

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

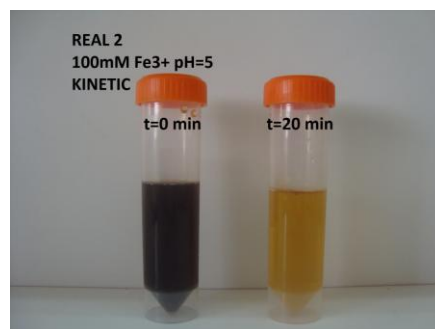
ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΛΑΝΟΪΔΙΝΗΣ ΑΠΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΑ ΚΑΙ
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΖΥΜΗΣ**

ΛΙΑΚΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ: ΑΝ. ΚΑΘ. Ν.Κ. ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της παρούσας Διπλωματικής εργασίας είναι η απομάκρυνση μελανοϊδίνης από προσομοιωμένα και πραγματικά απόβλητα βιομηχανίας ζύμης. Στόχος αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης μελανοϊδίνης, με τεχνικές κροκίδωσης ή επίπλευσης, από συνθετικά και πραγματικά λύματα.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας αναλύεται το πρόβλημα που δημιουργούν τα απόβλητα μελάσας ώστε να γίνει κατανοητή η ανάγκη της επεξεργασίας τους. Επίσης παρατίθεται και ο σκοπός της Διπλωματικής εργασίας.

Ακολουθεί το δεύτερο μέρος όπου περιγράφονται οι διαδικασίες παραγωγής των αποβλήτων μελάσας, ο μηχανισμός σχηματισμού, η δομή και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από τις μελανοϊδίνες. Επίσης περιγράφονται θεωρητικά οι τεχνικές της κροκίδωσης και της επίπλευσης οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση των μελανοϊδινών.

Στο τρίτο μέρος δίνονται αναλυτικά τα χημικά αντιδραστήρια και η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών. Περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες της παρασκευής του προσομοιωμένου αποβλήτου μελάσας, της κροκίδωσης, της ηλεκτροεπίπλευσης και της εκρόφησης μελανοϊδίνης από την λάσπη κροκίδωσης. Επίσης περιγράφεται και η μέθοδος μέτρησης του χρωματικού περιεχομένου των δειγμάτων (ADMI UNITS).

Στο τέταρτο μέρος της εργασίας αυτής δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν, υπό την μορφή διαγραμμάτων, και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων αυτών.

Τέλος παρατίθενται τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας και ιδιαίτερα:

Τον κύριο Νίκο Λαζαρίδη, αναπληρωτή καθηγητή του εργαστηρίου Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας, για την στήριξη και την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας, η συνεισφορά των οποίων ήταν ιδιαίτερα σημαντική για την επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Τέλος ευχαριστώ από καρδιάς την Κατερίνα, τους γονείς μου, Γιάννη και Κονδυλία, και τον αδερφό μου Μπάμπη, για την συνεχή τους στήριξη, την αγάπη και την κατανόηση που έδειξαν όλο αυτόν τον καιρό.

Λιάκος Θεόδωρος
Θεσσαλονίκη 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Α΄	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. Θέση του προβλήματος	1
1.2. Σκοπός της πτυχιακής εργασίας.....	2
ΜΕΡΟΣ Β΄	3
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1. Ιστορική αναδρομή της ζάχαρης [10]	3
2.2. Παγκόσμιος Χάρτης της ζάχαρης [10].....	5
2.3. Ελληνική παραγωγή ζάχαρης [12].....	6
2.3.1. Η διαδικασία παραγωγής ζάχαρης.....	8
2.3.2. Παραπροϊόντα παραγωγής της ζάχαρης.....	13
2.4. Μελάσσα [13]	15
2.5. Παραγωγή ζύμης αρτοποιίας [14].....	18
2.6. Μελανοϊδίνες	22
2.6.1. Μηχανισμός σχηματισμού.....	23
2.6.2. Δομή πολυμερούς.....	25
2.6.3. Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι των αποβλήτων μελάσσας.....	26
2.6.4. Τεχνικές απομάκρυνσης μελανοϊδινών.....	27
2.7. Επίπλευση.....	30
2.7.1. Αρχή λειτουργίας επίπλευσης [37]	32
2.7.2. Αντιδραστήρια της επίπλευσης [37]	34
2.7.3. Ταξινόμηση τεχνικών επίπλευσης [38].....	34
2.7.4. Κινητική της επίπλευσης [39].....	36
2.8. Αποσταθεροποίηση κολλοειδών [42]	37
2.8.1. Κινητική της κροκίδωσης [43]	44
ΜΕΡΟΣ Γ΄	46
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	46
3.1. Χημικά αντιδραστήρια	46
3.3. Απόβλητα μελάσσας	47
3.4. Μέτρηση χρωματικού περιεχόμενου.....	47
3.5. Πειραματική διάταξη και διαδικασία κροκίδωσης [39].....	48
3.6. Πειραματική διάταξη και διαδικασία ηλεκτροεπίπλευσης [39]	49
3.7. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης.....	51

ΜΕΡΟΣ Δ'..... 52

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ..... 52

4.1. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς.....	52
4.2. Μελέτη προσομοιωμένου αποβλήτου 5% v/v	53
4.2.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης	53
4.2.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης.....	56
4.2.3. Μελέτη της επίδρασης της αραίωσης	56
4.2.4. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης.....	59
4.2.5. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης	61
4.3. Μελέτη προσομοιωμένου αποβλήτου 100% v/v	64
4.3.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης	64
4.3.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης.....	67
4.3.3. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης.....	69
4.3.4. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης	70
4.4. Μελέτη πραγματικού αποβλήτου 'δείγμα 1'	75
4.4.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης	75
4.4.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης.....	77
4.4.3. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης.....	77
4.4.4. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης	80
4.5. Μελέτη πραγματικού αποβλήτου 'δείγμα 2'	82
4.5.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης	82
4.5.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης.....	84
4.5.3. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης.....	84
4.5.4. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης	87
4.6. Συζήτηση	90

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... 95

5.1. Συμπεράσματα	95
5.2. Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	96

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... 97

Περίληψη

Τα λύματα που περιέχουν μελάσσα παράγονται από αποστακτήρια, βιομηχανίες ζύμωσης, τα εργοστάσια ζάχαρης και άλλες βιομηχανίες μελάσσας. Αυτά περιέχουν πολυμερή μελανοϊδίνης που είναι το προϊόν της αντίδρασης Maillard μεταξύ των αμινοξέων και καρβοξυλίων της μελάσσας. Λόγω υψηλού BOD και COD τα απόβλητα είναι περιβαλλοντικός κίνδυνος. Όταν αποδεσμεύονται σε υδάτινους αποδέκτες προκαλούν εξάντληση του οξυγόνου και συναφή προβλήματα, και / ή αν αποδεσμευτούν στο έδαφος μειώνουν την αλκαλικότητα του εδάφους και την διαθεσιμότητα του μαγγανίου, αναστέλλουν την βλάστηση των σπόρων και επηρεάζουν τη βλάστηση. Εκτός από την πρόκληση αντιαισθητικού χρωματισμού του νερού και του εδάφους, οι μελανοϊδίνες είναι τοξικές ουσίες για τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο χώμα και το νερό. Το σκούρο καφέ χρώμα αυτών των αποβλήτων είναι εξαιρετικά ανθεκτικό σε μικροβιακή αποικοδόμηση και άλλες βιολογικές διεργασίες.

Με τις συμβατικές διεργασίες αναερόβιας-αερόβιας επεξεργασίας λυμάτων έχει επιτευχθεί μόνο 6% -7% αποικοδόμηση των μελανοϊδινών, ως εκ τούτου εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν μελετηθεί. Οι τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί, με διαφορετικό βαθμό επιτυχίας, περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων: προσρόφηση, κροκίδωση, UV/H₂O₂ οξειδωση, ηλεκτροχημικές μέθοδοι, οξειδωση με όζον, διήθηση με μεμβράνες και εξάτμιση. Τα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών περιλαμβάνουν ασταθή απόδοση αποχρωματισμού, προβλήματα λειτουργίας και περιστασιακό σχηματισμό επικίνδυνων παραπροϊόντων. Μέχρι σήμερα, δεν έχει αναπτυχθεί κατάλληλη μέθοδος για την τελική επεξεργασία λυμάτων μελάσσας μεγάλης κλίμακας. Η συσσωμάτωση κροκίδωση είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη πρακτική μέθοδος για την απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων και οργανικής ύλης στην επεξεργασία νερού και λυμάτων. Αν και αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τον αποχρωματισμό των λυμάτων μελάσσας με την κροκίδωση, απαιτείται πιο λεπτομερή δουλειά για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας και τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας.

Στόχος αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης μελανοϊδίνης, με τεχνικές κροκίδωσης ή επίπλευσης, από συνθετικά και πραγματικά

λύματα. Το συνθετικό απόβλητο παρασκευάστηκε από γλυκόζη και γλυκίνη και θέρμανση για 7 ώρες στους 95 °C. Δύο τύποι συνθετικών λυμάτων μελετήθηκαν, το καθαρώς παρασκευασθέν (SIM100%) και το αραιωμένο σε νερό (SIM5%) ό/ό. Τα πραγματικά λύματα ελήφθησαν από ένα μεγάλο εργοστάσιο παραγωγής ζύμης που βρίσκεται στη βιομηχανική περιοχή της Θεσσαλονίκης. Δύο τύποι πραγματικών λυμάτων μελετήθηκαν: το 'δείγμα 1' -Real1 και το 'δείγμα 2' -Real2.

Στα πειράματα κροκίδωσης μελετήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι: i) συγκέντρωση χλωριούχου σιδήρου, ii) χρόνος ανάμιξης, iii) pH, iv) δυνατότητα εκρόφησης μελανοϊδινών από τη λάσπη υδροξειδίου του σιδήρου και v) δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της παραγόμενης λάσπης τρισθενούς σιδήρου σε επόμενους κύκλους. Στα πειράματα ηλεκτροεπίπλευσης μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου και της πυκνότητας ρεύματος. Η περιεκτικότητα χρώματος στα υδατικά διαλύματα μετρήθηκε σε μονάδες ADMI.

Τα πειράματα κροκίδωσης έδειξαν ότι είναι εφικτή η απομάκρυνση του χρώματος σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο από 90% σε όξινο pH=4-5 από τα δείγματα SIM5%, SIM100%, Real1 και Real2 με προσθήκη σιδήρου 30, 300, 150 και 100 mM, αντίστοιχα. Στα απόβλητα η κροκίδωση ευνοείται σε όξινο περιβάλλον.

Η εκρόφηση μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης των δειγμάτων ήταν περιορισμένη σε ποσοστό 20-50% σε pH=10. Σε όλα τα δείγματα η επαναχρησιμοποίηση της λάσπης κροκίδωσης σε δεύτερο στάδιο κροκίδωσης, μετά από εκρόφηση μελανοϊδίνης, αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματική.

Τα πειράματα ηλεκτρο-επίπλευσης έδειξαν απομάκρυνση του χρώματος για τα τέσσερα δείγματα SIM5%, SIM100%, Real1 και Real2 σε ποσοστό 54%, 41%, 96 και 87%, αντίστοιχα.

Συμπερασματικά, η απομάκρυνση της μελανοϊδίνης από τα πραγματικά απόβλητα είναι εφικτή σε ποσοστό $\geq 90\%$, τόσο με κροκίδωση όσο και με ηλεκτρο-επίπλευση. Στην κροκίδωση απαιτείται η χρήση $[\text{Fe}^{3+}] = 100-150 \text{ mM}$ και χρόνος κροκίδωσης 10 min. Στην ήλεκτρο-επίπλευση απαιτείται ένταση ρεύματος 0.5 A και χρόνος τροφοδοσίας 40 min.

Abstract

Wastewaters containing molasses are generated by distilleries, fermentation industries, sugar mills and other molasses-based industries. These contain melanoidin polymers which are the product of Maillard reaction between the amino acids and carbonyl groups in molasses. With their high biochemical and chemical oxygen demand, these effluents are environmental hazards. When released in water bodies they cause oxygen depletion and associated problems, and/or if released in soil they reduce the soil alkalinity and manganese availability, inhibit seed germination and affect vegetation. Besides causing unaesthetic discoloration of water and soil, melanoidin pigments are also toxic to microorganisms present in soil and water. Dark brown color of these effluents is highly resistant to microbial degradation and other biological treatments.

Only 6%–7% degradation of the melanoidins has been achieved in the conventional anaerobic–aerobic effluent treatment processes, hence, alternative treatment processes have been explored. Techniques that have been used with varying degree of success include among others: adsorption; coagulation; UV/H₂O₂ oxidation; electrochemical methods; ozone oxidation; membrane treatment; and evaporation. The shortcomings of these methods include instable decolorization efficiency, operational difficulty and occasional formation of hazardous by-products/secondary pollutants. Up to date, no suitable method has been successfully developed for the polishing treatment of full-scale molasses wastewater. Coagulation/flocculation is the most widely practiced process for removing colloidal particles and organic matters in water and wastewater treatment. Although several studies have been conducted on the decolorization of molasses wastewater by coagulation, more detailed work is still required for process optimization in order to improve coagulation efficiency.

The objective of this study was the investigation of melanoidins removal, by coagulation or flotation techniques, from synthetic and real effluents. The synthetic effluent was prepared from glucose and glycine and heating for 3 h at 90°C. Two types of synthetic effluent were studied, the pure synthesized (SIM100%) and the diluted (SIM5%) with water. The real effluents were taken from a large yeast manufacturing factory located in the industrial area of Thessaloniki. Two types of real

wastewaters studied: 'Real 1', after processing, and 'Real 2' before processing by the WWTP of the factory.

In coagulation experiments the following parameters were investigated: i) ferric chloride concentration; ii) mixing time; iii) pH; iv) possibility of melanoidins desorption from the resulted ferric hydroxide sludge; v) possibility of ferric hydroxide sludge re-use in subsequent cycles. In electroflotation experiments the effect of time and current density was investigated. The colour content in aqueous solutions was measured in ADMI units.

Flocculation experiments showed that colour removal is possible in an amount greater than 90% at an acidic pH = 4-5 for the samples SIM5%, SIM100%, Real1 and Real2 by the addition of ferric ions 30, 300, 150 and 100 mM, respectively. The flocculation of all samples favoured in acidic environment.

Desorption of melanoidins from the flocculation sludge of all samples was limited to 20-50% at pH = 10. In all samples, the reuse of flocculation sludge after desorption melanoidins, proved to be highly effective in a second flocculation stage.

The experiments showed removal of colour by electro-flotation from the four samples SIM5%, SIM100%, Real1 and Real2 to be 54%, 41%, 96 and 87%, respectively.

In conclusion, the removal of the melanoidins from real effluents shown to be feasible ($\geq 90\%$) either flocculation or by electro-flotation. Flocculation needs $[\text{Fe}^{3+}] = 100\text{-}150$ mM and flocculation time 10 min. Electro-flotation needs current 0.5 A and feeding time 40 min.

ΜΕΡΟΣ Α΄

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.Θέση του προβλήματος

Η μελάσσα, ένα υποπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης, είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες ζύμωσης, όπως στην παραγωγή αιθανόλης και ζύμης αρτοποιίας. Ωστόσο, οι συγκεκριμένες διεργασίες ζύμωσης παράγουν μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων μελάσσας π.χ. 13-15 L για κάθε λίτρο παραγόμενης αιθανόλης [1]. Βασικά, υπάρχουν δύο τύποι αποβλήτων μελάσσας [2]:

- το λύμα υψηλού φορτίου, όπως αυτό που προέρχεται από τους διαχωριστές ζύμης, τη φυγοκέντρωση και τα περιστροφικά φίλτρα κενού
- και το λύμα χαμηλού ή μέσου φορτίου, που συνήθως προέρχεται από τον καθαρισμό των δαπέδων και του εξοπλισμού.

Τα απόβλητα μελάσσας χαρακτηρίζονται από σκούρο καφέ χρώμα και υψηλό οργανικό φορτίο. Ως εκ τούτου, η άμεση απόρριψη τους μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στα γύρω οικοσυστήματα. Ένα μεσαίου μεγέθους εργοστάσιο ζύμωσης, το οποίο χρησιμοποιεί περίπου 50 μετρικούς τόνους μελάσσα ανά ημέρα, εκτιμάται ότι παράγει περίπου 1,5 τόνους COD καθημερινά.

Συνήθως, η βιολογική επεξεργασία που είναι συνδυασμός αερόβιων και αναερόβιων διεργασιών είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση του BOD. Ωστόσο, το καφέ χρώμα παραμένει λόγω της παρουσίας των χρωστικών μελανοϊδινών. Οι μελανοϊδίνες, οι οποίες σχηματίζονται κατά την αντίδραση Maillard μεταξύ των αμινο-ενώσεων και των υδατανθράκων, έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες που τις καθιστούν ανθεκτικές στη βιοαποικοδόμηση [3].

Η αποτελεσματική απομάκρυνση των μελανοϊδινών αποτελεί επιτακτική ανάγκη στην επεξεργασία αποβλήτων μελάσσας. Για το σκοπό αυτό έχουν δοκιμαστεί διάφορες φυσικοχημικές μέθοδοι όπως η προσρόφηση σε άνθρακα και χημική οξειδωση [4,5]. Επίσης, συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί (ιδιαίτερα οι

μύκητες) έχουν χαρακτηριστεί κατάλληλοι στο να αποδομούν τις μελανοΐδινες [6]. Τα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών είναι η ασταθής απόδοση στον αποχρωματισμό οι λειτουργικές δυσκολίες που εμφανίζουν καθώς επίσης και ο σχηματισμός επικίνδυνων παραπροϊόντων και δευτερογενών ρύπων. Μέχρι και σήμερα δεν έχει αναπτυχθεί επιτυχώς καμία μέθοδος για την ολοκληρωμένη επεξεργασία λυμάτων μελάσσας [6].

1.2.Σκοπός της πτυχιακής εργασίας

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι η απομάκρυνση των μελανοΐδινών από απόβλητα μελάσσας που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας. Η μελέτη της απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δύο τεχνικών, της κροκίδωσης και της ηλεκτροεπίπλευσης.

Η κροκίδωση είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη πρακτική μέθοδος για την απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων και φυσικών οργανικών υλών (NOM, natural organic matters) στην επεξεργασία του νερού και υγρών αποβλήτων [7]. Οι μελανοΐδινες, οργανικά μακρομόρια παρόμοιες με τις NOM, ανταποκρίνονται θετικά στην απομάκρυνση τους με την διεργασία της κροκίδωσης.

Αν και έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες σχετικά με τον αποχρωματισμό των λυμάτων μελάσσας μέσω κροκίδωσης απαιτείται πιο λεπτομερής εργασία για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας, προκειμένου να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης [8,9].

Η ηλεκτροεπίπλευση, μια εναλλακτική μέθοδος απορρύπανσης, δεν έχει μελετηθεί ή τουλάχιστον δεν είναι γνωστή τυχόν εφαρμογή της στην απομάκρυνση των μελανοΐδινών.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των δύο τεχνικών είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

ΜΕΡΟΣ Β΄

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Ιστορική αναδρομή της ζάχαρης [10]

Η πρώτη φυσική γλυκαντική ύλη ήταν το ζαχαροκάλαμο. Θεωρείται ότι το ζαχαροκάλαμο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον άνθρωπο στην Πολυνησία, από όπου εξαπλώθηκε στην Ινδία. Το 510 π.Χ. ο Δαρείος, ο αυτοκράτορας της τότε Περσίας, εισέβαλε στην Ινδία όπου ανακάλυψε "το καλάμι που δίνει μέλι χωρίς μέλισσες". Το μυστικό του ζαχαροκάλαμου κρατήθηκε καλά φυλαγμένο, ενώ το τελικό προϊόν χρησιμοποιήθηκε για μεγάλα χρηματικά οφέλη.

Η σημαντική επέκταση των αραβικών λαών τον έβδομο μ.Χ. αιώνα οδήγησε στην μαζικοποίηση του μυστικού αυτού. Όταν εισέβαλαν στην Περσία το 642 μ.Χ. έμαθαν να καλλιεργούν το ζαχαροκάλαμο καθώς επίσης και να παράγουν απ' αυτό την ζάχαρη. Καθώς η επέκταση τους συνεχιζόταν, οι Άραβες καθιέρωσαν την παραγωγή ζάχαρης και σε άλλες χώρες που κατέκτησαν συμπεριλαμβανομένης της Βόρειας Αφρικής και της Ισπανίας.

Η ζάχαρη ανακαλύφθηκε από τους δυτικούς Ευρωπαίους ως αποτέλεσμα των σταυροφοριών τον 11ο μ.Χ. αιώνα. Οι σταυροφόροι με την επιστροφή τους μιλούσαν για αυτό το «νέο μπαχαρικό» και πόσο ευχάριστο ήταν. Η πρώτη καταγραφή της ζάχαρης έγινε στην Αγγλία το 1099. Στους αιώνες που ακολούθησαν έγινε μια σημαντική επέκταση του εμπορίου της Δυτικής Ευρώπης με την Ανατολή συμπεριλαμβανομένης και της ζάχαρης. Έχει καταγραφεί, για παράδειγμα, ότι η ζάχαρη ήταν διαθέσιμη στο Λονδίνο για "δυο σελίνια η λίβρα" το 1319 μ.Χ. Αυτό ισοδυναμεί με 100\$ ανά κιλό σε σημερινές τιμές, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως ήταν μεγάλη πολυτέλεια.

Τον 15ο μ.Χ. αιώνα, η ευρωπαϊκή ζάχαρη τελειοποιήθηκε στη Βενετία. Κατά τον ίδιο αιώνα, ο Κολόμβος κατέπλευσε στην Αμερική, στο "Νέο Κόσμο". Έχει καταγραφεί ότι το 1493 πήρε φυτά ζαχαροκάλαμου για να καλλιεργηθούν στην Καραϊβική. Το κλίμα ήταν τόσο ευνοϊκό για την ανάπτυξη του ζαχαροκάλαμου που γρήγορα εγκαταστάθηκε βιομηχανία (Σχήμα 2.1.1).

Μέχρι το 1750 υπήρχαν μόνο 120 εργοστάσια ζάχαρης που λειτουργούσαν στη Βρετανία με παραγωγή 30.000 τόνους ετησίως. Σε αυτή την εποχή η ζάχαρη θεωρούταν ακόμα πολυτέλεια η χρήση ζάχαρης και απέφερε τεράστια κέρδη σε σημείο που ονομαζόταν "λευκός χρυσός". Οι κυβερνήσεις αναγνώρισαν τα τεράστια κέρδη από τη ζάχαρη και τη φορολόγησαν ιδιαίτερα ψηλά.

Στη Βρετανία, για παράδειγμα, οι φόροι για την ζάχαρη το 1781 ανήλθαν σε £ 326.000, αριθμός που αυξήθηκε το 1815 σε £ 3.000.000. Η κατάσταση αυτή παρέμεινε μέχρι το 1874, όταν η βρετανική κυβέρνηση, υπό τον πρωθυπουργό Gladstone, κατάργησε το φόρο και έφερε τις τιμές της ζάχαρης κοντά στην οικονομική δυνατότητα του απλού πολίτη.



(α)



(β)

Σχήμα 2.1.1: (α) Χάρτης της εποχής εξάπλωσης της ζάχαρης στην Αμερική και (β) Φωτογραφία εποχής για την παραλαβή ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο [10].

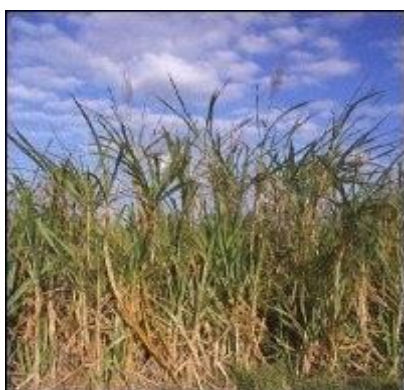
Το ζαχαρότευτλο αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά ως πηγή ζάχαρης το 1747. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι τα κατεστημένα συμφέροντα των φυτειών ζαχαροκάλαμου φρόντισαν να μείνει το ζαχαρότευτλο ως πηγή ζάχαρης στα όρια της περιέργειας μέχρι τις αρχές του 19ου αιώνα, όταν η Βρετανία απέκλεισε τις εισαγωγές ζάχαρης στην ηπειρωτική Ευρώπη. Έως το 1880 τα ζαχαρότευτλα είχαν αντικαταστήσει το ζαχαροκάλαμο, ως την κύρια πηγή ζάχαρης, στην ηπειρωτική Ευρώπη. Τα ίδια συμφέροντα είχαν καθυστερήσει πιθανώς την παραγωγή ζάχαρης από ζαχαρότευτλα στην Αγγλία μέχρι τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο.

2.2. Παγκόσμιος Χάρτης της ζάχαρης [10]

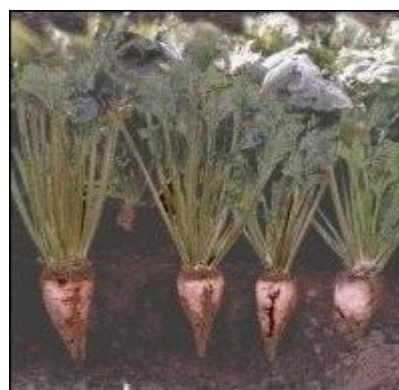
Η ζάχαρη παράγεται σε 121 χώρες και η παγκόσμια παραγωγή υπερβαίνει πλέον τους 120 εκατομμύρια τόνους το χρόνο (Σχήμα 2.2.1). Περίπου το 70% παράγεται από ζαχαροκάλαμο, ένα πολύ ψηλό χορτάρι με μεγάλα στελέχη που καλλιεργείται σε μεγάλο βαθμό στις τροπικές χώρες. Το υπόλοιπο 30% παράγεται από ζαχαρότευτλα, μια ρίζα που μοιάζει με ένα μεγάλο είδος δαυκίου και καλλιεργείται κυρίως στις εύκρατες ζώνες του βορρά (Σχήμα 2.2.2).



Σχήμα 2.2.1: Χάρτης παγκόσμιας παραγωγής ζάχαρης [10]



(α)



(β)

Σχήμα 2.2.2: (α) Ζαχαροκάλαμο και (β) ζαχαρότευτλο [10]

Η ζάχαρη ή σακχαρόζη ή επιτραπέζια ζάχαρη ανήκει στην οικογένεια των σακχάρων ή σακχαριτών που ανήκουν στην ομάδα των υδατανθράκων. Λευκή, άοσμη, κρυσταλλική σκόνη με γλυκιά γεύση, είναι ευρύτερα γνωστή για το ρόλο της

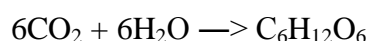
στη διατροφή. Οι υδατάνθρακες, όπως το υπονοεί το όνομά τους, περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο με οξυγόνο στην ίδια αναλογία όπως στο νερό. Οι σακχαρίτες είναι μια μεγάλη οικογένεια με τον γενικό τύπο $C_nH_{2n}O_n$. Το μόριο της ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) είναι ένας δισακχαρίτης που αποτελείται από τους μονοσακχαρίτες γλυκόζη και φρουκτόζη ($C_6H_{12}O_6$).

Η διαδικασία με την οποία τα φυτά παράγουν τα σάκχαρα είναι η φωτοσύνθεση. Το φυτό προσλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα μέσω των πόρων στα φύλλα του και απορροφά το νερό μέσα από τις ρίζες του. Αυτά συνδυάζονται για να δημιουργήσουν σάκχαρα χρησιμοποιώντας την ενέργεια από τον ήλιο με τη βοήθεια της χλωροφύλλης.

Η ιστορία του ανθρώπου και της ζάχαρης αποτελεί ένα ολόκληρο θέμα από μόνο του. Συνήθως η παραγωγή της ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο γίνεται σε δύο στάδια. Η ακατέργαστη ζάχαρη παρασκευάζεται εκεί όπου καλλιεργούνται τα ζαχαροκάλαμα και ακολούθως η τελική λευκή ζάχαρη παρασκευάζεται στην χώρα που καταναλώνεται. Αντιθέτως, η παραγωγή ζάχαρης από τα ζαχαρότευτλα γίνεται σε ένα μόνο στάδιο και κοντά στις αντίστοιχες αγροτικές περιοχές [11].

2.3.Ελληνική παραγωγή ζάχαρης [12]

Η παραγωγή της ζάχαρης είναι μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία, που περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό από στάδια επεξεργασίας. Η Ελληνική παραγωγή ζάχαρης συνίσταται στην εξαγωγή της ζάχαρης από το τεύτλο χωρίς κανένα χημικό μετασχηματισμό της. Η ζάχαρη περιέχεται ήδη στο τεύτλο. Το πραγματικό εργοστάσιο ζάχαρης είναι το τεύτλο και μάλιστα το φύλλωμά του. Εκεί γίνεται η φωτοσύνθεση, όπου με το CO_2 της ατμόσφαιρας, την υγρασία του εδάφους και με την επίδραση του ηλιακού φωτός σχηματίζονται τα ζάχαρα (υδατάνθρακες).

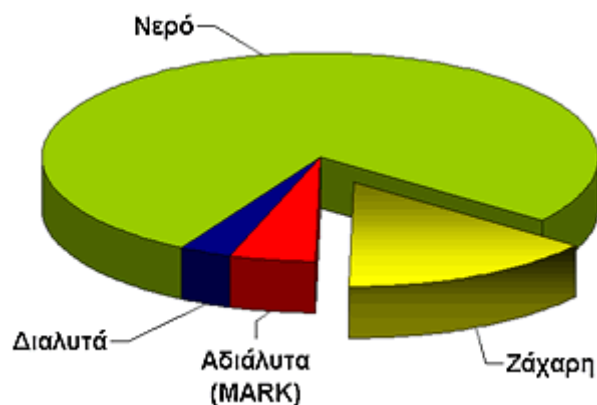


Τα ζάχαρα αποθηκεύονται στη ρίζα του τεύτλου. Το τεύτλο είναι διετές φυτό. Η συγκομιδή του για βιομηχανική χρήση γίνεται τον πρώτο χρόνο, τον δεύτερο χρόνο ανθοφορεί και παράγει σπόρους. Τα φύλλα αποκόπτονται και συγκομίζονται οι ρίζες.

Τα φύλλα χρησιμοποιούνται για κτηνοτροφή ή παραμένουν στο χωράφι για λίπασμα, ενώ τα τεύτλα μεταφέρονται στο εργοστάσιο για επεξεργασία.

Το τεύτλο περιέχει:

- 14 - 17% ζάχαρη
- 76 - 78% νερό
- 4 - 5% αδιάλυτα ξηρά συστατικά
- 2 - 3% διαλυτά ξηρά συστατικά (αζωτούχα και μη αζωτούχα οργανικά και ανόργανα συστατικά).



