



Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ζυθοποιιών

Τσέλος – Στρουμπάκος Κωνσταντίνος

Εξεταστική επιτροπή:

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Επιβλέπων καθηγητής)

Δανάη Βενιέρη

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Χανιά 2017

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η επεξεργασία των αποβλήτων ζυθοποιίας αποτελεί ένα σημαντικό κεφάλαιο των εγκαταστάσεων παραγωγής μπίρας. Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που προέρχονται από ζυθοποιία με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης, καθώς και με τον συνδυασμό των μεθόδων της ηλεκτροκροκίδωσης και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Όσον αφορά στην ηλεκτροκροκίδωση, έγινε χρήση μιας σύγχρονης τεχνολογίας, στην οποία χρησιμοποιείται αυτοσχέδιο κελί εφοδιασμένο με αυτοθυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο αργιλίου. Για την εξέταση της αποτελεσματικότητας του συστήματος ηλεκτροχημικής οξείδωσης, χρησιμοποιείται ηλεκτρολυτικό κελί DiaCell® με ηλεκτρόδιο BDD/Si (Boron Doped Diamond on Silicon – Διαμάντι με πρόσμιξη βορίου σε υπόστρωμα πυριτίου). Συγκεκριμένα μελετήθηκε η μείωση του οργανικού φορτίου εξετάζοντας την συμπεριφορά των παραμέτρων COD, DOC και TSS. Στην επεξεργασία του δείγματος με το σύστημα της ηλεκτροκροκίδωσης τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά. Αναλυτικότερα, οι τελικές συγκεντρώσεις για επεξεργασία 45 min ηλεκτροκροκίδωσης ήταν COD: 2317,2 mg/L από 6936,8 mg/L (ποσοστό απομάκρυνσης 66,6% ), DOC: 600,9 από 686,3 και TSS: 1210 mg/L από 3040 mg/L. Όσον αφορά στο σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης, τα αποτελέσματα παρουσίασαν υψηλή αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα, για επεξεργασία σε 6h οι τελικές συγκεντρώσεις ήταν COD: 1208,4 mg/L από 6936,8 mg/L (ποσοστό απομάκρυνσης 82,6% ), DOC: 307,6 από 686,3 και TSS: 222,5 mg/L από 3040 mg/L.

Ευχαριστίες....

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο ο οποίος δέχτηκε να συνεργαστεί μαζί μου και να μου εμπιστευθεί ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και ακόμα θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την βοήθεια του, την καθοδήγηση του αλλά και για την τόσο ευχάριστη και συνεπή συνεργασία που είχαμε όλο αυτό το διάστημα της δουλείας μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Βέτα Κουκουράκη όπου με την βοήθειά της καταφέραμε και υλοποιήσαμε με επιτυχία τα πειράματα της εργασίας μου καθώς επίσης με βοήθησε και με καθοδήγησε σε όλο το κομμάτι της διπλωματικής μου. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ιωάννα Μανολικάκη για την πολύτιμη βοήθειά της και για όλες τις φορές που με συμβούλεψε και συνεργάστηκε μαζί μου. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη και κ. Δανάη Βενιέρη για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

# Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	2
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	5
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	5
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	6
Κεφάλαιο 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
1.1 Γενικά.....	7
1.2 Στόχος της Διπλωματικής Εργασίας.....	8
Κεφάλαιο 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
2.1 Παραγωγική διαδικασία ζύθου.....	9
2.1.1 Βυνοποίηση (Παραγωγή βύνης) .....	9
2.1.2 Ζυθοποίηση .....	10
2.1.3 Ζύμωση .....	13
2.1.4 Εμφιάλωση της μύρας .....	14
2.2 Απόβλητα Ζυθοποιίας.....	15
2.2.1. Χαρακτηριστικά των αποβλήτων .....	15
2.2.2. Υγρά απόβλητα από τις διεργασίες παραγωγής .....	16
2.2.3. Υγρά απόβλητα από τις εγκαταστάσεις εμφιάλωσης μύρας .....	17
2.2.4. Στερεά απόβλητα Ζυθοποιίας.....	17
2.2.5 Αέριες εκπομπές .....	18
2.2.6 Ενέργεια.....	18
2.3 Επεξεργασία αποβλήτων εγκαταστάσεων Ζυθοποιίας.....	19
2.3.1. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων .....	19
2.3.2. Επεξεργασία στερεών αποβλήτων.....	19
2.4 Βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές.....	20
2.4.1 Σκοπός της πρόληψης και του περιορισμού της ρύπανσης.....	20
2.4.2 Βέλτιστες τεχνικές για την πρόληψη της ρύπανσης. ....	20
2.4.3 Βέλτιστες τεχνικές για τον περιορισμό της ρύπανσης. ....	25
2.5 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	26
2.5.1 Βασικές αρχές .....	26
2.6 Ηλεκτροκροκίδωση .....	26
2.6.1 Αρχές λειτουργίας ηλεκτροκροκίδωσης .....	27
2.6.2 Εφαρμογές ηλεκτροκροκίδωσης.....	29

2.6.3 Σύγκριση ηλεκτροκροκίδωσης με τη χημική κροκίδωση .....	29
2.7 Ηλεκτροχημική οξείδωση .....	29
2.7.1 Έμμεση Ανοδική οξείδωση .....	31
2.7.2 Άμεση Ανοδική οξείδωση .....	32
2.7.3 Απόδοση της Ανοδικής Οξείδωσης.....	34
Κεφάλαιο 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	35
3.1 Διάγραμμα ροής ζυθοποίησης <<Χάρμα>> .....	35
3.2 Λήψη δειγμάτων.....	35
3.3 Πειραματική διάταξη και εξοπλισμός.....	36
3.3.1 Πειραματική διάταξη ηλεκτροκροκίδωσης.....	36
3.3.2 Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικής οξείδωσης.....	39
3.4 Προετοιμασία και λειτουργία των συστημάτων επεξεργασίας.....	43
3.4.1 Προετοιμασία και λειτουργία ηλεκτροκροκίδωσης.....	43
3.4.2 Προετοιμασία και λειτουργία συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης.....	44
3.5 Πειραματικός σχεδιασμός .....	45
3.5.1 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτροκροκίδωσης .....	45
3.5.2 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτροκροκίδωσης-ηλεκτροχημικής οξείδωσης .....	46
3.6 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	46
3.6.1 COD.....	47
3.6.2 DOC- TOC .....	47
3.6.3 Ολικά αιωρούμενα στερεά TSS.....	48
3.6.4 Προσδιορισμός ενεργούς οξύτητας (pH).....	48
3.6.5 Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας .....	48
Κεφάλαιο 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	49
4.1 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων και αρχικός χαρακτηρισμός. ....	49
4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτροκροκίδωσης.....	50
4.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημική οξείδωσης.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	65
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	69

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μηχανισμοί ηλεκτροκροκίδωσης [41] .....	28
Εικόνα 2: Μονοπάτι για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση στην άνοδο [26].....	33
Εικόνα 3: Πειραματική διάταξη ηλεκτροκροκίδωσης .....	36
Εικόνα 4 : Δεξαμενή πειραμάτων .....	37
Εικόνα 5: Κελί ηλεκτρόλυσης.....	38
Εικόνα 9: Τροφοδοτικό ΗΥ3005.....	41
Εικόνα 10 :Σχέδιο συστήματος ηλεκτροχημικής οξείδωσης.....	42
Εικόνα 11 : Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικής οξείδωσης.....	42

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συστατικά βύνης .....	9
Πίνακας 2: Σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών ανόδων [25].....	34
Πίνακας 3: Διαστάσεις ηλεκτροδίου Al.....	38
Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός του δείγματος .....	49
Πίνακας 5: 1 <sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD πριν την καθίζηση) .....	69
Πίνακας 6: 1 <sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD μετά την καθίζηση) .....	69
Πίνακας 7: 1 <sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (TOC).....	69
Πίνακας 8: 2 <sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD πριν την καθίζηση) .....	70
Πίνακας 9: 2 <sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD μετά την καθίζηση) .....	70
Πίνακας 10: 2 <sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (TOC).....	70
Πίνακας 11: 2 <sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (TSS).....	71
Πίνακας 12: Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης (COD) .....	71
Πίνακας 13. Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης (COD) .....	71
Πίνακας 14. Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης < COD >.....	72
Πίνακας 15: Καμπύλη βαθμονόμησης COD.....	72
Πίνακας 16: Καμπύλη βαθμονόμησης Ολικού φωσφόρου (TP) για απορρόφηση 0,02–0,449 ABS.....	73
Πίνακας 17: Καμπύλη βαθμονόμησης Ολικού φωσφόρου (TP) για απορρόφηση > 0,449 ABS. .....	73
Πίνακας:18 Καμπύλη βαθμονόμησης Αζώτου.....	74

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1 <sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης .....	50
Σχήμα 2. COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2 <sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης .....	51
Σχήμα 3. Σύγκριση της απομάκρυνσης COD για τα πειράματα ηλεκτροκροκίδωσης .....	52
Σχήμα 4. DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1 <sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης .....	53
Σχήμα 5. DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2 <sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης .....	54
Σχήμα 6. TSS σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2 <sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης .....	55
Σχήμα 7. Κατανάλωση ρεύματος ανά kg COD που απομακρύνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1 <sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης .....	56
Σχήμα 8. Κατανάλωση ρεύματος ανά kg COD που απομακρύνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2 <sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης .....	57
Σχήμα 9. COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης .....	59
Σχήμα 10. DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης .....	60
Σχήμα 11. TSS σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης .....	60
Σχήμα 12. Κατανάλωση ρεύματος ανά kg COD που απομακρύνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης .....	62
Σχήμα 14: Καμπύλη βαθμονόμησης ολικού φωσφόρου (0,02-0,449 ABS).....	73
Σχήμα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης ολικού φωσφόρου (>0,449 ABS).....	74
Σχήμα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης ολικού φωσφόρου (>0,449 ABS).....	74

# Κεφάλαιο 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Γενικά

Οι εγκαταστάσεις παρασκευής μύρας αποτελούν ένα κεφάλαιο της βιομηχανίας που παρουσιάζει μεγάλες διαφορές ως προς τα μεγέθη των επιχειρήσεων και εργοστασίων, όσο και στις διαδικασίες και τους τρόπους παρασκευής, την έκταση του αυτοματισμού, αλλά και τα παραγόμενα είδη μύρας. Τα εργοστάσια ζυθοποιίας γενικά έχουν σαφώς διαχωρισμένα τμήματα, το καθένα υπεύθυνο για κάποιο τμήμα παραγωγής. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο εξοπλισμός σύγχρονων εργοστασίων μύρας κατασκευάζεται κυρίως από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος δεν προσδίδει οσμή στην μύρα, είναι πολύ ανθεκτικός και χημικά πιο αδρανής από τον χάλυβα. Για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία συνεργαστήκαμε με την Κρητική Ζυθοποιία “Χάρμα” στο Ζουνάκι Κυδωνίας του νομού Χανίων, αποσκοπώντας στη διεκπεραίωση πειραμάτων που θα εξυπηρετούσαν τη μελέτη μας.

Κύριο αντικείμενο της Κρητικής Ζυθοποιίας “Χάρμα” είναι η παραγωγή και η εμπορία ποιοτικών προϊόντων μύρας, ενώ στόχος της είναι η συνεχής βελτίωση σε όλους τους τομείς δραστηριοποίησής της. Η Κρητική Ζυθοποιία μεριμνά διαρκώς για τη διασφάλιση της υγείας και της ασφάλειας των εργαζομένων, των πελατών και των καταναλωτών της με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον. Επιπρόσθετα, μεριμνά διαρκώς προκειμένου τα προϊόντα και οι υπηρεσίες της να ανταποκρίνονται στις ποιοτικές απαιτήσεις των πελατών.

Η επεξεργασία και η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό και παράλληλα σύνθετο πρόβλημα για τις όλες τις σύγχρονες επιχειρήσεις, όπως και για τις Ζυθοποιίες. Η εσφαλμένη διαχείριση των αποβλήτων (υγρών, στερεών και αέριων) μπορεί να επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη εύρεσης ενός συστήματος που να διαχειρίζεται τα απόβλητα των μονάδων ζυθοποιίας με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον και με σεβασμό προς την ανθρώπινη ζωή. Η Ελλάδα, ως Κράτος – Μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, έχει ενσωματώσει την κοινοτική νομοθεσία για τα απόβλητα στο εθνικό δίκαιο. Για τη διαχείριση των αποβλήτων υπάρχει σε ισχύ ένα πλήρες νομοθετικό πλαίσιο που καλύπτει όλα τα είδη αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα των μονάδων ζυθοποιίας παράγονται κατά την παραγωγική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία της βύνης και οι διαδικασίες της εμφιάλωσης αποτελούν δύο βασικά στάδια παραγωγής υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, τα απόβλητα των μονάδων ζυθοποιίας χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο,

το οποίο μπορεί να προκαλέσει δυσμενή αποτελέσματα στο περιβάλλον, επομένως η επεξεργασία τους αποτελεί βασική προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία μιας εγκατάστασης παραγωγής μπύρας. Το υψηλό κόστος επεξεργασίας των μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί ως σήμερα, επιβάλλει μελέτη νέων καινοτόμων λύσεων για την επεξεργασία των συγκεκριμένων αποβλήτων. Έτσι, στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα των ηλεκτροχημικών μεθόδων επεξεργασίας.

Η ηλεκτροχημική μέθοδος επεξεργασίας του νερού προτάθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο το 1889 για πρώτη φορά. Βέβαια, λόγω της υψηλής τιμής του ηλεκτρισμού και του μεγάλου κεφαλαίου που απαιτούνταν, οι συγκεκριμένες τεχνολογίες επεξεργασίας νερού και αποβλήτων δεν βρήκαν ευρεία εφαρμογή εκείνη την εποχή.

## **1.2 Στόχος της Διπλωματικής Εργασίας**

Στόχος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας με ηλεκτρόδιο BDD/Si σε ηλεκτρολυτικό κελί DiaCell®, σε συνδυασμό με σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης, όπου χρησιμοποιείται αυτοσχέδιο κελλί με αυτοθυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο αργιλίου. Ο συνδυασμός των μεθόδων αποσκοπεί στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε απόβλητα που προέρχονται από τη Ζυθοποιία ΧΑΡΜΑ.

## Κεφάλαιο 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Παραγωγική διαδικασία ζύθου

Τα στάδια παραγωγής της μπίρας είναι η βυνοποίηση, η ζυθοποίηση, η ζύμωση και η εμφιάλωση.

#### 2.1.1 Βυνοποίηση (Παραγωγή βύνης)

Κατά το στάδιο της βυνοποίησης το κριθάρι καθαρίζεται, διαβρέχεται, αφήνεται να βλαστήσει και τελικά σχηματίζονται ένζυμα που διασπούν το άμυλο. Στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση με θερμό αέρα με αποτέλεσμα την παραγωγή της βύνης. Αναλυτικότερα το στάδιο παραγωγής της βύνης περιγράφεται από τη διαβροχή, τη βλάστηση και τη φρύξη ως εξής:

Αρχικά το κριθάρι διαβρέχεται με νερό, το οποίο έχει ήδη αεριστεί. Το νερό διαβροχής ανανεώνεται 4-5 φορές. Όταν η υγρασία φθάσει σε ποσοστό 45%, τότε το κριθάρι μεταφέρεται σε μεγάλα οριζόντια δωμάτια, όπου αφήνεται για περίπου 4-6 ημέρες για να βλαστήσει. Κατά τη διαδικασία της βλάστησης παράγονται ένζυμα, τα οποία προκαλούν τη διάσπαση του αμύλου (α-αμυλάση και β-αμυλάση), πρωτεάσες και κυτάσες. Οι αμυλάσες διασπούν μέρος του αμύλου του κριθαριού, οι πρωτεάσες διασπούν μέρος των πρωτεϊνών σε αμινοξέα και οι κυτάσες μαλακώνουν το κυτταρικό τοίχωμα. Η θερμοκρασίας βλάστησης που συνηθίζεται είναι 15-18°C. Όταν το μήκος του ριζιδίου φθάσει περίπου το μέγεθος του σπόρου, διοχετεύεται θερμός αέρας (φρύξη), που ξηραίνει τους σπόρους και σταματάει τη βλάστηση. Οι ξηροί σπόροι του κριθαριού ύστερα από τη βλάστηση ονομάζονται βύνη. Επιπλέον η θερμοκρασία ξήρανσης επηρεάζει την ποιότητα της μπίρας και καθορίζει το χρώμα της. Μπίρες ανοιχτού χρώματος, όπως είναι οι ξανθές μπίρες, παράγονται από τη βύνη που θερμάνθηκε μέχρι τους 65-85 °C, ενώ στις μπίρες σκοτεινού χρώματος ή μαύρες μπίρες, η θερμοκρασία της βύνης είναι 105°C ή και μεγαλύτερη. Τα συστατικά της τυπικής βύνης φαίνονται στον Πίνακα 1. [1]

Πίνακας 1: Συστατικά βύνης

Σύσταση βύνης	Συστατικά κατά βάρος
Υγρασία	4,0%
Άμυλο και δεξτρίνες	52,5%
Μονοσακχαρίτες	9,5%
Πρωτεΐνες	13,0%
Διαλυτές πρωτεΐνες	5,4%
Κυτταρίνη	6,0%
Άλλες ίνες	10,0%

### 2.1.2 Ζυθοποίηση

Κατά τη ζυθοποίηση, η βύνη αρχικά αλέθεται, στη συνέχεια εκχυλίζεται με ζεστό νερό και στο τέλος πραγματοποιείται διήθηση του εκχυλίσματος και παραλαβή του ζυθογλεύκους. Αναλυτικότερα το στάδιο της ζυθοποίησης περιγράφεται από την άλεση, την εκχύλιση και τη διήθηση της βύνης, καθώς και από τον βρασμό του ζυθογλεύκους ως εξής: [1]

#### ➤ Άλεση της βύνης:

Κατά το στάδιο αυτό αφαιρούνται τα φύτρα από τη βύνη, η οποία στη συνέχεια αλέθεται (ξηρή ή υγρή άλεση) σε χονδρόκοκκη σκόνη, πλούσια σε άμυλο και ένζυμα, εκτός του φλοιού που παραμένει άθικτος. Η άλεση πραγματοποιείται κυρίως για να συμβάλει στην ταχύτερη εκτέλεση των ενζυμικών αντιδράσεων μέσω της απελευθέρωσης των αντιδρώντων συστατικών, ενώ η επεξεργασία της υλοποιείται με τη χρήση του μύλου. Ένας κοινός μύλος αποτελείται τουλάχιστον από δύο κυλίνδρους, έναν σταθερό και έναν περιστρεφόμενο. Η ξηρή και εύθραυστη βύνη θραύεται όταν διοχετεύεται ανάμεσα σε αυτούς τους δύο κυλίνδρους. Σε περίπτωση που επιδιώκεται πιο λεπτόκοκκο προϊόν συνεχίζεται η άλεση σε άλλο ζεύγος κυλίνδρων.

#### ➤ Εκχύλιση:

Σε αυτό το στάδιο το προϊόν της άλεσης αναμειγνύεται με καυτό νερό για τη δημιουργία πολτού σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και για καθορισμένο χρόνο. Τα ένζυμα τα οποία περιέχονται, καταλύουν σε υδατικό περιβάλλον το μετασχηματισμό του αμύλου σε σάκχαρα (σακχαροποίηση). Οι μεγάλες αλυσίδες του αμύλου διασπώνται σε μικρότερα σάκχαρα, τα περισσότερα από τα οποία είναι ζυμώσιμα. Κατόπιν, ο πολτός διηθείται και το ρευστό που λαμβάνεται είναι το ζυθογλεύκος. Η εκχύλιση διαρκεί περίπου 15-60 min, ανάλογα με τον τύπο της παραγόμενης μπίρας και πραγματοποιείται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 65°C, όπου μένει για μικρό χρονικό διάστημα. Κατόπιν αυξάνεται η θερμοκρασία μέχρι τους 76°C, ώστε να αδρανοποιηθούν τα ένζυμα. [2]

Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι εκχύλισης: Η απλή εκχύλιση, η οποία γίνεται σε μία μόνο καθορισμένη θερμοκρασία, η βαθμιαία εκχύλιση, κατά την οποία η θερμοκρασία αυξάνεται μία ή δύο φορές και η πολύπλοκη εκχύλιση, κατά την οποία μέρος του εκχυλίσματος αφαιρείται, βράζεται και επιστρέφει στον εκχυλιστήρα (Παρασκευή Lager beer). Στην πολύπλοκη εκχύλιση το μίγμα βύνης

νερού θερμαίνεται στους 50°C και τα πρωτεολυτικά και κυτολυτικά ένζυμα της βύνης δραστηριοποιούνται. Η πρωτεόλυση είναι απαραίτητη για τη διάσπαση των πρωτεϊνών σε αμινοξέα που θα καταναλώσουν οι ζύμες για να μπορέσουν να αναπτυχθούν, ενώ η κυτόλυση επιταχύνει τη μετέπειτα διήθηση. Παράλληλα, μέρος του εκχυλίσματος αφαιρείται και στη συνέχεια βράζεται. Έπειτα από 10-60 min η θερμοκρασία του κυρίως εκχυλίσματος αυξάνεται με την προσθήκη του θερμού εκχυλίσματος που είχε αφαιρεθεί. Το μίγμα αφήνεται στη θερμοκρασία που αποκτάται για 10-60 min. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται ξανά μέχρι τους 75°C, όπου τα αμυλολυτικά ένζυμα, η α-αμυλάση και η β-αμυλάση δραστηριοποιούνται και υδρολύουν το άμυλο σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Αφού η επιθυμητή δραστηριότητα των ενζύμων ολοκληρωθεί, το εκχύλισμα θερμαίνεται για τελευταία φορά στους 75-77°C, οπότε επέρχεται η αδρανοποίηση των ενζύμων. [1]

➤ Διήθηση:

Σε αυτό το στάδιο το εκχύλισμα διαχωρίζεται από τους εναπομείναντες σπόρους με διήθηση διαμέσου πορώδους φίλτρου. Τα δοχεία μέσα στα οποία πραγματοποιείται ο διαχωρισμός είναι εφοδιασμένα με ειδικά μαχαίρια ρυθμιζόμενου ύψους (για να ανακατεύεται το υλικό και να περνάει το υγρό ανάμεσα), με ψεκαστήρες και σύστημα απομάκρυνσης του στερεού σώματος (φλοιών). Η ποιότητα των στραγγισμάτων ελέγχεται ως προς το περιεχόμενο σε σακχαρόζη, που όταν αυξηθεί σε 1 (κλίμακα Plato), τότε η έκπλυση σταματά. Η εναπομένουσα μάζα από τους αλεσμένους σπόρους αποτελεί καλό συστατικό ζωοτροφών, καθώς είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες. [3]

➤ Προσθήκη λυκίσκου-Βρασμός ζυθογλεύκους:

Ο βρασμός του ζυθογλεύκους μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με άμεση θέρμανση με φλόγα στη βάση του δοχείου βρασμού, είτε με διοχέτευση ατμού. Σε αυτό το στάδιο προστίθεται λυκίσκος, ζάχαρη και ορισμένα υλικά συσσωμάτωσης. Επιπλέον προστίθενται διαυγαστικές ουσίες όπως οι κ-καραγενάνες οι οποίες δημιουργούν ένα πλέγμα στο οποίο εγκλωβίζονται οι πρωτεΐνες και απομακρύνονται ευκολότερα από το ζυθογλέυκος με καθίζηση. Ο λυκίσκος προσδίδει υπόπικρη γεύση στο μίγμα και συμβάλλει στη συσσωμάτωση των κολλοειδών πρωτεϊνών. Η θερμοκρασία του μίγματος ζυθογλεύκους κατά το στράγγισμα είναι 75-78°C και βράζεται για περίπου 90 min, έτσι ώστε να απενεργοποιηθούν τα ένζυμα που περιέχει, να γίνει πιο πηκτό το μείγμα, να εξουδετερωθούν όλοι οι μικροοργανισμοί και να καταβυθιστούν οι

πρωτεϊνούχες ουσίες. Ο βρασμός οδηγεί σε εξάτμιση του γλεύκους με αποτέλεσμα να μειώνεται ο όγκος του και να αυξάνεται η πίεσή του, ενώ ο χρόνος και η ένταση του βρασμού πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά, έτσι ώστε να παραμείνει η εξάτμιση σταθερή για κάθε βράσιμο. Επιπλέον, λόγοι για τους οποίους πραγματοποιείται ο βρασμός είναι:

1. Εκχυλίζεται η ρητίνη από τον λυκίσκο.
2. Ισομερίζεται η χουμουλώνη σε διαλυτή ισοχουμουλώνη.
3. Εξατμίζονται τα περισσότερα, αλλά όχι όλα τα πτητικά έλαια του λυκίσκου.
4. Αποστειρώνεται το ζυθογλεύκος και συμπυκνώνεται.
5. Αφαιρούνται οι οσμές του σπόρου της βύνης.
6. Το ζυθογλεύκος παίρνει πιο σκούρο χρώμα.

