



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Συσχέτιση συγκεντρώσεων TOC και COD κατά τα
στάδια βιολογικής επεξεργασίας των αποβλήτων
βιομηχανίας αμύλου

Αποστολοπούλου Βασιλική-Μαρίνα

Αθήνα, Φεβρουάριος 2010

Επιβλέπων Καθηγητής: Α. Βλυσίδης

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, διερευνήθηκε η συσχέτιση της συγκέντρωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου με τη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στις διάφορες φάσεις της επεξεργασίας των αποβλήτων μιας βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν δείγματα από διάφορα σημεία της μονάδας επεξεργασίας των αποβλήτων της βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου TASTY FOODS. Πραγματοποιήθηκαν 12 δειγματοληψίες σε 12 διαφορετικές χρονικές στιγμές. Σε κάθε δειγματοληψία ελήφθησαν δείγματα από πέντε (5) διαφορετικά σημεία της μονάδας. Συγκεκριμένα λαμβάνονταν δείγματα από τα ακόλουθα σημεία:

- Σημείο Α: Εισερχόμενο απόβλητο
- Σημείο Β: Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1
- Σημείο Γ: Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα
- Σημείο Δ: Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2
- Σημείο Ε: Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία

Αποδείχθηκε ότι σε μία μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων η οποία δε βρίσκεται στο στάδιο της έναρξης (Start-up), εκτός από το εισερχόμενο απόβλητο οι συγκεντρώσεις τόσο του ολικού οργανικού άνθρακα όσο και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου εμφανίζουν μικρή στατιστική διακύμανση.

Επιπλέον αποδείχθηκε ότι η εφαρμογή βιολογικών διεργασιών με υψηλή απόδοση επιφέρει μείωση του λόγου COD/TOC. Συγκεκριμένα στην αναερόβια βιολογική διεργασία παρατηρήθηκε μείωση 25% και στην αερόβια 56%. Η συνολική διεργασία επέφερε μείωση ίση με 67%.

Αναπτύχθηκε αλγόριθμος προσδιορισμού του μοριακού τύπου του υποστρώματος με δεδομένες τις συγκεντρώσεις TOC και COD. Έτσι, προέκυψαν οι ακόλουθοι χημικοί τύποι:

- Εισερχόμενο απόβλητο: $C_{6.6}H_{11}O$
- Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1: $C_{6.8}H_{14}O$
- Εκροή αναερόβιου χωνευτήρα: $C_{1.56}H_{1.9}O$
- Τελική εξόδος: $C_{0.67}H_{0.41}O$

Τέλος, προέκυψε μια σχέση η οποία συσχετίζει τη συγκέντρωση TOC με το COD:

$TOC = 3.7186 COD^{0.644}$, όπου TOC και COD σε mg/L με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.87$.

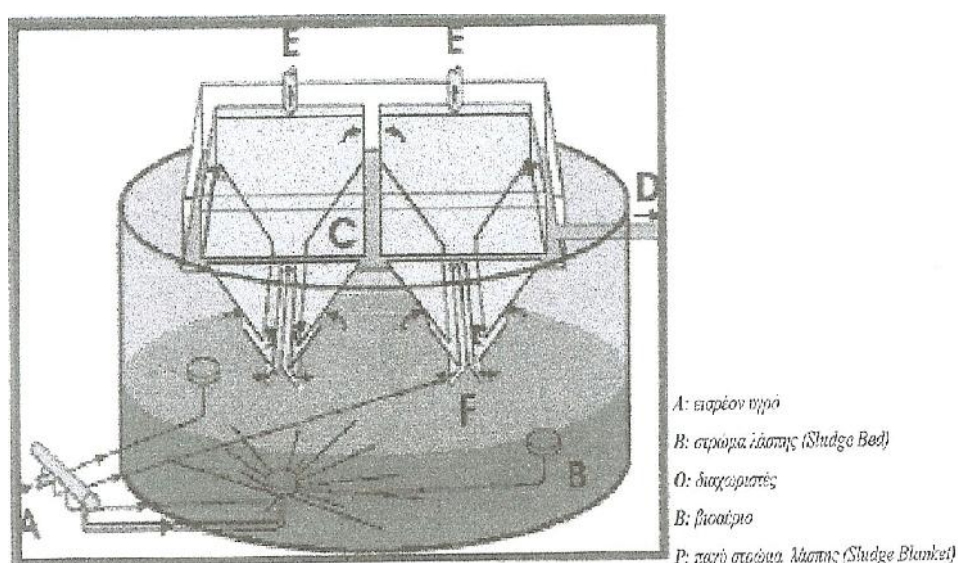
Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Τα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων είναι κατάλληλα για αναερόβια επεξεργασία εξαιτίας του ότι σπάνια περιέχουν τοξικές ή παρεμποδιστικές ενώσεις (Foresti, 1990). Στην πραγματικότητα, εκτός από το καθάρισμα του εξοπλισμού, των πατωμάτων και των τοίχων στο τέλος κάθε εργάσιμης μέρας όπου συνήθως χρησιμοποιούνται χημικά και απορρυπαντικά, οι άλλες πηγές αποβλήτων σχετίζονται με την προετοιμασία και την επεξεργασία πρώτων υλών. Για το λόγο ακριβώς αυτό, τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων εξαρτώνται κυρίως από τη φύση της διεργασίας των οργανικών υλών. Κατά κανόνα εσχαρισμός, αμμοσυλλέκτες, εξισορρόπηση παροχής και ρύθμιση pH είναι τα προκαταρκτικά στάδια που δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες ώστε τα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων να μπορούν να υποστούν με επιτυχία επεξεργασία μέσω βιολογικών μεθόδων (Oliva et al., 1995).

Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνικών επεξεργασίας, στις περιπτώσεις αυτές ενδείκνυνται διάφορα είδη βιολογικών μεθόδων. Για πολλά χρόνια τεχνικές ενεργοποιημένης λάσπης (activated sludge) χρησιμοποιούνται με επιτυχία. Ωστόσο, πρόκειται για τεχνικές αρκετά ενεργοβόρες. Έτσι τα τελευταία χρόνια, η χρήση της αναερόβιας τεχνολογίας για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών έχουν κερδίσει έδαφος σε πολλές χώρες (Rodriguez-Martinez et al, 2002, Gohary et al., 1999). Μεταξύ των διάφορων αναερόβιων διεργασιών, ο αντιδραστήρας Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) είναι ο πιο διαδεδομένος για την περίπτωση της επεξεργασίας των αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων (Gohary et al., 1999). Ο κύριος λόγος επιτυχίας των UASB αντιδραστήρων είναι η υψηλή δυναμικότητα τους σε σχέση με άλλα συστήματα. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι τα αναερόβια αυτά

συστήματα έχουν τη δυνατότητα να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες βιομάζας με υψηλή ικανότητα μεθανογένεσης. Στους UASB αντιδραστήρες η αποτελεσματική συγκράτηση της λάσπης επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός εκλεπτυσμένου διαχωριστήρα τριών φάσεων στην κορυφή του αντιδραστήρα, ο οποίος διαχωρίζει το παραγόμενο βιοαέριο, τη λάσπη και το επεξεργασμένο απόβλητο. Η βιομάζα αναπτύσσεται με υψηλούς ρυθμούς σε μορφή granular σωματιδίων πολύ καλής καθιζησιμότητας (Driessen and Yspeert, 1999). Απεικόνιση του αντιδραστήρα UASB δίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα: Εσωτερική μορφή αναερόβιου αντιδραστήρα UASB

Τα απόβλητα των βιομηχανιών επεξεργασίας πατάτας περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βιοαποδομήσιμων συστατικών, όπως είναι το άμυλο και οι πρωτεΐνες (Abeling and Seyfried, 1993, Hadjivassilis et al., 1997, Zoutberg and Eker, 1999). Τα απόβλητα, λοιπόν, αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως σύνθετα απόβλητα εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων αιωρούμενων στερεών, υψηλού ποσοστού αδιάλυτου COD και σημαντικών ποσοτήτων αφριστικών συστατικών, όπως πρωτεΐνες και λίπη (Πίνακας 1) (Kalyuzhnyi et al., 1998).

Πίνακας 1: Κύρια χαρακτηριστικά αποβλήτων βιομηχανιών επεξεργασίας πατάτας.

Q (m ³ /d)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	TCOD _{in} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	T (°C)	pH
110-1047	1300-5340	1040-4272	4800-9025	1200-3650	12-29	6,14-6,9

Σε αντίθεση με μια τυπική αναερόβια μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, όπου ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου, καθώς και οι λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα σχετίζονται απ' ευθείας με την κατανάλωση του οργανικού φορτίου, σε μια μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων μιας βιομηχανίας αμύλου δεν συμβαίνει το ίδιο. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία αιωρούμενων οργανικών στερεών (άμυλο), του οποίου η διάρκεια υδρόλυσης καθιστά την πρόβλεψη των λειτουργικών παραμέτρων πιο πολύπλοκη. Για το λόγο ακριβώς αυτό, η διακύμανση των λειτουργικών παραμέτρων με το χρόνο έχει ισχυρή επίδραση στη λειτουργία και κατ' επέκταση και στον έλεγχο του αντιδραστήρα UASB. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ένα μεγάλο πλήθος μετρήσιμων παραμέτρων (χειραγωγίσιμων ή μη) επηρεάζει την απόδοση του UASB αντιδραστήρα, ένα δυναμικό μαθηματικό μοντέλο της λειτουργικής παραμέτρου του λόγου των πτητικών λιπαρών οξέων προς την όξινη ανθρακική αλκαλικότητα που να βασίζεται σε ανάλυση χρονοσειρών αυτών των παραμέτρων είναι ένα μείζονος σημασίας, σχεδόν αναντικατάστατο εργαλείο για τον έλεγχο της λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας των αποβλήτων.

Κεφάλαιο 2

Βιομηχανία επεξεργασίας αμύλου TASTY FOODS

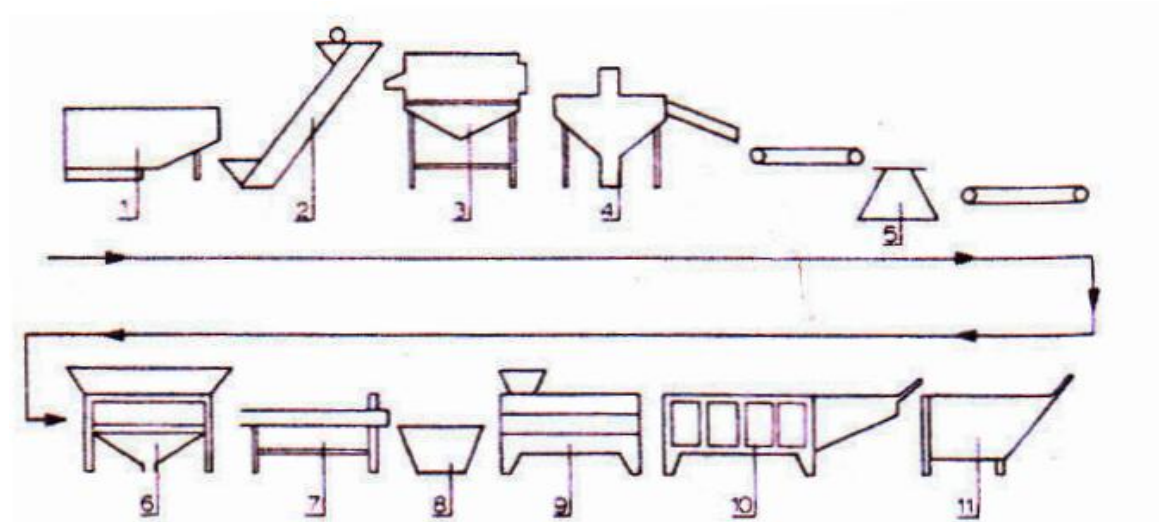
2.1 Παραγωγική διαδικασία

Ο χρόνος ζωής των chips δεν είναι μεγάλος (1-2 μήνες). Επομένως προκειμένου να είναι πάντα διαθέσιμα στην αγορά, θα πρέπει να παρασκευάζονται για 8-10 μήνες το χρόνο. Το γεγονός αυτό απαιτεί συνεχή παραγωγή και επιπλέον μακροχρόνια αποθήκευση των πατατών εκτός εάν οι κλιματολογικές συνθήκες επιτρέπουν τη χρήση εναλλακτικών συγκομιδών οπότε και οι περίοδοι αποθήκευσης ελαττώνονται (Lisinka and Leszczynski, 1989).

