

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΕΙΔΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΜΠΑΛΚΑΜΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΑΜ: 6745

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2017

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων μέσω τεχνολογιών οξειδωτικής διάσπασης των ειδικών βιομηχανικών αποβλήτων της κονσερβιομηχανίας τομάτας «ΚΥΚΝΟΣ».

Η απόφαση μου να εκπονήσω την παρούσα πτυχιακή εργασία οφείλεται στο ότι η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων έχει ιδιαίτερη κοινωνική, οικονομική και περιβαλλοντική σημασία. Η έδρα της επιχείρησης της κονσερβιομηχανίας τομάτας «ΚΥΚΝΟΣ», είναι στα Σαβάλια Ηλείας. Τα υγρά αυτά απόβλητα παράγονται κατά την περίοδο του καλοκαιριού όπου γίνεται η επεξεργασία της τομάτας στο εργοστάσιο. Στην μονάδα λειτουργεί βιολογικός καθαρισμός για την επεξεργασία των ειδικών βιομηχανικών αποβλήτων της κονσερβιομηχανίας, επομένως η μελέτη της λειτουργίας του βιολογικού καθαρισμού και οι επιπλέον προτάσεις για την οξειδωτική διάσπαση του οργανικού φορτίου θα συμβάλλουν σε τυχόν αναβάθμιση της λειτουργίας του.

Ευχαριστώ θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου Δρ. Παναγιωτάρια Διονύσιο για την πολύτιμη βοήθεια του και τις χρήσιμες συμβουλές του καθόλη τη διάρκεια της υλοποίησης της πτυχιακής μου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Δρ. Ηλία Σταθάτο Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, την Επίκουρη Καθηγήτρια Δρ. Βλασούλα Μπεκιάρη Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, τον Καθηγητή Εφαρμογών Δρ. Αλέξανδρο Καλαράκη Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Δημήτριο Παπούλη Πανεπιστήμιο Πατρών και τον Ανδρέα Ραφομανίκη MSc, για την πολύτιμη βοήθειά τους στην διεξαγωγή των μετρήσεων για τον χαρακτηρισμό των υλικών και την φωτοκαταλυτική διεργασία. Ακόμα θερμές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη τις τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Γεώργιο Παναγόπουλο και Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ευστράτιο Τζιρτζιλάκη για τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου που μου συμπαραστάθηκαν, έδειξαν υπομονή και με στήριξαν καθόλη τη διάρκεια φοίτησης μου, διότι χωρίς αυτούς δε θα είχα καταφέρει να φτάσω έως εδώ. Επίσης ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στον υπεύθυνο συντήρησης του εργοστασίου «ΚΥΚΝΟΣ» Οικονόμου Χαρίλαο για τη βοήθεια που είχα στην λήψη των δειγμάτων.

**Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών:** Ο κάτωθι υπογεγραμμένος σπουδαστής έχει επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνει υπεύθυνα ότι είναι συγγραφέας αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχει δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν και λάβει ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής  
(Ονοματεπώνυμο)  
Νικόλαος Μπαλκάμος  
.....  
(Υπογραφή)

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διεξαγωγή πειράματος με στόχο την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων με χρήση νέων οξειδωτικών διατάξεων. Η προηγμένη οξειδωτική διεργασία που θα χρησιμοποιηθεί είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση και ως φωτοκαταλύτες θα χρησιμοποιηθούν το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και το Οξειδίο του χαλκού ( $\text{CuO}$ ) και θα συγκριθούν μεταξύ τους ως προς τον ρυθμό αποικοδόμησης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου.

Αρχικά πραγματοποιείται μια ανάλυση περί των αποβλήτων, σε ποιές κατηγορίες διακρίνονται και δίνονται κάποιες σχετικές πληροφορίες για κάθε μια από αυτές. Ιδιαίτερη βάση δίνετε στις παραμέτρους των βιομηχανικών αποβλήτων που τα διαχωρίζουν στο εάν είναι φιλικά στο περιβάλλον και αναλύονται λεπτομερώς. Έπειτα γίνεται μια παρουσίαση των συμβατικών τρόπων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Ο κάθε ένας από τρόπους επεξεργασίας αναλύεται λεπτομερώς και συνοδεύεται από εικόνες για την ευκολότερη κατανόηση της κάθε μεθόδου. Ενώ σε περίπτωση της μη τήρησης των μεθοδολογιών επεξεργασίας τονίζονται οι επιπτώσεις που θα ακολουθήσουν και αναφέρονται οι κατηγορίες των ρύπων και τις αποτελέσματα επιφέρουν στο περιβάλλον. Έπειτα παρατίθεται το νομοθετικό πλαίσιο το οποίο πρέπει να τηρείται για την αποτελεσματική και ορθολογική διαχείριση των υγρών αποβλήτων.

Στη συνέχεια αναλύονται εκτενώς οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης υγρών αποβλήτων και επικαλείται μια από αυτές για την καταπολέμηση του οργανικού φορτίου. Η μέθοδος της ετερογενής φωτοκατάλυσης ως η πλέον πιο αποδοτική για αυτό το πείραμα θα αναλυθεί εκτενώς και αναφέρονται οι φωτοκαταλύτες που θα χρησιμοποιηθούν για τη διεξαγωγή του πειράματος.

Έπειτα παρουσιάζεται λεπτομερώς ο τρόπος λειτουργίας και τα στάδια επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του βιολογικού καθαρισμού. Επίσης παρουσιάζονται εικόνες από διάφορα στάδια λειτουργίας για ευκολότερη κατανόηση του βιολογικού του εργοστασίου.

Τέλος ακολουθεί η ανάλυση του πειράματος, οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |    |
|--|----|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ   | 1  |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ   | 2  |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ   | 5  |
| ΜΕΡΟΣ Α΄: Θεωρητικό υπόβαθρο   | 6  |
| 1. ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΕΙΔΗ, ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ, ΤΙΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ | 7  |
| 1.1 Γενικά   | 7  |
| 1.1.1 Υγρά απόβλητα  | 7  |
| 1.1.2 Στερεά απόβλητα  | 7  |
| 1.1.3 Αέρια απόβλητα   | 7  |
| 1.2 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ  | 8  |
| 1.2.1 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο  | 9  |
| 1.2.2 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο   | 9  |
| 1.2.3 pH   | 9  |
| 1.2.4 Λόγος BOD/COD  | 10 |
| 1.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ                                       | 10 |
| 1.3.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία  | 12 |
| 1.3.1.1 Πρωτοβάθμια προεπεξεργασία   | 12 |
| 1.3.1.2 Χημική Πρωτοβάθμια επεξεργασία   | 14 |
| 1.3.2 Δευτεροβάθμια επεξεργασία  | 15 |
| 1.3.3 Τριτοβάθμια επεξεργασία  | 18 |
| 1.4 ΠΕΡΙΒΑΝΤΟΛΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ   | 20 |
| 1.4.1 Φυσικοί ρύποι  | 20 |
| 1.4.2 Χημικοί ρύποι  | 21 |
| 1.5 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ                            | 21 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ   | 25 |
| 2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΟΥ                                | 26 |
| 2.1 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (ADVANCED OXIDATION PROCESS)      | 26 |
| 2.1.1 Υγρή οξείδωση  | 28 |
| 2.1.2 Οζονισμός  | 30 |
| 2.1.3 Φωτόλυση   | 30 |
| 2.1.4 Φωτόλυση με τη χρήση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> και O <sub>3</sub>                | 32 |
| 2.1.5 Αντίδραση Fenton και Photo-Fenton  | 33 |
| 2.1.6 Ηλεκτροχημική οξείδωση   | 34 |
| 2.1.7 Ετερογενής φωτοκατάλυση  | 36 |
| 2.1.8 Αντιδράσεις προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης   | 36 |
| 2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ  | 37 |
| 2.2.1 Τι είναι η φωτοκατάλυση και σε τι διακρίνεται  | 37 |
| 2.2.2 Τα είδη των μηχανισμών της ετερογενούς φωτοκατάλυσης                                 | 38 |
| 2.2.3 Ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση   | 38 |
| 2.2.4 Άμεση φωτοκατάλυση   | 39 |
| 2.2.5 Κινητική   | 40 |
| 2.2.6 Παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση  | 41 |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 2.2.7   | Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης.....  | 43 |
| 2.3     | ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....  | 43 |
| 2.3.1   | Χρήση του TiO <sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτης.....  | 45 |
| 2.3.2   | Χρήση του CuO ως φωτοκαταλύτης.....   | 48 |
|         | BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....   | 49 |
| 3.      | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΜΟΝΑΔΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ «ΚΥΚΝΟΣ»..... | 51 |
| 3.1     | ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΤΟΥ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ.....                                      | 51 |
| 3.1.1   | Σύσταση υγρών αποβλήτων.....  | 51 |
| 3.1.2   | Στόχος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....  | 52 |
| 3.2     | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....  | 52 |
| 3.2.1   | Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....  | 52 |
| 3.2.1.1 | Προεπεξεργασία.....   | 52 |
| 3.2.1.2 | Χημική πρωτοβάθμια επεξεργασία.....   | 54 |
| 3.2.1.3 | Καθίζηση Α'.....  | 55 |
| 3.2.2   | Δευτεροβάθμια επεξεργασία.....  | 57 |
| 3.2.2.1 | Μέθοδος ενεργού ιλύος.....  | 57 |
| 3.2.2.2 | Δεξαμενή αερισμού.....  | 58 |
| 3.2.2.3 | Καθίζηση Β'.....  | 59 |
| 3.2.2.4 | Χλωρίωση νερού.....   | 60 |
| 3.3     | Επεξεργασία ιλύος.....  | 60 |
|         | BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....   | 62 |
|         | Μέρος Β':Διεξαγωγή πειράματος.....  | 63 |
| 4.      | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....   | 64 |
| 4.1     | ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....   | 64 |
| 4.2     | ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....   | 64 |
| 5.      | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....   | 72 |
| 5.1     | Χαρακτηρισμός των υλικών.....   | 72 |
| 5.2     | Φωτοκατάλυση.....   | 74 |
|         | BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....   | 78 |
|         | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....   | 79 |

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως απόβλητα ορίζουμε κάθε ουσία ή αντικείμενα τα οποία δεν εξυπηρετούν τον σκοπό για τον οποίο έχουν κατασκευαστεί και απορρίπτονται συνήθως σε φυσικούς αποδέκτες. Οι αποδέκτες αυτοί μπορεί να είναι είτε το νερό είτε ο αέρας είτε το έδαφος. Για να μπορέσουμε να διαφυλάξουμε τους προαναφερθέντες φυσικούς αποδέκτες επιβάλλεται να γίνει μια επεξεργασία των αποβλήτων γνωστή με τον όρο διαχείριση αποβλήτων, όπου είναι μια πολύ βασική έννοια και σκοπό έχει τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου για να είναι πιο φιλικά στο περιβάλλον. Η μέθοδος που θα επιστρατευτεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι προηγμένη διεργασία οξειδωσης και λέγεται ετερογενής φωτοκατάλυση. Για να γίνει η αντίδραση αρχικά χρειάζεται μια πηγή ενέργειας και ένας καταλύτης ο οποίος αντιδρά με τα απόβλητα. Αυτός ο καταλύτης λέγεται φωτοκαταλύτης επειδή αντιδράει με την εκπομπή φωτός. Το πείραμα που θα ακολουθήσει θα είναι σε ρεαλιστικό επίπεδο εφόσον τα δείγματα είναι από εργοστάσιο παραγωγής τοματοπελτέ και έτσι υπάρχει δυνατότητα εξέλιξης της επεξεργασίας.

Ο λόγος που προτιμάται η επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων με προηγμένες μεθόδους είναι διότι έχουν μικρό κόστος και μεγάλη αποτελεσματικότητά και στοχεύουν στη πλήρη βιοαποικοδόμηση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου για να είναι φιλικά στο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό θα χρησιμοποιηθούν δύο είδη φωτοκαταλυτών για να παρουσιαστούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν και να επικαλεστεί η χρησιμότερη μέθοδος.

*Μέρος Α΄*

**Θεωρητικό Υπόβαθρο**

# 1. ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΕΙΔΗ, ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ, ΤΙΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

## 1.1 Γενικά

### 1.1.1 Υγρά απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται από στερεά σωματίδια τα οποία είναι διαλυμένα σε ένα υγρό μέσο και επηρεάζουν σημαντικά το περιβάλλον. Οι πηγές προέλευσής των υγρών αποβλήτων είναι τα αστικά, οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα και καταλήγουν στους φυσικούς υδάτινους αποδέκτες τους όπου είναι θάλασσες, λίμνες, ποτάμια, ρέματα και υπόγεια ύδατα. Οι κύριοι ρύποι των αποβλήτων αυτών είναι τα οργανικά βιοαποικοδομήσιμα υλικά τα οποία μέσα σε ένα χρονικό διάστημα αποδομούνται δηλαδή χρησιμεύουν σαν τροφή από τους ζωντανούς οργανισμούς. Αυτά διακρίνονται στα υπολείμματα τροφίμων, τα απόβλητα χαρτιού και τα πράσινα απόβλητα κήπων. Τα οργανικά μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά αποτελούνται από διάφορα προϊόντα της χημικής βιομηχανίας όπως τα χρώματα, τα απορρυπαντικά, τα απόβλητα από ελαιολιβεία κ.α. και δεν μπορούν αποδομηθούν. Έπειτα ακολουθούν τα βαρέα μέταλλα όπως υδράργυρος, χαλκός, ψευδάργυρος και τοξικές ουσίες κάποιες από αυτές είναι τα θειούχα, τα τοξικά, οι φαινόλες και τα παράγωγά τους, τα αλογόνα, το οργανικό θείο και τα οργανικά φωσφορικά, τα ανόργανα υλικά (π.χ. χλωριούχο νάτριο).

### 1.1.2 Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα βρίσκονται σε στερεή κατάσταση και διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: στα αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα (π.χ. πλαστικά μπουκάλια, περιτυλίγματα κ.α.), τα απόβλητα ορυχείων, μεταλλείων και εκσκαφών σε ξηρά και θάλασσα, τα στρατιωτικά, τα σχολικά και τα νοσοκομειακά απορρίμματα (εκτός των μολυσματικών που συγκεντρώνονται σε ειδικούς χώρους), τα ελαστικά και τα ογκώδη αντικείμενα τα οποία μπορούν να μεταφερθούν εύκολα.

### 1.1.3 Αέρια απόβλητα

Τα αέρια απόβλητα περιλαμβάνουν αστικά αερολύματα και στερεά πολύ μικρής κακκομετρίας και χαμηλού βάρους, μπορούν να μεταφερθούν μέσω του αέρα, αλλά και από εκνεφώματα υγρών τα οποία παρουσιάζουν υψηλή τάση εξάτμισης. Τα κύρια συστατικά των αέριων αποβλήτων είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), τα οξειδία του θείου (SO<sub>x</sub>) με σημαντικότερο το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), τα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>) με σημαντικότερα το μονοξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου (NO) και (NO<sub>2</sub>), οι υδρογονάνθρακες (HC<sub>s</sub>). Οι κύριες πηγές παραγωγής των



αερολυμάτων είναι τα βαφεία, η οικιακή θέρμανση, τα υαλουργεία, τα διυλιστήρια, οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας και η κυκλοφορία των οχημάτων.

## 1.2 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Στην εποχή όπου ζούμε ο άνθρωπος κατέχει την τεχνολογία, την τεχνογνωσία και την επιστήμη και πολλές φορές με την μη ορθή χρήση αυτών επηρεάζει σημαντικά το περιβάλλον χωρίς να βλέπει ότι έχει άμεσο αντίκτυπο τον εαυτό του. Η ραγδαία εξέλιξη έφερε το οικοσύστημα σε δεύτερη μοίρα, διότι η βιομηχανία φέρει τη μεγαλύτερη ευθύνη για την ρύπανση στις αναπτυσσόμενες χώρες. Η βιομηχανική δραστηριότητα παράγει υγρά απόβλητα από την παραγωγική διαδικασία όπου χρησιμοποιείται νερό ενώ παράγονται στερεά και αέρια απόβλητα. Από την βιομηχανική δραστηριότητα ένα από το μεγαλύτερο πρόβλημα που δημιουργεί είναι η απόρριψη ζεστού νερού χρήσης στο περιβάλλον, όπου προκαλείται η λεγόμενη θερμική ρύπανση. Αυτό έχει ως απόρροια στη μείωση του βαθμού διαλυτότητας του οξυγόνου στο νερό και επηρεάζει σημαντικά τη διαβίωση των ζωικών οργανισμών και πέρα από αυτό η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί τον ευτροφισμό. Μέχρι και σήμερα προτιμούνται να φτιάχνονται βιομηχανικές ζώνες κοντά σε λίμνες, όχθες ποταμών και παραθαλάσσια για να έχουν την διευκόλυνση της αποβολής των ρυπασμένων νερών σε αυτούς τους αποδέκτες. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα χρόνια όπου το πλήθος των βιομηχανιών δεν ήταν τόσο μεγάλο το κινούμενο ρυπασμένο νερό δε δημιουργούσε πρόβλημα καθώς είχε μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού, όμως αυτό συνδέεται με τη χωρητικότητα των λυμάτων κάτι που σήμερα έχει ξεπεραστεί κατά πολύ. Για την κατάταξη μιας βιομηχανίας σε βαθμό ρυπαντικότητας είναι η κατανάλωση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) που χρειάζεται προκειμένου να γίνει η αερόβια διάσπαση των ρυπαντικών ουσιών από διάφορους μικροοργανισμούς και βακτήρια ανά λίτρο αποβλήτων. Επίσης πέρα του BOD σημαντικό ρόλο παίζει το είδος και ο βαθμός τοξικότητας των τυχόν αυτών ρύπων.

Το είδος ρύπων και ο βαθμός ρυπαντικού φορτίου από βιομηχανία σε βιομηχανία διαφέρει σημαντικά στις βιομηχανίες τροφίμων-ποτών, γάλακτος, κρέατος, κονσερβοποίησης φρούτων και λαχανικών, αλουμινίου, χαρτιού και σε ελαιοτριβεία, στη χαλυβουργική και στα διυλιστήρια πετρελαίου. Όσον αφορά στις βιομηχανίες τροφίμων-ποτών τα υγρά λύματα είναι αυτά που χαρακτηρίζονται ως σημαντικότερα καθώς έχουν μεγάλο ρυπαντικό φορτίο. Αυτό συμβαίνει διότι αξιοποιούνται μεγάλες ποσότητες νερού για την πλύση, την ενδιάμεση επεξεργασία των πρώτων υλών, τον καθαρισμό του εξοπλισμού και των χώρων της παραγωγικής διαδικασίας. Ένα μεγάλο ποσοστό του χρησιμοποιούμενου νερού έχει ως τελικό αποδέκτη ως απόβλητα.

Στις βιομηχανίες τροφίμων κάποιες από τις παραμέτρους που κρίνουν τα υγρά απόβλητα ότι δεν είναι φιλικά προς το περιβάλλον είναι το BOD, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και το pH.

### 1.2.1 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο

Το BOD των αποβλήτων αυτών είναι μεγάλο, διότι έχουν μεγάλη περιεκτικότητα είτε διαλυμένων και αιωρούμενων σωματιδίων, είτε θρεπτικών ουσιών που περιέχουν φώσφορο και άζωτο. Όταν το BOD είναι μεγάλο και δεν μπορεί να γίνει με μεγάλη επιτυχία η αερόβια διάσπαση των οργανικών ρυπαντικών ουσιών. Το BOD υπολογίζεται πειραματικά σε εργαστήριο μέσα σε διάστημα των 5 ημερών διότι η βιοχημική αποδόμηση είναι χρονοβόρα και απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για την ολοκλήρωσή της. Επίσης η πειραματική διαδικασία γίνεται υπό θερμοκρασία 20°C όπου γίνεται η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου στην αρχή και στο τέλος της χρονικής περιόδου αυτής. Το BOD<sub>5</sub> αποτελεί βασική παράμετρο για το σχεδιασμό και έλεγχο λειτουργίας μονάδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

### 1.2.2 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

Το COD είναι η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου που χρειάζεται προκειμένου να γίνει η πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών μιας ουσίας ακόμα και εκείνων που δεν ασπάζονται βιολογικά. Επομένως το COD έχει μεγαλύτερη τιμή από το BOD, όμως για την μέθοδο COD ο απαιτούμενος χρόνος για την χημική οξείδωση ανέρχεται περίπου στις 4 ώρες σε αντίθεση με το BOD που χρειάζεται 5 ημέρες. Για να υλοποιηθεί η χημική οξείδωση χρησιμοποιούνται δυνατά οξειδωτικά μέσα όπως διχρωμικό κάλιο και με την παρουσία καταλύτη. Το COD αποτελεί επίσης βασική παράμετρο για το σχεδιασμό και έλεγχο της λειτουργίας μονάδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

### 1.2.3 pH

Το pH είναι ένας τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου, καθώς μπορεί να μετρηθεί και να παίρνει τιμές από το 0 έως το 14 και με ουδέτερο σημείο τη τιμή 7 όπου τα ιόντα του υδρογόνου και του υδροξυλίου βρίσκονται σε ίσες συγκεντρώσεις. Μικρότερο του 7 το pH χαρακτηρίζεται ως όξινο και μεγαλύτερο του 7 λέγεται βασικό. Η τιμές που μπορεί να πάρει το pH είναι πολύ σημαντικές για μια εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού διότι οι μικροοργανισμοί εξαρτώνται από αυτό για το μεταβολισμό - πολλαπλασιασμό τους και οι τιμές χρειάζονται να κυμαίνονται από 6.5 έως 8.5, επίσης ρυθμίζει τους μηχανισμούς των αντιδράσεων και επιταχύνει ή παρεμποδίζει τις βιοχημικές διεργασίες που εκτελούνται. Σε περίπτωση που η τιμή του pH βγει εκτός των ορίων τότε κάνουμε το εξής:

- Αναμειγνύουμε υγρά απόβλητα που έχουν διαφορετικό pH μεταξύ τους.
- Εφαρμόζουμε την χημική εξουδετέρωση για την διόρθωση των αποβλήτων με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων. Εάν το  $pH < 6.5$  τότε προσθέτουμε κάποια βάση όπως υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) για να εξουδετερώσουμε ένα μέρος την οξύτητας. Ενώ αν το  $pH > 8.5$  τότε προσθέτουμε κάποιο οξύ όπως υδροχλωρικό οξύ (HCL) , έτσι μπορούμε να εξουδετερώσουμε ένα μέρος της ανεπιθύμητης αλκαλικότητας των αποβλήτων.

Για να υπάρχει μεγάλη ακρίβεια στη μέτρηση του pH χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές που λέγονται πεχάμετρα, αυτό γίνεται όπου απαιτείται συνεχής παρακολούθηση για την αποφυγή προβλημάτων στην λειτουργία και την απόδοση του βιολογικού καθαρισμού. Η συγκράτηση της τιμής του pH στα επιθυμητά όρια των προδιαγραφών είναι μια ένδειξη της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

#### 1.2.4 Λόγος BOD/COD

Όσον αφορά τα μεμονωμένα αποτελέσματα που βγάζουμε από τις παραμέτρους BOD και COD παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τον εάν η διάσπαση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου έγινε με επιτυχία είτε αερόβια είτε χημικά. Όμως αυτό δεν αρκεί, επειδή δεν παρέχονται όλες οι πληροφορίες σχετικά με το είδος του οργανικού ρυπαντικού φορτίου. Έτσι εφαρμόζουμε τον λόγο του BOD/COD όπου η τιμή αυτή καθορίζει εάν η βιολογική επεξεργασία γίνει με επιτυχία. Όταν έχουμε τιμές μεγαλύτερες του λόγου αυτού τότε η βιολογική επεξεργασία έχει γίνει με επιτυχία, ενώ στην αντίθετη περίπτωση δεν ενδείκνυται η βιολογική επεξεργασία.

### 1.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Μια σημαντική πλευρά των υγρών αποβλήτων, η οποία έχει μεγάλη σοβαρότητα και ευθύνη ως προς το περιβάλλον και την ποιότητα ζωής των ανθρώπων είναι οι μεθοδολογίες επεξεργασίας των αποβλήτων. Ο βασικός σκοπός της επεξεργασίας των αποβλήτων είναι η απομάκρυνση των περισσότερων αιωρούμενων σωματιδίων, η απομάκρυνση ανεπιθύμητων αντικειμένων, θρεπτικών ουσιών και βαρέων μετάλλων. Επίσης πρέπει να γίνει μελέτη για την περιοχή όπου θα γίνει η διάθεση των υγρών αποβλήτων. Στη περίπτωση που η περιοχή είναι ευάλωτη σε θρεπτικά συστατικά όπως φώσφορος και άζωτο μπορεί να διεγείρουν την ανάπτυξη άλλων φυτών και πλέον θα έχουμε να αντιμετωπίσουμε το γνωστό πρόβλημα του ευτροφισμού. Όσον αφορά τα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων η επεξεργασία των λυμάτων πρέπει να γίνει με ιδιαίτερο τρόπο και μεγάλη προσοχή, διότι οι απορρίψεις λυμάτων που δεν έχουν επιδειχτεί επεξεργασία θα προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις.

Γενικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να γίνει η επεξεργασία των αποβλήτων είναι οι εξής:

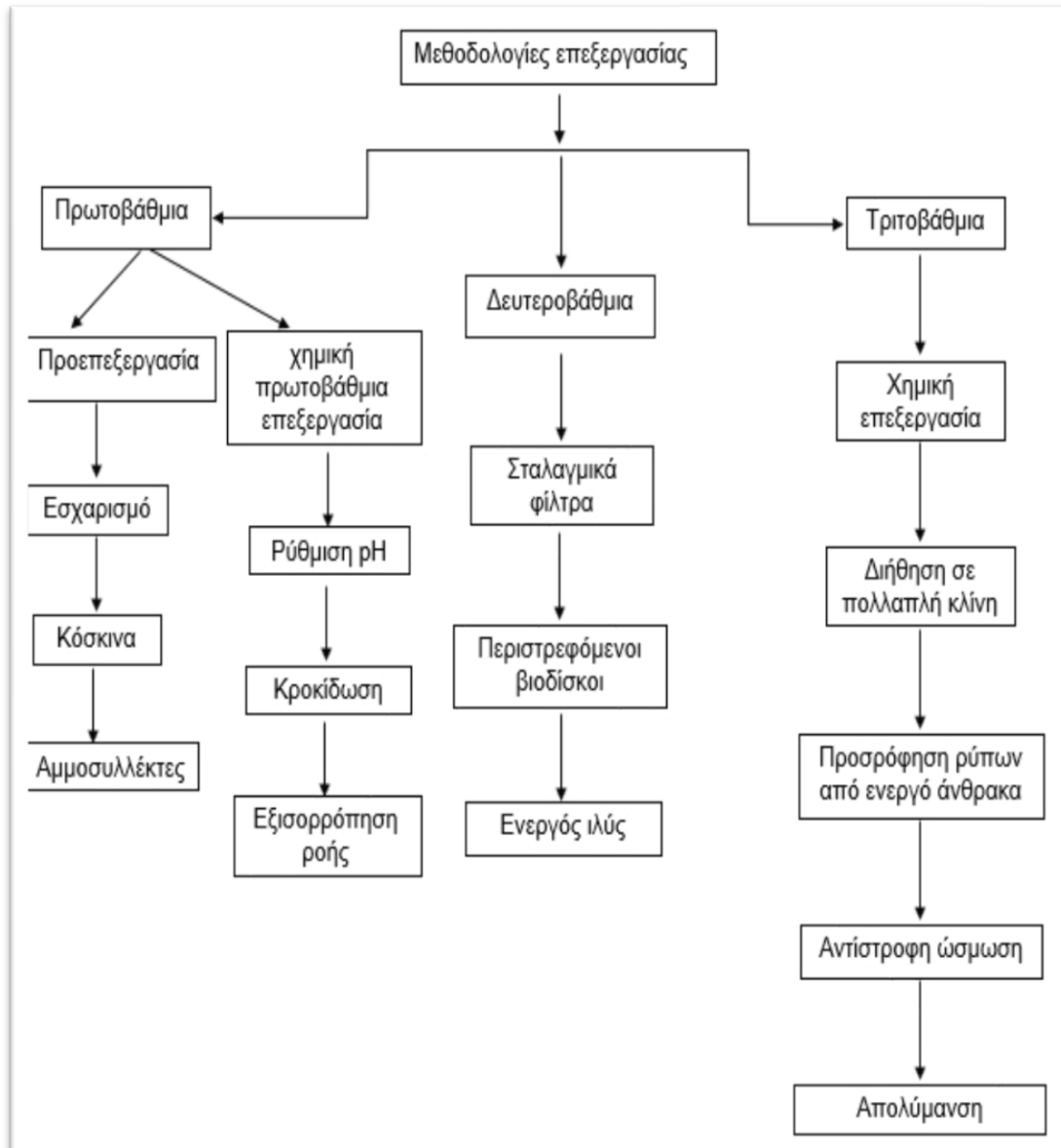
- Φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας (καθίζηση, διήθηση)
- Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας (χημική εξουδετέρωση)
- Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας (αντίστροφη ώσμωση, κροκίδωση)
- Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας (αερόβια βιοαποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων)

Ενώ ο βαθμός επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων εξαρτάται από:

- Τα πρότυπα εκροής των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που έχει ορίσει η περιβαλλοντική νομοθεσία.
  - Τα πρότυπα των υδάτων που πρόκειται να διοχετευθούν τα υγρά απόβλητα
- Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Την πρωτοβάθμια επεξεργασία
- Τη δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Τη τριτοβάθμια επεξεργασία

Στο διάγραμμα ροής που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέθοδοι επεξεργασίας με τις επιμέρους βήματά τους και στη συνέχεια θα αναπτυχθούν με περισσότερες λεπτομέρειες.



**Εικόνα 1:** Διάγραμμα ροής των μεθοδολογιών επεξεργασίας των αποβλήτων

### 1.3.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Στη πρωτοβάθμια επεξεργασία απομακρύνεται ένα μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων, του BOD, του οργανικού ρυπαντικού φορτίου και των θρεπτικών ουσιών.

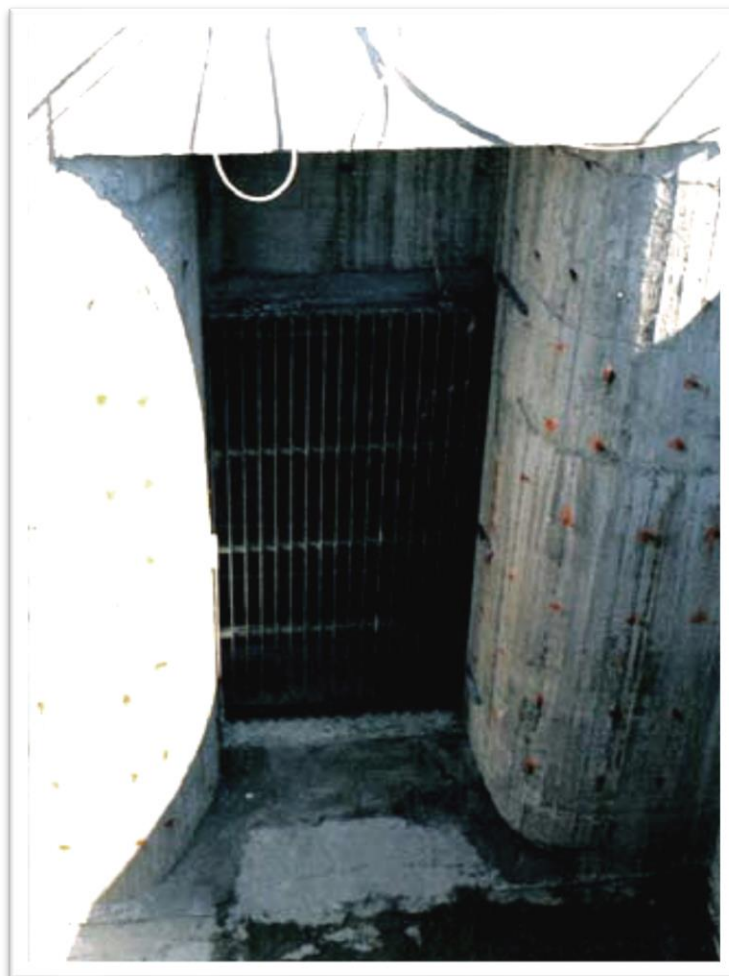
Η επεξεργασία αυτή διακρίνεται στα εξής στάδια:

- Στην προεπεξεργασία
- Στη χημική πρωτοβάθμια επεξεργασία

#### 1.3.1.1 Πρωτοβάθμια προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση των ξένων σωματιδίων οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στον μηχανολογικό εξοπλισμό ή να αυξήσουν το κόστος της συντήρησης. Η επεξεργασία αυτή αποτελείται από τα εξής στάδια:

- Τον εσχαρισμό όπου τοποθετείται σύστημα με χαλύβδινες σχάρες και περνούν μέσα από αυτό τα υγρά απόβλητα και συγκρατήσουν στερεά σωματίδια μεγάλου όγκου μεγαλύτερα από 1cm.



Εικόνα 2: Εσχαρισμός [1]

- Τα κόσκινα τα οποία μπορεί να είναι είτε ακίνητα είτε ταλαντευόμενα και απομακρύνουν στερεά σωματίδια μεγαλύτερα από 0.2-0.3 [mm].



**Εικόνα 3:** Ταλαντευόμενα κόσκινα [2]

- Τους αμμοσυλλέκτες όπου έχουν μεγάλο πλάτος και μέσα σε αυτά γίνεται η διάθεση των υγρών αποβλήτων με μικρή ταχύτητα. Έτσι εύκολα μπορούν να καθιζάνουν στον πυθμένα των αμμοσυλλεκτών οι βαρύς κόκκοι άμμου λόγω της βαρύτητας. Εφόσον συγκεντρωθεί μια σχετικά μεγάλη ποσότητα άμμου στον πυθμένα τότε πρέπει να αφαιρεθεί επείγοντως, διότι είναι εύκολο να προκληθεί βλάβη στον εξοπλισμό της διαχείρισης των αποβλήτων.



**Εικόνα 4:** Αμμοσυλλέκτες [3]

### 1.3.1.2 Χημική πρωτοβάθμια επεξεργασία

Στη συνέχεια έχουμε το δεύτερο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας που είναι η χημική πρωτοβάθμια επεξεργασία (εάν είναι αναγκαία) και έχουμε τις εξής διεργασίες :

- Την ρύθμιση του pH των υγρών αποβλήτων που πρέπει να κυμαίνεται γύρω στο 6.5-8.5 για να έχει καλή λειτουργία η εγκατάσταση. Με αυτό επιτυγχάνουμε την προσαρμογή των αερόβιων μικροοργανισμών στο περιβάλλον που βρίσκονται τα απόβλητα.
- Την κροκίδωση όπου χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των πολύ μικρών αιωρούμενων σωματιδίων διαμέτρου ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$ ) cm. Αυτό επιτυγχάνεται μεταξύ των σωματιδίων και αυτά λόγω του αυξημένου βάρους και της βαρύτητας καθιζάνουν στον πυθμένα της δεξαμενής. Ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα πρέπει να αφαιρείται η μάζα που συσσωρεύεται στον πυθμένα της δεξαμενής λόγω της καθίζησης και πλέον λέγεται ιλύς. Εφόσον αφαιρεθεί η λάσπη είναι λάθος να διατεθεί στο περιβάλλον χωρίς επιπλέον επεξεργασία, διότι κατά την καθίζηση μέσα της θάβονται διάφορες οργανικές ουσίες.
- Στην εξισορρόπηση της ροής πρέπει να ελαχιστοποιηθούν οι διαφορές των χαρακτηριστικών μεταξύ των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από διαφορετικές χρονικές στιγμές. Αυτό επιτυγχάνεται με την ανάμειξή τους σε μια μεγάλη δεξαμενή. Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν με την μέθοδο αυτή είναι:
  - i. Με την ανάμειξη των διαφορετικών υγρών αποβλήτων από διαφορετικά στάδια εξασφαλίζουμε την εξομάλυνση των διακυμάνσεων του οργανικού ρυπαντικού φορτίου, έτσι έχουμε ομοιομορφία στην επεξεργασία και γίνεται εντός προδιαγραφών.

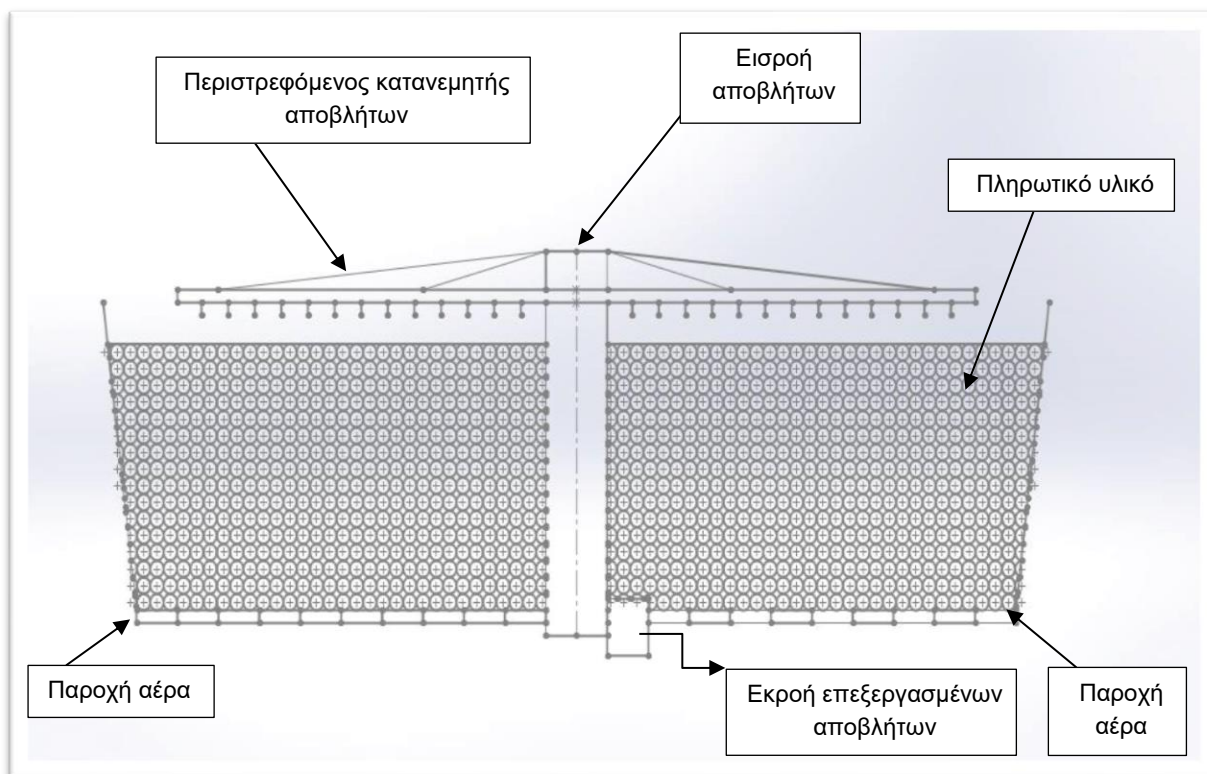
- ii. Γίνεται μια επιπλέον ρύθμιση του pH λόγω της ανάμειξης των αποβλήτων και αποφεύγονται τα επιπλέον χημικά με τα οποία γίνεται η ρύθμιση της τιμής του pH από 6.5 έως 8.5 .
- iii. Η τροφοδοσία των αποβλήτων γίνεται με συνεχή και σταθερό ρυθμό έτσι η εγκατάσταση έχει την βέλτιστη απόδοση.  
Τέλος στην εξισορρόπηση της ροής γίνεται ταυτόχρονη παροχή του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στη δεξαμενή προκειμένου να γίνεται η προετοιμασία για την δευτεροβάθμια επεξεργασία.

### 1.3.2 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών τροφίμων είναι η κύρια μέθοδος του βιολογικού καθαρισμού των αποβλήτων και εφαρμόζεται για την επιπλέον μείωση του διαλυτού οργανικού ρυπαντικού φορτίου και για τη μείωση των στερεών αιωρούμενων σωματιδίων. Παρόλα αυτά για να μπορέσει να εφαρμοσθεί η μέθοδος αυτή πρέπει να έχουμε συνεχή παροχή οξυγόνου στα υγρά απόβλητα, πρέπει να υπάρχει ένας δραστικός πληθυσμός μικροοργανισμών για να μπορέσουν να διασπάσουν τον ρυπαντικό φορτίο και να το καταναλώσουν ως τροφή και τέλος η τιμή του pH πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ του 6.5 με 8.5 . Τα συστήματα επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για την διαχείριση των αποβλήτων αυτών είναι:

1. Τα σταλαγμικά φίλτρα
  2. Οι περιστρεφόμενοι βιοδίσκοι
  3. Η μέθοδος της ενεργού ιλύος
- Πιο αναλυτικά έχουμε:
1. Τα σταλαγμικά φίλτρα αποτελούνται από μια κυλινδρική δεξαμενή ή σχήματος ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου. Ως πληρωτικό υλικό έχει χαλίκια ή πλαστικά σφαιρίδια. Τα υγρά απόβλητα διανέμονται όσο το δυνατόν με τον καλύτερο τρόπο προκειμένου να μην υπάρχει ανισοκατανομή, η διαδικασία αυτή γίνεται μέσω ενός περιστρεφόμενου μηχανισμού κατανομής. Εφόσον ο μηχανισμός κατανομής ολοκληρώσει τον κύκλο εργασίας του τα απόβλητα βρίσκονται στο επάνω μέρος της δεξαμενής και λόγω της βαρύτητας αρχίζουν να κατευθύνονται στο πυθμένα της περνώντας μέσα από τα διάκενα που έχουν σχηματιστεί από τα πληρωτικά υλικά. Στη συνέχεια γίνεται η τροφοδοσία του ατμοσφαιρικού αέρα στο κάτω μέρος της δεξαμενής και έχει διεύθυνση αντίθετη από αυτή των υγρών αποβλήτων. Στη μέθοδο αυτή ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της είναι η ανάπτυξη διάφορων μικροοργανισμών που δημιουργούνται πάνω στην επιφάνεια των πληρωτικών υλικών και λέγονται βιοφίλμ. Τα βιοφίλμ αποτελούνται από δύο στιβάδες βιομάζας που περιέχουν πληθυσμούς μικροοργανισμών και αναλαμβάνουν το έργο της αερόβιας διάσπασης, αφού αναλώνουν ως τροφή τις ρυπαντικές ουσίες. Η πρώτη στιβάδα λέγεται αναερόβια και είναι κολλημένη επάνω στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού και η δεύτερη στιβάδα λέγεται αερόβια η οποία επικάθεται της αναερόβιας και εκεί γίνεται η οξείδωση και η διάσπαση του ρυπαντικού φορτίου. Τέλος η αποτελεσματικότητα των σταλαγμικών φίλτρων εξαρτάται από τον χρόνο επαφής των αποβλήτων με τους μικροοργανισμούς που περιέχουν τα βιοφίλμ, το πάχος κάθε στιβάδας και από το εάν η τιμή των μικροοργανισμών που περιέχει η αερόβια στιβάδα είναι ικανοποιητική.

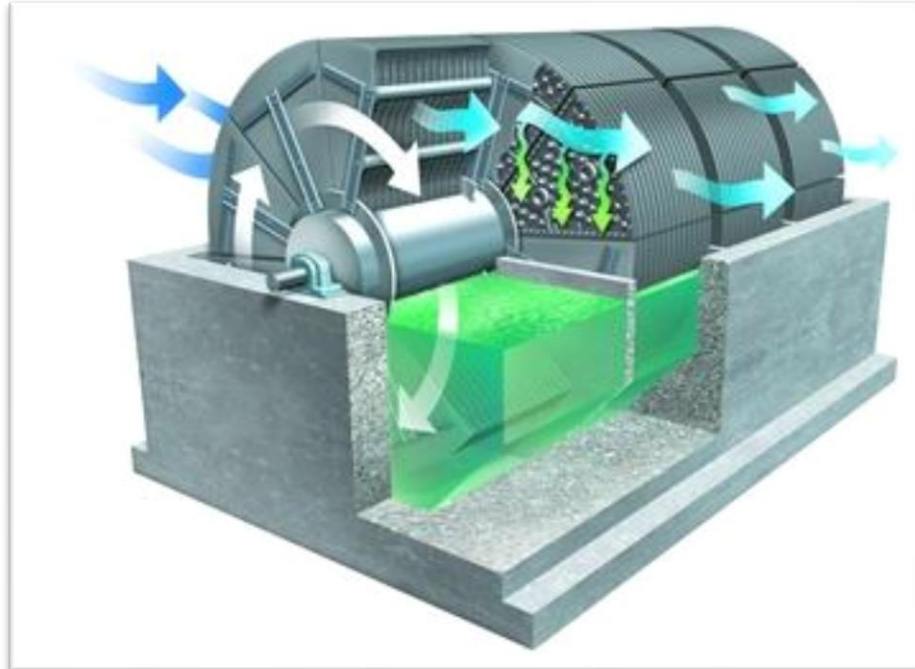




**Εικόνα 5:** Σταλαγματικά φίλτρα

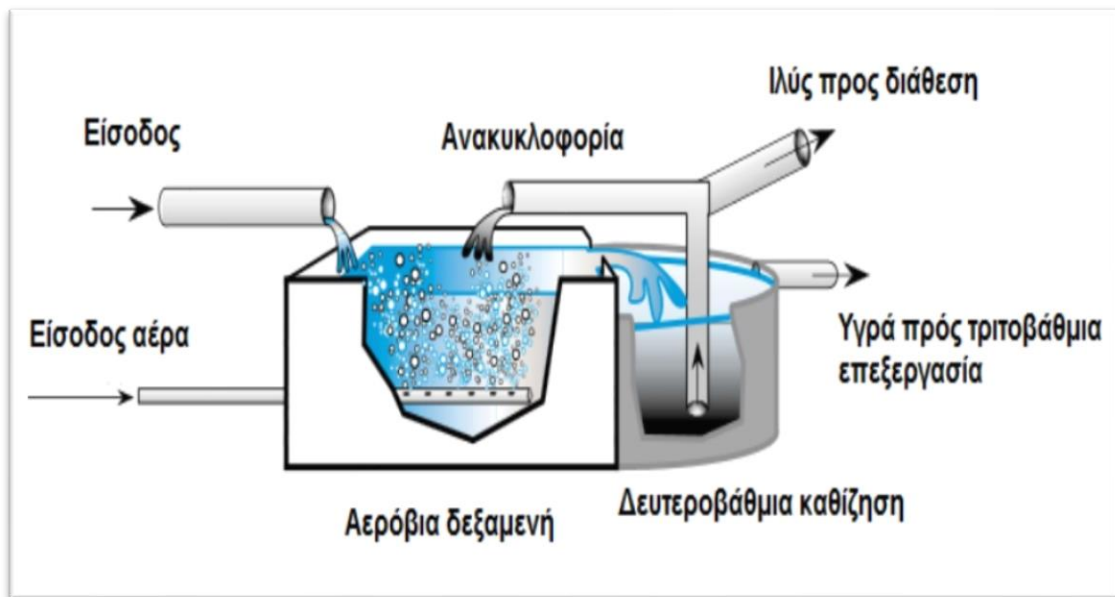
2. Η αρχή λειτουργίας του συστήματος περιστρεφόμενων βιοδίσκων βασίζεται στο ότι είναι μια αερόβια διεργασία, κατά την οποία η μεταφορά του απαιτούμενου οξυγόνου στο προς επεξεργασία απόβλητο γίνεται με φυσικό, μη βεβιασμένο τρόπο και σε περιοδική βάση. Αποτελείται τουλάχιστον από μια μακρόστενη δεξαμενή όπου διοχετεύουμε τα υγρά απόβλητα και σε κάθε δεξαμενή κατά μήκος της υπάρχει ένας οριζόντιος άξονας ο οποίος περιστρέφεται με την βοήθεια ενός κινητήρα. Σε κάθε άξονα υπάρχουν πακτωμένοι και κάθετα τοποθετημένοι περιστρεφόμενοι βιοδίσκοι. Όσον αφορά τη λειτουργία τους οι περιστρεφόμενοι βιοδίσκοι είναι βυθισμένοι στο 40-45% και περιστρέφονται με πολύ μικρή ταχύτητα και με τον τρόπο αυτό ένα διαφορετικό μέρος των βιοδίσκων βρίσκεται κάθε φορά βυθισμένο. Στην επιφάνεια των βιοδίσκων αναπτύσσονται μικροοργανισμοί και στη φάση όπου το ένα μέρος της επιφάνειας είναι βυθισμένο τότε γίνεται η βιοδιάσπαση των ρυπαντικών ουσιών. Παρόλα αυτά η βιοδιάσπαση δεν θα μπορούσε να γίνει χωρίς την αρωγή του οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα όπου αρχικά η επιφάνεια των βιοδίσκων ήταν ελεύθερη στην ατμόσφαιρα. Για να μπορέσουν να αναπτυχθούν οι αποικίες των μικροοργανισμών και να μην πεθάνουν πρέπει να έχουν οξυγόνο και να έχουν να διασπάσουν έναν αερόβιο οργανισμό. Η απόδοση του συστήματος των περιστρεφόμενων βιοδίσκων εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής των αποβλήτων στους εμβαπτιζόμενους βιοδίσκους, την ταχύτητα περιστροφής, των αριθμό των βιοδίσκων, την θερμοκρασία των αποβλήτων (όπου είναι ένας σημαντικός παράγοντας) και το ποσοστό της επιφάνειας των βιοδίσκων που είναι βυθισμένοι στα υγρά απόβλητα. Ιδιαίτερη προσοχή στη λειτουργία αυτού του συστήματος πρέπει να δοθεί στις εξής περιπτώσεις: πρώτον όταν τα απόβλητα έχουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο τότε είναι δυνατό να αυξηθεί η ταχύτητα περιστροφής όπου αυτό θα βελτιώσει την απόδοση του συστήματος,

αλλά είναι επικίνδυνο διότι θα έχουμε περισσότερες ταλαντώσεις κάτι που μπορεί να δημιουργήσει βλάβες και να υπάρχει μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας. Δεύτερον ο αριθμός των βιοδίσκων είναι ανάλογος με το ρυπαντικό φορτίο των αποβλήτων, δηλαδή εάν το φορτίο είναι υψηλό απαιτούνται πάνω από τέσσερις βιοδίσκοι.



**Εικόνα 6:** Περιστρεφόμενος βιοδίσκος [4]

3. Στο σύστημα ενεργού ιλύος το οποίο αποτελείται από μια δεξαμενή που διοχετεύονται τα υγρά απόβλητα με συνεχή τροφοδοσία οξυγόνου για να μπορέσει να γίνει η διάσπαση του ρυπαντικού φορτίου και να καταναλωθεί ως τροφή με την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η παροχή οξυγόνου πρέπει να γίνεται με γνώμονα την απαιτούμενη ποσότητα που χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του ρυπαντικού φορτίου. Στη συνέχεια ακολουθεί η δεξαμενή καθίζησης και σε αυτό το σημείο οι μικροοργανισμοί έχουν αναλώσει τα αποθέματα τροφής και καθιζάνουν στον πυθμένα της δεξαμενής. Τώρα στον πυθμένα υπάρχει συσσωρευμένη ιλύς που είναι πλούσια σε μικροοργανισμούς και αναζητάει τροφή και για αυτό το λόγω ονομάζεται ενεργή ιλύς. Ένα μέρος της λάσπης διοχετεύεται περιοδικά στην δεξαμενή αερισμού με τη χρήση αντλίας. Αυτό γίνεται διότι η λάσπη που μεταφέρεται είναι πολύ πλούσια και ενεργή σε αερόβιους μικροοργανισμούς και αυτό συμβάλλει στην καλύτερη και γρηγορότερη διάσπαση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου. Για να μπορέσει το σύστημα αυτό να λειτουργήσει με μεγάλη επιτυχία πρέπει να γίνεται σωστός διαχωρισμός και η βύθιση των μικροοργανισμών στο πυθμένα της δεξαμενής. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την καλή λειτουργία είναι:
- Η έλλειψη τροφής θέτει τους μικροοργανισμούς σε μεγαλύτερη κινητικότητα.
  - Οι μεταβολές της θερμοκρασίας.
  - Από την παρουσία τοξικών ουσιών.
  - Τυχόν λάθη στη διάταξη του συστήματος.