Στο τέλος του βρασμού το ζυθογλεύκος φιλτράρεται για να απομακρυνθούν τα φύλλα του λυκίσκου σε περίπτωση που προστέθηκε ολόκληρος. Διαφορετικά εισάγεται αμέσως σε μεγάλα δοχεία όπου αφήνεται σε ηρεμία για 20-30 min για να καθιζάνει το ίζημα που αποτελείται από ρητίνες, πρωτεΐνες και τανίνες. Το ίζημα που εμφανίζεται θα απομακρυνθεί στην επόμενη συσκευή, ώστε να μείνει καθαρό γλεύκος. [1]

➤ Διαύγαση μίγματος:

Μετά το βρασμό, το μίγμα διαυγάζεται σε υδροκυκλώνα ή σε ένα κυλινδρικό δοχείο, το οποίο ονομάζεται *whirlpool*, ώστε να διαχωριστούν τα στερεά υπολείμματα (που έχουν καταβυθιστεί) από την υγρή φάση του ζυθογλεύκους.

➤ Ψύξη/Αερισμός του μίγματος:

Στο στάδιο αυτό η θερμοκρασία του ζυθογλεύκους μειώνεται στους 7-10°C με αποτέλεσμα την καταβύθιση ορισμένων στέρεων ουσιών, όπως είναι οι πρωτεΐνες και οι τανίνες. Η ψύξη του ζυθογλευκού είναι ενεργοβόρα διεργασία, επομένως σκόπιμο να χρησιμοποιούνται εναλλάκτες θερμότητας με πλάκες. Η θερμοκρασία του ζυθογλευκού πρέπει να μειώνεται γρήγορα, καθώς σε περίπτωση που το γλεύκος παραμείνει σε μέσες θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα, αναπτύσσονται μικροοργανισμοί με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προϊόντα μεταβολισμού, τα οποία καθιστούν τη μπύρα εκτός προδιαγραφών. [2]

### 2.1.3 Ζύμωση

Κατά το στάδιο της ζύμωσης, στο κρύο ζυθογλεύκος που περιέχει οξυγόνο, ζυμώσιμα σάκχαρα και διάφορα θρεπτικά συστατικά προστίθεται η ζύμη. Η ζύμη έχει την ιδιότητα να καταναλώνει γρήγορα το οξυγόνο και ένα μέρος των θρεπτικών, όπως είναι ο φώσφορος, το νάτριο, το μαγνήσιο και ο ψευδάργυρος. Η θερμοκρασία ζύμωσης διατηρείται στους 4-9°C για τις βυθοζύμες και στους 15-20°C για τις αφροζύμες, ενώ η διάρκεια της διεργασίας είναι 5-9 ημέρες. Θεωρητικά τα κύτταρα της ζύμης διπλασιάζονται περίπου τρεις φορές και τελικά ο πληθυσμός της ζύμης καταλήγει να είναι 7 φορές μεγαλύτερος από το πληθυσμό που προστέθηκε αρχικά. Όταν ο πολλαπλασιασμός σταματήσει σημαίνει ότι το οξυγόνο έχει καταναλωθεί και στο στάδιο αυτό οι ζύμες αρχίζουν να αναπτύσσονται σε αναερόβιο περιβάλλον με αποτέλεσμα την παραγωγή αλκοόλης και διοξειδίου του άνθρακα (μεταβολισμός σακχάρων). Μια ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα διαλύεται στη μύρα και της προσδίδει τον χαρακτηριστικό αφρισμό της, ενώ το υπόλοιπο διαφεύγει από το δοχείο και για αυτό τον λόγο πρέπει να υπάρχει κατάλληλος εξαερισμός. [1]

➤ Ωρίμανση της μύρας:

Μετά τη ζύμωση απομακρύνονται οι ζύμες με διήθηση και το διαυγές διήθημα αποθηκεύεται υπό ψύξη για αρκετές εβδομάδες μέχρι να ωριμάσει. Πιο συγκεκριμένα κατά την 8<sup>η</sup> ως την 10<sup>η</sup> ημέρα η ζυωρή ζύμωση σταματάει εντελώς και η μύρα μεταφέρεται σε δοχεία παραμονής, στα οποία πραγματοποιείται μια βραδεία συμπληρωματική ζύμωση ή αλλιώς μεταζύμωση και η ωρίμανση της μύρας. Η μεταζύμωση και η ωρίμανση της μύρας γίνονται σε θερμοκρασία 0-2°C και διαρκούν 1-4 μήνες, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται συγκρατείται από τη μύρα που μετά το τέλος της ωριμάνσεως περιέχει 0,4% CO<sub>2</sub>. Η μεταζύμωση γίνεται από τους ζυμομύκητες που έχουν παραμείνει από την κύρια ζύμωση. Κατά την περίοδο αυτή η μύρα διαυγάζεται με την καθίζηση των ζυμομυκήτων, των πρωτεϊνικών συστατικών και των φωσφορικών αλάτων. Πολλές φορές γίνεται προσθήκη πρωτεασών για την αποδόμηση των πρωτεϊνικών ουσιών που προκαλούν θολώματα στην παρασκευασμένη μύρα και δημιουργούν προβλήματα κατά τη διατήρηση της. Τέλος, κατά το διάστημα ωρίμανσης της μύρας πραγματοποιείται ο σχηματισμός ουσιών που βελτιώνουν το άρωμα και τη γεύση.

➤ Διαύγαση της μύρας:

Μετά την ωρίμανση ακολουθεί διήθηση. Προ της διήθησης, η μύρα μπορεί επίσης να καθαριστεί με φυγοκέντριση και ψύξη στους -1 έως -1,5 °C. Η μύρα αρχικά διηθείται σε φίλτρο σκόνης γης διατομών. Κατόπιν διέρχεται από το φίλτρο σταθεροποίησης που περιέχει αδρανή σκόνη πολυμερούς PVPP. Μετά την έξοδό της από το φίλτρο σταθεροποίησης, η μύρα εισέρχεται στο φίλτρο τελικής διαύγασης.

➤ Αποθήκευση της μύρας:

Η μύρα μεταφέρεται σε δοχεία αποθήκευσης. [3]

#### 2.1.4 Εμφιάλωση της μύρας

Η παραγωγική διαδικασία της εμφιάλωσης περιλαμβάνει το καθάρισμα των φιαλών, την εμφιάλωση της μύρας, την παστερίωση της μύρας και την αποθήκευση των φιαλών. [4]

➤ Καθάρισμα φιαλών:

Υπάρχουν δυο είδη καθαρισμού, ο μηχανικός και ο βιολογικός. Ο μηχανικός καθαρισμός μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής, όταν οι φιάλες καλύπτονται από ένα συνεχές φιλμ νερού. Ο βιολογικός καθαρισμός μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής, όταν όλοι οι μικροοργανισμοί εξουδετερωθούν και απομακρυνθούν. Ο έλεγχος του βιολογικού καθαρισμού πραγματοποιείται μέσω μικροβιολογικής εξέτασης. Μετά τον καθαρισμό λαμβάνει χώρα ο μηχανικός ή οπτικός έλεγχος της κατάστασης των φιαλών. Το στάδιο του καθαρισμού των φιαλών θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς ο χρόνος ζωής της μύρας εξαρτάται από το πόσο καθαρές είναι οι φιάλες στις οποίες περιέχεται.

Εμφιάλωση της μύρας: Κατά το στάδιο της εμφιάλωσης η μύρα που έχει αποθηκευτεί εμφιαλώνεται σε μπουκάλια ή σε κουτάκια αλουμινίου. Το γέμισμα των φιαλών ακολουθεί αεροστεγές κλείσιμο. Κατά το γέμισμα, θα πρέπει να λαμβάνονται μέτρα, ώστε η μύρα να μην έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Επιπλέον ρυθμίζεται η περιεκτικότητά της σε διοξείδιο του άνθρακα. Η εμφιάλωση πρέπει να γίνεται με γρήγορους ρυθμούς και χωρίς ζημιές, οπότε χρησιμοποιείται η εμφιάλωση με ανάστροφη πίεση.

➤ Παστερίωση

Η παστερίωση έχει ως σκοπό την επιμήκυνση του χρόνου διατήρησης αλλάζοντας όμως σημαντικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά της μπίρας. Κατά την παστερίωση η μπίρα θερμαίνεται για σύντομο χρονικό διάστημα σε υψηλή θερμοκρασία προκειμένου να αδρανοποιηθούν οι μικροοργανισμοί που επέζησαν από τη διεργασία της ζύμωσης. Παρόλα αυτά, η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί φυσικοχημικές αντιδράσεις στα συστατικά της με αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση του αρώματος και της γεύσης. Η μέθοδος της παστερίωσης διαρκεί για μισή έως μία ώρα στους 60°C. Η διατήρηση της μπίρας, που αποτελεί θρεπτικό υπόστρωμα για πολλούς μικροοργανισμούς, ευνοείται από τη συσκευασία, από την παστερίωση, από την παρουσία αέρα, από τον όξινο χαρακτήρα και από την αντισηπτική δράση των ρητινών του λυκίσκου. [4]

➤ Αποθήκευση φιαλών: Οι φιάλες τοποθετούνται σε κιβώτια και αποθηκεύονται σε χώρους ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας μέχρι την προώθηση στην αγορά.

## 2.2 Απόβλητα Ζυθοποιίας

### 2.2.1. Χαρακτηριστικά των αποβλήτων

Στη βιομηχανία μπίρας χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες νερού, από το οποίο το μεγαλύτερο μέρος (65 - 70%) αποβάλλεται στα υγρά απόβλητα. Στην Ελλάδα, η κατανάλωση ανέρχεται περίπου στα 9 m<sup>3</sup> νερού ανά τόνο μπίρας. Ο επιμερισμός της χρήσης νερού έχει ως εξής: παρασκευή μπίρας 20%, καθαριότητα 44,6%, νερό ψύξης 10,8%, άλλες χρήσεις 24,6 % [5]. Στις βιομηχανίες μπίρας τα περισσότερα υγρά απόβλητα παράγονται κατά την επεξεργασία της βύνης (περίπου 25%) και τη διαδικασία της εμφιάλωσης (περίπου 60% λόγω πλύσης των φιαλών). Οι διαδικασίες επεξεργασίας της βύνης και της διεργασίας της ζύμωσης της μπίρας, έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλού οργανικού φορτίου BOD και TSS. Πιο συγκεκριμένα, το οργανικό φορτίο (BOD<sub>5</sub> και TSS) που προέρχεται από τη ζύμωση της μπίρας είναι το 59% και από την επεξεργασία της βύνης 28% [10]. Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι 25 - 38°C [31] και το pH εξαρτάται από τα χημικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των φιαλών. Ο όγκος των υγρών αποβλήτων που παράγεται ανά μονάδα όγκου παραγόμενης μπίρας είναι συνάρτηση της χρησιμοποιούμενης τεχνολογίας, καθώς και των λειτουργικών χαρακτηριστικών των βιομηχανικών μονάδων. Οι τιμές που αναφέρονται στη

βιβλιογραφία είναι τιμές άνω των  $5\text{ m}^3/\text{m}^3$  μύρας [6], ενώ θα πρέπει να επιδιώκεται παραγωγή 3-5  $\text{m}^3$  [9].

### 2.2.2. Υγρά απόβλητα από τις διεργασίες παραγωγής

Οι πιο συχνές ουσίες που περιέχονται σε υγρά απόβλητα των εγκαταστάσεων παραγωγής μύρας είναι η δεξτρόζη, το ζυθογλεύκος, η μαλτόζη, η μαγιά, οι εξαντλημένοι σπόροι τα υπολείμματα από το φιλτράρισμα, green beer και bright beer. Το ζυθόγλευκος καταλαμβάνει ποσοστό περίπου 2-6% του συνολικού όγκου τους, αλλά θεωρείται αρκετά σημαντικό για τα υγρά απόβλητα, αφού αυξάνει τη συγκέντρωση του BOD. Τα νερά έκπλυσης καταλαμβάνουν αρκετά υψηλό ποσοστό (45%) σε σχέση με το ζυθόγλευκος στον συνολικό όγκο νερού που χρησιμοποιείται στην παραγωγική διαδικασία. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η εμφάνιση μεγάλων συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου και στερεών. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής ένα μέρος της μύρας, η οποία ονομάζεται υπολειμματική μύρα, χάνεται κατά τις διεργασίες του φιλτραρίσματος, του αδειάσματος των δεξαμενών, του καθαρισμού των σωληνώσεων (όπου οι ποσότητες της εναπομένουσας μύρας αφαιρούνται από τις σωληνώσεις με τη χρήση νερού), της συσκευασίας και της επιστροφής προβληματικών παρτίδων. Η εναπομένουσα μύρα αποτελεί το 1-5% της συνολικής παραγωγής. Το μεγαλύτερο μέρος της μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην παραγωγική διαδικασία, ενώ το υπόλοιπο αποτελεί μέρος των υγρών αποβλήτων. Για τον πλήρη προσδιορισμό του οργανικού φορτίου, δηλαδή το BOD και το COD, που περιέχεται στα υγρά απόβλητα εφαρμόζεται ο λόγος της ποσότητας των υγρών αποβλήτων προς την παραγόμενη μύρα. Συνήθως οι μύρες που παράγονται με χαμηλή ποσότητα αλκοόλ (0,5%) έχουν ως αποτέλεσμα τη δυσμενή επιβάρυνση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Οι συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου και των αιωρούμενων στερεών πρέπει να μειωθούν αρκετά έτσι ώστε να ανταποκρίνονται σε σύγχρονα περιβαλλοντικά πρότυπα. Για τις σύγχρονες εγκαταστάσεις παραγωγής μύρας τα όρια που ισχύουν είναι τιμές μικρότερες από 0,3 kg BOD, και μικρότερες από 0,3 kg TSS ανά  $\text{m}^3$  της μύρας [9]. Ταυτόχρονα, τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τη ζυθοποιία, έχουν υψηλές ποσότητες αζώτου και φωσφόρου. Η ποσότητα αζώτου που εμφανίζεται προκύπτει από τη βύνη, τις διάφορες ουσίες που μπορεί να προστίθενται και το νιτρικό οξύ, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό. Η ποσότητα φωσφόρου προέρχεται από τη βυνοποίηση και τη χρήση καθαριστικών, εμφανίζεται περίπου σε συγκεντρώσεις των 30-100  $\text{g}/\text{m}^3$  και έχει άμεση σχέση με το νερό που χρησιμοποιείται στο στάδιο του καθαρισμού [8]. Το ποσό των υγρών αποβλήτων που απορρίπτονται είναι πολύ

μεγαλύτερο από την ποσότητα της μύρας που παράγεται. Σημαντική παράμετρος της επαναχρησιμοποίησης των υγρών αποβλήτων ζυθοποιίας είναι ότι το νερό που παράγεται θα πρέπει να πληροί τα πρότυπα των γλυκών νερών που είναι πολύ σημαντικά [39].

### 2.2.3. Υγρά απόβλητα από τις εγκαταστάσεις εμφιάλωσης μύρας

Τα υγρά απόβλητα δεν θα μπορούσαν να λείπουν φυσικά από τις εγκαταστάσεις στις οποίες πραγματοποιείται η εμφιάλωση της μύρας. Κατά τη συσκευασία και τον καθαρισμό των φιαλών παράγονται κάποια όξινα και βασικά απόβλητα που δημιουργούν αλλαγές στο pH, καθώς αυτό επηρεάζεται από τα χημικά καθαριστικά. Το pH για τα απόβλητα κυμαίνεται από 7 έως 12 [32] και είναι συνάρτηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα. Τα απόβλητα που παράγονται χαρακτηρίζονται από συγκέντρωση οργανικού φορτίου (2.000-3.000 mg/L COD), θερμοκρασίες 25-30°C και pH υψηλό λόγω των χημικών καθαριστικών. [8]

### 2.2.4. Στερεά απόβλητα ζυθοποιίας

Τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν κατά τη λειτουργία μίας ζυθοποιίας είναι οι εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού, τα υπολείμματα της βύνης (π.χ. ριζίδια), η μαγιά, το υπόλειμμα ζυθογλεύκους, τα υπολείμματα διήθησης, τα απόβλητα καθαρισμού φιαλών και τυποποίησης (αλουμίνιο, γυαλί, χαρτοπολτός) και απόβλητα από άλλες διεργασίες της μονάδας παραγωγής. Το ζυμώσιμο κλάσμα αυτών των αποβλήτων είναι 100 kg ανά 1000 kg κριθαριού [7]. Πιο συγκεκριμένα σχετικά με τα στερεά απόβλητα που παράγονται από τις μονάδες επεξεργασίας ισχύουν:

- Εξαντλημένοι σπόροι: Το ποσοστό των εξαντλημένων είναι 14 kg/100L ζυθογλεύκους με περιεχόμενο σε νερό 80% [5].
- Υπόλειμμα ζυθογλεύκους: Είναι μια μορφή λάσπης η οποία απαρτίζεται από ζυθογλεύκος, κομμάτια λυκίσκου και από ασταθή κολλοειδή πρωτεϊνών που καθιζάνουν κατά τον βρασμό του ζυθογλεύκους. Το υπόλειμμα διαχωρίζεται πριν τη διαδικασία ψύξης του ζυθογλεύκους και αποτελεί το 0,2-0,4% του όγκου του ζυθογλεύκους με ξηρό περιεχόμενο 15-20%. Το περιεχόμενο του υπολείμματος ζυθογλεύκους και των εκχυλισμάτων εξαρτάται από το ποσοστό διαχωρισμού του από το ζυθογλεύκος. Η τιμή του BOD<sub>5</sub> είναι περίπου 110.000 mg/kg υγρής υπόλειμμα ζυθογλεύκους. Τα εναιωρήματα προστίθενται στους εξαντλημένους σπόρους ή διοχετεύονται κατ' ευθείαν στο δίκτυο αποχέτευσης [5].

- Πλεονάζουσα μαγιά. Η πλεονάζουσα μαγιά παράγεται κατά τη ζύμωση και μόνο ένα μέρος της μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Η ποσότητα της λάσπης της μη εύχρηστης μαγιάς είναι 2-4 kg (10-15% σε στερεό περιεχόμενο) ανά 100 L παραγόμενης μύρας, ενώ η συγκέντρωση του BOD<sub>5</sub> είναι 120.000-140.000 mg/L [5]. Η περίσσεια μαγιάς δεν πρέπει να διατίθεται στα υγρά απόβλητα, γιατί θα προκαλέσει προβλήματα λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου και της οξυγένεσης στα απόβλητα (παραγωγή οργανικών οξέων) υπό στατικές συνθήκες. Η μαγιά μπορεί να αποτελέσει άριστο συστατικό ζωτροφής, καθώς περιέχει ποσοστό ανώτερο του 40% σε πρωτεΐνες. Η διάθεση της μαγιάς ως ζωτροφή είναι πιο εύκολη σε περίπτωση που τα στερεά είναι τουλάχιστον 20% κ.β. [3]

### 2.2.5 Αέριες εκπομπές

Οι αέριες εκπομπές που προκύπτουν κατά τη λειτουργία της βιομηχανίας μύρας είναι το διοξείδιο του άνθρακα, πτητικές οργανικές ενώσεις και ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία δύναται να παραχθεί υποξείδιο του αζώτου και διοξείδιο του θείου. Η βασική παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα οφείλεται στην καύση καυσίμου στους λέβητες, ενώ αρκετά μικρότερη ποσότητα παράγεται από τη ζύμωση της μύρας. Σωματίδια (σκόνη) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κατά την εκφόρτωση και τον καθαρισμό του κριθαριού, ενώ οι οσμές που παράγονται στη βιομηχανία μύρας προκαλούνται κυρίως κατά τη ξήρανση της βύνης και τη ζύμωση της μύρας.

### 2.2.6 Ενέργεια

Οι βασικότερες μορφές ενέργειας που υφίστανται χρήση σε εγκαταστάσεις βιομηχανιών μύρας είναι η ηλεκτρική ενέργεια και η θερμική ενέργεια. Η θερμική ενέργεια που καταναλώνεται αποτελεί συνάρτηση των διεργασιών και των χαρακτηριστικών της παραγωγής, όπως οι τεχνικές παστερίωσης, η μέθοδος της εμφιάλωσης, η επεξεργασία των υποπροϊόντων και ο τύπος των μηχανημάτων. Σε ένα εργοστάσιο που δεν διαθέτει συστήματα ανάκτησης της θερμότητας από τον βρασμό του ζυθογλεύκου, η θερμότητα που καταναλώνεται μπορεί να είναι δύο με τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή σε ένα εργοστάσιο που διαθέτει συστήματα ανάκτησης θερμότητας. Σύμφωνα, με την VLB-Berlin οι καταναλώσεις θερμικής ενέργειας είναι 170-230 MJ/hL μύρας, ενώ η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι 10-14 kWh/ hL μύρας και αποτελεί συνάρτηση της παραγωγικής διαδικασίας. [3]

## **2.3 Επεξεργασία αποβλήτων εγκαταστάσεων Ζυθοποιίας**

### **2.3.1. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων**

Σε εγκαταστάσεις παραγωγής μπίρας είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αποφεύγεται η περιττή επιβάρυνση των αποβλήτων με επιπλέον ρυπαντικό φορτίο και να ελαττώνονται κατά τον βέλτιστο βαθμό οι διακυμάνσεις στη λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων. Ως αποτέλεσμα, υλικά όπως σωματίδια μαγιάς, υπολείμματα βύνης, ιζήματα που περιέχουν πρωτεΐνες και άλλα στερεά σωματίδια, θα πρέπει να κατακρατούνται στα αρχικά στάδια της λειτουργίας μιας εγκατάστασης επεξεργασίας αποβλήτων με εσχάρωση και καθίζηση. Τα οργανικά υλικά αποσυντίθενται σε οξέα και σε αέριο μεθάνιο μικρής περιεκτικότητας σε δευτερογενή προϊόντα που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Τα εναπομείναντα στερεά διατίθενται στο έδαφος, ενώ η ιλύς που παράγεται μπορεί να αναμιχθεί με τα υγρά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα, αφού υποστούν τη μηχανική επεξεργασία στην οποία πρέπει να περιλαμβάνεται και η εσχάρωση, στη συνέχεια διοχετεύονται σε μια εγκατάσταση βιολογικής επεξεργασίας, στην οποία περιλαμβάνονται εδαφικά φίλτρα, βιολογικά φίλτρα δύο σταδίων, βιολογικοί δίσκοι, λίμνες οξείδωσης και δεξαμενές ενεργούς ιλύος. Σε περιπτώσεις όπου γίνεται χρήση μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας ενδείκνυται η εγκατάσταση μιας δεξαμενής εξισορρόπησης. Όταν τα απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας οδηγούνται στην εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, απαιτείται η προσθήκη ενώσεων αζώτου. Ακόμα, είναι δυνατή η διοχέτευση των αποβλήτων στο δίκτυο αποχετευτικών αγωγών μιας περιοχής, αλλά στην προκειμένη περίπτωση είναι απαραίτητη η ύπαρξη δεξαμενής εξισορρόπησης. [2]

### **2.3.2. Επεξεργασία στερεών αποβλήτων**

Τα στερεά απόβλητα παράγονται κατά κύριο λόγο από σπόρους και υλικά που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία της ζύμωσης. Η αξιοποίηση των προϊόντων αυτών ως εδαφοβελτιωτικά και ζωοτροφές αποτελεί μια ιδιαίτερα οικονομική λύση σε σχέση με την τροφοδοσία τους στο ρεύμα των υγρών αποβλήτων που συνεπάγεται με αύξηση τους κόστους στο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Στην περίπτωση όπου η αξιοποίηση των προϊόντων δεν είναι εφικτή, τα υλικά αυτά μπορούν να υποστούν αναερόβια αποσύνθεση εντός χωνευτών. Τα συστήματα επεξεργασίας της ιλύος που προκύπτουν από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν:

- ❖ Πάχυνση ιλύος
- ❖ Αφυδάτωση ιλύος με φυγοκέντρωση ή με χρήση ταινιοφιλτρόπρεσσων.