Η παραγωγική διαδικασία, που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των chips, διαφέρει από χώρα σε χώρα. Διαφορές υπάρχουν ακόμη και μεταξύ των κατασκευαστικών εταιρειών της ίδιας της χώρας. Γενικά, όμως, το τεχνολογικό σχήμα της παρασκευής των chips περιέχει τις ακόλουθες διαδικασίες: παραλαβή πατάτας, πλύσιμο, ζύγισμα, αποφλοιώση, κόψιμο σε λεπτές φέτες, πλύσιμο των φετών, μερικό στέγνωμα των φετών πριν το τηγάνισμα, τηγάνισμα, αλάτισμα, επιθεώρηση των τηγανισμένων chips, ζύγισμα και πακετάρισμα. Οι συσκευές που απαιτούνται για την παραγωγική διαδικασία των chips, φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2.1) (Lisinka and Leszczynski, 1989).

Αναλυτικότερα στη βιομηχανία Tasty η παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει βασικά 3 γραμμές παραγωγής, οι οποίες ανάλογα με το παραγόμενο προϊόν είναι:

- α) γραμμή παραγωγής τηγανισμένης πατάτας (chips)
 β) γραμμή παραγωγής νιφάδων καλαμποκιού (corn flakes) και pop corn
 γ) γραμμή παραγωγής σνακ (γαριδάκια, pellets, cranky, πιτσίνια) (Δροσερού, 1996).



Σχήμα 2.1: Προετοιμασία πατάτας (1) Μεγάλη χοάνη τροφοδοσίας (2) Ανυψωτήρας (3) Πλυντήριο (4) Destoner (5) Χοάνη αυτόματης ανύψωσης και ζυγίσματος (6) Μηχανή αποφλοιώσης (7) Επιφάνεια ελέγχου (8) Χοάνη υποδοχής (9) Μηχανή κοπής των πατατών (10) και (11) Συσκευές πλύσεως των λεπτών φετών των πατατών.

Στη συνέχεια θα περιγραφεί αναλυτικά η παραγωγική διαδικασία τηγανισμένης πατάτας, διότι αυτή μόνο έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το σκοπό της συγκεκριμένης εργασίας, μιας και είναι η μόνη που συνεισφέρει σημαντικά στην ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων.

Παραγωγή τηγανισμένης πατάτας

Αρχικά οι καρποί τοποθετούνται σε ειδικά διαμορφωμένο δοχείο (hopper) προκειμένου να τροφοδοτηθεί η γραμμή παραγωγής. Κατά την έξοδο τους από το hopper, με τη βοήθεια μεταφορικών ταινιών οι οποίες ταυτόχρονα πραγματοποιούν και αποχωμάτωση, οδηγούνται σε ένα περιστροφικό προπλυντήριο. Εκεί οι καρποί πλένονται με νερό για να απομακρυνθεί το χώμα

που καλύπτει το φλοιό τους. Το νερό πλύσης τροφοδοτείται στα πλυντήρια της πατάτας κατά την έναρξη της ημερήσιας παραγωγής και ακολούθως ανακυκλώνεται, ενώ ένα μέρος του απομαστεύεται και οδηγείται στην εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων, έτσι ώστε το ανακυκλοφορούν νερό πλύσης να διατηρεί μια σταθερή συγκέντρωση σε αιωρούμενα στερεά (χώματα). Πριν την ανακύκλωση του νερού, γίνεται ένας υποτυπώδης διαχωρισμός μέσω περιστροφικού τυμπάνου.

Στην έξοδο του πλυντηρίου υπάρχει ένας αποπετρωτής, που στόχο έχει να διαχωρίζει τους καρπούς από άλλα αντικείμενα λόγω διαφορετικού ειδικού βάρους. Τα αντικείμενα μεγαλύτερου ειδικού βάρους συγκεντρώνονται στον πυθμένα από όπου και απομακρύνονται ενώ αυτά μικρότερου όπως κλαδιά κλπ. απομακρύνονται από την επιφάνεια μέσω μεταφορικής ταινίας. Για την ομαλή λειτουργία του αποπετρωτή απαιτείται μια συνεχής μικρή παροχή νερού για τη λίπανση των μηχανικών τμημάτων του.

Οι καρποί οδηγούνται σε δοχεία με περιστρεφόμενο πυθμένα, όπου ξεφλουδίζονται μηχανικά. Ταυτόχρονα διοχετεύεται καθαρό νερό στα δοχεία για την απομάκρυνση των φλοιών. Στη συνέχεια οι καρποί, αποφλοιωμένοι πια, οδηγούνται με τη βοήθεια ειδικών μεταφορικών ταινιών στο τραπέζι διαλογής. Οι ταινίες είναι κατά τέτοιο τρόπο διαμορφωμένες ώστε ταυτόχρονα με τη μεταφορά να διαχωρίζουν τους καρπούς σε δύο κατηγορίες μεγεθών. Οι πιο μεγάλοι τεμαχίζονται με ειδικές λεπίδες. Ακολουθεί χειρωνακτική διαλογή του συνόλου των καρπών και απομάκρυνση μέρους τους ή και ολόκληρων εάν εμφανίζουν μετα-συλλεκτικές ασθένειες κατά τη συντήρηση ώστε να κρίνονται ακατάλληλοι για περαιτέρω επεξεργασία. Τα απομακρυνόμενα μέρη συλλέγονται σε κάδους και διατίθενται ως στερεά απόβλητα.

Εν συνεχεία η γραμμή παραγωγής χωρίζεται σε δύο επιμέρους γραμμές, καθεμιά από τις οποίες πραγματοποιεί τα ακόλουθα:

Οι καρποί εισέρχονται σε μηχανή κοπής, όπου κόβονται σε λεπτές φέτες (chips). Κάθε επιμέρους γραμμή περιλαμβάνει τρεις μηχανές κοπής, εκ των οποίων δύο λειτουργούν συνεχώς και μία είναι εφεδρική. Για την ομαλή λειτουργία των μηχανών αυτών, απαιτείται συνεχής παροχή καθαρού νερού ώστε οι λεπίδες κοπής να διατηρούνται σε καλή κατάσταση. Τα chips μεταφέρονται στο προπλυντήριο, επιπλέοντα σε ένα ρεύμα νερού ακολουθώντας τη διαδρομή ενός καναλιού. Η απαραίτητη παροχή νερού για τη διαδικασία αυτή εξασφαλίζεται από την προστιθέμενη ποσότητα νερού στα μηχανήματα κοπής και μια ποσότητα νερού που ανακυκλοφορείται από το προπλυντήριο. Στόχος του προπλυντηρίου είναι να απομακρυνθεί το ελεύθερο άμυλο καθώς και μικρά κομμάτια πατάτας. Η παρουσία του αμύλου στο νερό πλύσης δημιουργεί προβλήματα αφρισμού και για το λόγο αυτό προστίθενται αντιαφριστικά μέσα.

Ακολούθως προκειμένου να στρωθούν οι λεπτές φέτες πατάτας κατά το δυνατό ομοιόμορφα στη διάτρητη μεταφορική ταινία χρησιμοποιούνται μικρές παροχές καθαρού νερού, που διοχετεύονται μέσω ψεκαστήρων (μπεκ). Το τελικό και ουσιαστικό πλύσιμο των chips πραγματοποιείται στο επόμενο στάδιο μέσω ψεκαστήρων και από τις δύο πλευρές της μεταφορικής ταινίας. Για λόγους υγιεινής, απαιτείται η παροχή του νερού στο στάδιο αυτό να είναι από καθαρό νερό. Το νερό που χρησιμοποιείται στο στάδιο αυτό υπερχειλίζει στο προπλυντήριο. Κατόπιν οι φέτες στεγνώνονται, με στράγγιση του νερού πλύσης που είναι προσκολλημένο σε αυτές. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια ατμοσφαιρικού αέρα.

Ακολουθεί τηγάνισμα των chips σε ειδική μηχανή τηγανίσματος (cooker) τύπου «καθαρής ατμόσφαιρας» (kleenheat). Οι δύο παράμετροι ελέγχου που καθορίζονται ανάλογα με την ποιότητα της πατάτας είναι η πτώση θερμοκρασίας καθώς και η ταχύτητα ροής κατά μήκος του τηγανιού. Για κάθε ποικιλία πατάτας καθορίζονται από το χειριστή οι παράμετροι ελέγχου του τηγανίσματος, ενώ για μικροδιαφορές στα χαρακτηριστικά των καρπών της ίδιας ποικιλίας υπάρχει εσωτερικό κύκλωμα αυτόματου ελέγχου. Αυτό

αποτελείται από έναν ανιχνευτή IR ο οποίος μετρά την υγρασία των τηγανισμένων chips από απόσταση και μεταβάλλει ανάλογα τις αντίστοιχες παραμέτρους.

Το τηγάνισμα γίνεται με φυτικό λάδι (palmolein) στους 190°C περίπου. Το λάδι τηγανίσματος ανακυκλοφορείται συνεχώς στο τηγάνι μέσω μιας αντλίας αφού διέλθει προηγουμένως από εναλλάκτη θερμότητας (heat exchanger) όπου εισέρχεται με θερμοκρασία 170°C και θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία τηγανίσματος (190°C). Ο ρυθμός ανακυκλοφορίας του λαδιού στο τηγάνι ανέρχεται σε 181m³/h. Η ποσότητα όμως του λαδιού που περιέχεται στο κύκλωμα είναι 3650l. Θεωρείται ότι η πλήρης ανανέωση λαδιού πραγματοποιείται σε 7h. Η θέρμανση στον εναλλάκτη γίνεται μέσω της θερμότητας των καυσαερίων, που δημιουργούνται στο θάλαμο μετάκαυσης κάτω από τον εναλλάκτη. Στο θάλαμο αυτό γίνεται η καύση των ατμών του λαδιού που εκλύονται από το τηγάνι. Στο τέλος της δεύτερης βάρδιας το λάδι του τηγανιού και η αποστράγγιση από τον εναλλάκτη θερμότητας οδηγούνται στη δεξαμενή ημερήσιας κατανάλωσης (residual oil tank), αφού προηγουμένως ψυχθεί μέσω ενός υγρόψυκτου εναλλάκτη ο οποίος καταναλώνει κατ' ελάχιστο 15m³/d νερού. Την επόμενη μέρα ανακυκλοφορείται μέσω μιας αντλίας στο τηγάνι αφού προηγουμένως διέλθει από το δοχείο φίλτρανσης και συγκράτησης αιωρούμενων στερεών (fines box). Η θέρμανση του λαδιού, στην έναρξη της ημερήσιας λειτουργίας γίνεται πάλι στον εναλλάκτη θερμότητας, τώρα όμως μόνο με τα καυσαέρια από την καύση του υγραερίου που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στον εναλλάκτη, δεδομένου ότι ακόμη δεν έχουν παραχθεί οι ατμοί του λαδιού που υποβοηθούν ενεργειακά ως ένα βαθμό το σύστημα μετάκαυσης θέρμανσης.

Ακολουθεί αλάτισμα των τηγανισμένων chips ή προσθήκη ρίγανης και άλλων αρωμάτων. Τα έτοιμα προϊόντα ζυγίζονται σε ειδικές μηχανές και συσκευάζονται αυτόματα σε φάκελα από πολυπροπυλένιο. Ακολουθεί συσκευασία των φακέλων σε χαρτοκιβώτια, τα οποία αποθηκεύονται στο

χώρο έτοιμων προϊόντων από όπου φορτώνονται σε φορτηγά αυτοκίνητα και διανέμονται στην πελατεία της επιχείρησης.