Εικόνα 7: Ενεργός ιλύς [5]

### 1.3.3 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Η τριτοβάθμια επεξεργασία εφαρμόζεται μετά από την δευτεροβάθμια επεξεργασία σε περιπτώσεις όπου δεν έχουν απομακρυνθεί ορισμένες ρυπαντικές ουσίες. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου επεξεργασίας έχει να κάνει με το ποσοστό που επιθυμεί η βιομηχανία να μειώσει το ρυπαντικό φορτίο, με την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία καλύπτεται ένα 85-90%. Η τριτοβάθμια επεξεργασία στοχεύει στην επιπλέον μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων, του οργανικού φορτίου και στην απομάκρυνση αζώτου, φωσφόρου και θείου. Οι τρόποι με τους οποίους θα επιτευχθεί η μείωση των ρυπαντών είναι με συστήματα χημικής επεξεργασίας κροκίδωση-κατακρήμνιση, με διήθηση σε πολλαπλή κλίνη, με προσρόφηση ρύπων από ενεργό άνθρακα, με αντίστροφη ώσμωση και με απολύμανση. Πιο αναλυτικά έχουμε:

1. Η χημική επεξεργασία εφαρμόζεται σε μη βιοδιασπώμενα απόβλητα για την μετατροπή συγκεκριμένων ρύπων με την χρήση κατάλληλου χημικού μέσου για να είναι τα απόβλητα πιο φιλικά στο περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων όπου δεν έχουν απομακρυνθεί από τις προηγούμενες επεξεργασίες με την απλή διήθηση. Με την προσθήκη των κατάλληλων χημικών επιτυγχάνεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων και έπειτα η καθίζηση τους, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στις ποσότητες ενεργού ιλύος διότι ανάλογα με τα μέσα που χρησιμοποιούνται προκύπτουν και άλλες ποσότητες ιλύς. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εκτελείται είτε σε αρχικό είτε σε τελικό είτε σε ενδιάμεσο στάδιο επεξεργασίας. Αυτό έχει να κάνει με το είδος των αποβλήτων και με το τι θέλει να επιτύχει η βιομηχανία. Δηλαδή μπορεί να εφαρμοσθεί στα πρώτα στάδια επεξεργασίας για τη μείωση του λόγου BOD/COD για τη βελτίωση της βιολογικής επεξεργασίας. Όμως κυρίως εφαρμόζεται επειδή είναι οικονομικότερη από την βιολογική μέθοδο και φέρει καλά αποτελέσματα. Στη κροκίδωση-κατακρήμνιση χρησιμοποιούνται συνήθως το θειικό αργίλιο, τα άλατα σιδήρου και υδράσβεστος.
2. Η διήθηση σε πολλαπλή κλίνη είναι μια μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιείται αρκετά. Σκοπό έχει την απομάκρυνση των

αιωρούμενων σωματιδίων. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στη διήθηση των ρύπων με την αρωγή της βαρύτητας ή υπό πίεση σε κλίνες που αποτελούνται από αλληπάλληλα στρώματα άμμου και ανθρακίτη.

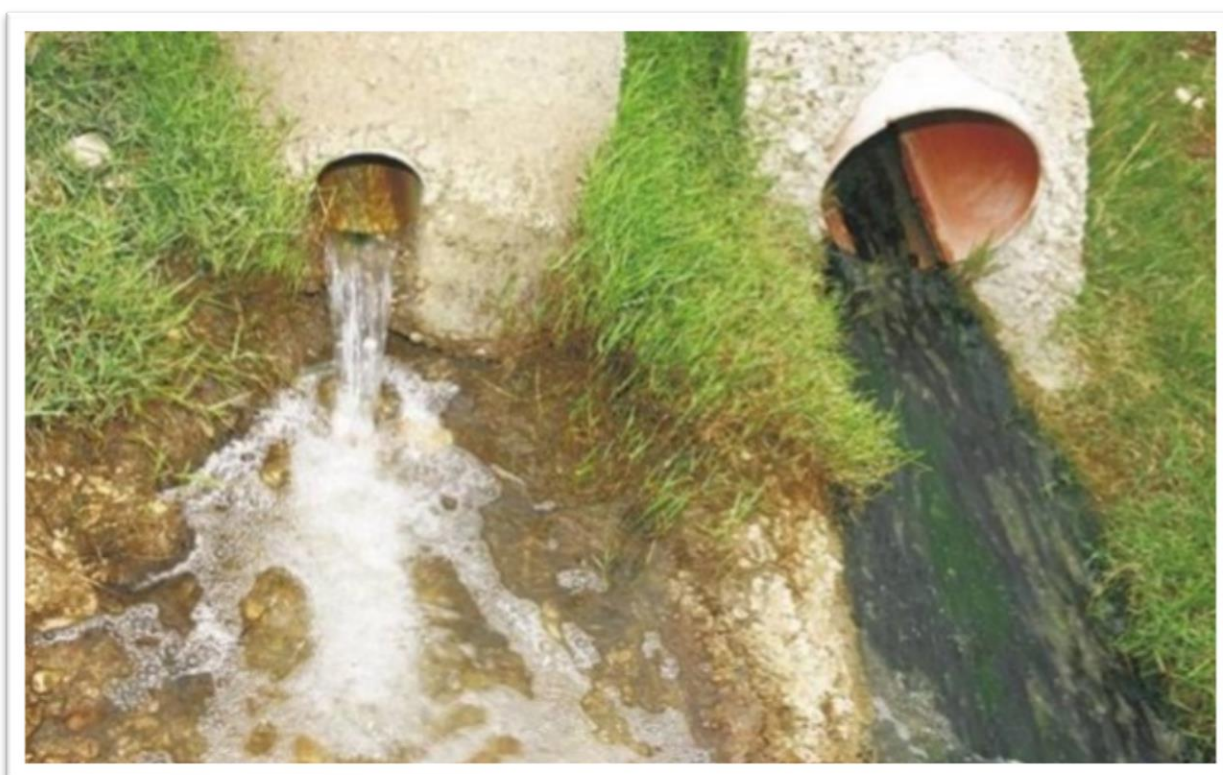
3. Η προσρόφηση ρύπων από ενεργό άνθρακα εξασφαλίζει την αφαίρεση διαλυτών οργανικών και ανόργανων ενώσεων από τα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος αυτή υλοποιείται σε κλίνες που περιέχουν ενεργό άνθρακα, όπου πρέπει να ανανεώνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.
4. Η αντίστροφη ώσμωση επιτυγχάνει την απομάκρυνση των διαλυτών οργανικών και ανόργανων ρύπων, κατά τη διαβίβαση των αποβλήτων από ημιπερατή μεμβράνη, σε συνθήκες υπερπίεσης, οπότε τα μόρια του νερού και μικρό μέρος των διαλυτών ενώσεων διέρχονται από τη μεμβράνη ενώ το μεγαλύτερο μέρος των διαλυτών ενώσεων δεν διέρχεται και συμπυκνώνεται. Η λειτουργία αυτής της μεθόδου επηρεάζεται από την ύπαρξη αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων, καθώς φράζουν τους πόρους της μεμβράνης. Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης κατασκευάζονται συνήθως από οξική κυτταρίνη ή από ιδιοσκευάσματα πολυμερών όπως τα πολυαιμία. Κάθε μεμβράνη παρουσιάζει βέλτιστες τιμές απόδοσης σε ορισμένο εύρος θερμοκρασίας, pH και ποιοτικών χαρακτηριστικών ενός υγρού, γεγονός που απαιτεί πειραματικά στοιχεία για την επιλογή της. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η αντίστροφη ώσμωση για την επεξεργασία υγρών απόβλητων βιομηχανιών τροφίμων είναι ο μεγάλος βαθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου που επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων για δευτερεύουσες χρήσεις στην παραγωγική διαδικασία. Τα κυριότερα μειονεκτήματα της αντίστροφης ώσμωσης, τα οποία περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή της, είναι:
  - Το υψηλό κόστος των διατάξεων.
  - Το υψηλό κόστος λειτουργίας που οφείλεται κυρίως στις μεγάλες καταναλώσεις ενέργειας για την επίτευξη της απαιτούμενης υπερπίεσης και στις απαιτήσεις για τακτικές αντικαταστάσεις ή καθαρισμό των μεμβρανών.
5. Η απολύμανση είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την πλήρη καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών για την αποφυγή της μόλυνσης των υδάτων. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος απολύμανσης είναι η χλωρίωση με υποχλωριώδες νάτριο, παρόλα αυτά δεν είναι φιλική με το περιβάλλον καθώς αντιδράει το χλώριο με το υδάτινο περιβάλλον και προκαλεί πρόβλημα στη χλωρίδα και στην πανίδα. Σήμερα γίνεται μια προσπάθεια να αντικατασταθεί αυτή η μέθοδος της χλωρίωσης με καινοτόμες εφαρμογές που να είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Μια από αυτές είναι η υπεριώδη ακτινοβολία όπου θα αναλυθεί στο ακόλουθο κεφάλαιο. Κάποια από τα βασικά για την αρχή λειτουργίας της είναι ότι πρέπει να απομακρύνονται τα αιωρούμενα σωματίδια για να είναι αποδοτική η ακτινοβολία, διαφορετικά θα λειτουργούν ως ασπίδες. Για την συγκράτηση των στερεών σωματιδίων που απέμειναν στα απόβλητα επιστρατεύονται αμμόφιλτρα.



## 1.4 ΠΕΡΙΒΑΝΤΟΛΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Σήμερα η προστασία του περιβάλλοντος έχει αποκτήσει πολύ μεγάλες εκτάσεις, καθώς η ραγδαία τεχνολογική πρόοδος έχει θέσει το οικοσύστημα σε δεύτερη μοίρα εφόσον απουσιάζει η ορθολογική χρήση αυτών των πόρων. Η ρύπανση του φυσικού περιβάλλοντος οφείλεται λόγω της υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτων, της διατάραξης του οικοσυστήματος και γενικά της αισθητικής υποβάθμισης. Τα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων τα οποία απασχολούν την παρούσα εργασία είναι τα υγρά απόβλητα τα οποία βρίσκουν φυσικούς αποδέκτες όπως έχει υποθεί και προηγουμένως τα ποτάμια, λίμνες, θάλασσες και τα υπόγεια ύδατα. Οι ρύποι των υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών τροφίμων διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Φυσικοί ρύποι
- Χημικοί ρύποι



**Εικόνα 8:** Σύγκριση εκροών επεξεργασμένων και μη αποβλήτων [6]

### 1.4.1 Φυσικοί ρύποι

Οι φυσικοί ρύποι των υγρών αποβλήτων συμπεριλαμβάνουν τα ολικά στερεά, την οσμή, τη θερμοκρασία, και τη θολότητα. Πιο αναλυτικά:

1. Τα ολικά στερεά των υγρών αποβλήτων είναι αυτά που απομένουν μετά την εξάτμιση σε 103-105 °C και βρίσκονται διαλυμένα στο ύδωρ, στερεά που επιπλέουν ή είναι αιωρούμενα σωματίδια.
2. Η οσμή στα βιομηχανικά απόβλητα οφείλεται λόγω των ελκυσόμενων αερίων είτε οργανικών είτε ανόργανων χημικών ενώσεων ή κατά την διαδικασία της αναερόβιας βιοδιάσπασης.

3. Η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται από τους 10-21 °C. Σε περίπτωση που δεν τηρείται το όριο προκαλείται η λεγόμενη θερμική ρύπανση. Η θερμική ρύπανση επιδρά σημαντικά στις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις, στην υδρόβια ζωή και στην καταλληλότητα του νερού για διάφορες χρήσεις γι' αυτό και ο προσδιορισμός της στα υγρά απόβλητα είναι σημαντικός. Επίσης συντελεί στη μείωση του βαθμού διαλυτότητας του οξυγόνου στο νερό και ευνοεί το φαινόμενο του ευτροφισμού και έχει ως αποτέλεσμα να υποφέρουν οι ζωικοί οργανισμοί με καταστρεπτικές συνέπειες για τον πληθυσμό τους.
4. Η θολότητα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων οφείλεται στην παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων.

#### 1.4.2 Χημικοί ρύποι

Οι χημικοί ρύποι των υγρών αποβλήτων διακρίνονται στους οργανικούς και στους ανόργανους ρύπους. Οι οργανικοί ρύποι συμπεριλαμβάνουν τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα οργανικά συστατικά. Πιο αναλυτικά:

- Οργανικοί ρύποι:
  1. Οι πρωτεΐνες είναι φυτικής ή ζωικής προέλευσης και προέρχονται λόγω της ύπαρξης του θείου. Εάν το στοιχείο αυτό βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ελκύονται δυσάρεστες οσμές.
  2. Οι υδατάνθρακες αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο και βιοδιασπώνται.
  3. Τα οργανικά χημικά συστατικά όπως άζωτο, θείο και φώσφορο είναι θρεπτικά συστατικά τα οποία πρέπει να βρίσκονται σε μικρές ποσότητες για να γίνει η βιολογική επεξεργασία. Ενώ στη περίπτωση που είναι σε μεγάλες ποσότητες πρέπει να απομακρύνονται από τα υγρά απόβλητα επειδή ευνοούν το φαινόμενο του ευτροφισμού.
- Ανόργανοι ρύποι:
  1. Οι ανόργανοι ρυπαντές των αποβλήτων είναι τοξικές ανόργανες ενώσεις που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν και επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων.

#### 1.5 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η προτεραιότητα του Υπουργείου στον τομέα της περιβαλλοντικής πολιτικής αποτελεί η υιοθέτηση πολιτικών, μέτρων και έργων που στόχο έχουν την αποτελεσματική και ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων, για την αειφόρο χρήση των πόρων και την πρόληψη της υποβάθμισης ή την αποκατάσταση, διατήρηση ή βελτίωση του περιβάλλοντος.

Το ευρύτερο πλαίσιο πολιτικής διαχείρισης αποβλήτων είναι:

- η ενιαία και ολοκληρωμένη αντιμετώπιση του συνόλου των ρευμάτων αποβλήτων,

- η ιεράρχηση των δραστηριοτήτων με προτεραιότητα στην πρόληψη, προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση πόρων και ενέργειας και τελική διάθεση υπολειμμάτων
- η ευθύνη του παραγωγού, και
- η αντιμετώπιση της παραβατικής συμπεριφοράς.

Το πλαίσιο αυτό σηματοδοτείται με τη θέση σε ισχύ του Νόμου 4042/2012 (ΦΕΚ24/Α/13-2-2012) που ενσωματώνει την οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα 2008/98/ΕΚ. Ο Νόμος ενοποιεί και εκσυγχρονίζει τη νομοθεσία διαχείρισης όλων των ρευμάτων αποβλήτων, αποσαφηνίζοντας κάποιες σημαντικές έννοιες και διατάξεις, όπως τον ορισμό και τον αποχαρακτηρισμό του αποβλήτου, δίνει μεγαλύτερη έμφαση στην αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει» και στη «διευρυμένη ευθύνη του παραγωγού» και θέτει σαφέστερες απαιτήσεις για όλον τον κύκλο διαχείρισης των αποβλήτων, αποσκοπώντας στην ενθάρρυνση της πρόληψης παραγωγής και της προετοιμασίας για επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων.

Για την εφαρμογή της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ και του Νόμου 4042/2012, ο προγραμματισμός του ΥΠΕΚΑ προβλέπει:

- Κατάρτιση του Εθνικού Στρατηγικού Προγράμματος Πρόληψης Παραγωγής Αποβλήτων
- Αναθεώρηση του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων, που λειτουργεί ως στρατηγικός σχεδιασμός για το σύνολο των ρευμάτων αποβλήτων και κατάρτιση Ειδικών Εθνικών Σχεδίων Διαχείρισης Αποβλήτων για ειδικά ρεύματα σε εθνική κλίμακα.
- Προσαρμογή των Περιφερειακών Σχεδίων Διαχείρισης Αποβλήτων στη στοχοθεσία και κατευθύνσεις της οδηγίας 2008/98/ΕΚ, του ν.4042/2012 και του αναθεωρημένου εθνικού σχεδιασμού. Τα αναθεωρημένα Περιφερειακά Σχέδια περιλαμβάνουν την εκτίμηση των αναγκών για νέα προγράμματα συλλογής, ολοκληρωμένη κοστολόγηση των υπηρεσιών διαχείρισης αποβλήτων, σχεδιασμό πρόσθετων υποδομών και προγραμμάτων διαχείρισης αποβλήτων, καθώς και τις σχετικώς απαιτούμενες επενδύσεις.

Όσον αφορά το αναθεωρημένο εθνικό σχέδιο διαχείρισης αποβλήτων διαμορφώθηκε από κοινού με το Υπουργείο Εσωτερικών και Διοικητικής Ανασυγκρότησης, μετά από επεξεργασία προηγηθείσας μελέτης, και αφού ελήφθησαν υπόψη απόψεις και προτάσεις υπηρεσιών, φορέων και πολιτών ευρέως αριθμού και φάσματος, καθορίζει τη στρατηγική, τις πολιτικές τους στόχους και τις δράσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων σε εθνικό επίπεδο για την επόμενη εξαετία, ως το 2020. Η διαβούλευση που προηγήθηκε και μεγάλες δημόσιες εκδηλώσεις διαλόγου που διοργανώθηκαν (ΚΕΔΕ, ΕΝΠΕ, ΤΕΕ, ΕΕΔΣΑ) εμπλούτισαν το περιεχόμενο του ΕΣΔΑ και δημιούργησαν προϋποθέσεις γόνιμου διαλόγου στο επόμενο κρίσιμο διάστημα, προκειμένου αυτό να εξειδικευτεί σε επίπεδο Περιφερειών και Δήμων, ενώ πολλά μέτρα και κατευθύνσεις του θα κατοχυρωθούν νομοθετικά. Το νέο ΕΣΔΑ συμπυκνώνει τη ριζικά διαφορετική πολιτική αντίληψη της νέας διακυβέρνησης προς ένα εναλλακτικό μοντέλο διαχείρισης αποβλήτων σύγχρονο και φιλικό στο περιβάλλον, με άξονες προτεραιότητας την αποκέντρωση των δραστηριοτήτων σε επίπεδο δήμων των οποίων αναβαθμίζεται ο ρόλος, την ποιοτική και ποσοτική ενίσχυση της ανακύκλωσης με έμφαση στη διαλογή στην πηγή, την διακριτή διαλογή και επεξεργασία του οργανικού κλάσματος, τη μικρή κλίμακα των μονάδων επεξεργασίας και ανάκτησης, την ενθάρρυνση της κοινωνικής συμμετοχής, και κυρίως την κατοχύρωση του δημόσιου χαρακτήρα της διαχείρισης αποβλήτων. Οι φιλόδοξοι στόχοι του ΕΣΔΑ υιοθετούν πλήρως την φιλοσοφία της ιεράρχησης της διαχείρισης των αποβλήτων της εθνικής και κοινοτικής νομοθεσίας, υπερβαίνοντας τη λογική των συγκεντρωτικών μονάδων

διαχείρισης σύμμεικτων αστικών αποβλήτων υπέρ της διαλογής στην πηγή ανακυκλώσιμων και βιοαποβλήτων και της μείωσης της παραγωγής αποβλήτων. Ανταποκρίνονται έτσι στις σύγχρονες και πιεστικές ανάγκες και στο κοινοτικό κεκτημένο, έτσι ώστε η διαχείριση των αποβλήτων στη χώρα μας να τεθεί στην υπηρεσία του περιβάλλοντος και της βιώσιμης ανάπτυξης, με παράλληλη δραστική μείωση του κόστους διαχείρισης επ' ωφέλεια της κοινωνίας και των πολιτών. Σηματοδοτεί την ανατροπή των ακολουθούμενων μέχρι σήμερα πολιτικών των κυβερνήσεων της τελευταίας τουλάχιστον 10ετίας και κατευθύνει προς μια οικονομία και μια κοινωνία με μηδενικά απόβλητα, μια κοινωνία που θα μετατρέψει τα απόβλητα σε πόρους προάγοντας την έννοια της Κυκλικής Οικονομίας στην πράξη. Με βάση το παραπάνω πλαίσιο, η εθνική πολιτική για τα απόβλητα είναι προσανατολισμένη στους εξής στόχους-ορόσημα για το 2020: τα κατά κεφαλή παραγόμενα απόβλητα να έχουν μειωθεί δραστικά, η προετοιμασία προς επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση με χωριστή συλλογή ανακυκλώσιμων - βιοαποβλήτων να εφαρμόζεται στο 50% του συνόλου των αστικών στερεών αποβλήτων, η ανάκτηση ενέργειας να αποτελεί συμπληρωματική μορφή διαχείρισης, όταν έχουν εξαντληθεί τα περιθώρια κάθε άλλου είδους ανάκτησης και η υγειονομική ταφή να αποτελεί την τελευταία επιλογή και να έχει περιοριστεί σε λιγότερο από το 30% του συνόλου των Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ).

Το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ) και το Εθνικό Στρατηγικό Σχέδιο Πρόληψης Δημιουργίας Αποβλήτων εγκρίθηκαν με την Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 49 της 15.12.2015 «Τροποποίηση και έγκριση του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων (Ε.Σ.Δ.Α.) και του Εθνικού Στρατηγικού Σχεδίου Πρόληψης Δημιουργίας Αποβλήτων που κυρώθηκαν με την 51373/4684/ 25-11-2015 κοινή απόφαση των Υπουργών Εσωτερικών και Διοικητικής Ανασυγκρότησης και Περιβάλλοντος και Ενέργειας, σύμφωνα με το άρθρο 31 του Ν. 4342/2015»

Το νομικό πλαίσιο που διέπει τη διαχείριση των αποβλήτων στην Ελλάδα καθορίζεται πλέον από :

- Το Ν. 2939/2001 (ΦΕΚ 179/Α/06.08.2001) «Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών άλλων προϊόντων – Ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις», όπως τροποποιήθηκε με το Ν. 3854/10 (ΦΕΚ 94/Α/23.06.2010) «Τροποποίηση της νομοθεσίας για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων και τον Εθνικό Οργανισμό Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (Ε.Ο.Ε.Δ.Σ.Α.Π.) και άλλες διατάξεις» και το Ν.4042/2012.
- Το Ν.4042/2012 (ΦΕΚ 24/Α/13-2-2012) «Ποινική Προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής» που ενσωματώνει στο εθνικό δίκαιο την οδηγία-πλαίσιο 2008/98/ΕΕ για τα απόβλητα.
- Καθώς και από τις ειδικές προβλέψεις του Ν. 4014/11 (ΦΕΚ 209/Α/21-9-11) «Περιβαλλοντική αδειοδότηση έργων και δραστηριοτήτων, ρύθμιση αυθαιρέτων σε συνάρτηση με δημιουργία περιβαλλοντικού ισοζυγίου και άλλες διατάξεις αρμοδιότητας Υπουργείου Περιβάλλοντος» όπως τροποποιήθηκε και ισχύει. Στο εθνικό δίκαιο έχουν επίσης ενσωματωθεί βασικές οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα απόβλητα, όπως:
  - Η ΚΥΑ 29407/3508/2002 (ΦΕΚ 1572 Β) «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων», προς ενσωμάτωση της Οδηγίας 1999/31/ΕΚ.



- Η ΚΥΑ 22912/1117/2005 (ΦΕΚ 759 Β) «Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων», προς ενσωμάτωση της Οδηγίας 2000/76/ΕΚ.

Ενώ έχει άμεση ισχύ ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ), σύμφωνα με το Παράρτημα της Απόφασης 2002/532/ΕΚ, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει για τη ρύθμιση επιμέρους θεμάτων έχει εκδοθεί σειρά κοινών υπουργικών αποφάσεων, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- Η ΚΥΑ με αρ. 50910/2727/2003 «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης», όπως έχει τροποποιηθεί με το Ν. 4042/2012.
- Η ΚΥΑ 13588/725/2006 «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ «για τα επικίνδυνα απόβλητα» του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991», όπως έχει τροποποιηθεί με το Ν. 4042/2012.
- Η ΚΥΑ με αρ. Κ.Υ.Α. 146163/2012 «Μέτρα και όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων 1991», που εκδόθηκε κατ'έξουσιοδότηση του άρθρου 38, παρ. 7 του ν. 4042/2012.

Το ευρύτερο πλαίσιο πολιτικής διαχείρισης αποβλήτων είναι:

- Η ενιαία και ολοκληρωμένη αντιμετώπιση του συνόλου των ρευμάτων αποβλήτων.
- Η ιεράρχηση των δραστηριοτήτων με προτεραιότητα στην πρόληψη, προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση πόρων και ενέργειας και τελική διάθεση υπολειμμάτων.
- Η ευθύνη του παραγωγού.
- Η αντιμετώπιση της παραβατικής συμπεριφοράς.

Επίσης το ισχύον θεσμικό πλαίσιο για την αποτελεσματική διαχείριση των επικινδύνων αποβλήτων ενσωματώνει τις διατάξεις της ειδικής κοινοτικής νομοθεσίας στο εθνικό Δίκαιο. Το πλαίσιο αυτό περιλαμβάνει τις ακόλουθες Κοινές Υπουργικές Αποφάσεις (ΚΥΑ):

- Την ΚΥΑ 13588/725/2006 (ΦΕΚ 383/Β) που ορίζει το γενικό πλαίσιο διαχείρισης και αντικατέστησε την προηγούμενη σχετική νομοθεσία (ΚΥΑ 19396/1546/1997).
- Την ΚΥΑ 24944/1159/2006 (ΦΕΚ 791/Β), με την οποία εγκρίνονται οι γενικές τεχνικές προδιαγραφές διαχείρισης.
- Την ΚΥΑ 8668/2007 (ΦΕΚ 287/Β), με την οποία εγκρίνεται ο Εθνικός Σχεδιασμός διαχείρισης επικινδύνων αποβλήτων.