Η ιλύς από ζυθοποιίες που έχει σταθεροποιηθεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Τέλος η παραγόμενη ιλύς από τις εγκαταστάσεις παραγωγής μπίρας δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση. [38]

## 2.4 Βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές

### 2.4.1 Σκοπός της πρόληψης και του περιορισμού της ρύπανσης.

Η λήψη μέτρων για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης κατά την παραγωγική διαδικασία των μονάδων επεξεργασίας και η λήψη μέτρων για τον έλεγχο της ρύπανσης μετά την παραγωγή αποσκοπούν στην επίλυση σημαντικών προβλημάτων που μπορούν να προκύψουν κατά τη λειτουργία της εγκατάστασης, όπως είναι:

- Ο περιορισμός των απωλειών μπίρας.
- Εξοικονόμηση νερού και ενέργειας.
- Διάθεση των στερεών ουσιών που μπορούν να ανακυκλωθούν προς παρασκευή ζωοτροφών (μαγιά, ριζίδια).
- Η μελέτη και ο σχεδιασμός του δόκιμου τρόπου επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου και των αιωρούμενων στερεών. [9]

### 2.4.2 Βέλτιστες τεχνικές για την πρόληψη της ρύπανσης.

Τα μέτρα πρόληψης της ρύπανσης στον κλάδο της ζυθοποιίας είναι γενικές απλές τεχνικές που μπορούν να εφαρμοστούν στην παραγωγή. Αφορούν την εκπαίδευση του προσωπικού σχετικά με τον έλεγχο της ρύπανσης και την εξοικονόμηση νερού, την αυστηρή τήρηση των κανόνων υγιεινής στις εγκαταστάσεις της μονάδας, την εξέταση του ενδεχόμενου για ενεργειακή ανάλυση και την εξοικονόμηση ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα οι τεχνικές πρόληψης αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω καθώς επίσης αναλύονται οι αντίστοιχες εφαρμογές στον κλάδο της ζυθοποιίας. [7]

### 1) Υιοθέτηση πρακτικών καλής λειτουργίας.

- Ειδικευμένη εκπαίδευση του προσωπικού για τον έλεγχο της ρύπανσης και την εξοικονόμηση νερού και ενέργειας.
- Αυστηρή τήρηση των κανόνων υγιεινής της εγκατάστασης.
- Συστηματικός έλεγχος και συντήρηση εξοπλισμού.
- Καθορισμός των διαδικασιών παραγωγής και επιμερισμός τους σε κατάλληλα εκπαιδευμένο προσωπικό.
- Ορισμός ειδικών υπεύθυνων για τη συντήρηση και την καλή λειτουργία του εξοπλισμού και της μονάδας επεξεργασίας των αποβλήτων.
- Τήρηση προγράμματος μέτρησης της ποιότητας της καύσης και καταγραφή των αποτελεσμάτων.
- Τήρηση ειδικού βιβλίου παρακολούθησης του όγκου και της ποιότητας των υγρών αποβλήτων.
- Ελαχιστοποίηση της χρήσης νερού για τον καθαρισμό πατωμάτων και εγκαταστάσεων.
- Ελαχιστοποίηση θερμικών απωλειών με θερμομονώσεις
- Ενεργειακή ανάλυση και κατάστρωση <<Χάρτη ενεργειακής κατανάλωσης>> για τον προσδιορισμό των εφικτών επιλογών εξοικονόμησης ενέργειας.
- Αντικατάσταση μαζούτ με φυσικό αέριο, η οποία προβλέπει σημαντική μείωση της αέριας ρύπανσης, ιδιαίτερα στην αιθάλη και στο διοξείδιο του άνθρακα.

### 2) Τεχνικές εξοικονόμησης νερού.

- Αυτόματη διακοπή της παροχής νερού ψύξης στις δεξαμενές, όταν αυτές είναι εκτός λειτουργίας.
- Χρήση ακροφυσίων στους ελαστικούς σωλήνες εκπλύσεων για αυτόματο κλείσιμο της παροχής νερού.

### 3) Τεχνικές εξοικονόμησης ενέργειας.

- Εξοικονόμηση καυσίμου και ενέργειας με διαβάθμιση της ξήρανσης και την ανακυκλοφορία του αέρα με χρήση καλά μονωμένων εσωτερικών και εξωτερικών σωλήνων.
- Ψύξη δεξαμενών ζύμωσης μέσω κλειστού κυκλώματος.

- Βρασμός ζυθογλεύκους και της μύρας με τη χρήση συστήματος ανάκτησης θερμότητας.
- Χρήση κλειστών δεξαμενών ζύμωσης για την αποφυγή απωλειών.
- Εγκατάσταση αυτόματου συστήματος για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του ζυθογλεύκους με σκοπό τη μείωση των απαιτούμενων ποσοτήτων νερού ψύξης.

#### 4) Τεχνικές για την πρόληψη των διαρροών.

- Σχεδιασμός δεξαμενών αποθήκευσης ζυθογλεύκους για αποφυγή διαρροών υπερπλήρωσης.
- Περιορισμός των μη αναγκαίων υπερχειλίσεων νερού ή μύρας μέσω κατάλληλων μηχανισμών στις δεξαμενές ή μέσω αλλαγών στις σωληνώσεις.
- Μέτρηση των παραγόμενων ποσοτήτων ζυθογλεύκους με ειδικούς μετρητές για αποφυγή πλεοναζόντων ποσοτήτων.
- Κατασκευή προστατευτικού τοιχίου γύρω από τις δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων, για την αποφυγή εξάπλωσης των διαρροών και τη διευκόλυνση της συλλογής τους.

#### 5) Τεχνικές βελτιστοποίησης και τροποποίησης διεργασιών.

- Βελτιστοποίηση ψύξης της αζύμωτης μύρας με εγκατάσταση ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου της θερμοκρασίας της προκειμένου να μειωθούν οι απαιτούμενες ποσότητες νερού ψύξης.
- Βρασμός της αζύμωτης μύρας μόνο κατά τον απαιτούμενο χρόνο με σκοπό την εξοικονόμηση νερού και ενέργειας. Η αλλαγή αυτή θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη την τελική επιθυμητή ποιότητα.
- Εξέταση χρήσης πνευματικού συστήματος μεταφοράς των σπόρων κριθαριού λαμβάνοντας υπόψη την πιθανότητα τρυπήματος των σωληνώσεων στις γωνίες προκειμένου να χρησιμοποιούνται σωληνώσεις κατάλληλων προδιαγραφών.
- Θερμική αδρανοποίηση της μαγιάς, όταν διατίθεται στο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αποθήκευσή της υπό κατάλληλες συνθήκες.
- Έλεγχος της θερμοκρασίας κατά την παστερίωση για να μην σπάνε τα μπουκάλια.

- Διερεύνηση στη χρήση των φίλτρων κεραμικής μεμβράνης για την διαύγαση της μύρας.
- Αντικατάσταση των ψυγείων που λειτουργούν με CFCs, με ψυγεία που χρησιμοποιούν περιβαλλοντικά φιλικότερες ουσίες.

#### 6) Τεχνικές βελτιστοποίησης συστήματος καθαρισμού.

- Αντικατάσταση του νερού με αέρα που είναι υπό πίεση, όταν είναι εφικτό.
- Η χρήση του νερού πρέπει να αποφεύγεται, αλλά σε περιπτώσεις που είναι απαραίτητη, η χρήση του πρέπει να είναι υψηλής πίεσης ή να είναι αναμιγμένο με ατμό υψηλής πίεσης.
- Χρήση ακροφυσίων νερού με βελτιωμένο ψεκασμό νερού για αποδοτικότερο καθαρισμό των βαρελιών μύρας.
- Αποφυγή χρήσης απορρυπαντικών στον καθαρισμό των βαρελιών.
- Εγκατάσταση συστημάτων CIP για τον καθαρισμό των κλειστών δεξαμενών. Τα συστήματα CIP πρέπει να είναι κατάλληλα κατανεμημένα για να αποφεύγονται οι μεγάλοι μήκους σωληνώσεις των διαλυμάτων καθαρισμού. Επίσης, θα πρέπει να έχουν δεξαμενές αποθήκευσης των νερών ξεβγάλματος για την επαναχρησιμοποίησή τους.
- Όταν δεν πραγματοποιείται χρήση απορρυπαντικών για τον καθαρισμό των βαρελιών, πρέπει να χρησιμοποιείται ζεστό νερό.
- Χρήση καθαριστικού αφρού για τον καθαρισμό των δαπέδων των τοίχων και του εξοπλισμού.
- Χρήση απορρυπαντικών σπρέι για την απομάκρυνση των στερεών της δεξαμενής ζύμωσης.
- Εγκατάσταση σύγχρονου συστήματος πλύσης φιαλών προς κατανάλωση λιγότερης ποσότητας νερού.

#### 7) Ανακύκλωση, ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση.

- Συλλογή και επαναχρησιμοποίηση των νερών ξεπλύματος των φιαλών με χρήση αντλιών και δεξαμενών και των νερών ξεπλύματος των τελευταίων ξεπλυμάτων των βαρελιών.
- Ανακύκλωση των νερών που χρησιμοποιούνται για την ψύξη των δεξαμενών ζύμωσης και για την επόμενη πολτοποίηση.
- Επαναχρησιμοποίηση των τελευταίων πλυσιμάτων και των τελευταίων υγρών μύρας.

- Ανάκτηση της μύρας με δόκιμες μεθόδους φυσικών διεργασιών (μεμβράνες CMF-Cross Flow Membrane Filtration) από τα υπολείμματα ζύμωσης.
- Ανάκτηση της μύρας από μίγματα μύρας-νερού σε σωληνώσεις.
- Ανακυκλοφορία των μέσων ψύξης των δεξαμενών βρασμού, του ζυθογλεύκους και της ζύμωσης της μύρας.
- Επαναχρησιμοποίηση των διαλυμάτων οξέων που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του εξοπλισμού καθαρισμού.
- Ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των χημικών καθαριστικών, αρκεί αυτά να μην έχουν χάσει την ισχύ τους και να μην είναι πολύ επιβαρυμένα σε στερεά.
- Ανακύκλωση του υγρού από τον εξαντλημένο λυκίσκο στη διεργασία βρασμού του ζυθογλεύκους.
- Ανάκτηση της μαγιάς που περιέχεται στα αρχικά πλυσίματα δεξαμενών ζύμωσης, από τη φυγοκέντρωση ή τις δεξαμενές αποθήκευσης της μαγιάς με την χρήση πρέσσας.
- Ανακύκλωση μέρους του CO<sub>2</sub> που παράγεται από την πρώτη ζύμωση για την εξουδετέρωση των ανεπεξέργαστων αποβλήτων.

8) Χρήση αποβλήτων ως χρήσιμες πρώτες ύλες σε άλλες βιομηχανίες και έρευνα για την πρόληψη της ρύπανσης και τη χρήση παραπροϊόντων.

- Προώθηση ενεργειών για την αύξηση του κλάσματος του προς ανακύκλωση γυαλιού και αλουμινίου.
- Προώθηση των φλοιών, των ριζιδίων, του εξαντλημένου λυκίσκου και του εξαντλημένου κριθαριού στη βιομηχανία ζωοτροφών.
- Συλλογή των επικαθίσεων και των υπολειμμάτων μαγιάς και πώλησή τους για ζωοτροφές ή σε άλλες ζυθοποιίες.
- Ανάκτηση απώλειας μύρας κατά την παραγωγική διαδικασία και ανάμιξη με τους εξαντλημένους σπόρους κριθαριού ή τους φλοιούς του κριθαριού. Κατά αυτόν τον τρόπο προωθούνται στη βιομηχανία ζωοτροφών και δεν αυξάνεται το οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων.

### 2.4.3 Βέλτιστες τεχνικές για τον περιορισμό της ρύπανσης.

#### 1) Διαχωρισμός ρευμάτων αποβλήτων:

- Χρήση εσχάρων για την κατακράτηση των απορριπτόμενων στερεών αποβλήτων και μη ανάμιξή τους με το ρεύμα των υγρών αποβλήτων αποσκοπώντας στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων προς επεξεργασία (π.χ. απόβλητα δεξαμενής ζύμωσης).
- Διαχωρισμός του ρεύματος υγρών αποβλήτων βυνοποιείου από την υπόλοιπη παραγωγική διαδικασία και προώθηση των υγρών αποβλήτων σε σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
- Διαχωρισμός ρευμάτων ομβρίων και υγρών αποβλήτων παραγωγής με κατάλληλη επεξεργασία ή διάθεση.

#### 2) Σωστή επιλογή σχήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ορθός σχεδιασμός, έλεγχος και λειτουργία μονάδων κατεργασίας υγρών αποβλήτων.

Απαιτείται συστηματική συντήρηση του εξοπλισμού και παρακολούθηση των ποιοτικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων. Πρέπει να είναι δυνατός ο συνδυασμός των εξής σταδίων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων:

- Κοσκίνηση/Εσχάρωση
- Εξισορρόπηση
- Ρύθμιση pH
- Βιολογική επεξεργασία (Δεξαμενές αερισμού και δευτεροβάθμιας καθίζησης, αεριζόμενες δεξαμενές)
- Χλωρίωση

#### 3) Σωστή επιλογή σχήματος επεξεργασίας αέριων εκπομπών, ορθός σχεδιασμός, έλεγχος και λειτουργία μονάδων κατεργασίας αέριων εκπομπών.

- Εξέταση εισαγωγής τεχνικών συμπύκνωσης των ατμών στη διεργασία του βρασμού της μπίρας.
- Έλεγχος οσμών μέσω απομάκρυνσης των πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την ξήρανση της βύνης και τη ζύμωση της μπίρας με δυνατότητα επιλογής μεταξύ απορρόφησης και μετάκαυσης.
- Κατακράτηση της σκόνης που παράγεται κατά τη μεταφορά του κριθαριού και της βύνης με τη χρήση ειδικών φίλτρων.

4) Σωστή επιλογή σχήματος επεξεργασίας στερεών αποβλήτων, ορθός σχεδιασμός, έλεγχος και λειτουργία μονάδων κατεργασίας στερεών αποβλήτων.

- Πάχυνση ιλύος.
- Διερεύνηση της πιθανότητας χρήσης της ιλύος για την παραγωγή βιοαερίου (αναερόβια χώνευση).
- Αφυδάτωση ιλύος με φυγοκέντρηση ή χρήση ταινιοφιλτρόπρεσσων. Η σταθεροποιημένη ιλύς από ζυθοποιίες μπορεί να διατεθεί ως εδαφοβελτιωτικό. [11]

## 2.5 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

### 2.5.1 Βασικές αρχές

Βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η λειτουργία των ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι η διέλευση του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων της ηλεκτροχημικής κυψέλης που περιέχει το λύμα. Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες στηρίζονται κυρίως στις χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, καθώς επίσης και στις φυσικοχημικές δράσεις που έπονται στο διάλυμα μέσω της βοήθειας των ηλεκτροχημικά παραγόμενων οξειδωτικών αντιδραστηρίων. Επιπλέον, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων στηρίζονται στη διαφορετική κινητικότητα των ιόντων μέσω κατάλληλων μεμβρανών υπό την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου της κυψέλης. Με τη χρήση των ηλεκτροχημικών μεθόδων επεξεργασίας είναι δυνατόν να επιτευχθεί μερική μείωση της τοξικότητας ή και πλήρης αποδόμηση των ρύπων. [13]

## 2.6 Ηλεκτροκροκίδωση

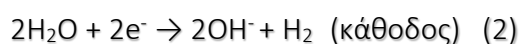
Η ηλεκτροκροκίδωση ή αλλιώς ηλεκτροχημική κροκίδωση αποτελεί μια πρωτοποριακή και ιδιαίτερα αποτελεσματική ηλεκτροχημική τεχνολογία που αποσκοπεί στην απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό και τα απόβλητα. Η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης συνδυάζει ποικίλους συνδυασμούς οι οποίοι μπορεί να είναι ηλεκτροχημικοί (ηλεκτροοξείδωση του ρύπου ή ηλεκτροαναγωγή), χημικοί (ισορροπία οξέος/βάσης με αλλαγή pH) και φυσικοί (φυσική προσρόφηση, πήξη, επίπλευση) [40]. Στη διεργασία της ηλεκτροκροκίδωσης ως άνοδος χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο από αργίλιο (Al), μαγνήσιο (Mg) ή σίδηρο (Fe), για τη δημιουργία των αντίστοιχων κροκιδωτικών  $Al(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$  και  $Fe(OH)_3$ . Αποτελεί μια σύγχρονη εναλλακτική μορφή κροκίδωσης, η οποία διαφέρει σημαντικά από τη μέθοδο της συμβατικής χημικής κροκίδωσης. Η βασική διαφορά των δύο

μεθόδων είναι ότι στην ηλεκτροχημική κροκίδωση (electrocoagulation) το κροκιδωτικό που χρησιμοποιείται, δημιουργείται επί τόπου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λόγω της ηλεκτροδιάλυσης της ανόδου από Al, Mg ή Fe, ενώ κατά τη συμβατική χημική κροκίδωση (chemical coagulation) το κροκιδωτικό προστίθεται στο επεξεργαζόμενο διάλυμα.

### 2.6.1 Αρχές λειτουργίας ηλεκτροκροκίδωσης

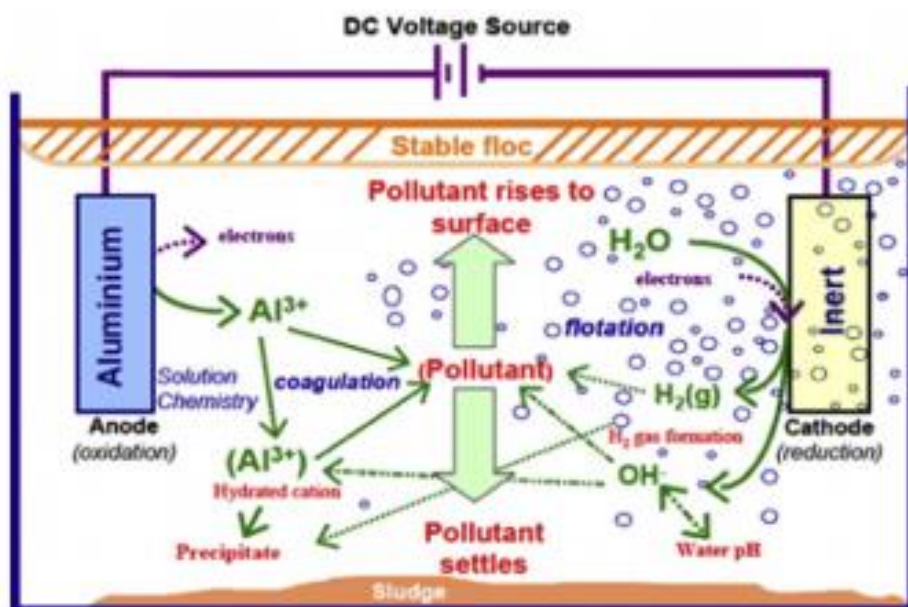
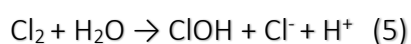
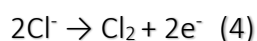
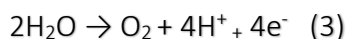
Καθώς το νερό ή το απόβλητο διαπερνά εντός του κελιού που πραγματοποιείται η ηλεκτροκροκίδωση, πραγματοποιούνται πολλές παράλληλες αντιδράσεις. Καταρχήν τα ιόντα μετάλλου οδηγούνται μέσα στο νερό. Στην επιφάνεια της καθόδου, το νερό υδρολύεται σε αέριο υδρογόνο και σε ομάδες υδροξυλίων, ενώ ταυτόχρονα τα ηλεκτρόνια ρέουν ελεύθερα για να αποσταθεροποιήσουν τη φορτισμένη επιφάνεια των αιωρούμενων στερεών και των γαλακτωματοποιημένων ελαίων. Με το πέρας του χρόνου δημιουργούνται συσσωματώματα (κροκίδες), οι οποίες συμπαρασύρουν τα αιωρούμενα στερεά, τα γαλακτοποιημένα έλαια, τα βαρέα μέταλλα και διάφορους ρύπους. Τα συσσωματώματα απομακρύνονται από το νερό με διαδικασίες διήθησης [15]. Πιο συγκεκριμένα παρακάτω αναλύεται η ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδιο αργιλίου.

- Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροκροκίδωση αργιλίου είναι η παραγωγή ιόντων  $Al^{3+}$  στη θυσιαζόμενη άνοδο και ιόντα υδροξυλίου  $OH^-$  καθώς και αέριο υδρογόνο  $H_2$  στην κάθοδο:



Τα παραγόμενα ιόντα  $Al^{3+}$  προκαλούν μείωση του καθαρού επιφανειακού φορτίου και της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας των κολλοειδών με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση, τη συσσωμάτωση και την κατακρήμνιση των κολλοειδών αυτών σωματιδίων υπό τη μορφή ιζήματος. Στη συνέχεια, τα ιόντα του  $Al^{3+}$  ενώνονται με τα ιόντα  $OH^-$  και σχηματίζουν το ζελατινώδες αδιάλυτο κροκιδωτικό  $Al(OH)_3$ , στο οποίο προσροφούνται τα συσσωματωμένα κολλοειδή και διάφοροι άλλοι ρύποι που καθιζάνουν όλα μαζί ως ίζημα ή εν μέρει προσκολλώνται στις φυσαλίδες υδρογόνου και ανέρχονται στην επιφάνεια λόγω της επίπλευσης. Έτσι το βιομηχανικό απόβλητο απαλλάσσεται από τους οργανικούς και ανόργανους ρύπους, καθαρίζεται, αποχρωματίζεται και τελικά μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί

[12]. Στην εξίσωση της ανόδου, ο εκθετικός αριθμός των παραγόμενων ιόντων  $Al^{3+}$  εκφράζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην ανοδική διαδικασία διάλυσης ανά γραμμομόριο μετάλλου (αργιλίου) [42]. Αν το δυναμικό είναι υψηλό, μπορεί να εμφανιστούν δευτερεύουσες αντιδράσεις [43]. Σε περίπτωση που το νερό οξειδωθεί μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό κατιόντος υδρογόνου και αέριου οξυγόνου, όπου υπό την παρουσία ανιόντων χλωριδίου ( $Cl^-$ ), αυτά μπορούν να οξειδωθούν σε  $Cl_2$ . Το  $Cl_2$ , αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο μπορεί να συμβάλλει στην οξείδωση των διαλυμένων οργανικών ενώσεων η μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό  $ClOH$ , το οποίο μπορεί να παίζει επίσης τον ρόλο οξειδωτικού [44].