2.2 Χαρακτηριστικά αποβλήτων

Στη βιομηχανία Tasty απόβλητα από την παραγωγή των chips προέρχονται από τη αποφλοιώση και το πλύσιμο τόσο της α' ύλης όσο και των λεπτών φετών πατάτας πριν τηγανιστούν. Τα παραγόμενα απόβλητα κατά την παραγωγική διαδικασία απομακρύνονται με τη βοήθεια ποσοτήτων νερού. Υγρά απόβλητα παράγονται και από το πλύσιμο του εργοστασίου (δαπέδων) και του εξοπλισμού. Τα υγρά αυτά περιέχουν λάδια, γράσα και διάφορα κατάλληλα απορρυπαντικά, που χρησιμοποιούνται. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την παραγωγική διαδικασία παράγονται και στερεά απόβλητα, τα οποία όμως διατίθενται στην χωματερή καθώς δεν περιέχουν κανένα τοξικό συστατικό (Κρανιδιώτη, 2000).

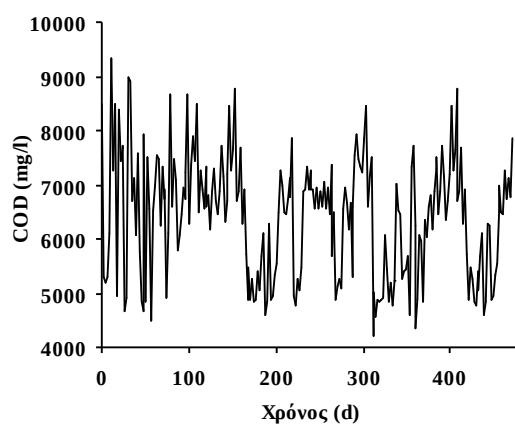
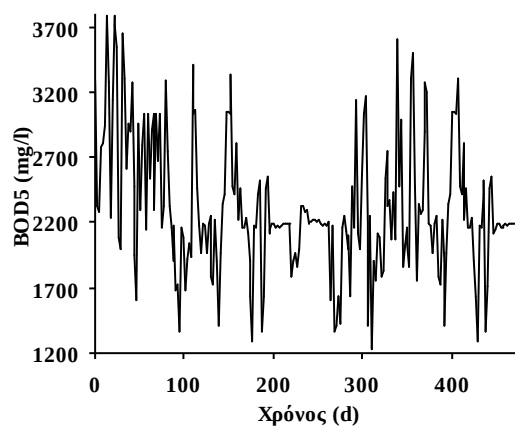
Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τον εξωτερικό καθαρισμό της α' ύλης περιέχουν εδαφικά κυρίως συστατικά και σε μικρότερες ποσότητες κάποια ζιζανιοκτόνα. (Κάρράτι and Schultheisz, 1984). Τα απόβλητα που προκύπτουν από το πλύσιμο και την αποφλοιώση της πατάτας καθώς και από τις κατεργασίες εκπλύσεως του αμύλου περιέχουν στερεά απόβλητα, που προέρχονται από την αποφλοιώση, άμυλο και διάφορα άλλα συστατικά εν διαλύσει. Τα υλικά που βρίσκονται εν διαλύσει σε αυτά τα απόβλητα είναι κυρίως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, αζωτούχες ενώσεις, συνδετικοί ιστοί, οργανικά οξέα, λίπη και ανόργανα συστατικά. (Δροσερού,1996).

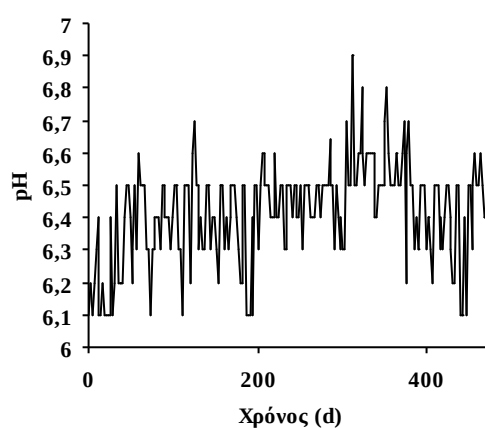
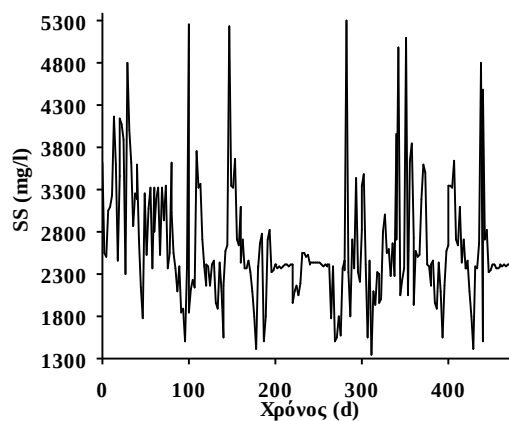
Ενδεικτικά, αναφέρουμε το ρυπαντικό φορτίο μιας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής chips στον πίνακα 2.1 καθώς και τα διαγράμματα μεταβολής των BOD₅, COD, SS και Ph με το χρόνο. Η ποσότητα των αποβλήτων συμπίπτει πρακτικά με την αντίστοιχη κατανάλωση νερού. Επομένως, οι παροχές αποβλήτων ανά στάδιο παραγωγικής διαδικασίας φαίνονται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.1:

Ρυπαντικό Φορτίο Αποβλήτων Βιομηχανικής Μονάδας Παραγωγής chips

Παράμετρος	Τιμές
BOD ₅	1200 – 3650mg / l
COD	4800 – 9025mg / l
SS	1300 – 5340mg / l
Ph	6,14 – 6,90
* : Μετρήσεις της ΕΤΒΑ για την TASTY Θεσσαλονίκης	





Πίνακας 2.2 :
Ημερήσια παροχή αποβλήτων βιομηχανίας Tasty

	Παροχή αποβλήτων (m ³ /d)		
Στάδιο παραγωγικής διαδικασίας	Ελάχιστη	Μέγιστη	Μέση
Πρόπλυση Πατάτας	70	106	96
Αποφλοιώση Πατάτας	70	106	96
Τεμαχισμός πατάτας σε chips και πλύση	212	318	288

Το χαρακτηριστικό των αποβλήτων από βιομηχανία παραγωγής chips είναι η μεγάλη περιεκτικότητα αιωρούμενων κόκκων αμύλου αλλά και εν διαλύσει πρωτεϊνικών ενώσεων και άμυλο, σε μικρότερη ποσότητα.

Η παρουσία του αμύλου, το οποίο ενδεικτικά αναφέρουμε ότι αποτελεί τα 3/4 του ξηρού τμήματος της πατάτας, δημιουργεί διάφορα προβλήματα στην επεξεργασία των αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, το άμυλο είναι αδιάλυτο σε κρύο νερό. Οι κόκκοι αμύλου, όμως, διογκώνονται στο νερό, ακόμη και αν είναι κρύο. Η αύξηση αυτή κυμαίνεται από 29 έως και 47%. Όταν οι κόκκοι θερμαίνονται η παραπάνω αύξηση είναι εντονότερη. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται αναντιστρεπτή διόγκωση των κόκκων του αμύλου παρουσία του νερού. Το φαινόμενο ονομάζεται ζελατινοποίηση και η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι μεταξύ 56-66°C. Κατά το φαινόμενο αυτό παράγεται μια ομογενής μάζα υψηλού ιξώδους, η οποία είναι ένα κολλοειδές διάλυμα αμύλου. Η ζελατινοποίηση, εκτός από τη θερμοκρασία, μπορεί να προκληθεί και με την προσθήκη χημικών ουσιών. Ο βαθμός ζελατινοποίησης ελαττώνεται όταν η συγκέντρωση των αιωρημάτων αμύλου είναι μεγάλη (πάνω από 20%). Αυτό οφείλεται στην ανεπαρκή ποσότητα του νερού για το σχηματισμό κολλοειδών σωματιδίων (Κρανιδιώτη, 2000).

Το φαινόμενο αυτό καθιστά δύσκολη την επεξεργασία όχι τόσο των υγρών αλλά των στερεών αποβλήτων, που διαχωρίζονται από το υγρό απόβλητο πρωτοβάθμια. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των αποβλήτων είναι ο αφρισμός. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην παρουσία των εν διαλύσει συστατικών (κυρίως άμυλο και πρωτεΐνες). Βέβαια δεν πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό για να θεωρούμε ότι αποτελεί πρόβλημα ιδιαίτερης προσοχής (Κρανιδιώτη, 2000).

2.3 Σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων βιομηχανίας TASTY

Το σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων από τη βιομηχανία Tasty βασίζεται στο συνδυασμό ενός αναερόβιου και ενός αερόβιου αντιδραστήρα. Τα απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας υφίστανται μια πρωτοβάθμια επεξεργασία διαχωρισμού των στερεών και ακολούθως αναερόβια βιολογική επεξεργασία, περιλαμβάνουσα μια δεξαμενή εξισορρόπησης-προοξυγένεσης και έναν αναερόβιο αντιδραστήρα. Στη συνέχεια τα απόβλητα υφίστανται αερόβια

βιολογική επεξεργασία ενεργού ιλύος. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει μια δεξαμενή εξισορρόπησης, μια δεξαμενή αερισμού και μια δεξαμενή καθίζησης (Δροσερού,1996).

Η αναερόβια μονάδα σχεδιάστηκε από την εταιρεία Biothane, η οποία εδρεύει στην Ολλανδία, ενώ το αερόβιο σύστημα από την εταιρεία Euromarket A.E. Ας περάσουμε όμως να εξετάσουμε λεπτομερέστερα ένα-ένα τα στάδια αυτής της επεξεργασίας (Κρανιδιώτη, 2000).

Αρχικά, λοιπόν, τα απόβλητα που προκύπτουν από τη λειτουργία του εργοστασίου εισέρχονται στο κανάλι χοντρής εσχάρισης, όπου τοποθετείται χειρονακτικά καθοριζόμενη επικλινής στατική εσχάρα με ανοίγματα ράβδων 20mm, προς συγκράτηση χονδρομερών στερεών (κομμάτια πατάτας, πέτρες, κλπ.). Τα εσχарίσματα συλλέγονται σε ένα μεταλλικό κάδο (Δροσερού,1996).

Τα εσχарισμένα απόβλητα εισέρχονται ακολούθως με τη βαρύτητα στο κανάλι αμμοσυλλογής, τραπεζοειδούς πυθμένα όπου γίνεται καθίζηση της άμμου και των ψιλών πετρών. Τα ιζήματα αντλούνται με αεραντλία προς έναν κάδο συλλογής τους και από εκεί διατίθενται στη χωματερή. Από τον αμμοσυλλέκτη, τα απόβλητα οδηγούνται με βαρύτητα σε φρεάτιο άντλησης, όπου ανυψώνονται μέσω όμοιων υποβρύχιων αντλιών εναλλασσόμενης λειτουργίας προς το επόμενο στάδιο επεξεργασίας, που είναι η εσχάρωση ψιλών στερεών. Πρόκειται ουσιαστικά για μια δεύτερη μονάδα ικανή να απομακρύνει μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων στερεών. Ανάλογα με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στα απόβλητα, η μείωση του BOD₅ στο στάδιο αυτό μπορεί να ανέλθει σε 5-10%. Αυτή η μονάδα αποτελείται από δυο όμοιες στατικές, επικλινείς σχάρες με ανοίγματα 0.5mm, οι οποίες μπορούν να κρατήσουν τα πολύ ψιλά στερεά. Οι σχάρες είναι αυτοκαθαριζόμενες με μηχανισμό απόξυσης (χτένι), που κινείται ανάμεσα στις σχισμές. Τα αποξεόμενα στερεά συλλέγονται στον ίδιο κάδο της χονδρής εσχάρωσης (Δροσερού,1996).