Το πλαίσιο αυτό επικαιροποιήθηκε και συμπληρώθηκε πρόσφατα με το Νόμο 4042/2012, κατ'έξουσιοδότηση του οποίου εκδόθηκε η Κ.Υ.Α. 146163/2012 «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων». Το πλαίσιο των απαιτήσεων στα βασικά ζητήματα της διαχείρισης των επικινδύνων αποβλήτων (υποχρεώσεις, αδειοδότηση, αρμοδιότητες κ.α.) βασίζεται στην απόδοση της αποκλειστικής ευθύνης για τη δημιουργία υποδομών διαχείρισης των επικινδύνων αποβλήτων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Χημικές και μικροβιολογικές αναλύσεις, απόβλητα,  
<http://www.modernanalytics.gr/work/%CE%B1%CF%80%CE%BF%CE%B2%CE%BB%CE%B7%CF%84%CE%B1/>
2. Διαχείριση Αποβλήτων, <http://www.prosodol.gr/?q=el/node/212>
3. Γριζόπουλος Εμμανουήλ, 2012, Χαρακτηριστικά και τρόποι επεξεργασίας των αποβλήτων από βιομηχανίες τροφίμων, Τμήμα Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Έκδοση Τ.Ε.Ι. Καβάλας, Πτυχιακή εργασία, Καβάλα.
4. Άλκηστις-Θεοδώρα Λέκκα, 2013, Επεξεργασία υγρών αποβλήτων-περιγραφή και λειτουργία μονάδας επεξεργασίας λυμάτων Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανολογίας, Έκδοση Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Πτυχιακή εργασία, Ηράκλειο.
5. Μορφόπουλος Βασίλειος, 2013, Δυνατότητες εφαρμογής της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης ως προχωρημένη μέθοδο επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Έκδοση Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Πτυχιακή Εργασία, 2013.
6. Πίκιος Κωνσταντίνος, 2015, Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων, Σημειώσεις θεωρίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πάτρα.
7. Περιβάλλον, Νομοθεσία,  
<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=437&language=el-GR>
8. [1],[2]:Κουτσούκος Αθανάσιος Α.Ε.
9. [3]:(<http://diocles.civil.duth.gr/linkshomeveltiomenoneesKatharismosLimatonpropek>)
10. [4]:(<https://www.google.gr/search?q=%CF%80%CE%B5%CF%81%CE%B9%CF%83%CF%84%CF%81%CE%B5%CF%86%CE%BF%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%BF%CE%B9+%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%B4%CE%B9%CF%83%CE%BA%CE%BF%CE>)
11. [5]: Σαραγιάννης Δημοσθένης, 2015, Διαχείριση υγρών αποβλήτων ενεργή ιλύς, Παρουσίαση, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εκδόσεις Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
12. [6] Το πρόβλημα της ρύπανσης του νερού,  
<https://pt.slideshare.net/demetra60/ss-58932188>
13. Εικόνα εξωφύλλου, Βιοπροστασία, <http://www.bioprostasia.gr/>

## 2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΟΥ

### 2.1 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (ADVANCED OXIDATION PROCESS)

Με την εφαρμογή των μεθοδολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπου αναφέρθηκαν και στο προηγούμενο κεφάλαιο μπορούν να συμβάλλουν αρκετά στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου στα υγρά λύματα. Βέβαια σήμερα οι απαιτήσεις για την επεξεργασία των αποβλήτων έχουν πολλαπλασιαστεί, διότι το περιβάλλον αντιμετωπίζει σοβαρά προβλήματα κι έτσι ο περιορισμός της ρύπανσης είναι μείζων θέμα. Για αυτό με την αρωγή των προηγμένων τεχνολογιών οξειδωσης των λυμάτων είναι δυνατόν να μειωθεί αισθητά το ρυπαντικό φορτίο, ιδιαίτερα όταν οι ρύποι προέρχονται από πρότυπα βιομηχανικών εκροών όπου πρέπει να τηρούνται κάποιες προδιαγραφές βάσει των νόμων. Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) είναι μέθοδοι χημικής επεξεργασίας αποβλήτων. Αυτές οι διεργασίες οξειδωσης βασίζονται στη δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου (OH), οι οποίες αποτελούν το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο στη φύση μετά το φθόριο (βλέπε πίνακα 2.1) και έχουν την ικανότητα πλήρους οξειδωσης και αδρανοποίησης πρακτικά όλων των ρύπων οργανικής προέλευσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου και μπορούν να οξειδώσουν κάθε ένωση που υπάρχει εάν στη μήτρα υπάρχει νερό. Οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (OH) παράγονται με την βοήθεια ενός ή περισσότερων πρωτογενών οξειδωτικών μέσων σύμφωνα με τις AOPs

**Πίνακας 2.1:** Κυριότερα οξειδωτικά μέσα και δυναμικά αναγωγής τους

| Οξειδωτικό Μέσο               | Ηλεκτροχημικό δυναμικό οξειδωσης (EOP),V |
|-------------------------------|--|
| Br <sub>2</sub>               | 1.09                                     |
| F <sub>2</sub>                | 3.03                                     |
| Cl <sub>2</sub>               | 1.36                                     |
| HClO                          | 1.49                                     |
| ClO <sub>2</sub>              | 1.57                                     |
| MnO <sub>4</sub>              | 1.68                                     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1.78                                     |
| O <sub>2</sub>                | 2.42                                     |
| O <sub>3</sub>                | 2.07                                     |
| OH                            | <b>2.80</b>                              |

και ως πηγές ενέργειας χρησιμοποιούν την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) ή καταλύτες όπως: το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>), το Οξείδιο του χαλκού (CuO), κ.α..

Με την εφαρμογή των AOPs παρουσιάζονται τα εξής πλεονεκτήματα:

- Μια σημαντική μείωση των παραμέτρων του νερού του BOD, COD και του TOC.
- Διασπούν τις μη βιοαποικοδομήσιμες και τοξικές οργανικές ενώσεις σε τέτοιο βαθμό ώστε τα λύματα να μπορούν να επανεισαχθούν στα ρεύματα υποδοχής τους.
- Αποδομούν ρύπους χωρίς να τους μεταφέρουν από την μια φάση στην άλλη κάτι που γίνεται στις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας.
- Χρησιμοποιούνται φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Μειώνουν σημαντικά τον όγκο της παραγόμενης ιλύος, κάτι που προσδίδει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς δεν θα προβλέπονται εγκαταστάσεις επεξεργασίας ενεργός ιλύος και από οικονομικής απόψεως θα έχουμε καλύτερη εξοικονόμηση χρημάτων.

Παρόλα αυτά πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι οι AOPs πέραν των σημαντικών προτερημάτων που έχουν δυστυχώς δεν είναι τέλειοι. Τα σημεία στα οποία υστερούν είναι τα εξής:

- Το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό, δεδομένου ότι μια συνεχής είσοδος ακριβών χημικών αντιδραστηρίων απαιτείται για τη διατήρηση της λειτουργίας τους.
- Ορισμένες τεχνικές απαιτούν προεπεξεργασία των λυμάτων για να εξασφαλίσουν μια βέλτιστη απόδοση, η οποίας θα μπορούσαν να είναι δυνητικά δαπανηρές και τεχνικά απαιτητικές.
- Τα συστήματα των AOPs δεν είναι οικονομικά αποδοτικά να χρησιμοποιούνται πριν από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία, καθώς θα έχουν μια πολύ μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων να επεξεργαστούν.
- Απαιτούν πηγή φωτός υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ μεγαλύτερη των 800Watt και με βέλτιστη τιμή τα 1600Watt για την δημιουργία των ελεύθερων ριζών.

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (βλέπε εικόνα 9) ποικίλουν και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη δομή τους, το κόστος τους, τα αντιδραστήριά τους και ως προς την εφαρμογή τους και ανάλογα με το τι επιδιώκεται επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος.



**Εικόνα 9:** Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης

### 2.1.1 Υγρή οξείδωση

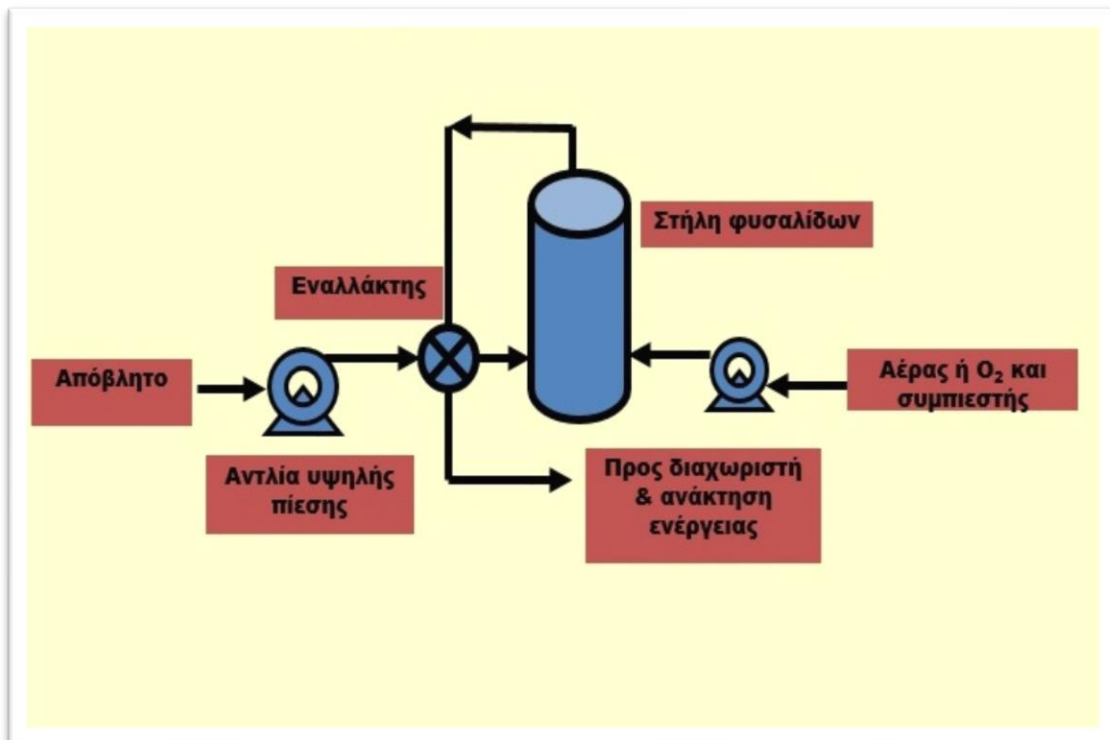
Η υγρή οξείδωση εφαρμόστηκε αρχικά από τον Zimmerman πριν από 50 χρόνια με σκοπό την αφαίρεση των οργανικών ενώσεων από την υγρή φάση με την ολική οξείδωση αυτών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, με τη χρήση οξυγόνου ή αέρα ως οξειδωτικού μέσου. Η διαδικασία είναι εξαιρετικά καθαρή επειδή δεν περιλαμβάνει τη χρήση οποιονδήποτε επιβλαβών αντιδραστηρίων, παρόλα αυτά έχουν ένα σημαντικό μειονέκτημα επειδή για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση απαιτούνται μεγάλες θερμοκρασίες και πιέσεις. Όταν οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις δεν έχουν ικανοποιητικές τιμές τότε η οξείδωση αφήνει υπολείμματα και δεν γίνεται με επιτυχία. Συνιστάται για απόβλητα πολύ αραιά για αποτέφρωση και πολύ πυκνά για βιολογικό καθαρισμό με επεξεργάσιμο οργανικό φορτίο  $10-100 \frac{kg \cdot COD}{m^3}$ . Όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας τους κυμαίνονται περίπου στους 180-320°C, στα 20-150bar και η υγρή οξείδωση πραγματοποιείται το πολύ σε δύο ώρες. Επίσης η υγρή οξείδωση λαμβάνει χώρα στην ανοργανοποίηση ή στην προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι θερμοκρασίες είναι σε υψηλά επίπεδα επειδή ευνοούν τους ρυθμούς οξείδωσης της οργανικής ύλης

σε ενδιάμεσα παραπροϊόντα όπως CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και σε ανόργανα ιόντα. Καθώς και οι πιέσεις βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα για την διατήρηση της υγρής φάσης όσο και την αύξηση της διαλυτότητας του οξυγόνου στα απόβλητα. Η μέθοδος αυτή έχει πολύ καλή απόδοση και το COD των λυμάτων μπορεί να πέσει και κάτω από 90%, το υπόλοιπο 10% αποτελείται κυρίως από οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους και βασικό προτέρημά τους είναι ότι δε προκαλούνται επιβλαβή αέρια κατά την οξείδωση παρά μόνο έχουμε περίσσεια οξυγόνου O<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>.

Η υγρή οξείδωση περιλαμβάνει (βλέπε εικόνα 8) μια αντλία υψηλής πίεσης όπου έχουμε συνεχή τροφοδοσία των αποβλήτων, έπειτα οδηγούνται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας όπου γίνεται η εναλλαγή της θερμοκρασίας διότι οι υψηλές θερμοκρασίες των αποβλήτων ευνοούν την διαδικασία της οξείδωσης. Στη συνέχεια τα απόβλητα οδεύουν στον αντιδραστήρα όπου εκεί γίνεται η διάσπαση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου. Επίσης την ίδια στιγμή εισέρχεται αέρας ή οξυγόνο O<sub>2</sub> μέσω του συμπιεστή υπό μορφή φυσαλίδων. Τέλος τα πλέον επεξεργασμένα λύματα εισέρχονται πάλι στον εναλλάκτη θερμότητας προκειμένου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και να καταλήξουν στον διαχωριστή για το διαχωρισμό της υγρής φάσης από την αέρια δηλαδή του αζώτου (N<sub>2</sub>), του οξυγόνου (O<sub>2</sub>) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Ενώ γίνεται και ανάκτηση ενέργειας δηλαδή ένα μέρος του επεξεργασμένου αποβλήτου τίθεται προς ανακυκλοφορία με φορτίο 20gr/L COD. Όσον αφορά τους αντιδραστήρες υγρής οξείδωσης χρησιμοποιούνται οι εξής τύποι:

- Στήλες φυσαλίδων
- Ιλύος
- Με καλάθι καταλύτη
- Σταθεροποιημένης κλίνης
- Διαβρεχόμενης κλίνης

και οι τρόποι λειτουργίας είναι με συνεχή ροή ή με ημισυνεχή ροή και είναι συνεχής ως προς την αέρια φάση.



Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής υγρής οξείδωσης [7]

### 2.1.2 Οζονισμός

Ο οζονισμός χρησιμοποιείται κυρίως για την απολύμανση-οξειδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων και την απομάκρυνση των σωματιδίων. Το οξειδωτικό μέσο το οποίο ενεργεί είναι το όζον ( $O_3$ ) το οποίο είναι 1,6 φορές βαρύτερο από τον αέρα, είναι σχεδόν άχρωμο αέριο, ενώ έχει μια χαρακτηριστική διαπεραστική οσμή, η οποία το καθιστά ανιχνεύσιμο από την ανθρώπινη όσφρηση σε συγκεντρώσεις στον αέρα μεγαλύτερες από 2 mg/l. Το σημείο τήξης του είναι  $-192,5^{\circ}C$  και το σημείο βρασμού του είναι  $-111,9^{\circ}C$ . Οι μηχανισμοί που γίνεται η οξείδωση είναι οι εξής:

- Η άμεση οξείδωση όπου το  $O_3$  οξειδώνει απευθείας τις οργανικές και ανόργανες ενώσεις.
- Η έμμεση οξείδωση όπου σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου σε αλκαλικό pH και η οξείδωση των οργανικών και των ανόργανων ενώσεων γίνεται από τις ρίζες υδροξυλίου.

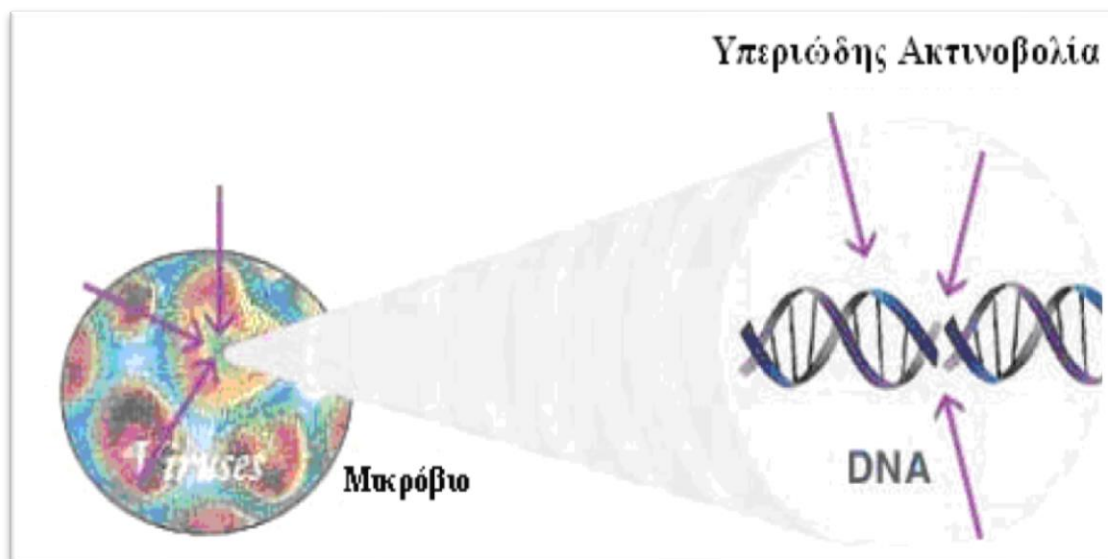
Σαν οξειδωτικό μέσο θεωρείται περιβαλλοντικά ασφαλές, αφού σε κανονικές συνθήκες δεν σχηματίζονται επιβλαβή παραπροϊόντα. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της χημικής οξείδωσης με όζον είναι ότι δεν σχηματίζονται δευτερογενή απόβλητα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τις διεργασίες της κροκίδωσης και της ενεργού ιλύος, όπου παράγονται οι αντίστοιχες λάσπες.

### 2.1.3 Φωτόλυση

Στη φωτόλυση (UV) συμβάλλει καθοριστικά η φωτεινή ενέργεια στη δημιουργία ελεύθερων ριζών υδροξυλίου. Ως πηγές φωτός ανάλογα με την μέθοδο που επιλέγεται μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους και ορατού φωτός, καθώς και, σε συγκεκριμένη περίπτωση και ηλιακή ακτινοβολία. Με την χρήση της ηλιακής ενέργειας επιτυγχάνουμε τον καθαρισμό και την αποκατάσταση του περιβάλλοντος εφόσον είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Από την απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από τον ρύπο.
- Από την απόδοση κατά την οποία γίνεται η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από τον ρύπο.

Όσον αφορά τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), όπου είναι ικανή να προκαλέσει διάφορες χημικές αντιδράσεις. Η υπεριώδης αυτή ακτινοβολία είναι περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της οποίας το μήκος κύματος στο κενό κυμαίνεται περίπου μεταξύ 60 και 380 νανομέτρων. Το όνομα προκύπτει από το φάσμα της ακτινοβολίας αυτής, που περιέχει μήκη κύματος με συχνότητες υψηλότερες από το ιώδες χρώμα του ορατού φάσματος. Ο μηχανισμός της UV είναι να διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών και τους καθιστά ανίκανους να πολλαπλασιαστούν. Όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα προκαλείται διάσπαση στο μικροβιακό DNA ή RNA.



**Εικόνα 9:** Μηχανισμός δράσης φωτόλυσης (UV) [8]

Όσον αφορά την υπέρυθη ακτινοβολία διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

- UV-A: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 315 και 400 νανόμετρα, όπου είναι το πιο ακίνδυνο είδος.
- UV-B: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 280 και 315nm και προκαλεί το μαύρισμα, αλλά μπορεί να γίνει και αυτή επικίνδυνη.
- UV-C: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 40nm και 280nm . Είναι το πιο επικίνδυνο είδος της υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς με αυτήν έχουν επιτευχθεί εργαστηριακά μεταλλάξεις.

Για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με την μέθοδο της φωτόλυσης (UV) χρησιμοποιείται η ακτινοβολία UV-C όπου προκαλεί διάσπαση των μικροοργανισμών σε μήκος κύματος περίπου στα 260nm, επίσης χρησιμοποιείται και η UV-A όπως θα δείτε και παρακάτω. Οι κύριες εφαρμογές που προτιμάται αυτή η μέθοδος είναι για την απολύμανση του νερού και την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων που περιέχουν τα απόβλητα. Τα πλεονεκτήματα που συναντώνται με την ακτινοβολία (UV) είναι:

- Παρουσιάζει υψηλή απόδοση στην διάσπαση των μικροοργανισμών.
- Δεν αφήνει τοξικά υπολείμματα κατά την διάσπαση.
- Περισσότερο αποδοτικό από το χλώριο στην απενεργοποίηση των περισσότερων ιών.
- Μη σχηματισμός υποπροϊόντων απολύμανσης στις δοσολογίες που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση.
- Δεν αυξάνει το επίπεδο των ολικών διαλυμένων στερεών στην επεξεργασμένη εκροή.
- Αποδοτικό στην καταστροφή των ανθεκτικών οργανικών συστατικών όπως η NDMA.
- (N- νιτροσοδιμεθυλαμίνη) .
- Βελτιωμένη ασφάλεια σε σχέση με την χρήση χημικών απολυμαντικών.
- Απαιτεί μικρότερο χώρο από την απολύμανση με χλώριο.
- Σε υψηλότερες δόσεις UV από αυτές που απαιτούνται, η ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τη συγκέντρωση ιχνοποσοτήτων οργανικών συστατικών (π.χ. NDMA, νιτροσοδιμεθυλαμίνη).



- Απαιτείται μικρός χώρος εγκατάστασης.
- Ευκολία στον χειρισμό: εύκολη αυτοματοποίηση και έλεγχος της διεργασίας.
- Δεν προκαλούνται γεύσεις και οσμές στο επεξεργασμένο νερό.
- Πολύ μικροί χρόνοι επαφής (της τάξης των ελαχίστων δευτερολέπτων).

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται στη φωτόλυση είναι τα εξής:

- Δεν υπάρχει άμεση μέτρηση για το ποσοστό επιτυχίας της απολύμανσης.
- Δεν παρέχει υπολειμματική συγκέντρωση.
- Λιγότερο αποδοτικό στην απενεργοποίηση κάποιων ιών στις χαμηλές δοσολογίες που χρησιμοποιούνται για κολοβακτηρίδια.
- Καταναλώνει ενέργεια.
- Είναι κρίσιμος ο υδραυλικός σχεδιασμός του UV συστήματος.
- Είναι σχετικά ακριβός ο σχεδιασμός της πειραματικής διάταξης.
- Απαιτείται μεγάλος αριθμός UV λυχνιών όταν χρησιμοποιούνται συστήματα χαμηλής πίεσης και χαμηλής έντασης.
- Οι λυχνίες χαμηλής πίεσης και χαμηλής έντασης απαιτούν καθαρισμό με οξύ για να απομακρυνθούν οι επικαθίσεις αλάτων.

Επίσης πέρα από την διάσπαση των μικροοργανισμών χρησιμοποιείται και για την διάσπαση οργανικών και ανόργανων ρύπων όπως:

- Αλογονωμένων υδρογονανθράκων (π.χ. 1,2-διχλωροαιθέριο, χλωροβενζόλιο)
- Αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH)
- Φαινολών
- Διοξινών, φουρανίων και νιτροαρωματικών ενώσεων.
- Υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.
- N- νίτροζοαμινών (N-νίτροζοδιμεθυλαμίνη, NDMA)

#### 2.1.4 Φωτόλυση με τη χρήση $H_2O_2$ και $O_3$

Συνήθως η μέθοδος της φωτόλυσης επιτυγχάνεται ακόμα όταν η ακτινοβολία συνδυάζεται με τη παρουσία ελεύθερων ριζών OH. Ως εναλλακτικούς τρόπους για την παραγωγή ριζών χρησιμοποιείται το υπεροξειδίου του υδρογόνου  $H_2O_2$  και του όζον  $O_3$ . Όσον αφορά το όζον είναι ασταθές και πρέπει να παράγεται επί τόπου, ενώ το  $H_2O_2$  μπορεί με μεγάλη ευκολία να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί καθώς βρίσκεται σε υγρή μορφή και ως οξειδωτικό υλικό έχει ακριβώς τις ίδιες ιδιότητες με αυτές του όζοντος  $O_3$ . Η χρήση του  $H_2O_2$  προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα και για το λόγο αυτό είναι μια ελκυστική μέθοδος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Χαμηλό κόστος εγκατάστασης, κεφαλαίου και λειτουργίας.
- Το  $H_2O_2$  έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό.
- Δεν παράγεται ιλύς
- Ίσως σχηματιστούν παραπροϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους τα οποία είναι εύκολα βιοαποδομήσιμα.
- Υπάρχει ελάττωση στο COD.

- Μπορεί να λειτουργεί σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και ατμοσφαιρικής πίεσης κάτι που είναι σημαντικό καθώς δε θα επηρεαστούν τα απόβλητα. Λόγω του υψηλού κόστους που παρουσιάζει το  $H_2O_2$  η μέθοδος της φωτόλυσης εφαρμόζεται ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων. Η τεχνική της φωτόλυσης με ρίζες  $H_2O_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτες απομάκρυνσης φυσικών οργανικών ενώσεων, για απομάκρυνση βαφών και για διάσπαση οργανικών ενώσεων στο νερό και στα υγρά απόβλητα. Οι ενώσεις αυτές είναι οι εξής:

- Χλωριωμένες αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις (τριχλωρο-αιθυλένιο, χλωροβενζόλιο).
- Φαινόλες και χλωριωμένες φαινόλες.
- Νιτροαρωματικές ενώσεις (νιτρο-βενζόλιο, νιτρο-τολουόλιο, δινιτρο-τολουόλιο).
- διαταρακτές της ενδοκρινικής δράσης.
- Φυτοφάρμακα.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων γίνεται σε:

- Απόβλητα ελαιοτριβείων, κατεργασίας ελιάς και διαλυμάτων φαινολικών ενώσεων.
- Απόβλητα κλωστοϋφαντουργείων: Αποχρωματισμός, απομάκρυνση της τοξικότητας, βελτίωση της βιο-διάσπασης - Υψηλή απομάκρυνση COD, μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Απόβλητα χαρτοβιομηχανιών.
- Διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ.