Εικόνα 1: Μηχανισμοί ηλεκτροκροκίδωσης [41]

### 2.6.2 Εφαρμογές ηλεκτροκροκίδωσης

Η ηλεκτροκροκίδωση ή ηλεκτροχημική κροκίδωση εφαρμόζεται αποτελεσματικά στη διαχείριση και επεξεργασία αποβλήτων ποικίλης προέλευσης. Η συνηθέστερη εφαρμογή της είναι κυρίως στη διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων, διυλιστηρίων, βιοκαυσίμων, βυρσοδεψείων, κατεργασίας μετάλλων, υδατικών αποβλήτων βαφείων και χαρτοποιίας, επιτυγχάνοντας έτσι τη μείωση των ρύπων σε επίπεδο mg/L. [14]

### 2.6.3 Σύγκριση ηλεκτροκροκίδωσης με τη χημική κροκίδωση

Η σύγκριση της αποτελεσματικότητας των μεθόδων κροκίδωσης γίνεται με βάση την κατανάλωση του κροκιδωτικού, την κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας και μάζας του ηλεκτροδίου, την ποσότητα της παραγόμενης υλός και τον απαιτούμενο χρόνο επεξεργασίας. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των δύο μεθόδων, για την ηλεκτροκροκίδωση είναι το pH του διαλύματος, ο χρόνος ηλεκτρόλυσης και η πυκνότητα του ρεύματος, ενώ για τη χημική κροκίδωση είναι το pH του διαλύματος και η δόση του κροκιδωτικού που προστίθεται. Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι το γεγονός ότι ο συνδυασμός των φαινομένων της οξείδωσης, της αναγωγής, της προσρόφησης, της επίπλευσης και της κροκίδωσης δημιουργεί λιγότερη υλύ σε σχέση με τη μέθοδο της συμβατικής χημικής κροκίδωσης. Παρόλα αυτά και οι δύο μέθοδοι θεωρούνται πολύ αποτελεσματικές για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, καθώς και ανόργανων και οργανικών ρύπων που περιέχονται σε βιομηχανικά απόβλητα [12].

## 2.7 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Η ηλεκτροχημική επεξεργασία, αποτελεί μια μέθοδο οξείδωσης της οργανικής ύλης η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον και λειτουργεί υπό ήπιες συνθήκες χωρίς την προσθήκη επιβλαβών χημικών, καθώς το κύριο οξειδωτικό που προκύπτει παράγεται από ηλεκτρόνια [33],[34]. Η μεγάλη δύναμη οξείδωσης της συγκεκριμένης μεθόδου για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης στα λύματα οφείλεται στην συνεχή επιτόπια παραγωγή αντιδραστικών ειδών οξυγόνου όπως είναι η ισχυρή ρίζα υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ). Το είδος αυτό, το οποίο αποτελεί το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μετά το φθόριο, διαθέτει υψηλό δυναμικό μείωσης που μπορεί να αντιδρά με τα περισσότερα οργανικά μέσω αφυδρογόνωσης και υδροξυλίωσης μέχρι την ανοργανοποίηση τους (μετατροπή σε  $\text{CO}_2$ , νερό και ανόργανα ιόντα) [35]. Η συγκεκριμένη διεργασία διακρίνεται στην άμεση οξείδωση στην επιφάνεια της ανόδου του ηλεκτροδίου και στην έμμεση οξείδωση μακριά από την επιφάνεια της

ανόδου. Και στις δύο περιπτώσεις σημειώνεται σημαντική επίδραση λόγω του υλικού της ανόδου. Ο μηχανισμός οξείδωσης της οργανικής ύλης σε άνοδο οξειδίου  $\text{MO}_x$  [16], περιλαμβάνει την ηλεκτρόλυση του νερού μέσω ανοδικής κατάλυσης προς παραγωγή προσροφημένων ριζών υδροξυλίου, όπως περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση: [36]



Οι προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου δύναται να σχηματίσουν χημειορροφημένο ενεργό οξυγόνο, όπως φαίνεται στην επόμενη εξίσωση:[37]

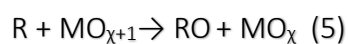
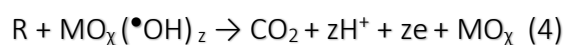


Σε υγρά απόβλητα που περιέχουν χλωρίδια είναι δυνατό να παραχθεί υποχλωριώδες οξύ, το οποίο αποτελεί ένα ακόμα ισχυρό οξειδωτικό.

Εξίσωση υδρόλυσης:

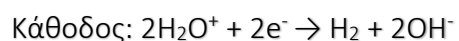
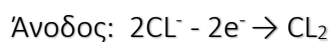


Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για την οξείδωση της οργανικής ύλης που υπάρχει στο απόβλητο από τις ρίζες υδροξυλίου είναι οι εξής:



Η οξείδωση της οργανικής ύλης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του  $\text{NaCl}$ , από το υλικό της ανόδου και από την ασκούμενη τάση.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για όξινα διαλύματα είναι οι εξής:

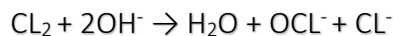


Ακολουθούν οι αντιδράσεις για τα αλκαλικά διαλύματα, όπου τα ηλεκτρόνια προστίθενται απευθείας στα μόρια του νερού, τα οποία με τη σειρά τους διασπώνται παράγοντας υδρογόνο και υδροξυλιόντα:



Κάθοδος:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Η κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρολυτικό κελί για τα αλκαλικά διαλύματα είναι η εξής:



Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για την οξείδωση της οργανικής ύλης στην περίπτωση των όξινων διαλυμάτων βασικό οξειδωτικό παράγοντα αποτελεί το χλώριο, ενώ στην περίπτωση των αλκαλικών διαλυμάτων λαμβάνει χώρα ένας κύκλος χλωριόντων-χλωρίου από τον οποίο προκύπτουν  $\text{OCL}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  και ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Οι ρίζες αυτές αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά, τα οποία έχουν κυρίαρχη δράση στα αλκαλικά διαλύματα. Επιπρόσθετα, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μικρές ποσότητες όζοντος, καθώς επίσης και το οξυγόνο παρουσιάζουν οξειδωτική δράση. Τέλος η αύξηση του pH σημαίνει κατ'επέκταση και την αύξηση της συνολικής ποσότητας των οξειδωτικών παραγόντων [17].

### 2.7.1 Έμμεση Ανοδική οξείδωση

Κατά τη μέθοδο της έμμεση οξείδωσης παράγονται ηλεκτροχημικά, ισχυρά οξειδωτικά, όπως το χλώριο, το όζον, οι υποχλωρίτες, το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Εξαιτίας των παραγόμενων αυτών οξειδωτικών οι ρύποι καταστρέφονται στο κυρίως διάλυμα με αντίδραση οξείδωσης. Όλα τα οξειδωτικά παράγονται επι-τόπου και χρησιμοποιούνται απευθείας [18]. Αναλυτικότερα, η διεργασία της έμμεση οξείδωσης μπορεί να οδηγήσει σε αποδοτική οξείδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου (μεγαλύτερες από 3g/L). Η ευρύτητα εφαρμογής της μεθόδου παρεμποδίζεται λόγω του πιθανού σχηματισμού ενδιάμεσων χλωριωμένων οργανικών ενώσεων ή ορισμένων τελικών προϊόντων. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση του χλωρίου στο απόβλητο είναι χαμηλή, τότε πρέπει να προστεθεί μεγάλη ποσότητα χλωριούχου νατρίου προς αύξηση της αποδοτικότητας της διεργασίας. Επιπρόσθετα, όσον αφορά στην αποδόμηση των ρύπων, μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω του ηλεκτροχημικά παραγόμενου υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπου στην περίπτωση ενός τέτοιου συστήματος η κάθοδος δημιουργείται από πορώδες καρβονο-πολυτετραφλουορεθυλένιο (PTFE) με παροχή οξυγόνου και η άνοδος είναι Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> ή Pt [20]. Η απομάκρυνση των ρύπων είναι πιο αποδοτική κυρίως κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση, καθώς τα δευτερεύοντα οξειδωτικά δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. [19]

### Κινητική της αντίδρασης

Στην έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση με χρήση χλωρίου, ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του χλωρίου/υποχλωρίτη και της συγκέντρωσης της οργανικής ένωσης. Άρα η κινητική μείωσης του COD είναι:

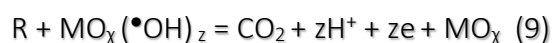
$$-\frac{d}{dt}[COD] = k[COD][Cl_2] \quad (7)$$

Κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία παρέχεται στο απόβλητο ηλεκτρικό ρεύμα για τη μετατροπή των ιόντων χλωρίου σε χλώριο και υποχλωρίτη, τα οποία οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις και ανάγονται ξανά προς ιόντα χλωρίου. Η διεργασία επαναλαμβάνεται σε έναν καταλυτικό κύκλο. Επομένως, η συγκέντρωση του χλωρίου/υποχλωρίτη θεωρείται σταθερή και η εξίσωση (7) μπορεί να θεωρηθεί ως κινητική ψευδο-πρώτης τάξης. [23]

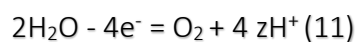
$$-\frac{d}{dt}[COD] = k'[COD] \quad (8)$$

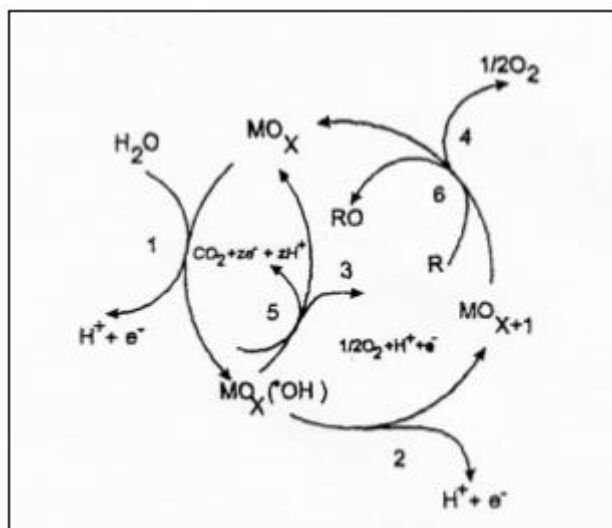
### 2.7.2 Άμεση Ανοδική οξείδωση

Κατά τη μέθοδο της άμεσης ανοδικής οξείδωσης πραγματοποιείται προσρόφηση των ρύπων αρχικά στην επιφάνεια της ανόδου και έπειτα καταστροφή τους από την αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται στην άνοδο [18]. Πιο συγκεκριμένα, η άμεση ανοδική οξείδωση ορίζεται ως η ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων που μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας στην άνοδο με παραγωγή φυσικά προσροφημένου ενεργού οξυγόνου (προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου OH) ή με την παραγωγή χημειορροφημένου ενεργού οξυγόνου (οξυγόνο στο κρυσταλλικό πλέγμα  $MO_{x+1}$ ). Μέσω του φυσικά προσροφημένου ενεργού οξυγόνου προκαλείται η πλήρης διάσπαση των οργανικών ενώσεων RO, ενώ μέσω του χημειορροφημένου ενεργού οξυγόνου σχηματίζονται επιλεγμένα προϊόντα οξείδωσης, όπως φαίνεται στις εξισώσεις [20].



Επιπλέον, πραγματοποιείται η αντίδραση έκλυσης του οξυγόνου.





Εικόνα 2: Μονοπάτι για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση στην άνοδο [26]

Εξαιτίας της αντίδρασης έκλυσης του οξυγόνου (11) που μπορεί να λάβει χώρα στην άνοδο, απαιτείται υψηλή υπέρταση για την έκλυση του οξυγόνου, ώστε οι αντιδράσεις (9) και (10) να προχωρούν με υψηλή απόδοση ρεύματος. Ειδικά, το περισσότερο από το ρεύμα που παρέχεται θα καταναλώνεται για τη διάσπαση του νερού [21]. Η μετατροπή των οργανικών ενώσεων μέσω της ανοδικής οξείδωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.

Στην ανοδική οξείδωση δεν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες προσθήκης χημικών στο απόβλητο, καθώς επίσης δεν είναι απαραίτητη η υψηλή παροχή  $O_2$  στις καθόδους. Η αποφυγή δευτερογενούς ρύπανσης και η απαίτηση λιγότερου εξοπλισμού για την εφαρμογή της ανοδικής οξείδωσης, καθιστά τη μέθοδο πλεονεκτική σχετικά με άλλες ηλεκτροχημικές μεθόδους. Το βασικότερο στοιχείο της διεργασίας είναι το υλικό της ανόδου, όπου κανένα από τα υλικά που έχουν ερευνηθεί ως τώρα δεν παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα ταυτόχρονα με δραστηριότητα. Ορισμένες εφαρμογές της άμεσης ανοδικής οξείδωσης είναι σε σάκχαρα, αλκοόλες, υγρά απόσταξης, χρώματα και αρωματικά. Γενικά, για την άμεση οξείδωση απαιτούνται δύο βασικές ιδιότητες της ανόδου: η υψηλή υπέρταση του οξυγόνου και η σταθερότητα στη διάβρωση. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός άμεσης οξείδωσης των οργανικών συστατικών του αποβλήτου εξαρτάται από την καταλυτική ικανότητα της ανόδου, από την εφαρμοζόμενη τάση του ρεύματος και από τον ρυθμό διάχυσης των οργανικών συστατικών στα ενεργά σημεία της ανόδου.

### 2.7.3 Απόδοση της Ανοδικής Οξειδωσης

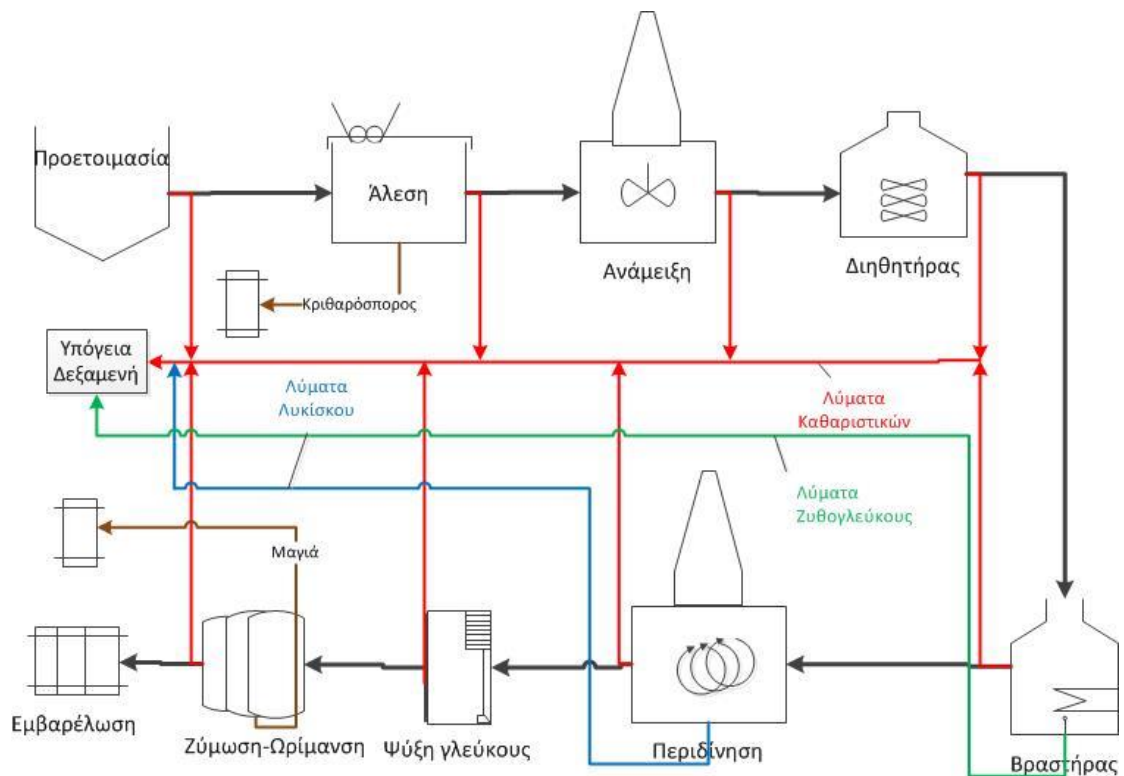
Η αποτελεσματική αποδόμηση των συστατικών του αποβλήτου στηρίζεται στην άμεση ηλεκτροχημική διαδικασία διότι τα δευτερογενή οξειδωτικά μέσα δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Οι παράμετροι που εκφράζουν την απόδοση της ανόδου είναι η ροή του ρεύματος και η απόδοση του [22]. Ο Πίνακας 2 συγκρίνει την απόδοση διαφορετικών ανόδων στην αποικοδόμηση ρύπων υπό διαφορετικές συνθήκες.

Πίνακας 2: Σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών ανόδων [25]

Ανοδος	Ρύπος	Πυκνότητα ρεύματος (A/m <sup>2</sup> )	Απόδοση ρεύματος CE (%)	Απομάκρυνση ρύπου	Συνθήκες
κοκκώδης γραφίτης επίπεδος γραφίτης Pt ή Ti/Pt	φαινόλες	0.03-0.32	70	70, 50% ανοργανοποίηση	5-μηνια λειτουργία
	φαινόλες	10-100	24,6-63,5	6-17% COD	Ηλεκτρολύτης NaOH
	φαινόλες	300		30% TOC	pH 12, αρχική C=1000 mg/l Ηλεκτρολύτης 0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PbO <sub>2</sub>	φαινόλες	I =1, 2, 3 A		46-80%	Άνοδος: αρχική C=14-56 mM σε θειικό οξύ
Ti/PbO <sub>2</sub>	φαινόλες	300		40% TOC	pH 12, αρχική C=1000 mg/l Ηλεκτρολύτης 0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	2-χλωρο φαινόλη	80-160	35-40	80-95% COD	Αρχικό COD= 1000mg/l, 25 °C
IrO <sub>2</sub>	Χλωριωμένες φαινόλες	0.6	54		Ηλεκτρολύτης Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ti/SnO <sub>2</sub> - Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	φαινόλες	50	1,8	100%	pH 12, αρχική C=1000 mg/l Ηλεκτρολύτης 0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		300			70 °C, 10 mM
		500	58		

## Κεφάλαιο 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Διάγραμμα ροής ζυθοποιίας <<Χάρμα>>



### 3.2 Λήψη δειγμάτων

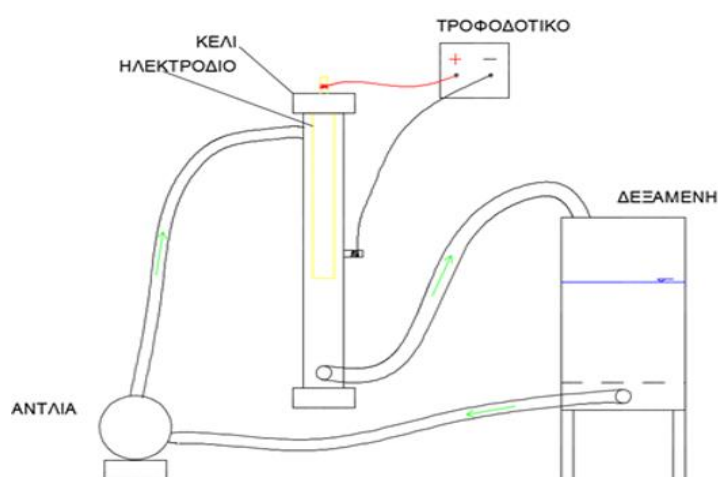
Η δειγματοληψία των αποβλήτων που παράγονται κατά την παραγωγή μύρας πραγματοποιήθηκε στη ζυθοποιία "Χάρμα" στο Ζουνάκι Κυδωνίας του νομού Χανίων. Τα υγρά απόβλητα της ζυθοποιίας που παράγονται κατά την παραγωγική διαδικασία καταλήγουν μαζί με τα υγρά απόβλητα από τον καθαρισμό των δεξαμενών σε μία υπόγεια δεξαμενή, από όπου έγινε η δειγματοληψία. Αρχικά πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από σημείο κοντά στην επιφάνεια του υγρού αποβλήτου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δεύτερη δειγματοληψία, κατά την οποία συλλέχθηκε από σημείο λήψης σχετικά μεγάλου βάθους της δεξαμενής η συνολική ποσότητα του αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα. Η διαφορά βάθους των σημείων που λήφθηκαν τα δείγματα από τη δεξαμενή συγκέντρωσης των αποβλήτων, είχε ως αποτέλεσμα στον τελικό χαρακτηρισμό του δείγματος οι τιμές των επεξεργαζόμενων παραμέτρων που προκύπτουν να

διαφέρουν μεταξύ των δύο σημείων λήψης. Ο χαρακτηρισμός των χημικών παραμέτρων που υπολογίστηκαν από το σημείο λήψης μεγάλου βάθους παρουσιάζουν τιμές μεγαλύτερες από αυτές που χαρακτηρίζουν το δείγμα που λήφθηκε από το σημείο κοντά στην επιφάνεια του υγρού αποβλήτου. Η διαφορά αυτή των τιμών οφείλεται στο γεγονός ότι όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος της δεξαμενής, τόσο πιο επιφορτισμένο είναι το απόβλητο λόγω συγκέντρωσης των στερεών στον πυθμένα της δεξαμενής.

### 3.3 Πειραματική διάταξη και εξοπλισμός

#### 3.3.1 Πειραματική διάταξη ηλεκτροκροκίδωσης

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται η πειραματική διάταξη, καθώς και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα διοχετεύεται εντός της δεξαμενής και στη συνέχεια μέσω αντλίας πραγματοποιείται η κυκλοφορία του στο κελί όπου βρίσκεται το ηλεκτρόδιο. Κατά την πειραματική διαδικασία το δείγμα διέρχεται από τη διάταξη και καταλήγει πάλι στη δεξαμενή. Στους δύο πόλους του ηλεκτροδίου συνδέεται το τροφοδοτικό με σκοπό την παροχή ρεύματος συνεχούς ροής και σταθερής έντασης, ενώ παράλληλα είναι δυνατή η ρύθμιση και ο έλεγχος της τιμής της έντασης και της τάσης του ρεύματος.



Εικόνα 3: Πειραματική διάταξη ηλεκτροκροκίδωσης

### *Δεξαμενή:*

Για τους σκοπούς του πειράματος της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτη μεταλλική δεξαμενή διαστάσεων 20x20cm και μεταβλητού ύψους από 30 ως 35 cm όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.



*Εικόνα 4 : Δεξαμενή πειραμάτων*

### *Ηλεκτρόδιο ΑΙ:*

Χρησιμοποιήθηκε αυτοσχέδιο κελλί Εικόνα 5, εφοδιασμένο με αυτοθυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο αργιλίου Εικόνα 6. Το κελί έχει κυλινδρικό σχήμα με μήκος 50 cm και εξωτερική διάμετρο 7 cm. Στο εσωτερικό του κελλιού τοποθετήθηκε το ηλεκτρόδιο αργιλίου. Το ηλεκτρόδιο σχεδιάστηκε ως κύλινδρος χρησιμοποιώντας ράβδο από βιομηχανικό αργίλιο. Εν γένει, οι ράβδοι βιομηχανικού αλουμινίου βγαίνουν σε διαμέτρους 5, 10, 15, 20, 25... 45, 55 mm. Με βάση αυτές τις διαμέτρους και το επιθυμητό εμβαδόν οι επιλογές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Διαστάσεις ηλεκτροδίου Al

Διάμετρος (cm)	Μήκος (cm)	Στρογγυλοποιημένο μήκος (cm)	Εμβαδόν επιφάνειας ηλεκτροδίου αργιλίου (cm <sup>2</sup> )
0.5	364.9	365	573.3
1	182.4	183	574.9
1.5	121.6	122	574.9
2.5	73.0	73	573.3
5	36.5	37	580.9

Από τις επιλογές του παραπάνω πίνακα και με βάση τις διαστάσεις της δεξαμενής ηλεκτροχημικής επεξεργασίας (ύψος 30 cm), επιλέχτηκε η διάμετρος ηλεκτροδίου να είναι 5 cm και το μήκος 37 cm. Όσον αφορά στην ενεργό επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η σχέση για τον υπολογισμό της είναι:

$$A = \pi \cdot d \cdot L = 3,14 \cdot 5 \text{ cm} \cdot 37 \text{ cm} = 580,9 \text{ cm}^2$$

Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε σύνδεση του ηλεκτροδίου με το τροφοδοτικό ΗΥ3005 της εταιρίας (Amaad Hellas), με σκοπό την παροχή ρεύματος στο σύστημα της ηλεκτροκροκίδωσης και ενεργοποιήθηκε η αντλία τροφοδοσίας. Η περιγραφή του τροφοδοτικού και της αντλίας πραγματοποιείται παρακάτω στο πείραμα ηλεκτροχημικής οξείδωσης, καθώς χρησιμοποιήθηκε το ίδιο τροφοδοτικό και για τις δύο διεργασίες.