Τα αδιάλυτα ξηρά συστατικά (κυτταρίνη, λιγνίνη, πηκτίνη, πεντοζάνες) αποτελούν τα κύρια συστατικά του παραπροϊόντος που λέγεται πούλπα (νωπή ή ξηρά, πέλλετς). Από επεξεργασία 1.000 τόνων τεύτλων με περιεκτικότητα σε ζάχαρη 14,5% παράγονται:

- 115-120 τόνοι ζάχαρη (11,5 - 12,0 %),
- 40 τόνοι μελάσα (περιεκτικότητας σε ζαχαρόζη 47%),
- 35-40 τόνοι ζαχαρόπιτα και
- νωπή πούλπα - αναλόγως της ζήτησης

2.3.1. Η διαδικασία παραγωγής ζάχαρης

Η παραγωγή της ζάχαρης από τεύτλα ακολουθεί μια αρκετά περίπλοκη διαδικασία. Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία τα κυριότερα στάδια της παραγωγής της ζάχαρης και δίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής (Σχήμα 2.3.1).

i) Παραλαβή, πλύσιμο και κοπή των τεύτλων

Τα τεύτλα μεταφέρονται από μία ακτίνα μέχρι 70 χλμ. γύρω από το εργοστάσιο (οδική μεταφορά) και μικρό ποσοστό μεταφέρεται σιδηροδρομικώς από κέντρα συγκέντρωσης τεύτλων (σιδηροδρομική μεταφορά). Τα τεύτλα αποθηκεύονται σε υπαίθρια σιλό σε σωρούς και προωθούνται σύμφωνα με τις ανάγκες του εργοστασίου με τη βοήθεια ροής νερού μέσα από κανάλια προς το πλυντήριο τεύτλων όπου πλένονται. Μετά το πλύσιμο, τα τεύτλα κόβονται σε λεπτά τεμαχίδια στις κοπτικές μηχανές (Σχήμα 2.3.2).

ii) Εκχύλιση

Η εκχύλιση συνίσταται στην παραλαβή της ζάχαρης που περιέχεται στα τεμαχίδια. Αυτή η διαδικασία βασίζεται στην αρχή της όσμωσης. Με αντίστροφη πορεία ζεστού νερού και τεμαχιδίων, η ζάχαρη που περιέχεται σ' αυτά περνά προοδευτικά στο νερό. Τα τεμαχίδια εισάγονται στο ένα άκρο κεκλιμένης σκάφης, ενώ το ζεστό νερό, που κυκλοφορεί κατ' αντιρροή εμπλουτίζεται σιγά-σιγά με τη ζάχαρή τους. Ο ζαχαρούχος χυμός συλλέγεται στο ένα άκρο, ενώ τα εκχυλισθέντα τεμαχίδια που ονομάζονται πούλπα ή πολτός, ανακτώνται στο άλλο και χρησιμοποιούνται μετά από συμπίεση και ενδεχόμενη ξήρανση για κτηνοτροφία (νωπός πολτός και ζαχαρόπιτα) (Σχήμα 2.3.3).

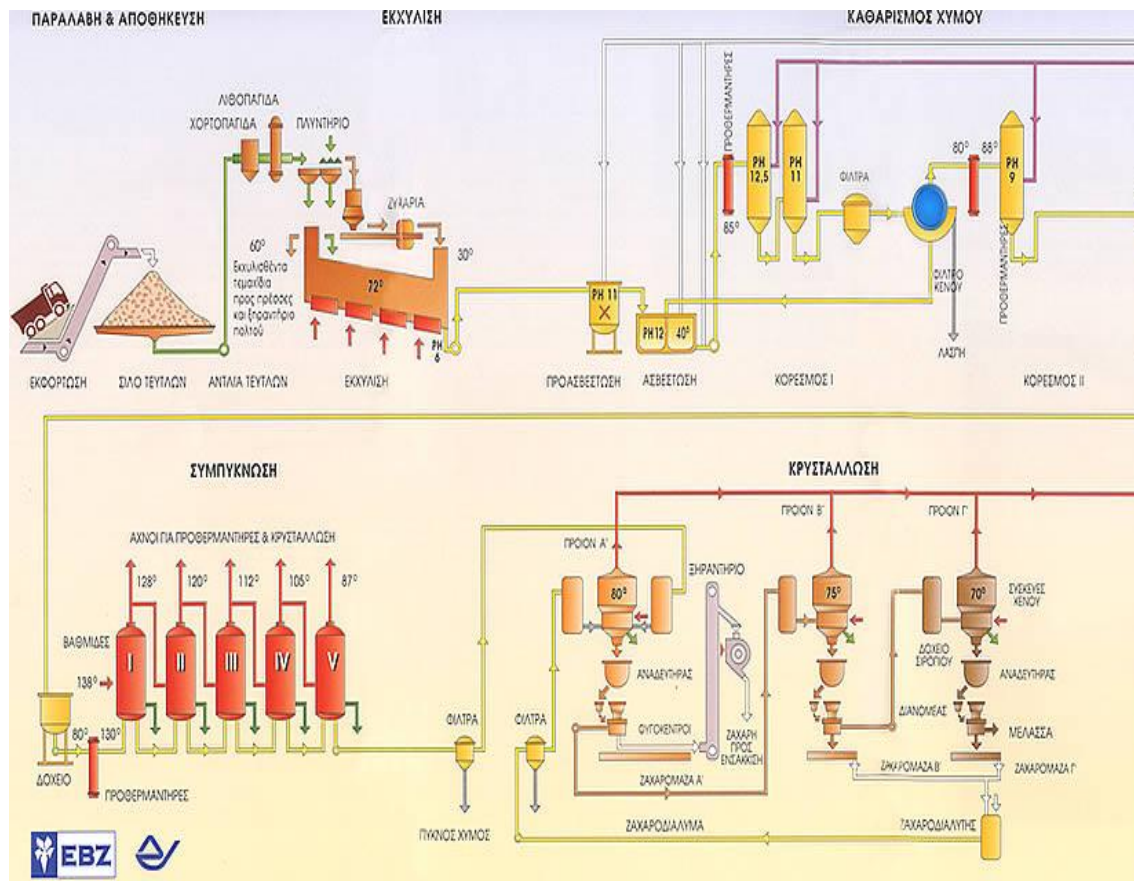
iii) Προασβέστωση, ασβέστωση

Ο ζαχαρούχος χυμός που προέρχεται από την εκχύλιση περιέχει 12 έως 13% ζάχαρη, ~85% νερό και ~2,4% ξένες ουσίες που ονομάζονται μη ζάχαρη. Ένα μέρος

των ξένων αυτών ουσιών απομακρύνεται στο επόμενο στάδιο που λέγεται καθαρισμός χυμού και αποτελείται από τις εξής επί μέρους διαδικασίες: προασβέστωση, ασβέστωση, κορεσμός και διήθηση. Στην προασβέστωση και την ασβέστωση προστίθεται γάλα άσβεστου στον ζαχαρούχο χυμό όπου καθιζάνει ένα μέρος από τις ξένες ουσίες, ενώ η ζάχαρη σχηματίζει διάλυμα ζαχαρασβέστου (Σχήμα 2.3.4).

iv) Κορεσμός

Διαβιβάζεται διοξείδιο του άνθρακα στον ασβεστωμένο χυμό οπότε διασπάται η ζαχαράσβεστος και σχηματίζεται ένα ίζημα από ανθρακικό ασβέστιο που είναι αδιάλυτο και συγκρατεί τις ξένες ουσίες και ένα διάλυμα ζάχαρης. Η άσβεστος και το διοξείδιο του άνθρακα παράγονται στην ασβεστοκάμινο του εργοστασίου που τροφοδοτείται με ασβεστόλιθο και κωκ.



Σχήμα 2.3.1: Στάδια παραγωγικής διαδικασίας ζάχαρης [12].



Σχήμα 2.3.2: Παραλαβή, πλύσιμο και κοπή των τεύτλων [12].



Σχήμα 2.3.3: Εκχύλιση των τεύτλων [12].

v) Διήθηση (φιλτράρισμα)

Το ίζημα του ανθρακικού ασβεστίου που περιέχει τις ξένες ουσίες που δεσμεύτηκαν, κατακρατείται στα φίλτρα διήθησης. Ο ζαχαρούχος χυμός είναι διαυγής και περιέχει ~1,6% ξένες ουσίες, ~12% ζάχαρη και ~86% νερό (αραιός χυμός) (Σχήμα 2.3.5).

vi) Εξάτμιση (συμπύκνωση)

Για την απομάκρυνση του νερού όπου είναι διαλυμένη η ζάχαρη, ο αραιός χυμός διαβιβάζεται σε μία σειρά από διαδοχικά δοχεία εξάτμισης. Το τελευταίο δοχείο λειτουργεί σε πίεση χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική. Ο ατμός που προέρχεται από το πρώτο δοχείο εξάτμισης ανακτάται και χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του επόμενου δοχείου κ.ο.κ.. Αυτό γίνεται πέντε φορές (εξάτμιση πέντε βαθμίδων - πυκνός χυμός). Η μονάδα εξάτμισης χρησιμεύει όχι μόνο για την απομάκρυνση του νερού από τον αραιό χυμό, αλλά είναι και διανομέας ατμών σ' όλες τις θέσεις όπου χρειάζεται θερμότητα (εκχύλιση, καθαρισμός χυμού, κρυστάλλωση, ξήρανση ζάχαρης κτλ.).

vii) Κρυστάλλωση

Ο πυκνός χυμός συμπυκνώνεται όλο και περισσότερο σε συσκευές που λειτουργούν υπό κενό. Φθάνει έτσι σε κατάσταση υπερκορεσμού. Τότε εμφανίζονται στο χυμό οι πρώτοι κρύσταλλοι ζάχαρης. Αυτοί οι κρύσταλλοι αυξάνονται και προκύπτει ένα μείγμα κρυστάλλων και σιροπιού που λέγεται ζαχαρόμαζα (Σχήμα 2.3.6).

viii) Φυγοκέντρωση

Η ζαχαρόμαζα μετά την ψύξη της σ' ένα δοχείο ανάδευσης οδηγείται στις φυγόκεντρες μηχανές που περιστρέφονται με 1.300 στροφές το δευτερόλεπτο. Με την επίδραση της φυγοκέντρου δύναμης, η λευκή κρυσταλλική ζάχαρη, διαχωρίζεται από το ακάθαρτο σιρόπι που την περιβάλλει και αποτίθεται στα τοιχώματα του καλαθιού της φυγοκέντρου. Γίνεται πλύση με ζεστό νερό και η λευκή ζάχαρη ξηραίνεται και αποθηκεύεται.



Σχήμα 2.3.4: Προασβέστωση, ασβέστωση ζαχαρούχου χυμού των τεύτλων [12].



Σχήμα 2.3.5: Διήθηση ζαχαρούχου χυμού των τεύτλων [12].



Σχήμα 2.3.6: Κρυστάλλωση ζαχαρούχου χυμού των τεύτλων [12].

Το σιρόπι υφίσταται δύο νέες διαδοχικές κρυσταλλώσεις και φυγοκεντρήσεις. Η ζάχαρη που προκύπτει αναδιαλύεται και οδηγείται για τροφοδοσία των συσκευών του πρώτου σταδίου κρυστάλλωσης. Το τελικό σιρόπι φυγοκέντρησης η μελάσσα, περιέχει όλες εκείνες τις ξένες ουσίες που δεν απομακρύνθηκαν στο στάδιο του καθαρισμού χυμού και δεσμεύει ένα μέρος ζάχαρης. Η μελάσα χρησιμοποιείται για πρώτη ύλη παραγωγής οινοπνεύματος, ζύμης αρτοποιίας και κτηνοτροφών. Η ζάχαρη αποθηκεύεται σε αποθήκες σε χάρτινους σάκους ή χύμα σε σιλό ζάχαρης (Σχήμα 2.3.7).



Σχήμα 2.3.7: Φυγοκέντρωση ζαχαρόμαζας [12].

2.3.2. Παραπροϊόντα παραγωγής της ζάχαρης

Τα κύρια παραπροϊόντα που προκύπτουν από την παραγωγή της ζάχαρης είναι η μελάσα και τα υπολείμματα των τεύτλων:

Μελάσα

Η μελάσα περιέχει περίπου 50% ζάχαρη και χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα ζυμωτικών διεργασιών για την παραγωγή αλκοόλης, ζυμών διατροφής ή ζωοτροφής, κιτρικού οξέος, γλουταμινικού οξέος, αμινοξέων (π.χ. λυσίνης) καθώς επίσης και για πρόσμιξη στις ζωοτροφές.

Αναλυτικά Στοιχεία Μελάσσας

Brix	78 - 80 %
Pol	44 - 48 %
Ολικά σάκχαρα %	48 - 52 %
Ιμβερτοσάκχαρο	0,150 - 0,500 %
pH	7,2 - 8,5
Τέφρα	12 - 14 %
Πυκνότητα	1,38 - 1,42 gr/cm ³

Νωπός Πολτός

Το προϊόν που προκύπτει από τα "πρόσφατα τεμαχίδια" των τεύτλων, όταν αφαιρεθεί η ζάχαρη που περιέχουν, λέγονται "εκχυλισθέντα τεμαχίδια". Τα "εκχυλισθέντα τεμαχίδια" πρεσάρονται ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του νερού και της ζάχαρης που περιέχουν και το προϊόν που προκύπτει λέγεται νωπός πολτός ή νωπή πούλπα και πωλείται σαν ζωοτροφή.

Ζαχαρόπιτα

Ένα μέρος της νωπής πούλπας δεν διατίθεται κατ' ευθείαν για ζωοτροφή αλλά, μετά από μελάσωση, οδηγείται για ξήρανση στα ξηραντήρια. Το προϊόν που προκύπτει από την ξήρανση ονομάζεται ζαχαρόπιτα ή ξηρή πούλπα και αποτελεί άριστη ζωοτροφή.

2.4. Μελάσσα [13]

Η ιστορία της λέξης «μελάσσα» («melasse» στα γερμανικά και ολλανδικά) δεν αναφέρεται σε ετυμολογικά λεξικά, δεδομένου ότι είναι αρκετά σίγουρο και σαφές πως προκύπτει από τις νεολατινικές γλώσσες. Αυτό προκύπτει και από την σημασία της λέξης στα γαλλικά la mélasse, δηλαδή, σιρόπι ή σιρόπι μελιού, επίσης έχει και ομόλογες λέξεις σε άλλες λατινογενείς γλώσσες, melassa (Ιταλικά), melaza (Ισπανικά), melazo (Πορτογαλικά), πηγαίνοντας πίσω στο θηλυκό Λατινικό επίθετο mellaceus, -a, -um, δηλαδή σαν-μέλι, και τελικά στην λέξη mel (Λατινικά), το μέλι. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε η λέξη mellacea, δηλαδή μια ουσία που έμοιαζε με μέλι. Η μεταβολή στην έννοια εμφανίζεται στην Ισπανική κατάληξη aza, οπότε η προσοχή στρέφεται στο χαρακτήρα της ουσίας ως ένα χοντρό, παχύ μέλι ακατέργαστο. Παρόλο που δεν θεωρείται ότι προέρχεται από την ελληνική μέλας, μαύρο, δεν είναι και απίθανο.

Ο όρος «μελάσσα» εφαρμόζεται για την περιγραφή της τελικής εκροής που λαμβάνεται από την παρασκευή της ζάχαρης από επανειλημμένη κρυστάλλωση. Η ποσότητα της παραγόμενης μελάσσας και η ποιότητα της παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη φύση των τεύτλων (τοπικές συνθήκες ανάπτυξης και επιπτώσεις των καιρικών συνθηκών) και την επεξεργασία στο εργοστάσιο ζάχαρης, όπως επίσης και για την αποτελεσματικότητα της διαύγασης, τη μέθοδο κρυστάλλωσης κατά τον βρασμό, και τον διαχωρισμό των κρυστάλλων της ζάχαρης από την χαμηλού βαθμού μάγμα.

Στα εργοστάσια λευκής ζάχαρης από τα τεύτλα, η συνήθης παραγωγή μελάσσας είναι περίπου 4%. Με μια μέση περιεκτικότητα σε ζάχαρη στα τεύτλα 16-18% μόνο 13 έως 14% της ζάχαρης θα ανακτηθεί ως εμπορικό προϊόν. Κατά μέσο όρο το 2.2-2.6% της ζάχαρης από τα τεύτλα θα βρεθεί στην μελάσσα. Η απόδοση της μελάσσας επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες και διαφέρει από παρτίδα σε παρτίδα.

Αν πρέπει να δοθεί ένας αυστηρός ορισμός για την μελάσσα, τότε πρέπει να γίνει σαφής διαχωρισμός μεταξύ της θεωρητικής και πρακτικής μελάσσας.

Η θεωρητικώς τελική μελάσσα είναι ένα μίγμα σακχάρων, μη-σακχάρων και νερού από το οποίο δεν κρυσταλλώνεται σακχαρόζη κάτω από οποιεσδήποτε

βέλτιστες φυσικές και χημικές συνθήκες, ανεξάρτητα από το χρόνο. Σε σχετικά πιο ευνοϊκές συνθήκες κρυστάλλωσης (χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό, χαμηλή θερμοκρασία, αρκετός χρόνος κρυστάλλωσης, λεπτά στρώματα από film σιροπιού) η κρυστάλλωση μπορεί να επεκταθεί, έτσι ώστε με την εντατική φυγοκέντρωση της μελάσσας να επιτευχθεί ένας συντελεστής (Q) περίπου 49. Το Q παριστάνει το ποσοστό του σακχάρου στο συνολικό στερεό περιεχόμενο της μελάσσας.

Όσο μειώνεται η καθαρότητα, τόσο περισσότερο ένα σιρόπι πλησιάζει τη θεωρητική μελάσσα. Δείγματα μελάσσας, που παράγονται σε πειραματικές μελέτες έχουν συντελεστές 45 έως 50.

Η πρακτικώς λαμβανόμενη μελάσσα αποτελεί το τελικό σιρόπι από το οποίο, με την διατήρηση των τεχνικών συνθηκών που προάγουν την κρυστάλλωση, δεν μπορεί να ληφθεί καμία επιπλέον σημαντική ποσότητα σακχαρόζης με περαιτέρω συμπύκνωση. Υπό την έννοια αυτή, μελάσσα με συντελεστή καθαρότητας πάνω από 64 δεν αποτελεί πλέον μελάσσα αλλά κρυσταλλώσιμο σιρόπι.

Ο στόχος της βιομηχανίας ζάχαρης είναι να παράγει μελάσσα της οποίας η καθαρότητα να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη. Η εμπορική μελάσσα έχει συνήθως ένα συντελεστή καθαρότητας 60, δηλαδή περίπου 48% ζάχαρη είναι παρούσα σε μελάσσα της οποίας το περιεχόμενο σε στερεά είναι 80%.

$$Q = \frac{100 \times S}{T} = \frac{100 \times 48}{80} = 60$$

Q: συντελεστής καθαρότητας της μελάσσας

S: περιεκτικότητα σε ζάχαρη

T: αντιπροσωπεύει την ξηρά ουσία

Οι προσπάθειες για να κατανοηθούν καθώς και να ελεγχθούν οι συνθήκες που οδηγούν σε εξάντληση της μελάσσας είναι τόσο παλιές όσο και η ίδια η βιομηχανία ζάχαρης. Δεδομένου ότι ο σχηματισμός της μελάσσας και τα προβλήματα που αφορούν την κρυστάλλωση της ζάχαρης είναι στενά συνδεδεμένα, η σαφής κατανόηση των επιδράσεων των ουσιών που δεν αποτελούν σάκχαρα στην

κρυστάλλωση της σακχαρόζης από υδατικά διαλύματα, απλοποιεί τη μελέτη του σχηματισμού της μελάσσας. Οι μελέτες προς αυτή την κατεύθυνση μπορούν να χωριστούν ουσιαστικά σε δύο κατηγορίες:

(i) Μηχανική θεωρία του σχηματισμού μελάσσας

Αυτή η παλιά θεωρία βασίζεται στην μείωση του ρυθμού της κρυστάλλωσης ο οποίος εξαρτάται από την ταχύτητα με την οποία τα διαλυμένα μόρια σακχάρου μεταφέρονται από το υγρό πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια, καθώς επίσης και από τον ρυθμό που ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα.

(ii) Χημική θεωρία του σχηματισμού μελάσσας

Η θεωρία αυτή βασίζεται στις αμοιβαίες επιδράσεις της διαλυτότητας στο σύστημα ζάχαρη-νερό και μη-σακχάρα. Σε πολλές μελέτες της επίδρασης των συστατικών που δεν αποτελούν σάκχαρα στη διαλυτότητα της σακχαρόζης, έχουν χρησιμοποιηθεί καθαρές ουσίες ή μίγματα καθαρών ουσιών χωρίς όμως να ανταποκρίνονται στις περίπλοκες σχέσεις που υπάρχουν εντός της μελάσσας. Η χρήση εναλλακτών ιόντων επέτρεψε να ξεκινήσουν άμεσα οι έρευνες αυτές απευθείας στην μελάσσα. Λόγω της οικονομικής σημασίας της σύνθεσης της τελικής μελάσσας υπάρχει μεγάλο και μόνιμο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία ζάχαρης να βρίσκεται σε θέση να υπολογίσει εκ των προτέρων την ποσότητα της μελάσσας που μπορεί να αναμένεται, π.χ. κατά το χρόνο της παράδοσης και κατά την επεξεργασία των τεύτλων. Τέτοιες μέθοδοι προκαταρκτικής εκτίμησης βασίζονται σε τιμές που προκύπτουν από την εμπειρία, όπως:

- ο «παράγοντας τέφρα», δηλαδή η μελάσα έχει συνήθως μια αναλογία βάρους τέφρα : ζάχαρη 1:5.
- το «επιβλαβές» άζωτο των τεύτλων, υποτίθεται ότι στη μελάσσα υπάρχει μια σταθερή αναλογία 1: 25 μεταξύ αζώτου και ζάχαρης.
- διαγράμματα ή τύποι που, με τη συμπερίληψη λίγων συμπληρωματικών αναλυτικών δεδομένων, δίνουν την ποσότητα της μελάσσας των τεύτλων.
- αριθμητικές σχέσεις μεταξύ της περιεκτικότητας σε ζάχαρη των τεύτλων και της αλκαλικότητας στο χυμό.

2.5. Παραγωγή ζύμης αρτοποιίας [14]

Η μαγιά, ένας μονοκύτταρος μικροοργανισμός, είναι μέρος της οικογένειας των μυκήτων. Τα είδη της διαφέρουν ανάλογα με την χρήση τους, όπως στην αλκοολική ζύμωση και την παρασκευή ψωμιού σε βιομηχανικές διεργασίες ζύμωσης. Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ενζύμων και βιταμινών.

Η μαγιά αρτοποιίας, η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή της ζύμης, παρασκευάζεται από την αερόβια ζύμωση του στελέχους *Saccharomyces cerevisiae*. Η μελάσσα είναι η πιο σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή μαγιάς αρτοποιίας και χρησιμοποιείται ως πηγή υδατάνθρακα από τους ζυμομύκητες για την ανάπτυξη τους. Περιέχει 45-50% υπολειμματικών σακχάρων με τις μορφές της σακχαρόζης, γλυκόζης, και φρουκτόζης, 15-20% μη-ζαχαρούχων οργανικών ουσιών, 10-15% ανόργανα άλατα, και 20% νερό. Τόσο η μελάσσα από ζαχαροκάλαμα όπως και η μελάσσα από τεύτλα χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες αρτοποιίας. Μάκρο- και μικρο-θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για την παραγωγή της μαγιάς αρτοποιίας είναι τα άζωτο, κάλιο, φωσφορικά, μαγνήσιο, ασβέστιο, σίδηρος, ψευδάργυρος, χαλκός, μαγγάνιο, και μολυβδαίνιο. Εκτός αυτών, κάποιες βιταμίνες όπως βιοτίνη, ινοσιτόλη, παντοθενικό οξύ, και θειαμίνη απαιτούνται για την ανάπτυξη μαγιάς. Η μελάσσα αραιώνεται πρώτα με νερό, διαυγάζεται και στη συνέχεια αποστειρώνεται. Η αποστειρωμένη μελάσσα, που συνήθως αναφέρεται και ως χυλός βύνης ή ζυθογλεύκος, αποθηκεύεται σε μια ξεχωριστή ανοξειδωτή δεξαμενή χάλυβα και χρησιμοποιείται για να παρέχει υπόστρωμα και άλλα θρεπτικά συστατικά στα κατάλληλα δοχεία ζύμωσης.

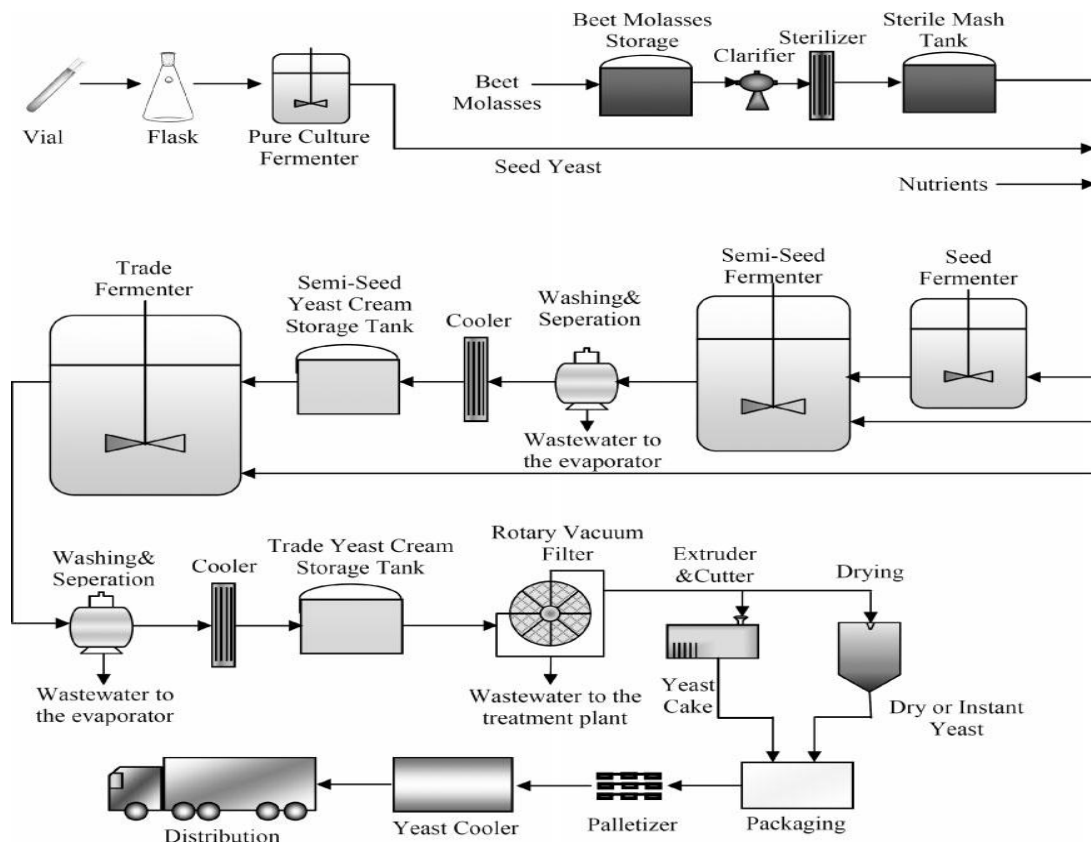
Η παραγωγή ζύμης αρτοποιίας αρχίζει με μια καθαρή καλλιέργεια που εμβολιάζεται σε μια αποστειρωμένη φιάλη. Στη συνέχεια, ο ζυμομύκητας εμβολιάζεται σε ένα μικρό δοχείο όπου σπόροι αναπτύσσονται εντός θρεπτικού υλικού υπό αυστηρές άσηπτες συνθήκες. Μετά την ανάπτυξη, το περιεχόμενο του δοχείου αυτού μεταφέρεται σε ένα μεγαλύτερο καθαρό αντιδραστήρα ζύμωσης, όπου η διαδικασία διεξάγεται με αερισμό κάτω από στείρες συνθήκες. Σε αυτά τα πρώτα στάδια της ζύμωσης, τα μέσα ανάπτυξης και τα θρεπτικά συστατικά εισάγονται στη δεξαμενή πριν τον εμβολιασμό. Τα αναπτυχθέντα κύτταρα μεταφέρονται σε μία σειρά προοδευτικά μεγαλύτερων αντιδραστήρων ζύμωσης. Σε αυτά τα στάδια της ζύμωσης, η μελάσσα, τα θρεπτικά συστατικά, και τα μέταλλα τροφοδοτούνται με

ελεγχόμενο ρυθμό για την μεγιστοποίηση του πολλαπλασιασμού των κυττάρων και για την πρόληψη της παραγωγής αλκοόλης. Στο τέλος της ζύμωσης, το περιεχόμενο της δεξαμενής με περίπου 5% στερεά, συμπυκνώνεται με φυγοκέντρωση σε περίπου 18-22% στερεά. Το συμπύκνωμα ζυμομύκητα, το οποίο ονομάζεται κρέμα ζυμομύκητα, στη συνέχεια πλένεται με κρύο νερό και οδηγείται σε μια δεξαμενή αποθήκευσης ημι-σπόριων, όπου αποθηκεύεται στους 48 °C έως ότου χρησιμοποιηθεί για να εμβολιάσει τις εμπορικές δεξαμενές ζύμωσης. Το εμπορικό στάδιο της ζύμωσης είναι το τελικό στάδιο της διαδικασίας και αναφέρεται ως εμπορική ζύμωση (trade fermentation). Το περιεχόμενο των δεξαμενών εμπορικής ζύμωσης μετά τη διαδικασία πλυσίματος και διαχωρισμού, ψύχεται και αποθηκεύεται στη δεξαμενή αποθήκευσης κρέμας ζυμομύκητα. Στη συνέχεια, η τελευταία αντλείται σε περιστροφικά φίλτρα τυμπάνου και αφυδατώνεται σε περιεκτικότητα 30-33% σε στερεή μαγιά. Ανάλογα με τις απαιτήσεις της αγοράς, η περιεκτικότητα σε στερεά της μαγιάς μπορεί να αυξηθεί μέχρι 90-98% με ξήρανση και διατίθενται στο εμπόριο ως ξηρή μαγιά. Η παραγωγική διαδικασία ζύμης αρτοποιίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5.1.

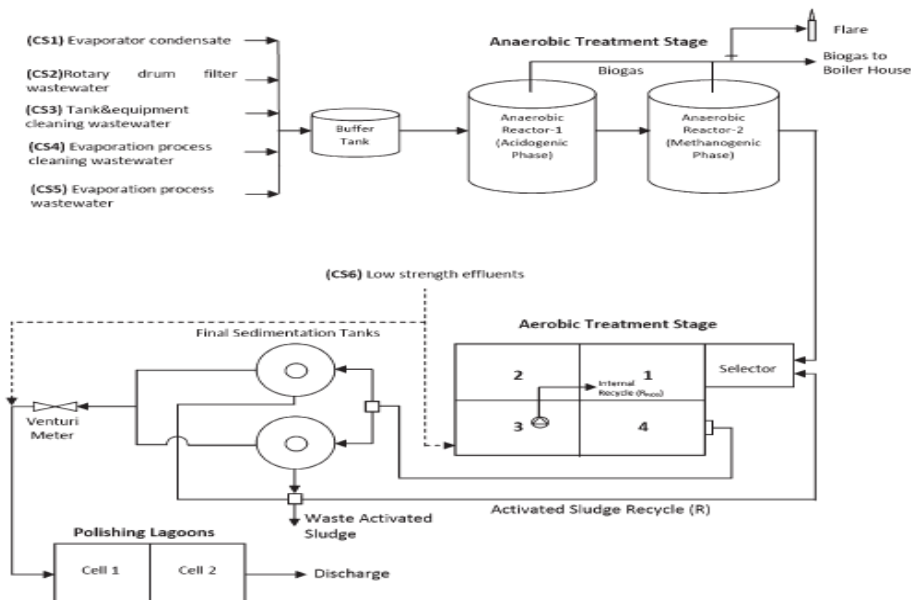
Μια μεγάλη εγκατάσταση παραγωγής ζύμης αρτοποιίας αναφέρεται ότι παράγει περίπου 2600 m³ λυμάτων ανά ημέρα. Η επεξεργασία που ακολουθείται είναι ένας συνδυασμός αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας που ακολουθείται από ένα ενεργοποιημένο αερόβιο σύστημα ιλύος. Βασικά, υπάρχουν δύο τύποι λυμάτων. Το ένα είναι υψηλού οργανικού φορτίου που προέρχεται από διαχωριστές ζύμης και το άλλο είναι χαμηλού και μέσου οργανικού φορτίου που προέρχεται από το πλύσιμο και τον καθαρισμό του εξοπλισμού.

Στο Σχήμα 2.5.2 φαίνεται η προέλευση των συνήθων υγρών αποβλήτων στην εγκατάσταση παραγωγής ζύμης αρτοποιίας μαζί με την τυπική μονάδα επεξεργασίας τους. Τα έξι δημιουργούμενα ρεύματα υγρών αποβλήτων της εγκατάστασης, χαρακτηρίζονται ως CS1, CS2, CS3, CS4, CS5 και CS6. Τα πέντε πρώτα είναι υψηλού φορτίου και επεξεργάζονται ταυτόχρονα, μετά τη συλλογή τους στη δεξαμενή εξισορρόπησης. Ακολουθεί η αναερόβια επεξεργασία με παραγωγή βιο-αερίου και ολοκληρώνεται με την αερόβια επεξεργασία ενεργούς ιλύος. Στην τελευταία εισάγεται και το ρεύμα CS6 προς επεξεργασία.