Τα απόβλητα, μετά τη φάση της μηχανικής επεξεργασίας, εισέρχονται με απλή φυσική ροή στη δεξαμενή ισορροπίας. Ο σκοπός της δεξαμενής αυτής είναι να εξομαλύνει τις ξαφνικές αιχμές του υδραυλικού ή ρυπαντικού φορτίου και να παραδώσει απόβλητα με σταθερή κατά το δυνατόν ποιότητα και παροχή, καθόσον η βιολογική επεξεργασία που πρόκειται να ακολουθήσει είναι γενικά ευαίσθητη στις απότομες και μεγάλες διακυμάνσεις των εισερχόμενων προς επεξεργασία φορτίων. Ο ρόλος της δεξαμενής ισορροπίας είναι ακόμη να προετοιμάσει τα απόβλητα για την αναερόβια βιολογική επεξεργασία, που θα ακολουθήσει. Στην πράξη έχει αποδειχθεί ότι η αναερόβια επεξεργασία ευνοείται εφόσον έχει προηγηθεί αποθήκευση των αποβλήτων σε μια αεριζόμενη δεξαμενή για να συντελεστεί μια πρώτη ταχεία οξυγένεση των αποβλήτων. Όσο μάλιστα αυξάνει η οξυγένεση στη δεξαμενή αυτή, τόσο βελτιώνεται η ποιότητα της ενεργού αναερόβιας λάσπης στον αναερόβιο αντιδραστήρα (Δροσερού,1996).

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) του αποβλήτου αποτελεί κύρια παράμετρο σχεδιασμού ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης και υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\text{HRT} = \text{όγκος} / \text{ροή} = V / Q$$

Στη δεξαμενή εξισορρόπησης-προοξυγένεσης η παράμετρος αυτή είναι ίση με 12 ώρες. Στη δεξαμενή αυτή γίνεται συνεχώς μέτρηση του pH με ειδικούς αισθητήρες. Για τη διατήρηση του pH στον αντιδραστήρα στην ουδέτερη περιοχή προστίθεται κατάλληλη ποσότητα διαλύματος NaOH (33%, $\rho = 1.36 \text{ mg/L}$). Για την αποφυγή διαταράξεως του αναερόβιου συστήματος όταν το pH ανέβει πολύ το σύστημα κλείνει αυτόματα (Δροσερού,1996).

Στη δεξαμενή αυτή ελέγχεται και η θερμοκρασία του εισρέοντος υγρού. Επειδή η ακολουθούσα αναερόβια επεξεργασία διεξάγεται από μεσόφιλα βακτήρια, στη δεξαμενή ισορροπίας, γίνεται θέρμανση των αποβλήτων μέχρι θερμοκρασία 18°C πριν αυτά εισέλθουν στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Η θέρμανση γίνεται με απευθείας εισαγωγή γυμνού ατμού στη δεξαμενή (Κρανιδιώτη, 2000).

Στη δεξαμενή εξισορρόπησης προστίθεται, τέλος, και σίδηρος υπό τη μορφή θειϊκού υποσιδήρου. Ανάλογα με την ποιότητα του αποβλήτου και τις απαιτήσεις του σε θρεπτικά μαζί με το διάλυμα του θειϊκού υποσιδήρου προστίθενται και οι θρεπτικές ουσίες. Για την επιτάχυνση της οξυγένεσης αλλά και για την αποφυγή καθιζήσεων, το περιεχόμενο της δεξαμενής αναδεύεται με ταχύστροφο υποβρύχιο αναδευτήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η δεξαμενή ισορροπίας είναι σκεπασμένη και οι ατμοί τόσο από τη δεξαμενή όσο και από το κανάλι του εκρέοντος υγρού απομακρύνονται με φυσητήρα (Κρανιδιώτη, 2000).

Από τη δεξαμενή ισορροπίας, τα απόβλητα εξέρχονται με άντληση, έτσι ώστε να τροφοδοτούν τον αναερόβιο αντιδραστήρα με σταθερό ρυθμό (Σχήμα 2.2). Ο συμβατικός αναερόβιος αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από μπετόν και είναι θερμομονωμένος. Το ύψος του είναι ίσο με 6m και το εμβαδόν επιφάνειας του είναι 119m^2 (Κρανιδιώτη, 2000).

Η αναερόβια επεξεργασία σε αντιδραστήρα UASB της εταιρείας Biothane βασίζεται στην τεχνολογία της αναερόβιας βιομάζας κοκκώδους μορφής. Οι ιδιότητες της κοκκώδους λάσπης επιβάλλεται από τις εσωτερικές συνθήκες και από την ταχύτητα ανόδου του υγρού και του αερίου να είναι εξαιρετικά καλές. Πραγματικά, η κοκκώδης λάσπη έχει καλές ιδιότητες καθίζησης (35-80 m/h) και υψηλή ενεργότητα (πάνω από 1 kg COD/kg VSS·d). Ο αντιδραστήρας της Biothane έχει ειδικό σύστημα εισόδου του αποβλήτου προκαλώντας διασπορά του εισρέοντος υγρού. Το σύστημα αποτελείται από τέσσερις κεφαλές και συνολικά υπάρχουν 24 σημεία εισόδου του αποβλήτου, τα οποία είναι κατάλληλα διασκορπισμένα στην επιφάνεια του πυθμένα του αντιδραστήρα (Κρανιδιώτη, 2000).

Έτσι, τα απόβλητα ανέρχονται μέσω του στρώματος κοκκώδους λάσπης, που έχει ιδιότητες ταχείας καθίζησης, όπου γίνεται η διάσπαση και η παραγωγή βιοαερίου κρατώντας παράλληλα τη λάσπη σε αιώρηση. Λόγω της υψηλής ταχύτητας ανόδου του παραγόμενου αερίου και του υγρού επιβάλλεται η χρησιμοποίηση κατάλληλου συστήματος διαχωρισμού τριών φάσεων (αερίου-

υγρού-στερεού) στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Στον αντιδραστήρα της Biothane, συγκεκριμένα, υπάρχουν δύο ειδικά σχεδιασμένοι διαχωριστήρες. Το βιοαέριο (Σχήμα 2.3) οδηγείται στο αεροφυλάκιο της μονάδας και από εκεί στον καυστήρα για παραγωγή ζεστού νερού, αν ο ρυθμός παραγωγής του το επιτρέπει. Στη βιομηχανία Tasty λόγω του χαμηλού οργανικού φορτίου, που εισέρχεται στον αναερόβιο αντιδραστήρα, η παραγωγή του βιοαερίου δεν επαρκεί για να λειτουργήσει ο εγκατεστημένος καυστήρας. Γι' αυτό και το παραγόμενο βιοαέριο καίγεται στην ατμόσφαιρα με πυρσό (Κρανιδιώτη, 2000).

Το υγρό απομακρύνεται από τον αναερόβιο αντιδραστήρα με υπερχειλίση. Στο κανάλι εξόδου υπάρχει ένας διαχωριστής, από τον οποίο διαβαρύνεται ένα μέρος του εκρεόντος υγρού επιστρέφει στη δεξαμενή εξισορρόπησης και το υπόλοιπο οδηγείται σε μια δεύτερη δεξαμενή εξισορρόπησης. Στη δεξαμενή αυτή το υγρό προετοιμάζεται για την αερόβια επεξεργασία. Πρέπει να σημειωθεί ότι με την ανακυκλοφορία του εκρεόντος υγρού ελαττώνεται η κατανάλωση του διαλύματος NaOH για τη ρύθμιση του pH στη δεξαμενή προοξυγένεσης (Κρανιδιώτη, 2000).

Η μέθοδος αερόβιας επεξεργασίας, η οποία επιλέχθηκε για αυτήν τη μονάδα, είναι αυτή της ενεργού ιλύος τύπου Sequencing Batch Reactor (SBR). Η μέθοδος αυτή, που διεξάγεται σε τρεις κύκλους (διάρκειας 8 ωρών) ανά ημέρα, είναι μια διαρκής διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται διάσπαση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων (οργανικό ρυπαντικό φορτίο), μέσω αερόβιων ετερότροφων μικροοργανισμών, που αναπτύσσονται στη δεξαμενή και χρησιμοποιούν το εισερχόμενο οργανικό φορτίο ως τροφή. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών συντελείται κάτω από αερόβιες συνθήκες, καθόσον το οξυγόνο αποτελεί το δεύτερο απαραίτητο συστατικό, μετά την τροφή, για το μεταβολισμό τους. Η χωρητικότητα του αερόβιου αντιδραστήρα (Sequence Batch Reactor, SBR) ανέρχεται σε 1050m³. Η διάρκεια και η συχνότητα του κάθε κύκλου ρυθμίζεται ανάλογα με την ποιότητα του αποβλήτου προκειμένου να παρέχονται οι κατάλληλες συνθήκες για την

οξείδωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, την νιτροποίηση και την απονιτροποίηση. Μετά το πέρας του αερισμού και της ανάμιξης πραγματοποιείται διαχωρισμός υγρού-στερεού. Όταν επιτευχθεί η καθίζηση της λάσπης, το υγρό, απαλλαγμένο από οργανικές ουσίες, απομακρύνεται από τη δεξαμενή. Κατά τον πρώτο χρόνο λειτουργίας του εργοστασίου τα επεξεργασμένα απόβλητα απορρίπτονταν στο ρέμα Φασιδέρι. Λόγω της καλής ποιότητας του τελικού υγρού αποφασίστηκε η χρησιμοποίηση του για το πότισμα των πρασίνων του εξωτερικού χώρου του εργοστασίου (Δροσερού,1996).

Για τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών στις δεξαμενές αερισμού, παρέχεται στις δεξαμενές αέρας μέσω ενός συστήματος φυσητήρων και διαχυτών αέρα ψιλής φυσαλίδας. Οι διαχυτές, ταυτόχρονα λειτουργούν ως μέσο ανάδευσης για την αποφυγή καθίζησης της βιομάζας στον πυθμένα της δεξαμενής κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Οι δεξαμενές αερόβιας επεξεργασίας πρέπει να παράσχουν τις απαραίτητες συνθήκες ηρεμίας στα απόβλητα, ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατό πιο αποτελεσματικός διαχωρισμός της βιομάζας από το υπόλοιπο υγρό. Για την εξασφάλιση καλής καθίζησης της λάσπης οι δεξαμενές είναι τετραγωνικής διατομής, τύπου Dortmund, με πυθμένα μορφής ανεστραμμένης κολουρης πυραμίδας, με κλίση 60° ως προς την οριζόντιο. Η είσοδος των αποβλήτων γίνεται στο κέντρο της δεξαμενής (Δροσερού,1996).

Μετά το τέλος κάθε κύκλου η περίσσεια της αερόβιας λάσπης απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα και συλλέγεται σε μια δεξαμενή πάχυνσης. Το σχήμα της δεξαμενής επιτρέπει την πάχυνση της λάσπης αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη συγκέντρωση των στερεών της λάσπης. Τα υγρά, που προκύπτουν από τον παχυντήρα εισέρχονται στη δεύτερη δεξαμενή εξισορρόπησης. Η αφυδατωμένη λάσπη μαζί με τα στερεά, που προκύπτουν από την πρωτοβάθμια επεξεργασία, διατίθενται στη χωματερή αφού δεν περιέχουν κανένα τοξικό συστατικό (Δροσερού,1996).

Τα απόβλητα, που προκύπτουν τελικά από τη συνολική επεξεργασία βρίσκονται μέσα στα όρια διάθεσης επεξεργασμένων αποβλήτων, που έχουν

καθοριστεί για τη διάθεση στο ρέμα Φασιδέρι, το οποίο αποτελούσε σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό τον τελικό αποδέκτη των υγρών. Τα όρια αυτά έτσι όπως προσδιορίζονται στη Νομαρχιακή Απόφαση ΥΓ. 179182/656/1979 (ΦΕΚ 582/Β/2-7-79) είναι τα ακόλουθα:

- $BOD_5 < 40 \text{ mg/L}$
- $TSS < 50 \text{ mg/L}$
- $COD < 120 \text{ mg/L}$
- $pH: 6-9$

Τα χαρακτηριστικά των επιμέρους σταδίων επεξεργασίας δίνονται στους πίνακες, που ακολουθούν.