Εικόνα 5: Κελλί ηλεκτρόλυσης

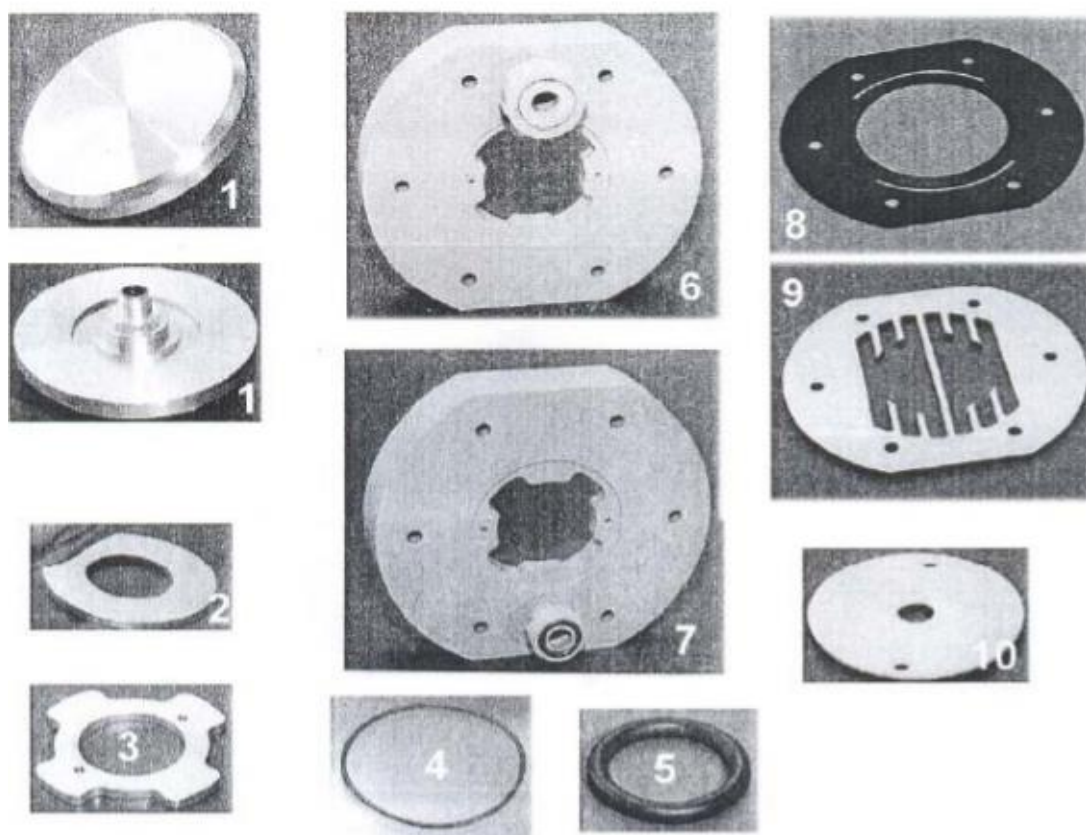


Εικόνα 6: Ηλεκτρόδιο αργιλίου

### 3.3.2 Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικής οξείδωσης

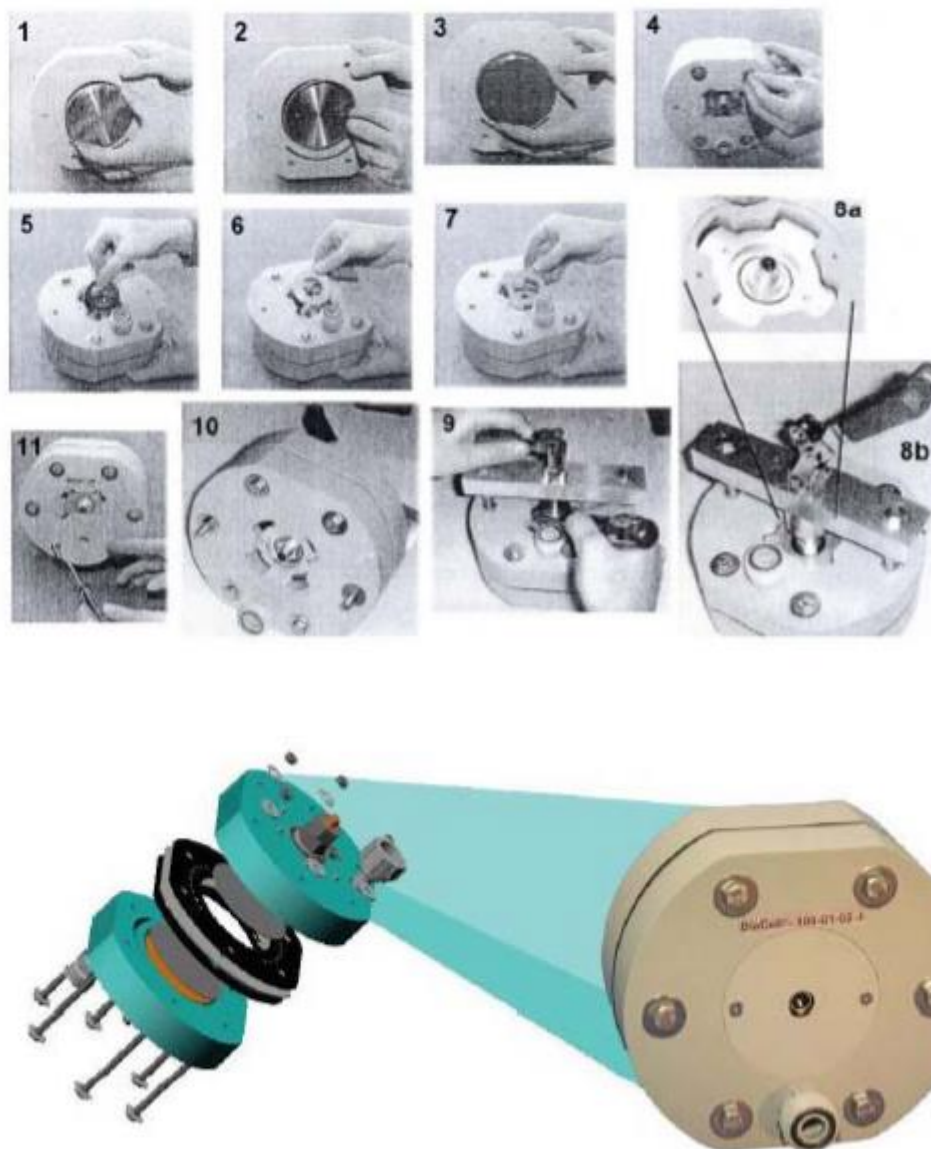
Στο σύστημα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρολυτικό κελλί DiaCell 100 της εταιρίας Adamant Technologies. Ο συγκεκριμένος τύπος κελιών απαρτίζεται από ένα πλήθος εξαρτημάτων τέτοιων ώστε το ηλεκτρολυτικό κελλί να αποτελεί μια ευκίνητη, φορητή και συμπαγή μονάδα. Τα εξαρτήματα του ηλεκτρολυτικού κελλιού DiaCell παρουσιάζονται παρακάτω: [27]

1. Υποστήριγμα ηλεκτροδίου
2. Ροδέλα 60mm
3. Σταυρός 78 mm
4. Δακτύλιος στεγανοποίησης 94\*3 mm
5. Δακτύλιος στεγανοποίησης 38\*7 mm
6. Συσκευή συγκράτησης ηλεκτροδίου(Είσοδος)
7. Συσκευή συγκράτησης ηλεκτροδίου(Εξοδος)
8. Φλάντζα
9. Εξάρτημα δημιουργίας διαστήματος 10mm PP
10. PP 89.9 mm κάλυμμα



Εικόνα 7: Εξαρτήματα ηλεκτρολυτικού κελλιού DiaCell

Τα μέρη που είναι σε επαφή με το επεξεργαζόμενο ρευστό είναι από πολυπροπυλένιο (PP) ή ελαστομερές προκειμένου να εγγυηθεί η μακροζωία τους. Ο τρόπος συναρμολόγησης ενός τυπικού κελλιού ηλεκτρόλυσης DiaCell παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Συναρμολόγηση DiaCell

Μετα την υδραυλική σύνδεση του ηλεκτρολυτικού κελιού πραγματοποιείται και ηλεκτρική σύνδεση. Ο θετικός (+) και ο αρνητικός(-) πόλος της ηλεκτρικής παροχής μπορεί να συνδεθεί και με τους δύο συνδετήρες του DiaCell χωρίς ιδιαίτερη σειρά, αρκεί τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται να είναι BDD/Si. Η παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος πρέπει να προσδίδει συνεχές ρεύμα έντασης μικρότερης των 5A. Οι αντιστροφές της πολικότητας μπορούν να γίνουν οποιαδήποτε στιγμή κατά τη

διάρκεια της επεξεργασίας, χωρίς να πρέπει να σταματήσει η υδραυλική ροή. Το τροφοδοτικό παροχής ηλεκτρικού ρεύματος της εταιρίας (Amaad Hellas) - HY3005, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και στο πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης, παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.

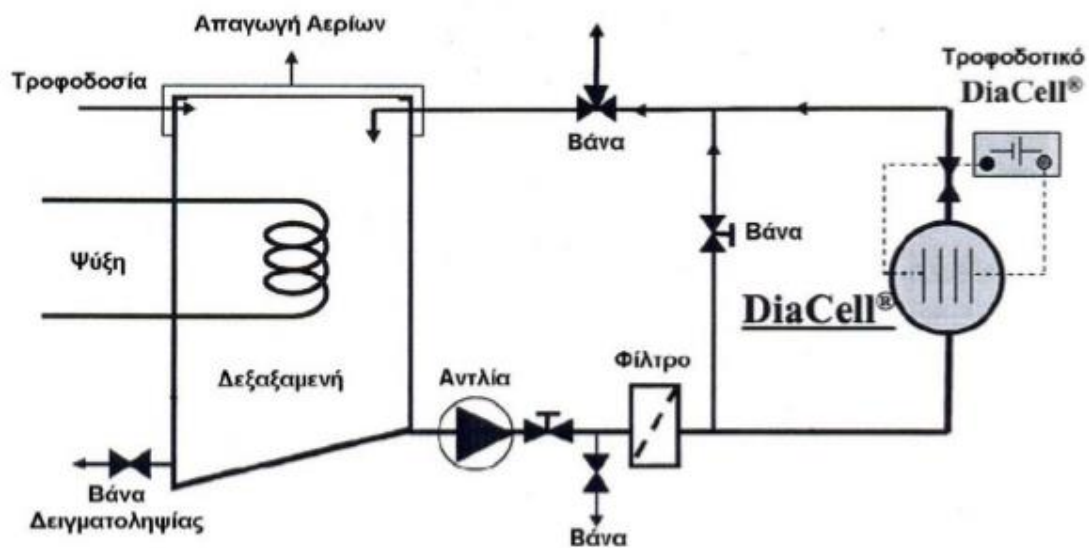


Εικόνα 9: Τροφοδοτικό HY3005

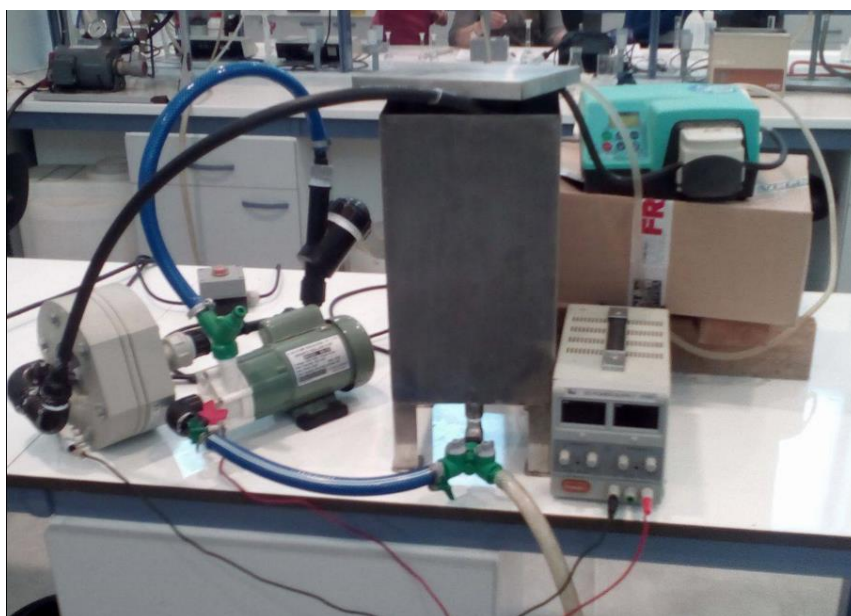
Τα χαρακτηριστικά του τροφοδοτικού HY3005 είναι τα εξής:

Τάση Εισόδου	:230V± 10%AC
Τάση Εξόδου	:0-30V
Ρεύμα Εξόδου	: 0-5A
Source Effect	:<0.02% +1mV
Load Effect	:<0.01% +15mV
Θόρυβος και Παραμόρφωση	:<1mVrms

Στην συνέχεια απεικονίζεται το διάγραμμα ροής του συστήματος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης (Εικόνα 10).



Εικόνα 10 : Διάγραμμα ροής συστήματος ηλεκτροχημικής οξείδωσης



Εικόνα 11 : Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Τα βασικά στοιχεία της μονάδας επεξεργασίας Εικόνα 11 είναι η δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε (η ίδια όπως και στη διάταξη της ηλεκτροκροκίδωσης) με ενσωματωμένο σύστημα ψύξης, το κελί DiaCell 100 (με το αντίστοιχο τροφοδοτικό), η αντλία τροφοδοσίας και το φίλτρο. Αναλυτικότερα, η δεξαμενή, η οποία αποτελεί μια ανοξείδωτη μεταλλική κατασκευή διαστάσεων 20x20cm και μεταβλητού ύψους από 30 ως 35 cm, επιτρέπει την αποθήκευση του επεξεργαζόμενου αποβλήτου. Επιπρόσθετα, επιτρέπει την εκκένωση των αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια

της ηλεκτρόλυσης και περιλαμβάνει σύστημα ψύξης, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία του αποβλήτου κάτω από 35°C. Επιπρόσθετα, η δεξαμενή είναι εξοπλισμένη με σύστημα αποστράγγισης. Η αντλία επιλέχθηκε προκειμένου να μπορεί να ανταπεξέλθει το σύστημα στις απαιτούμενες υδραυλικές παροχές, καθώς αποτελείται από αδρανή υλικά. Τέλος, χρησιμοποιείται φίλτρο το οποίο εμποδίζει τη διέλευση μεγάλων στερεών που μπορούν να εμποδίσουν τα υδραυλικά κανάλια στα ηλεκτροχημικά διαμερίσματα του κελιού.

### **3.4 Προετοιμασία και λειτουργία των συστημάτων επεξεργασίας**

Για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των λυμάτων ζυθοποιίας μέσω της διεργασίας της ηλεκτροκροκίδωσης και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα ηλεκτροκροκίδωσης: Κατά το πρώτο πείραμα η ένταση του ρεύματος που σημειώθηκε από το τροφοδοτικό ήταν 2A, ενώ κατά το δεύτερο πείραμα η ένταση του ρεύματος ήταν 5A με αποτέλεσμα την καλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των στερεών. Στη συνέχεια εκπονήθηκε μια πειραματική διαδικασία κατά την οποία η ηλεκτροκροκίδωση και η ηλεκτροχημική οξείδωση λειτουργούσαν σε σειρά με ένα ενδιάμεσο στάδιο καθίζησης περίπου 30 min.

#### **3.4.1 Προετοιμασία και λειτουργία ηλεκτροκροκίδωσης**

Για την έναρξη λειτουργίας του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν τα εξής βήματα.

- Έλεγχος για πιθανές διαρροές του συστήματος
- Τοποθέτηση του επιθυμητού όγκου στη δεξαμενή.
- Ενεργοποίηση της αντλίας επανακυκλοφορίας.
- Ενεργοποίηση του τροφοδοτικού παροχής ηλεκτρικού ρεύματος και ρύθμιση της τάσης.

Κατά τη λειτουργία του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης ελέγχονταν διαρκώς τα εξής:

- Η παροχή επανακυκλοφορίας να παραμένει σταθερή.
- Η ένταση του ρεύματος να παραμένει στην επιθυμητή τιμή (5A).
- Αποφυγή της μείωσης στρώματος αφρού.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν πριν και κατά την διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτροκροκίδωσης ήταν οι εξής:

- Πριν τη λειτουργία του τροφοδοτικού πραγματοποιήθηκε ανάλυση δείγματος για τις παραμέτρους TSS, COD, DOC, TP, TN, pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και θολότητας.
- Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των δύο πειραμάτων ηλεκτροκροκίδωσης που πραγματοποιήθηκαν στην αρχή με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής έντασης ρεύματος και την απομάκρυνση του οργανικού και του ανόργανου φορτίου, λαμβάνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα (5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45min). Οι παράμετροι που υπολογίζονταν κατά τη διεξαγωγή των παραπάνω πειραμάτων ήταν το COD, το DOC, τα TSS, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και το pH. Για κάθε χρονική περίοδο η δειγματοληψία περιλάμβανε δύο δείγματα, από τα οποία το ένα αναλύθηκε ως προς τα συστατικά του πριν την καθίζηση (η διάρκεια καθίζησης ήταν 30-35 min), ενώ το άλλο εφόσον είχε προηγηθεί καθίζηση των στερεών

### 3.4.2 Προετοιμασία και λειτουργία συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Για την έναρξη λειτουργίας του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν τα εξής βήματα:

- Έλεγχος για πιθανές διαρροές του συστήματος
- Τοποθέτηση του επιθυμητού όγκου στη δεξαμενή.
- Ενεργοποίηση αντλίας τροφοδοσίας.
- Ενεργοποίηση του τροφοδοτικού παροχής ηλεκτρικού ρεύματος και ρύθμιση της τάσης.
- Έναρξη της ροής του νερού ψύξης.

Κατά τη λειτουργία του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης ελέγχονταν διαρκώς τα εξής:

- Η θερμοκρασία να μην ξεπερνάει τους 35°C.
- Η παροχή επανακυκλοφορίας να παραμένει σταθερή.
- Η ένταση του ρεύματος να παραμένει στην επιθυμητή τιμή (5A).
- Αποφυγή της μείωσης του στρώματος αφρού.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν πριν και κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν οι εξής:

- Πριν τη λειτουργία του τροφοδοτικού πραγματοποιήθηκε ανάλυση δείγματος για τις παραμέτρους TSS, COD, DOC, TP, TN, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα και θολότητα.
- Κατά τη διάρκεια του πειράματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης λαμβάνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h και 6h και αναλύονταν ως προς τις παραμέτρους TSS, COD, DOC, pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

### 3.5 Πειραματικός σχεδιασμός

#### 3.5.1 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτροκροκίδωσης

Για την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο (2) πειράματα καθαρισμού των αποβλήτων ζυθοποιίας με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης. Τα πειράματα υλοποιήθηκαν στο χώρο του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα Χανιά.

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων ηλεκτροκροκίδωσης παρουσιάζεται παρακάτω:

➤ 1<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης:

Κατά την πρώτη πειραματική δοκιμή χρησιμοποιήσαμε συνολικά 6L συνολικού όγκου αποβλήτου ζυθοποιίας, εφόσον είχε ήδη πραγματοποιηθεί έλεγχος για πιθανές διαρροές. Η παροχή του ρεύματος παρατηρήσαμε ότι κυμαινόταν σε σχετικά χαμηλές τιμές για τα πρώτα λεπτά λειτουργίας του συστήματος (στα 2 min η τιμή ήταν 2,8 mA/cm<sup>2</sup>). Τελικά, έπειτα από μια αναμονή 5-10min παρατηρήθηκε μια στάσιμη συμπεριφορά της πυκνότητας του ρεύματος σε τιμές κοντινές στα 3,4 mA/cm<sup>2</sup>.

➤ 2<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης:

Κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήσαμε συνολικά 6L συνολικού όγκου αποβλήτου ζυθοποιίας, εφόσον είχε ήδη πραγματοποιηθεί έλεγχος για πιθανές διαρροές. Η τιμή της παροχής του ρεύματος στα 5 min ήταν 4,6 mA/cm<sup>2</sup>, ενώ έπειτα από 10min ηλεκτροκροκίδωσης όπου σημειώθηκε μια συνεχής αύξηση της τιμής, η παροχή έφτασε την επιδιωκόμενη τιμή των 8,6 mA/cm<sup>2</sup> με αποτέλεσμα η διεξαγωγή του 2<sup>ου</sup> πειράματος ηλεκτροκροκίδωσης να παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τους σκοπούς της μελέτης μας.

### 3.5.2 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτροκροκίδωσης-ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης όπου σε χρόνο 20 min λήφθηκε δείγμα το οποίο και εξετάστηκε. Η απομάκρυνση των ρύπων για τη συγκεκριμένη χρονική διάρκεια παρουσίασε σημαντικά υψηλό ποσοστό. Έτσι, θεωρώντας το συγκεκριμένο σημείο ως χρόνο ιδανικών συνθηκών, απενεργοποιήθηκε η λειτουργία της ηλεκτροκροκίδωσης και το απόβλητο μετέβη για επεξεργασία στο σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης αποσκοπώντας σε περαιτέρω απομάκρυνση των ρύπων του ήδη επεξεργασμένου λύματος. Για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μόνο ένα πείραμα καθαρισμού των αποβλήτων ζυθοποιίας με τον συνδυασμό των μεθόδων ηλεκτροκροκίδωσης και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης.

➤ Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης:

Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 7L όγκου αποβλήτου. Όσον αφορά στο πείραμα της ηλεκτροκροκίδωσης, η πυκνότητα του ρεύματος έπειτα από 12 min λειτουργίας του συστήματος ήταν  $8,6 \text{ mA/cm}^2$ . Στη συνέχεια, εφόσον προσδιορίστηκε ο ιδανικός χρόνος ηλεκτροκροκίδωσης, το απόβλητο οδηγήθηκε για επεξεργασία στο σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης προς αποδοτικότερη απομάκρυνση του οργανικού και ανόργανου φορτίου. Η παροχή ρεύματος για τα πρώτα 5-15 λεπτά που ξεκίνησε η λειτουργία του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης ήταν περίπου  $2,6 \text{ mA/cm}^2$ , ενώ μετά τα 30 λεπτά η τιμή αυξήθηκε στα  $2,9 \text{ mA/cm}^2$ .