Η μέση απομάκρυνση COD είναι 56% και η ροή μεθανίου που παράγεται στην αναερόβια φάση της εγκατάστασης είναι 4430 m³/d. Το παραγόμενο βιοαέριο χρησιμοποιείται στην εγκατάσταση για τη θέρμανση των αντιδραστήρων ζύμης.



Σχήμα 2.5.1: Παραγωγική διαδικασία ζύμης αρτοποιίας [14].



Σχήμα 2.5.2: Προέλευση υγρών αποβλήτων στη παραγωγής ζύμης αρτοποιίας και τυπική μονάδα επεξεργασία τους [14].

Στον Πίνακα 2.5.1 δίνονται οι περιβαλλοντικοί παράμετροι των έξι ρευμάτων υγρών αποβλήτων της εγκατάστασης παραγωγής ζύμης αρτοποιίας.

Πίνακας 2.5.1: Περιβαλλοντικοί παράμετροι των έξι ρευμάτων υγρών αποβλήτων της εγκατάστασης παραγωγής ζύμης αρτοποιίας (μέση τιμή±τυπική απόκλιση) [14].

Parameter	Unit	(CS1)	(CS2)	(CS3)	(CS5)
TSS	mg/L	<5	819 ± 60	570 ± 385	1008 ± 84
VSS	mg/L	<5	624 ± 79	472 ± 374	863 ± 68
TS	mg/L	22 010 ± 3108	53 340 ± 5607	22 240 ± 5009	38 980 ± 2866
VS	mg/L	21 990 ± 3076	39 395 ± 5204	19 900 ± 4558	32 040 ± 3864
TDS	mg/L	395 ± 67	11 200 ± 465	2180 ± 440	4970 ± 784
Conductivity	μS/cm	603 ± 133	14 630 ± 680	3090 ± 606	6490 ± 1021
pH	-	4.0 ± 0.1	5.8 ± 0.19	13.5 ± 0.41	5.8 ± 0.2
Salinity	‰	0.4 ± 0.1	11.7 ± 0.5	2.3 ± 0.5	5.2 ± 0.8
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	ND	979 ± 174	888 ± 189	1335 ± 457
COD	mg/L	3340 ± 96	14 230 ± 1033	2160 ± 1109	14 200 ± 2712
Soluble COD	mg/L	3320	13 000	1716	12 780
Fluoride	mg/L	1.2 ± 0.4	152 ± 114	20 ± 17	165 ± 42
NO ₃ -N	mg/L	1.6 ± 0.2	1.3 ± 0.1	106 ± 15	1.9 ± 1
NO ₂ -N	mg/L	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.02	0.2 ± 0.1	0.2
Bromide	mg/L	ND	1 ± 0.29	ND	ND
Sulfate	mg/L	8.2 ± 5.6	1040 ± 60	89 ± 31	1320 ± 284
Phosphate	mg/L	ND	18.6 ± 2.9	ND	10.2 ± 5.1
Chloride	mg/L	2 ± 1	4765 ± 317	418 ± 131	418 ± 74
Ammonium nitrogen	mg/L	97 ± 16	35 ± 2	ND	243 ± 54
TKN	mg/L	104 ± 14	733 ± 38	78 ± 34	926 ± 274
Total phosphorus	mg/L	2 ± 1	18 ± 3	3 ± 1	20 ± 6

ND, not detectable.

2.6.Μελανοϊδίνες

Το απόβλητο που προκύπτει από τη διαδικασία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας είναι ένα αρκετά πολύπλοκο μίγμα. Τα ζαχαρότευτλα δεν περιέχουν χρωστικές ύλες, αλλά περιέχουν ουσίες που σχηματίζουν χρώμα. Σάκχαρα και μη σακχαρούχες ενώσεις, όπως τα σύμπλοκα φαινόλης-σιδήρου, οι μελανίνες, συμμετέχουν στην παραγωγή χρώματος (ουσίες καραμελοποίησης, μελανοϊδίνες) και είναι υπεύθυνα για την αλλαγή αυτή. Ο βαθμός χρωματισμού σχετίζεται πρωταρχικά με το pH και την θερμοκρασία. Ο χρωματισμός τριπλασιάζεται για αύξηση 10 °C στην θερμοκρασία της διαδικασίας. Χρωστικές ουσίες σχηματίζονται όταν αντιδρούν βάσεις ή οξέα, αλλά επίσης, σε κάποιο βαθμό, από την αποσύνθεση της σακχαρόζης. Επιπλέον, σχηματίζονται παράγωγα φουρφουράλης ταυτόχρονα με πτητικές ενώσεις (αλδεΐδες, όπως ακρολεΐνη). Επίσης διοξείδιο του άνθρακα το οποίο εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Οι χρωστικές ύλες, που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της παρασκευής ζάχαρης, μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες ομάδες [13]:

1. **Υλικά καραμελοποίησης.** Αυτές οι ουσίες είναι τα αποτελέσματα της θερμικής αποσύνθεσης της σακχαρόζης και δεν περιέχουν άζωτο. Σε σταθερό pH ο σχηματισμός της καραμέλας είναι ευθέως ανάλογος προς την εφαρμοζόμενη θερμοκρασία.
2. **Σύμπλοκα Πολυφαινόλης – Σιδήρου.** Η πυροκατεχόλη (φυτική χρωστική), η οποία εμφανίζεται στη φλούδα και το σώμα των τεύτλων (σε ποσότητες περίπου 0,02%), οδηγεί σε ένα κίτρινο-πρασινωπό χρωματισμό των χυμών ζάχαρης. Είναι γνωστό ότι τα αποτελέσματα της αλλαγής του χρώματος οφείλονται στον σχηματισμό ενός συμπλόκου πυροκατεχόλης-σιδήρου. Δεν αφαιρείται εντελώς κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του χυμού και μπορεί να βρεθεί στην μελάσσα.
3. **Μελανοϊδίνες.** Είναι πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους και κυρίως έγχρωμες ενώσεις. Ο σχηματισμός των μελανοϊδινών αποτελείται από ένα σύνολο διαδοχικών και παράλληλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των άμινο ενώσεων και των υδατανθράκων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης Maillard.
4. **Μελανίνες.** Η τυροσινάση των τεύτλων, η οποία ανήκει στις πολυφαινόλες-οξειδάσες, περιέχει χαλκό στην ενεργό ομάδα της. Στην επαφή της με το οξυγόνο

μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των διαφόρων αρωματικών ενώσεων (πυροκατεχόλη, τυροσίνη) και να παραχθεί μαύρο-γκρι χρώμα. Αυτή η αντίδραση, γνωστή και ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί μόνο ενζυματικώς καταλυόμενη οξείδωση για την έναρξη και στη συνέχεια προχωρά ως αλυσιδωτή αντίδραση.

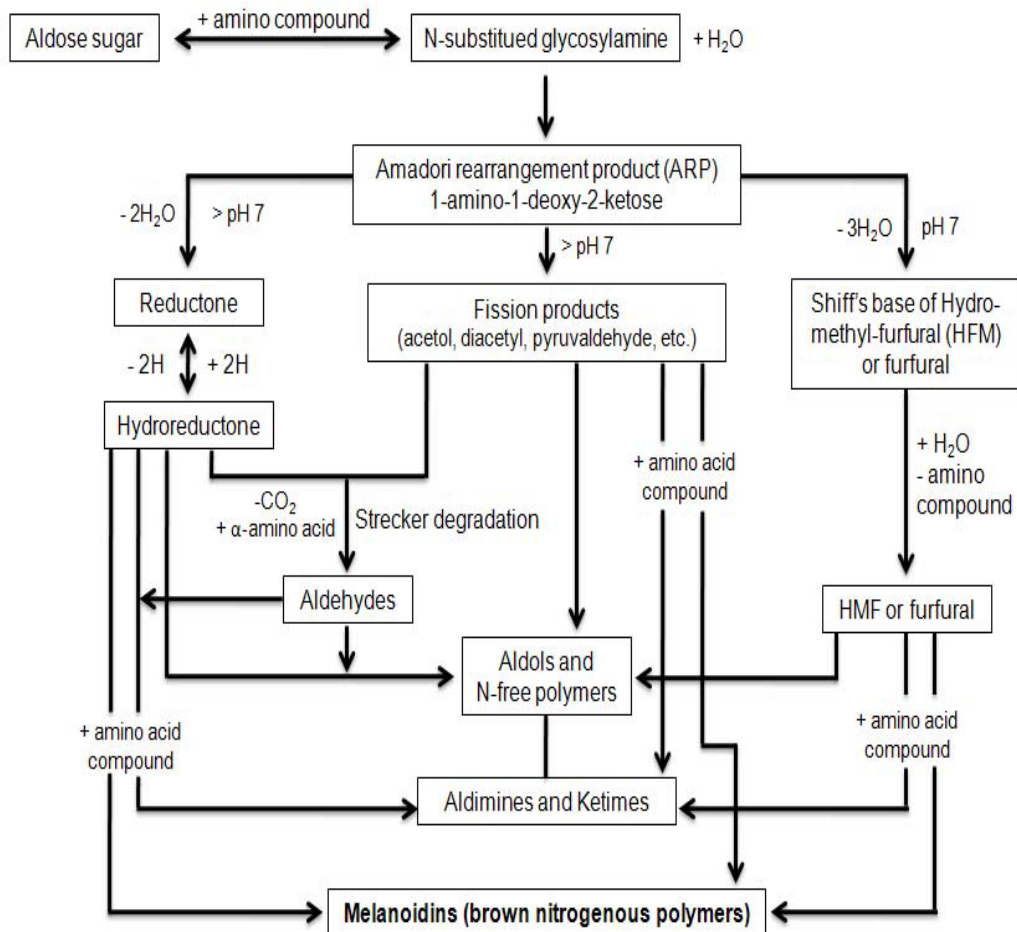
Οι μελανοΐδίνες, που έχουν σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα, είναι φυσικά προϊόντα συμπύκνωσης των σακχάρων και των αμινοξέων και παράγονται από μη-ενζυματικές αντιδράσεις αμαύρωσης γνωστές ως αντιδράσεις Maillard. Φυσικές μελανοΐδίνες βρίσκονται ευρέως σε τρόφιμα και ποτά. Οι διάφορες αγροτο-βιομηχανίες, αποστακτήρια και βιομηχανίες ζύμωσης που χρησιμοποιούν μελάσσα, απορρίπτουν στο περιβάλλον τεράστιες ποσότητες μελανοΐδινών. Η δομή τους δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή αλλά θεωρείται ότι δεν έχουν μια καθορισμένη δομή. Η στοιχειακή σύνθεσή τους και η χημική δομή τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση και τη μοριακή συγκέντρωση των αντιδρώντων ενώσεων και τις συνθήκες αντίδρασης (pH, θερμοκρασία, χρόνος θέρμανσης και διαλύτης) [15].

Τρόφιμα και ποτά με καφέ χρώμα μελανοΐδινών, όπως προϊόντα αρτοποιίας, καφές και μπίρα παρουσίασαν αντιοξειδωτικές, αντιαλλεργικές, αντιμικροβιακές και κυτταροτοξικές ιδιότητες. In vitro μελέτες έχουν δείξει ότι τα προϊόντα από την αντίδραση Maillard μπορούν να έχουν θετικές επιδράσεις στην υγεία. Μπορούν να ενεργούν ως αναγωγικά μέσα, χηλικές ενώσεις και καταστροφείς ελευθέρων ριζών. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των μελανοΐδινών τις καθιστούν τοξικές για πολλούς μικροοργανισμούς, όπως σε εκείνους που τυπικά βρίσκονται σε συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων. Η αντίσταση των μελανοΐδινών σε βιοαποικοδόμηση προκύπτει από το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές διαφεύγουν από τα διάφορα στάδια μονάδων επεξεργασίας λυμάτων και τελικά εισέρχονται στο περιβάλλον [15,16].

2.6.1. Μηχανισμός σχηματισμού

Ο σχηματισμός των μελανοΐδινών είναι το αποτέλεσμα των αντιδράσεων πολυμερισμού εξαιρετικά δραστικών ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης Maillard. Ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων λαμβάνει χώρα, που συμπεριλαμβάνουν κυκλοπροσθήκη, αφυδατώσεις, αναδιατάξεις, ισομεριώσεις. Περαιτέρω συμπυκνώσεις οδηγούν στο σχηματισμό των καφέ αζωτούχων πολυμερών και συμπολυμερών που είναι γνωστά ως μελανοΐδίνες. Το μοριακό βάρος των

ενώσεων αυξάνει καθώς προχωρά η αμαύρωση. Η πολυπλοκότητα της αντίδρασης Maillard έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια και νέοι σημαντικοί μηχανισμοί και βασικά ενδιάμεσα έχουν καθοριστεί. Ένα σχήμα της αντίδρασης Maillard παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6.1 [15].

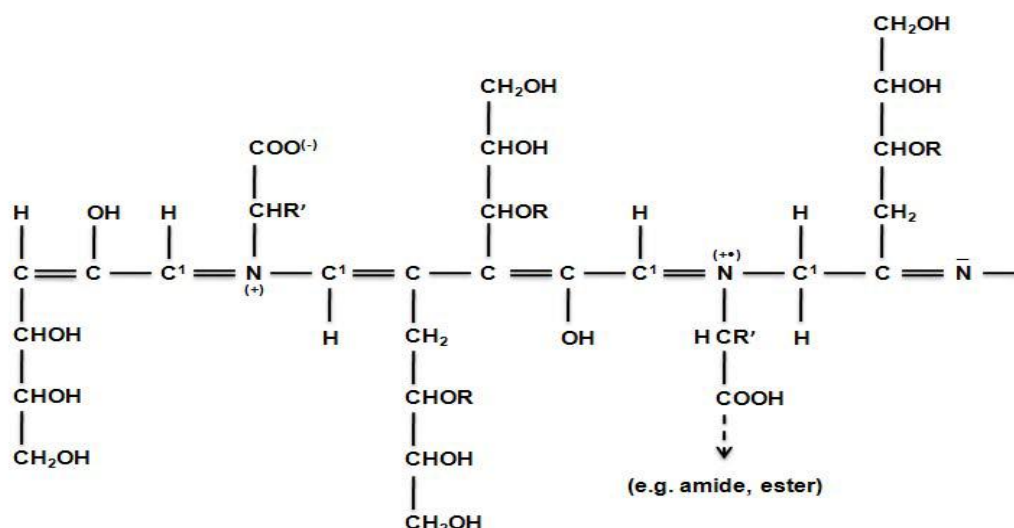


Σχήμα 2.6.1: Μηχανισμοί της αντίδρασης Maillard [15].

Οι μελανοϊδίνες αναγνωρίζονται ως όξινες φορτισμένες ενώσεις. Με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης και της θερμοκρασίας, το συνολικό περιεχόμενο σε άνθρακα αυξάνεται, προωθώντας έτσι την ακορεστότητα των μορίων. Η ένταση του χρώματος αυξάνει με το βαθμό πολυμερισμού. Ο βαθμός αμαύρωσης, που συνήθως μετράται μέσω της απορρόφησης στα 420 nm, χρησιμοποιείται συχνά για να παρακολουθήσει την έκταση της αντίδρασης Maillard [15].

2.6.2. Δομή πολυμερούς

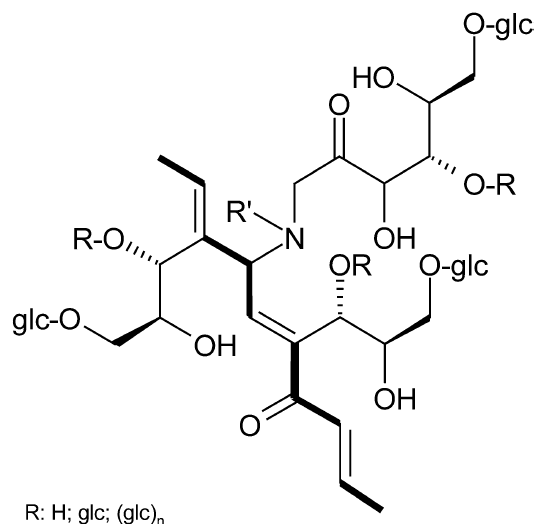
Η διαλεύκανση της χημικής δομής των μελανοϊδινών είναι δύσκολη λόγω της πολυπλοκότητας της αντίδρασης Maillard. Έτσι, προτάθηκε ότι η δομή στηρίζεται σε μια κύρια επαναλαμβανόμενη μονάδα για μελανοϊδίνες που παρασκευάζονται από γλυκόζη και βουτυλαμίνη. Η δομή είναι χρήσιμη για την εξήγηση της μεγάλης αύξησης του περιεχομένου της ρεδουκτόνης στις μελανοϊδίνες που δημιουργούνται κατά τη θερμική επεξεργασία υπό αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, η αλλαγή των συνθηκών της αντίδρασης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη βασική δομή των μελανοϊδινών. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί να υποτεθεί ότι οι μελανοϊδίνες έχουν μια τυπική δομή με επαναλαμβανόμενες μονάδες. Για το λόγο αυτό προτάθηκε μια γενική δομή μελανοϊδινών που δίνεται στο Σχήμα 2.6.2 [15].



Σχήμα 2.6.2: Προτεινόμενη γενική δομή μελανοϊδινών, όπου R: H ή σακχαρίτης και R': πλευρικό αμινοξύ [15].

Η βασική δομή σχηματίζεται από ενδιάμεσα προϊόντα α-δικαρβονυλίου κατά την αντίδραση Maillard, μερικώς διακλαδισμένα με αμινο ενώσεις και με πολλά κέντρα αντίδρασης που καθιστούν δυνατές τις περαιτέρω αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης και αφυδάτωσης. Η δομή των πραγματικών μελανοϊδινών είναι πιθανό να είναι το αποτέλεσμα των διαφορετικών αντιδράσεων από το βασικό πλαίσιο. Επιστήμονες απομόνωσαν ένα καφέ αζωτούχο πολυμερές που σχηματίζεται στο μίγμα Maillard [17]. Αυτό το πολυμερές παρουσίαζε μια ισχυρή κορυφή

απορρόφησης στα 1607 cm^{-1} στο φάσμα FTIR, που αποδίδεται στην εκτεταμένη σύζευξη. Με πυρόλυση του απομονωμένου πολυμερούς παράγονται τυπικά προϊόντα Amadori, όπως πυρρόλια, πυραζίνες, πυριδίνες και τα φουράνια. Πρόσφατα, προτάθηκε ένα νέο μοντέλο του βασικού σκελετού για μελανοΐδινες και δίνεται στο Σχήμα 2.6.3 [18].



Σχήμα 2.6.3: Βασική δομή μελανοΐδινης που προκύπτει από υδατάνθρακες και αμινοξέα [18].

Παρά τις μελέτες αυτές, η χρωμοφόρα ομάδα των μελανοΐδινών δεν έχει ακόμη προσδιοριστεί. Ως εκ τούτου, η χημική δομή της λεγόμενης μελανοΐδινης δεν είναι ακόμα σαφής, αλλά κατά πάσα πιθανότητα δεν έχει μια καθορισμένη αλλά υπάρχουν διάφοροι τύποι μελανοΐδινης. Αυτοί διαφέρουν ανάλογα με τα αντιδρώντα συστατικά και τις συνθήκες αντίδρασης. Χρειάζονται περαιτέρω εντατικές έρευνες με πιο προηγμένες τεχνικές για τη διαλεύκανση της δομής της χρωμοφόρου ομάδας για να προκύψει η δομή του κύριου σκελετού [15].

2.6.3. Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι των αποβλήτων μελάσσας

Η διάθεση υγρών αποβλήτων μελάσσας στο περιβάλλον είναι επικίνδυνη και έχει υψηλό δυναμικό ρύπανσης. Το υψηλό COD, ολικό άζωτο και η συνολική περιεκτικότητα φωσφορικών της εκροής μπορεί να οδηγήσει σε ευτροφισμό των υδάτινων αποδεκτών. Τα έντονα χρωματισμένα συστατικά των λυμάτων μελάσσας μειώνουν τη διείσδυση του ηλιακού φωτός σε ποτάμια, λίμνες ή λιμνοθάλασσες η

οποία με τη σειρά της μειώνει τόσο την φωτοσυνθετική δραστηριότητα όσο και τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου που επηρεάζει την υδρόβια ζωή [19].

Έχουν αναφερθεί αιματολογικές μεταβολές στο γατόψαρο γλυκού νερού, *Channa punctatus*, όταν εκτίθεται σε απόβλητα αποστακτηρίου [20]. Επίσης, βρέθηκε ότι παρόμοια απόβλητα είχαν επίδραση την κατανάλωση οξυγόνου στα ψάρια του γλυκού νερού, *Labeo rohita*. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των ανόργανων και οργανικών αλάτων επηρέαζε τη λειτουργία των βλεννογόνων του αναπνευστικού στα ψάρια προκαλώντας ασφυξία [21].

Διάθεση λυμάτων μελάσσας ζαχαροκάλαμου στη γη είναι επικίνδυνη για τη βλάστηση. Αναφέρθηκε μείωση της αλκαλικότητας του εδάφους και της διαθεσιμότητας μαγγανίου, αναστέλλοντας έτσι βλάστηση των σπόρων [22]. Επίσης, έχουν αναφερθεί εξαιρετικά τοξικές επιδράσεις των αποβλήτων στην ανάπτυξη και την βλάστηση των σπόρων *Vigna radiata*, ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση 5% (v / v) [23]. Η αποδέσμευση των αποβλήτων στο έδαφος χωρίς την κατάλληλη παρακολούθηση, επηρεάζει επικίνδυνα την ποιότητα των υπόγειων υδάτων με την αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, όπως το χρώμα, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, κλπ. λόγω έκπλυσης των οργανικών και ανόργανων ιόντων [24]. Η αξιολόγηση της αποδέσμευσης των αποβλήτων στη μικροχλωρίδα του εδάφους έδειξε αφενός χαμηλό συνολικό αριθμό βακτηρίων και ακτινομηκύτων και αφετέρου μείωση βακτηρίων δέσμευσης αζώτου *Rhizobium* και *Azotobacter* [25].

2.6.4. Τεχνικές απομάκρυνσης μελανοϊδινών

Κατά τη διάρκεια της αερόβιας-ανοξικής επεξεργασίας των λυμάτων μελάσσας από τεύτλα, η απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων είναι περίπου ~63% αλλά του χρώματος μόνο 8-23% [26]. Το ορατό χρώμα συνδέεται κυρίως με άλλες ουσίες παρά με τις φαινολικές ενώσεις και συγκεκριμένα, με τις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες μελανοϊδίνες. Η συμβατική αναερόβια-αερόβια διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων μπορεί να πετύχει τη διάσπαση των μελανοϊδινών μόνο μέχρι 6%-7% [27].

Συνεπώς, είναι αναγκαίο να μελετηθούν πρόσθετες μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση του χρώματος από απόβλητα μελάσσας. Αυτό μπορεί να αποτρέψει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως την μείωση της φωτοσυνθετικής

δραστηριότητας όσο και της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου που προκαλούν τα χρωματισμένα υγρά απόβλητα [16]. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορούν να χωριστούν σε τρεις τύπους: χημικές, φυσικές και βιολογικές.

Οι μελανοϊδίνες μπορούν να απομακρυνθούν με:

Βιολογική επεξεργασία. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να απομονώσουν μικροοργανισμούς, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αποχρωματίσουν μελανοϊδίνες. Επειδή αυτές έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες είναι τοξικές για πολλούς μικροοργανισμούς στην επεξεργασία των λυμάτων. Έχει αναφερθεί ότι κάποιοι μύκητες όπως ο *Corius sp. No. 20*, *Aspergillus fumigatus G-2-6*, *Aspergillus oryzae Y-2-32* και βακτήρια όπως ο *Lactobacillus hilgardi* έδειξαν ιδιότητες αποχρωματισμού των μελανοϊδινών. Αν και η δυνατότητα απομάκρυνσης μελανοϊδινών από απόβλητα μελάσας με μικροοργανισμούς είναι γεγονός, η πρακτική χρήση τους μπορεί να αποδειχτεί αρκετά δύσκολη από άποψη σταθερότητας και συντήρησης της δραστηριότητάς τους. Η λειτουργία των προτεινόμενων βιολογικών διαδικασιών είναι δύσκολη λόγω της επιμόλυνσης από ανταγωνιστικούς μικροοργανισμούς [28,16].

Χημική οξείδωση με όζον: Το όζον έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές χώρες για την επεξεργασία του πόσιμου νερού. Οι διεργασίες οζονισμού είναι ιδιαίτερα ελκυστικές, επειδή το όζον μπορεί να καταστρέψει τους επικίνδυνους οργανικούς ρύπους. Τα τελευταία χρόνια το όζον έχει επιτυχώς εφαρμοστεί στην κατεργασία συγκεκριμένων ενώσεων όπως βαφές, φαινολικές ενώσεις, φυτοφάρμακα και οργανοχλωρίδια [29].

Η οξείδωση των λυμάτων μελάσας με όζον είναι μάλλον περιορισμένη σε λίγες έρευνες για συνθετικά απόβλητα ή πολύ αραιωμένο λύμα. Το 2005 ερευνήθηκε η χημική οξείδωση με όζον σε επεξεργασμένη εκροή της μονάδας παραγωγής μαγιάς [30]. Τα στοιχεία της έρευνας έδειξαν ότι η εφαρμογή του οζονισμού με μια συνδυασμένη διαδικασία φαίνεται να είναι υποσχόμενη για τον καθαρισμό των λυμάτων.

Φυσικοχημική επεξεργασία: Αυτές οι μέθοδοι απαιτούν υψηλές δοσολογίες αντιδραστήριου και παράγουν μεγάλη ποσότητα ιλύος [27]. Έχει αναφερθεί ότι η εφαρμογή ιόντων σιδήρου και αλουμινίου για την κροκίδωση επεξεργασμένων

λυμάτων μελάσσας μπορεί να μειώσει το χρώμα, το COD, άζωτο και τα φωσφορικά με τη χρήση σιδήρου περίπου 200 mg/L, και αλουμινίου περίπου 540 mg/L [26].

Η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου και δισθενούς σιδήρου (θεικού ή χλωριούχου) στη χημική προκατεργασία λυμάτων βιομηχανίας μαγιάς μπορεί να είναι αποτελεσματική [31]. Η έρευνα απέδειξε ότι η χρήση του συστήματος οξείδωσης Fenton κατέστησε δυνατή τη μείωση των σακχάρων και τον ολικό αποχρωματισμό των μη-σακχαρούχων ενώσεων.

2.7.Επίπλευση

Η αφρο-επίπλευση (επίπλευση με αφρό) είναι μια διεργασία που εφαρμόζεται στον εκλεκτικό διαχωρισμό υδρόφοβων υλικών από υδρόφιλα. Χρησιμοποιείται σε αρκετές βιομηχανικές διεργασίες. Ιστορικά, εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στη μεταλλευτική βιομηχανία [32].

Αρχικά, χημικά αντιδραστήρια φυσικής προέλευσης (όπως τα λιπαρά οξέα) χρησιμοποιήθηκαν ευρέως ως αντιδραστήρια επίπλευσης για να αυξήσουν την υδροφοβία πολύτιμων ορυκτών. Από τότε μέχρι σήμερα, η μέθοδος υιοθετήθηκε και εφαρμόστηκε σε μεγάλο εύρος υλικών που χρειαζόταν να διαχωριστούν. Επίσης, παράλληλα αναπτύχθηκαν διάφορα πρόσθετα χημικά αντιδραστήρια επίπλευσης περιλαμβανομένων τασενεργών, τροποποιητών και αφριστικών.

Το 1869, ο William Haynes υπέβαλε πατέντα για το διαχωρισμό θειούχων ορυκτών από στείρα χρησιμοποιώντας έλαια. Η πρώτη επιτυχημένη εμπορική διεργασία επίπλευσης για θειούχα ορυκτά εφευρέθηκε από τον Frank Elmore. Ο τελευταίος το 1897 εγκατέστησε την πρώτη βιομηχανικού μεγέθους εμπορική διάταξη επίπλευσης για τον εμπλουτισμό ορυκτών στο ορυχείο Glasdir. Η διεργασία δεν ήταν αφρώδης επίπλευση, αλλά χρησιμοποίησε έλαια για τη συσσωμάτωση κονιοποιημένων θειούχων ορυκτών και την άνοδό τους στην επιφάνεια. Η διεργασία απέκτησε δικαιώματα πνευματικής ιδιοκτησίας το 1898 και δημοσιεύτηκε το 1903. Από την εφαρμογή αυτή αναγνωρίστηκε η σημασία των φυσαλίδων αέρα στην άνωση των ορυκτών τεμαχιδίων [32].

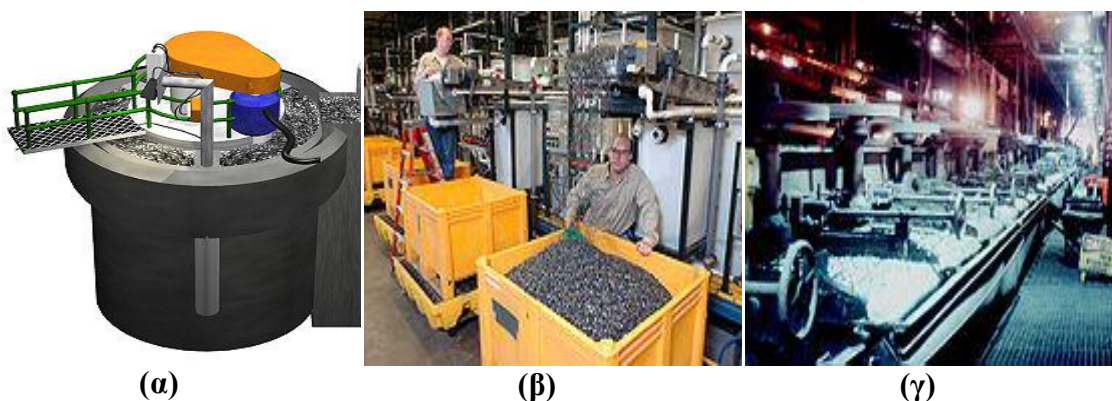
Ανεξάρτητα, στην Αυστραλία η διεργασία της επίπλευσης εφευρέθηκε στις αρχές του 1900 από τον Charles Vincent Potter και περίπου την ίδια εποχή από τον Guillaume Daniel Delprat. Στη διεργασία αυτή δεν χρησιμοποιούνταν έλαια, αλλά η ανωστική δύναμη φυσαλίδων που δημιουργούνταν από την προσθήκη οξέων στο αιώρημα [33,34].

Ο John M. Callow, της εταιρείας General Engineering (Salt Lake City), ακολούθησε τις οδηγίες της διεργασίας της επίπλευσης από δημοσιευμένες εργασίες και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η μηχανική ανάδευση παρουσίαζε ένα μειονέκτημα. Έτσι εισήγαγε ένα σύστημα παροχής αέρα μέσω πορώδους διαφράγματος και ταυτόχρονα ένα μηχανικό σύστημα ανάδευσης, του οποίου

απέκτησε τα πνευματικά δικαιώματα το 1914. Η μέθοδος αυτή, γνωστή ως πνευματικό σύστημα επίπλευσης, αναγνωρίστηκε ως επανάσταση στη διεργασία [35].

Οι βιομηχανικές εφαρμογές της επίπλευσης είναι οι εξής (Σχήμα 2.7.1):

- i) **Εμπλουτισμός ορυκτών:** Όπως αναφέρθηκε η διεργασία εφαρμόστηκε με επιτυχία στο διαχωρισμό ορυκτών από τα στείρα εκμεταλλεόμενοι τη διαφορά υδροφοβικότητα τους. Η διαφορά αυτή αυξάνεται με τη χρήση τασενεργών και διαβρεκτών. Ο εκλεκτικός διαχωρισμός κάνει οικονομικά βιώσιμη την διεργασία εμπλουτισμού ορυκτών. Η επίπλευση χρησιμοποιείται στο διαχωρισμό μικτών θειούχων ορυκτών, οξειδίων, ανθρακικών, φωσφορικών και άνθρακα πριν την παραπέρα επεξεργασία τους.
- ii) **Επεξεργασία αποβλήτων:** Η διεργασία εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και συγκεκριμένα στην απομάκρυνση λιπών, ελαίων, αιωρούμενων στερεών κ.α
- iii) **Ανακύκλωση χαρτιού:** Χρησιμοποιείται στην απομελάνωση του χαρτιού στη διαδικασία ανακύκλωσής του.