Τα μειονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος είναι ότι δεν είναι δυνατή η χρήση της υπεριώδης ηλιακής ακτινοβολίας καθώς απορροφάται από το στρατοσφαιρικό όζον. Επίσης λόγω της χαμηλής απορρόφησης της UV-C ακτινοβολίας που παρουσιάζει το  $H_2O_2$  σε συνδυασμό με την πιθανή υψηλή απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα συστατικά της μήτρας, τότε μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας χάνεται με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να ελαττώνεται. Ενώ απαιτείται ειδικός σχεδιασμός των αντιδραστηρίων για την αντιμετώπιση των υπολειμμάτων που αφήνει το  $H_2O_2$ . Όσον αφορά τη μέθοδο της φωτόλυσης με τη χρήση ριζών υπεροξειδίου του υδρογόνου και όζοντος επιτυγχάνεται ο σχηματισμός όλο και μεγαλύτερου αριθμού ελεύθερων ριζών υδροξυλίου.

### 2.1.5 Αντίδραση Fenton και Photo-Fenton

Μια ακόμη προηγμένη μέθοδος οξειδωσης των υγρών αποβλήτων είναι το αντιδραστήριο Fenton τα οποία είναι ομογενής διεργασία ή διαφορετικά λέγονται και ομογενής φωτοκατάλυση, ενώ βρίσκει εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Γενικά το αντιδραστήριο αυτό είναι ένα μίγμα δισθενούς σιδήρου  $Fe^{+2}$  το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό μέσο και υπεροξειδίου του υδρογόνου  $H_2O_2$ , όπου κατά την αποικοδόμηση σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες  $OH\cdot$ . Όσον αφορά το σίδηρο  $Fe^{+2}$  αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία στοιχείο του στερεού φλοιού της γης. Ανήκει στην ομάδα 8 του περιοδικού πίνακα και από βιολογικής άποψης ο σίδηρος αποτελεί απαραίτητο συστατικό όλων των οργανισμών. Με την παρουσία οξυγόνου ο δισθενής σίδηρος  $Fe^{+2}$  οξειδώνεται προς τρισθενή σίδηρο  $Fe^{+3}$  και αυτό έχει ως απόρροια η οξειδωτική δράση του συστήματος  $Fe^{+2}/H_2O_2$  να μειώνεται δραστικά. Πέρα από αυτό το μειονέκτημα προκύπτει και ένα άλλο ότι από τη μεγάλη κατανάλωση των στοιχείων που είναι στο αντιδραστήριο Fenton έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή

μεγάλων ποσοτήτων ιλύς. Επίσης η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά κατά την ακτινοβολία του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο ή διεργασία Photo-Fenton  $\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Συνέπεια του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών υδροξυλίου, η μικρότερη ποσότητα λάσπης λόγω ανακύκλωσης του καταλύτη από  $\text{Fe}^{+2}$  προς  $\text{Fe}^{+3}$  ως αποτέλεσμα της φωτεινής ακτινοβολίας. Η οξειδωση των οργανικών ενώσεων από τις ρίζες υδροξυλίου ενεργοποιεί έναν πολύπλοκο μηχανισμό αλυσιδωτών αντιδράσεων με δραστικές ρίζες, μέσω του οποίου παράγονται οργανικές ρίζες που με τη σειρά τους οξειδώνονται, έως την πλήρη ανοργανοποίηση. Το αντιδραστήριο  $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  ενδείκνυται για τιμές pH από 2 έως 4 ενώ για μεγαλύτερες τιμές pH από 5 έως 8 δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας, επειδή έχει τάση προς σχηματισμό του οξύ-υδροξειδίου του σιδήρου  $\text{FeO}(\text{OH})$ , το οποίο έχει πολύ μικρή καταλυτική δράση και καθιζάνει σε τιμές pH μεγαλύτερες του 4. Παρόλα αυτά το πρόβλημα για τα αντιδραστήρια Fenton είναι ότι δεν μπορούν να λειτουργήσουν αποδοτικά για μεγάλες τιμές pH, αλλά αυτό έχει ξεπεραστεί, καθώς με την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκατάστατων είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν αυτού του τύπου αντιδραστήρια. Ωστόσο κάποια από τα βασικά πλεονέκτημα της διεργασίας  $\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  είναι ότι:

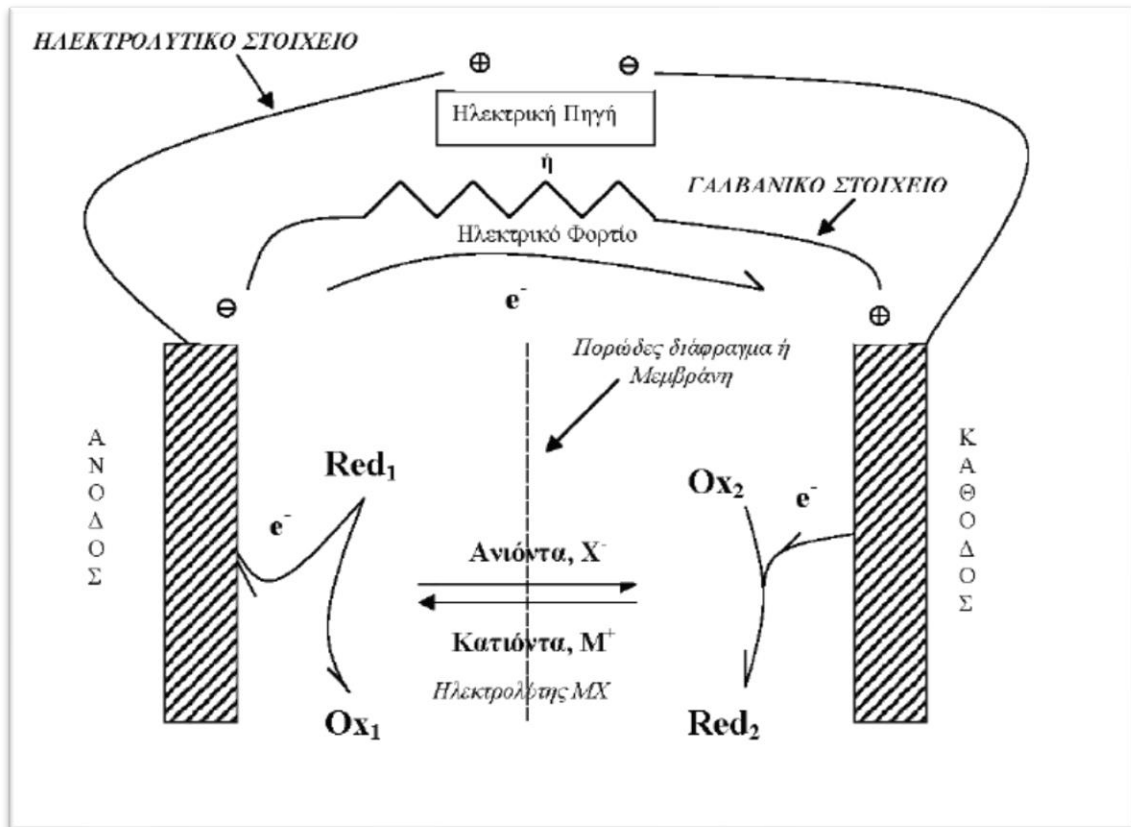
- Μπορεί να εφαρμοστεί παρουσία φωτεινής ακτινοβολίας με μήκος κύματος έως και 600nm.
- Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την επανανεργοποίηση του καταλύτη  $\text{Fe}^{+3}$  προκαλεί σημαντική μείωση στα λειτουργικά έξοδα, εφόσον μειώνεται δραστικά η ποσότητα των χημικών αντιδραστηρίων και καθιστά δυνατή την εφαρμογή της μεθόδου σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας.
- Η ομογενής φάση της αντίδρασης διευκολύνει την ανεμπόδιστη διείσδυση του φωτός, ενώ επίσης η επαφή ανάμεσα στον οξειδωτικό παράγοντα και τον οργανικό ρύπο δεν υπόκειται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας.
- Επιτρέπει την ουσιαστική συμβολή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

Όμως καμία διεργασία οξειδωσης δεν είναι τέλεια έτσι και το αντιδραστήριο αυτό έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο έχει να κάνει με τα άλατα σιδήρου. Διότι αυτός ο ομογενής καταλύτης δεν κατακρατείται, οπότε είναι αναλώσιμος και αυτό προσδίδει στην διεργασία αυτή υψηλό κόστος αντιδραστηρίων. Ενώ απαιτείται μια μετεπεξεργασία για την απομάκρυνση του σιδήρου πριν τη οριστική διάθεση των αποβλήτων.

### 2.1.6 Ηλεκτροχημική οξειδωση

Η ηλεκτροχημική οξειδωση των υγρών αποβλήτων βασίζεται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, όπου μέσα σε αυτή βρίσκονται τα υγρά απόβλητα ή διέρχονται από αυτή. Τα ηλεκτρόδια που λαμβάνουν χώρα σε αυτή τη προηγμένη διεργασία είναι τύπου DSA (διαστάσεων σταθερής ανόδου). Γενικά οι μονάδες επεξεργασίας με τη χρήση μεθόδου αυτής παρουσιάζουν μεγάλο κόστος λειτουργίας αλλά και απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ηλεκτρόδια αυτά παρασκευάζονται από την απόθεση ενός ηλεκτροχημικά ενεργού οξειδίου πάνω σε υπόστρωμα κατάλληλου μετάλλου. Η επικάλυψη οξειδίου του μετάλλου μπορεί να είναι  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  –  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Pt}$  κ.α., τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Στα ηλεκτρόδια αυτά έχουμε την άνοδο που είναι ο θετικός πόλος και εκεί υλοποιούνται

οι οξειδωτικές αντιδράσεις και την κάθοδο που είναι ο αρνητικός πόλος και εκτελούνται οι αναγωγικές αντιδράσεις. Το σύστημα στο οποίο απαρτίζεται η διεργασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης φαίνεται στη παρακάτω εικόνα και είναι μια απλή αναπαράσταση μίας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης.



**Εικόνα 10:** Αναπαράσταση μιας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης [9]

Η ηλεκτροχημική κυψέλη αποτελείται από:

- Δύο ηλεκτρόδια όπου προαναφέραμε (την άνοδο και την κάθοδο).
- Δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών ( $Ox_1/Red_1$  και  $Ox_2/Red_2$ ) όπου μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη ( $Ox$ ) στην ανοιγμένη ( $Red$ ) μορφή της με ανταλλαγή ηλεκτρονίων.
- Ένα ηλεκτρολυτικό μέσο όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιονική μεταφορά των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται/αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι κάποιο υδατικό διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος ή τήγμα άλατος.
- Εξωτερικό κύκλωμα, απαρτιζόμενο από μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, επαφές και σύρματα, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτή.

Τέλος οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση είναι:

- Η άμεση οξείδωση πραγματοποιείται πριν τη δημιουργία  $O_2$  στην άνοδο, όπου εκεί γίνεται η επίζηση των ρύπων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων.

- Η έμμεση οξείδωση υλοποιείται στην περιοχή που γίνεται έκλυση του O<sub>2</sub> και γίνεται από δραστικά οξειδωτικά είδη που σχηματίζονται ηλεκτροχημικά και μερικά από αυτά είναι οι ρίζες OH, το O<sub>3</sub> και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 2.1.7 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο αποτελείται από τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική. Η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα σε υδατικά αιωρήματα ημιαγωγών (TiO<sub>2</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, ZnS, κ.α.) που μπορούν να δράσουν με την παρουσία υπεριώδης ή ορατής ακτινοβολίας. Χρησιμοποιείται για την οξείδωση οργανικών ρύπων καθώς και για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών. Επίσης ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται ο σχεδιασμός των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η οξείδωση με επιτυχία. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη ετερογενή φωτοκατάλυση θα ακολουθήσουν στην επόμενη υποενότητα.

### 2.1.8 Αντιδράσεις προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης

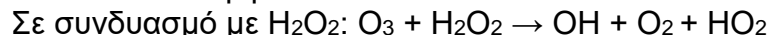
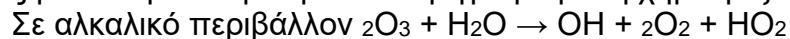
Στη συνέχεια ακολουθούν οι αντιδράσεις που οδηγούν στη δημιουργία των OH για κάθε μια από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.

- Υγρή Οξείδωση

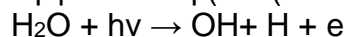
Στην υγρή οξείδωση καθώς το νερό βρίσκεται σε υπερκρίσιμες συνθήκες σχηματίζονται οι ρίζες OH.

- την οζονόλυση (O<sub>3</sub>)

Στην οζονόλυση η παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης του όζοντος με το νερό και μπορεί να περιγραφεί με τη χημική εξίσωση:

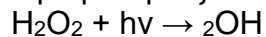


- τη φωτόλυση (UV (hν<200nm))

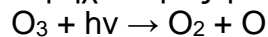


- τη χρήση (UV-B,C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (210<hν<300, UV-C/O<sub>3</sub>, (200<hν<280))

Ο μηχανισμός φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση:

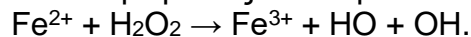


Ο μηχανισμός φωτόλυσης του όζοντος μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση:

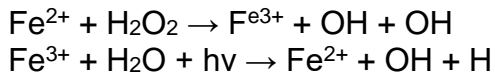


- τα αντιδραστήρια Fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και Photo-Fenton (Fe<sup>+2</sup>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),

Κατά την αντίδραση αυτή ιόντα σιδήρου αντιδρούν με το υπεροξειδίο του υδρογόνου παράγοντας ιόντα τρισθενούς σιδήρου και ρίζες υδροξυλίου:

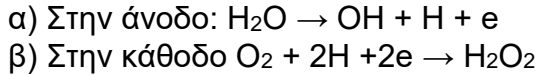


Στην περίπτωση που έχουμε photo-Fenton αυτή συνδυάζει το κλασσικό αντιδραστήριο Fenton με την υπεριώδη ακτινοβολία. Το αποτέλεσμα είναι ο φωτολυτικός επανασχηματισμός των ιόντων του δισθενούς σιδήρου που θα μπορούσαμε να πούμε ότι δρουν καταλυτικά. Ο σχηματισμός ριζών υδροξυλίου κατά τη μέθοδο αυτή μπορεί συνοπτικά να περιγραφεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:



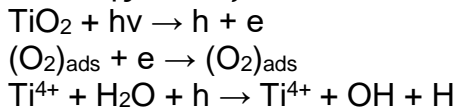
- την ηλεκτροχημική οξειδωση

Στην ηλεκτροχημική οξειδωση οι αντιδράσεις παραγωγής οξειδωτικών μέσων λαμβάνουν χώρα πάνω στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και θα μπορούσαν να συνοψιστούν στις εξής:



- την ετερογενή φωτοκατάλυση

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μέθοδοι κατά τις οποίες στερεά σωματίδια ενός ημιαγωγικού υλικού απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία ( $315\text{nm} < h\nu < 400\text{nm}$ ) και παράγουν ρίζες υδροξυλίου καθώς και άλλες ρίζες μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των σωματιδίων. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως ετερογενής γιατί υπάρχουν δύο ενεργές φάσεις, η στερεή και η υγρή. Τυπικό παράδειγμα ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ):



*«Αν η πεταλούδα κινήσει τα φτερά της στον Αμαζόνιο μπορεί να φέρει βροχή στην Κίνα», Έντουαρντ Λόρεντζ*

## 2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

### 2.1.1 Τι είναι η φωτοκατάλυση και σε τι διακρίνεται

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης όπως είδαμε και στην προηγούμενη υποενότητα διαφέρουν μεταξύ τους ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους, με την εφαρμογή τους και σε άλλους τομείς. Παρόλες τις διαφορές που έχει η κάθε μέθοδος οξειδωσης, καταλήγουν σε ένα και μόνο ένα συμπέρασμα ότι στοχεύουν στην μείωση του ρυπαντικού φορτίου για να υλοποιηθεί με επιτυχία η απολύμανση του νερού. Ο ρόλος της απολύμανσης του νερού είναι αρκετά σημαντικός ειδικά στον 21<sup>ο</sup> αιώνα, όπου συνεχώς αυξάνεται η ζήτηση για νερό μιας και δεν είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και αργά η γρήγορα τα αποθέματα πόσιμου νερού θα εξαντληθούν. Το περιβάλλον συνεχώς έρχεται αντιμέτωπο με το φαινόμενο της ρύπανσης των υδάτων καθώς η επεξεργασία των λυμάτων που γίνεται στο νερό είναι μηδαμινή. Πολύ είναι αυτοί που διοχετεύουν υγρά απόβλητα στο φυσικό περιβάλλον χωρίς να αναρωτιούνται πόσο ρυπαίνουν το περιβάλλον ή τις επιπτώσεις που θα έχουν και οι ίδιοι από αυτήν τους τη πράξη μελλοντικά. Έτσι η προηγμένη διαδικασία οξειδωσης που θα αναλυθεί λεπτομερώς και θα συνεισφέρει στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση.

Η σημασία της λέξης φωτοκατάλυσης είναι σύνθετη. Με το όρο «φώτο» εννοείτε ότι υπάρχει αρωγή με μορφή κατάλληλης ενέργειας φωτονίων και με τον όρο κατάλυση εννοείται ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης που επιτυγχάνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δυο βασικές κατηγορίες στις ομογενείς και στις ετερογενείς. Η ομογενής φωτοκατάλυση λέγεται έτσι όταν ο φωτοκαταλύτης και το φωτοκαλυτικό σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ σε αντίθετη περίπτωση λέγεται ετερογενής. Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη γκάμα ενεργειακών και περιβαλλοντικών εφαρμογών και θεωρείται πλέον η πιο καινούργια από τις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης αποβλήτων και λόγω των πλεονεκτημάτων που έχει επιφυλάσσει μεγάλη εξέλιξη. Ένας από τους λόγους που την κάνει ξεχωριστή μέθοδο είναι ότι με την ανάμειξη ενός καταλύτη με το φως είτε γίνεται με τεχνικό (λάμες) είτε με φυσικό τρόπο (ηλιακό φως) και με την ανάμειξη του οξυγόνου επιτυγχάνεται πλήρης οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε νερά και απόβλητα. Επίσης η διεργασία αυτή βρίσκει εφαρμογή και στα εξής:

- Στις μερικές ή ολικές οξειδώσεις.
- Στην αφυδρογόνωση.
- Στην ανάκτηση μετάλλων.
- Η απομάκρυνση των αερίων ρύπων.
- Η απομάκρυνση τοξικών και βαρέων μετάλλων.

Κύριο πλεονέκτημα είναι ότι κατά την οξείδωση δεν σχηματίζονται παράγωγα χλωρίου κατά την απολύμανση του νερού με χλώριο, όμως έχει απουσία υπολειμματικής δράσης και αυτό αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου αυτής και για τον λόγο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκατεργασίας πριν τη χλωρίωση.

### **2.1.2 Τα είδη των μηχανισμών της ετερογενούς φωτοκατάλυσης**

Ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (ορισμός βλέπε υποενότητα 2.1) όπου είναι ένας από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Η φωτοαποικοδόμηση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη βασίζεται κυρίως σε δυο μηχανισμούς της που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και διακρίνονται σε ορατή και υπεριώδης. Όταν το δείγμα φωτοβολείται με ορατή ακτινοβολία τότε ο μηχανισμός ονομάζεται ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση και όταν φωτοβολείται με υπεριώδης ακτινοβολία γίνεται φωτοδιέργεση του καταλύτη και ονομάζεται άμεση φωτοκατάλυση.

### **2.1.3 Ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση**

Στην ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση το μήκος κύματος πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 400nm και αφορά τη φωτοδιέργεση του προσροφημένου ρύπου με ορατή ακτινοβολία. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διέγερση του ρύπου με ορατό φως είναι η δυνατότητα απορρόφησης του ρύπου στο ορατό μέσω των χαρακτηριστικών χρωμοφόρων ομάδων του. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη φωτοαποικοδόμηση χρωστικών, που έχουν την

ικανότητα να απορροφούν στο ορατό. Εάν στη φωτοδιεγερμένη ουσία, η διεγερμένη κατάσταση της είναι υψηλότερη ενεργειακά από την ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη  $\text{TiO}_2$ , τότε τα ηλεκτρόνια από τη διεγερμένη κατάσταση του ρύπου μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε η διεγερμένη ουσία οξειδώνεται στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα. Η κατιονική ρίζα υφίσταται αποικοδόμηση μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που οδηγούν στα τελικά προϊόντα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Όσον αφορά τον δεύτερο μηχανισμό της ετερογενούς φωτοκατάλυσης η ακτινοβολία είναι υπεριώδης και κυμαίνεται το μήκος κύματος από 40nm έως και 280nm. Όμως πριν την περιγραφή της άμεσης φωτοκατάλυσης είναι απαραίτητη η αναφορά κάποιων σημαντικών ορισμών, που σχετίζονται με την ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ημιαγωγικών υλικών, και η οποία θα μας βοηθήσουν στην πληρέστερη κατανόηση της φωτοκατάλυσης και είναι οι εξής:

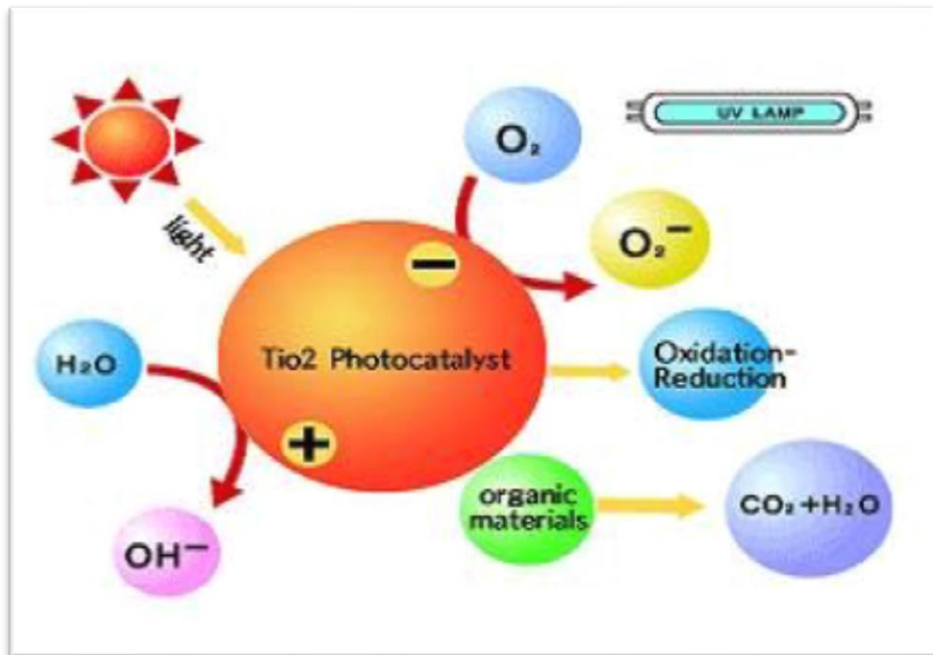
- Conduction band (CB) – διεγερμένη στοιβάδα ή στοιβάδα αγωγιμότητας: Μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα ή σχεδόν ελεύθερα.
- Valence band (VB) – στοιβάδα σθένους: Η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό ή μονωτή που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 K.
- Band gap (BG): Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.
- Band gap energy (E<sub>bg</sub>): Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγό. Η E<sub>bg</sub> καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη.

#### 2.1.4 Άμεση φωτοκατάλυση

Στην άμεση φωτοκατάλυση οι ημιαγωγοί εμφανίζουν μια κενή ενεργειακή περιοχή που εκτείνεται από το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο της γεμάτης ηλεκτρονία ζώνης σθένους (VB), μέχρι το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της άδειας ζώνης αγωγιμότητας (CB) που ονομάζεται ενεργειακό χάσμα. Απορρόφηση λοιπόν ενός φωτονίου με ενέργεια ( $h\nu$ ) ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του καταλύτη  $\text{TiO}_2$  προκαλεί διέγερση ενός ηλεκτρονίου ( $e^-$ ) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ . Ταυτόχρονα, λόγω της φωτοδιέγερσης του ηλεκτρονίου, στη ζώνη σθένους δημιουργείται ένα ισοδύναμο θετικό φορτίο που ονομάζεται οπή. Μια πιθανή ενεργειακή μετάπτωση του παραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής είναι η “μετανάστευσή” του στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Στην επιφάνεια, το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής μπορεί, είτε να επανασυνδεθεί εκκλύοντας θερμότητα, είτε να συμμετάσχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου. Ο χρόνος ζωής μέχρι την επανασύνδεση, ενός φωτοπαραγόμενου ζεύγους είναι της τάξεως μερικών νανοδευτερολέπτων. Παρόλα αυτά, ο χρόνος είναι αρκετός ώστε να πραγματοποιηθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Η φωτοπαραγόμενη οπή μπορεί να οξειδώσει μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  σε ρίζες υδροξυλίου (OH), οι οποίες προκαλούν μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων που οδηγούν στην οξείδωση των οργανικών ρύπων σε απλούστερα συστατικά (προς  $\text{CO}_2$ ,



ανόργανα άλατα), ή μπορεί να αντιδράσει με ένα δότη ηλεκτρονίων με τον οποίο έρχεται σε επαφή ο καταλύτης. Παρόμοια, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να ενωθεί με ένα δέκτη ηλεκτρονίων όπως το  $O_2$ , με αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων ( $O_2^-$ ), τα οποία στην συνέχεια σχηματίζουν υπεροξειδικές ρίζες ( $H_2O_2$ ) και στην συνέχεια  $H_2O$ . Τέλος το  $H_2O_2$  μπορεί να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος. Όσον το στάδιο της ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το  $TiO_2$  σε άλλα μόρια είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση που αυτά τα μόρια είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη (βλέπε εικόνα 11).



