι χαμηλότερες από ότι στην εισροή, που σημαίνει ότι η μικροοργανισμοί της ενεργού ιλύος διασπούν το οργανικό φορτίο που περιέχεται στο αστικό λύμα.
- ✓ Στον αντιδραστήρα **2**, η τιμή του COD αρχικά μειώνεται έως την 14<sup>η</sup>, ύστερα αυξάνεται έως την 35<sup>η</sup> μέρα και έπειτα ακολουθεί πτωτική πορεία, έως το τέλος του πειράματος. Η χαμηλότερη τιμή παρατηρείται την τελευταία ημέρα λειτουργίας των αντιδραστήρων. Όσον αφορά την εισροή, οι τιμές COD κυμαίνονται μεταξύ 965 και 1544 mg/L
- ✓ Στον αντιδραστήρα **3**, το COD κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα (580-825 mg/L), εκτός από την 35<sup>η</sup> ημέρα που παρατηρείται μια απότομη αύξηση του COD, η οποία, πιθανώς να οφείλεται σε λάθος χειρισμός του δείγματος. Η εισροή είναι ίδια όπως στον αντιδραστήρα **2**. Συγκρίνοντας τους αντιδραστήρες **2** και **3**, προκύπτει ότι στον αντιδραστήρα **3** γίνεται καλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Οι τιμές COD είναι κατά πολύ χαμηλότερες στην εκροή, από ότι στην εισροή, σε αντίθεση με τον αντιδραστήρα **2** που είναι υψηλότερες από ότι στην εισροή.



Σχήμα 5. Μεταβολή του COD με το χρόνο λειτουργίας. Εισροή-κόκκινο, εκροή-μπλε.

- ✓ Στον αντιδραστήρα **4**, οι τιμές του COD είναι υψηλές στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας και σταδιακά μειώνονται μέχρι την 28<sup>η</sup> ημέρα. Την 35<sup>η</sup> ημέρα το COD είναι αυξημένο στην εισροή και στην εκροή, ωστόσο έως το πέρας της πειραματικής διαδικασίας οι τιμές ακολουθούν πτωτική πορεία, με

την χαμηλότερη τιμή να σημειώνεται την 70<sup>η</sup> ημέρα. Οι τιμές του COD στην εισροή, είναι σχεδόν σταθερές σε όλη την διάρκεια του πειράματος, εκτός από την 35<sup>η</sup> ημέρα όπως προαναφέρθηκε.

- ✓ Στον αντιδραστήρα **5**, οι τιμές COD κυμαίνονται από 259 έως 898 mg/L και ακολουθούν αυξητική τάση. Πιθανόν η απομάκρυνση του COD να οφείλεται μόνο στην δράση των μικροοργανισμών και να μην ενισχύεται από την δράση των ενζύμων που περιέχονται στο άχυρο.
- ✓ Στον αντιδραστήρα **6**, οι τιμές COD κυμαίνονται από 422 έως 785 mg/L. Παράλληλα, παρατηρείται ότι οι τιμές COD στην εκροή είναι λίγο πιο υψηλές από ότι οι τιμές στην εισροή.

Συγκρίνοντας τους αντιδραστήρες **5** και **6**, δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά στις τιμές COD. Το άχυρο δεν ενισχύει αποτελεσματικά τους μικροοργανισμούς στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

Συγκρίνοντας τους αντιδραστήρες **2**, **3**, και **4**, καλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου γίνεται στον αντιδραστήρα **3**, δεδομένου ότι το COD στην εισροή είναι ίδιο στους αντιδραστήρες **2** και **3**, ενώ είναι υψηλότερο στον αντιδραστήρα **4**.

Τέλος, συγκρίνοντας τους αντιδραστήρες **3** και **6**, με σκοπό την διαπίστωση ποιο από τα δυο υλικά υποστρώματα (άχυρο στον **6**, πριονίδι στον **3**), λειτουργεί καλύτερα σε σχέση με το COD, συμπεραίνεται ότι στον αντιδραστήρα **3** γίνεται καλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Οι τιμές του COD στον **3** είναι χαμηλότερες και επομένως το πριονίδι, είναι πιο αποτελεσματικό από το άχυρο ως υπόστρωμα. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι χαμηλότερες τιμές COD παρατηρήθηκαν στον αντιδραστήρα **3**.