Σχήμα 2.7.1: (α) Κυλινδρική δεξαμενή επίπλευσης ορυκτών εφοδιασμένη με κάμερα ανάλυσης εικόνας, (β) Συσκευή επίπλευσης για διαχωρισμό πλαστικών υλικών και (γ) Αφρο-επίπλευση εμπλουτισμού μικτών θειούχων ορυκτών [36].

2.7.1. Αρχή λειτουργίας επίπλευσης [37]

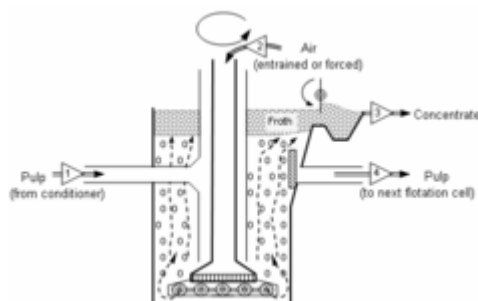
Η διεργασία της επίπλευσης ξεκινά με την θραύση-άλεση των ορυκτών για την αύξηση της επιφάνειάς τους. Με το στάδιο αυτό επέρχεται η αποδέσμευση των χρήσιμων συστατικών, τα οποία θα διαχωριστούν από τα στείρα. Το λειοτριβμένο μέταλλευμα αναμιγνύεται με νερό και σχηματίζει το αιώρημα. Στο αιώρημα προστίθεται τασενεργή/επιφανειοδραστική ένωση (συλλέκτης) με σκοπό να καταστήσει τα προς απομάκρυνση τεμαχίδια υδρόφοβα. Τα υδρόφοβα πλέον τεμαχίδια προσκολλώνται στις διαβιβαζόμενες φυσαλίδες αέρα και αφού προσκολληθούν ανέρχονται στην επιφάνεια, λόγω άνωσης (Σχήμα 2.7.2). Για να είναι αποτελεσματική η επίπλευση, ο συλλέκτης θα πρέπει να προσροφάται στην επιφάνεια των τεμαχιδίων με φυσική ή χημική προσρόφηση. Αυτό ευνοεί θερμοδυναμικά τα τεμαχίδια να προσκολληθούν στην επιφάνεια των φυσαλίδων. Η ικανότητα διαβροχής ενός συλλέκτη ποσοτικοποιείται με τη μέτρηση της γωνίας επαφής, την οποία σχηματίζει η διεπιφάνεια υγρού/φυσαλίδας Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας προσκόλλησης των φυσαλίδων στην επιφάνεια των στερεών είναι ο χρόνος επαγωγής (induction time). Ο χρόνος επαγωγής είναι ο απαιτούμενος χρόνος για να διαρρηχθεί η λεπτή μεμβράνη που διαχωρίζει τη φυσαλίδα και το τεμαχίδιο και επιτυγχάνεται από τις επιφανειακές δυνάμεις.

Ο μηχανισμός για την προσάρτηση φυσαλίδας-σωματιδίου είναι πολύ σύνθετος και αποτελείται από τρία στάδια, σύγκρουση, σύνδεση και αποσύνδεση. Η σύγκρουση επιτυγχάνεται από σωματίδια όταν βρεθούν εντός του πεδίου σύγκρουσης της φυσαλίδας και επηρεάζεται από την ταχύτητα και την ακτίνα της φυσαλίδας.

Η προσκόλληση του σωματιδίου στην φυσαλίδα εξαρτάται από τον χρόνο επαγωγής του σωματιδίου και φυσαλίδας. Το σωματίδιο και η φυσαλίδα πρέπει να δεσμευτούν και αυτό συμβαίνει εάν ο χρόνος στον οποίο το σωματίδιο και η φυσαλίδα είναι σε επαφή είναι μεγαλύτερος από τον απαιτούμενο χρόνο επαγωγής.

Η απόσπαση σωματιδίου από την φυσαλίδα συμβαίνει όταν η δύναμη που ασκείται από την επιφανειακή τάση υπολείπεται από τις βαρυτικές δυνάμεις και τις δυνάμεις διάτμησης. Αυτές οι δυνάμεις είναι πολύπλοκες και ποικίλουν εντός της κυψέλης επίπλευσης. Υψηλή διάτμηση εμφανίζεται κοντά στην πτερωτή μιάς μηχανικής κυψέλης επίπλευσης και η βαρυτική δύναμη εμφανίζεται κυρίως στη ζώνη συλλογής και καθαρισμού μιας στήλης επίπλευσης.

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια υφίστανται χαμηλή αποτελεσματικότητα σύγκρουσης Τα χονδρόκοκκα σωματίδια παρουσιάζουν χαμηλή ανάκτηση λόγω της μικρής απελευθέρωση του πολύτιμου ορυκτού και υψηλά ποσοστά αποκόλλησης.



Σχήμα 2.7.2: Συσκευή επίπλευσης ορυκτών τύπου Denver

Η επίπλευση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ορθογώνιες ή κυλινδρικές κυψέλες με μηχανική ανάδευση ή σε δεξαμενές, στήλες επίπλευσης, Jameson.

Οι μηχανικές κυψέλες χρησιμοποιούν ένα μεγάλο ανάμικτη και μηχανισμό εισαγωγής αέρα στον πυθμένα της δεξαμενής. Οι στήλες επίπλευσης χρησιμοποιούν διαχυτήρες αέρα για την εισαγωγή αέρα σε μορφή φυσαλίδων στο κάτω μέρος τους ενώ ο πολτός εισάγεται στο άνω μέρος. Η κίνηση κατ' αντιστροφή του πολτού που ρέει προς τα κάτω και ο αέρας που ρέει προς τα επάνω παρέχει χρόνο και δράση ανάμιξης. Οι μηχανικές κυψέλες έχουν γενικά ένα υψηλότερο ποσοστό απόδοσης, αλλά παράγουν υλικό που είναι κατώτερης ποιότητας, ενώ οι στήλες επίπλευσης έχουν γενικά ένα χαμηλό ποσοστό απόδοσης αλλά παράγουν υψηλότερη ποιότητα υλικών.

2.7.2. Αντιδραστήρια της επίπλευσης [37]

Τα αντιδραστήρια της επίπλευσης ταξινομούνται σε:

- i) **Συλλέκτες:** Οι συλλέκτες είτε σχηματίζουν χημικό δεσμό (χημειορόφηση) με την επιφάνεια των ορυκτών, είτε προσροφάται επί της επιφάνεια τους (φυσιορόφηση). Οι συλλέκτες αυξάνουν την υδροφοβικότητα της επιφάνειας, αυξάνοντας έτσι τη διαχωριστικότητα των υδρόφοβων από τα υδρόφιλα σωματίδια. Χαρακτηριστικοί συλλέκτες είναι τα ξανθογονικά άλατα, τα θειοκαρβαμιδικά, οι αμίνες και τα λιπαρά οξέα.
- ii) **Αφριστικά:** Συμμετέχουν στο σχηματισμό αφρού και βοηθούν στην σταθεροποίηση των στερεών στην επιφάνεια για την αποτελεσματική απομάκρυνσή τους. Χαρακτηριστικά αφριστικά είναι το πευκέλαιο, οι πολυγλυκόλες, οι αλκοόλες οι πολυοξυπαραφίνες και το κρεσυλικό οξύ.
- iii) **Τροποποιητές:** Συμμετέχουν στην τροποποίηση του περιβάλλοντος επίπλευσης, όπως pH (CaO , Na_2CO_3 , NaOH , H_2SO_4 , HCl) και του φορτίου των επιφανειών (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , Dextrin, starch, glue, CMC).

2.7.3. Ταξινόμηση τεχνικών επίπλευσης [38]

Η επίπλευση, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των φυσαλίδων, ταξινομείται ως εξής: επίπλευση διασκορπισμένου αέρα (DispAF), επίπλευση διαλυμένου αέρα (DAF), και ηλεκτροεπίπλευση.

Στην επίπλευση διασκορπισμένου αέρα, πεπιεσμένος αέρας ωθείται μέσω των πόρων πορώδους διαφράγματος, ώστε να δημιουργηθούν φυσαλίδες με διαμέτρους που κυμαίνονται συνήθως από 75 έως 655 μm .

Στην επίπλευση διαλυμένου αέρα, ο αέρας συμπιέζεται πρώτα με νερό εντός ενός δοχείου κορεσμού και στη συνέχεια απελευθερώνεται μέσω της βελονοειδούς βαλβίδας μέσα στην κυψέλη επίπλευσης σε ατμοσφαιρική πίεση. Μετά την μείωση της πίεσης, ο αέρας σχηματίζει φυσαλίδες που ανεβαίνουν στην επιφάνεια του υγρού.

Η τυπική εύρος διαμέτρου για φυσαλίδες που δημιουργούνται με τη χρήση DAF είναι 10-120 μm , με μια μέση τιμή 40 μm .

Στην ηλεκτροεπίπλευση, το νερό διαχωρίζεται στα μοριακά συστατικά του με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι σχηματίζονται φυσαλίδες H_2 στην κάθοδο και φυσαλίδες O_2 στην άνοδο. Αυτή η μέθοδος παράγει διαμέτρους φυσαλίδων που κυμαίνονται από 22 έως 50 μm , ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες.

Η απομάκρυνση των ιόντων από το νερό, ένα από τα πιο σημαντικά ζητήματα σε περιβαλλοντικά προβλήματα σήμερα, είναι τεχνικώς εφικτό με διάφορες τεχνικές επίπλευσης όπως:

- **επίπλευση ιοντική:** Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την απομάκρυνση του ιόντος (colligend ή επιφανειακώς μη ενεργό είδος) με την μεταφορά του στον αφρό αφού προηγηθεί η μετατροπή του σε υδρόφοβο με τη βοήθεια αντίθετα φορτισμένου τασενεργού.
- **επίπλευση ιζήματος:** Η διαδικασία αυτή βασίζεται στο σχηματισμό ιζήματος του ιόντος, χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο αντιδραστήριο, και επακόλουθη απομάκρυνσή του με προσκόλληση σε φυσαλίδες αέρα για να σχηματίσουν ένα συμπύκνωμα επίπλευσης. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του ιόντος, η καταβύθιση μπορεί να προχωρήσει είτε μέσω σχηματισμού υδροξειδίου ή άλατος με κατάλληλο ιόν.
- **προσροφητική επίπλευση:** Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την απομάκρυνση ιόντος αφού προηγηθεί η προσρόφηση σε ένα στερεό/ιζήμα που δρα ως φορέας. Στη συνέχεια, ο φορτωμένος φορέας επιπλέει με τη βοήθεια κατάλληλου συλλέκτη/επιφανειοδραστικού. Οι κύριοι φορείς που χρησιμοποιούνται είναι ιζήματα τρισθενούς σιδήρου ή υδροξείδια αργιλίου που επιπλέουν με τη χρήση ελαϊκού νατρίου ή δωδέκυλο θεικού νατρίου.

2.7.4. Κινητική της επίπλευσης [39]

Η μελέτη της κινητικής της επίπλευσης περιλαμβάνει τον καθορισμό όλων των παραμέτρων που επηρεάζουν το ρυθμό παραγωγής του συμπυκνώματος (concentrate production). Αυτός ο ρυθμός ορίζεται ως ο λόγος της παραγόμενης ποσότητας του επιπλεύματος (απόλυτη ανάκτηση) προς το χρόνο [40].

Η διεργασία της επίπλευσης περιγράφεται χρησιμοποιώντας παραμέτρους του ρυθμού επίπλευσης, οι οποίες ποσοτικοποιούνται με χημικούς, φυσικούς και φυσικοχημικούς παράγοντες που καθορίζουν τη διεργασία διαχωρισμού σε μια κυψέλη επίπλευσης. Μέχρι σήμερα, ένας μεγάλος αριθμός κινητικών μοντέλων έχει αναπτυχθεί για τη μελέτη της επίπλευσης. Τα κινητικά μοντέλα διακρίνονται σε 3 κύριες κατηγορίες: στα *εμπειρικά*, στα *αναλογικά* και στα *αναλυτικά* [41].

Τα *εμπειρικά μοντέλα* περιγράφονται με κάποιες μεταβλητές εισόδου και εξόδου, χρησιμοποιώντας διάφορες χημικές εξισώσεις που προκύπτουν μετά από διαδικασία προσαρμογής (fitting procedure). Οι μεταβλητές εισόδου αντιπροσωπεύουν τις ανεξάρτητες μεταβλητές, που είτε μπορούν να ελεγχθούν (π.χ. συγκέντρωση αντιδραστηρίου, ταχύτητα ροής) είτε πρέπει να μετρηθούν (π.χ. μέγεθος σωματιδίου, μέγεθος φυσαλίδας). Οι μεταβλητές εξόδου αντιπροσωπεύουν τις εξαρτημένες μεταβλητές (π.χ. ανάκτηση προϊόντων επίπλευσης). Προκειμένου να αναπτυχθεί η σχέση συσχέτισης μεταξύ εξαρτημένων και ανεξάρτητων μεταβλητών, χρησιμοποιούνται στατιστικές μέθοδοι. Τα εμπειρικά μοντέλα είναι απλά, αλλά δεν έχουν γενική ισχύ και, επιπλέον, οι παράμετροι που προκύπτουν από τις στατιστικές τεχνικές δεν έχουν φυσική σημασία [41].

Στα *αναλογικά μοντέλα*, η μορφή των εξισώσεων κινητικής καθορίζεται από την αναλογία μιας αντίστοιχης κινητικής διεργασίας, που προκύπτει συνήθως από τη χημική κινητική. Σε αυτήν την προσέγγιση απαιτείται η γνώση της τάξης της αντίδρασης. Η σταθερά της αντίδρασης συνήθως δεν είναι γνωστή [41]. Στον Πίνακα 2.7.1 παρατίθενται ορισμένα από τα αναλογικά κινητικά μοντέλα.

Τα *αναλυτικά μοντέλα*, αναπτύσσονται με βάση τις αλληλεπιδράσεις φυσαλίδας - σωματιδίου. Τα μοντέλα αυτά δύσκολα μπορούν να γενικευτούν, μιας και στην επίπλευση εμπλέκονται πολλές μεταβλητές. Όταν όμως συμβεί αυτό επιτυχώς, είναι τα πιο χρήσιμα από όλα, διότι ερμηνεύουν αποτελεσματικά τη διεργασία της επίπλευσης [41].

Πολλές μελέτες μέχρι και σήμερα επικεντρώνονται στην καλύτερη κατανόηση των διεργασιών της επίπλευσης σε μικροκλίμακα, οι οποίες εν συνεχεία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με τα κανονικής κλίμακας εμπειρικά και αναλογικά μοντέλα, προκειμένου να αναπτυχθούν πετυχημένα κινητικά μοντέλα επίπλευσης. Επιτυγχάνεται έτσι, η λεπτομερής μελέτη των επιδράσεων των παραγόντων που υπεισέρχονται στη διεργασία της επίπλευσης. Στην πράξη, οι εμπειρικές, οι αναλογικές και οι αναλυτικές προσεγγίσεις συνδυάζονται για την ορθότερη μοντελοποίηση της κινητικής της επίπλευσης [41].

2.8.Αποσταθεροποίηση κολλοειδών [42]

Πολλοί ρύποι στα νερά και υγρά απόβλητα είναι παρόντα ως κολλοειδείς διασπορές, δηλαδή εμφανίζονται σε σωματιδιακή μορφή σε κλίμακα μεγέθους 1 έως 10^{-3} μm . Παραδείγματα αυτού του τύπου αιωρήματος περιλαμβάνουν αργίλους, ουσίες βιολογικής προέλευσης, το φυσικό χρώμα, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, όπως επίσης και φυσικά ή βιομηχανικά παράγωγά τους. Αιωρήματα του τύπου αυτού διαθέτουν μία εγγενή σταθερότητα ή αντίσταση στη συσσωμάτωση των σωματιδίων.

Δεν υφίστανται εύκολα διάλυση με καθίζηση, λόγω αμελητέας ταχύτητας καθίζησης τους, ούτε μπορούν να υποστούν διάλυση με διήθηση με άμμο. Ο μετασχηματισμό τους σε μια θρομβώδη κατάσταση πραγματοποιείται με τη μέθοδο της συσσωμάτωσης.

Πίνακας 2.7.1: Αναλογικά κινητικά μοντέλα επίπλευσης [40]

Μοντέλο	Εξίσωση Κινητικής	Τύπος
Μοντέλο 1	$R = R^*(1 - e^{-kt})$	Κλασικό μοντέλο 1 ^{ης} τάξης
Μοντέλο 2	$R = R^*\{1 - \left(1 - \frac{e^{-kt}}{kt}\right)\}$	Μοντέλο 1 ^{ης} τάξης ορθογωνικής κατανομής επιπλευσμάτων
Μοντέλο 3	$R = R^*\left(1 - \frac{1}{1 + \frac{t}{k}}\right)$	Μοντέλο πλήρως αναμίξιμου αντιδραστήρα
Μοντέλο 4	$R = \frac{kt}{(1 + kt)^m}$	Μοντέλο προσρόφησης αερίου/στερεού
Μοντέλο 5	$R = R^*\frac{kt}{1 + kt}$	Βελτιωμένο μοντέλο προσρόφησης αερίου/στερεού
Μοντέλο 6	$R = R^{*2}\frac{kt}{1 + R^*kt}$	Μοντέλο 2 ^{ης} τάξης
Μοντέλο 7	$R = R^*\left(1 - \frac{\ln(1 + kt)}{kt}\right)$	Μοντέλο 2 ^{ης} τάξης ορθογωνικής κατανομής επιπλευσμάτων
Μοντέλο 8	$R = (1 - z)(1 - e^{-k_f t}) + z(1 - e^{-k_s t})$	Μοντέλο 3 παραμέτρων (αργό/γρήγορο επίπλευσμα)
Μοντέλο 9	$R = (R^* - z)(1 - e^{-k_f t}) + z(1 - e^{-k_s t})$	Μοντέλο 4 παραμέτρων (αργό/γρήγορο επίπλευσμα)
Μοντέλο 10	$R = R^*\left(1 - \left(\frac{a}{a + t}\right)^p\right)$	Μοντέλο 3 παραμέτρων – γάμα κατανομή

R^* : η ανάκτηση της επίπλευσης σε άπειρο χρόνο, k : σταθερά της επίπλευσης, z : κλάσμα αργής επίπλευσης (slow floating fraction)

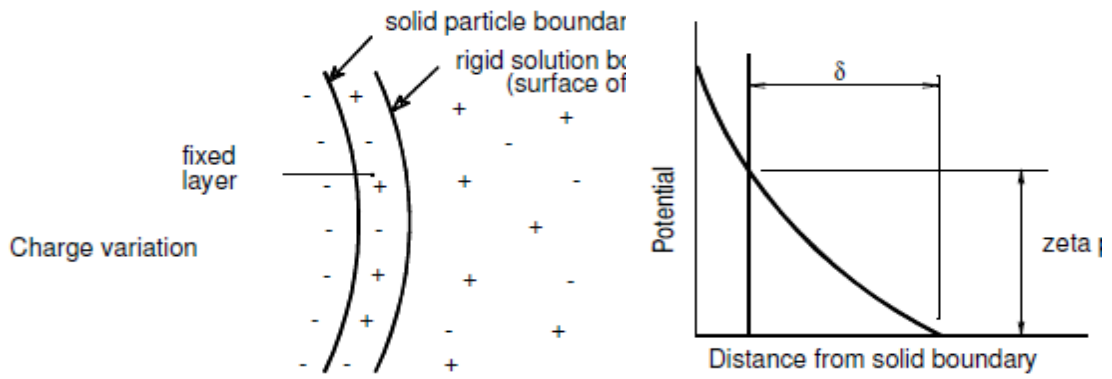
Τα κολλοειδή σωματίδια έχουν πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια. Κατά συνέπεια η συμπεριφορά τους στο αιώρημα καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις επιφανειακές ιδιότητές τους, μιας και η βαρυτική επίδραση στην κίνηση είναι σχετικά ασήμαντη. Τα κολλοειδή σωματίδια μπορεί να είναι υδρόφοβα (άργυλοι, οξειδία μετάλλων) ή υδρόφιλα (φυτικά και ζωικά κατάλοιπα, πρωτεΐνες, άμυλο, απορρυπαντικά).

Τα υδρόφοβα κολλοειδή δεν έχουν καμία συγγένεια για το νερό και θεωρείται ότι αντλούν την σταθερότητά τους από το ομώνυμο φορτίο που κατέχουν με αποτέλεσμα να απωθούν το ένα το άλλο. Τα φορτία αυτά μπορεί να προέλθουν από την εκλεκτική προσρόφηση ενός μόνο είδους ιόντος στην επιφάνειά τους ή από την ίδια τη χημική δομή της επιφάνειάς τους. Η ύπαρξη θετικού ή αρνητικού φορτίου σε ένα κολλοειδές προκαλεί την επικάλυψή του από ένα «ηλεκτρικό διπλό στρώμα», με αποτέλεσμα μια κλίση δυναμικού γύρω από το σωματίδιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8.1.

Επειδή όλα τα σωματίδια σε μία δεδομένη κολλοειδή διασπορά είναι φορτισμένα όμοια, ένα τέτοιο αιώρημα είναι σταθερό λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων άπωσης που εμποδίζουν τα σωματίδια να έρχονται κοντά υπό την επίδραση της κίνησης Brown και των ελκτικών δυνάμεων van der Waals. Δεν είναι δυνατό να μετρηθεί το δυναμικό στη διεπιφάνεια στερεού-οριακού στρώματος, αλλά μόνο το δυναμικό στο επίπεδο διάτμησης. Το τελευταίο ονομάζεται ζήτα δυναμικό (ζ) και σχετίζεται με το φορτίο των σωματιδίων και το πάχος της διπλοστοιβάδας ακολούθως:

$$\zeta = 4\pi\delta/D \quad 2.8.1$$

όπου δ είναι το πάχος διπλοστοιβάδας, q είναι το φορτίο των σωματιδίων και D είναι η διηλεκτρική σταθερά του υγρού μέσου.



Σχήμα 2.8.1: Διακύμανση του φορτίου και του δυναμικού κολλοειδούς σωματιδίου

Το ζήτα δυναμικό προσδιορίζεται πειραματικά με τη βοήθεια εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Οι τυπικές τιμές δυναμικού είναι 20 έως 200 mV. Βέλτιστη συσσωμάτωση μπορεί να αναμένεται να συμβεί όταν το ζήτα δυναμικό έχει μειωθεί στο μηδέν (το ισοηλεκτρικό σημείο του αιωρήματος). Για αποτελεσματική συσσωμάτωση είναι απαραίτητο να μειωθεί το ζήτα δυναμικό σε $\pm 0,5$ mV του ισοηλεκτρικού σημείου.

Τα υδρόφιλα κολλοειδή έχουν, όπως υποδηλώνει το όνομά τους, μια αξιοσημείωτη συγγένεια για το νερό. Η σταθερότητά τους οφείλεται κυρίως στην ικανότητά τους να δεσμεύουν στρώματα νερού που εμποδίζουν τη στενή επαφή μεταξύ των σωματιδίων, αν και είναι επίσης το ομώνυμο φορτίο θεωρείται ότι συμβάλλει στη σταθερότητά τους. Αυτές, οι κυρίως οργανικές ουσίες, μπορεί να είναι απλά μακρομόρια ή συσσωματώματα μακρομορίων και μπορεί να αποτελούν είτε πραγματικό διάλυμα ή αιώρημα. Οι ενώσεις αυτές αντλούν το φορτίο τους από τον ιονισμό των δραστικών ομάδων όπως το καρβοξύλιο, το υδροξύλιο, η θεική, η φωσφορική και η αμινο ομάδα. Το μέγεθος αυτού του φορτίου εξαρτάται από την έκταση του ιονισμού των δραστικών ομάδων, το οποίο με τη σειρά του επηρεάζεται από το pH του μέσου.

Η συσσωμάτωση ή η καταστροφή της κολλοειδούς σταθερότητας, μπορεί να πραγματοποιηθεί με τέσσερις βασικούς τρόπους, όπως: (i) βρασμός, (ii) ψύξη, (iii) αμοιβαία κροκίδωση με προσθήκη ενός κολλοειδούς αντίθετου φορτίου και (iv) προσθήκη ηλεκτρολυτών. Από αυτά μόνο ο τελευταίος είναι ιδιαίτερης σημασίας στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων.

Ο βρασμός ενός υδρόφοβου κολλοειδούς αιωρήματος μπορεί να επηρεάσει την συσσωμάτωση, κυρίως μέσω ενός μηχανισμού μείωσης της εφυδάτωσης των κολλοειδών σωματιδίων και μέσω αύξησης της κινητικής τους ενέργειας. Η ψύξη ενός κολλοειδούς αιωρήματος μπορεί να επηρεάσει τη συσσωμάτωσή του με την αύξηση της συγκέντρωσης της διασπαρμένης φάσης μέσω της ανάπτυξης κρυστάλλων πάγου. Η ψύξη έχει προταθεί ως τρόπος για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών αφυδάτωσης των ιλύων και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία επεξεργασίας λαχανικών για τον ίδιο σκοπό.

Πλήρης αμοιβαία καθίζηση συμβαίνει όταν τα κολλοειδή αντίθετου φορτίου αναμιγνύονται σε ισοδύναμες ποσότητες από άποψη ηλεκτρικού φορτίου. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται *per se* στην επεξεργασία νερού και λυμάτων, αλλά μπορεί να συμβεί σε κάποιο βαθμό στη συσσωμάτωση με χρήση αλάτων σιδήρου και αργιλίου.

Η προσθήκη ηλεκτρολυτών μπορεί να θεωρηθεί ότι ενεργεί με δύο τρόπους που τείνουν να μειώσουν το ζήτη δυναμικό και επομένως τη σταθερότητα, ιδιαίτερα υδρόφοβων κολλοειδών. Με την αύξηση της ιοντικής ισχύος ελαττώνεται το πάχος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδος, ενώ η προσρόφηση των ιόντων αντίθετου φορτίου από το κολλοειδές μειώνει το καθαρό του φορτίο. Αυτή η επίδραση του προστιθέμενου φορτίου του ηλεκτρολύτη φαίνεται γραφικά στο Σχήμα 2.8.2. Έχει βρεθεί ότι η αποτελεσματικότητα των προστιθεμένων ιόντων αντίθετου φορτίου αυξάνεται δραματικά με το σθένος τους, ένα εύρημα που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από την Schulze και Hardy και συχνά εκφράζεται ως κανόνας Schulze-Hardy.

Επίσης, δύο άλλοι μηχανισμοί συμβάλλουν στην απομάκρυνση κολλοειδών με συσσωμάτωση. Αυτοί είναι: (α) η συγκαταβύθιση από το ίζημα υδροξο-μετάλλου που σχηματίζεται από τα χημικά συσσωμάτωσης και (β) η διασωματιδιακή γεφύρωση. Ο μηχανισμός συγκαταβύθισης θεωρείται ότι αυξάνεται με μεγαλύτερη δόση θρομβωτικού και επομένως με αύξηση της συγκέντρωσης της εμπλεκόμενης στερεάς επιφάνειας. Ο μηχανισμός της διασωματιδιακής γεφύρωσης συνδέεται με την προσθήκη πολυηλεκτρολυτών.

Οι πλέον αποτελεσματικές χημικές ουσίες που προκαλούν θρόμβωση στο νερό και την επεξεργασία των λυμάτων είναι τα άλατα του τρισθενούς αλουμινίου και σιδήρου. Η υπεροχή τους ως θρομβωτικά οφείλεται: (α) στην αποτελεσματικότητά

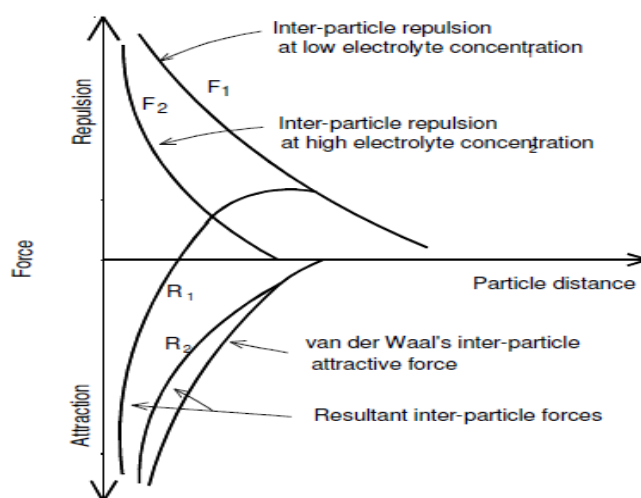
τους στην αποσταθεροποίηση κυρίως αρνητικά φορτισμένων κolloειδών που βρίσκονται σε φυσικά νερά και λύματα, (β) στη μικρή διαλυτότητα των υδροξειδίων τους στην κλίμακα pH της χρήσης τους, που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην παραγωγή/επεξεργασία του πόσιμου νερού, και (γ) στη διαθεσιμότητά τους και το σχετικά χαμηλό κόστος.

Οι μηχανισμοί συσσωμάτωσης με τη χρήση αλάτων τρισθενούς σιδήρου και αργιλίου έχουν μελετηθεί ευρέως και μπορούν να συνοψιστούν με απλοποιημένο τρόπο ως εξής (Σχήμα 2.8.3):

- (i) ιόντα τρισθενούς αργιλίου και σιδήρου αποδεσμεύονται στα διαλύματα των αντίστοιχων αλάτων. Όμως, υπό συνθήκες συσσωμάτωσης μόνο σχετικά μικρές συγκεντρώσεις Al^{3+} και Fe^{3+} σε ιοντική μορφή είναι παρούσες στο διάλυμα. Συνεπώς η επίδραση τους στη συσσωμάτωση μπορεί να μην είναι τόσο μεγάλη όπως προτείνεται
- (ii) τα μεταλλικά ιόντα υδρολύονται, παράγοντας σύμπλοκα ένυδρα ιόντα υδροξειδίου μετάλλου:

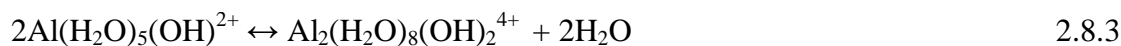


2.8.2



Σχήμα 2.8.2: Επίδραση ηλεκτρολυτών στη σταθερότητα κolloειδούς

Ένα αντίστοιχο σύνολο αντιδράσεων θα μπορούσε να γραφτεί για τον τρισθενή σίδηρο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το pH του διαλύματος συμπίεζεται από αυτές τις υδρολυτικές αντιδράσεις. Επίσης, μπορεί να συμβεί πολυμερισμός ως εξής:



Πιστεύεται ότι η έκταση του πολυμερισμού αυξάνεται με τη γήρανση και το προϊόν της μπορεί να υποστεί περαιτέρω υδρολυτικές αντιδράσεις δίνοντας μεγαλύτερα σύμπλοκα υδροξειδίου, οδηγώντας στο σχηματισμό θετικά φορτισμένων κολλοειδών πολυμερών και τελικά σε ιζήματα υδροξειδίων. Τόσο τα θετικά φορτισμένα σύμπλοκα ιόντα όσο και τα κολλοειδή υδροξο-πολυμερή θεωρείται ότι παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στο συνολικό μηχανισμό της συσσωμάτωσης,

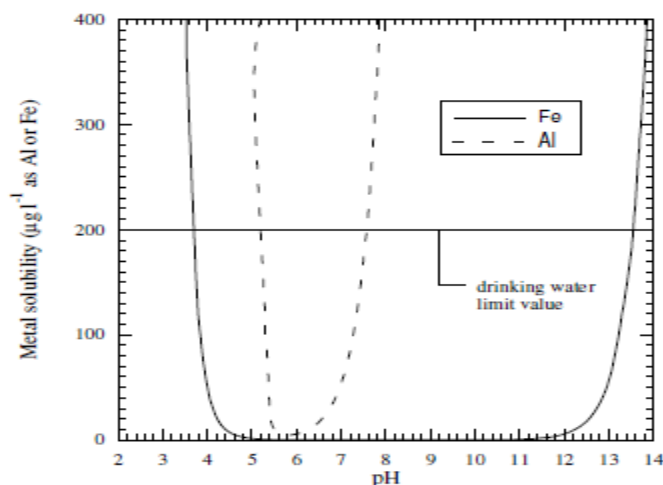
(iii) Τα ανιόντα των τρισθενών αλάτων παίζουν επίσης ρόλο στην ολοκλήρωση της διαδικασίας συσσωμάτωσης με την προώθηση της συσσωμάτωσης οποιασδήποτε περίσσειας των θετικά φορτισμένων κολλοειδών υδροξο-μετάλλων. Από την άποψη, αυτή η μεγαλύτερη ισχύς συσσωμάτωσης των δισθενών ιόντων όπως θετικά έναντι των μονοσθενών ιόντων όπως χλωριούχα μπορεί να είναι σημαντική.