**Εικόνα 11:** Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση  $TiO_2$  [10]

### 2.1.5 Κινητική

Μετά από μια σωρεία πειραματικών μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στην κινητική των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων έχει αποδειχτεί ότι ακολουθείται κινητική ψευδο-πρώτης τάξης σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H). Με το μοντέλο αυτό βρίσκεται η ταχύτητα μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, όπου αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς με τον υπολογισμό του ρυθμού αποδόμησης των ρύπων θα αποφευχθούν διάφορα προβλήματα κατά την εκτέλεση του πειράματος. Η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης δίνεται από την εξίσωση:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r * \theta_A = \frac{k_r * K_{ads} * C}{1 + K_{ads} * C} \quad (1)$$

όπου:  $r$  είναι η ταχύτητα της αντίδρασης σε (mgr/l/min)

$C$  είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε (mgr/l)

$t$  είναι ο χρόνος φωτοβόλησης σε (min)

$k_r$  είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης σε (mgr/l/min)

$K_{ads}$  είναι η σταθερά προσρόφησης σε (l/mgr).

Ενώ όταν οι συγκεντρώσεις του ρύπου είναι πολύ μικρές η εξίσωση γράφεται

ως εξής: 
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r * K_{ads} * t = k_{app} * t \quad (2)$$

ή 
$$C_t = C_0 * e^{-k_{app} * t} \quad (3)$$

όπου:

$$k_{app} = k_r * K_{ads} \quad (4)$$

Η γραφική αναπαράσταση του  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης δίνει μια ευθεία γραμμή, όπου η κλίση της ευθείας είναι ισούται με την φαινόμενη τιμή της σταθεράς της ταχύτητας ( $k_{app}$ ).

### 2.1.6 Παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης για να εκτελεστεί με επιτυχία και να φέρει θετικά αποτελέσματα στην επεξεργασία των αποβλήτων πρέπει να εξετασθούν οι εξής παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την διεργασία αυτή:

- Η συγκέντρωση του καταλύτη.
- Η Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων.
- Το pH του διαλύματος.
- Η ένταση και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.
- Η συγκέντρωση οξειδίου.
- Η παρουσία ιόντων.
- Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα.

Η συγκέντρωση του καταλύτη συμβάλλει στον επηρεασμό της ταχύτητα αντίδρασης όταν ο καταλύτης είναι διάσπαρτος στον αντιδραστήρα, δηλαδή όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη αυξάνεται και η ταχύτητα αντίδρασης οπότε είναι ανάλογα μεταξύ τους. Παρόλα αυτά πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο 1 λίτρο υγρών αποβλήτων πόσα γραμμάρια καταλύτη αντιστοιχούν προκειμένου να βελτιστοποιηθεί και επιταχυνθεί η διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Από 0.8–0.9 gr/l η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης αυξάνεται, ενώ από 0.9–1.0 gr/l και μέχρι 4 gr/l παρατηρείται μείωση της ταχύτητας της φωτοκατάλυσης. Επίσης όταν η συγκέντρωση του καταλύτη ξεπεραστεί να μεν η ταχύτητα αντίδρασης θα αυξηθεί, αλλά η απόδοση της διεργασίας μειωθεί λόγω θολότητας που θα δημιουργηθεί στο διάλυμα. Για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης του καταλύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ρύπου, το τύπο της ακτινοβολίας, το είδος και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων ιδιαίτερα σε διαλύματα χρωστικών ουσιών επηρεάζουν τον ρυθμό της φωτοαποικοδόμησης. Η ταχύτητα είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση της χρωστικής που περιέχεται σε ένα διάλυμα. Ο ρυθμός της φωτοαποικοδόμησης συνδέεται με το σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου όπου και αυτά είναι ανάλογα με τη σειρά τους. Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση χρωστικής το διάλυμα τότε αυξάνεται και η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ των μορίων χρωστικής και των οξειδωμένων μορίων ή των σχηματιζόμενων ριζών, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Σε υψηλές όμως συγκεντρώσεις χρωστικής μειώνεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του καταλύτη, λόγω της απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια της

χρωστικής. Ενώ σε μεγάλη συγκέντρωση χρωστικής, μειώνεται ο σχηματισμός ριζών  $\text{OH}^-$ .

Το pH του διαλύματος επηρεάζει τη δραστηριότητα του καταλύτη και εξαρτάται από το φορτίο των κόκκων, το μέγεθος των συσσωματωμάτων και τη θέση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης δεν επηρεάζεται για τιμές pH από 4 έως 10. Ενώ οι τιμές πέρα από το εύρος τιμών για το pH δεν ενδείκνυνται διότι η επεξεργασία πρώτον προσφέρει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και δεύτερον πρόκειται η επεξεργασία να είναι πιο δαπανηρή. Όσον αφορά τις βιομηχανίες τροφίμων συνήθως τα υγρά απόβλητα είναι πολύ όξινα ή πολύ βασικά κι έτσι πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή για να εφαρμοσθούν οι απαραίτητες διεργασίες για να πραγματοποιηθεί η επεξεργασία. Το pH ενός οξειδίου του οποίου είναι ουδέτερα φορτισμένο η επιφάνεια αυτή λέγεται ισοηλεκτρικό σημείο ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ). Ανάλογα με το είδος του καταλύτη τα όρια στα οποία βρίσκεται το  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  αλλάζουν. Εάν το  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$  η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη, ενώ εάν το  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$  τότε η επιφάνεια του καταλύτη είναι αρνητικά φορτισμένη. Παρόλα αυτά κατά την βιολογική επεξεργασία η τιμές του pH πρέπει να κυμαίνονται όσο το δυνατόν πιο κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο για είναι καλύτερη η αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και του ρύπου. Συνεπώς όσο πιο κοντά στο  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  είναι το pH των υγρών αποβλήτων τόσο καλύτερη αλληλεπίδραση υπάρχει και τόσο καλύτερα βελτιστοποιείται ο βαθμός αποδόμησης.

Για να μπορέσει να ολοκληρωθεί με επιτυχία η φωτοκαταλυτική διάσπαση του ρυπαντικού φορτίου απαραίτητη είναι η παρουσία του οξυγόνου. Με το οξυγόνο επιτυγχάνεται η ανοργανοποίηση του ρύπου, εφόσον μιλάμε συνήθως για οργανικούς ρύπους. Η αντίδραση που περιγράφει τη διαδικασία αυτή είναι:  $\text{Οργανικός ρύπος} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ανόργανα οξέα}$ , όσον αφορά τη χρήση καθαρού οξυγόνου ή αέρα δεν παίζει κάποιο ρόλο.

Ιδιαίτερο ρόλο έχει ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα για να μπορέσει να ακτινοβολείται σε ομοιόμορφη κατανομή ο καταλύτης. Σε μια εγκατάσταση μικρής κλίμακας είναι σχετικά εύκολο να επιτευχθεί αυτό, αλλά σε μεγάλες κλίμακες είναι αρκετά δύσκολο και σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή στη επιφάνεια του καταλύτη στο μέγιστο επιτρεπόμενο όριό του. Ενώ σε περιπτώσεις που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος πρέπει πάλι να σχεδιαστεί ο αντιδραστήρας με τον κατάλληλο τρόπο για να ακτινοβολείται όσο τον δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια του καταλύτη.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης είναι τόσο η ένταση της ακτινοβολίας όσο και το μήκος κύματός της. Βάσει ερευνητικών μελετών η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε χαμηλές εντάσεις φτάνει έως και  $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$  η ένταση του φωτός αυξάνεται γραμμικά με τον ρυθμό αποδόμησης του ρύπου, σε μέτρια ένταση φωτός είναι  $25 \text{ mW}/\text{cm}^2$  ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός, ενώ σε μεγάλη ένταση φωτός η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης, η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της έντασης του φωτός. Η προαναφερθείσα επίδραση της έντασης του φωτός στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής. Σε χαμηλή ένταση φωτός, επικρατεί ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων – οπών, ενώ όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής δρα ανταγωνιστικά προς το μηχανισμό σχηματισμού, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας εξαρτάται από το είδος του φωτοκαταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί. Δηλαδή ανάλογα με τον καταλύτη την ενέργεια

που έχει στην κενή του ζώνη υπολογίζεται το ιδανικό μήκος κύματος. Όσον αφορά το ηλιακό φως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις.

Η παρουσία των ιόντων στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί ιδιαίτερη παράμετρο επηρεασμού της διάσπασης των ρύπων τους. Αυτό συμβαίνει διότι με τη παρουσία των ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{Cl}^-$  επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου, εφόσον οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου καταναλώνονται και τέλος απορροφούν και την υπεριώδες ακτινοβολία.

### 2.1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσιάζει κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, βάσει αυτών και αναλόγως τους στόχους που πρέπει να επιτευχθούν κρίνεται εάν είναι η ορθή μέθοδος για την διάσπαση των ρύπων. Τα πλεονεκτήματα που έχει είναι τα εξής:

- Η λειτουργία μπορεί να γίνει σε πίεση και θερμοκρασία δωματίου.
- Υπάρχει δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του καταλύτη.
- Το σύστημα λειτουργεί σε μικρές συγκεντρώσεις και δεν απαιτούνται πρόσθετες ουσίες.
- Είναι αποτελεσματική σε αλογονομένες ενώσεις οι οποίες είναι τοξικές για ορισμένους μικροοργανισμούς στους βιολογικούς καθαρισμούς.
- Είναι αποτελεσματική και στην απολύμανση των επεξεργασμένων λυμάτων ή υδάτων.
- Επιτυγχάνεται πλήρης ανοργανοποίηση πολλών οργανικών ρύπων.
- Η μέθοδος είναι απλή και έχει μικρό κόστος.

Ενώ τα μειονεκτήματα είναι τα εξής:

- Κατά τον σχεδιασμό των αντιδραστήρων σε βιομηχανική κλίμακα έγκειται στο ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολία της επιφάνειας του καταλύτη εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός, της απορρόφησης του φωτός από το υγρό.
- Σε σύγκριση με το ρυθμό των συμβατικών αντιδράσεων ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Για αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν τον καταλύτη σε μορφή αιωρήματος απαιτείται φίλτρανση του δείγματος όπου είναι χρονοβόρα και δαπανηρή μέθοδος.

### 2.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Για να μπορέσει να εκτελεστεί με επιτυχία η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης πέρα από τη παρουσία του ηλίου απαιτείται και η προσθήκη φωτοκαταλύτη. Οι φωτοκαταλύτες είναι ημιαγώγιμα στερεά και μπορούν να επάγουν αντιδράσεις, ενώ δεν καταναλώνονται κατά την διαδικασία και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές,

αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Ένα μειονέκτημα τους είναι ο επανασυνδυασμός των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, οπότε οδηγούμαστε στην παραγωγή φωτονίων ή θερμότητας (αντίδραση επανασύνδεσης) και όχι παραγωγή ριζών υδροξυλίου, μειώνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ημιαγωγών. Τρόποι αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι είτε η προσθήκη ενώσεων που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (IEAs) είτε η προσθήκη οξειδωτικών, δημιουργώντας εναλλακτικές «πηγές» ριζών υδροξυλίου. Μία κοινή λύση είναι η παροχή O<sub>2</sub> στο διάλυμα για την δέσμευση των ηλεκτρονίων και την παράταση της ζωής των θετικών οπών. Για να είναι ένας ημιαγωγός φωτοχημικά ενεργός, ώστε να μπορεί να ενεργοποιήσει τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, θα πρέπει το δυναμικό οξειδωσης της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό. Έτσι θα μπορούν να δημιουργηθούν οι ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια θα μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό για να μπορέσει να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο.

Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης (E<sub>bg</sub>) του φωτοκαταλύτη και δίνεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:  $E_{bg} = h * \frac{c}{\lambda_{min}} \rightarrow \lambda_{min} = 1240/E_{bg}$ , όπου:

- Το E<sub>bg</sub> είναι η ενέργεια κενής ζώνης.
- Το λ<sub>min</sub> είναι το ελάχιστο μήκος κύματος.
- Το h είναι η σταθερά του Planck (6.6261\*10<sup>-34</sup> J\*sec)
- Το c είναι η σταθερά του φωτός (2.99792\*10<sup>8</sup> m/s)

Οι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για την υλοποίηση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης όπου έχουν αναφερθεί και παραπάνω φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα με τα δυναμικά οξειδωσής τους. Παρόλα αυτά για να μπορέσουν να είναι ικανοί οι φωτοκαταλύτες για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του ρυπαντικού φορτίου θα πρέπει να έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Να είναι φωτοκαταλυτικά ενεργοί.
- Να μην είναι τοξικοί.
- Να είναι χαμηλού κόστους.
- Να είναι φωτοσταθερός, δηλαδή να μην παθαίνει φωτοδιάβρωση.
- Να μπορεί να αξιοποιεί το φως στο υπεριώδες ή στο ορατό.

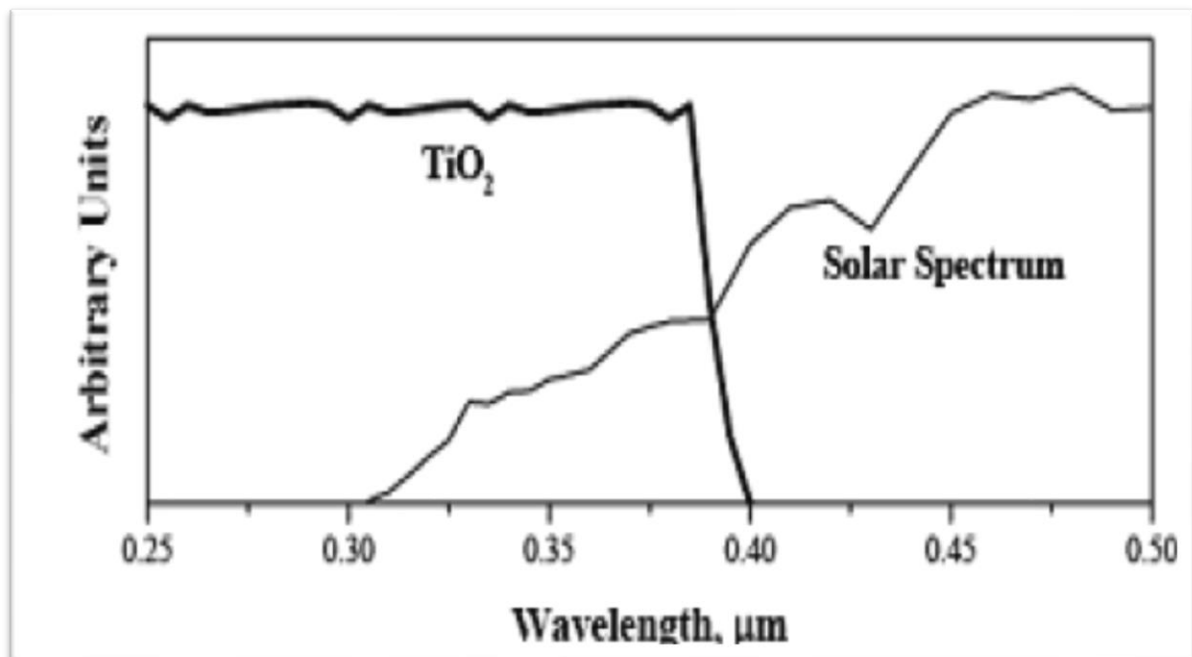
**Πίνακας 2.2:** Ενεργειακά χάσματα διαφόρων φωτοκαταλυτών

| Φωτοκαταλύτες             | Ενεργειακό χάσμα (eV) |
|---------------------------|-----------------------|
| Si                        | 1.1                   |
| TiO <sub>2</sub> (rutile) | 3.0                   |
| WO <sub>3</sub>           | 2.7                   |
| ZnS                       | 3.7                   |

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| SnO <sub>2</sub>                 | 3.5  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 2.2  |
| CuO                              | 1.2  |
| TiO <sub>2</sub> (anatase)       | 3.23 |
| CdS                              | 2.4  |
| SrTiO <sub>3</sub>               | 3.4  |
| WSe <sub>2</sub>                 | 1.2  |
| a-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.1  |

### 2.3.3 Χρήση του TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτης

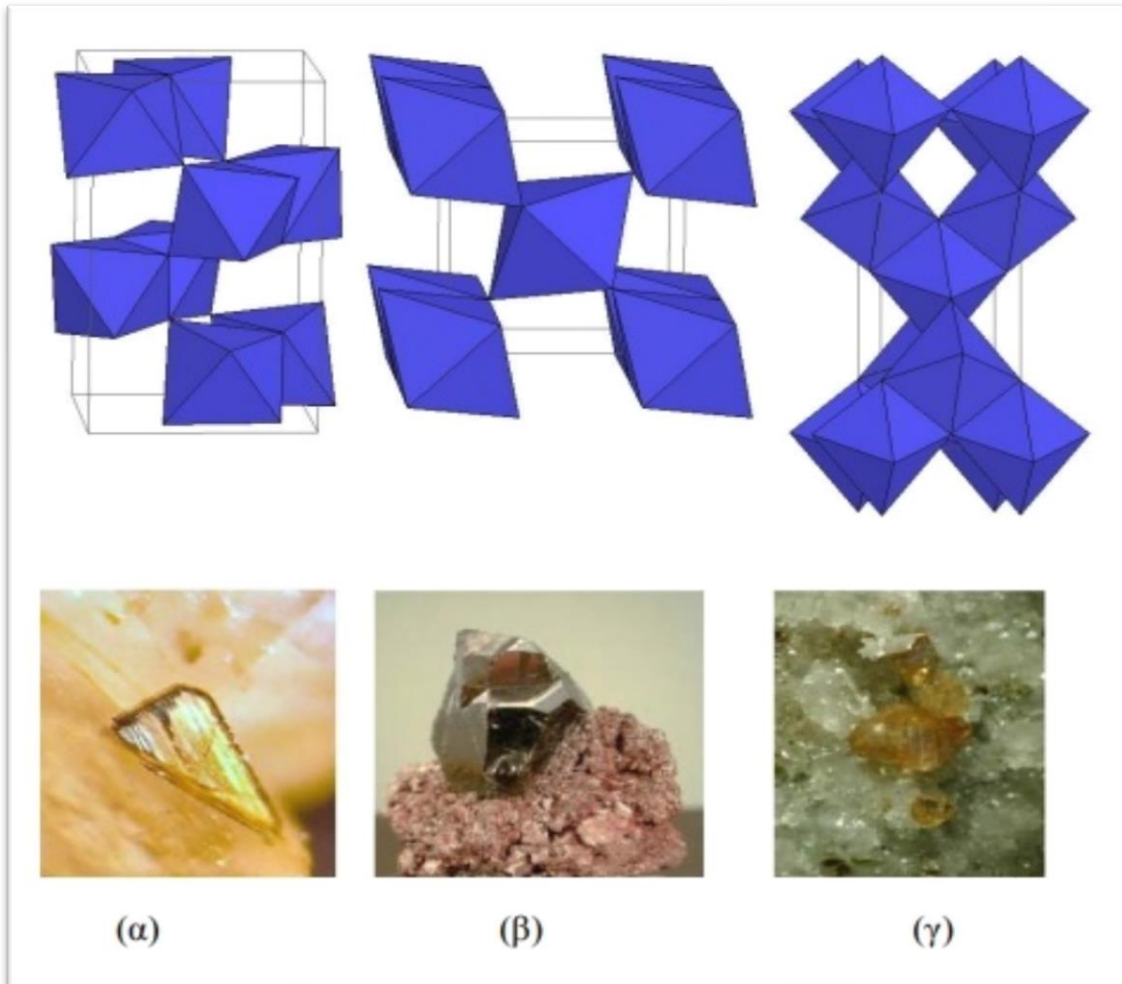
Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν και θα αναλυθούν εκτενώς το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) και το οξείδιο του χαλκού (CuO), διότι θα χρησιμοποιηθούν σε πειραματική διάταξη. Όσον αφορά το TiO<sub>2</sub> εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλογραφικές μορφές: του ανατάση, του ρουτιλίου και του μπρουκίτη. Μόνο οι δύο πρώτες μορφές χρησιμοποιούνται σαν φωτοκαταλύτες, έχουν μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 5% του ηλιακού φάσματος (Parsons, 2004)



Εικόνα 12: Φάσμα απορρόφησης του TiO<sub>2</sub> και φάσμα απορρόφησης του ήλιου

Το ημιαγώγιμο αυτό στερεό μπορεί να βρίσκεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές όπου είναι:

- Το ρουτίλιο όπου η δομή του είναι σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες και για αυτό το λόγο μπορεί να βρεθεί ακόμα και σε πυριγενή πετρώματα.
- Ο ανατάσης όπου η δομή του είναι πιο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ο μπρουκίτης όπου βρίσκεται σε διάφορα ορυκτά και ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα.



**Εικόνα 13:** Κρυσταλλική δομή [α] μπρουκίτης [β] ρουτίλιο [γ] ανατάση [11]

Οι περισσότερες από τις ιδιότητες του ρουτιλίου και του ανατάσης είναι ίδιες, όπως η σκληρότητα, η πυκνότητα και η γυαλάδα, ενώ παρουσιάζουν κάποιες διαφορές λόγω της κρυσταλλικής δομής που έχουν και αλλάζουν κάποιες παράμετροι. Οι διαφορές που προκύπτουν λόγω των κρυσταλλικών δομών είναι οι εξής:

- Η δομή του ρουτιλίου είναι λιγότερο δραστική σε σχέση με τη δομή του ανατάσης που είναι πιο δραστική, διότι παρασκευάζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες (<600°C) σε αντίθεση με το ρουτίλιο που κατασκευάζεται πάνω από 800°C. Επομένως προκύπτει μεγαλύτερη ενεργός επιφάνεια η οποία είναι έτοιμη για προσρόφηση και φωτοκατάλυση (Herrmann, 1999).
- Η δομή του ανατάσης είναι φωτοκαταλυτικά ενεργή διότι έχει μεγαλύτερο ενεργειακό κενό, δηλαδή ο ανατάσης έχει  $E_{bg}=3.23\text{eV}$  και αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία περίπου στα 388nm και το ρουτίλιο έχει  $E_{bg}=3.0\text{eV}$  και αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία περίπου στα 413nm.

- Η δομή του ανατάση είναι πιο ενεργή οφείλεται στο ότι η δομή του ρουτιλίου έχει γρηγορότερο επανασυνδυασμό του ζεύγους οπής ηλεκτρονίου και έτσι υπάρχει μικρότερη δυνατότητα προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.
- Η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση είναι πιο υψηλά στο ενεργειακό διάγραμμα και έχει καλύτερη αναγωγική ικανότητα από το ρουτίλιο όπου η ζώνη αγωγιμότητας του είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται προκειμένου να γίνει ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε αέριο υδρογόνο.

Το  $\text{TiO}_2$  κοινώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε μορφή αιωρήματος είτε ως επίστρωση σε κάποιο υπόστρωμα. Όμως προτιμάται η χρήση σε μορφή αιωρήματος διότι παρέχει μεγαλύτερη επιφάνεια και ανακτάται μετά τη χρήση χωρίς μεγάλη δυσκολία. Σε περίπτωση που προτιμηθεί η χρήση του ως επίστρωση σε κάποιο υπόστρωμα τότε ελαχιστοποιείται η ανάγκη για διήθηση και φυγοκέντρηση, ενώ μειώνεται και η αποτελεσματικότητά του κατά 60-70% κάτι που αποτελεί μειονέκτημα για την διαδικασία (Gaya and Abdulah, 2008). Βέβαια πριν χρησιμοποιήσουμε τον ημιαγωγό αυτό αξίζει να μελετηθούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που συναντώνται και αυτά είναι:

Τα πλεονεκτήματα:

- Πορώδης υφή, αρκετά ομοιογενής κατανομή των πόρων. Μέγεθος πόρων 25-45 nm.
- Μεγάλη ενεργή επιφάνεια με πολύπλοκη μορφολογία, υψηλό παράγοντα τραχύτητας και πολύ μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας. Δρα ουσιαστικά ως ιδανικό υπόστρωμα που προσροφά μεγάλες συγκεντρώσεις πρωτεϊνικών μορίων.
- Ημιαγωγός η τύπου με ενεργειακό χάσμα  $\sim 3,23$  eV επιτρέπει τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.
- Το ισοηλεκτρικό σημείο του  $\text{TiO}_2$  (4,9-5,2) καθιστά εύκολη την διαδικασία ακινητοποίησης θετικά φορτισμένων πρωτεϊνών όπως του κυτοχρώματος c και της αιμοσφαιρίνης.
- Οπτικά διαφανές υλικό στο ορατό φως (390-800 nm), το φάσμα απορρόφησης του  $\text{TiO}_2$  δεν συμπίπτει με το φάσμα απορρόφησης της πρωτεΐνης, γι' αυτό είναι εύκολη η παρακολούθηση της ακινητοποίησης.
- Η παρασκευή του είναι εύκολη και χαμηλού κόστους.

Τα μειονεκτήματα είναι:

- Πρέπει να φυλάσσεται σε καθαρό, χωρίς σκόνη και υγρασία περιβάλλον. Αν για κάποιο λόγο δεν επιτευχθεί αυτό τότε καταστρέφεται το υλικό (χάνει τις ιδιότητές του και την ομοιογένεια).
- Εξαιτίας του μεγάλου του ενεργειακού χάσματος, η κίνηση των ηλεκτρονίων και η παγίδευσή τους συμβαίνει για δυναμικά μεγαλύτερα των -0.3 V. Για τιμές θετικότερες των -0,3 V συμπεριφέρεται ως μονωτής
- Η πάστα  $\text{TiO}_2$  λόγω της παρασκευής της με τη μέθοδο sol-gel δεν είναι 100% αναπαραγωγίσιμο υλικό.