### 5.2.1. Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD

Με σκοπό να διαπιστωθεί ποιο σύστημα απομάκρυνε το μεγαλύτερο ποσοστό του COD, υπολογίστηκε η επί τοις εκατό απομάκρυνσή του, με τον εξής τύπο:

$$\% \text{ απομάκρυνση COD} = \frac{\text{εισροή} - \text{εκροή}}{\text{εισροή}} * 100$$

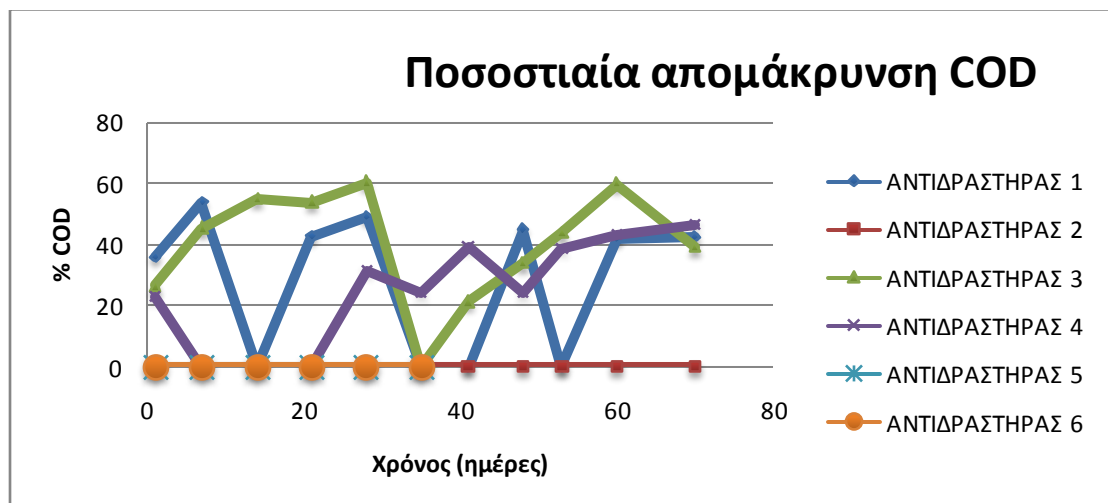
Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4, διαπιστώνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης επιτεύχθηκε στον αντιδραστήρα **3**. Επομένως, ο αντιδραστήρας που πειραματικά έδωσε τις χαμηλότερες τιμές COD στην εκροή, ήταν αυτός που έδωσε και το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης αγγίζοντας το 38,8%. Παράλληλα παρατηρείται ότι στους αντιδραστήρες **2,5** και **6** ο μέσος όρος απομάκρυνσης είναι μηδέν, καθώς οι τιμές του COD στην εκροή δεν μεταβαλλόντουσαν.

**Πίνακας 4. Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD**

Αντιδραστήρας	Μέσος όρος απομάκρυνσης επί τοις % του COD
1 <sup>ος</sup>	6,2
2 <sup>ος</sup>	0
3 <sup>ος</sup>	38,8
4 <sup>ος</sup>	10
5 <sup>ος</sup>	0
6 <sup>ος</sup>	0

Επομένως, το μηδενικό ποσοστό απομάκρυνσης, δηλώνει πως η ενεργός ιλύς έχει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών και κατ'επέκταση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (στον αντιδραστήρα 3 υπάρχει ενεργός ιλύς). Επίσης σημαντικό ρόλο έχει η αποστείρωση ή μη της ζύμης αρτοποιίας, γιατί συγκρίνοντας τους αντιδραστήρες 3 και 4, η μόνη διαφορά που παρατηρείται κατά την λειτουργία τους είναι στην τροφοδοσία (στον 3 η προσθήκη γινόταν με αποστειρωμένη ζύμη αρτοποιίας, ενώ στον 4 με μη αποστειρωμένη).

Στον αντιδραστήρα 5 και 6 το ποσοστό απομάκρυνσης είναι μηδέν και επομένως συμπεραίνεται πως τέτοια συστήματα λειτουργίας, όπως είναι το 5 και 6, που χρησιμοποιούν άχυρο ως βελτιωτικό υποστρώματος, δεν απομακρύνουν το οργανικό φορτίο.