Οι πολυηλεκτρολύτες είναι πολυμερή τα οποία περιέχουν δραστικές ομάδες, όπως καρβοξύλιο, υδροξύλιο, αμινο και άλλες ομάδες (Πίνακας 2.8.1). Λόγω της παρουσίας αυτών των φορτισμένων ομάδων έχουν ιδιότητες παρόμοιες με τους συνήθεις ηλεκτρολύτες χαμηλού μοριακού βάρους, π.χ είναι διαλυτοί και άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Στο διάλυμα μπορεί να ταξινομούνται ως υδρόφιλα κολλοειδή. Ανάλογα με τις δραστικές ομάδες τους, μπορούν να είναι ανιονικοί, κατιονικοί ή αμφολυτικοί. Ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης με πολυμερή θεωρείται ότι είναι κυρίως ένας μηχανισμός που στηρίζεται στην προσρόφηση και γεφύρωση δημιουργώντας ένα χαλαρό διασυνδεδεμένο δίκτυο των κροκίδων. Η εξουδετέρωση του φορτίου μπορεί επίσης να είναι μέρος του μηχανισμού, αν και έχει βρεθεί ότι κάποιοι πολυηλεκτρολύτες είναι αποτελεσματικοί στη συσσωμάτωση κολλοειδών διασπορών που έχουν φορτίο το ίδιο με εκείνο που κατέχει ο πολυηλεκτρολύτης.

Κατά την επεξεργασία νερού και λυμάτων οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ως βοηθητικά συσσωμάτωσης συνήθως σε συνδυασμό με άλατα τρισθενούς σιδήρου ή αργιλίου.

2.8.1. Κινητική της κροκίδωσης [43]

Η κροκίδωση είναι μία από τις πιο ευρέως εφαρμοζόμενες τεχνικές για διαχωρισμό στερεού-υγρού και παίζει ζωτικό ρόλο σε πολλές περιβαλλοντικές στρατηγικές [44]. Η θεμελιώδης μελέτη της κινητικής κροκίδωσης έχει μεγάλη πρακτική σημασία για την ορθή κατανόηση των μηχανισμών κροκίδωσης και για την περαιτέρω ανάπτυξη υψηλής απόδοσης κροκιδωτικών και τον έλεγχο των διαδικασιών κροκίδωσης [45].



Σχήμα 2.8.3: Διαλυτότητα σιδήρου και αργιλίου στο νερό.

Πίνακας 2.8.1: Χαρακτηριστικές ομάδες πολυηλεκτρολυτών

Polyacrylate	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-)_{\text{n}} \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	anionic
Polyvinylpyridinium	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-)_{\text{n}}$	cationic
Polyamino acids	$\begin{array}{c} (-\text{NH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CO}-) \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_4 \qquad (\text{CH}_2)_4 \\ \qquad \qquad \\ (\text{NH}_3)^+ \qquad \text{COO}^- \end{array}$	ampholytic

Η κινητική της κροκίδωσης περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Smoluchowski [46], ο οποίος διατύπωσε την αντίστοιχη μαθηματική έκφραση. Η εξίσωση αυτή έχει γίνει το επίκεντρο των περισσότερων από τις μεταγενέστερες μελέτες σχετικά με την κινητική της κροκίδωσης [47]. Ωστόσο, αρκετές υποθέσεις στο αρχικό μοντέλο καθιστούν δύσκολο να περιγράψουν με ακρίβεια την πραγματική

διαδικασία κροκίδωσης. Οι συμπληρωματικές προσεγγίσεις παρέχουν μια ποικιλία τροποποιήσεων για την απόδοση της σύγκρουσης, τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις και την επιφανειακή χημεία [48]. Με βάση την ύπαρξη δύο ταυτόχρονων ανταγωνιστικών διαδικασιών (π.χ., συσσωμάτωση και διάσπαση) στην κροκίδωση, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση σε ένα απλό αλλά ευρέως τροποποιημένο μοντέλο [48]. Σε αυτό το τροποποιημένο μοντέλο, η συσσωμάτωση είναι μια κινητική διαδικασία δεύτερης τάξης και η διάσπαση μια πρώτης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση [48]:

$$\frac{d\left(\frac{Nt}{N_{initial}}\right)}{dt} = -N_{initial} * k_1 \left(\frac{Nt}{N_{initial}}\right)^2 + k_2 \frac{Nt}{N_{initial}} \quad 2.8.4$$

όπου, $N_{initial}$ και N_t είναι οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων κατά την αρχική στιγμή και σε χρόνο t , αντίστοιχα, k_1 και k_2 είναι οι μέσες κινητικές σταθερές χαρακτηριστικές για τη συσσωμάτωση των σωματιδίων και τη διάσπαση, αντιστοίχως. Μετά από ολοκλήρωση το μοντέλο έχει την παρακάτω μορφή:

$$\frac{Nt}{N_{initial}} = \frac{k_2 * e^{k_2 * t}}{(k_1 * N_{initial}) * e^{k_2 * t} + k_2 - (k_1 * N_{initial})} \quad 2.8.5$$

ΜΕΡΟΣ Γ΄

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1.Χημικά αντιδραστήρια

Χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Γλυκόζη
- Γλυκίνη
- NaHCO_3
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pro-analysis)
- NaOH : Για τη ρύθμιση του pH των διαλυμάτων
- HCl : Για τη ρύθμιση του pH των διαλυμάτων

3.2.Σκεύη - όργανα

Χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω σκεύη - όργανα:

- Ογκομετρικές φιάλες
- Σιφόνια πλήρωσεως και μετρήσεως
- Ζυγός ακριβείας (4 δεκαδικά ψηφία), Precisa 180 A
- Συσκευή μέτρησης pH
- Ποτήρια ζέσεως των 1000ml
- Falcon
- Πυριαντήριο
- Συσκευή διήθησης
- Κάψες διαφορών μεγεθών
- Συσκευή jar-test (AZTEC U.K.)

- Φωτόμετρο Lovibond PFX 1495 Tintometer για τη μέτρηση του χρωματικού περιεχομένου σε ADMI
- Τροφοδοτικό mi Marconi Instruments

3.3.Απόβλητα μελάσσας

Παρασκευή προσομοιωμένου αποβλήτου μελάσσας: Το συνθετικό απόβλητο μελανοϊδίνης παρασκευάζεται από 4.5 g γλυκόζης, 1.88 g γλυκίνης, 0.42 g όξινο ανθρακικό νάτριο και 100 mL απιονισμένου νερού. Το μίγμα τοποθετείται στο πυριαντήριο για 7 h στους 95 °C. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης πραγματοποιούνται διάφορες αντιδράσεις με αποτέλεσμα το σχηματισμό μελανοϊδινών που είναι υπεύθυνες για το σκούρο χρώμα του διαλύματος. Μετά την απομάκρυνση του διαλύματος από το πυριαντήριο και αφού έρθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος προσθέτουμε άλλα 100 mL απιονισμένου νερού. Το μητρικό αυτό διάλυμα χαρακτηρίστηκε ως προσομοιωμένο απόβλητο SIM100%. Από αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης, μετά από αραιώση με νερό. Το αραιωμένο διάλυμα 5% v/v, που μελετήθηκε συστηματικά, χαρακτηρίστηκε ως προσομοιωμένο απόβλητο SIM5% [49,50].

Πραγματικό απόβλητο μελάσσας: Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν και μελετήθηκαν δείγματα υγρού αποβλήτου από βιομηχανία παραγωγής ζύμης αρτοποιίας. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών δείγματα, ‘δείγμα 1’ και ‘δείγμα 2’.

3.4.Μέτρηση χρωματικού περιεχομένου

Για τη μέτρηση του χρωματικού περιεχομένου σε ADMI χρησιμοποιήθηκε το όργανο Lovibond PFX 1495 Tintometer με βάση το Αμερικάνικο πρωτόκολλο, ADMI [51,52].

Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το χρώμα είναι τρεις: απόχρωση (hue), ένταση χρώματος (chroma) και ποσότητα χρώματος (value). Η μέθοδος αυτή υπολογίζει μόνο την ποσότητα του χρώματος. Δηλαδή, εάν είναι φωτεινό ή σκοτεινό και είναι ανεξάρτητη από τις άλλες δύο παραμέτρους. Η μέθοδος στηρίζεται στη

μέτρηση της διαπερατότητας σε 31 διαφορετικά μήκη κύματος, από τα 400 έως τα 700 nm, με βήμα 10 nm [39].

3.5. Πειραματική διάταξη και διαδικασία κροκίδωσης [39]

Σημαντικό εργαλείο για τα πειράματα κροκίδωσης αποτελούν οι δοκιμές που πραγματοποιούνται στη συσκευή jar-test (AZTEC U.K.), Σχήμα 3.5.1.



Σχήμα 3.5.1: Φωτογραφία της συσκευής κροκίδωσης jar-test (AZTEC U.K.).

Η συσκευή φέρει σύστημα ανάδευσης που αποτελείται από τους αναδευτήρες, το ρυθμιστή στροφών και τα δοχεία ανάδευσης. Οι αναδευτήρες διαθέτουν φτερωτή με πτερώγια σε σχήμα ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου και το κάτω μέρος της φτερωτής απέχει από τον πυθμένα της κυψέλης 2 cm. Ο ρυθμός ανάδευσης μπορεί να μεταβάλλεται από το ρυθμιστή στροφών μεταξύ 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 200, 300 και 400 rpm. Τα δοχεία ανάδευσης είναι κατασκευασμένα από διαφανές ακρυλικό υλικό (Plexiglas) και είναι βαθμονομημένα ανά 100 mL. Ο όγκος τους είναι 1.5 L, με εσωτερική διάμετρο 9.2 cm και ύψος 23 cm.

Η πειραματική διαδικασία της κροκίδωσης ακολουθεί την παρακάτω σειρά: i) προσθήκη 250 mL αποβλήτου συνθετικού ή πραγματικού, (ii) προσθήκη κατάλληλης ποσότητας $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (iii) ταχεία ανάμιξη για 2 min με ρύθμιση pH στα 400 rpm,

(iv) αργή ανάμιξη στα 40 rpm, για συγκεκριμένο χρόνο, (v) μετά την ολοκλήρωση του επιθυμητού χρόνου, το αιώρημα αφήνεται να καθιζήσει και (vi) παραλαβή δείγματος από το υπερκείμενο και διήθησή του για τη μέτρηση των μονάδων ADMI.

Η μελέτη της κροκίδωσης της μελανοϊδίνης πραγματοποιήθηκε σε προσομοιωμένο απόβλητο (SIM 5% και SIM 100%) και πραγματικό ('δείγμα 1' και 'δείγμα 2'). Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν i) η επίδραση του pH, ii) η ποσότητα του κροκιδωτικού, iii) ο χρόνος κροκίδωσης και iv) η αραίωση του προσομοιωμένου αποβλήτου.

3.6. Πειραματική διάταξη και διαδικασία ηλεκτροεπίπλευσης [39]

Η πειραματική συσκευή ηλεκτροεπίπλευσης που χρησιμοποιήθηκε στην πτυχιακή εργασία απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6.1. Αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο ανόδου και ένα ηλεκτρόδιο καθόδου κατασκευασμένα από αλουμίνιο. Πρόκειται για δύο κυκλικές πλάκες πάχους 2 mm και διαμέτρου 8.5 cm καθεμιά, οι οποίες βρίσκονται σε απόσταση 1 cm μεταξύ τους. Η διάμετρος των οπών, που έχουν διανοιχθεί επάνω στις πλάκες των ηλεκτροδίων, είναι 3 mm. Η συνολική ελεύθερη επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου είναι 56.71 cm². Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στον πυθμένα της κυψελίδας της επίπλευσης (ποτήρι ζέσεως όγκου 1000 ml). Από τα ηλεκτρόδια διέρχεται συνεχές ρεύμα, το οποίο παρέχεται από ένα τροφοδοτικό. Η ένταση/τάση του ρεύματος ρυθμίζεται με τη βοήθεια ενός ροοστάτη/ποτενσιόμετρου. Η ακριβής ένταση του ρεύματος που διέρχεται από τα ηλεκτρόδια, ελέγχεται με τη βοήθεια ενός εξωτερικού πολύμετρου.

Η πειραματική διαδικασία της ηλεκτροεπίπλευσης ακολουθεί την παρακάτω σειρά: i) προσθήκη 250 mL αποβλήτου συνθετικού ή πραγματικού στην κυψελίδα ηλεκτροεπίπλευσης, (ii) εφαρμογή έντασης ρεύματος (iii) συλλογή δείγματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα (iv) φυγοκέντρηση του δείγματος



(α)



(β)

Σχήμα 3.6.1: (α) Πειραματική διάταξη ηλεκτροεπίπλευσης, (β) Ηλεκτρόδια ηλεκτροεπίπλευσης

(vi) παραλαβή δείγματος από το υπερκείμενο και διήθησή του για τη μέτρηση των μονάδων ADMI.

Η μελέτη της επίπλευσης της μελανοϊδίνης πραγματοποιήθηκε σε προσομοιωμένο απόβλητο (SIM 5% και SIM 100% v/v) και πραγματικό ('δείγμα 1' και 'δείγμα 2'). Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν i) ο χρόνος επίπλευσης και ii) η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος.

3.7.Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης

Η μελέτη της εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης, πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία:

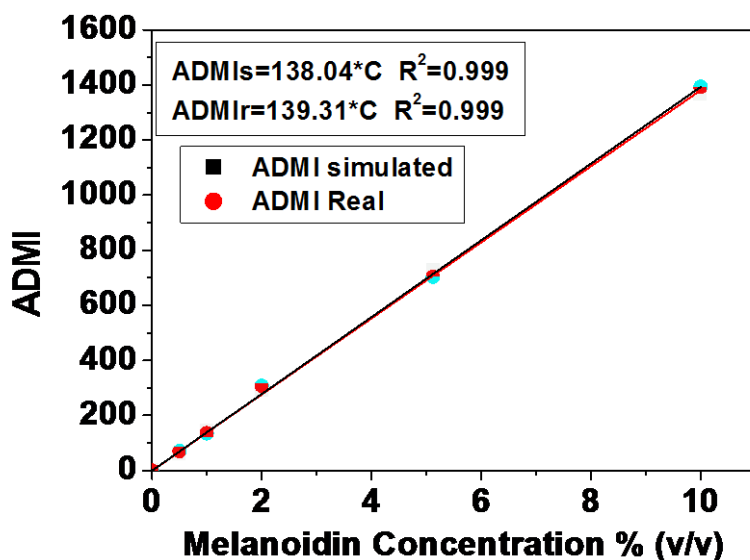
- Πραγματοποίηση πειράματος κροκίδωσης της μελανοϊδίνης με Fe(III).
- Διαχωρισμός των φάσεων του αιωρήματος κροκίδωσης. Μέτρηση χρώματος στην υγρή φάση και παραλαβή της λάσπης.
- Εκρόφηση της μελανοϊδίνης με υδατικά διάλυμα από τη λάσπη κροκίδωσης σε διαφορετικές τιμές pH.
- Διαχωρισμός των φάσεων του αιωρήματος έκπλυσης. Μέτρηση χρώματος στην υγρή φάση και παραλαβή της λάσπης.
- Διαλυτοποίηση της λάσπης με τη χρήση π. HCl (1 ml). Το παραλαμβανόμενο διάλυμα σιδήρου χρησιμοποιούταν σε νέα πειράματα κροκίδωσης.

ΜΕΡΟΣ Δ΄

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

Η πρότυπη καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιείται στη μετατροπή των ενδείξεων του φωτόμετρου Lovibond σε μονάδες συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων. Παρασκευάστηκαν διαλύματα γνωστής αρχικής συγκέντρωσης, τόσο προσομοιωμένου απόβλητου όσο και πραγματικού δείγματος 2, και μετρήθηκαν στο φωτόμετρο όπως αναφέρθηκε και στο Πειραματικό μέρος. Τα αποτελέσματα δίνονται στο παρακάτω Σχήμα 4.1.1, όπου φαίνεται ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μέχρις συγκέντρωσης 10 % (v/v) μελανοϊδίνης : νερό αραίωσης, με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0.999$. Το πλέον εντυπωσιακό γεγονός είναι η πλήρης ταύτιση μεταξύ προσομοιωμένου και πραγματικού απόβλητου όσον αφορά το χρωματικό περιεχόμενο. Από το γεγονός αυτό προκύπτει ότι το προσομοιωμένο απόβλητο μπορεί να αποτελέσει ένα αξιόπιστο υποκαταστάτη του πραγματικού.



Σχήμα 4.1.1: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς μελανοϊδίνης για προσομοιωμένο και πραγματικό απόβλητο.

4.2. Μελέτη προσομοιωμένου αποβλήτου 5% v/v

4.2.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης

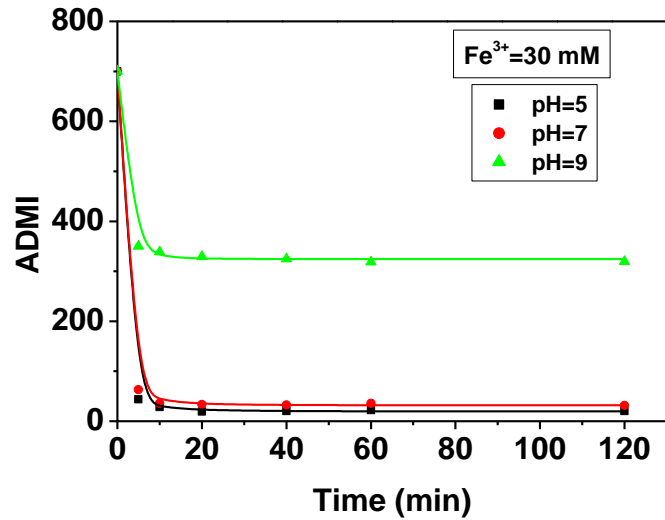
Στο Σχήμα 4.2.1α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τρεις τιμές pH=5,7,9 παρουσία σιδήρου με τελική συγκέντρωση $[Fe^{3+}] = 30 \text{ mM}$. Η επιλογή της συγκεκριμένης συγκέντρωσης έγινε μετά από προκαταρκτικά πειράματα. Όπως φαίνεται, η αύξηση της τιμής pH προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Εντός χρόνου κροκίδωσης 10 min εμφανίζεται ραγδαία μείωση στο υπολειμματικό χρώμα και για τις τρεις τιμές pH. Στη συνέχεια επέρχεται ισορροπία γεγονός που δηλώνει ότι το φαινόμενο είναι εξαιρετικά ταχύ. Οι παραμένουσες μονάδες ADMI μετά από 2 h κροκίδωσης είναι περίπου 20, 32 και 319 για pH=5, 7 και 9, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.2.1β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Οι απομακρύνσεις % μετά από 2 h κροκίδωσης είναι περίπου 97, 95 και 54% για pH=5, 7 και 9, αντίστοιχα. Απ' ότι φαίνεται η κροκίδωση ευνοείται σε όξινες τιμές pH, ενώ με αύξησή του επέρχεται μείωση της απομάκρυνσης του χρώματος. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κλασικό μοντέλο 2^{ης} τάξης κροκίδωσης με μεγάλη επιτυχία και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.2.1.

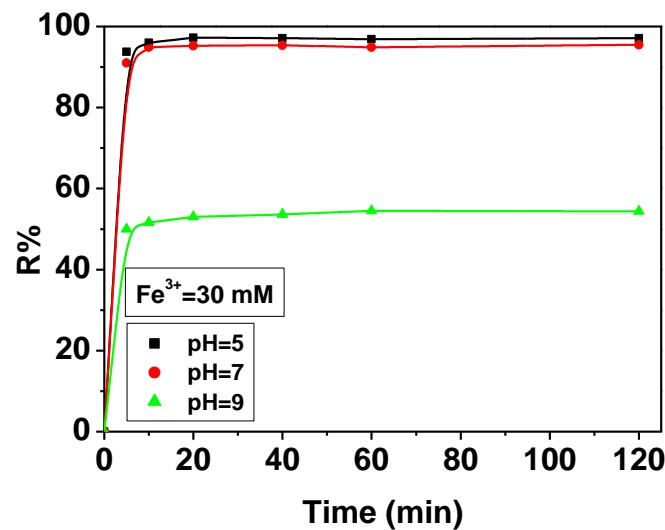
Πίνακας 4.2.1: Παράμετροι κινητικού μοντέλου κροκίδωσης

	pH=5	pH=7	pH=9
k_1	0.005	0.004	0.001
k_2	0.118	0.143	0.383
R^2	0.999	0.999	0.998

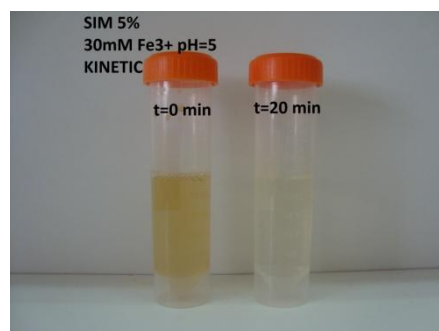
Απ' ότι φαίνεται οι τιμές k_1 που είναι οι μέσες κινητικές σταθερές χαρακτηριστικές για τη συσσωμάτωση των σωματιδίων, ελαττώνονται με την αύξηση του pH. Αντίθετα, οι τιμές k_2 , που είναι οι μέσες κινητικές σταθερές χαρακτηριστικές για τη διάσπαση των κροκίδων, αυξάνονται. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη γενικότερη συμπεριφορά της κροκίδωσης σε σχέση με το pH. Στην ένθετη φωτογραφία φαίνεται η αλλαγή χρώματος του αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση, στις συνθήκες που αναγράφονται.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.2.1: (α) Επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (προσομοιωμένο απόβλητο 5% v/v, $[Fe^{3+}] = 30 \text{ mM}$, pH=5,7,9), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κλασικό κινητικό μοντέλο κροκίδωσης 1^{ης} τάξης, (γ) Φωτο αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση.

4.2.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης

Στο Σχήμα 4.2.2α παρουσιάζεται η επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε διαφορετικές τελικές συγκεντρώσεις σιδήρου $[Fe^{3+}] = 5, 10, 20, 50$ mM. Όπως φαίνεται, η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα, σχεδόν σε όλα τα πειράματα. Επίσης, η αύξηση της τιμής pH προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Συγκέντρωση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 5$ mM δίνει χαμηλές παραμένουσες μονάδες ADMI=320 για pH=5, 6 και 7. Για συγκέντρωση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 20$ mM οι παραμένουσες μονάδες ADMI είναι εξαιρετικά χαμηλές 60, 65, 90, 114 για pH=5, 6, 7 και 8. Το γεγονός αυτό δείχνει μία οικονομική μέθοδο απομάκρυνσης του χρώματος. Για μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου το παραμένον χρώμα είναι ακόμη μικρότερο.

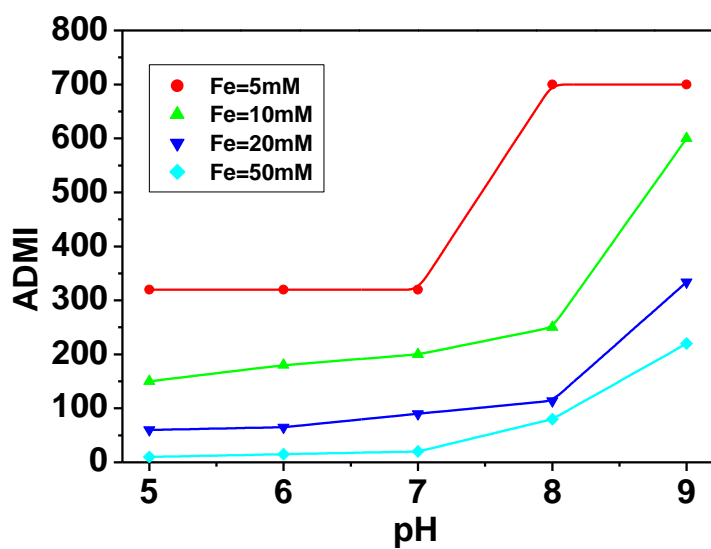
Στο Σχήμα 4.2.2β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Σε συμφωνία με τα προηγούμενα, η απομάκρυνση είναι ίση ή και μεγαλύτερη του 90% για pH=5-6 με χρήση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 20$ και 50 mM. Σε μεγαλύτερες τιμές pH επέρχεται σημαντική μείωση της απομάκρυνσης. Παρόλα αυτά η απομάκρυνση παραμένει σχετικά υψηλή ακόμη και σε αλκαλικές περιοχές με χρήση σιδήρου $[Fe^{3+}] \geq 20$ mM.

4.2.3. Μελέτη της επίδρασης της αραιώσης

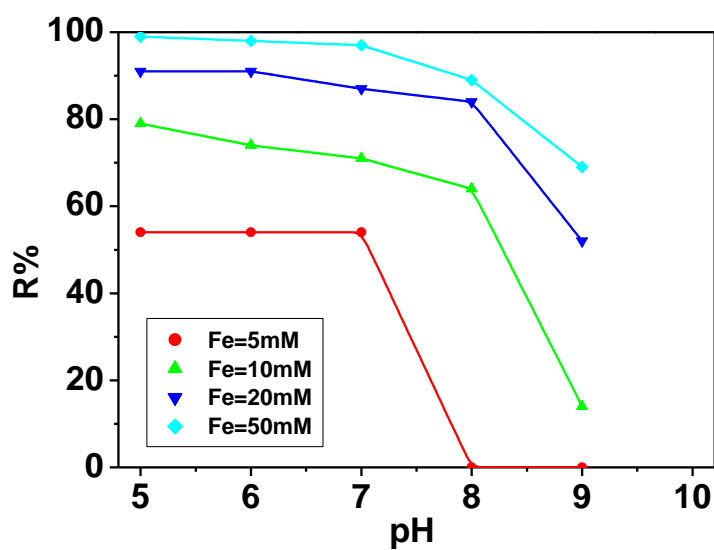
Στο Σχήμα 4.2.3α παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης προσομοιωμένου αποβλήτου μελανοϊδίνης στο υπολειμματικό χρώμα σε διαφορετικές τελικές συγκεντρώσεις σιδήρου $[Fe^{3+}] = 5, 10, 30, 50$ mM. Όπως φαίνεται, η αύξηση της συγκέντρωσης μελανοϊδίνης προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα, σε όλα τα πειράματα. Αντίθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα. Με βάση τις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν, οι παραμένουσες μονάδες ADMI ήταν χαμηλές (≤ 360) μέχρι συγκέντρωσης αποβλήτου μελανοϊδίνης 20% v/v και με συγκέντρωση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 50$ mM. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μελανοϊδίνης υπήρχε εξαιρετικά μεγάλη αύξηση του υπολειμματικού χρώματος.

Στο Σχήμα 4.2.3β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Σε συμφωνία με τα προηγούμενα η απομάκρυνση είναι ίση ή και μεγαλύτερη του 98% μέχρι συγκέντρωσης αποβλήτου μελανοϊδίνης 20% v/v και με συγκέντρωση

σιδήρου $[Fe^{3+}] = 50 \text{ mM}$. Για συγκέντρωση μελανοϊδίνης 100 % v/v η απομάκρυνση ήταν σχεδόν μηδενική ακόμη και με συγκέντρωση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 50 \text{ mM}$.

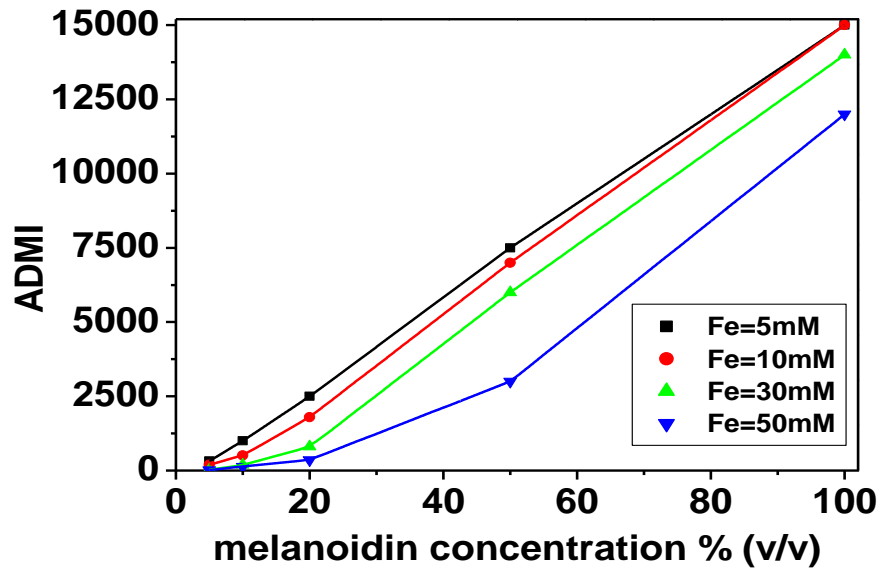


(α)

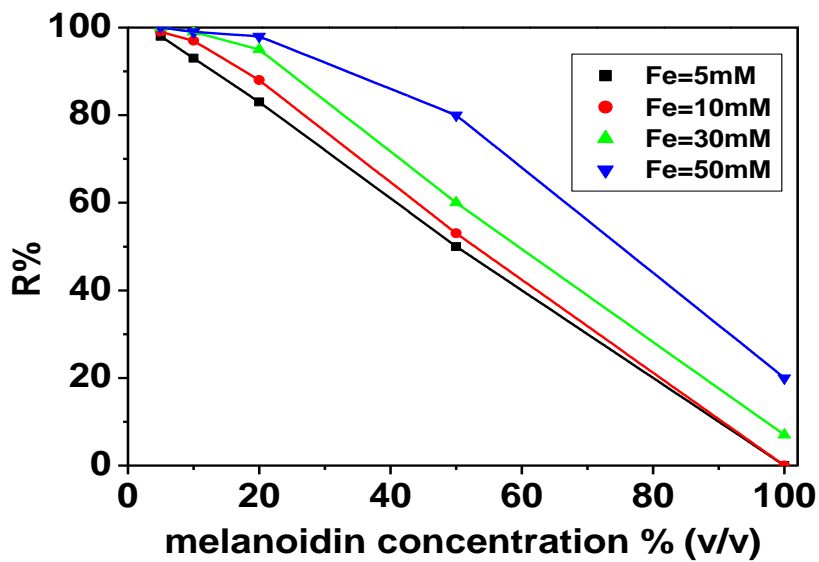


(β)

Σχήμα 4.2.2: (α) Επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (προσομοιωμένο απόβλητο 5% v/v, $[Fe^{3+}] = 5, 10, 20, 50 \text{ mM}$, $t_{\text{κροκ}} = 20 \text{ min}$), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%).