Τέλος υπάρχουν πολλές μελέτες οι οποίες είναι σε εξέλιξη για την βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με καταλύτες οι οποίοι να υπερβαίνουν το όριο των 388nm για να μπορούν να αξιοποιήσουν αποτελεσματικότερα την ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό το οποίο μελετάται είναι οι τεχνικές βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους:

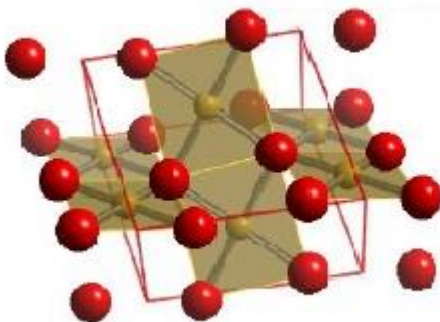
- Απόθεση στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  μεταλλικών νησίδων από ευγενή μέταλλα όπως Pt, Au, Pd, Ag.
- Σχηματισμό μικτών οξειδίων από  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .



- Φωτοευαισθητοποίηση του  $\text{TiO}_2$  με χρωστικές οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του. Έτσι γίνεται εκμετάλλευση του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ υπάρχει ταυτόχρονη καταστροφή τόσο των οργανικών ενώσεων όσο και της χρωστικής ουσίας.
- Προσθήκη προσμείξεων μετάλλων (Cr, V, Mo, W, Fe) ή αμετάλλων (C, N, S).

### 2.3.4 Χρήση του $\text{CuO}$ ως φωτοκαταλύτης

Πέραν από το  $\text{TiO}_2$  κατά την εκτέλεση του πειράματος θα χρησιμοποιηθεί το οξείδιο του χαλκού ( $\text{CuO}$ ) ως φωτοκαταλύτης και είναι ενδογενής ημιαγωγός. Ο ημιαγωγός αυτός είναι τύπου p, που χρησιμοποιείται στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες και ενεργοποιείται στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας στα (265-285)nm και του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στα 1,2eV σε θερμοκρασία δωματίου. Όσον αφορά τις ιδιότητες του  $\text{CuO}$  εξαρτώνται από το μέγεθος, το μέγεθος και το σχήμα των νανοκρυστάλλων. Ενώ οι νανοδομές πλήττονται σε μεγάλο βαθμό από διάφορες παραμέτρους όπως η συγκέντρωση των συστατικών, τη θερμοκρασία και τη γήρανση. Σε αυτούς τους ημιαγωγούς με την αύξηση της θερμοκρασίας ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα μικρή αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία και δημιουργία κενών θέσεων (οπών,  $h^+$ ) στη ζώνη σθένους. Σε ένα καθαρό κρύσταλλο ενδογενή ημιαγωγού, όπως είναι φυσικό, ο αριθμός των ενδογενών παραγόμενων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ενδογενείς ημιαγωγοί γίνονται μονωτές. Επομένως η αγωγιμότητά τους εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία επειδή έχουν μικρό ενεργειακό χάσμα. Το  $\text{CuO}$  χρησιμοποιείται διότι έχει σε μεγάλο βαθμό λόγω των καταλυτικών, ηλεκτρικών, οπτοηλεκτρονικών και φωτοχημικών ιδιοτήτων του. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το  $\text{CuO}$  χρησιμοποιείται για μπαταρίες, για μετατροπείς ηλιακής ενέργειας και για φωτοβολταϊκά υλικά.



**Εικόνα 14:** Κρυσταλλική δομή  $\text{CuO}$  [12]

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Προηγμένη διεργασία οξειδωσης  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Advanced\\_oxidation\\_process](https://en.wikipedia.org/wiki/Advanced_oxidation_process)
2. Μπούρας Παναγιώτης Ν., 2007, Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα.
3. Κορδάμπαλου Δέσποινα, 2012, Επεξεργασία αποβλήτου οινοποιείου με υγρή οξειδωση, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Διπλωματική Εργασία, Χανιά.
4. Παρθένα Γεωργία – Δουλκερίδου Γεωργία, 2013, Συνδυασμός Οζονισμού και Κροκίδωσης Αποβλήτων Μελάσας, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής, Εκδόσεις Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης, Πτυχιακή Εργασία, Θεσσαλονίκη.
5. Δρόσου Αικατερίνη, 2007, Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού παρουσία διοξειδίου του τιτανίου και υπεροξειδικού οξέος, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Προπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
6. Φουντουλάκη Αδαμαντία, 2015, Διάσπαση των φαρμακευτικών ουσιών acyclovir και fluconazole σε υδάτινα διαλύματα, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Διπλωματική Εργασία, Χανιά.
7. Μπόκαρη Φαίδρα-Ελένη, 2010, Προηγμένη οξειδωση οργανικού φορτίου εκροής, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
8. Μουντζογιάννη Αργίνη, 2016, Ηλεκτροχημική οξειδωση αποβλήτων τυροκομείου και μονάδων επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα.
9. Τιφλίδου Χριστίνα, 2013, Ακίνητοποίηση πρωτεϊνών σε υμένα  $TiO_2$  για την κατασκευή ηλεκτροχημικών βιοασοθητήρων, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διπλωματική Εργασία, Πάτρα.
10. Μορφόπουλος Βασίλειος, 2013, Δυνατότητες εφαρμογής της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ως προχωρημένη μέθοδο επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε., Εκδόσεις Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Πτυχιακή Εργασία, Ηράκλειο.
11. Μπελεκούκια Μελτιάνη Α., 2015, Μελέτη νανοδομημένου οξειδίου του ψευδαργύρου ως φωτοάνοδος σε φωτοηλεκτρικές διατάξεις, Τμήμα Φυσικής, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πάτρα.
12. Ζήσου Ανδριάννα, 2009, Αύξηση της παραγωγής βιοαερίου μέσω ομογενών φωτοκαταλυτικών διεργασιών ενός εμπορικού σκευάσματος του εντομοκτόνου imidacloprid, Τμήμα Χημείας, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη.
13. Μαντζαβίνος Διονύσιος, 2015, Επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Έκδοση Πανεπιστήμιο Πατρών, Σημειώσεις μαθήματος, Πατρα.
14. Τσιριγωτάκη Ελένη, 2011, Το διοξείδιο του τιτανίου  $TiO_2$  ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
15. Βελεγράκη Θεοδώρα, 2009, Συγκριτική μελέτη της επεξεργασίας πρότυπων διαλυμάτων οργανικών ενώσεων με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

16. Γεωργίου Βασιλεία Γ., 2009, Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων και εφαρμογή οξειδίων Χαλκού ως στοιχεία αίσθησης αερίων, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα.
17. [7]: Μαντζαβίνος Διονύσιος, 2015, Επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Έκδοση Πανεπιστήμιο Πατρών, Σημειώσεις μαθήματος, Πατρα.
18. [8], [10]: Δρόσου Αικατερίνη, 2007, Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού παρουσία διοξειδίου του τιτανίου και υπεροξειδικού οξέος, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Προπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
19. [9]: Βελεγράκη Θεοδώρα, 2009, Συγκριτική μελέτη της επεξεργασίας πρότυπων διαλυμάτων οργανικών ενώσεων με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
20. [11]: Τίφλιδου Χριστίνα, 2013, Ακίνητοποίηση πρωτεϊνών σε υμένια  $TiO_2$  για την κατασκευή ηλεκτροχημικών βιοαοσθητήρων, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διπλωματική Εργασία, Πάτρα.
21. [12]: Γεωργίου Βασιλεία Γ., 2009, Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων και εφαρμογή οξειδίων Χαλκού ως στοιχεία αίσθησης αερίων, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα.

### **3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ «ΚΥΚΝΟΣ»**

#### **3.1 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ**

Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από ένα εργοστάσιο σε ρεαλιστικό επίπεδο καθώς θα σχολιαστεί λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού, τα στάδια επεξεργασίας και επιπλέον κι άλλες κατασκευαστικές-μηχανολογικές διατάξεις. Τα στοιχεία και οι εικόνες που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια είναι από ένα εργοστάσιο παρασκευής τομοματοπολτού. Η Ελληνική βιομηχανία κονσερβών «ΚΥΚΝΟΣ» επανδρώνεται με ένα σύστημα πλήρης επεξεργασίας των λυμάτων τα τελευταία 20 χρόνια το οποίο κατασκευάστηκε εξολοκλήρου από την αρχή. Στο σύστημα αυτό λειτουργεί μόνο κατά την περίοδο παραλαβής τομάτας στο εργοστάσιο και αυτό γίνεται κατά την περίοδο του καλοκαιριού. Το υπόλοιπο χρονικό διάστημα γίνεται καθαρισμός των δεξαμενών και του εξοπλισμού και έπειτα ακολουθεί η ετήσια συντήρηση για να είναι προετοιμασμένος ο βιολογικός για την ερχόμενη παραλαβή τομάτας. Τα φυσικά συστατικά των αποβλήτων με τα οποία συνεργάζεται το σύστημα αυτό είναι οι τομάτες είτε καλές είτε χαλασμένες (άγουρες, σάπιες), οι φλούδες, ο χυμός της ντομάτας και άλλα παραπροϊόντα που προκύπτουν κατά τη διανομή στο εργοστάσιο. Τα παραπροϊόντα που έχει να αντιμετωπίσει ο βιολογικός είναι συνήθως μεγάλες ποσότητες λάσπης διότι κατά την συγκομιδή της ντομάτας δεν είναι εύκολο να αποφευχθεί και το χώμα που στην συνέχεια μετατρέπεται σε λάσπη όταν έρθει σε επαφή με το νερό και φύλλα, κλαδιά μικρής διατομής που προέρχονται από την τομάτα.

##### **3.1.1 Σύσταση υγρών αποβλήτων**

Το χρώμα των υγρών αποβλήτων είναι συνήθως γκρι, αλλά με την διάσπαση των οργανικών ενώσεων μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο και το χρώμα σταδιακά μεταβάλλεται σε μαύρο. Η οσμή προκαλείται από δύσσομα αέρια που απελευθερώνονται με τη διάσπαση της οργανικής ύλης και γίνεται πιο έντονη με το χρόνο. Τέλος, η θερμοκρασία κυμαίνεται από 10-21°C. Τα υγρά αυτά απόβλητα οδηγούνται μέσω ενός αγωγού προς το βιολογικό καθαρισμό του εργοστασίου. Τα χημικά συστατικά των αποβλήτων περιλαμβάνουν το οργανικό άζωτο, που προέρχεται από πρωτεΐνες και την αμμωνία που προέρχεται κυρίως από την αποικοδόμηση και υδρόλυση του οργανικού αζώτου και τα νιτρικά άλατα (NO<sub>3</sub>) που αποτελούν το κυριότερο προϊόν οξειδωσης του αμμωνιακού αζώτου. Τα νιτρικά άλατα ενισχύουν το φαινόμενο του ευτροφισμού. Το φώσφορο βρίσκεται κυρίως με την μορφή του ανόργανου φωσφόρου και ως οργανικός φώσφορος είναι σε μικρότερο ποσοστό, και συντελεί στο φαινόμενο του ευτροφισμού. Τέλος πρέπει αναφερθεί ότι ο βιολογικός καθαρισμός έχει κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε οι δεξαμενές να μπορούν να

λειτουργούν σαν συγκοινωνούντα δοχεία λόγω της υψομετρικής διαφοράς μεταξύ των δεξαμενών.

### **3.1.2 Στόχος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων**

Ο κύριος στόχος από την επεξεργασία λυμάτων είναι η απομάκρυνση όσο περισσότερων αιωρούμενων σωματιδίων και στερεών υλικών που απομακρύνονται μέσω ειδικών διατάξεων, πριν τα λύματα διοχετευθούν ξανά στο περιβάλλον και επιφέρουν ρύπανση. Επίσης καθόλη τη διάρκεια επεξεργασίας σημαντικό είναι να υπάρχει σε μικρές ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου το οποίο απαιτείται από όλη τη υδρόβια ζωή για την επιβίωση της επεξεργασίας. Στη Πρωτοβάθμια επεξεργασία αφαιρείται περίπου το 60% των αιωρούμενων στερεών από τα λύματα και στη δευτεροβάθμια επεξεργασία απομακρύνεται τουλάχιστον το 90% των αιωρούμενων στερεών. Τέλος πέρα από την επεξεργασία των αιωρούμενων σωματιδίων και στερεών υλικών σημαντική είναι η απομάκρυνση θρεπτικών ουσιών οι οποίες συντελούν στη ρύπανση των υδάτων. Οι επιπτώσεις που μπορούν δημιουργήσουν κυρίως στα ύδατα είναι το φαινόμενο του ευτροφισμού όσον αφορά τα θρεπτικά συστατικά. Ενώ από τα αιωρούμενα σωματίδια μειώνετε η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό λόγω θολότητας.

## **3.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

### **3.2.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία**

#### **3.2.1.1 Προεπεξεργασία**

Η προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι το προκαταρκτικό στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Στο στάδιο αυτό επιδιώκεται η απομάκρυνση στερεών αιωρούμενων αντικειμένων τα οποία μπορεί να δημιουργήσουν πρόβλημα στο μηχανολογικό εξοπλισμό και δυσλειτουργία στα συστήματα επεξεργασίας που ακολουθούν. Τα υγρά λύματα μέσω αντλιών οδηγούνται σε ειδικά κόσκινα (βλέπε εικόνα 15) τα οποία περιστρέφονται και συγκρατούν τα στερεά αντικείμενα.



**Εικόνα 15:** Ειδικά κόσκινα συγκράτησης αιωρούμενων αντικειμένων

Κατά την περιστροφή τους τα στερεά που συγκρατούν μπορεί να είναι τομάτες, φλούδες από τομάτες, διάφορα ξύλα μικρής διατομής και αιωρούμενα σωματίδια διαλυμένα στο νερό, έπειτα τα στερεά αυτά λόγω του βάρους τους και όπως φαίνεται στην εικόνα 15 πέφτουν μέσα σε ένα στεγανό δοχείο σχήματος ορθογωνίου παραλληλογράμμου και εκεί υπάρχει ένας περιστρεφόμενος κοχλίας. Ο κοχλίας αυτός καθώς περιστρέφεται οδηγεί τα ογκώδη αντικείμενα στη δίοδο εξαγωγής από το δοχείο και εισέρχονται σε μια πρέσα (βλέπε εικόνα 16) η οποία τα συμπιέζει. Ο τρόπος με τον οποίο τα συμπιέζει η πρέσα είναι ότι καθώς πιέζονται τα στερεά αντικείμενα και όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα το νερό που περιέχεται στα στερεά αυτά φεύγει με αποτέλεσμα να γίνεται στην κυριολεξία στράγγισμα των στερεών και έτσι γίνονται μια μάζα που στη συνέχεια περισυλλέγονται μέσα σε ειδικά παλετοκιβώτια και διανέμονται σε ειδικούς χώρους ταφής.





**Εικόνα 16:** Πρέσα που συμπιέζει τα στερεά αντικείμενα που περιέχουν νερό

### **3.2.1.2 Χημική πρωτοβάθμια επεξεργασία**

Εφόσον έχουν απομακρυνθεί τα στερεά αντικείμενα από τα υγρά απόβλητα, οδηγούνται σε μια δεξαμενή όπου εκεί λαμβάνει χώρα η χημική πρωτοβάθμια επεξεργασία όπου είναι το δεύτερο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Στο σημείο αυτό τα απόβλητα βρίσκονται μέσα σε μια δεξαμενή όπου πέρα από τη ρύθμιση του pH όπου γίνεται εάν είναι απαραίτητη, ενώ εμφανίζεται και το φαινόμενο της κροκιδώσης που επιτυγχάνεται μεταξύ των σωματιδίων και αυτά λόγω του αυξημένου βάρους και της βαρύτητας καθιζάνουν στον πυθμένα της δεξαμενής. Στη συνέχεια η λάσπη μέσω του αντλιοστασίου μεταφέρεται στη δεξαμενή σταθεροποίησης. Όσον αφορά τη ρύθμιση του pH εάν είναι απαραίτητη, πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ του 6.5 έως 8.5. Σε περιπτώσεις που το  $pH < 6.5$  τότε προστίθεται μια βάση ή όταν το  $pH > 8.5$  τότε προστίθεται ένα οξύ και έτσι γίνεται ρύθμιση του pH ώστε να βρίσκεται στα προβλεπόμενα όρια. Τέλος για να μην υπάρχουν διακυμάνσεις στη σύσταση των αποβλήτων σε αυτή τη φάση όπου εύκολα μπορούν να επηρεαστούν και τα επόμενα στάδια της επεξεργασίας ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην εξισορρόπηση της ροής. Κατά τη φάση αυτή γίνεται ελαχιστοποίηση στις διαφορές των χαρακτηριστικών μεταξύ των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από διαφορετικές χρονικές στιγμές. Αυτό επιτυγχάνεται με την ανάμειξή τους σε μια μεγάλη δεξαμενή και τα πλεονεκτήματα που εξασφαλίζει η διαδικασία αυτή είναι:

- Η ρύθμιση του pH.

- Η τροφοδοσία των αποβλήτων γίνεται με συνεχή και σταθερό ρυθμό έτσι η εγκατάσταση έχει την βέλτιστη απόδοση.
- Η εξομάλυνση των διακυμάνσεων του οργανικού ρυπαντικού φορτίου.

### 3.2.1.3 Καθίζηση Α´

Στη συνέχεια εφόσον έχουν απομακρυνθεί τα στερεά μεγάλου μεγέθους από τα υγρά απόβλητα, σειρά έχει η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων πολύ μικρότερου μεγέθους. Τα στερεά αυτά διαφέρουν από τα προηγούμενα είτε λόγω μεγέθους, είτε διότι φέρουν ένα σημαντικό μέρος του οργανικού υλικού των λυμάτων που βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή. Σε πρώτη φάση η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων πραγματοποιείται με τη μέθοδο της καθίζησης. Αυτό επιτυγχάνεται στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (καθίζηση Α). Στη δεξαμενή αυτή εισέρχονται τα απόβλητα από τη κροκίδωση (βλέπε εικόνα 17).

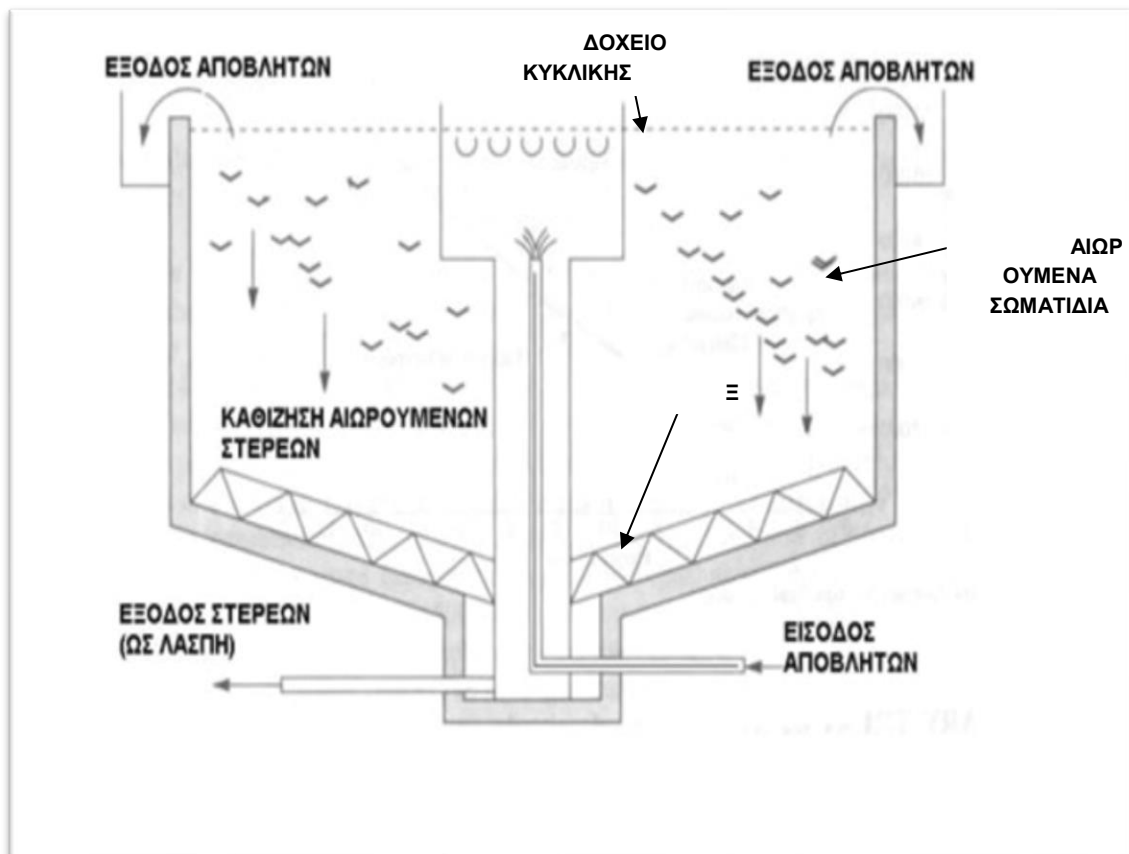


**Εικόνα 17:** Δεξαμενή Καθίζησης Α

Η δεξαμενή της καθίζησης Α από κατασκευαστικής άποψης (βλέπε εικόνα 18) είναι κυκλικής διατομής και έχει ύψος 3m από το έδαφος. Ο πυθμένας της έχει κωνική μορφή για να μπορούν να καθιζάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια στο κέντρο του πυθμένα. Τα απόβλητα μένουν στη δεξαμενή 2-3 ώρες ημερησίως και συνεχώς ανανεώνονται. Η καθίζηση των στερεών επιτυγχάνεται λόγω βαρύτητας διότι μένουν αρκετή ώρα στη δεξαμενή σε κατάσταση ηρεμίας. Στο κέντρο της δεξαμενής υπάρχει βραχίονας ο οποίος περιστρέφεται και εφάπτεται στο ύψος της δεξαμενής (βλέπε εικόνα 17). Ο βραχίονας αυτός, διαφορετικά ξύστρο βρίσκεται στο εσωτερικό της δεξαμενής και σχεδόν εφάπτεται στον πυθμένα κυρίως αποτελείται από ένα μαχαίρι το οποίο είναι τοποθετημένο υπό κλίση για να συνεργάζεται σωστά με τον ιδιόμορφο



πυθμένα. Η δεξαμενή έχει κωνική μορφή για να διευκολύνουν τα σωματίδια να συσσωρευτούν στο πάτο της δεξαμενής όπου εκεί βρίσκεται και η έξοδος τους. Η έξοδος των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται με άντληση προς τη δεξαμενή σταθεροποίησης ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ο βραχίονας παρότι περιστρέφεται δε επηρεάζει την ηρεμία των αποβλήτων, αφού μια πλήρης περιστροφή διαρκεί τουλάχιστον 1 ώρα. Η εισαγωγή των αποβλήτων στην καθίζηση Α γίνεται μέσω μιας σωλήνας, όπου εξέρχονται μέσα σε ένα κυλινδρικό δοχείο το οποίο βρίσκεται στο κέντρο της επιφανείας της δεξαμενής. Το δοχείο αυτό περιμετρικά του έχει πάρα πολλές οπές και ο λόγος ύπαρξής τους είναι για να μην επηρεάζουν την ηρεμία των αποβλήτων κατά την εξαγωγή τους. Ενώ σε περίπτωση που επηρεαζόταν η ηρεμία των αποβλήτων και υπήρχαν αναταραχές στα απόβλητα κατά την εκροή τους στη δεξαμενή, θα επηρεαζόταν η καθίζηση των αιωρούμενων σωματιδίων. Η έξοδος των αποβλήτων από την δεξαμενή γίνεται με φυσικό τρόπο, καθώς το νερό υπερχειλίζει από το τοίχωμα της δεξαμενής και μέσω ενός καναλιού οδηγείται στο επόμενο στάδιο επεξεργασίας. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται το 50-65% των αιωρούμενων στερεών και το 25-40% των βιοδιασπώμενων οργανικών συστατικών των αποβλήτων, καθώς ένα μέρος των οργανικών αυτών συστατικών βρίσκεται πάνω στα στερεά.



Εικόνα 18: Πρόωση δεξαμενής καθίζησης Α

### **3.2.2 Δευτεροβάθμια επεξεργασία**

Το επόμενο στάδιο της πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, επειδή η ποιότητα των αποβλήτων δεν είναι ακόμα ικανοποιητική για τη διάθεση στον αποδέκτη. Όμως προτού γίνει η βιολογική επεξεργασία πρέπει τα απόβλητα που εξέρχονται από την καθίζηση Α πρέπει να έχουν απαλλαχθεί πρώτα από τα στερεά σωματίδια μεγάλου μεγέθους και έπειτα από ένα μέρος του οργανικού φορτίου. Στο βιολογικό στάδιο τα απόβλητα έρχονται σε επαφή με μικροοργανισμούς που βρίσκονται με τη μορφή συσσωματωμάτων. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το φορτίο των αποβλήτων ως τροφή, με αποτέλεσμα ένα μέρος να μετατρέπεται σε απλά τελικά προϊόντα διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε κυτταρικό υλικό των μικροοργανισμών. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται τόσο η βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών όσο και η ανανέωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών, κάτι ιδιαίτερα σημαντικό για τη συνέχιση της λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων.

#### **3.2.2.1 Μέθοδος ενεργού ιλύος**

Μια από τις μεθόδους που έχει αναπτυχθεί για την αερόβια βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών των αποβλήτων είναι η μέθοδος της ενεργού ιλύος. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχει μια στεγανή δεξαμενή όπου εκεί παρέχετε και διανέμεται η λάσπη από τις καθιζήσεις Α και Β (βλέπε εικόνα 19).