### 3.6 Αναλυτικές Μέθοδοι

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας προσδιορίστηκαν οι εξής παράμετροι:

- 1) COD
- 2) DOC-TOC
- 3) TSS
- 4) pH
- 5) Ηλεκτρική αγωγιμότητα

### 3.6.1 COD

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) ορίζεται ως η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την πλήρη οξείδωση της οργανικής ύλης του δείγματος σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον. Για τη μέτρηση του COD στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα ΚΙΤ αντιδραστηρίων Test COD Vario της εταιρίας Aqualytic, με μέθοδο, η οποία βασίζεται στη μέθοδο 5220 D (Closed Reflux, Colorimetric Method) από το Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1992). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη χημική οξείδωση του υδατικού διαλύματος σε ειδικά φιαλίδια που περιέχουν τα απαραίτητα αντιδραστήρια και διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ). Το εύρος της μέτρησης των αντιδραστηρίων της μεθόδου ήταν 0-1500 mg/L. Σύμφωνα με τη μέθοδο, έπειτα από κατάλληλες αραιώσεις, προστίθενται 2 ml δείγματος στα αντιδραστήρια προκειμένου να συμπίπτουν τα αποτελέσματα με το εύρος της μεθόδου (0-1500 mg/L), και στη συνέχεια ακολουθεί χώνευση του αντιδραστηρίου με την εκάστη αραιωμένη ποσότητα δείγματος για 2 ώρες στους 148 °C στον θερμοαντιδραστήρα. Εν συνεχεία, αφού ολοκληρωθεί η χώνευση, τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου για 40 min και μεταφέρονται στο φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (UV-1202 της εταιρίας SHIMADZU) στα 610 nm, όπου πραγματοποιείται η μέτρηση της απορρόφησης. Ο τελικός υπολογισμός του COD γίνεται μέσω της ευθείας βαθμονόμησης που προκύπτει μετρώντας πρότυπα διαλύματα (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Σχήμα 13)

### 3.6.2 DOC- TOC

Σχετικά με τη μέτρηση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC), το δείγμα του λύματος που είχε περάσει από επεξεργασία διήλθε από φίλτρα μεγέθους 0,45 μm της εταιρίας Whatman με αποτέλεσμα η μέτρηση του DOC να γίνεται στο διηθημένο δείγμα. Στη συνέχεια, το δείγμα αραιώθηκε με 10% HCl (υδροχλωρικό οξύ), ώστε να μπορεί να γίνει ανάλυσή του από το όργανο μέτρησης. Η μέτρηση του DOC ως TOC πραγματοποιήθηκε στον αναλυτή οργανικού άνθρακα TOC Analyzer της εταιρίας SHIMADZU, μοντέλο 5000A. Η λειτουργία του αναλυτή δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του ολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου άνθρακα (IC). Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο παραμέτρων προσδιορίζει την τιμή του TOC. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από τον αναλυτή για τη μέτρηση στηρίζεται στη μέθοδο 5310 από το Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1992), καταλυτική οξείδωση στους 680 °C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνιας επικαλυμμένα με πλατίνα.

### **3.6.3 Ολικά αιωρούμενα στερεά TSS**

Η μέτρηση των TSS πραγματοποιήθηκε μέσω διήθησης. Κατά τη διήθηση, ο όγκος δείγματος που διηθούταν μέσω αντλίας κενού διαπερνούσε από υαλόφιλτρα 1 μm τύπου GF/C. Πριν τη διαδικασία της διήθησης του δείγματος ζυγίστηκε το βάρος κάθε υαλόφιλτρου στον εργαστηριακό ζυγό. Μετά τη διήθηση του δείγματος, τα φίλτρα μεταφέρθηκαν στον φούρνο για ξήρανση στους 105 °C για περίπου μισή ώρα. Στη συνέχεια, αφού ολοκληρώθηκε η ξήρανση των φίλτρων, υλοποιήθηκε η μέτρηση του βάρους των φίλτρων υπό την παρουσία στερεών. Η διαφορά βάρους των φίλτρων με τα στερεά μετά την ξήρανση, από τα φίλτρα χωρίς στερεά αποτελεί το καθαρό βάρος των στερεών. Η διαίρεση της συγκεκριμένης τιμής προς τον διηθούμενο όγκο του δείγματος αποτελεί τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο εξεταζόμενο δείγμα. Η μονάδα μέτρησης των TSS είναι τα mg/L.

### **3.6.4 Προσδιορισμός ενεργούς οξύτητας (pH)**

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο της εταιρίας Crison, μοντέλο 2002, με ηλεκτρόδια υάλου. Η βαθμονόμηση του πεχαμέτρου έγινε με χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων.

### **3.6.5 Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας**

Η αγωγιμότητα μετρήθηκε από όργανο της εταιρίας Crison, μοντέλο 2202 και η μονάδα μέτρησης είναι μS/cm.

## Κεφάλαιο 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων και αρχικός χαρακτηρισμός.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο πραγματοποιείται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για την επεξεργασία των αποβλήτων της ζυθοποιίας <<Χάρμα>>. Τα αποτελέσματα αναλύονται στα πειράματα της ηλεκτροκροκίδωσης, καθώς και στα πειράματα ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι μετρήσεις των TSS, COD, DOC μέσω χρήσης σχημάτων και επιπλέον αναλύεται η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του pH, καταγράφοντας το εύρος των τιμών που διακυβαίνονταν οι συγκεκριμένες παράμετροι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται ο αρχικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που λήφθηκαν από την υπόγεια δεξαμενή της ζυθοποιίας. Παρατηρείται ότι για κάθε χημική παράμετρο παρουσιάζεται ένα εύρος τιμών. Οι μικρότερες τιμές του εύρους αναφέρονται στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε κοντά στην επιφάνεια του υγρού αποβλήτου της δεξαμενής, ενώ οι μεγαλύτερες τιμές αναφέρονται στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στο βάθος της δεξαμενής.

Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός του δείγματος

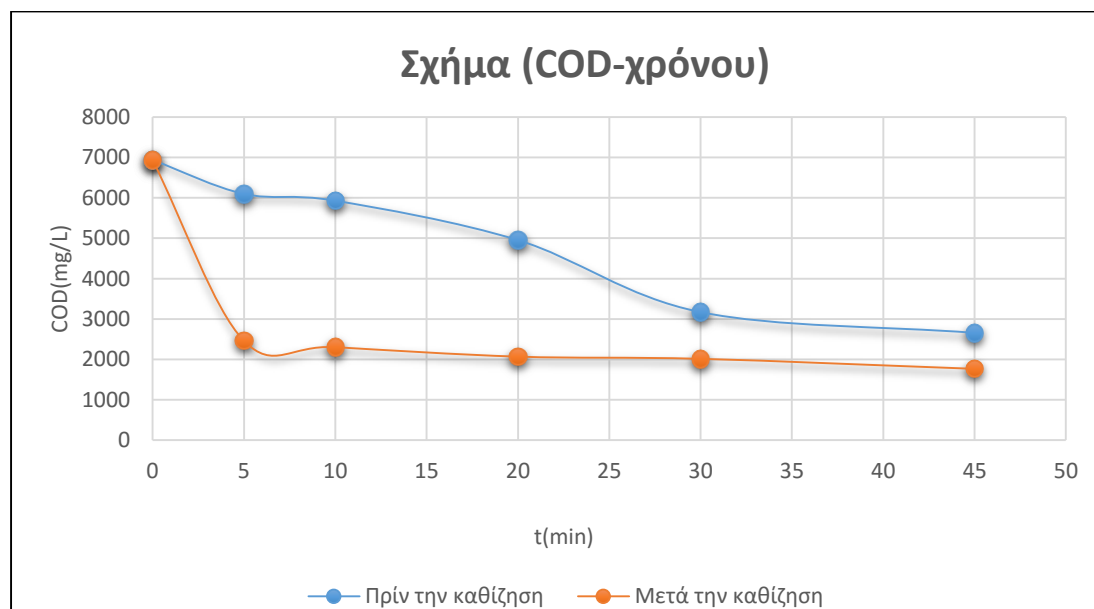
pH	4,2-5,4
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1,85-4,37
Θολότητα (NTU)	135
COD [mg/L]	4600-7000
TSS [mg/L]	1308-3040
DOC [mg/L]	680-750
TP[mg P/L]	15,57
TN[mg N/L]	106,5

Για τις τιμές της θολότητας, του ολικού φώσφορου (TP) και του ολικού αζώτου (TN) χρησιμοποιήθηκε μόνο το δείγμα που πάρθηκε από την επιφάνεια του υγρού αποβλήτου της δεξαμενής. Ο λόγος που δεν πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των συγκεκριμένων παραμέτρων και για τα δύο σημεία δειγματοληψίας, είναι το γεγονός ότι κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτές οι παράμετροι δεν εξετάστηκαν. Επομένως, ο υπολογισμός τους δεν ήταν απαραίτητος και για τις δύο περιπτώσεις.

## 4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτροκροκίδωσης

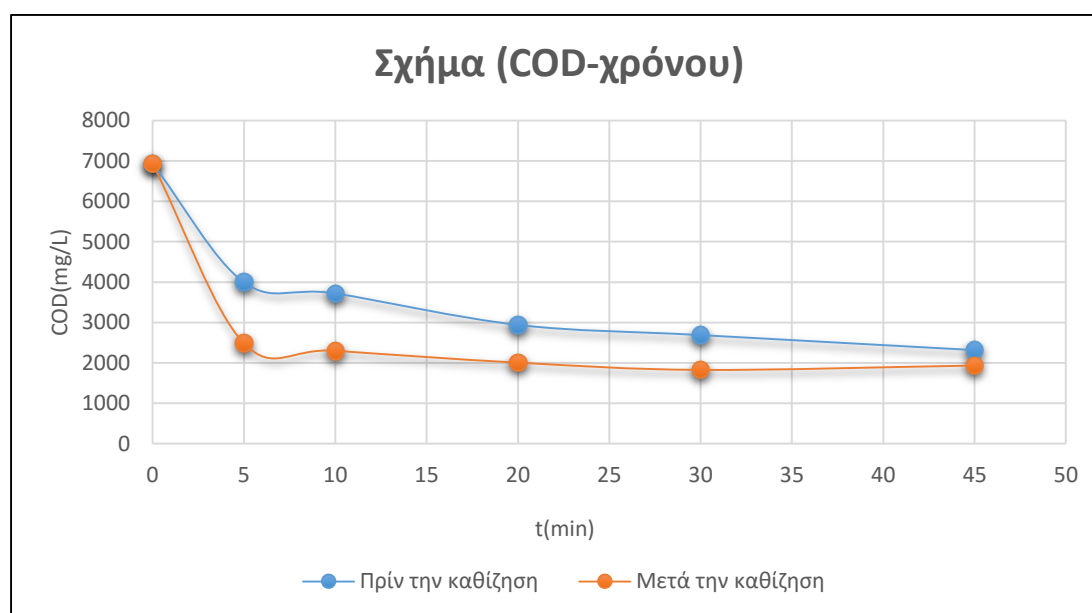
### Απομάκρυνση του COD

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η μείωση του COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης κατά το οποίο η ένταση του ρεύματος ήταν 2Α. Πιο συγκεκριμένα απεικονίζεται η τιμή του COD για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας του αποβλήτου. Όσον αφορά στις καμπύλες του σχήματος, στην καμπύλη χρώματος μπλε παρουσιάζεται η μείωση του COD για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν ως προς τα συστατικά τους πριν την καθίζηση, ενώ στην καμπύλη χρώματος πορτοκαλί φαίνεται η μείωση του COD για τα δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν μετά την καθίζηση των στερεών. Στα δείγματα που αναλύθηκαν πριν την καθίζηση, παρατηρείται μια απότομη μείωση της τιμής του COD στο χρονικό διάστημα 20 – 30 min όπου μειώνεται από 5000 mg/L σε 3000 mg/L, ενώ τα δείγματα που αναλύθηκαν μετά την καθίζηση παρουσιάζουν καθοριστική μείωση της τιμής του COD στα πρώτα 5 min επεξεργασίας (7000 mg/L στα 2500 mg/L). Η χρονική διαφορά της μείωσης του COD για τα δύο δείγματα οφείλεται στην καθίζηση των σωματιδίων. Στα δείγματα που προηγήθηκε καθίζηση, τα σωματίδια του αποβλήτου συσσωρεύτηκαν στον πυθμένα των δοχείων με αποτέλεσμα το υγρό απόβλητο που μελετήθηκε να μην είναι τόσο επιφορτισμένο, όσο αυτό που δεν είχε καθιζάνει. Έτσι ήταν λογική η γρηγορότερη μείωση της τιμής του COD για τα δείγματα που είχαν καθιζάνει.



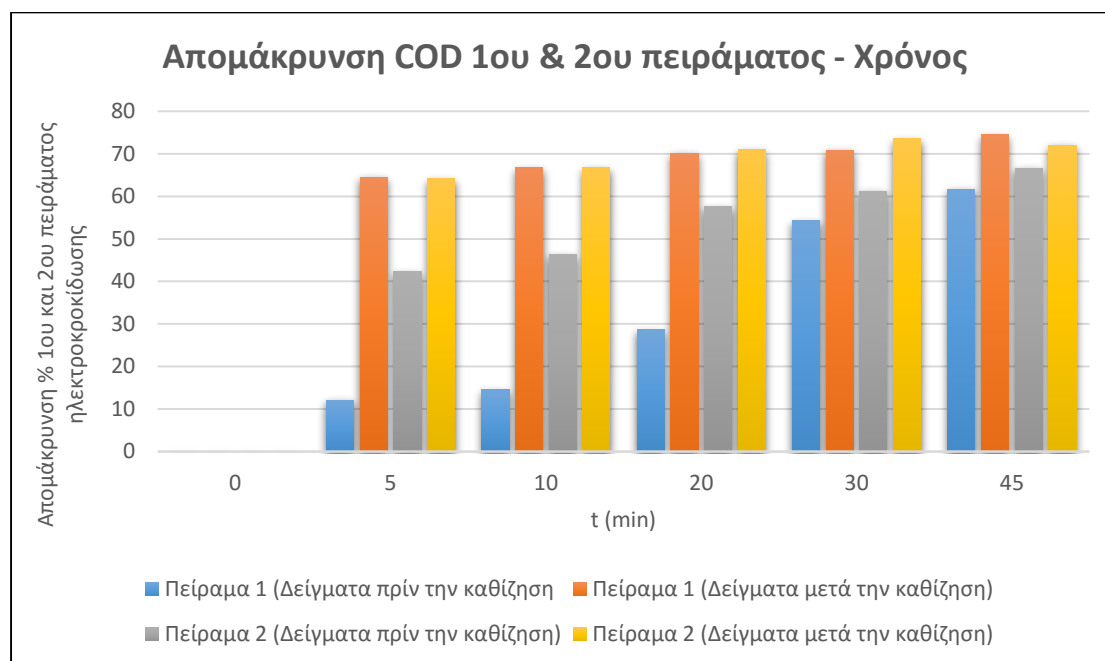
Σχήμα 1. COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η μείωση του COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης κατά το οποίο η ένταση του ρεύματος ήταν 5Α. Ομοίως με το 1<sup>ο</sup> πείραμα, στο σχήμα η καμπύλη χρώματος μπλε παρουσιάζει τη μείωση του COD για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν ως προς τα συστατικά τους πριν την καθίζηση, ενώ η καμπύλη χρώματος πορτοκαλί παρουσιάζει τη μείωση του COD για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν μετά την καθίζηση των στερεών. Στα δείγματα που αναλύθηκαν πριν την καθίζηση, παρατηρείται μείωση της τιμής του COD στα 5 min επεξεργασίας, από 7000 mg/L σε 4000 mg/L, ενώ τα δείγματα που αναλύθηκαν μετά την καθίζηση παρουσιάζουν μείωση της τιμής του COD επίσης στα πρώτα 5 min επεξεργασίας (από 7000 mg/L στα 2500 mg/L). Η χρονική διαφορά της μείωσης του COD για τα δύο δείγματα οφείλεται στην καθίζηση των σωματιδίων, όπως και στο 1<sup>ο</sup> πείραμα, με αποτέλεσμα το υγρό απόβλητο που μελετήθηκε να μην είναι τόσο επιφορτισμένο, όσο αυτό που δεν είχε καθιζάνει, επομένως ήταν λογική η γρηγορότερη μείωση της τιμής του COD για τα δείγματα που είχαν καθιζάνει. Οι Alhamad et al. (2005), ανέφεραν την επίτευξη απομάκρυνσης του COD σε ποσοστά 45-50% για ζυθοποιία με χρήση κροκιδωτικών Al και FeCl<sub>3</sub> σε δόσεις 150 mg/L . Δεδομένου ότι στο 2<sup>ο</sup> πείραμα όπου το σύστημα λειτούργησε σε ικανοποιητικές συνθήκες και η απομάκρυνση του COD έφτασε σε ποσοστά 65% (Σχήμα 2), φαίνεται ότι η ηλεκτροκροκίδωση είναι πιο αποδοτική σε σύγκριση με την απλή κροκίδωση.



Σχήμα 2. COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης

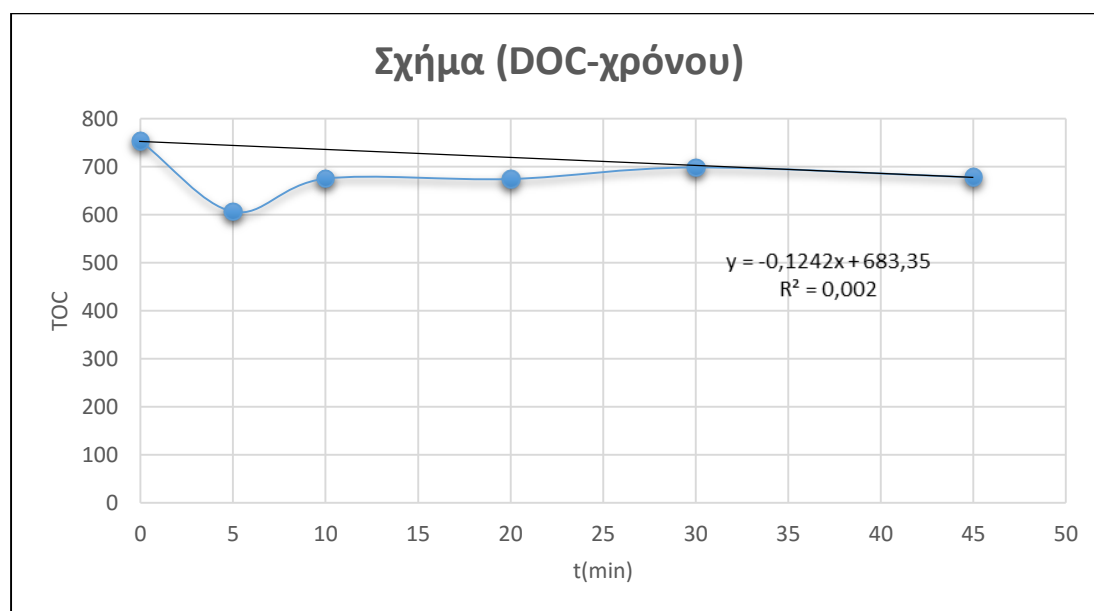
Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η σύγκριση της αποτελεσματικότητας των δύο πειραμάτων ηλεκτροκροκίδωσης. Πιο συγκεκριμένα στις στήλες χρώματος μπλε και πορτοκαλί του σχήματος, απεικονίζεται για το 1<sup>ο</sup> πείραμα η απομάκρυνση του COD ως συνάρτηση του χρόνου για τα δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν ως προς τα συστατικά τους πριν την καθίζηση, και για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν μετά την καθίζηση των στερεών αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, στις στήλες χρώματος γκρι και κίτρινου του διαγράμματος απεικονίζεται για το 2<sup>ο</sup> πείραμα η απομάκρυνση του COD ως συνάρτηση του χρόνου των δειγμάτων πριν και μετά την καθίζηση. Στο 1<sup>ο</sup> πείραμα, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του COD των δειγμάτων που εξετάστηκαν πριν την καθίζηση αυξάνεται απότομα κατά την χρονική περίοδο των 20–30 min επιτυγχάνοντας ποσοστό απομάκρυνσης 55% ενώ η τελική απομάκρυνση είναι 62%. Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα, σε χρονική διάρκεια 5 min η απομάκρυνση του COD των δειγμάτων που εξετάστηκαν πριν την καθίζηση είναι 40 % και η τελική απομάκρυνση είναι 67%. Επομένως, παρατηρείται ότι στο δεύτερο πείραμα η απομάκρυνση του COD για τα δείγματα που εξετάστηκαν πριν την καθίζηση είναι γρηγορότερη αλλά και μεγαλύτερη σε σύγκριση με το 1<sup>ο</sup> πείραμα. Η αποτελεσματικότερη λειτουργία του  $I=5A$  σε σύγκριση με το  $I=2A$ , οφείλεται στη μεγαλύτερη αυτή τιμή της έντασης ρεύματος με την οποία λειτούργησε το σύστημα. Όσον αφορά στην απομάκρυνση των δειγμάτων που αναλύθηκαν μετά την καθίζηση και στα δύο πειράματα τα αποτελέσματα είναι παρόμοια εφόσον λόγω καθίζησης, η απομάκρυνση του COD ήταν γρήγορη και για τις δύο περιπτώσεις.



Σχήμα 3. Σύγκριση της απομάκρυνσης COD για τα πειράματα ηλεκτροκροκίδωσης

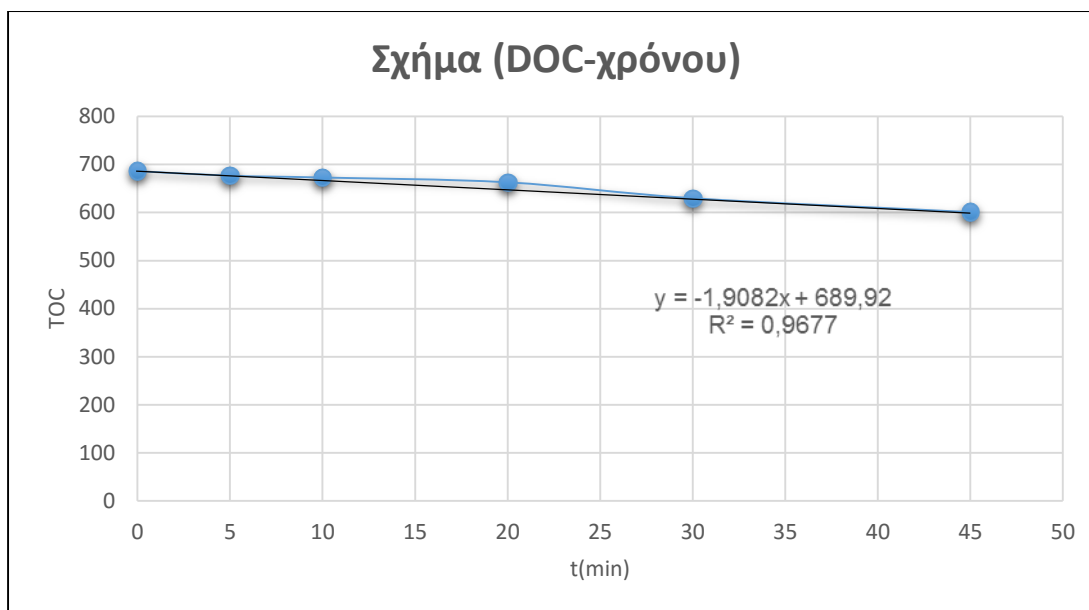
## Απομάκρυνση DOC

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η μείωση του DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η τιμή του DOC για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας συνολικής διάρκειας 45 min. Στα πρώτα 5 min παρατηρείται μια μείωση της τιμής του DOC από 750 mg/L στα 600 mg/L. Στη συνέχεια όμως, κατά την χρονική περίοδο 5-10 min παρατηρείται αύξηση της τιμής που οδήγησε σε μια σταθερότητα του DOC σε τιμές κοντινές στα 670. Η απότομη διακύμανση της τιμής του DOC στο χρονικό διάστημα των 10 min οφείλεται στο γεγονός ότι οι σωματιδιακοί ρύποι αρχίζουν και οξειδώνονται και συνεισφέρουν στο DOC. Τελικά, παρατηρείται πώς η παράμετρος του ολικού οργανικού άνθρακα δεν μειώνεται σε σημαντικό βαθμό για το 1<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης.



Σχήμα 4. DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η μείωση του DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η τιμή του DOC για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας συνολικής διάρκειας 45min. Στο σχήμα παρατηρείται ότι το DOC μειώνεται από 690 mg/L στα 600,9 mg/L. Τελικά, η παράμετρος του ολικού οργανικού άνθρακα δεν μειώνεται σε σημαντικό βαθμό για το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης. Παρόλα αυτά, το DOC για το 2<sup>ο</sup> πείραμα μειώθηκε στα 600,9 mg/L, ενώ στο 1<sup>ο</sup> πείραμα μειώθηκε στα 600 mg/L. Η αποτελεσματικότερη αυτή μείωση του DOC οφείλεται στην υψηλότερη ένταση του ρεύματος του δεύτερου πειράματος ( $I_2=5A$ ,  $I_1=2A$ ).