(α)

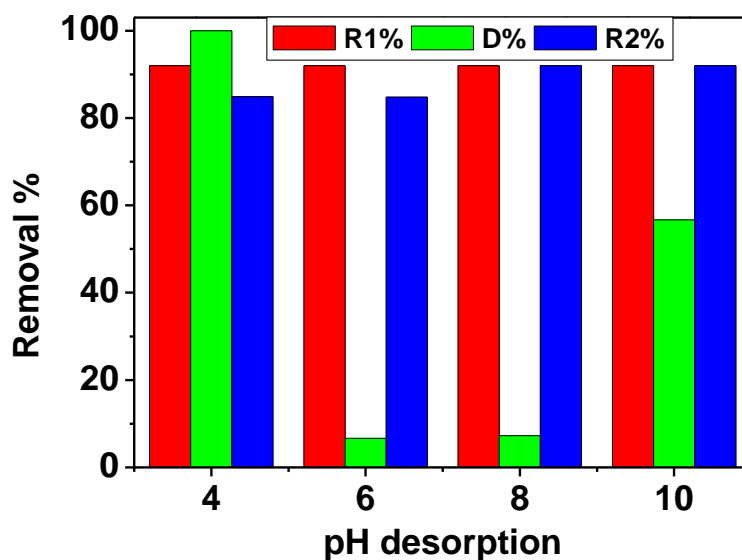


(β)

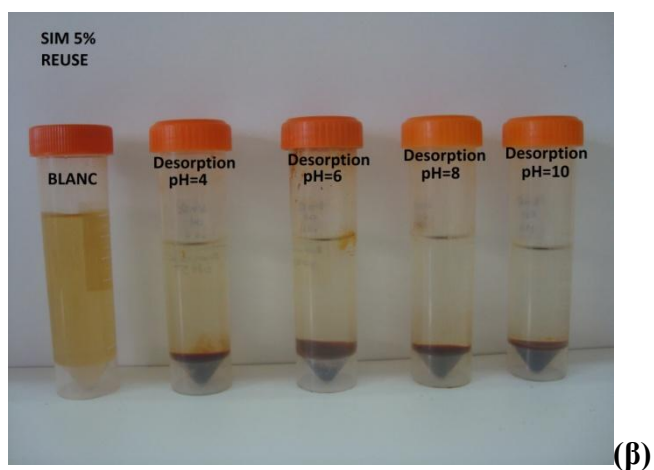
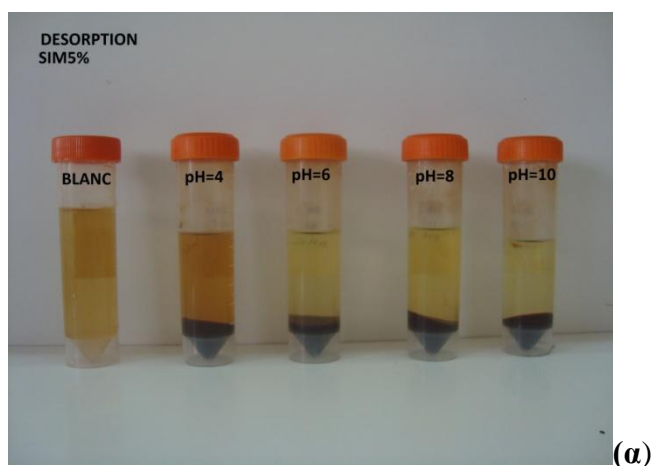
Σχήμα 4.2.3: (α) Επίδραση της συγκέντρωσης μελανοϊδίνης προσομοιωμένου αποβλήτου στο υπολειμματικό χρώμα ($[\text{Fe}^{3+}] = 5, 10, 30, 50 \text{ mM}$, $t_{\text{κροκ}} = 20 \text{ min}$), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%).

4.2.4. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης

Τα αποτελέσματα της εκρόφησης και επαναχρησιμοποίησης της λάσπης σε πειράματα κροκίδωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.4 και στην Φωτο-4.2.4. Όπως φαίνεται υπάρχει σχεδόν πλήρης δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της λάσπης κροκίδωσης σε δεύτερο κύκλο κροκίδωσης. Η μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης έδειξε δυνατότητα εκρόφησης σε pH=4 και pH=10. Στο όξινο περιβάλλον η εκρόφηση ήταν σχεδόν πλήρης, που ίσως συγγέεται με τυχόν διαλυτοποίηση σιδήρου, ενώ στο αλκαλικό περίπου 60%.



Σχήμα 4.2.4: 1^η κροκίδωση (pH=5) - αναγέννηση λάσπης- 2^η κροκίδωση (pH=5): R1%, R2% απομάκρυνση μελανοϊδίνης με κροκίδωση, D% εκρόφηση μελανοϊδίνης από την ιλύ με νερό.



Φωτο 4.2.4: Φωτογραφική απεικόνιση (α) εκρόφησης μελανοΐδινης με νερό σε διάφορες τιμές pH και (β) επαναχρησιμοποίηση της λάσπης κροκίδωσης.

4.2.5. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης

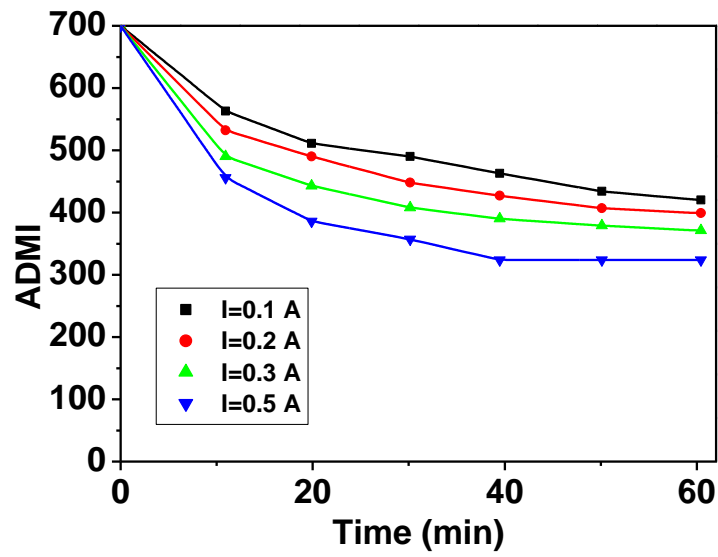
Στο Σχήμα 4.2.5α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τέσσερις τιμές έντασης ηλεκτρικού ρεύματος $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A. Η επιλογή των συγκεκριμένης συνθηκών έγινε μετά από προκαταρκτικά αποτελέσματα. Γενικά, η συμπεριφορά εμφανίζεται παρόμοια για τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες δηλαδή η αύξηση της έντασης του ρεύματος προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα. Η πτώση του χρώματος είναι ισχυρότερη εντός χρόνου 20 min και μετά ακολουθεί ένα στάδιο (20-60 min) με μικρότερη πτώση οπότε επέρχεται μια ψευδοϊσορροπία. Οι παραμένουσες μονάδες ADMΙ είναι 420, 399, 371, 324 για $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.2.5β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%) που είναι 40, 43, 47 και 54 % για $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα κρίνονται ικανοποιητικά για την επεξεργασία του προσομοιωμένου απόβλητου 5% v/v, μιας και το παραμένον χρώμα βρίσκεται στα όρια των 300 ADMΙ. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο επίπλευσης με μεγάλη επιτυχία ($R^2>0.95$) και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.2.5. Παρατηρούμε ότι η ελάττωση της έντασης του ρεύματος προκαλεί ταυτόχρονη ελάττωση στη μέγιστη απομάκρυνση και ελάττωση στο ρυθμό επίπλευσης.

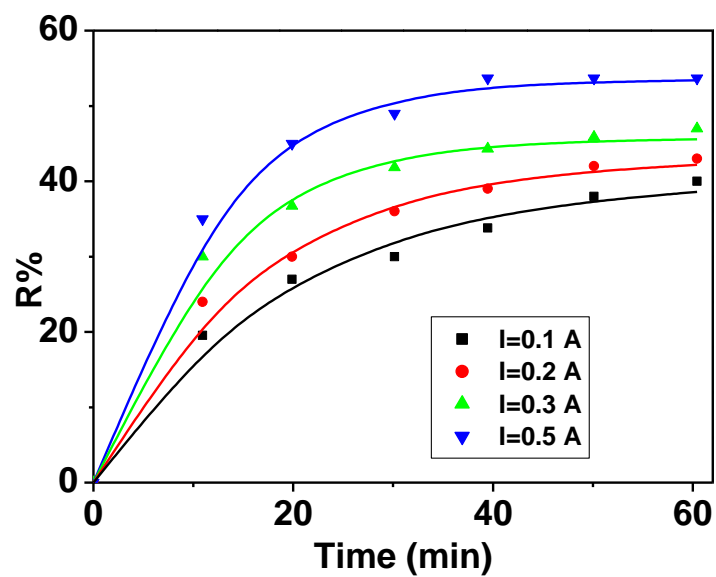
Πίνακας 4.2.5: Παράμετροι κινητικού μοντέλου επίπλευσης

A	I=0.5	I=0.3 A	I=0.2 A	I=0.1 A
R_{max}	53.54	45.74	43.02	40.15
k	0.099	0.094	0.065	0.054
R^2	0.996	0.992	0.994	0.989

Στη **Φωτο 4.2.5** καταγράφονται με φωτογραφική απεικόνιση τα παραπάνω αποτελέσματα της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης

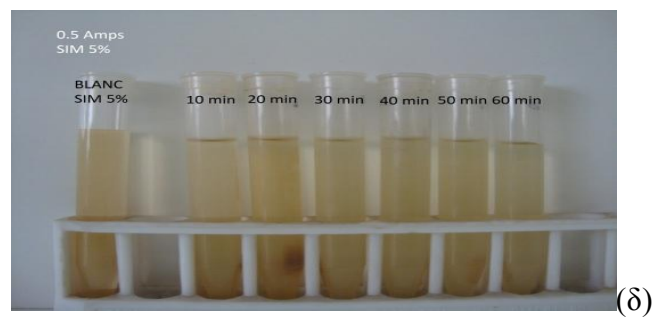
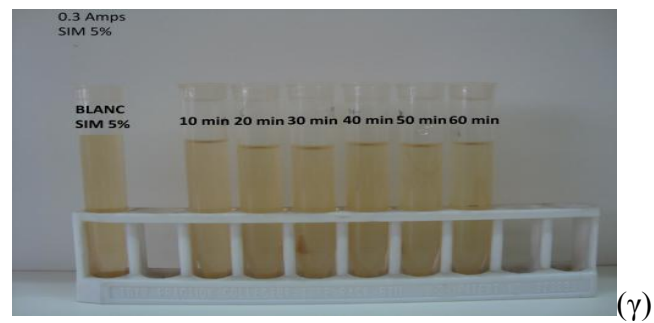
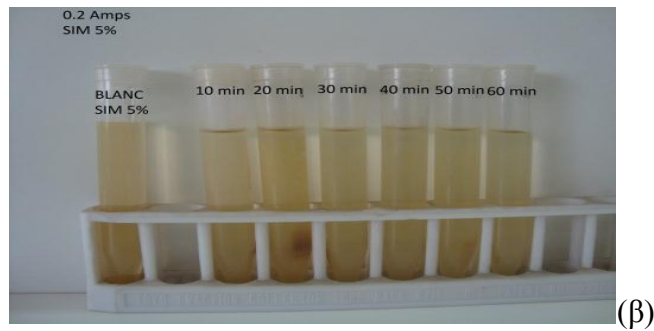
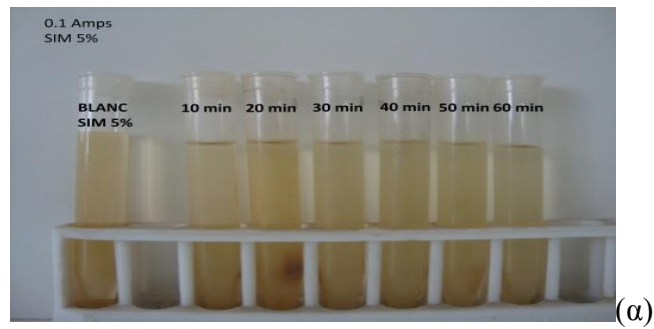


(α)



(β)

Σχήμα 4.2.5: (α) Επίδραση του χρόνου ηλεκτροεπίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα (προσομοιωμένο απόβλητο 5% v/v, pH=5, I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5 A), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κλασικό κινητικό μοντέλο επίπλευσης.



Φωτο 4.2.5: Φωτογραφική απεικόνιση της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης προσομοιωμένου απόβλητου 5% v/v, με διαφορετική ένταση ρεύματος (α) 0.1, (β) 0.2, (γ) 0.3 και (δ) 0.5 A.

4.3. Μελέτη προσομοιωμένου αποβλήτου 100% v/v

4.3.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης

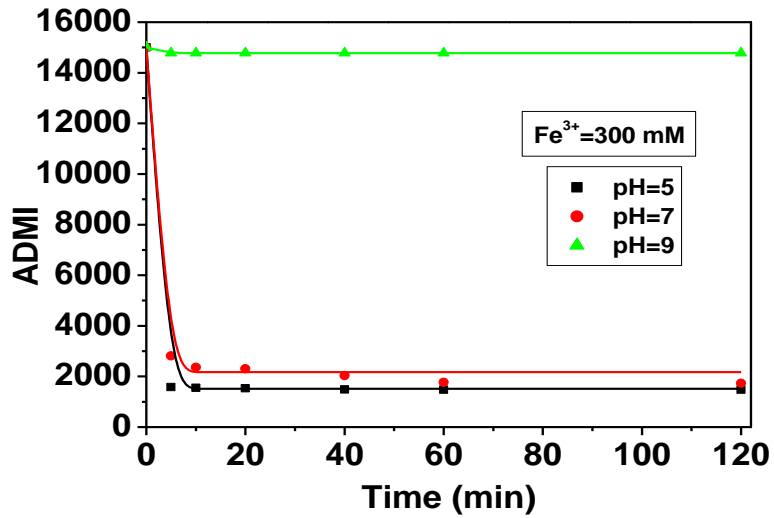
Στο Σχήμα 4.3.1α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τρεις τιμές pH=5,7,9 και προσθήκη σιδήρου με τελική συγκέντρωση $[Fe^{3+}] = 300$ mM. Η επιλογή της συγκεκριμένης συγκέντρωσης έγινε μετά από προκαταρκτικά αποτελέσματα. Εντός 10 min χρόνου κροκίδωσης εμφανίζεται ραγδαία μείωση στο υπολειμματικό χρώμα για pH=5 και 7. Στη συνέχεια επέρχεται ισορροπία γεγονός που δηλώνει ότι το φαινόμενο είναι εξαιρετικά ταχύ. Οι παραμένουσες μονάδες ADMI είναι 1476, 1731, 14776 για pH=5, 7 και 9, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, η αύξηση της τιμής pH προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Μάλιστα, για pH=9 το χρώμα παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο λόγω αδυναμίας κροκίδωσης. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο κροκίδωσης με μεγάλη επιτυχία και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.3.1.

Απ' ότι φαίνεται οι τιμές k_1 που είναι οι μέσες κινητικές σταθερές χαρακτηριστικές για τη συσσωμάτωση των σωματιδίων, ελαττώνονται με την αύξηση του pH. Αντίθετα, οι τιμές k_2 , που είναι οι μέσες κινητικές σταθερές χαρακτηριστικές για τη διάσπαση των κροκίδων, αυξάνονται. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη γενικότερη συμπεριφορά της κροκίδωσης σε σχέση με το pH. Στην ένθετη φωτογραφία φαίνεται η αλλαγή χρώματος του αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση, στις συνθήκες που αναγράφονται. Οπτικά φαίνεται σημαντική μείωση του περιεχόμενου χρώματος.

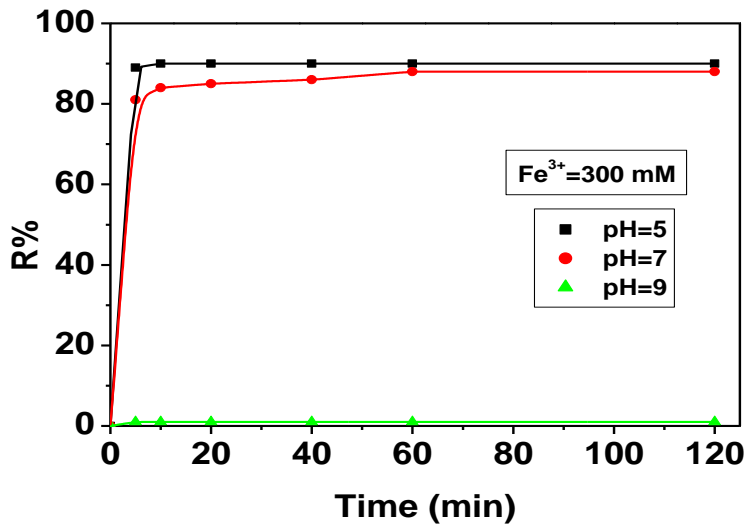
Πίνακας 4.3.1: Παράμετροι κινητικού μοντέλου κροκίδωσης

	pH=5	pH=7	pH=9
C_0	15000	15000	15000
k_1	2.01E-03	1.61E-03	5.21E-04
k_2	3.05267	3.4939	7.69298
R^2	0.999	0.994	0.999

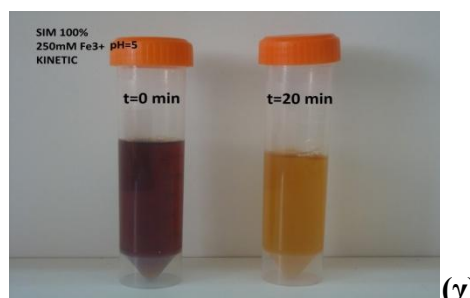
Στο Σχήμα 4.3.1β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%) που είναι 90, 88 και 1 % για pH=5, 7 και 9, αντίστοιχα. Απ' ότι φαίνεται η κροκίδωση ευνοείται σε όξινες τιμές pH, ενώ με αύξησή του pH επέρχεται μείωση της απομάκρυνσης.



(α)



(β)



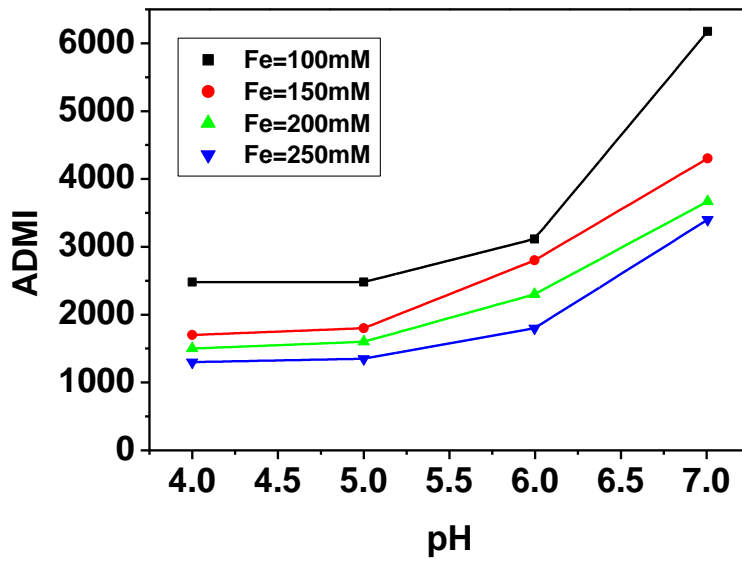
(γ)

Σχήμα 4.3.1: (α) Επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (προσομοιωμένο απόβλητο 100% v/v, $[\text{Fe}^{3+}] = 300 \text{ mM}$, pH=5,7,9), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κινητικό μοντέλο επίπλευσης, (γ) Φωτο αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση

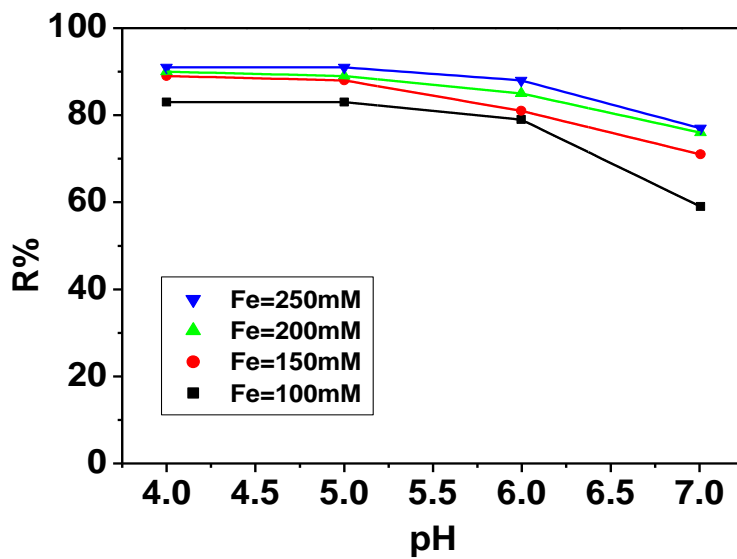
4.3.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης

Στο Σχήμα 4.3.2α παρουσιάζεται η επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε διαφορετικές τελικές συγκεντρώσεις σιδήρου $[Fe^{3+}] = 100, 150, 200, 250$ mM. Όπως φαίνεται, η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα σε όλα τα πειράματα. Επίσης, η αύξηση της τιμής pH προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Η συγκέντρωση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 250$ mM δίνει τις χαμηλότερες παραμένουσες μονάδες περίπου $ADMI = 1300$ για $pH = 4-5$. Για όλες τις υπόλοιπες συνθήκες το υπολειμματικό χρώμα βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα.

Στο Σχήμα 4.3.2β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Σε συμφωνία με τα προηγούμενα η απομάκρυνση είναι ίση ή και μεγαλύτερη του 90% για $pH = 4-5$ με χρήση σιδήρου $[Fe^{3+}] \geq 200$ mM. Σε μεγαλύτερες τιμές pH επέρχεται σημαντική μείωση της απομάκρυνσης.



(α)

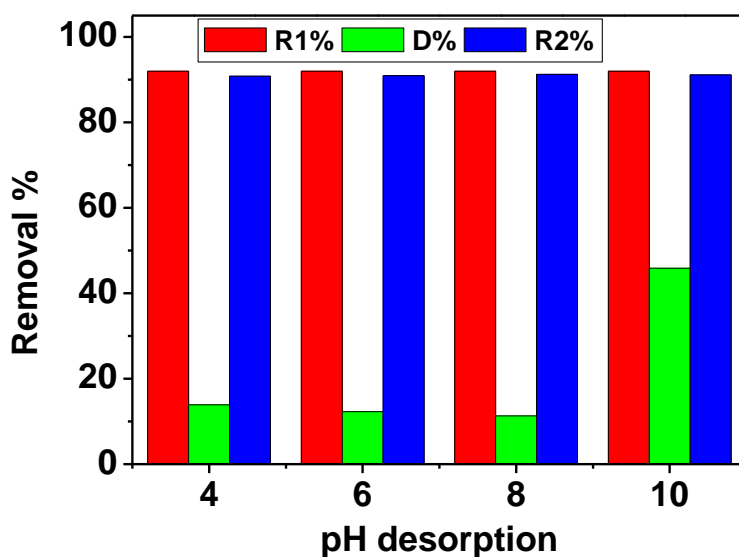


(β)

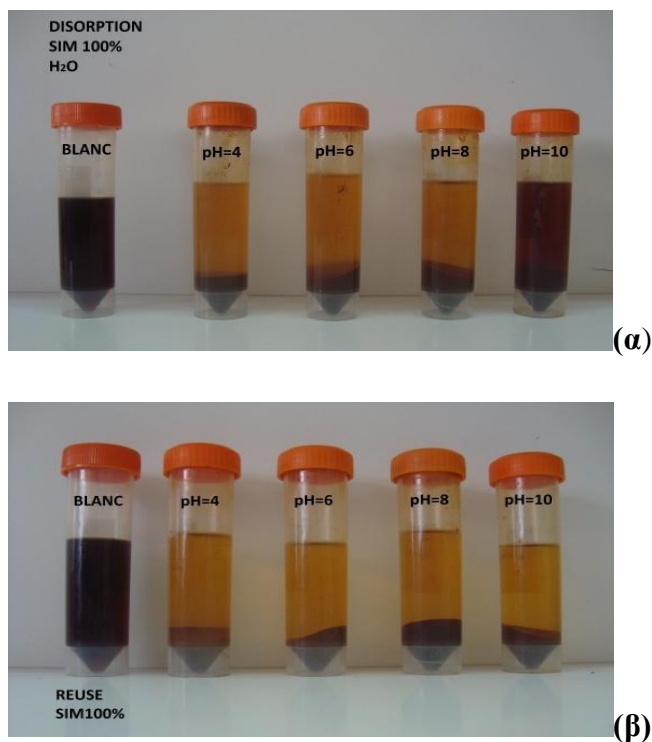
Σχήμα 4.3.2: (α) Επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (προσομοιωμένο απόβλητο 100% v/v, $[\text{Fe}^{3+}] = 100, 150, 200, 250 \text{ mM}$, $t_{\text{κροκ}} = 20 \text{ min}$), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%).

4.3.3. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης

Τα αποτελέσματα της εκρόφησης και επαναχρησιμοποίησης της λάσπης σε πειράματα κροκίδωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3.3 και στην Φωτο-4.3.3. Όπως φαίνεται υπάρχει σχεδόν πλήρης δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της λάσπης κροκίδωσης σε δεύτερο κύκλο κροκίδωσης. Η μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης έδειξε δυνατότητα εκρόφησης, σε pH=10, περίπου 50%.



Σχήμα 4.3.3: 1^η κροκίδωση (pH=4) - αναγέννηση λάσπης- 2^η κροκίδωση (pH=4): R1%, R2% απομάκρυνση μελανοϊδίνης με κροκίδωση, D% εκρόφηση μελανοϊδίνης από την ιλύ με νερό.



Φωτο 4.3.3: Φωτογραφική απεικόνιση (α) εκρόφησης μελανοϊδίνης και (β) επαναχρησιμοποίηση της λάσπης κροκίδωσης.

4.3.4. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης

Στο Σχήμα 4.3.4 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τέσσερις τιμές ιονικής ισχύος (0.001, 0.01, 0.1, 1 M NaCl) για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 0.1 A. Η αύξηση της ιονικής ισχύος προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα μέχρι 0.1 M NaCl. Γενικά, η προσθήκη NaCl προκαλεί κροκίδωση της μελανοϊδίνης και βελτιώνει την επίπλευσή της. Η μεταβολή του χρώματος σχεδόν ολοκληρώνεται σε χρόνο 60 min. Η μέγιστη επιτευχθείσα απομάκρυνση είναι περίπου 41%. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο επίπλευσης με επιτυχία ($R^2 > 0.95$) και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.3.4.

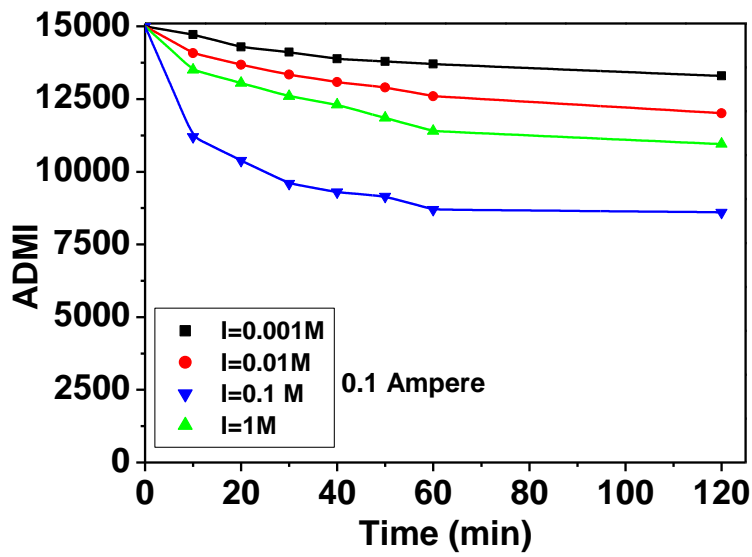
Πίνακας 4.3.4: Παράμετροι κινητικού μοντέλου επίπλευσης

	I=0.001 M	I=0.01 M	I=0.1 M	I=1 M
R_{max}	12.15	20.30	40.99	27.43
k	0.022	0.026	0.079	0.032
R^2	0.994	0.990	0.988	0.994

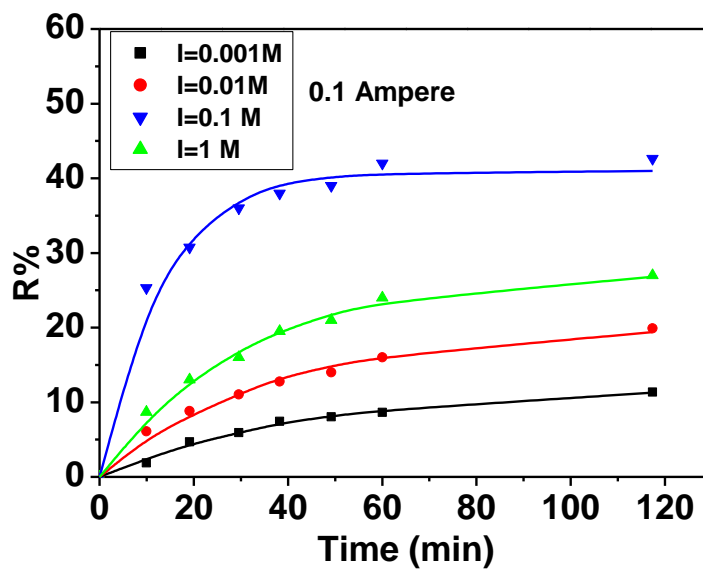
Στο Σχήμα 4.3.5 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τέσσερις τιμές έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 A και σταθερή ιονική ισχύ 0.01 M NaCl. Η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα. Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευτεί στη βάση της αύξησης της ηλεκτρο-κροκίδωσης που προκαλείται από απώλεια ιόντων αργιλίου που προέρχεται από τα ηλεκτρόδια. Η μέγιστη επιτευχθείσα απομάκρυνση είναι περίπου 44%. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο επίπλευσης με επιτυχία ($R^2 > 0.95$) και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.3.5. Στη Φωτο 4.3.5 δίνεται η φωτογραφική απεικόνιση της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης.

Πίνακας 4.3.5: Παράμετροι κινητικού μοντέλου επίπλευσης

	I=0.1 A	I=0.2 A	I=0.3 A	I=0.5 A
R_{max}	25.37	30.20	37.71	43.71
k	0.070	0.058	0.057	0.056
R^2	0.991	0.988	0.988	0.984

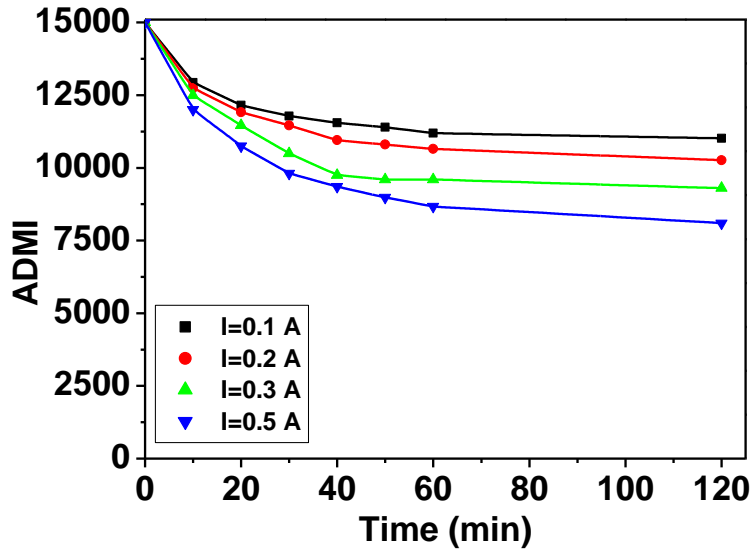


(α)

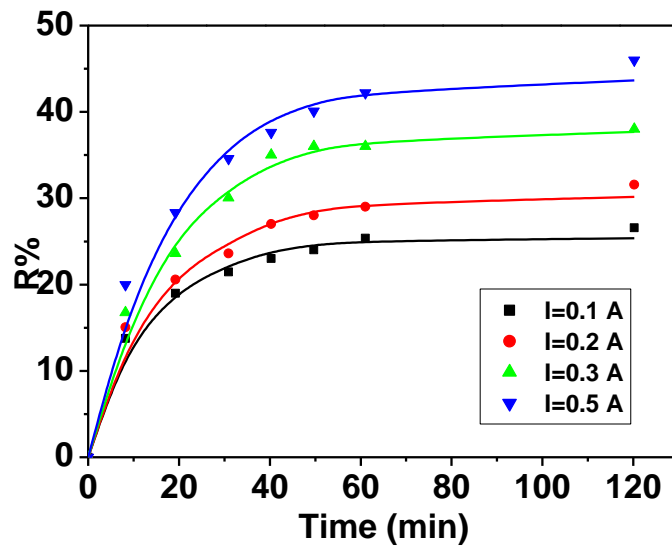


(β)

Σχήμα 4.3.4: (α) Επίδραση του χρόνου ηλεκτροεπίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα (προσομοιωμένο απόβλητο 100% v/v, pH=7, I=0.001, 0.01, 0.1, 1 M NaCl), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κλασικό κινητικό μοντέλο επίπλευσης.