Σχήμα 6. Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD σε σχέση με τον χρόνο λειτουργίας.

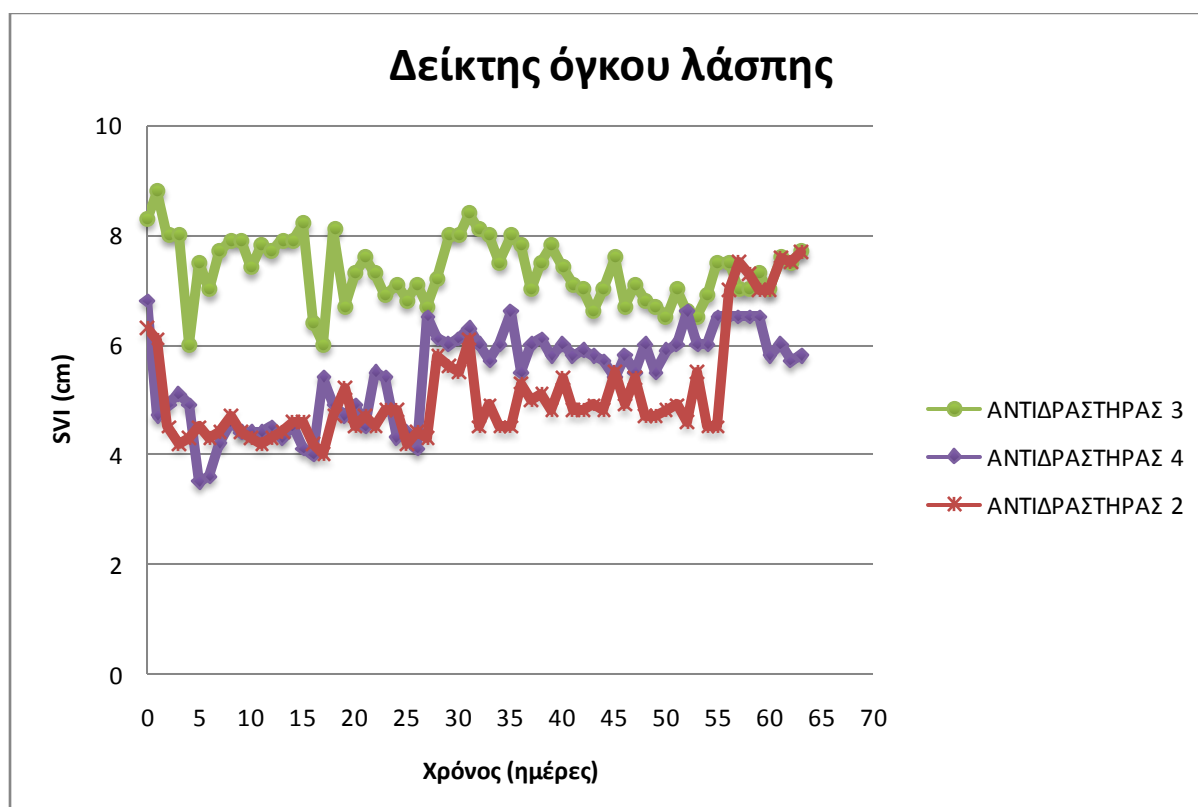


Στο Σχήμα 6, παρουσιάζονται γραφικά οι απομακρύνσεις επί τοις % για τους αντιδραστήρες, που περιείχαν πριονίδι και άχυρο ως βελτιωτικά υποστρώματος. Εάν εξαιρέσουμε την μπλε γραμμή, που αφορά τις μετρήσεις που έδωσε ο μάρτυρας, φαίνεται καθαρά ότι το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης επιτελείται στον αντιδραστήρα 3 (πράσινη γραμμή) και μάλιστα σταθερά σε όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Στους αντιδραστήρες 2, 5, και 6 η απομάκρυνση του COD είναι μηδενική.

Εν κατακλείδι συμπεραίνεται ότι η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα με βάση την απόδοση στην απομάκρυνση, παρατηρείται στον αντιδραστήρα 3.