Πίνακας 2.3:

Αναερόβια Βιολογική Επεξεργασία UASB

$Q_{\min}=127 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_{\max}=909 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_{\text{av}}=605 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_h=25,2 \text{ m}^3/\text{h}$		
	Είσοδος	Έξοδος
pH	7-7,2	7,1-7,3
T(°C)	14,6-20,6	17,8-25,1
TCOD(kg/m ³ ·d)	1.5	-
SCOD(kg/m ³ ·d)	1,1	-
TCOD (mg/L)	1528	279
SCOD (mg/L)	1166	202
SS (mg/L)	259	96
VFA (meq/L)	-	0,8
ALK (meq/L)	-	18,5
NH ₄ ⁺ (mg/L)	-	62

Πίνακας 2.4:
Αερόβια Βιολογική Επεξεργασία SBR

$Q_{\min}=352 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_{\max}=530 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_{\text{av}}=480 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_h=20 \text{ m}^3/\text{h}$		
	Είσοδος	Έξοδος
PH	7,1-7,4	7-7,6
T(°C)	16,1-24,1	15,4-23,1
SVI(mg/L)	194	
SS(mg/L)	46	47
BOD (mg/L)	28	47
TCOD (mg/L)	279	98
SCOD (mg/L)	202	76

Συγκεντρωτικά, οι αποδόσεις του συστήματος φαίνονται στον πίνακα 2.5, που ακολουθεί.

Πίνακας 2.5 :
Απόδοση συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων βιομηχανίας Tasty

	Αναερόβια Επεξεργασία UASB	Ολική επεξεργασία (αναερόβια και αερόβια)
TCOD	78% [63-88]	93% [85-98]
SCOD	86% [74-95]	94% [86-99]

Σχήμα 2.2: Διάγραμμα ροής αναερόβιου συστήματος επεξεργασίας των αποβλήτων

Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ροής επεξεργασίας παραγόμενου βιοαερίου

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό Μέρος

3.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η συσχέτιση της συγκέντρωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου με τη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στις διάφορες φάσεις της επεξεργασίας των αποβλήτων μιας βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

3.2 Μέθοδοι ανάλυσης

3.2.1 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου C.O.D. (Chemical Oxygen Demand) είναι μια μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου αυτού του τμήματος της οργανικής ύλης σ' ένα δείγμα, που είναι επιδεκτικό σε οξείδωση από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο (Βλυσίδης, 2000).

Αρχή της μεθόδου:

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ έχει επιλεγεί για τη μέτρηση του COD, γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα οξειδωτικά όσον αφορά την ευκολία οξείδωσης, την ευκολία εφαρμογής σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων και την ευκολία χειρισμού. Το H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα οξειδωτικό περιβάλλον, ενώ ο $AgSO_4$ παίζει καταλυτικό ρόλο για τις δύσκολα οξειδούμενες ενώσεις. Η προσθήκη $HgSO_4$ δεσμεύει τα χλωριόντα υπό μορφή διαλυτών συμπλοκών του τύπου $HgCl_2$, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα τους για παραπέρα

αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το διάλυμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών. Το δείγμα θερμαίνεται μαζί με γνωστές ποσότητες των παραπάνω αντιδραστηρίων και η περίσσεια διχρωμικού τιτλοδοτείται με εναμμώνιο θειικό σίδηρο ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο O_2 είναι ανάλογο με το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που καταναλώνεται (Βλυσίδης, 2000).

Συσκευές:

1. Αντιδραστήρας COD
2. Σιφώνια 1,2,5,10 mL
3. Κωνική φιάλη 100 mL
4. Ογκομετρικές φιάλες 50 και 100 mL
5. Κυβέτες του αντιδραστήρα COD
6. Συσκευή φυγοκέντρωσης
7. Σωλήνες φυγοκέντρωσης 10 mL

Διαδικασία:

Το δείγμα φυγοκεντρείται για 10 min στις 5000rpm. Λαβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο, αν χρειάζεται, αραιώνεται κατάλληλα ώστε να είμαστε μέσα στα όρια εφαρμογής της μεθόδου ($\text{COD} = 50 - 1000 \text{ mg/L}$). Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος έχει μεγαλύτερη ακρίβεια στην περιοχή 300-600 mg/L. Αν η αραιώση δεν είναι επαρκής, το δείγμα μετά τη θέρμανση θα «πρασινίσει» και αμέσως μετά την προσθήκη φεροΐνης το διάλυμα θα αποκτήσει το χρώμα του τελικού σημείου. Στη συνέχεια λαμβάνονται 2 κυβέτες, όπου στη μία τοποθετούνται 2mL απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα) και στην άλλη 2mL δείγματος (αραιωμένου, αν έχει πραγματοποιηθεί αραιώση). Σε κάθε κυβέτα προστίθενται 0,2mL διαλύματος HgSO_4 και 4mL χρωμοθειϊκού οξέος, η κυβέτα κλείνεται και ανακινείται. Ακολουθεί επώαση για 2 ώρες σε αντιδραστήρα που έχει προθερμανθεί στους 147°C . Μετά το πέρας της πρώτης ώρας οι κυβέτες ανακινούνται. Οι κυβέτες, μετά από τις 2 ώρες, ψύχονται σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια μεταφέρεται το περιεχόμενο της καθεμιάς σε μικρή κωνική φιάλη ξεπλένοντας την κυβέτα με απιονισμένο νερό

(2 φορές). Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01N και 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνη. Το δείγμα έχοντας αρχικά πράσινο χρώμα, στη συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης αποκτά κεραμιδί χρώμα. Επειδή το διάλυμα εναμμώνιου θειικού σιδήρου είναι ασταθές και εξασθενίζει με την πάροδο του χρόνου, βρίσκεται ο συντελεστής διόρθωσής του πριν από κάθε χρήση ως εξής: Σε κωνική φιάλη των 100mL αναμιγνύονται 10-20mL απιονισμένο νερό, 4mL χρωμοθειϊκού οξέος, Μετά τη ψύξη του μίγματος προστίθεται 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνη και γίνεται τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,1N. Συνεπώς: $\Sigma.\Delta. = 25/V$, όπου V είναι τα καταναλίσθέντα mL εναμμώνιου θειικού σιδήρου και 25 η αντίστοιχη θεωρητική κατανάλωση (Βλυσίδης, 2000).

Υπολογισμοί:

Το C.O.D. του δείγματος υπολογίζεται ως εξής:

$$C.O.D. (mg/L) = mL (\text{τυφλού} - \text{δείγματος}) * \Sigma.\Delta. * \text{αραίωση} * 40$$

3.2.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα

Ο οργανικός άνθρακας στο νερό και στα απόβλητα αναπαριστά πολλές διαφορετικές ενώσεις και βαθμίδες οξειδωσης. Μερικές από αυτές τις ενώσεις άνθρακα μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω με βιολογικές ή χημικές διεργασίες. Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν αυτά τα κλάσματα. Εξαιτίας της παρουσίας οργανικού άνθρακα που δεν αντιστοιχεί ούτε σε BOD, ούτε σε COD, αυτά τα τεστ δεν αποτελούν ένα ικανοποιητικό μέτρο του ολικού οργανικού άνθρακα. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι επομένως μια πιο βολική και πιο άμεση έκφραση από το COD και το BOD, αλλά δεν παρέχει την ίδια πληροφορία. Εάν μια βρεθεί μια ικανοποιητικά σταθερή εμπειρική σχέση μεταξύ του TOC και του COD ή του BOD, το TOC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του COD και του BOD. Αντίθετα με τα COD και BOD, το TOC είναι ανεξάρτητο από τη βαθμίδα οξειδωσης της οργανικής ύλης και δεν μετρά άλλα οργανικά ενωμένα στοιχεία,

όπως το άζωτο και το υδρογόνο, που μπορούν να συνεισφέρουν στο απαιτούμενο οξυγόνο του COD και BOD.

Οι αναλυτές του TOC προσφέρουν έναν τρόπο μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα μέσω θερμότητας και οξυγόνου, υπεριώδους ακτινοβολίας, χημικών οξειδωτικών ή με συνδυασμούς αυτών.

Ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος πρέπει να εξαλειφθεί, διότι συνήθως είναι ένα μεγάλο τμήμα του ολικού άνθρακα. Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα και του ολικού ανόργανου άνθρακα, με προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα από τη διαφορά είναι συνήθης. Οι προσδιορισμοί αυτοί εξαρτώνται από την ποσότητα του οργανικού άνθρακα που είναι παρούσα στο δείγμα και την ακρίβεια των δύο τιμών, η διαφορά των οποίων αναζητάται.

Για τον υπολογισμό του ολικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αναλυτής micro N/C HT1300 Analytikjena. Ακολουθώντας τις οδηγίες χρήσης του οργάνου, προσδιορίζεται ο ολικός οργανικός και ανόργανος άνθρακας.

Περιγραφή οργάνου και εφαρμογές

Το DC-80 Series είναι ένα αρθρωτό σύστημα ανάλυσης TOC που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακή κλίμακα. Υπάρχουν δύο μέθοδοι μέτρησης TOC , είτε με υπερθειική οξείδωση προωθημένη από υπεριώδη ακτινοβολία είτε με καύση σε υψηλή θερμοκρασία, ακολουθούμενες και οι δύο από υπέρυθρη ανίχνευση . Σε περίπτωση εμφάνισης ανόργανου άνθρακα στο δείγμα εφαρμόζεται εξωτερική θέρμανση με ατμό για την αφαίρεση του. Εναλλακτικά, ο ανόργανος άνθρακας μπορεί να μετρηθεί και να αφαιρεθεί από το σύνολο του άνθρακα .Το DC-80 Series επιτρέπει άμεση ή και έμμεση (από τη διαφορά), μέτρηση του Purgeable οργανικού άνθρακα. Η υψηλή ευαισθησία του, σε συνδυασμό με το ευρύ γραμμικό φάσμα εφαρμογής του, επιτρέπει την άμεση ανάλυση ευρέως φάσματος δειγμάτων, από εξαιρετικά καθαρό νερό μέχρι και μεγάλου βαθμού μολυσμένα απόβλητα.