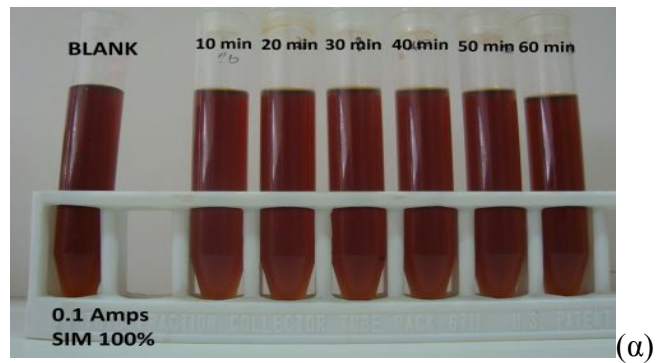


(α)

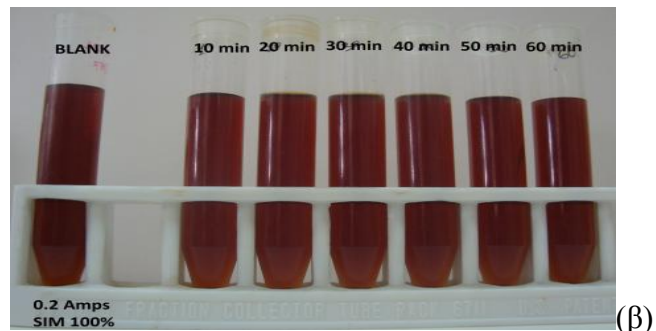


(β)

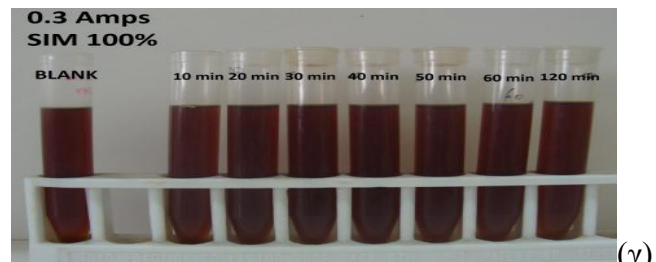
Σχήμα 4.3.5: (α) Επίδραση του χρόνου ηλεκτροεπίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα (προσομοιωμένο απόβλητο 100% v/v, pH=7, I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5 A), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κλασικό κινητικό μοντέλο επίπλευσης.



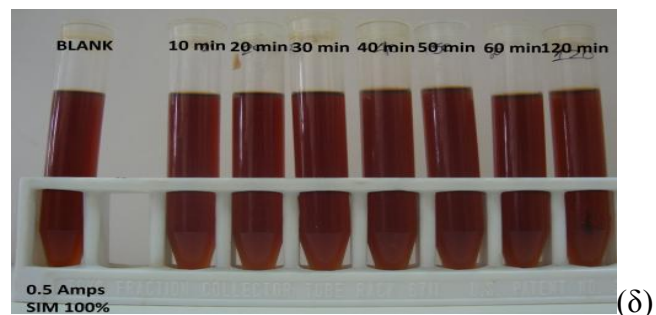
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Φωτο 4.3.5: Φωτογραφική απεικόνιση της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης προσομοιωμένου απόβλητου 100% v/v, με διαφορετική ένταση ρεύματος (α) 0.1, (β) 0. 2, (γ) 0.3 και (δ) 0.5 A.

4.4. Μελέτη πραγματικού αποβλήτου ‘δείγμα 1’

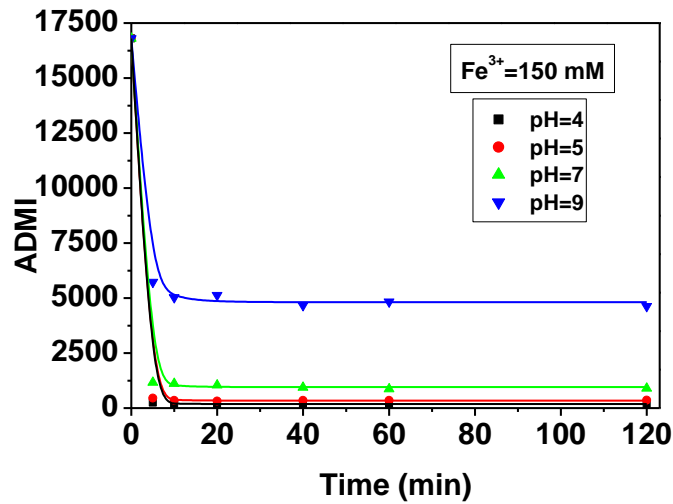
4.4.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης

Στο Σχήμα 4.4.1α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τέσσερις τιμές pH=4,5,7,9 και προσθήκη σιδήρου με τελική συγκέντρωση $[Fe^{3+}] = 150$ mM. Η επιλογή της συγκεκριμένης συγκέντρωσης έγινε μετά από προκαταρκτικά αποτελέσματα. Όπως φαίνεται, η αύξηση της τιμής pH προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Εντός 10 min χρόνου κροκίδωσης εμφανίζεται ραγδαία μείωση στο υπολειμματικό χρώμα για όλες τις τιμές pH. Στη συνέχεια επέρχεται ισορροπία γεγονός που δηλώνει ότι το φαινόμενο είναι εξαιρετικά ταχύ. Οι παραμένουσες μονάδες ADMI είναι 190, 360, 900 και 4630 για pH=4, 5, 7 και 9, αντίστοιχα. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο κροκίδωσης με μεγάλη επιτυχία και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.4.1. Απ’ ότι φαίνεται οι τιμές k_1 που είναι οι μέσες κινητικές σταθερές χαρακτηριστικές για τη συσσωμάτωση των σωματιδίων, ελαττώνονται με την αύξηση του pH. Αντίθετα, οι τιμές k_2 , που είναι οι μέσες κινητικές σταθερές χαρακτηριστικές για τη διάσπαση των κροκίδων, αυξάνονται. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη γενικότερη συμπεριφορά της κροκίδωσης σε σχέση με το pH.

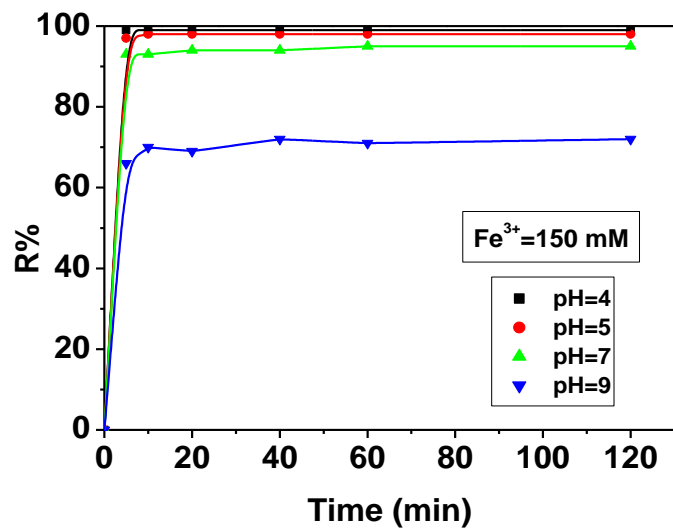
Στο Σχήμα 4.4.1β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%) που είναι 99, 98, 95 και 72 % για pH=4, 5, 7 και 9, αντίστοιχα. Απ’ ότι φαίνεται η κροκίδωση ευνοείται σε όξινες τιμές pH, ενώ με αύξησή του επέρχεται μείωση της απομάκρυνσης. Στην ένθετη φωτογραφία φαίνεται η αλλαγή χρώματος του αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση, στις συνθήκες που αναγράφονται.

Πίνακας 4.4.1: Παράμετροι κινητικού μοντέλου κροκίδωσης

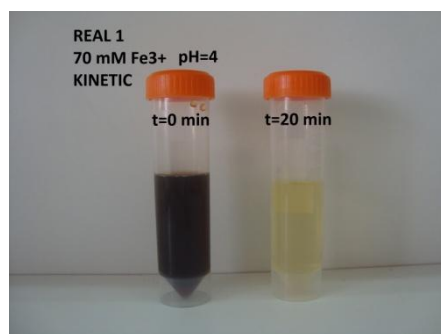
	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
C_0	16800	16800	16800	16800
k_1	1.51E-03	8.47E-04	3.21E-04	6.15E-05
k_2	0.285	0.291	0.306	0.296
R^2	0.999	0.999	0.999	0.999



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.4.1: (α) Επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (πραγματικό απόβλητο ‘δείγμα 1’, $[Fe^{3+}] = 150 \text{ mM}$, pH=4,5,7,9), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κινητικό μοντέλο κροκίδωσης, (γ) Φωτο αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση.

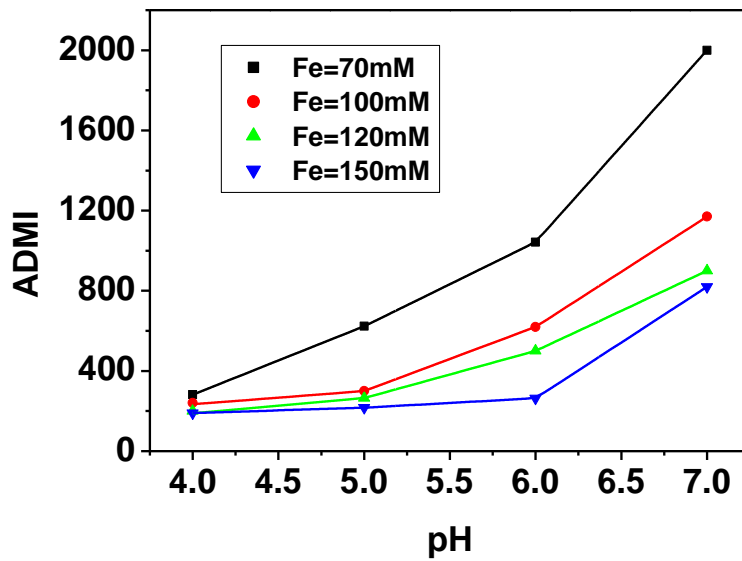
4.4.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης

Στο Σχήμα 4.4.2α παρουσιάζεται η επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε διαφορετικές τελικές συγκεντρώσεις σιδήρου $[Fe^{3+}] = 70, 100, 120, 150$ mM. Όπως φαίνεται, η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα σε όλα τα πειράματα. Επίσης, η αύξηση της τιμής pH προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Η συγκέντρωση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 150$ mM δίνει τις χαμηλότερες παραμένουσες μονάδες για pH=4-6. Γενικά, φαίνεται ότι η κροκίδωση του συγκεκριμένου αποβλήτου σε τιμές pH=4-6 είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική (<300 ADMI). Ακόμη και σε ουδέτερο pH τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά για $[Fe^{3+}] = 150$ mM.

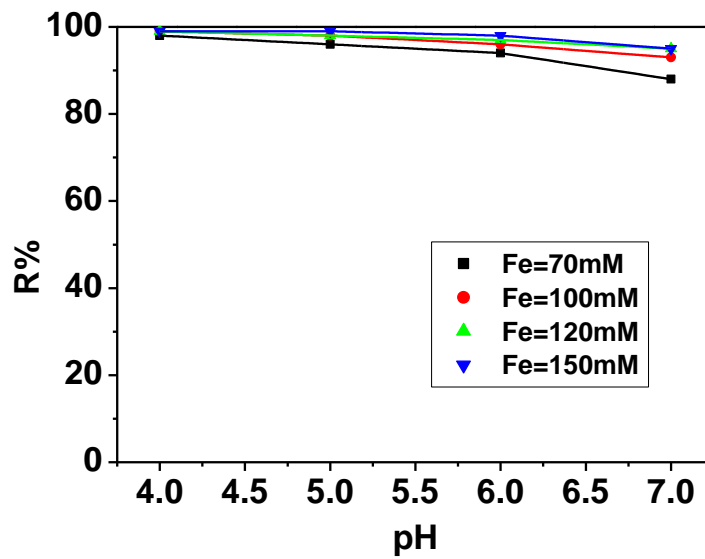
Στο Σχήμα 4.4.2β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Σε συμφωνία με τα προηγούμενα η απομάκρυνση είναι ίση ή και μεγαλύτερη του 90% για pH=4-6 με χρήση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 70-120$ mM. Σε μεγαλύτερες τιμές pH επέρχεται μικρή μείωση της απομάκρυνσης.

4.4.3. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης

Τα αποτελέσματα της εκρόφησης και επαναχρησιμοποίησης της λάσπης σε πειράματα κροκίδωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4.3 και στην Φωτο-4.4.3. Όπως φαίνεται υπάρχει σχεδόν πλήρης δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της λάσπης κροκίδωσης σε δεύτερο κύκλο κροκίδωσης. Η μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης έδειξε δυνατότητα εκρόφησης, σε pH=10, περίπου 40%.

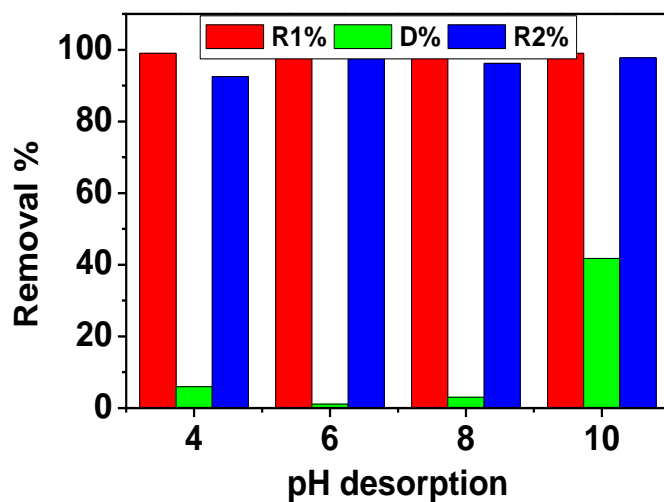


(α)

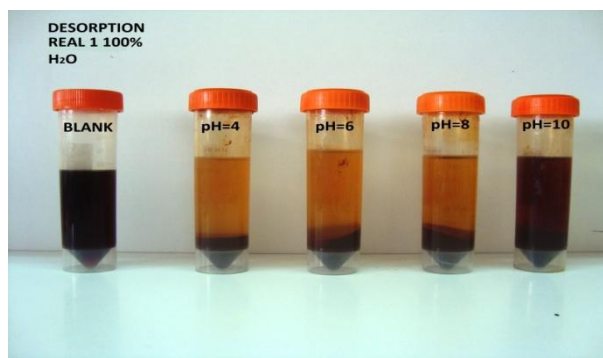


(β)

Σχήμα 4.4.2: (α) Επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (πραγματικό απόβλητο 'δείγμα 1', $[Fe^{3+}] = 70, 100, 120, 150 \text{ mM}$, $t_{\text{κροκ}} = 20 \text{ min}$), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%).



Σχήμα 4.4.3: 1^η κροκίδωση (pH=4) - αναγέννηση λάσπης- 2^η κροκίδωση (pH=4): R1%, R2% απομάκρυνση μελανοϊδίνης με κροκίδωση, D% εκρόφηση μελανοϊδίνης από την ιλύ με νερό.



(α)



(β)

Φωτο 4.4.3: Φωτογραφική απεικόνιση (α) εκρόφησης μελανοϊδίνης και (β) επαναχρησιμοποίηση της λάσπης κροκίδωσης.

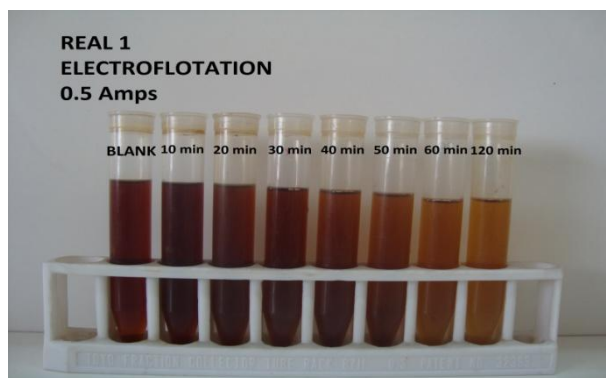
4.4.4. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης

Στο Σχήμα 4.4.4α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τέσσερις τιμές έντασης ηλεκτρικού ρεύματος $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A. Γενικά, η συμπεριφορά εμφανίζεται παρόμοια για τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες δηλαδή η αύξηση της έντασης του ρεύματος προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα. Η πτώση του χρώματος είναι ραγδαία εντός χρόνου 10 min, μετά ακολουθεί ένα στάδιο (10-60 min) με μικρότερη πτώση και ολοκληρώνεται εντός 120 min οπότε επέρχεται μια ψευδοϊσορροπία. Οι παραμένουσες μονάδες ADMI είναι 1850, 1460, 1260 και 687 για $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A, αντίστοιχα. Η φωτογραφική απεικόνιση της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης πραγματικό απόβλητο 'δείγμα 1' με ένταση ρεύματος 0.5 A παρουσιάζεται στη Φωτο 4.4.4.

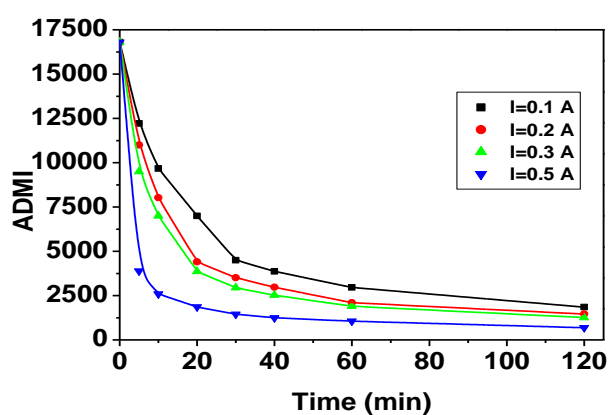
Στο Σχήμα 4.4.4β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%) που είναι 89, 91, 93, 96 % για $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικά για την επεξεργασία του πραγματικού αποβλήτου. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο κροκίδωσης με μεγάλη επιτυχία ($R^2>0.95$) και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.4.4. Παρατηρούμε ότι η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης και του ρυθμού επίπλευσης.

Πίνακας 4.4.4: Παράμετροι κινητικού μοντέλου επίπλευσης

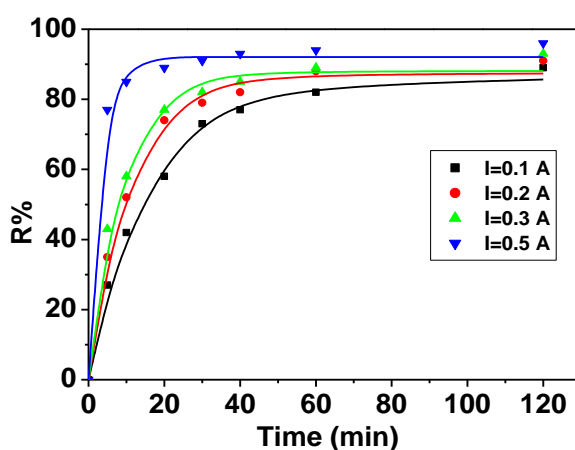
	0.1 A	0.2 A	0.3 A	0.5 A
R_{max}	85.68	87.37	88.04	92.08
k	0.063	0.092	0.114	0.342
R^2	0.993	0.994	0.990	0.993



Φωτο 4.4.4: Φωτογραφική απεικόνιση της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης πραγματικό απόβλητο ‘δείγμα 1’ με ένταση ρεύματος 0.5 A.



(α)



(β)

Σχήμα 4.4.4: (α) Επίδραση του χρόνου ηλεκτροεπίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα (πραγματικό απόβλητο ‘δείγμα 1’, pH=7, I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5 A), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κλασικό κινητικό μοντέλο επίπλευσης.

4.5. Μελέτη πραγματικού αποβλήτου ‘δείγμα 2’

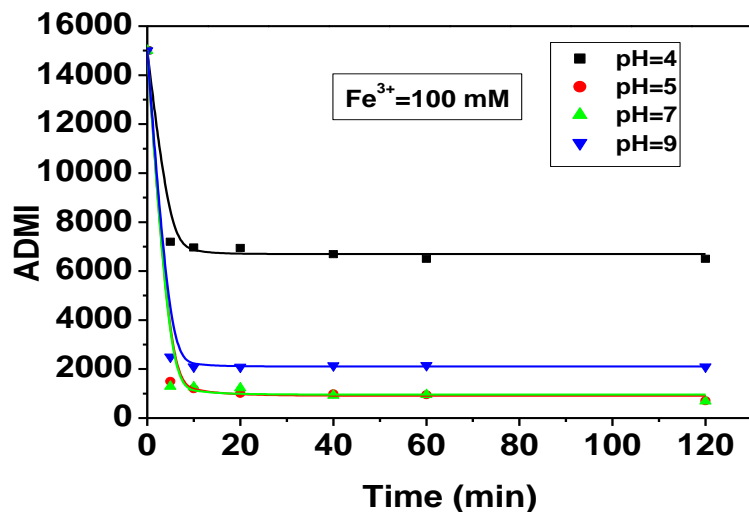
4.5.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου κροκίδωσης

Στο Σχήμα 4.5.1α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τέσσερις τιμές pH=4,5,7,9 και προσθήκη σιδήρου με τελική συγκέντρωση $[Fe^{3+}] = 100$ mM. Όπως φαίνεται, η βέλτιστη τιμή pH είναι το 5, ενώ η παραπέρα αύξησή της προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Εντός 10 min χρόνου κροκίδωσης εμφανίζεται ραγδαία μείωση στο υπολειμματικό χρώμα για όλες τις τιμές pH. Στη συνέχεια επέρχεται ισορροπία γεγονός που δηλώνει ότι το φαινόμενο είναι εξαιρετικά ταχύ. Οι παραμένουσες μονάδες ADMI είναι 6500, 710, 688, 2100 για pH=4, 5, 7 και 9, αντίστοιχα. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο κροκίδωσης με μεγάλη επιτυχία και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.5.1. Αν και η απαιτούμενη κατανάλωση κροκιδωτικού είναι υψηλή εν τούτοις επέρχεται θεαματική μείωση του παραμένου χρώματος εντός 10 min. Απ’ ότι φαίνεται οι τιμές k_1 και k_2 μεταβάλλονται σύμφωνα με τη συμπεριφορά κροκίδωσης.

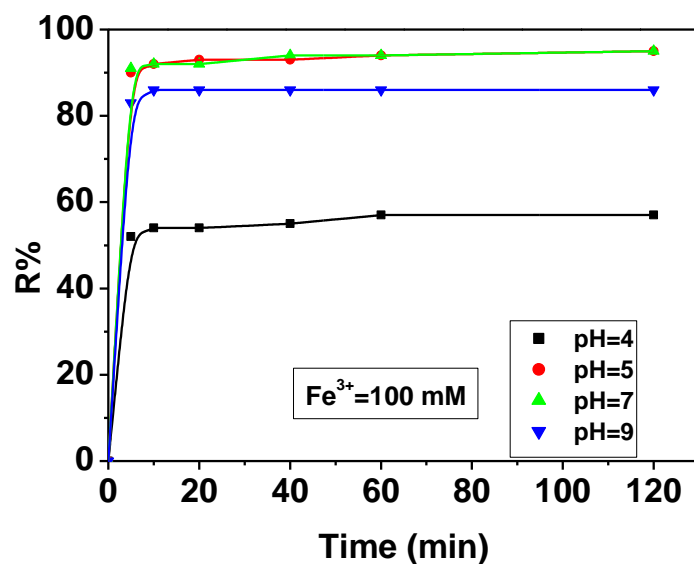
Στο Σχήμα 4.5.1β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%) που είναι 44, 94, 94 και 72 % για pH=4, 5, 7 και 9, αντίστοιχα. Απ’ ότι φαίνεται η κροκίδωση ευνοείται σε όξινες τιμές pH (5-7), ενώ με αύξησή του επέρχεται μείωση της απομάκρυνσης. Στην ένθετη φωτογραφία φαίνεται η αλλαγή χρώματος του αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση, στις συνθήκες που αναγράφονται.

Πίνακας 4.5.2: Παράμετροι κινητικού μοντέλου κροκίδωσης

	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
C_0	15000	15000	15000	15000
k_1	5.91E-05	1.82E-04	2.33E-04	1.65E-04
k_2	0.39561	0.16606	0.22475	0.34804
R^2	0.992	0.999	0.998	0.999



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.5.1: (α) Επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (πραγματικό απόβλητο ‘δείγμα 2’, $[Fe^{3+}] = 100 \text{ mM}$, $pH = 4, 5, 7, 9$), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κινητικό μοντέλο κροκίδωσης, (γ) Φωτο αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία με κροκίδωση.

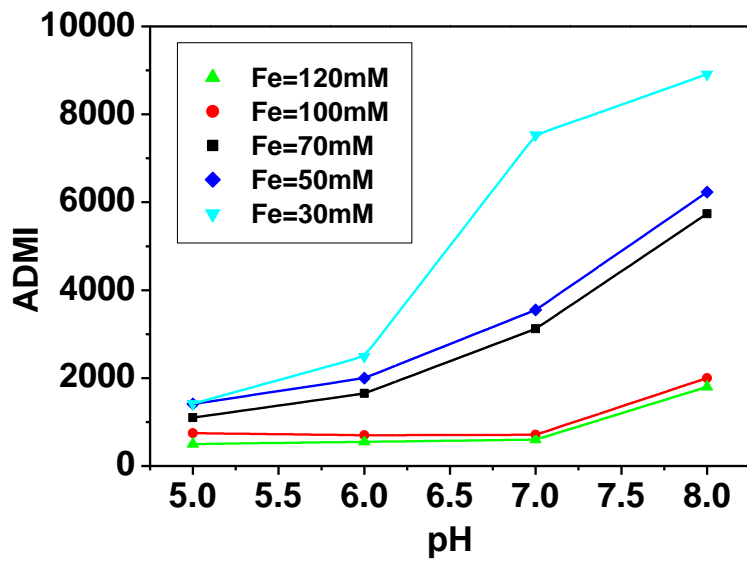
4.5.2. Μελέτη της επίδρασης του pH κροκίδωσης

Στο Σχήμα 4.5.2α παρουσιάζεται η επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε διαφορετικές τελικές συγκεντρώσεις σιδήρου $[Fe^{3+}] = 70, 100, 120, 150$ mM. Όπως φαίνεται, η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα σε όλα τα πειράματα. Επίσης, η αύξηση της τιμής pH προκαλεί αύξηση στο υπολειμματικό χρώμα. Η συγκέντρωση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 150$ mM δίνει τις χαμηλότερες παραμένουσες μονάδες για pH=4-6. Γενικά, φαίνεται ότι η κροκίδωση του συγκεκριμένου αποβλήτου σε τιμές pH=4-6 είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική (<300 ADMI). Ακόμη και σε ουδέτερο pH τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά για $[Fe^{3+}] = 150$ mM.

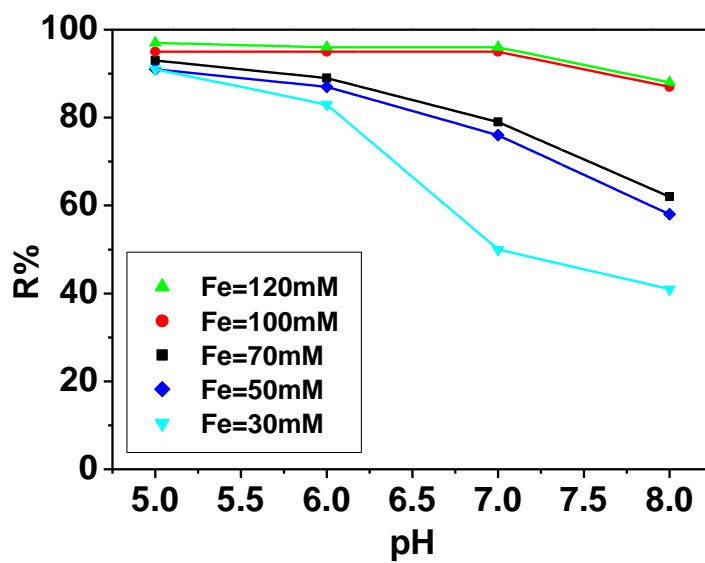
Στο Σχήμα 4.5.2β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Σε συμφωνία με τα προηγούμενα η απομάκρυνση είναι ίση ή και μεγαλύτερη του 90% για pH=4-6 με χρήση σιδήρου $[Fe^{3+}] = 70-120$ mM. Σε μεγαλύτερες τιμές pH επέρχεται μικρή μείωση της απομάκρυνσης.

4.5.3. Μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης

Τα αποτελέσματα της εκρόφησης και επαναχρησιμοποίησης της λάσπης σε πειράματα κροκίδωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4.3 και στην Φωτο-4.4.3. Όπως φαίνεται υπάρχει σχεδόν πλήρης δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της λάσπης κροκίδωσης σε δεύτερο κύκλο κροκίδωσης. Η μελέτη εκρόφησης της μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης έδειξε δυνατότητα εκρόφησης, σε pH=10, περίπου 40%.

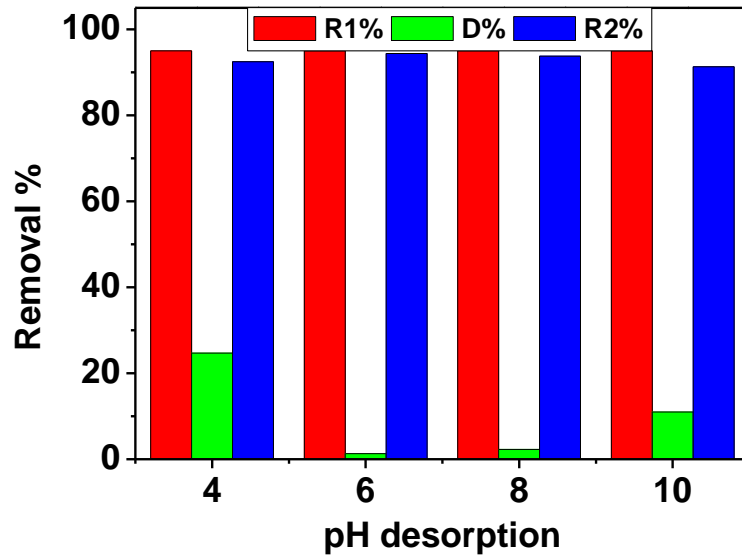


(α)

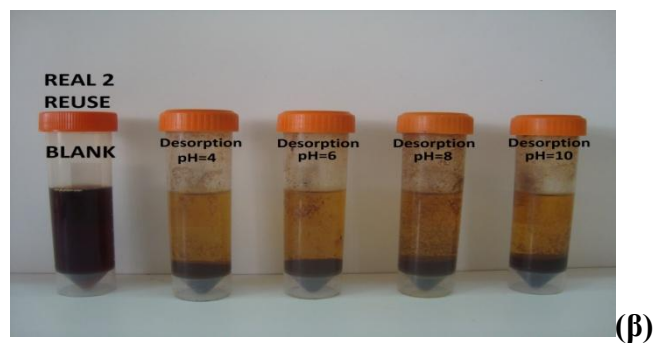
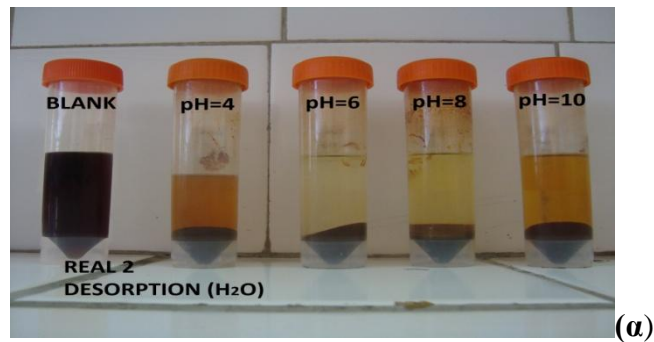


(β)

Σχήμα 4.5.2: (α) Επίδραση του pH κροκίδωσης στο υπολειμματικό χρώμα (πραγματικό απόβλητο ‘δείγμα 2’, $[Fe^{3+}] = 30, 50, 70, 100, 120$ mM, $t_{κροκ} = 20$ min), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%).