### 5.3. Ιδιότητες καθίζησης λάσπης.

Στο Σχήμα 7, φαίνεται η μεταβολή του ύψους του δείκτη όγκου λάσπης, ο οποίος αντιπροσωπεύει την ικανότητα καθίζησης της λάσπης. Η μέτρηση του ύψους της λάσπης, γίνεται κάθε μέρα και σε διάστημα μισής ώρας από το κλείσιμο του αερισμού.



Σχήμα 7. Δείκτης όγκου λάσπης σε συνάρτηση με τον χρόνο λειτουργίας .

- ✓ Στον αντιδραστήρα **2**, παρατηρείται η μικρότερη τιμή του δείκτη όγκου λάσπης και κυμαίνεται μεταξύ 4 και 7,7 (μέσος όρος 5,1). Σε αυτόν τον αντιδραστήρα, οι τιμές COD είναι αρκετά υψηλές, γιατί παραμένουν υπολείμματα, αφού η ταχύτητα καθίζησης είναι υψηλή και ο χρόνος καθίζησης μικρός.
- ✓ Στον αντιδραστήρα **3**, παρατηρείται η μεγαλύτερη τιμή του δείκτη όγκου λάσπης. Ο όγκος της λάσπης κυμαίνεται μεταξύ 6 και 8,8 (μέσος όρος 7,3). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, στον **3** ο χρόνος καθίζησης ήταν πολύ μεγάλος και κατ'επέκταση η ταχύτητα καθίζησης πολύ μικρή. Παράλληλα στον αντιδραστήρα σημειώθηκαν οι χαμηλότερες τιμές COD, γεγονός που μαρτυρεί ότι η λάσπη κάθεται αργά και τα σαρώνει όλα.
- ✓ Στον αντιδραστήρα **4**, η τιμή του δείκτη όγκου λάσπης βρίσκεται μεταξύ των τιμών των 2 άλλων αντιδραστήρων. Ο όγκος της λάσπης κυμαίνεται μεταξύ 3,5 και 6,8 (μέσος όρος 5,4) και παρατηρείται χαμηλότερος όγκος λάσπης και υψηλότερες τιμές COD από τον αντιδραστήρα **3**.

Τέλος, διαπιστώνεται ότι ο δείκτης όγκου λάσπης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ενεργού ιλύος στον αντιδραστήρα και σε μικρότερο βαθμό από την αποστειρωμένη ή μη ζύμη αρτοποιίας (τροφοδοσία).

## 6. Συμπεράσματα

- ✚ Γενικά, συγκρίνοντας όλους τους αντιδραστήρες μαζί, δεν παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις του pH, καθώς κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, δηλαδή μεταξύ των τιμών 6-9 και μάλιστα κοντά στο ανώτερο όριο. Επομένως, η διαφορετικότητα των υποστρωμάτων, η παρουσία ή μη αποστείρωσης στην ζύμη αρτοποιίας, καθώς και η ύπαρξη ενεργού ιλύος δεν επηρεάζουν τις τιμές του pH.
- ✚ Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο επηρεάζεται από το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται. Το πριονίδι ως υπόστρωμα ευνοεί την απομάκρυνση του COD σε σύγκριση με το άχυρο.
- ✚ Μικρότερες τιμές COD δίνει η αποστειρωμένη ζύμη αρτοποιίας σε σχέση με την μη αποστειρωμένη, σε συνδυασμό με την προσθήκη πριονιδιού και ενεργού ιλύος.
- ✚ Μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης δίνει η αποστειρωμένη ζύμη αρτοποιίας σε συνδυασμό με την προσθήκη πριονιδιού και ενεργού ιλύος.
- ✚ Ο δείκτης όγκου λάσπης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ενεργού ιλύος στον αντιδραστήρα και σε μικρότερο βαθμό από την αποστειρωμένη ή μη ζύμη αρτοποιίας (τροφοδοσία).
- ✚ Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα μελέτη έχουν επιτυχία που αγγίζει το 38,8% στην απομάκρυνση του COD. Επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα.