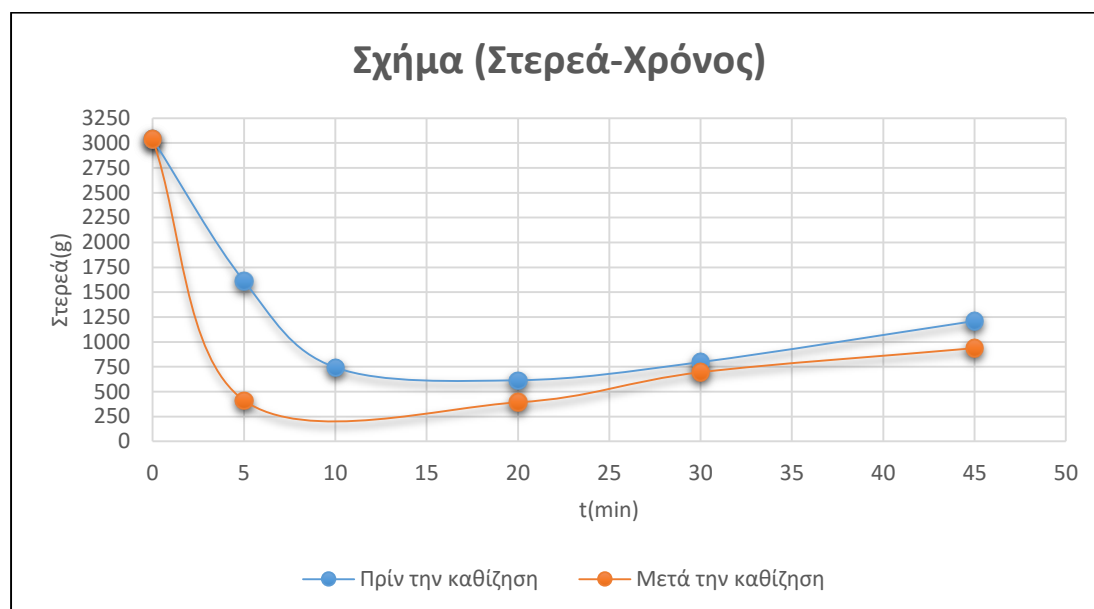


Σχήμα 5. DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης

### Απομάκρυνση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS)

Για το 1<sup>ο</sup> πείραμα του συστήματος λειτουργίας της ηλεκτροκροκίδωσης τα αποτελέσματα των TSS δεν ήταν ικανοποιητικά λόγω σφαλμάτων και απωλειών που παρουσιάστηκαν κατά την πειραματική επεξεργασία. Όσον αφορά στο 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης, στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η μείωση των TSS ως συνάρτηση του χρόνου. Όσον αφορά στις καμπύλες του σχήματος, με την καμπύλη χρώματος μπλε παρουσιάζεται η μείωση των TSS για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν ως προς τα συστατικά τους πριν την καθίζηση, ενώ με την καμπύλη χρώματος πορτοκαλί παρουσιάζεται η μείωση των TSS για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν μετά την καθίζηση των στερεών. Στα δείγματα που αναλύθηκαν πριν την καθίζηση, παρατηρείται μια απότομη μείωση της τιμής των TSS στο χρονικό διάστημα 0 – 10 min, καθώς μειώνονται από 3000 mg/L σε 750 mg/L, ενώ τα δείγματα που αναλύθηκαν μετά την καθίζηση παρουσιάζουν καθοριστική μείωση της τιμής των TSS στα πρώτα 5 min επεξεργασίας (3000 mg/L στα 400 mg/L). Η χρονική διαφορά της μείωσης των TSS για τα δύο δείγματα οφείλεται στην καθίζηση των σωματιδίων. Στα δείγματα που προηγήθηκε καθίζηση, τα σωματίδια του αποβλήτου συσσωρευτήκαν στον πυθμένα των ποτηριών με αποτέλεσμα το υγρό απόβλητο που μελετήθηκε να μην είναι τόσο επιφορτισμένο, όσο αυτό που δεν είχε καθιζάνει. Έτσι, οι τιμές των TSS για τα δείγματα που εξετάστηκαν μετά την καθίζηση, μειώνονται περισσότερο και πιο γρήγορα σε σχέση με τα δείγματα πριν την καθίζηση. Σε δημοσίευση του Guida et al. (2007), αναφέρθηκε η απομάκρυνση των TSS με κροκίδωση σε ποσοστά 80-90% με την χρήση Al και FeCl<sub>3</sub> για χρονική επεξεργασία 3h. Με το σύστημα

ηλεκτροκροκίδωσης σημειώθηκε απομάκρυνση των TSS σε ποσοστό 60,2% σε χρονικό διάστημα 45 min. Επομένως παρατηρείται ότι στην ηλεκτροκροκίδωση, η παράμετρος των TSS απομακρύνεται πιο γρήγορα σε σύγκριση με την απλή κροκίδωση γεγονός που καθιστά την μέθοδο πιο αποτελεσματική.



Σχήμα 6. TSS σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης

### Διακύμανση Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

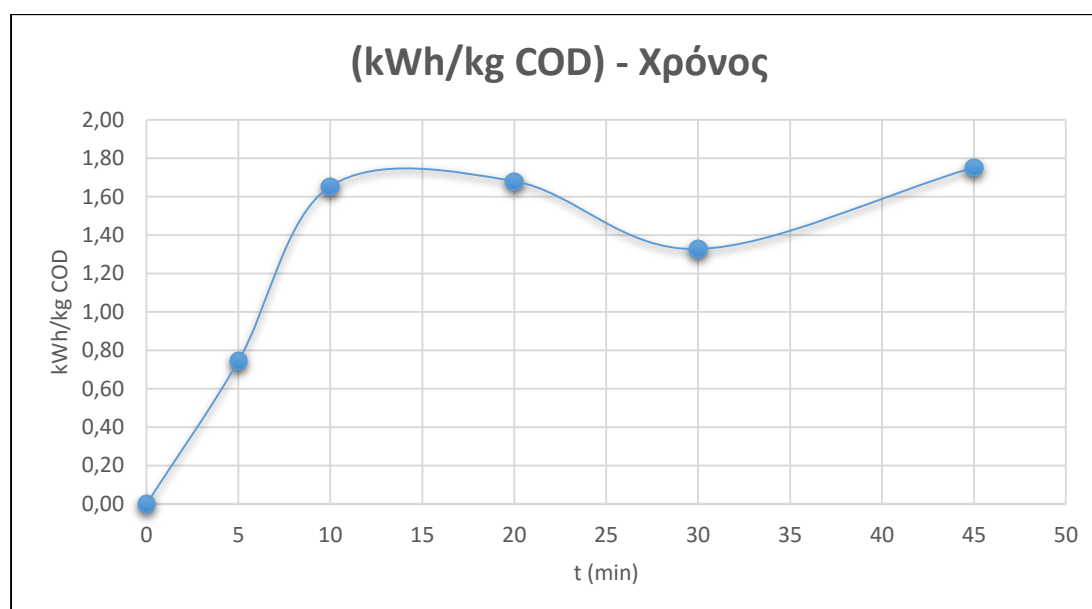
Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα δύο πειράματα παρουσίασαν μια σταθερότητα κατά την επεξεργασία του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της συγκεκριμένης παραμέτρου διακυμάνθηκαν μεταξύ του εύρους 1,82 - 1,84 mS/cm.

### Διακύμανση του pH

Παρατηρήθηκε μια σταθερότητα της συμπεριφορά του pH για τα δύο πειράματα με εύρος τιμών μεταξύ 5,5 - 6.

## Κατανάλωση ρεύματος

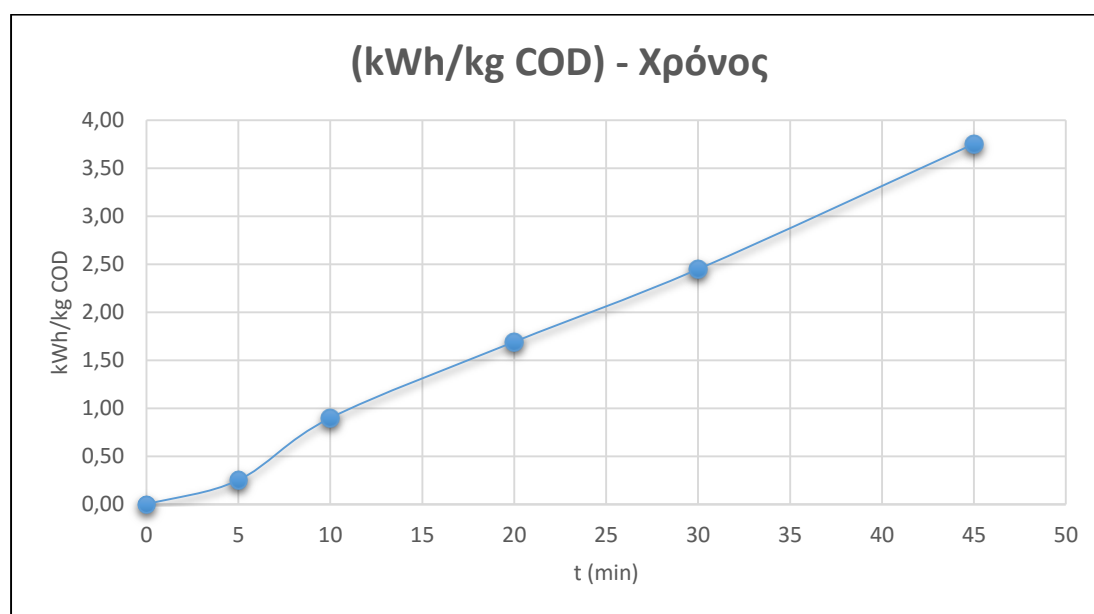
Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η κατανάλωση του ρεύματος κατά το 1<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αναλυτικότερα στο συγκεκριμένο σχήμα παρουσιάζεται η κατανάλωση του ρεύματος ανά kg COD που απομακρύνεται για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας συνολικής διάρκειας 45 min. Παρατηρείται μια συνεχής αύξηση της κατανάλωσης για το χρονικό διάστημα 5-45 min πέρα από την διάρκεια 20-25min. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η κατανάλωση ρεύματος αποτελεί συνάρτηση της τάσης του ρεύματος, της έντασης του και του χρόνου. Έτσι, εφόσον οι δύο πρώτες παράμετροι μεταβλήθηκαν ελάχιστα ως και καθόλου, ενώ ο χρόνος αυξανόταν διαρκώς, παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση της κατανάλωσης ρεύματος.



Σχήμα 7. Κατανάλωση ρεύματος ανά kg COD που απομακρύνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 1<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η κατανάλωση του ρεύματος κατά το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αναλυτικότερα, παρουσιάζεται η κατανάλωση του ρεύματος ανά kg COD για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας συνολικής διάρκειας 45 min. Όπως προαναφέρθηκε η κατανάλωση του ρεύματος αποτελεί συνάρτηση της τάσης του ρεύματος, της έντασης του και του χρόνου. Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα, πέρα από την συνεχή αύξηση του χρόνου, μεταβλήθηκε σημαντικά και η παράμετρος της έντασης του ρεύματος (από 1,5 – 5A), ενώ η τιμή της τάσης παρέμενε σταθερή (30 V). Η λειτουργία αυτή του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης

για το 2<sup>ο</sup> πείραμα, επέφερε ως αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση της κατανάλωσης ρεύματος. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι τιμές της κατανάλωσης του 2<sup>ου</sup> πειράματος είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με το 1<sup>ο</sup> πείραμα. Η διαφορά αυτή των μεταξύ των δύο πειραμάτων οφείλεται στην αποτελεσματικότητα του τροφοδοτικού του συστήματος. Στο 1<sup>ο</sup> πείραμα η ένταση του ρεύματος διακυμάνθηκε από 1,5 – 2 A, ενώ στο 2<sup>ο</sup> πείραμα η τιμή διακυμάνθηκε από 1,5 – 5 A. Γνωρίζοντας ότι η κατανάλωση εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος, προκύπτει ότι η διαφορά των τιμών της έντασης του ρεύματος αποτελεί τον λόγο για τον οποίο η κατανάλωση στα δύο πειράματα παρουσιάζει σημαντικές διαφορές.



Σχήμα 8. Κατανάλωση ρεύματος ανά kg COD που απομακρύνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο για το 2<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης

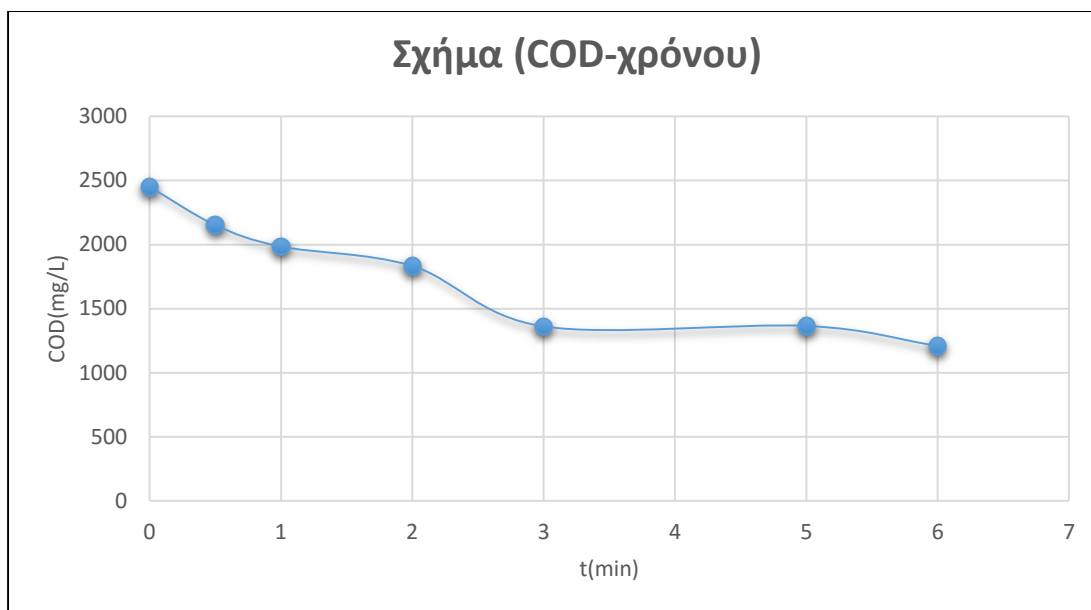
#### 4.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημική οξείδωσης

Στη συγκεκριμένη υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μείωση των παραμέτρων TSS, COD, DOC. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης, όπου σε χρόνο 20 min λήφθηκε δείγμα το οποίο και εξετάστηκε. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των στερεών για τη συγκεκριμένη χρονική διάρκεια παρουσίασε ποσοστά απομάκρυνσης 64,7% COD, 5,7% DOC και 64,9% TSS τα οποία είναι πολύ σημαντικά. Έτσι, θεωρώντας το συγκεκριμένο σημείο ως χρόνο ιδανικών συνθηκών, απενεργοποιήθηκε η λειτουργία της ηλεκτροκροκίδωσης και το απόβλητο μετέβη για

επεξεργασία στο σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης αποσκοπώντας σε περαιτέρω απομάκρυνση των ρύπων του ήδη επεξεργασμένου λύματος. Στα διαγράμματα που ακολουθούν η μείωση των παραμέτρων αποτελεί επέκταση της επεξεργασίας του πειράματος ηλεκτροκροκίδωσης των 20 min. Τα δείγματα λήφθηκαν σε χρονικά διαστήματα (30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h), ενώ για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 7L συνολικού όγκου αποβλήτου. Η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος ήταν  $2,9 \text{ mA/cm}^2$ .

### Απομάκρυνση COD

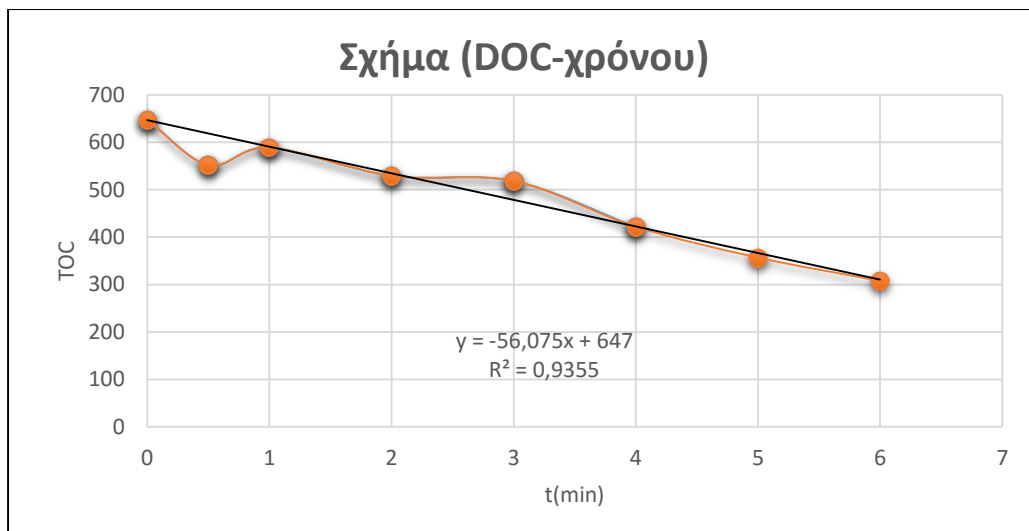
Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η μείωση του COD ως συνάρτηση του χρόνου για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης συνολικής διάρκειας επεξεργασίας 6h. Πιο συγκεκριμένα απεικονίζεται η τιμή του COD για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας του αποβλήτου. Παρατηρείται ότι η τιμή του COD μετά τις 3h δεν μειώνεται ιδιαίτερα, επομένως το σημαντικό ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης σημειώθηκε τις 3 πρώτες ώρες λειτουργίας του συστήματος (από 2500 mg/L στα 1300 mg/L). Αυτό συμβαίνει διότι, ενώ στην αρχή η οργανική ύλη οξειδώνεται γρήγορα, στη συνέχεια δημιουργούνται παραπροϊόντα, τα οποία δεν μπορούν να οξειδωθούν τόσο εύκολα και για αυτόν τον λόγο στο Σχήμα 9 φαίνεται μετά από μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο η μέθοδος να μην παρουσιάζει περαιτέρω απομάκρυνση. Επομένως, μετά τις 3h η λειτουργία του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης θα μπορούσε να είχε διακοπεί προς εξοικονόμηση της κατανάλωσης ρεύματος. Σε δημοσίευσή του ο Vijayaraghavan et al. (2006) αναπτύσσοντας μια νέα μέθοδο ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων πραγματοποίησε μείωση του COD από 2470 mg/L στα 64 mg/L (πάνω από 94% απομάκρυνση). Η διαφορά αποτελεσματικότητας σε σύγκριση με το συγκεκριμένο πείραμα, οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες των δυο πειραματικών διαδικασιών. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του Vijayaraghavan το υποχλωριώδες οξύ που παραγόταν το οποίο λειτουργούσε ως οξειδωτικό δημιουργήθηκε με την χρήση ανόδου γραφίτη και φύλλου ανοξείδωτου χάλυβα ως κάθοδο.



Σχήμα 9. COD σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης

### Απομάκρυνση DOC

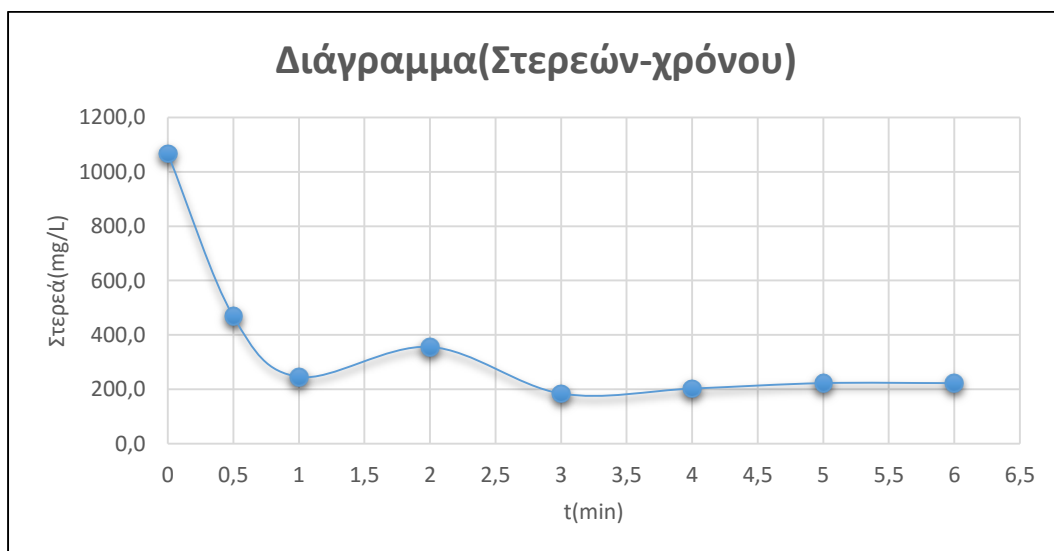
Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται η μείωση του DOC ως συνάρτηση του χρόνου για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης συνολικής διάρκειας επεξεργασίας 6h. Πιο συγκεκριμένα απεικονίζεται η τιμή του DOC για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας του αποβλήτου. Παρατηρείται ότι μετά από χρονικό διάστημα 1h το DOC μειώνεται διαρκώς, ώσπου φτάνει από την τιμή 647,2 mg/L στα 307,6 mg/L. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου σε σύγκριση με τα πειράματα ηλεκτροκροκίδωσης για τη συγκεκριμένη παράμετρο είναι αισθητή, παρατηρείται ότι το DOC απομακρύνθηκε σε ποσοστό 52,5% ενώ με την ηλεκτροκροκίδωση το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 12,4%. Επιπλέον, φαίνεται ότι τα πρώτα λεπτά που η τιμή του DOC μειώνεται, ξαφνικά τη χρονική στιγμή των 30 min περίπου παρουσιάζει μια αύξηση. Συχνά, στην αρχή κάποιου πειράματος παρατηρείται αύξηση του DOC αντί για μείωση. Αυτό συμβαίνει καθώς τα στερεά του λύματος διασπώνται από την επεξεργασία και περνάνε στην υγρή φάση. Τελικά, παρατηρείται μια σημαντική μείωση του DOC με το σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης, η οποία εκφράζει και την αποτελεσματικότητα του συνδυασμού των δύο μεθόδων.



Σχήμα 10. DOC σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης

### Απομάκρυνση TSS

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η μείωση των TSS ως συνάρτηση του χρόνου με τη μέθοδο ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Παρατηρείται από το σχήμα ότι στην 1<sup>η</sup> h επεξεργασίας του συστήματος η τιμή των στερεών έχει μειωθεί σε πολύ σημαντικό ποσοστό (από 1000 mg/L στα 450 mg/L) και στη συνέχεια πέρα από μια μικρή αύξηση που παρουσιάζεται την 2<sup>η</sup> h, η τιμή σταθεροποιείται σε τιμές κοντινές στα 200 mg/L. Επομένως στην 1h τα TSS έχουν απομακρυνθεί στο σημαντικότερο ποσοστό.