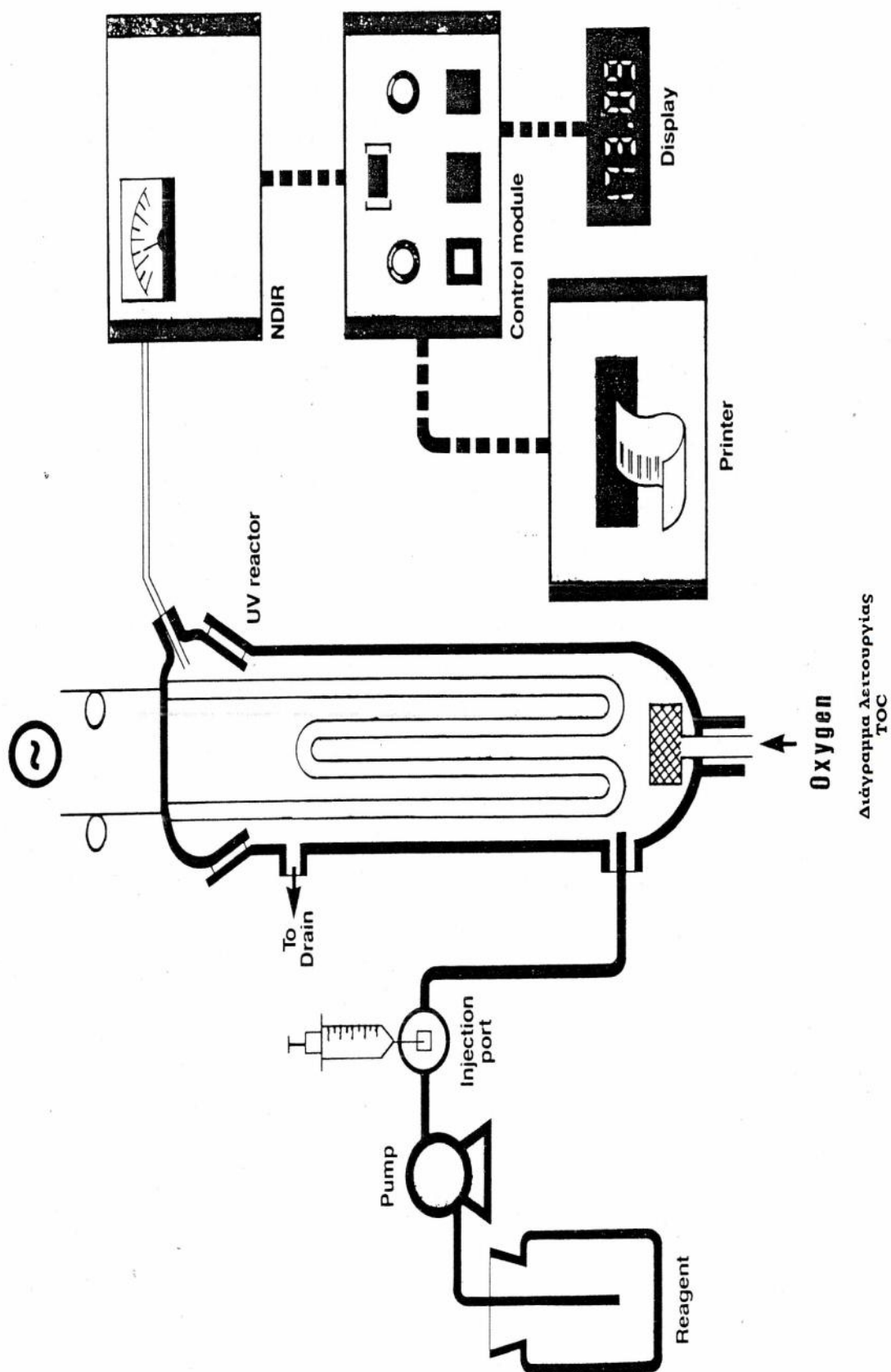
Αρχή λειτουργίας οργάνου

Η αρχή λειτουργίας μπορεί να γίνει κατανοητή από την ακόλουθη περιγραφή και το διάγραμμα 1. Το οξινισμένο υπερθειικό αντιδραστήριο αντλείται συνεχώς από ένα εξωτερικό δοχείο στο σημείο έγχυσης και στη συνέχεια στο κάτω μέρος του UV αντιδραστήρα. Ο UV αντιδραστήρας είναι σταθερού όγκου, και το επιπλέον υγρό αντλείται με ένα σωληνάκι στα απόβλητα.

Στο υγρό του αντιδραστήρα γίνεται διασπορά αερίου και στη συνέχεια αυτό το φέρον αέριο εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα και οδηγείται στον ανιχνευτή (NDIR).

Όταν ένα δείγμα που περιέχει συνδυασμένο άνθρακα εγχέεται με ένεση, μεταφέρεται στον αντιδραστήρα μέσω της ροής του αντιδραστηρίου. Η οξείδωση των οργανικών ουσιών επιτυγχάνεται γρήγορα, και γίνεται διασπορά του διοξειδίου του άνθρακα από το υγρό και μεταφέρεται στο NDIR. Το NDIR παράγει ηλεκτρικό σήμα (peak) και μέσω ενός επεξεργαστή το σήμα αυτό ολοκληρώνεται και τελικά υπολογίζεται βάση της βαθμονόμησης η συγκέντρωση που εμφανίζεται και τυπώνεται.

Απαραίτητη είναι η συχνή βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση κατάλληλων προτύπων. Μετά την έγχυση των προτύπων διαλυμάτων πατάμε το κουμπί βαθμονόμησης (calibrate), και τα αποτελέσματα εμφανίζονται απευθείας σε μονάδες συγκέντρωσης στην οθόνη.



Διαδικασία

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό άνθρακα σε υγρά δείγματα, απαλλαγμένα από στερεά αλλιώς τα δείγματα πρέπει να φυγοκεντρηθούν.

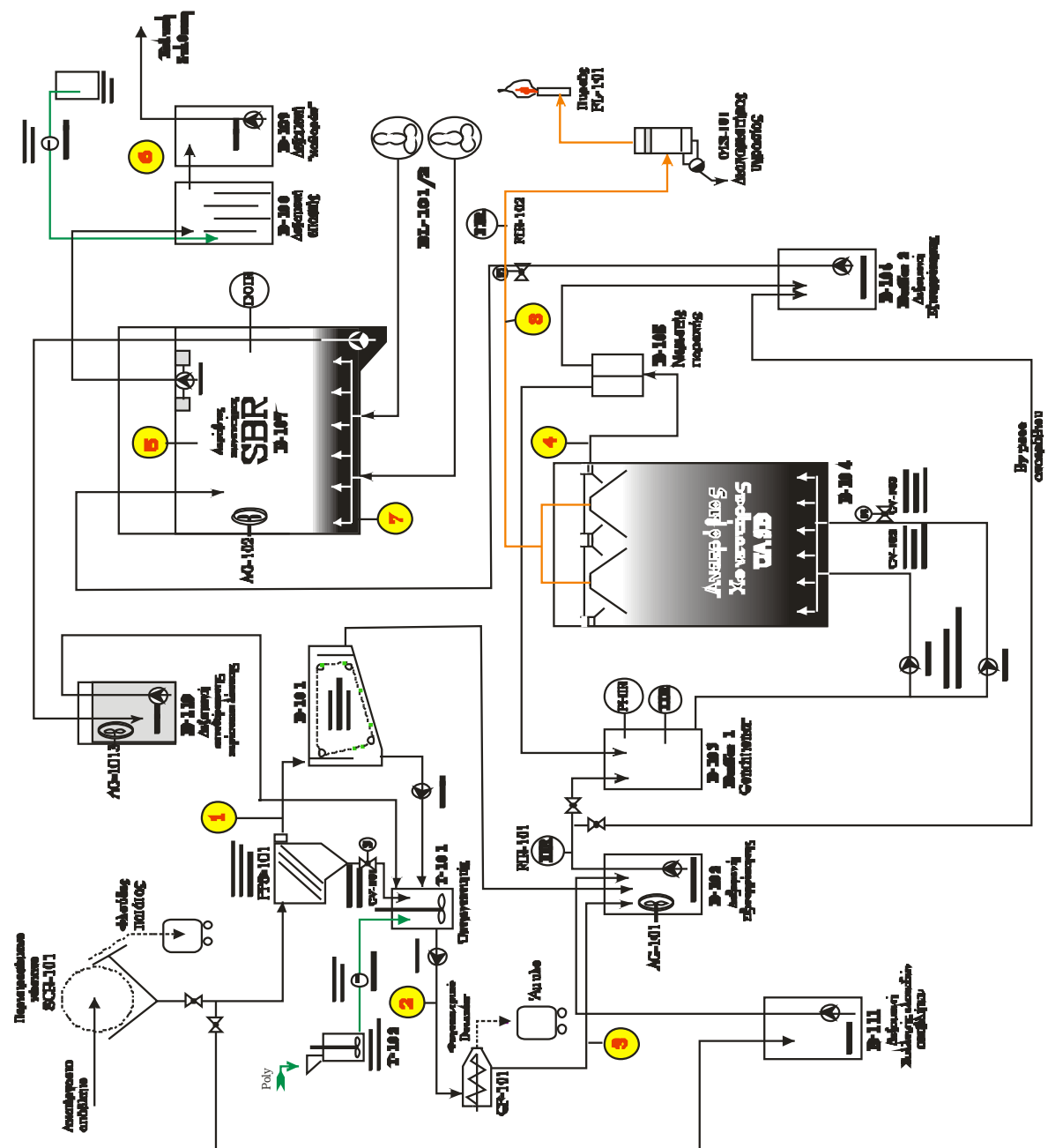
- Η ογκομετρική φιάλη με το οξειδωτικό μέσο τοποθετείται στο κατάλληλο σωληνάκι του οργάνου (κίτρινο)
- Ανοίγεται η φιάλη οξυγόνου και ελέγχεται η παροχή που αναφέρεται στο ροόμετρο ότι είναι 180ml/min.
- Power on (κουμπί στα δεξιά του οργάνου). Ελέγχουμε ότι ανάβει η λάμπα UV, ότι λειτουργεί η αντλία του οξειδωτικού.
- Γίνεται έλεγχος αν στο εσωτερικό του οργάνου παρατηρούνται φυσαλίδες στον σωλήνα σχήματος U (Πολύ πιθανό αν η ένδειξη του ροόμετρου δεν είναι 180).
- Power on (κουμπί στα αριστερά του οργάνου). Πρέπει να ανάβει το ready. Διακόπτης στα 40ml. Μετράει μέχρι 4000rpm.
- Ξεπλένεται η σύριγγα 3 φορές με απιονισμένο νερό και 3 φορές με πρότυπο (αλλά και με οποιοδήποτε δείγμα στη συνέχεια).
- Εφόσον η ένδειξη ready του οργάνου είναι φωτεινή γίνεται έγχυση του πρότυπου ή δείγματος στο septum και ταυτόχρονα πατάμε start.
- Για κλείσιμο του οργάνου, πιάζεται το power στο αριστερό τμήμα, κλείνεται η φιάλη και πιάζεται το power στα δεξιά.
- Η σύριγγα ξεπλένεται 3 φορές με απιονισμένο νερό.

3.3 Μεθοδολογία

Στη παρούσα διπλωματική εργασία ελήφθησαν δείγματα από διάφορα σημεία της μονάδας επεξεργασίας των αποβλήτων της βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου TASTY FOODS. Πραγματοποιήθηκαν 12 δειγματοληψίες σε 12 διαφορετικές χρονικές στιγμές. Σε κάθε δειγματοληψία λαμβανόταν δείγματα από πέντε (5) διαφορετικά σημεία της μονάδας. Συγκεκριμένα λαμβάνονταν δείγματα από τα ακόλουθα σημεία:

- Σημείο Α: Εισερχόμενο απόβλητο
- Σημείο Β: Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1
- Σημείο Γ: Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα
- Σημείο Δ: Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2
- Σημείο Ε: Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία

Στο ακόλουθο διάγραμμα αναπαρίσταται η μονάδα επεξεργασίας των αποβλήτων και τα διάφορα σημεία δειγματοληψίας.



Τα δείγματα που λαμβανόταν σε κάθε δειγματοληψία αναλύονταν ως προς το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD και τον ολικό οργανικό άνθρακα TOC.