## 7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης προκύπτει ότι περαιτέρω έρευνα μπορεί να γίνει στους εξής τομείς:

- ✚ Μελέτη της επίδρασης του βελτιωτικού υλικού (πριονίδι-άχυρο) για περισσότερο χρόνο λειτουργίας του συστήματος.
- ✚ Απομόνωση και ταυτοποίηση μικροοργανισμών ώστε να ενισχυθεί η δράση των ανθεκτικών στελεχών με τα κατάλληλα μέσα.
- ✚ Απομόνωση και ταυτοποίηση ενζύμων που ενισχύουν την ανάπτυξη της βιομάζας.
- ✚ Συνδυασμός άλλων τεχνικών μαζί με τις υπάρχουσες, για αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

## 8. Βιβλιογραφία

### Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Bitton G. (1999). *Wastewater Microbiology*, Wiley and Sons, New York, USA
- 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.
- Cämmerer B., Jalyschkov V. and Kroh L.W. (2002). Carbohydrate structures as part of melanoidin skeleton. *International Congress Series* **1245**, 269-273.
- Cämmerer B., and Kroh L.W. (1995). Investigations of the influence of reaction conditions on the elementary composition of melanoidins. *Food Chemistry*, **53**, 55-59.
- Davis M.L. and Cornwell D.A. (1998). *Introduction to environmental engineering*, 3<sup>rd</sup> edition, pp 683-89, Mc Graw-Hill Inc.
- Gray N. F. (1990). *Activated Sludge: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York, U.S.A.
- Jenkins D., Richard M. and Daigger G. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge*. In: *Bulking and Foaming*, 2<sup>nd</sup> Edition, Lewis Publishers, U.S.A.
- Jiranuntipon S. (2009). *Decolorization of Molasses Wastewater from Distilleries Using Bacterial Consortium*. pp. 3 – 51, Dissertation, L'université De Toulouse. Toulouse, France.
- Kato H. & Tsuchida H. (1981). Estimation of melanoidins structure by pyrolysis and oxidation. *Process Biochemistry*, **30**, 125-132.
- Marthur A., Khare S. and Rupainwar D. (1989). Removal of heavy metals from main sewer-water of Varanasi city by adsorption on fly ash and blast furnace slag. *Journal of Industrial Pollution Control*, **5**, 52-7.

Metcalf T. & Eddy S. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 3<sup>rd</sup> ed., McGraw-Hill, New York

Metcalf T. & Eddy S. (2006). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 4<sup>rd</sup> ed., McGraw-Hill, New York

Metcalf T. & Eddy S. (2007). *Μηχανική υγρών αποβλήτων*, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα.

Neis U., Nickel K. & Tiehm A. (2001). Ultrasonic disintegration of sewage sludge for enhanced anaerobic biodegradation. In: *Advances in Sonochemistry* (Mason T., Ed), Band 6, Elsevier Science, England, im Druck.

Pirkonen P. (2001). Ultrasound in filtration and sludge dewatering. In: *Ultrasound in Environmental Protection* (Mason T.J., Tiehm A., Eds), Band 6, Elsevier Science, England.

Tchobanoglous G. and Burton F. (1991). Treatment, Disposal and Reuse. In: *Wastewater Engineering*, (Metcalf T. & Eddy A., Eds), 3<sup>rd</sup> edition, McGraw-Hill, New York, USA.

U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC 27711, (1995). Yeast production. Compilation of air pollutant emission factors, vol.1: stationary point and area sources, AP 42, 5th edition.

Wesley W. & Eckenfelder J. (2000). *Industrial water pollution control*, 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw Hill Companies.

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

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

#### Ελληνική βιβλιογραφία

Βλυσίδης Α. (2006). Τεχνικές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Καϊμακαμίδου Β. (2002). *Βιοκοινωνίες ως δείκτες αξιολόγησης μονάδων επεξεργασίας λυμάτων*. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα πολιτικών μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης.

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

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

Χριστούλας Δ.Γ., Ανδρεαδάκης Α.Δ., Κουζέλη-Κατσίρη Α., Αφτιάς Ε. και Μάμαης Δ. (1999). *Διαχείριση της παραγόμενης ιλύος κατά τη λειτουργία του κέντρου επεξεργασίας λυμάτων Ψυττάλειας*, Heleco'99, Τόμος Ι, pp 63-71, Θεσσαλονίκη.