Σχήμα 11. TSS σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης

## Διακύμανση Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

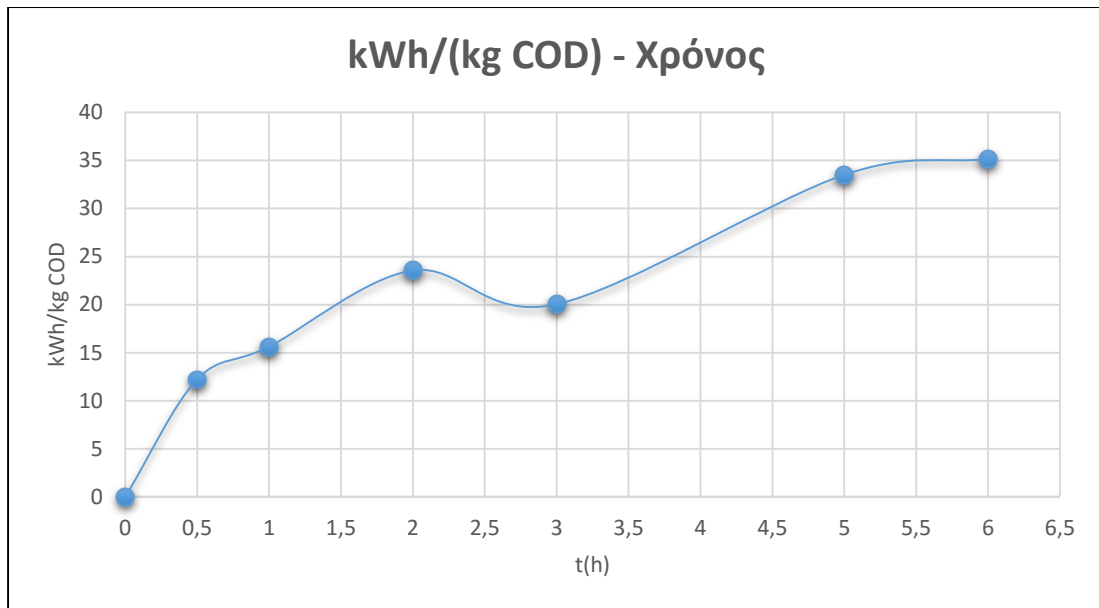
Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης παρουσίασαν μια σταθερότητα καθ' όλη την διάρκεια επεξεργασίας του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές διακυμάνθηκαν μεταξύ του εύρους 1,80 - 1,85 mS/cm.

## Διακύμανση του pH

Οι τιμές του pH για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης παρουσίασαν μια διακύμανση σε ένα εύρος τιμών 5,5 - 6.

## Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αναλυτικότερα παρουσιάζεται η κατανάλωση του ρεύματος ανά kg COD για κάθε χρονική στιγμή επεξεργασίας συνολικής διάρκειας 6h. Παρατηρείται μια συνεχής αύξηση της κατανάλωσης για όλη τη διάρκεια του πειράματος πέρα από την χρονική διάρκεια 2-3h. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η κατανάλωση ρεύματος αποτελεί συνάρτηση της τάσης του ρεύματος, της έντασης του και του χρόνου. Η ένταση του ρεύματος παρέμεινε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, όπως και η τάση. Επομένως, η παράμετρος που επηρέασε σημαντικά την αύξηση της κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας για το συγκεκριμένο πείραμα ήταν ο χρόνος. Ο ισχυρισμός αυτός αιτιολογείται, καθώς η τιμή της κατανάλωσης στις 6h επεξεργασίας είναι 35,2 KWh/kg COD (Σχήμα 12), ενώ στο πείραμα της ηλεκτροκροκίδωσης διάρκειας 45 min η μέγιστη τιμή της κατανάλωσης ήταν 3,8 KWh/kg COD (Σχήμα 8), δηλαδή πολύ μικρότερη κατανάλωση λόγω χρόνου επεξεργασίας. Τέλος, στα αποτελέσματα του COD παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση μετά τις 3h επεξεργασίας του συστήματος ήταν 6,4% (πολύ μικρή), ενώ στο Σχήμα 12 παρατηρείται ότι τις τελευταίες 3h η κατανάλωση του ρεύματος από 20 KWh/kg COD φθάνει στις 35,2 KWh/kg COD. Άρα, από την στιγμή που καταναλώθηκε πολύ ρεύμα για μικρό ποσοστό απομάκρυνσης προκύπτει το συμπέρασμα ότι λειτουργία του πειράματος θα μπορούσε να διακοπεί στις 3h επεξεργασίας.



Σχήμα 12. Κατανάλωση ρεύματος ανά kg COD που απομακρύνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων της συγκεκριμένης εργασίας καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα.

1. Η ηλεκτροκροκίδωση αποτελεί μια ενδιαφέρουσα μέθοδο για την απομάκρυνση των ρύπων σε απόβλητα ζυθοποιίας, καθώς μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε ποσοστά 66,6% για το COD και 69,2% για τα TSS .
2. Η ηλεκτροκροκίδωση μπορεί να προτιμηθεί από την απλή κροκίδωση στα απόβλητα ζυθοποιίας, καθώς πέρα από την ικανοποιητική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, μπορεί να λειτουργήσει καταναλώνοντας μόλις 3,75KWh/kg COD όπου αποτελεί μια σχετικά χαμηλή κατανάλωση ρεύματος.
3. Η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος που επιτυγχάνεται κατά τη λειτουργία της ηλεκτροκροκίδωσης αποτελεί συνάρτηση της απόδοσης του συστήματος επεξεργασίας.
4. Η λειτουργία του συστήματος ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης απομάκρυνε περαιτέρω το οργανικό φορτίο των αποβλήτων ζυθοποιίας σε ποσοστά 50,7% για το COD και 79,1% για τα TSS, επομένως αποτελεί ικανοποιητική μέθοδο.
5. Οι συνολικές απομακρύνσεις για το πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης 20min και της περαιτέρω επεξεργασίας με το σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης ήταν 82,9% για το COD, 92,7% για τα TSS και 55,2% για το DOC. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η επεξεργασία αποβλήτων ζυθοποιίας με ηλεκτροκροκίδωση και σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης αποτελεί μέθοδο υψηλής αποτελεσματικότητας.
6. Η δυσκολότερη απομάκρυνση κατά την επεξεργασία των αποβλήτων ζυθοποιίας είναι το DOC για το οποίο πραγματοποιήθηκε 12,4% απομάκρυνση με την μέθοδο τη ηλεκτροκροκίδωσης και 52,5% απομάκρυνση με το σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης.
7. Η κατανάλωση ρεύματος για το σύστημα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης έφτασε στις 35,2 KWh/kg COD. Επομένως, παρά το γεγονός ότι η μέθοδος παρουσιάζει σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης, μπορεί να επιφέρει υψηλό κόστος λόγω της μεγάλης κατανάλωσης ρεύματος.

8. Η παράλληλη λειτουργία των διεργασιών ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης λειτούργησε ικανοποιητικά με πυκνότητα ρεύματος  $2,9 \text{ mA/cm}^2$ . Άρα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μέθοδος μπορεί να φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα ακόμα και υπό συνθήκες χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος.
9. Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διακυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών  $1,82 - 1,84 \text{ mS/cm}$  κατά τη ηλεκτροκροκίδωση, ενώ κατά το πείραμα της ηλεκτροκροκίδωσης - ηλεκτροχημικής οξείδωσης διακυμάνθηκαν μεταξύ του εύρους  $1,80 - 1,85 \text{ mS/cm}$ . Όσον αφορά το pH, οι τιμές του και για τα 2 πειράματα ήταν μεταξύ  $5,5 - 6$ . Επομένως συμπεραίνουμε ότι η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του pH, παραμένει στάσιμη για απόβλητα ζυθοποιίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) [www.Slideshare.net](http://www.Slideshare.net). Στάδια παραγωγής μπίρας.
- 2) Γριζόπουλος Ε. (2012). Χαρακτηριστικά και τρόποι επεξεργασίας των αποβλήτων από βιομηχανίες τροφίμων.
- 3) Βοζίκης Δ., Καρπουζής Δ. (2011). Διαχείριση των αποβλήτων Αθηναϊκής Ζυθοποιίας.
- 4) <http://www.beerbartender.gr/hygiene-production-of-beer>.
- 5) UNEP (United Nations Environment Programme) (1995). Cleaner production in the food industry.
- 6) UNIDO (1995). "Output of a seminar on Energy Conservation in Food Processing Industry".
- 7) Economopoulos A. (1993). Assessment of sources of air, water and land pollution; A guide to rapid source inventory techniques and their use in formulating environmental control strategies. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- 8) Θεονίτσα Π. (2016). Περιβαλλοντικές επιπτώσεις επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες.
- 9) Taiganides E. (1998). Animal Waste. WHO, Copenhagen.
- 10) Μαρκαντωνάτος Γ. (1990). Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων.
- 11) Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. (2001). Η οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές βιομηχανίας τροφίμων.
- 12) Δερμεντζής Κ., Μαρμάνης Δ., Φραγκίδης Κ., Ουζούνης Κ. (2011). Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά βιομηχανικά απόβλητα επιμεταλλωτηρίων με χημική και ηλεκτροχημική κροκίδωση.
- 13) Σωτηρόπουλος Σ. (2004). Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημικής επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων
- 14) [el.wikipedia.org](http://el.wikipedia.org)
- 15) Ξηρουχάκης Μ. (2016). Ανάκτηση στρουβίτη από αστικά λύματα με χρήση αυτοθυσιαζόμενου ηλεκτροδίου μαγνησίου.

- 16) Comninellis C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion / combustion of organic pollutants for waste water treatment.
- 17) Vlyssides A., Israilides C., Loizidou M., Karvouni G., Mourafeti V. (1997). Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses.
- 18) Ντινιούρης Θ. (2015). Ηλεκτροχημική οξείδωση λυμάτων πλοίου.
- 19) Βλυσσίδης Α. (2004). Εφαρμογές Ηλεκτροχημικής Οξείδωσης στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- 20) Γκότση Μ. (2004). Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση.
- 21) Juttner K., Galla U., Schmieder H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry.
- 22) Israilides C. (1997). Olive oil wastewater with the use of an electrolysis system.
- 23) Rajkumar D., Palanivelu K. (2004). Electrochemical treatment of industrial wastewater.
- 24) Γραφιάς Π. (2008). Συνδυασμένη Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Πυρηνέλαιου με Ηλεκτροχημική Οξείδωση και Σύστημα Τεχνητού Υγροβιότοπου.
- 25) Chen G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology 38: 11-41.
- 26) Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R. (1998). Review of electro-assisted methods for water purification.
- 27) <http://www.csem.ch>.
- 28) Vijayaraghavan K., Ahmad D., Lesa R. (2006). Electrolytic treatment of beer brewery wastewater, Industrial and Engineering Chemistry Research 45 6854–6859.
- 29) Alhamad A.L., Ismail S., Bhatia S. (2005). Optimization of coagulation–flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. Environ. Sci. Technol. 39, 2828–2834.
- 30) Guida M., Matteia M., Roccab C.D., Mellusoc G., Meriç S. (2007). Optimization of alumcoagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater. Desalination 211, 113–127.

- 31) Geoffrey S., Simate A., John Cluett A., Sunny E., Evans T., Musapatika A., Sehliselo Ndlovu A., Lubinda F., Walubita B., Alex E., Alvarez C. (2011). The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art.
- 32) Goldammer T. (2008). The Brewers' Handbook, 2nd edition Apex Publishers, Clifton.
- 33) Sires I., Brillas E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review, *Environ. Int.* 40 (2012) 212–229.
- 34) Thiam A., Sires I., Centellas F., Cabot P.L., Brillas E. (2015). Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: identification of intermediates, *Chemosphere* 136 (2015) 1–8
- 35) Sires I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367
- 36) Boye B., Michaud P.A., Marselli B., Dieng M.M, Brillas E., Comninellis C. (2002). Anodic oxidation of 4-chlorophenoxyacetic acid on synthetic boron-doped diamond electrodes. *New Diamond Front. Carbon Technol.* 12 (2002) 63–72.
- 37) Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.A., Rodrigo M.A., Comninellis C. (2003). Electro generation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79–D83.
- 38) Rapid assessment of sources of air, water and land pollution, WHO offset publication No62, WHO, Geneva 1982.
- 39) Adesoji T., Joseph K. (2015). Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country: A review. Department of Civil Engineering and Surveying, Mangosuthu University of Technology, Durban, South Africa.
- 40) Hakizimana J.N., Gourich B., Chafi M., Stiriba Y., Vial C., Drogui P., Naja J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination* 404 (2017) 1-21.
- 41) Holt P.K. (2002). Electrocoagulation: Unraveling and Synthesizing the Mechanisms behind a Water Treatment Process. The University of Sydney, (Thesis report).

- 42) Kobya M., Can O.T., Bayramoglu M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. J. Hazard. Mater. B100 (2003) 163–178
- 43) Mouedhen G., Feki M., De Petris Wery M., Ayedi H.F. (2008). Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. J. Hazard. Mater. 150 (2008) 124–135
- 44) Chen X., Chen G., Yue P.L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. Sep. Purif. Technol. 19 (2000) 65–76.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Πίνακας 5: 1<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD πριν την καθίζηση)

COD <sub>πριν την καθίζηση</sub> (mg/L)	t(min)	Απομάκρυνση % (COD)
6936,8	0	0
6096,8	5	12,1
5928,8	10	14,5
4952,8	20	28,6
3169,4	30	54,3
2656	45	61,7

Πίνακας 6: 1<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD μετά την καθίζηση)

COD <sub>μετά την καθίζηση</sub> (mg/L)	t(min)	Απομάκρυνση % (COD)
6936,8	0	0
2464,8	5	64,5
2304,8	10	66,8
2070,4	20	70,2
2016,4	30	70,9
1768,4	45	74,5

Πίνακας 7: 1<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (TOC)

t(min)	TOC
0	753,5
5	606,6
10	675,2
20	674,5
30	698,6
45	677,9

Πίνακας 8: 2<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD πριν την καθίζηση)

<b>COD<sub>πριν την καθίζηση</sub> (mg/L)</b>	<b>t(min)</b>	<b>Απομάκρυνση % (COD)</b>
6936,8	0	0
3997,2	5	42,4
3721,2	10	46,4
2941,2	20	57,6
2689,2	30	61,2
2317,2	45	66,6

Πίνακας 9: 2<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (COD μετά την καθίζηση)

<b>COD<sub>μετά την καθίζηση</sub> (mg/L)</b>	<b>t(min)</b>	<b>Απομάκρυνση % (COD)</b>
6936,8	0	0
2490,6	5	64,1
2304,8	10	66,8
2010,6	20	71,0
1830,6	30	73,6
1938,6	45	72,1

Πίνακας 10: 2<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (TOC)

<b>t(min)</b>	<b>TOC</b>
0	686,3
5	676,7
10	672,9
20	662,9
30	629,8
45	600,9

Πίνακας 11: 2<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης (TSS)

t(min)	Στερεά πριν την καθίζηση(mg/L)	Στερεά μετά την καθίζηση(mg/L)
0	3040	3040
5	1613,3	413,3
10	743,3	1840
20	614	392,5
30	796,7	695
45	1210	937,5

Πίνακας 12: Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης (COD)

t(h)	COD(mg/L)	Απομάκρυνση %
0	2451	0
0,5	2152,8	12,2
1	1984,8	19,0
2	1832,8	25,2
3	1360,8	44,5
5	1364,4	31,3
6	1208,4	34,06809254

Πίνακας 13. Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης (COD)

t(h)	TOC
0	647,2
0,5	551,9
1	588,7
2	529,0
3	518,2
4	421,9
5	356,7
6	307,6

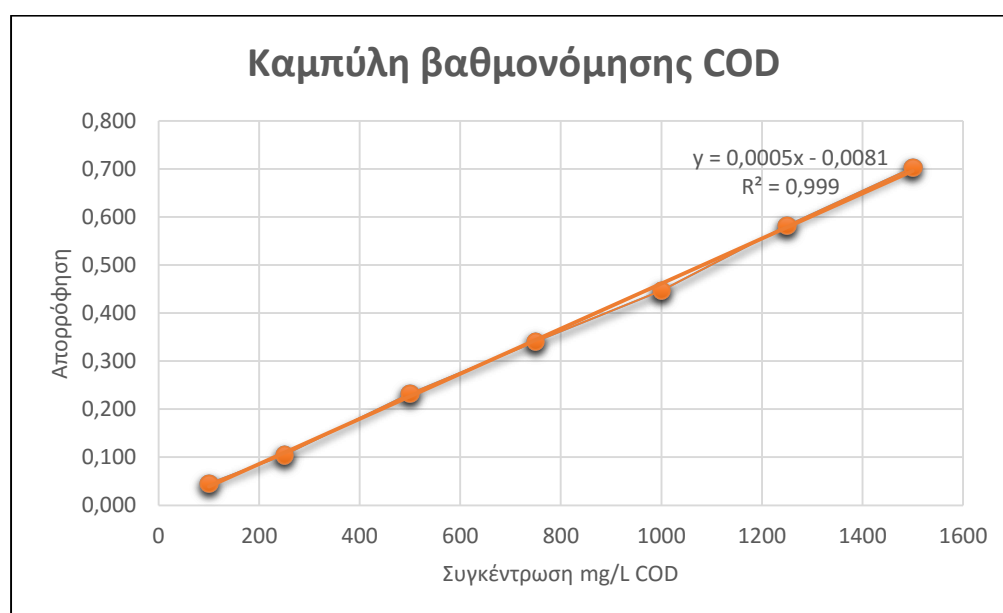
Πίνακας 14. Πείραμα ηλεκτροκροκίδωσης – ηλεκτροχημικής οξείδωσης < COD >

t(h)	Στερεά(mg/L)
0	1066,7
0,5	468
1	245,7
2	355,7
3	184,3
4	202,5
5	222,5
6	222,5

## ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

Πίνακας 15: Καμπύλη βαθμονόμησης COD.

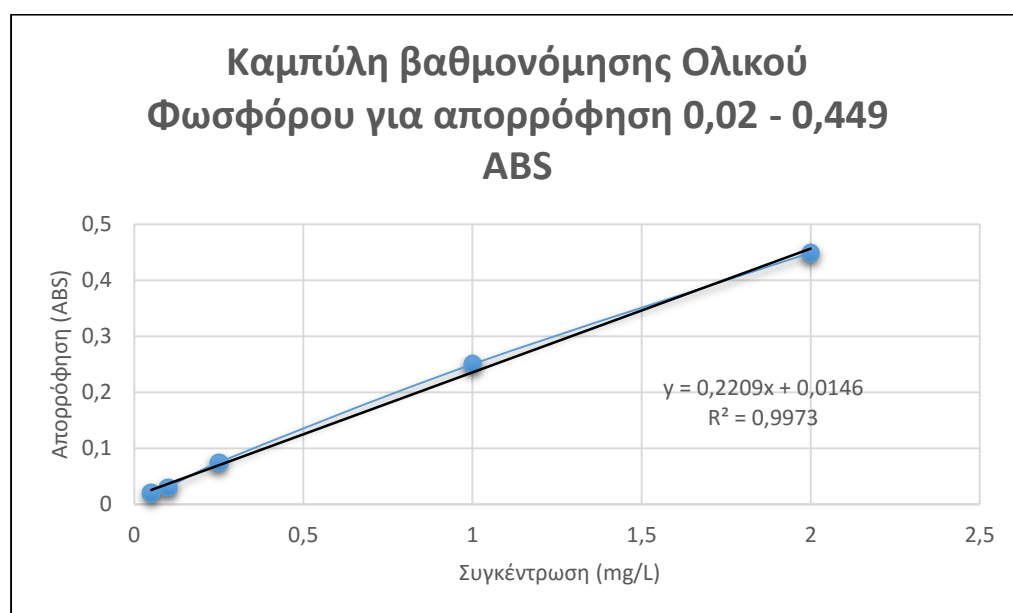
Συγκέντρωση mg/L COD	Απορρόφηση
100	0,045
250	0,105
500	0,232
750	0,341
1000	0,447
1250	0,582
1500	0,703



Σχήμα 13: Καμπύλη βαθμονόμησης COD

Πίνακας 16: Καμπύλη βαθμονόμησης Ολικού φωσφόρου (TP) για απορρόφηση 0,02–0,449 ABS.

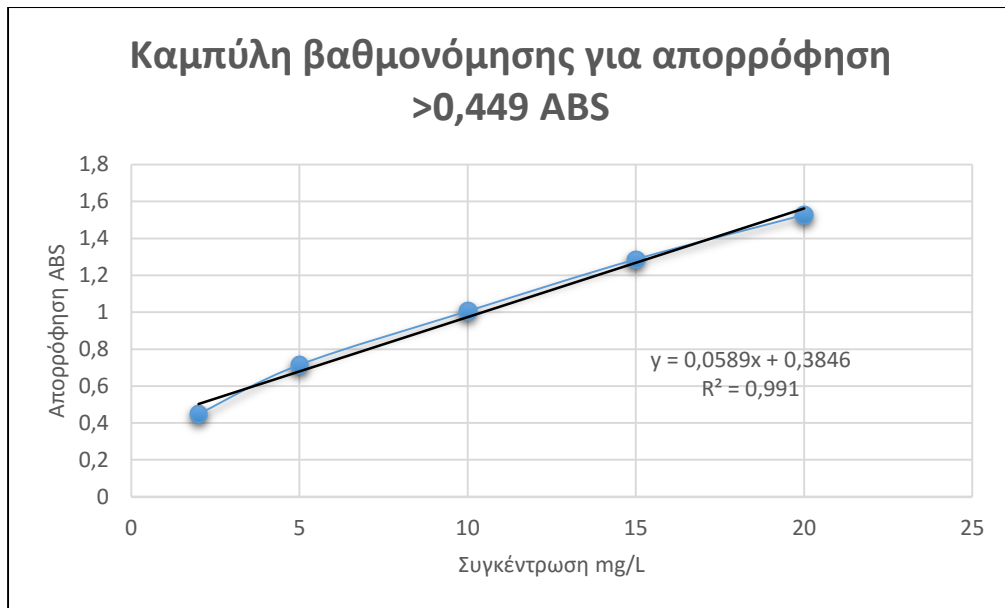
Συγκέντρωση mg/L	Απορρόφηση (ABS)
0,05	0,02
0,1	0,03
0,25	0,075
1	0,25
2	0,449



Σχήμα 14: Καμπύλη βαθμονόμησης ολικού φωσφόρου (0,02-0,449 ABS)

Πίνακας 17: Καμπύλη βαθμονόμησης Ολικού φωσφόρου (TP) για απορρόφηση > 0,449 ABS.

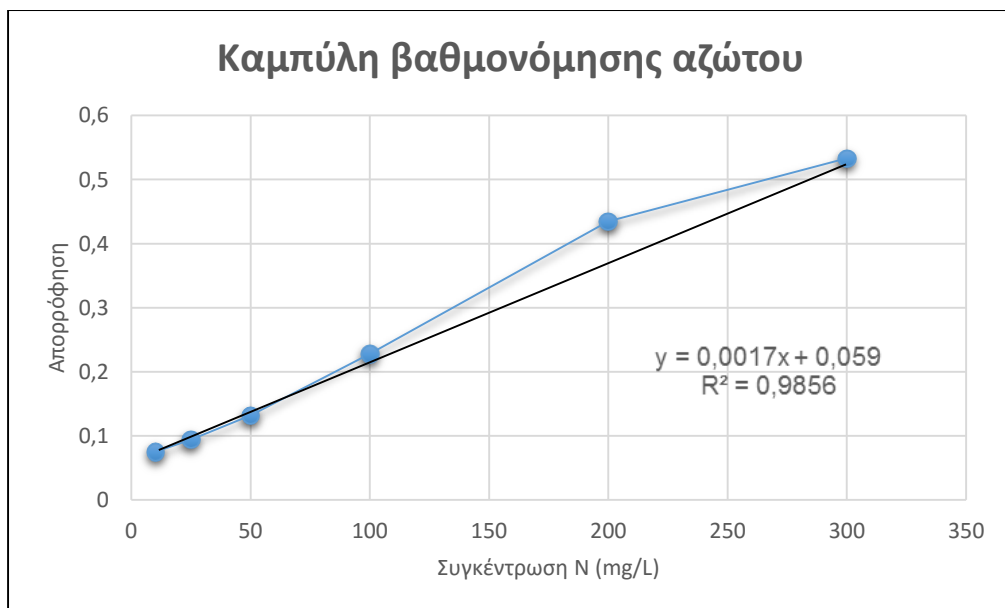
Συγκέντρωση mg/L	Απορρόφηση (ABS)
2	0,449
5	0,715
10	1,006
15	1,287
20	1,528



Σχήμα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης ολικού φωσφόρου (>0,449 ABS)

Πίνακας:18 Καμπύλη βαθμονόμησης Αζώτου.

Συγκέντρωση N (mg/L)	Απορρόφηση
10	0,075
25	0,094
50	0,132
100	0,228
200	0,435
300	0,533



Σχήμα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης ολικού φωσφόρου (>0,449 ABS)