3.4 Πρωτογενή πειραματικά δεδομένα

Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων των 12 δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 1: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 1

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	2340	667
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2420	1081
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	466	149
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	2120	394
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	84	98

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 2

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	5060	867
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2850	783
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	1890	642
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	1290	136
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	102	62

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 3

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	2920	796
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2200	651
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	399	148
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	1720	244
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	81	68

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 4

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	2510	589
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2330	644
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	405	152
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	1274	260
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	69	71

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 5

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	1290	471
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2180	699
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	358	189
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	1440	186
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	66	76

Πίνακας 6: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 6

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	2410	666
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2340	586
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	338	130
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	1870	243
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	60	47

Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 7

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	3870	1324
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	3430	844
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	449	163
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	3600	436
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	99	52

Πίνακας 8: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 8

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	2150	700
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	4600	545
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	661	216
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	4960	316
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	72	76

Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 9

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	2990	719
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	3870	802
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	510	200
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	4790	293
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	71	93

Πίνακας 10: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 10

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	1010	343
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	3330	954
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	524	218
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	3160	351
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	64	96

Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 11

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	1960	767
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2670	665
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	374	156
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	1030	158
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβια βιολογική επεξεργασία	101	59

Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις COD και TOC στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Δειγματοληψία 12

Σημείο δειγματοληψίας	Δείγμα	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
A	Εισερχόμενο απόβλητο	2140	674
B	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2790	706
Γ	Εκροή αναερόβιου UASB αντιδραστήρα	365	170
Δ	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	1600	182
E	Τελική έξοδος μετά από αερόβιο βιολογική επεξεργασία	91	76

3.5 Επεξεργασία πειραματικών μετρήσεων

3.5.1 Στατιστική ανάλυση δεδομένων

Στην πρώτη φάση της επεξεργασίας των πειραματικών μετρήσεων έγινε σύγκριση των τιμών των παραμέτρων για τα δείγματα που προέρχονταν από το ίδιο σημείο. Υπολογίστηκε για κάθε σημείο δειγματοληψίας η μέση τιμή της κάθε παραμέτρου και η διακύμανσή της γύρω από τη μέση τιμή, η τυπική της απόκλιση.

Για το εισερχόμενο απόβλητο, **σημείο δειγματοληψίας A**, οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα της μέσης τιμής και τυπικής απόκλισης παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 13).

Πίνακας 13:

Συγκεντρώσεις COD και TOC του εισερχόμενου αποβλήτου (Σημείο δειγματοληψίας Α) για το σύνολο των δειγματοληψιών.

Δειγματοληψία	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
1	2340	667
2	5060	867
3	2920	796
4	2510	589
5	1290	471
6	2410	666
7	3870	1324
8	2150	700
9	2990	719
10	1010	343
11	1960	767
12	2140	674
Μέση τιμή	2554	715
Τυπική απόκλιση	1090	238

Για το **σημείο δειγματοληψίας Β**, την εκροή της δεξαμενής εξισορρόπησης 1 υπολογίστηκε η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση για τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν και παρουσιάζονται στο επόμενο πίνακα (Πίνακας 14).

Πίνακας 14:

Συγκεντρώσεις COD και TOC της εκροής της δεξαμενής εξισορρόπησης 1 (Σημείο δειγματοληψίας Β) για το σύνολο των δειγματοληψιών.

Δειγματοληψία	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
1	2420	1081
2	1890	642
3	2200	651
4	2330	644
5	2180	699
6	2340	586
7	3430	844
8	4600	545
9	3870	802
10	3330	954
11	2670	665
12	2790	706
Μέση τιμή	2838	735
Τυπική απόκλιση	810	158

Στο Πίνακα 15 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των ρυπαντικών παραμέτρων της εκροής του αναερόβιου χωνευτήρα (Σημείο δειγματοληψίας Γ) όπου υπολογίζονται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση.

Πίνακας 15:

Συγκεντρώσεις COD και TOC της εκροής του UASB αντιδραστήρα (Σημείο δειγματοληψίας Γ) για το σύνολο των δειγματοληψιών.

Δειγματοληψία	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
1	466	149
2	475	136
3	399	148
4	405	152
5	358	189
6	338	130
7	449	163
8	661	216
9	510	200
10	524	218
11	374	156
12	365	170
Μέση τιμή	444	169
Τυπική απόκλιση	92	30

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των ρυπαντικών παραμέτρων της εκροής της δεξαμενής εξισορρόπησης 2 (Σημείο δειγματοληψίας Δ) όπου υπολογίζονται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση.

Πίνακας 16:

Συγκεντρώσεις COD και TOC της εκροής της δεξαμενής εξισορρόπησης 2 (Σημείο δειγματοληψίας Δ) για το σύνολο των δειγματοληψιών.

Δειγματοληψία	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
1	2120	394
2	1290	136
3	1720	244
4	1274	260
5	1440	186
6	1870	243
7	3600	436
8	4960	316
9	4790	293
10	3160	351
11	1030	158
12	1600	182
Μέση τιμή	2405	267
Τυπική απόκλιση	1383	95

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των ρυπαντικών παραμέτρων της τελικής εξόδου μετά από την αερόβια βιολογική επεξεργασία (Σημείο δειγματοληψίας Ε) όπου υπολογίζονται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση.

Πίνακας 17:

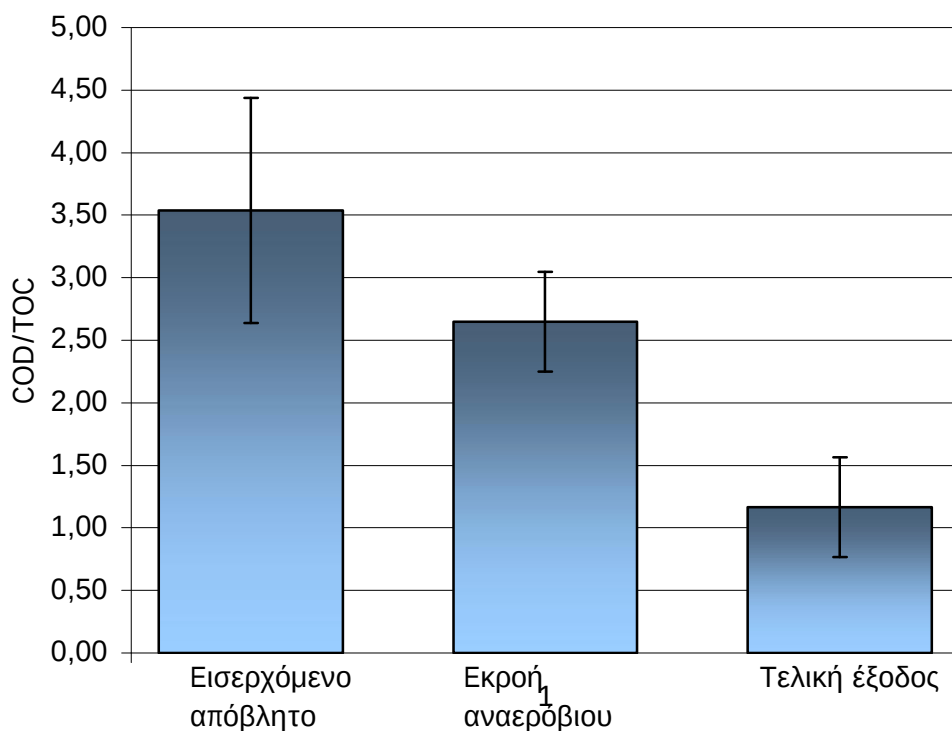
Συγκεντρώσεις COD και TOC της τελικής εξόδου μετά από την αερόβια βιολογική επεξεργασία (Σημείο δειγματοληψίας Ε) για το σύνολο των δειγματοληψιών.

Δειγματοληψία	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
1	84	98
2	102	62
3	81	68
4	69	71
5	66	76
6	60	47
7	99	52
8	72	76
9	71	93
10	64	96
11	101	59
12	91	76
Μέση τιμή	80	73
Τυπική απόκλιση	15	17

3.5.2 Αναλογία COD - TOC

Πίνακας: Λόγος COD/TOC στα σημεία δειγματοληψίας(A-E) για τις 12 δειγματοληψίες

Δειγματοληψία	Εισερχόμενο απόβλητο	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	Εκροή αναερόβιου χωνευτήρα	Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 2	Τελική έξοδος
1	3,51	2,24	3,13	5,38	0,86
2	5,84	2,94	3,49	9,49	1,65
3	3,67	3,38	2,70	7,05	1,19
4	4,26	3,62	2,66	4,90	0,97
5	2,74	3,12	1,89	7,74	0,87
6	3,62	3,99	2,60	7,70	1,28
7	2,92	4,06	2,75	8,26	1,90
8	3,07	8,44	3,06	15,70	0,95
9	4,16	4,83	2,55	16,35	0,76
10	2,94	3,49	2,40	9,00	0,67
11	2,56	4,02	2,40	6,52	1,71
12	3,18	3,95	2,15	8,79	1,20
Μέση τιμή	3,54	4,01	2,65	8,91	1,17
Τυπική απόκλιση	0,90	1,54	0,43	3,60	0,40



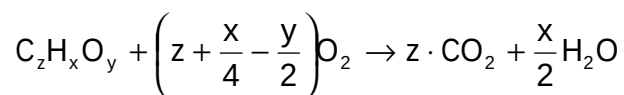
Σχήμα: Μεταβολή του λόγου COD/TOC ως προς τα στάδια επεξεργασίας των αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου.

Παρατηρούμε από το παραπάνω σχήμα ότι κατά την πρόοδο της επεξεργασίας των αποβλήτων ο λόγος COD/TOC ελαττώνεται σταδιακά. Κατά την αναερόβια χώνευση ο λόγος COD/TOC μειώθηκε κατά 25%, ενώ μετά την αερόβια επεξεργασία ο λόγος COD/TOC κατά 56% σε σχέση το προηγούμενο στάδιο. Η συνολική μείωση του λόγου COD/TOC μετά το πέρας της επεξεργασίας των αποβλήτων ανήλθε σε 67%.

3.5.3 Προσδιορισμός χημικού τύπου αποβλήτου

Έστω μια χημική ένωση με μοριακό τύπο $C_zH_xO_y$.

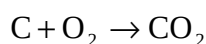
Η αντίδραση της καύσης της – ολικής οξείδωσης- μπορεί να αναπαρασταθεί από την ακόλουθη αντίδραση:



Από την αντίδραση αυτή προκύπτει ότι κάθε mole ένωσης έχει θεωρητικά COD ίσο με $\left(z + \frac{x}{4} - \frac{y}{2}\right) \cdot 32 \text{ g}$ και TOC ίσο με $12 \cdot z \text{ g}$. Επομένως ο λόγος

$$\text{COD/TOC είναι κάθε φορά ίσος με } \frac{\left(z + \frac{x}{4} - \frac{y}{2}\right)}{12 \cdot z}.$$

Η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα (TOC) περιγράφει σε ένα υγρό δείγμα τη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα που περιέχεται. Η ακόλουθη αντίδραση περιγράφει τον θεωρητικό υπολογισμό του COD για κάθε γραμμάριο άνθρακα:



Συνεπώς για κάθε γραμμάριο άνθρακα απαιτούνται 2.66 g COD. Για κάθε υγρό δείγμα στο οποίο είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις COD και TOC, από τη συγκέντρωση του TOC μπορεί να υπολογιστεί το κλάσμα του COD που αποδίδεται στη συγκέντρωση του άνθρακα, το οποίο από εδώ και στο εξής θα αποκαλείται ανθρακούχο COD. Το υπόλοιπο κλάσμα του COD οφείλεται στο υδρογόνο και στο οξυγόνο που περιέχει το υπόστρωμα. Το κλάσμα αυτό θα ονομάζεται μη ανθρακούχο COD.

Έστω ένα υγρό δείγμα έχει A mg/L οργανικού άνθρακα TOC και B mg/L COD. Σύμφωνα με τις πιο πάνω αντιδράσεις το ανθρακούχο κλάσμα του COD θα είναι ίσο με

$$\text{COD}_{\text{ανθρακούχο}} = 32 \cdot z = 2,6 \cdot A$$

$$\text{COD}_{\text{μη-ανθρακούχο}} = \left(\frac{x}{4} - \frac{y}{2}\right) \cdot 32 = B - 2,6 \cdot A$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις και με δεδομένες τις μέσες τιμές των ρευμάτων του αποβλήτου στις διάφορες φάσεις επεξεργασίας του έγινε ο υπολογισμός τόσο των επιμέρους κλασμάτων του COD όσο και του μοριακού τύπου του υποστρώματος σε κάθε στάδιο επεξεργασίας.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων άνθρακα και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου για τα διαδοχικά στάδια επεξεργασίας των αποβλήτων της βιομηχανίας αμύλου.