Σχήμα 4.5.3: (α) 1^η κροκίδωση (pH=4) - αναγέννηση λάσπης- 2^η κροκίδωση (pH=4): R1%, R2% απομάκρυνση μελανοΐδινής με κροκίδωση, D% εκρόφηση μελανοΐδινής από την ιλύ με νερό.



Φωτο 4.5.3: Φωτογραφική απεικόνιση (α) εκρόφησης μελανοΐδινής και (β) επαναχρησιμοποίηση της λάσπης κροκίδωσης.

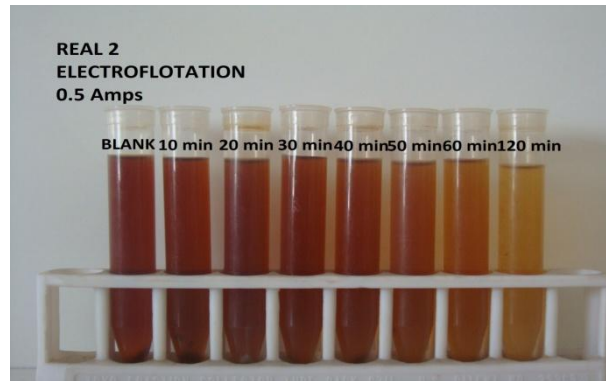
4.5.4. Μελέτη της ηλεκτροεπίπλευσης

Στο Σχήμα 4.5.4α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα, σε τέσσερις τιμές έντασης ηλεκτρικού ρεύματος $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A. Η επιλογή των συγκεκριμένης συνθηκών έγινε μετά από προκαταρκτικά αποτελέσματα. Γενικά, η συμπεριφορά εμφανίζεται παρόμοια για τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες δηλαδή η αύξηση της έντασης του ρεύματος προκαλεί ελάττωση στο υπολειμματικό χρώμα. Η πτώση του χρώματος είναι ραγδαία εντός χρόνου 20 min, μετά ακολουθεί ένα στάδιο (20-60 min) με μικρότερη πτώση και ολοκληρώνεται εντός 120 min οπότε επέρχεται μια ψευδοϊσορροπία. Οι παραμένουσες μονάδες ADMI είναι 6200, 5840, 5300, 1512 για $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A, αντίστοιχα. Η φωτογραφική απεικόνιση της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης πραγματικό απόβλητο 'δείγμα 2' με ένταση ρεύματος 0.5 A παρουσιάζεται στη Φωτο 4.5.4.

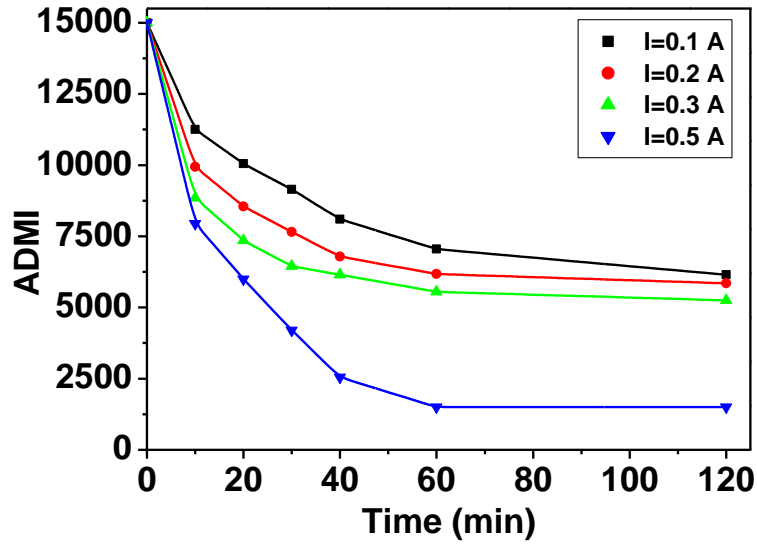
Στο Σχήμα 4.5.4β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%) που είναι 48, 51, 56, 87 % για $I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ A, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικά για την επεξεργασία του πραγματικού αποβλήτου. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο επίπλευσης με μεγάλη επιτυχία ($R^2>0.95$) και οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.5.4.

Πίνακας 4.5.4: Παράμετροι κινητικού μοντέλου επίπλευσης

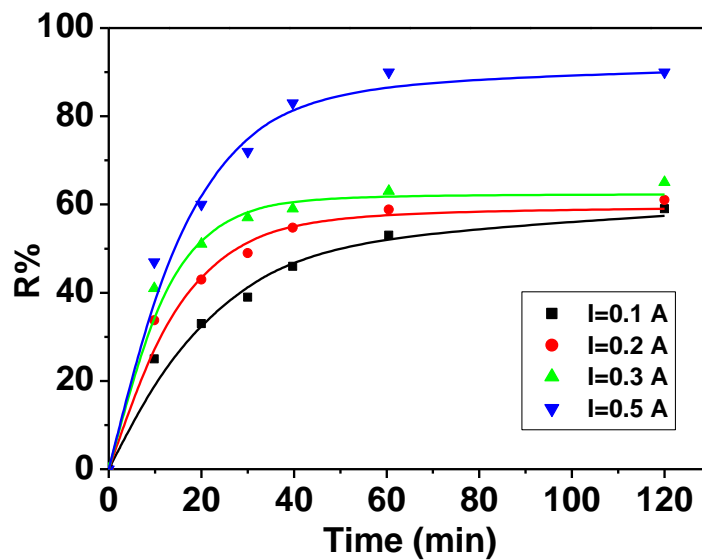
	I=0.1 A	I=0.2 A	I=0.3 A	I=0.5 A
R_{max}	57.79	59.05	62.25	90.02
k	0.042	0.071	0.096	0.061
R^2	0.985	0.987	0.991	0.989



Φωτο 4.5.4: Φωτογραφική απεικόνιση της κινητικής της ηλεκτροεπίπλευσης πραγματικό απόβλητο ‘δείγμα 2’ με ένταση ρεύματος 0.5 A.



(α)



(β)

Σχήμα 4.5.4: (α) Επίδραση του χρόνου ηλεκτροεπίπλευσης στο υπολειμματικό χρώμα (πραγματικό απόβλητο ‘δείγμα 2’, pH=7, I=0.1, 0.2, 0.3, 0.5 A), (β) Τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε απομάκρυνση % (R%). Η συνεχής γραμμή παριστά το κλασικό κινητικό μοντέλο επίπλευσης.

4.6. Συζήτηση

Πειράματα κροκίδωσης: Η συσσωμάτωση κολλοειδών σε υγρά με σκοπό να σχηματίσουν κροκίδες, οι οποίες είτε καθιζάνουν είτε διηθούνται, είναι μια συνήθης διεργασία στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Συνήθως τα περισσότερα κολλοειδή στο νερό φέρουν αρνητικό φορτίο. Αρκετές δυνάμεις αλληλεπιδρούν μεταξύ των σωματιδίων στο διάλυμα, όπως: ελκτικές δυνάμεις van der Waals και απωστικές ηλεκτροστατικές που διατηρούν τα τεμαχίδια απομακρυσμένα [53,54].

Τα κολλοειδή ιόντα της μελανοϊδίνης είναι σταθεροποιημένα επειδή αναπτύσσονται μεταξύ τους οι απωστικές δυνάμεις. Η προσθήκη των κροκιδωτικών (όπως Fe^{3+}) ελαττώνει τις απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις και προκαλεί το σχηματισμό κροκίδων και τελικά την καταβύθιση τους.

Διάφοροι μηχανισμοί έχουν προταθεί για την αποσταθεροποίηση κολλοειδών με την παρουσία σιδήρου. Αυτοί είναι: i) συμπίεση ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, ii) εξουδετέρωση φορτίου, iii) προσρόφηση διαλυμένων και πολυμερών υδροξειδίων του σιδήρου (διασωματιδιακή γεφύρωση) και iv) καταβύθιση υδροξειδίου του σιδήρου με εγκλωβισμό των κολλοειδών (κροκίδωση σάρωσης) [53,54].

Στο μηχανισμό συμπίεσης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η αποσταθεροποίηση προκύπτει από τα ιόντα αντίθετου φορτίου τα οποία συμπιέζουν τη διάχυτη ηλεκτρική διπλοστοιβάδα που περιβάλλει τα κολλοειδή. Ο όγκος της διάχυτης στιβάδας, που είναι απαραίτητος για την διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας, ελαττώνεται και επομένως το πάχος της διπλοστοιβάδας ελαττώνεται. Η ισχύς των απωστικών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κολλοειδών ελαττώνεται οπότε εμφανίζεται η συσσωμάτωση. Στο μηχανισμό εξουδετέρωσης φορτίου, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν μεταξύ ενός κολλοειδούς σωματιδίου και κροκιδωτικού ιόντος αντίθετου φορτίου.

Στη διασωματιδιακή γεφύρωση, πολυμερή υδροξειδίων του σιδήρου διαμέσου των δραστικών ομάδων τους αλληλεπιδρούν με περιοχές της επιφάνειας κολλοειδούς προκαλώντας αποσταθεροποίηση. Στο σχηματιζόμενο σύμπλοκο κολλοειδές-πολυμερές-κολλοειδές, το πολυμερές δρα ως γέφυρα

Όταν ο FeCl_3 χρησιμοποιείται σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλείται ταχεία καταβύθιση ουδέτερων υδροξειδίων όπως $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Τότε τα κολλοειδή

μπορούν να εγκλωβιστούν στο ίζημα που σχηματίζεται και ο μηχανισμός αυτός αποκαλείται κροκίδωση σάρωσης.

Από τα πειράματα κροκίδωσης, τόσο των συνθετικών όσο και των πραγματικών αποβλήτων, διαπιστώθηκε ότι το βέλτιστο pH απομάκρυνσης της μελανοϊδίνης είναι το όξινο 4-6. Η δε αύξηση του pH οδηγούσε σε μείωση της απομάκρυνσης. Η εξήγηση της παραπάνω συμπεριφοράς θα μπορούσε να δοθεί μέσα από την αναζήτηση του φορτίου τόσο της χρωστικής όσο και του σιδήρου.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τα παρακάτω δεδομένα για τη μελανοϊδίνη [53,54]:

- Η στοιχειακή ανάλυση μελανοϊδίνης σε C, H, O και N είναι 47.76, 5.47, 6.96, 39.80%, αντίστοιχα.
- Το φάσμα IR υποδηλώνει την παρουσία υδροξυ, καρβοξυλικών και ολεφινικών ομάδων.
- Πειράματα ηλεκτροφόρησης έδειξαν ότι το ισοηλεκτρικό σημείο της μελανοϊδίνης είναι σε pH=2.5. Επίσης οι σταθερές διάστασή της $-pK_a$ είναι 2.68 και 4.98, που μπορεί να αποδοθούν σε καρβοξυλικές ($-COOH$) και πρωτονιομένες αμινικές ($-NH_3^+$) ομάδες, αντίστοιχα. Η σταθερά διάστασή της pK_b είναι 9.02 και μπορεί να αποδοθεί σε μη πρωτονιομένες αμινικές ($-NH_2$) ομάδες. Στο Σχήμα 4.6.1 δίνονται οι ιονικές μορφές της μελανοϊδίνης σε σχέση με το pH.
- Σε pH<2.5 οι καρβόξυ και οι άμινο ομάδες είναι όλες πρωτονιομένες δημιουργώντας ηλεκτρικό φορτίο +1. Σε pH=2.5 η μελανοϊδίνη βρίσκεται στο ισοηλεκτρικό σημείο της και επομένως το ηλεκτρικό της φορτίο είναι 0. Σε pH=7 μόνο οι άμινο ομάδες παραμένουν πρωτονιομένες δημιουργώντας ηλεκτρικό φορτίο -1. Καθώς αυξάνεται το pH το καθαρό φορτίο γίνεται ακόμη πιο αρνητικό.

Από την άλλη μεριά, στα υδατικά διαλύματα ο Fe^{3+} βρίσκεται με μορφή υδροξυ-συμπλόκων που υφίστανται υδρόλυση και δίνουν πολυμερικά σύμπλοκα. Η μορφή των ειδών του σιδήρου σε υδατικό διάλυμα σε σχέση με το pH έχει ως ακολούθως:

- Σε $\text{pH} < 2.5$, ο σίδηρος βρίσκεται στις μορφές Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{5+}$
- Σε $2.5 < \text{pH} < 7$, ο σίδηρος βρίσκεται στις μορφές $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{5+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- Σε $\text{pH} > 7$, ο σίδηρος βρίσκεται στις μορφές $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$,

Βάσει των προηγούμενων και των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορούμε να πούμε ότι σε $\text{pH} = 4-7$ εμφανίζεται το φαινόμενο της κροκίδωσης που στηρίζεται σε: συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, εξουδετέρωση φορτίου, διασωματιδιακή γεφύρωση και κροκίδωση σάρωσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται τόσο στην ύπαρξη μονοσθενών υδροξυ-κατιόντων σιδήρου, υδροξυ-συμπλόκων όσο και ιζήματος υδροξειδίου σιδήρου. Με την αύξηση όμως του pH επέρχεται μείωση στη συγκέντρωση του ιζήματος υδροξειδίου σιδήρου και εμφάνιση ανιόντων υδροξυ-συμπλόκων που επιφέρουν αντίθετο αποτέλεσμα και επομένως μείωση της κροκίδωσης.

Πειράματα ηλεκτροεπίπλευσης: Η ηλεκτροεπίπλευση είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σύμφωνα με την οποία θυσιαζόμενοι άνοδοι διαλύονται στο νερό λόγω του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται πρόδρομες ενώσεις ενεργού κροκιδωτικού. Η ηλεκτροεπίπλευση είναι μια περίπλοκη διαδικασία με ένα πλήθος μηχανισμών που λειτουργούν συνεργικά για την απομάκρυνση των ρύπων από τα υγρά απόβλητα [55,56].

Η ηλεκτροεπίπλευση παρέχει τη δυνατότητα ανοδικής οξείδωσης και *in situ* παραγωγής ενεργών προσροφητικών (όπως ένυδρα οξείδια του σιδήρου, υδροξείδια του αλουμινίου). Ταυτόχρονα συμβαίνουν καθοδικές αντιδράσεις και έκλυση αερίου υδρογόνου προκαλώντας την επίπλευση των προσροφητικών υλικών. Στην κυψέλη ηλεκτροεπίπλευσης, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις με τα ηλεκτρόδια αργιλίου δίνονται παρακάτω:

ΑΝΟΔΟΣ	ΚΑΘΟΔΟΣ
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ (κροκίδωση)	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (επίπλευση)
$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ (επίπλευση)	

Τα ιόντα Al^{3+} που δημιουργούνται αμέσως υδρολύονται και παράγουν τα αντίστοιχα υδροξείδια και πολυδροξείδια σε σχέση με το pH. Τα τελευταία, έχει αναφερθεί, ότι είναι πλέον ενεργά από τα συμβατικά παραγόμενα και εμφανίζουν ισχυρότερο κροκιδωτικό χαρακτήρα. Επιπλέον, οι φυσαλίδες αερίου που δημιουργούνται λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού μπορούν να προκαλέσουν επίπλευση τόσο των μεμονωμένων ιόντων χρωστικής όσο και του κροκιδωμένου υλικού.

Βάσει των προηγούμενων και των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορούμε να πούμε ότι η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος $I=0.1-0.5$ A επιφέρει αύξηση της επίπλευσης της μελανοϊδίνης. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στην αύξηση της συγκέντρωσης υδρολυμένου και κροκιδωμένου αργιλίου και αφετέρου στην αύξηση του αριθμού φυσαλίδων αερίου που υποβοηθούν την επίπλευση.

Τα προσομοιωμένα απόβλητα SIM5 και SIM100 εμφανίζουν μικρότερη απομάκρυνση % σε σχέση με τα πραγματικά απόβλητα. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη μικρότερη αγωγιμότητα των προσομοιωμένων. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα με προσθήκη άλατος (NaCl). Η αύξηση της συγκέντρωσης σε άλας οδήγησε σε βελτίωση της απομάκρυνσης μέχρι 0.1M NaCl. Περαιτέρω αύξηση 1 M NaCl οδήγησε σε μείωση της επίπλευσης. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Σημαντικό πρόβλημα λειτουργίας των ηλεκτροδίων είναι η παθητικοποίησή τους. Χρειάζεται λοιπόν κατάλληλη μέθοδος, πέραν της αύξησης της τάσης, που θα οδηγήσει στην καταστροφή του στρώματος παθητικοποίησης και συνεπώς να ενισχύσει την ταχύτητα διάλυσης του ηλεκτροδίου. Η προσθήκη NaCl στο απόβλητο είναι ίσως μια καλή επιλογή για την ελάττωση της παθητικοποίησης, μιας και η προσθήκη Cl₂ σε όξινο και ουδέτερο περιβάλλον, αυξάνει την διαλυτοποίηση της ανόδου [57]. Ωστόσο, η μεγάλη συγκέντρωση Cl⁻ στο διάλυμα

ήταν επιζήμια για την κροκίδωση και κατ' επέκταση για την επίπλευση. Η πιθανή εξήγηση είναι ότι τα ιόντα Cl^- στο διάλυμα που περιέχει $\text{Al}(\text{OH})_3$, σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα AlCl_4^- .

Πειράματα εκρόφησης μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης και επαναχρησιμοποίηση της λάσπης: Η εκρόφηση μελανοϊδίνης στα περισσότερα δείγματα φάνηκε να πραγματοποιείται σε pH αλκαλικό που μπορεί να εξηγηθεί ως ιονταλλαγή μεταξύ των υδροξυλιόντων και της ανιονικής μελανοϊδίνης που βρίσκεται εγκλωβισμένη στη λάσπη κροκίδωσης. Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στη συνέχεια με χρήση διαλυμάτων NaOH υψηλής συγκέντρωσης έδειξαν ότι η εκρόφηση μπορούσε να βελτιωθεί ακόμη περισσότερο.

Η λάσπη κροκίδωσης μετά από τη συλλογή της, τη διαλυτοποίηση της και την επαναχρησιμοποίηση της έδειξε σχεδόν ίδια ικανότητα κροκίδωσης. Η ελάχιστη μειωμένη απόδοσή της συσχετίστηκε με μικρή απώλειά της κατά τη φάση εκρόφησης της μελανοϊδίνης.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1. Συμπεράσματα

Στόχος αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης μελανοϊδίνης, με τεχνικές κροκίδωσης ή επίπλευσης, από συνθετικά και πραγματικά λύματα. Το συνθετικό απόβλητο παρασκευάστηκε από γλυκόζη και γλυκίνη και θέρμανση για 7 ώρες στους 95 °C. Δύο τύποι συνθετικών λυμάτων μελετήθηκαν, το καθαρώς παρασκευασθέν (SIM100%) και το αραιωμένο σε νερό (SIM5%) ό/ό. Τα πραγματικά λύματα ελήφθησαν από ένα μεγάλο εργοστάσιο παραγωγής ζύμης. Δύο τύποι πραγματικών λυμάτων μελετήθηκαν 'δείγμα 1' - Real1 και 'δείγμα 2' - Real2.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Τα πειράματα κροκίδωσης έδειξαν ότι είναι εφικτή η απομάκρυνση του χρώματος σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο από 90% σε όξινο pH=4-5 από τα δείγματα SIM5%, SIM100%, Real1 και Real2 με προσθήκη σιδήρου 30, 300, 150 και 100 mM, αντίστοιχα. Σε όλα τα δείγματα η κροκίδωση ευνοείται σε όξινο περιβάλλον.

Η εκρόφιση μελανοϊδίνης από τη λάσπη κροκίδωσης των δειγμάτων ήταν περιορισμένη, σε ποσοστό 20-50% σε pH=10. Σε όλα τα δείγματα η επαναχρησιμοποίηση της λάσπης κροκίδωσης σε δεύτερο στάδιο κροκίδωσης, μετά από εκρόφιση μελανοϊδίνης, αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματική.

Τα πειράματα ηλεκτρο-επίπλευσης έδειξαν απομάκρυνση του χρώματος για τα τέσσερα δείγματα SIM5%, SIM100%, Real1 και Real2 σε ποσοστό 54%, 41%, 96% και 87%, αντίστοιχα.

Συμπερασματικά, η απομάκρυνση της μελανοϊδίνης από τα πραγματικά απόβλητα είναι εφικτή σε ποσοστό $\geq 90\%$, τόσο με κροκίδωση όσο και με ηλεκτρο-επίπλευση. Στην κροκίδωση απαιτείται η χρήση $[Fe^{3+}] = 100-150$ mM και χρόνος κροκίδωσης 10 min. Στην ηλεκτρο-επίπλευση απαιτείται ένταση ρεύματος 0.5 A και χρόνος τροφοδοσίας 40 min.

5.2. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Όπως φαίνεται και από τη βιβλιογραφία αλλά και την παρούσα διπλωματική, μελέτη της απομάκρυνσης μελανοϊδίνης από απόβλητα βιομηχανιών μελάσας αποτελεί μια ενδιαφέρουσα πρόκληση η οποία ακόμη δεν έχει απαντηθεί ολοκληρωτικά. Έτσι, κάποιες προτάσεις για μελλοντική εργασία θα μπορούσαν να είναι οι ακόλουθες:

Κροκίδωση: Μελέτη της χρήσης πολυηλεκτρολυτών ως βοηθητικών κροκίδωσης, όπως η χιτοζάνη, για να περιοριστεί η χρήση σιδήρου που δημιουργεί προβλήματα παραγωγής ογκώδους ιλύος. Σημαντικές παράμετροι στην κροκίδωση, οι οποίες θα είχαν επιπτώσεις στην οικονομία της διεργασίας, θα ήταν τόσο η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της λάσπης κροκίδωσης όσο και η ανάκτησης της μελανοϊδίνης.

Επίπλευση: Η συστηματική μελέτη συλλεκτών επίπλευσης, οι οποίοι θα οδηγούσαν τόσο σε μικρότερο χρόνο επίπλευσης όσο και σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του χρώματος.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Dahiya, J.; Singh, D.; Nigam, P. Decolourisation of synthetic and spentwash melanoidins using the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* JAG-40. *Bioresour. Technol.* 2001, 78, 95–98.
- [2] Mutlu, S.H.; Yetis, U.; Gurkan, T.; Yilmaz, L. Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Res.* 2002, 36, 609–616
- [3] Wedzicha, B.L.; Kaputo, M.T. Melanoidins from glucose and glycine: composition, characteristics and reactivity towards sulphite ion. *Food Chem.* 1992, 43, 359–367.
- [4] Tahar, F.B.; Cheikh, R.B.; Blais, J.F. Decolorization of yeast wastewater by adsorption on carbon. *J. Environ. Eng. Sci.* 2004, 3, 269–277.
- [5] Pala, A.; Erden, G. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater. B* 2005, 127, 141–148.
- [6] Sirianuntapiboon, S.; Zohsalam, P.; Ohmomo, S. Decolorization of molasses wastewater by *Citeromyces* sp. WR-43-6. *Process Biochem.* 2004, 39, 917–924.
- [7] Sinha, S.; Yoon, Y.; Amy, G.; Yoon, J. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes. *Chemosphere* 2004, 57, 1115–1122.
- [8] Ryan, D.; Gadd, A.; Kavanagh, J.; Zhou, M.; Barton, G. A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 58, 347–352.
- [9] Liang, Z.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Liu, H.; Wu, Z. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. *Sep. Purif. Technol.* 2009, 68, 382–389.

- [10] <http://www.sucrose.com/lhist.html>
- [11] <http://www.illovosugar.com>
- [12] <http://www.ebz.gr>
- [13] Olbrich, H. *Mollasses*, Biotechnologie-Kempe GmbH (2006).
- [14] Ersahin, M.E.; Dereli, R.K.; Ozgun, H.; Donmez, B.G.; Koyuncu, I.; Altinbas, M.; Ozturk, I. Source based characterization and pollution profile of a baker's yeast industry. *Clean – Soil Air Water* 2011, 39 (6), 543–548.
- [15] Jiranuntipon, S. *Decolorization of Molasses Wastewater from Distilleries Using Bacterial Consortium*. Thèse Doctorat de l'Université de Toulouse, Mars 2009
- [16] Blonskaja, V.; Zub, S. Possible ways for post-treatment of biologically treated wastewater from yeast factory. *J. Environ. Eng. Landsc.* 2009, 17, 189-197.
- [17] Yaylayan, V.A.; Kaminsky, E. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: Caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system. *Food Chem.* 1998, 63, 25-31.
- [18] Cämmerer, B.; Jalyschkov, V.; Kroh, L.W. Carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton. *Int. Congr. Ser. - Excerpta Med.* 2002, 1245, 269-273.
- [19] Kumar, P.; Chandra, R. Decolourisation and detoxification of synthetic molasses melanoidins by individual and mixed cultures of *Bacillus* spp. *Bioresource Technol.* 2006, 97, 2096-2102.
- [20] Kumar, S.; Gopal, K. Impact of distillery effluent on physiological consequences in the freshwater teleost *Channa punctatus*. *B. Environ. Contam. Tox.* 2001, 66, 617-622.

- [21] Saxena, K.K.; Chauhan, R.R.S. Oxygen consumption in fish, *Labeo rohita* (HAM.) caused by distillery effluent. *Ecol. Environ. Conserv.* 2003, 3, 357-360.
- [22] Kumar, V.; and others. Bioremediation and decolorization of anaerobically digested distillery spent wash. *Biotechnol. Lett.* 1997, 19, 311-313.
- [23] Kannan, A.; Upreti, R.K. Influence of distillery effluent on germination and growth of mung bean (*Vigna radiata*) seeds. *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 609-615.
- [24] Jain, N.; Bhatia, A.; Kaushik, R.; Kumar, S.; Joshi, H.C.; Pathak, H. Impact of post methanation distillery effluent irrigation on ground water quality. *Environ. Monit. Assess.* 2005, 110, 243-255.
- [25] Juwarkar, A.; Dutta, S.A. Impact of distillery effluent application to land on soil microflora. *Environ. Monit. Assess.* 1990, 15, 201-210.
- [26] Kalyuzhnyi, S.; Gladchenko, M.; Starostina, S.; Versprille, B. Integrated biological (anaerobic-aerobic) and physico/chemical treatment of baker's yeast wastewater, *Water Sci. Technol.* 2005, 52, 273-280.
- [27] Gonzalez, G.; Pena, M.M.; Garcia, M.T.; Uruena, M.A. Decolorization of molasses effluents by coagulation-flocculation process, *Zuckerindustrie* 1999, 124, 406-U0.
- [28] Miyata, N.; Mori, T.; Iwahori, K.; Fujita, M. Microbial decolorization of melanoidin-containing wastewaters: combined use of activated sludge and the fungus *Coriolus hirsutus*, *J. Biosci. Bioeng.* 2000, 89, 145-150.
- [29] Wu, J.J.; Masten, S.J. Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: applications to synthetic and real swine manure slurry, *Water Res.* 2002, 36, 1513-1526.

- [30] Blonskaja, V.; Kamenev, I.; and Zub, S. Possibilities of application of ozone for treatment of wastewater from the yeast industry, *Estonian Academy of Sciences Chemistry* 2006, *1*, 29-39.
- [31] Zak, S. The use of Fenton's system in the yeast industry wastewater treatment, *Environ. Technol.* 2005, *26*, 11-19.
- [32] Wales - The birthplace of Flotation
<http://www.maelgwyn.com/birthplaceflotation.html#top>
- [33] Graeme, O. Guillaume Daniel Delprat, *Australian Dictionary of Biography* 1981, Canberra: [Australian National University](http://www.anu.edu.au)
- [34] Callow J.M. *Notes on Flotation, Transactions of the American Institute of Mining Engineers*; Vol 53-54, 1916.
- [35] Rickard, T.A. *Interviews with Mining Engineers*. San Francisco: Mining and Scientific Press, 1922.
- [36] http://en.wikipedia.org/wiki/Froth_flotation
- [37] Fuerstenau, M.C.; Jameson, G.J.; Yoon, R.H. *Froth Flotation: A Century of Innovation*. 2007, SME.
- [38] Rubio, J.; Souza, M.L.; Smith, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 2002, *15*, 139–155.
- [39] Δαφνοπατίδου Ε.Κ., 2009, Απομάκρυνση χρωστικών από υδατικά συστήματα με την τεχνική της επίπλευσης, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- [40] Ek C., 1992, Flotation kinetics, in Mavros P. and Matis K.A. (Eds.): *Innovations in Flotation Technology*, NATO ASI Series, vol. 208. pp. 183–210.

- [41] Nguyen, A.V.; Phan, C.M.; Evans G.M. Effect of the bubble size on the dynamic adsorption of frothers and collectors in flotation, *Int. J. Miner. Process.* 2006, 18-26.
- [42] Casey, T.M. *Unit treatment Processes in Water and Wastewater Engineering*, Wiley, 1997
- [43] Yang, Z.; Yang, H.; Jiang, Z.; Huang, X.; Li, H.; Li, A.; Cheng, R. A new method for calculation of flocculation kinetics combining Smoluchowski model with fractal theory. *Colloid Surface A* 2013, 423, 11–19.
- [44] Jarvis, P.; Jefferson, B.; Parsons, S.A. Breakage, regrowth, and fractal mature of natural organic matter flocs. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 2307–2314.
- [45] Rahn-Chique, K.; Puertas, A.M.; Romero-Cano, M.S.; Rojas, C.; UrbinaVillalba, G. Nanoemulsion stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurements. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012, 178, 1–20.
- [46] von Smoluchowski, M. Experiments on a mathematical theory of kinetic coagulation of colloid solutions, *Z. Phys. Chem.* 1917, 92, 129–168.
- [47] Thomas, D.N.; Judd, S.J.; Fawcett, N. Flocculation modelling: a review. *Water Res.* 1999, 33, 1579–1592.
- [48] Van de Ven, T.G.M. in: *Colloidal Hydrodynamics*, 1st ed., Academic Press, Padstow, 1989.
- [49] Ojijo, V.O.; Onyango, M.S.; Ochieng, A.; Otieno, F.A.O. Decolourization of melanoidin containing wastewater using South African coal fly ash. *J. Civil Environment Engg* 2010, 2, 17-23.
- [50] Bernardo, E.C.; Egashira, R.; Kawasaki, J. Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. *Carbon* 1997, 35, 1217-1221.

- [51] Allen, W.; Presscott, W.B.; Derby, R.E.; Garland, C.E.; Peret, J.M.; Saltzman, M. Determination of color of water and wastewater by means of ADMI color values, in: *Proceedings of the 27th Purdue Industrial Wastewater Conference*, Part 2, PC Purdue University, Lafayette Indiana, 1973, pp. 661–675.
- [52] McLaren, K. The Adams-Nickerson colour-difference formula, *JSDC* 86 (1970) 354–356.
- [53] Migo, V.P.; Del Rosario, E.J.; Matsumura, M. Flocculation of melanoidins induced by inorganic ions. *J. Ferm. & Bioe.* 1997, 83, 287-291.
- [54] O'Melia, C. R.; Stumm, W. Aggregation of silica dispersions by iron (III). *J. Colloid Interf. Sci.* 1967, 23, 437-447.
- [55] Palomino-Romero, J.A.; Salazar-Banda, G.R.; de O. Rezende, M.O. Treatment of sewage by electroflotation: A pilot study. *Sep. Sci.Technol.* 2013, 48, 192–198.
- [56] Harif, T.; Khai, M.; Adin, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. *Water Res.* 2012, 46, 3177-3188.
- [57] Wang, C.T.; Chou, W.L.; Kuo, Y.M. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *J. Hazard. Mater.* 2009, 164, 81–86.