Πίνακας:

Μέσες τιμές συγκεντρώσεων COD και TOC στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των αποβλήτων και υπολογισμός του κλάσματος του COD που οφείλεται στον άνθρακα (ανθρακούχο COD).

	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	Ανθρακούχο COD (mg/L)	Μη ανθρακούχο COD (mg/L)
Εισερχόμενο απόβλητο	2554	715	1907	647
Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	2838	735	1959	878
Εκροή αναερόβιου χωνευτήρα	444	169	450	-7
Τελική έξοδος	80	73	194	-114

Οι αρνητικές τιμές του μη ανθρακούχου κλάσματος του COD αποδίδονται στην αυξημένη αναλογία οξυγόνου προς υδρογόνο στο προς υπό εξέταση υπόστρωμα.

Από τις παραπάνω εξισώσεις πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί και εκτιμήθηκε ο μοριακός τύπος του υποστρώματος σε κάθε στάδιο επεξεργασίας.

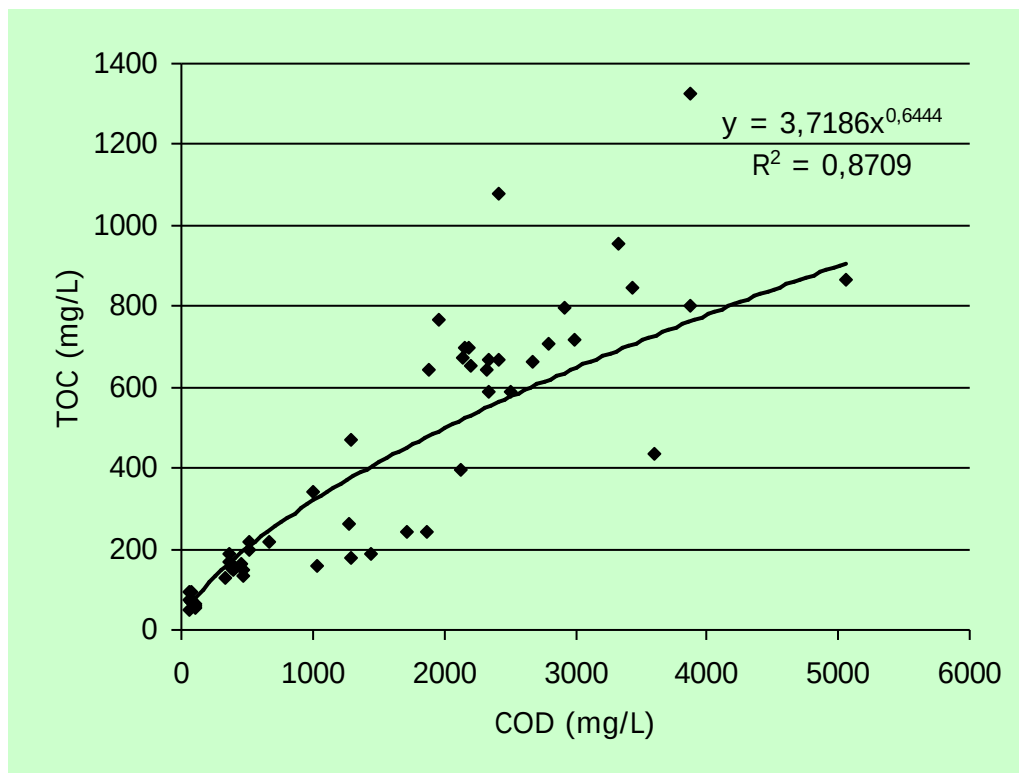
Πίνακας:

Εκτιμώμενος μοριακός τύπος υποστρώματος στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας αμύλου

	Μοριακός τύπος υποστρώματος
Εισερχόμενο απόβλητο	$C_{6.6}H_{11}O$
Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1	$C_{6.8}H_{14}O$
Εκροή αναερόβιου χωνευτήρα	$C_{1.56}H_{1.9}O$
Τελική έξοδος	$C_{0.67}H_{0.41}O$

3.5.4 Συσχέτιση ολικού οργανικού άνθρακα και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Από το σύνολο των μετρήσεων που ελήφθησαν κατασκευάστηκε το ακόλουθο διάγραμμα προκειμένου να προκύψει μια συσχέτιση για τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).



Σχήμα: Συσχέτιση ολικού οργανικού άνθρακα και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Επομένως προέκυψε ότι:

$$\text{TOC} = 3.7186 \text{ COD}^{0.644}$$

με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.87$

(Όπου TOC και COD σε mg/L)

Η σχέση αυτή μπορεί να αποδειχθεί πολύ χρήσιμο εργαλείο για την παρακολούθηση και τον έλεγχο της μονάδας επεξεργασίας αμυλούχων προϊόντων καθώς μπορούν να αποφευχθούν χρονοβόρες χημικές αναλύσεις και υψηλού κόστους αντιδραστήρια.

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Με την ολοκλήρωση των πειραμάτων καθώς και της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, προέκυψαν από τη διπλωματική αυτή εργασία ορισμένα πολύτιμα συμπεράσματα.

Αποδείχθηκε ότι σε μία μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων η οποία δε βρίσκεται στο στάδιο της έναρξης (Start-up), εκτός από το εισερχόμενο απόβλητο οι συγκεντρώσεις τόσο του ολικού οργανικού άνθρακα όσο και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου εμφανίζουν μικρή στατιστική διακύμανση.

Επιπλέον αποδείχθηκε ότι η εφαρμογή βιολογικών διεργασιών με υψηλή απόδοση επιφέρει μείωση του λόγου COD/TOC. Συγκεκριμένα στην αναερόβια βιολογική διεργασία παρατηρήθηκε μείωση 25% και στην αερόβια 56%. Η συνολική διεργασία επέφερε μείωση ίση με 67%.

Αναπτύχθηκε αλγόριθμος προσδιορισμού του μοριακού τύπου του υποστρώματος με δεδομένες τις συγκεντρώσεις TOC και COD. Έτσι, προέκυψαν οι ακόλουθοι χημικοί τύποι:

- Εισερχόμενο απόβλητο: $C_{6.6}H_{11}O$
- Εκροή δεξαμενής εξισορρόπησης 1: $C_{6.8}H_{14}O$
- Εκροή αναερόβιου χωνευτήρα: $C_{1.56}H_{1.9}O$
- Τελική έξοδος: $C_{0.67}H_{0.41}O$

Τέλος, προέκυψε μια σχέση η οποία συσχετίζει τη συγκέντρωση TOC με το COD:

$$TOC = 3.7186 COD^{0.644}$$

όπου TOC και COD σε mg/L με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.87$.

Βιβλιογραφία

Abeling, U. and Seyfried, C.F. (1993) Anaerobic-aerobic treatment of potato starch wastewater, Wat. Sci. Tech, 28(2), 165-176

Andrews J. and Graef S., (1971), Dynamic Modeling and Simulation of the Anaerobic Digestion Process, Advances in Chemistry Series, ADCSHA

Colli F., (1984), Development of an automatic equipment for the study of acid-base equilibria for the control of anaerobic digestion, Anaerobic Digestion of sewage sludge and organic agricultural wastes, Elsevier Science Publisher

Cuervo-Lopez F.M., Martinez F., Gutierrez-Rojas M., Noyola R.A. and Gomez J. (1999), Effect of nitrogen loading rate and carbon source on denitrification and sludge settleability in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactors, Water Science and Technology, 40 (8), 123-130

Driessen W. and P. Yspeert (1999), Anaerobic treatment of low, medium and high strength effluent in agro-industry, Water Science and Technology, 40(8), 221-228

Eckenfelder W.Wesley Jr (1989), Industrial Water Pollution Control, McGrawHill, 2nd ed.

Foresti, E. (1990) Anaerobic treatment of cannery industry wastewaters, Proceedings of the 45th Industrial Waste Conference, pp. 305-401, Lewis Publishers Inc.

Gohary, El F.A., Nast, F.A. and Aly, H.I (1999) Cost-effective pre-treatment of food- processing industrial wastewater, Wat. Sci. Tech, 40(7), 17-24

Greenfield, E.R. (1965), Chemical Technology – Industrial Wastewater Control, Edited by C.F. Gurnham, Academic Press, New York, σελ. 121-132.

Hadjivassilis, I., Gajdos, S., Vanco, D. and Nicolaou, M. (1997) Treatment of wastewater from the potato chips and snacks manufacturing industry, Wat. Sci. Tech, 36(2-3), 329-335

Hansen, J.L., Fiok, A.E. and Hovious, J.C. (1980), Dynamic modeling of industrial wastewater treatment plant data, Journal WPCF, 52(7), 1966-1975

Ingels, R.M. (1980) How to use the computer to analyze test data, Chem. Eng., 145-156

Kalyuzhnyi, S., Estrada de los Santos, L. and Rodríguez-Martínez, J. (1998) Anaerobic treatment of raw and preclarified potato-maize wastewaters in a UASB reactor, Bioresource Technology, 66, 195-199

Kárpáti, A., Schultheisz, Z. (1984), Food Industries and the Environment - Possibilities of Liquid Waste Control in Starch Manufacture, Edited by J. Hollo, Hungary, σελ.461-468.

Lau Ivan W.C. and Fang Herbert H.P. (1997), Effect of temperature shock to thermophilic granules, Water Research, 31(10), 2626-2632

Manual of practice No. 16 (1991), Anaerobic Sludge Digestion, Second Edition, Operations and Maintenance, WEF

Metcalf & Eddy (1991), "Wastewater Engineering", 3th ed., McGrawHill International Editions,

Montgomery Douglass (2001), Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, New York.

Oliva, L.C.H.V., Zaiat, M. and Foresti, E. (1995) Anaerobic reactors for food processing wastewater treatment: established technology and new developments, Wat. Sci. Tech, 32(12), 157-163

Parratt G.L. (1961), Probability and experimental errors in science, 1st ed., John Wiley and Sons, Inc., New York

Rodriguez-Martinez, J., Rodriguez-Garza, I., Pedraza-Flores, E., Balagurusamy, N., Sosa-Santillan, G. and Garza-García, Y. (2002) Kinetics of anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in batch and upflow anaerobic sludge blanket reactor, Bioresource Technology, 85, 235-241

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1975), 14th Edition, APHA – AWWA – WPCF, (407, 504)

Technological User Manual for a UASB process, Doc. Nr. D4188-EG3001, rev 0, Tasty Foods, Athens, Greece.

Uemura Shigeki and Harada Hideki (2000), Treatment of sewage by UASB reactor under moderate to low temperature conditions, Bioresource Technology, 72(3), 275-282.

Van Langerak E.P.A., Gonzalez-Gil G., Van Aelst A., Van Lier J.B., Hamelers H.V.M. and Lettinga G. (1998), Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactors, Water Science and Technology, 32 (4), 1255-1263

Zoutberg, G.R. and Eker, Z. (1999) Anaerobic treatment of potato processing wastewater, Wat. Sci. Tech, 40(1), 297-304

Αναγνωστοπούλου Αυγουστίνο, Η Ρύπανση του Περιβάλλοντος, 1994

Βλυσίδης Απόστολος (1978), Σχεδιασμός Πειραμάτων για την εύρεση άριστων συνθηκών, Αθήνα, ΕΜΠ

Βλυσίδης Απόστολος, (2000), Εργαστηριακές Ασκήσεις – Σχεδιασμός Καθαρών Βιομηχανιών, Αθήνα. ΕΜΠ

Βλυσίδης Απόστολος, «Αξιοποίηση Βιόμαζας-Αναερόβια Χώνευση», Αθήνα, 1997

Κρανιδιώτη Ευσταθία (2000), Επίδραση σιδήρου στη λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ

Μαρκαντωνάτου, Π.Γ. (1986), Επεξεργασία και Διάθεση Υγρών Αποβλήτων, Αθήνα, 1986

Μιχόπουλος Ιωάννης, (1987), Δυναμικό μοντέλο πρόβλεψης αποτελεσμάτων μιας βιομηχανικής μονάδας αναερόβιας χώνευσης βινάσας, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