**Εικόνα 19:** Δεξαμενή σταθεροποίησης

Επίσης πέρα από την παροχή του  $O_2$  μπορεί τα απόβλητα να έχουν έλλειψη σε θρεπτικές ουσίες. Στη περίπτωση αυτή παρέχονται οι απαραίτητες ουσίες όπως το φωσφορικό διαμμόνιο για να μπορέσει να γίνει σωστά η διάσπαση του ρυπαντικού φορτίου. Στη δεξαμενή σταθεροποίησης υπάρχουν κάποιες σωλήνες που είναι εμβαπτισμένες και τροφοδοτούν τη δεξαμενή με αέρα μέσω ενός μοτέρ και υπάρχουν και εμβαπτισμένα μοτέρ τα οποία είναι συνδεδεμένα με μια έλικα. Η έλικα αυτή αποτελείται από τρία πτερύγια και περιστρέφεται προκειμένου να γίνει ανακύκλωση της ενεργός ιλύς και του αέρα που τροφοδοτείται στη δεξαμενή.

### **3.2.2.2 Δεξαμενή αερισμού**

Στη μέθοδο ενεργού ιλύος πέρα από τη δεξαμενή σταθεροποίησης αποτελείται από δύο δεξαμενές σε σειρά, τη δεξαμενή αερισμού και τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης. Στη δεξαμενή αερισμού διοχετεύονται τα απόβλητα από την καθίζηση Α με φυσική ροή και εκεί υπάρχουν κάποιοι ανεμιστήρες (συγκεκριμένα έξι) οι οποίοι διοχετεύουν οξυγόνο στα υγρά απόβλητα προκειμένου να επιτευχθεί η αερόβια

αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών από τους μικροοργανισμούς (βιομάζα) (βλέπε εικόνα 20).



**Εικόνα 20:** Δεξαμενή αερισμού

Στη συνέχεια από τη διάσπαση του οργανικού φορτίου από την υπερχειλίση που υπάρχει (λειτουργεί με τον ίδιο τρόπο όπως στη καθίζηση Α) μέσω ενός καναλιού οδηγείται στη δευτεροβάθμια καθίζηση όπου εκεί υπάρχουν δύο δεξαμενές.

### **3.2.2.3 Καθίζηση Β´**

Στη καθίζηση Β το μίγμα αποβλήτων και της μικροβιακής βιομάζας που βρίσκεται υπό συνθήκες ηρεμίας οι βιοκροκίδες καθιζάνουν και έτσι, διαχωρίζονται από τα επεξεργασμένα απόβλητα. Μέρος των συμπυκνωμένων βιοκροκίδων (ιλύς) επαναφέρεται στη δεξαμενή αερισμού για τη διατήρηση επαρκούς συγκέντρωσης βιομάζας για την αποικοδόμηση των λυμάτων. Σε περίπτωση που στη δεξαμενή αερισμού το οργανικό φορτίο είναι μεγάλο, τότε διακόπτεται η τροφοδοσία και διοχετεύεται το οργανικό φορτίο (βιοκροκίδες) στη δεξαμενή σταθεροποίησης και όταν σύστημα έχει ανάγκες σε οργανικό φορτίο τότε συνεχίζεται η τροφοδοσία στη δεξαμενή αερισμού. Επίσης η δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης λειτουργεί ακριβώς με τον

ίδιο τρόπο όπως κι η δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης με την μόνη διαφορά ότι μετά από τη καθίζηση ΈΒ τα πλέον επεξεργασμένα απόβλητα οδηγούνται στο τελευταίο στάδιο επεξεργασίας τους.

#### **3.2.2.4 Χλωρίωση νερού**

Στο στάδιο αυτό στην καθίζηση ΈΒ εφαρμόζεται πάλι η μέθοδος της υπερχειλίσης και πλέον τα καθαρά λύματα μέσω καναλιών οδηγούνται σε έναν κεντρικό αγωγό, όπου στο νερό παρέχεται συγκεκριμένη ποσότητα χλωρίου η οποία καθορίζεται από το χημείο του εργοστασίου. Το χλώριο προστίθεται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η χλωρίωση και η πλήρης ανοργανοποίηση του νερού. Τέλος ο αγωγός συνδέεται με μια δεξαμενή και λόγω της ιδιόμορφης γεωμετρίας της δυσκολεύεται η διαδρομή του νερού καθώς έχει θυροφράγματα και έπειτα διοχετεύονται στο φυσικό αποδέκτη τους (βλέπε εικόνα 21).



**Εικόνα 21:** Θυροφράγματα

### **3.3 Επεξεργασία ιλύος**

Παρόλα αυτά η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων δεν έχει ολοκληρωθεί εφόσον η λάσπη που βρίσκεται στη δεξαμενή σταθεροποίησης δεν έχει επεξεργαστεί. Έτσι μέσω αντλιών παρέχεται η ενεργή ιλύς στο προκροκιδωτή. Ο προκροκιδωτής αποτελείται από μια δεξαμενή και εσωτερικά υπάρχει μια ανέμη η οποία αναδύει το ρευστό. Στη δεξαμενή διατίθεται η λάσπη και υπάρχει τροφοδοσία νερού όπου είναι



διαλυμένος και ο πολυηλεκτρολύτης και συμβάλλει στο να γίνονται συσσωματώματα οι κόκκοι άμμου. Στη φάση αυτή πρέπει να δίνετε ιδιαίτερη προσοχή από τον χειριστή στο να παρατηρεί τους κόκκους άμμου που οδηγούνται από τον προκροκιδωτή στον μηχανικό παχυντή εάν γίνεται σωστά η διαδικασία της συσσωμάτωσης. Στον μηχανικό παχυντή λόγω της κατασκευής του παραμένουν μόνο οι κόκκοι άμμου και το νερό περνά μέσα από τις οπές που υπάρχουν στη επιφάνειά του (βλέπε εικόνα 22).



**Εικόνα 22:** Μηχανικός παχυντής

Έπειτα οι κόκκοι άμμου διανέμονται στη φιλτροπρέσσα που αποτελείται από δύο ταινίες, όπου ανάμεσα τους περνάνε τα στερεά σωματίδια. Καθώς περνούν οι κόκκοι άμμου συμπιέζονται μεταξύ των ταινιών και χάνεται επιπλέον ποσότητα νερού και πλέον στην έξοδο της φιλτροπρέσσας το χώμα διατίθεται είτε για υγειονομική ταφή είτε ως λίπασμα με αναλογία 27% χώμα και 63% υγρασία (βλέπε εικόνα 23). Η περίσσεια των νερών από το στάδιο επεξεργασίας της λάσπης οδηγούνται στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Άλκηστις-Θεοδώρα Λέκκα, 2013, Επεξεργασία υγρών αποβλήτων-περιγραφή και λειτουργία μονάδας επεξεργασίας λυμάτων Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανολογίας, Έκδοση Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Πτυχιακή εργασία, Ηράκλειο.
2. Μορφόπουλος Βασίλειος, 2013, Δυνατότητες εφαρμογής της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης ως προχωρημένη μέθοδο επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Έκδοση Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Πτυχιακή Εργασία, 2013.
3. Γριζόπουλος Εμμανουήλ, 2012, Χαρακτηριστικά και τρόποι επεξεργασίας των αποβλήτων από βιομηχανίες τροφίμων, Τμήμα Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Έκδοση Τ.Ε.Ι. Καβάλας, Πτυχιακή εργασία, Καβάλα

*Μέρος Β΄*

***Διεξαγωγή πειράματος***



## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά απόβλητα της κονσερβιομηχανίας «ΚΥΚΝΟΣ» μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το περιβάλλον με την απόρριψή τους σε αυτό. Τα προβλήματα που μπορούν να δημιουργήσουν στο περιβάλλον λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου που έχουν και των μεγάλων ποσοτήτων της λυματολάσπης είναι μεγάλα. Επίσης πέρα από αυτά τα μείζων προβλήματα σημαντικές επιπτώσεις επιφέρει το pH των υγρών αποβλήτων το οποίο είναι όξινο. Η θερμοκρασία των αποβλήτων είναι μεγάλη και λόγω των αιρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα υπάρχει θολότητα. Έτσι για να καταπολεμηθούν τα προαναφερθέντα προβλήματα απαιτείται επεξεργασία των αποβλήτων. Ο «ΚΥΚΝΟΣ» διαθέτει έναν πλήρη βιολογικό καθαρισμό που γίνεται η επεξεργασία των αποβλήτων (βλέπε κεφ. 3).

Η επεξεργασία που υφίσταται στα υγρά απόβλητα να μην φέρει αποτελέσματα αλλά σίγουρα υπάρχει και κάτι καλύτερο που μπορεί να φέρει καλύτερα αποτελέσματα με λιγότερα έξοδα. Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι να χρησιμοποιηθεί μια από τις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης των υγρών αποβλήτων και στη συνέχεια να γίνει σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων στο ποια από τις δύο μεθόδους είναι πιο αποτελεσματική. Η διεργασία που θα χρησιμοποιηθεί είναι η μέθοδος της φωτοκατάλυσης που θα υπάρξει αρωγή της ακτινοβολίας και συγκεκριμένα ειδικών λαμπών. Πέρα από αυτά ιδιαίτερο ρόλο έχει να κάνει ο φωτοκαταλύτης ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί και σε τι μορφή θα είναι.

Στο πείραμα αυτό θα χρησιμοποιηθούν οι εξής φωτοκαταλύτες: το διοξείδιο του τιτανίου  $TiO_2$ , και το οξείδιο του χαλκού  $CuO$ . Η πειραματική διαδικασία θα γίνει και για τους δύο φωτοκαταλύτες για να γίνει σύγκριση μεταξύ τους. Όπως επισημάνθηκε και προηγουμένως η φωτοκαταλύτης είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι χωρίς αυτούς δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί η οποιαδήποτε αντίδραση. Η μορφή στην οποία διατίθεται ο καταλύτης είναι ως αιώρημα και ύστερα από ανάδευση τους θα γίνει καλύτερα η ανάμειξη με το υγρό διάλυμα.

### 4.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Τα δείγματα των υγρών αποβλήτων συλλέχθηκαν από το βιολογικό καθαρισμό του εργοστασίου μετά από το στάδιο της προεπεξεργασίας στην πρωτοβάθμια επεξεργασία και από την έξοδο του βιολογικού ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ των μεθοδολογιών επεξεργασίας. Τα δείγματα φυλάχθηκαν στη κατάψυξη μέχρι να γίνει η επεξεργασία τους στο εργαστήριο για να μη αλλοιωθεί η σύστασή τους. Τα λύματα πριν υποβληθούν σε επεξεργασία γίνεται διήθησή τους σε ειδικά φίλτρα διότι παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα ήταν θολά, έτσι έπρεπε να καταπολεμηθεί αυτό το πρόβλημα. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι 9 mesh και μέγεθος 2mm.



**Εικόνα 9:** Διηθημένο απόβλητο με τη χρήση φίλτρου

Παρόλη την επεξεργασία με τη χρήση φίλτρων διαπιστώθηκε ότι το ακατέργαστο δείγμα είχε αιωρούμενα σωματίδια, έτσι έγινε αραίωση του δείγματος 1 προς 10. Η αραίωση έγινε με απεσταγμένο νερό, οπότε στα 200ml υγρών αποβλήτων που απαιτούνται για το πείραμα στον αντιδραστήρα θα είναι 20ml διηθημένου απόβλητου και 180ml απεσταγμένου νερού.

Για λόγους πειράματος και για τη διεξαγωγή περισσότερων αποτελεσμάτων θα γίνει ανάλυση στα 5 δείγματα που ακολουθούν (βλέπε εικόνα 24):

- i. Απεσταγμένο νερό
- ii. Διηθημένο απόβλητο
- iii. Αδιήθητο απόβλητο
- iv. Απόβλητο με αραίωση απεσταγμένου νερού 1/10
- v. Μετά από βιολογικό καθαρισμό



**Εικόνα 24:** Δείγματα προς επεξεργασία

Τα δείγματα αυτά θα αναλυθούν, ώστε να βρεθεί η ποσότητα του οργανικού άνθρακα, κι έτσι θα συγκριθούν μεταξύ τους στο πόσο αποτελεσματική είναι η προηγμένη μέθοδος οξειδωσης των λυμάτων αλλά και πόσο καλή και αποδοτική μέθοδος είναι σε σχέση με αυτή του εργοστασίου.

Στη συνέχεια σε 4 αντιδραστήρια συμπληρώνονται 200ml αραιωμένου απόβλητου και σε κάθε ένα από αυτά τοποθετείται συγκεκριμένη ποσότητα φωτοκαταλύτη. Η ανάδευση των διαλύματος γίνεται με ειδικό μαγνητικό αναδευτήρα (βλέπε εικόνα 25) όπου τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα και αυτός με τη σειρά του πάνω σε μια μαγνητική βάση ανάδευσης (βλέπε εικόνα 26) η οποία ρυθμίζεται να περιστρέφεται με 4000rpm. Η ανάδευση διαρκεί για κάθε διάλυμα 15min.



**Εικόνα 25:** Μαγνητικός αναδευτήρας



**Εικόνα 26:** Μαγνητική βάση ανάδευσης

Ο καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί αρχικά είναι το  $\text{TiO}_2$ , η ποσότητα που θα χρησιμοποιηθεί μετρείται από ψηφιακές ζυγαριές όπως φαίνεται και στις εικόνες 27-30, ώστε να υπάρχει μεγάλη ακρίβεια και αξιόπιστα αποτελέσματα.



**Εικόνα 27:** Μάζα φωτοκαταλύτη 0.1gr  $\text{TiO}_2$



**Εικόνα 28:** Μάζα φωτοκαταλύτη 0.5gr  $\text{TiO}_2$



**Εικόνα 29:** Μάζα φωτοκαταλύτη 1.5gr  $\text{TiO}_2$



**Εικόνα 30:** Μάζα φωτοκαταλύτη 3.0gr  $\text{TiO}_2$

Πριν τοποθετηθεί ο φωτοκαταλύτης στον αντιδραστήρα όπως φαίνεται και στην εικόνα 31 τυλίγεται με αλουμινόχαρτο, επειδή από τη στιγμή που θα προστεθεί ο καταλύτης στο αραιωμένο απόβλητο θα αρχίσει να αντιδράει εάν υπάρχει οποιαδήποτε μορφή ακτινοβολίας.



**Εικόνα 31:** Ανάδευση δειγμάτων απουσία φωτός

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η ταυτότητα των δειγμάτων με την μάζα της σκόνης του φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$  καθώς και ο όγκος των υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκε για κάθε δείγμα. Το εμπορικά διαθέσιμο  $\text{TiO}_2$ -Degussa P-25 χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης. Τα χαρακτηριστικά του Degussa P-25 είναι



λόγος ανατάση προς ρουτίλιο 80:20, μέγεθος σωματιδίων 20nm και ειδική επιφάνεια σωματιδίων 50 m<sup>2</sup>/g.

**Πίνακας 4.1:** Αναλογία μάζας προς όγκο δειγμάτων

| Αριθμός δείγματος    | Μάζα TiO <sub>2</sub> (mg) | Όγκος υγρού αποβλήτου αραιωμένο (ml) | Λόγος μάζας φωτοκαταλύτη/όγκο υγρού αποβλήτου (mg/ml) |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------------|---|
| TiO <sub>2</sub> (1) | 100                        | 200                                  | 0.5   |
| TiO <sub>2</sub> (2) | 500                        | 200                                  | 2.5   |
| TiO <sub>2</sub> (3) | 1500                       | 200                                  | 7.5   |
| TiO <sub>2</sub> (4) | 3000                       | 200                                  | 15  |

Ακριβώς η ίδια διαδικασία θα ακολουθήσει ως προς τη προετοιμασία των δειγμάτων για το δεύτερο φωτοκαταλύτη το οξειδίο του χαλκού (CuO). Οι εικόνες 32-37 δείχνουν την διαδικασία επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της κονσερβιομηχανίας τομάτας ώστε αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το πείραμα της φωτοκατάλυσης.



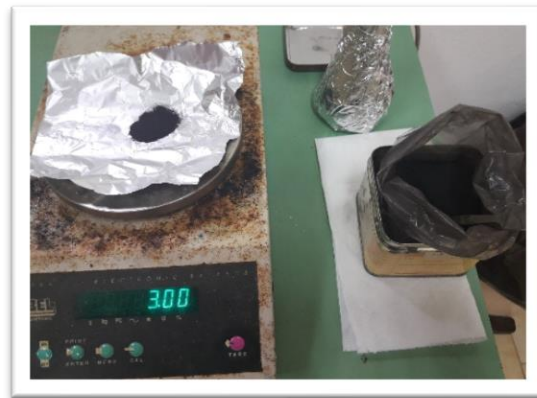
**Εικόνα 32:** Μάζα φωτοκαταλύτη 0.1gr CuO



**Εικόνα 33:** Μάζα φωτοκαταλύτη 0.5gr CuO



**Εικόνα 34:** Μάζα φωτοκαταλύτη 1.5gr CuO



**Εικόνα 35:** Μάζα φωτοκαταλύτη 3.0gr CuO

Στον ακόλουθο πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η ταυτότητα των δειγμάτων με την μάζα της σκόνης του φωτοκαταλύτη CuO καθώς και ο όγκος των υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκε για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 4.2:** Αναλογία μάζας προς όγκο δειγμάτων

| Αριθμός δείγματος | Μάζα TiO <sub>2</sub> (mg) | Όγκος υγρού αποβλήτου αραιωμένο (ml) | Λόγος μάζας φωτοκαταλύτη/όγκο υγρού αποβλήτου (mg/ml) |
|-------------------|----------------------------|--------------------------------------|---|
| <b>CuO(1)</b>     | 100                        | 200                                  | 0.5   |
| <b>CuO(2)</b>     | 500                        | 200                                  | 2.5   |
| <b>CuO(3)</b>     | 1500                       | 200                                  | 7.5   |
| <b>CuO(4)</b>     | 3000                       | 200                                  | 15  |

Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε ένας κυλινδρικός αντιδραστήρας (βλέπε εικόνα 36) όπου έχουν τοποθετηθεί περιμετρικά από αυτόν τέσσερις λάμπες μαύρου φωτός ισχύς 4Watt. Η συσκευή καλύφθηκε με έναν κυλινδρικό ανακλαστήρα αλουμινίου. Η ψύξη έγινε με ροή αέρα ο οποίος εισερχόταν στο σύστημα από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας έναν ανεμιστήρα. Στην συνέχεια για την πραγματοποίηση της συνεχής ανάδευσης των δειγμάτων που ήταν τοποθετημένα στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ένας μαγνητικός αναδευτήρας.



**Εικόνα 36:** Φωτοκαταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος

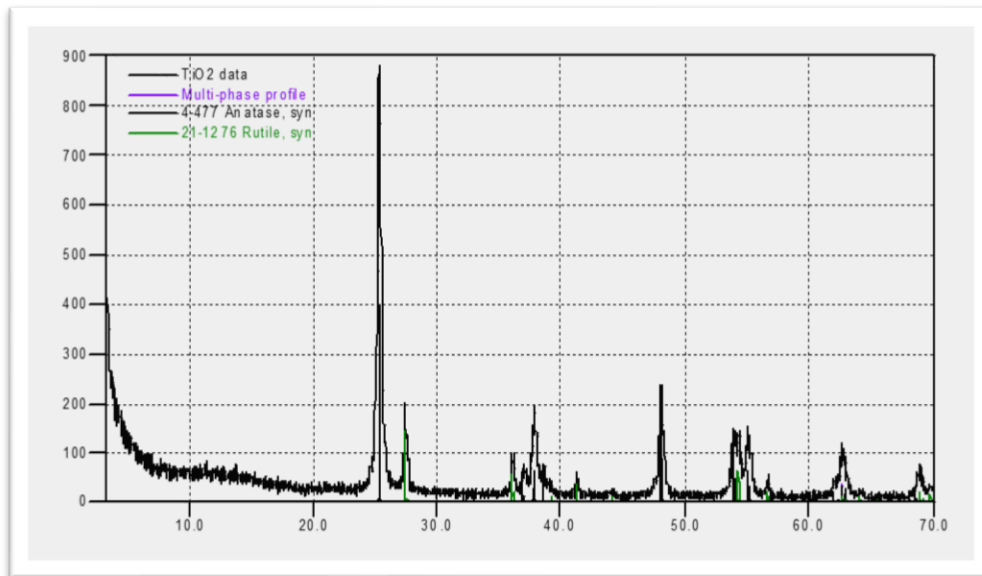
Η ένταση της ακτινοβολίας μετρήθηκε με PMA-2100 UV-Photometer και υπολογίσθηκε ότι είναι ίση με  $0,9 \text{ mWatt} / \text{cm}^2$ . Στον αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν 200 ml δείγματος υγρών αποβλήτων και η ακτινοβολία εφαρμόστηκε για συνολικό χρονικό διάστημα 300 λεπτών. Η ανάλυση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) έγινε χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο (SM) 5310B (τυποποιημένες μέθοδοι για την εξέταση ύδατος και λυμάτων, American Water Works Association) (Eaton, 2005 ; Bekiari & Avramidis, 2014). Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας αναλυτή Shimadzu TOC (TOC-VCSH).



## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1 Χαρακτηρισμός των υλικών

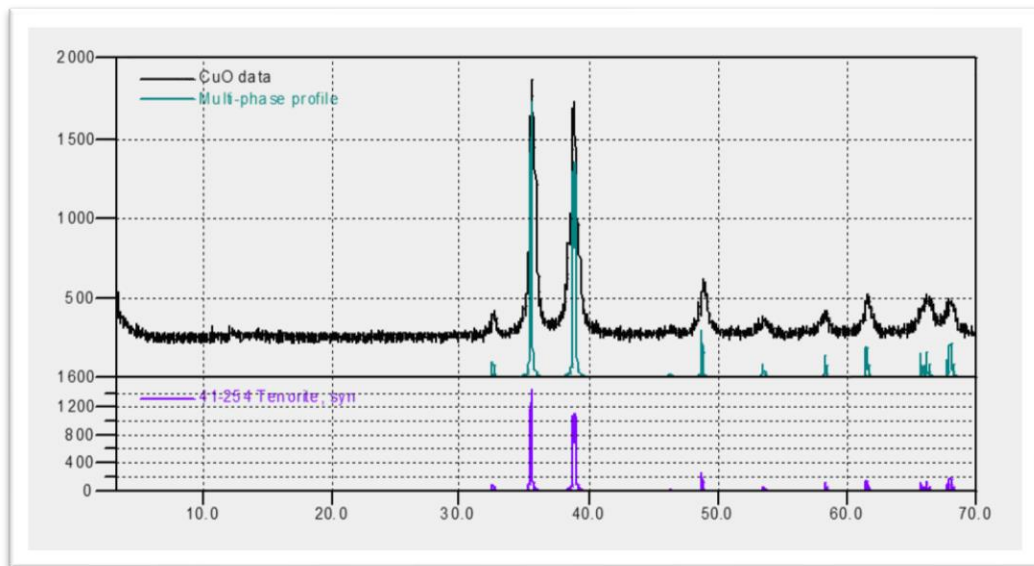
Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων X (XRD). Με τη μέθοδο αυτή διακρίνονται οι κρυσταλλικές φάσεις των δειγμάτων. Το δείγμα αφού κονιοποιηθεί σε γουδί από αχάτη τοποθετείται με τυχαίο προσανατολισμό στον δειγματοφορέα και κατόπιν στο XRD.



**Εικόνα 37:** Ακτινογράφημα δείγματος P25 Degussa – TiO<sub>2</sub>

Από το ακτινογράφημα που προκύπτει γίνεται η αναγνώριση των κρυσταλλικών ορυκτών με βάσει τις ανακλάσεις (τις θέσεις που εμφανίζονται

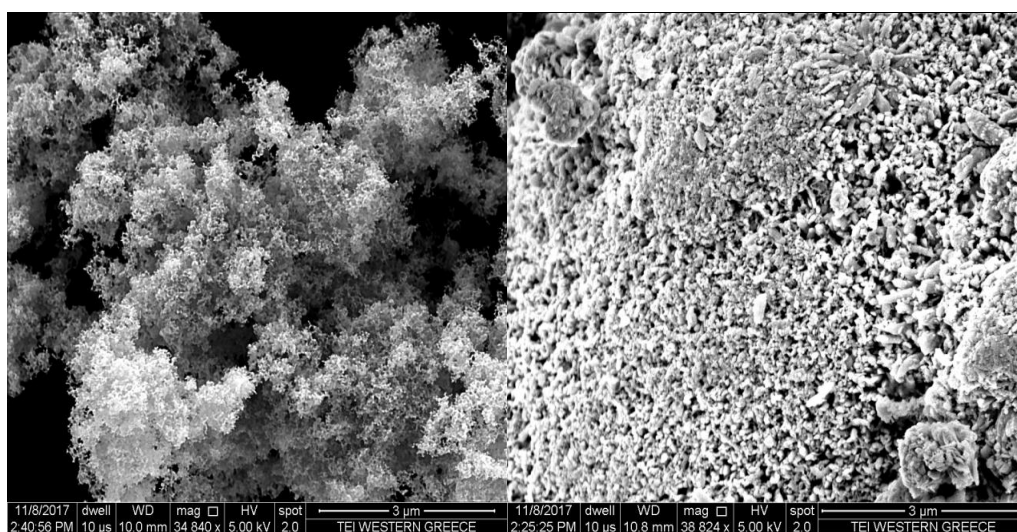
δηλαδή τις μοίρες και τα σχετικά τους ύψη). Χρησιμοποιήθηκε το XRD Bruker D8 advance με φίλτρο Ni.



**Εικόνα 38:** Ακτινογράφημα δείγματος CuO

Από τα ακτινογραφήματα που παρατίθενται φαίνεται ότι στην εικόνα 37 συνυπάρχουν δύο κρυσταλλικές μορφές του  $\text{TiO}_2$  δηλαδή ανατάσης και ρουτίλιο, με του ανατάση να κυριαρχεί αφού οι ανακλάσεις του είναι πολύ υψηλότερες από

του ρουτιλίου και στην εικόνα 38 υπάρχει μόνο CuO, στην κρυσταλλική μορφή του τενορίτη.



(α)

(β)

**Εικόνα 39:** (α) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου  $\text{TiO}_2$ , 3  $\mu\text{m}$  (β) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου  $\text{CuO}$ , 3  $\mu\text{m}$ .

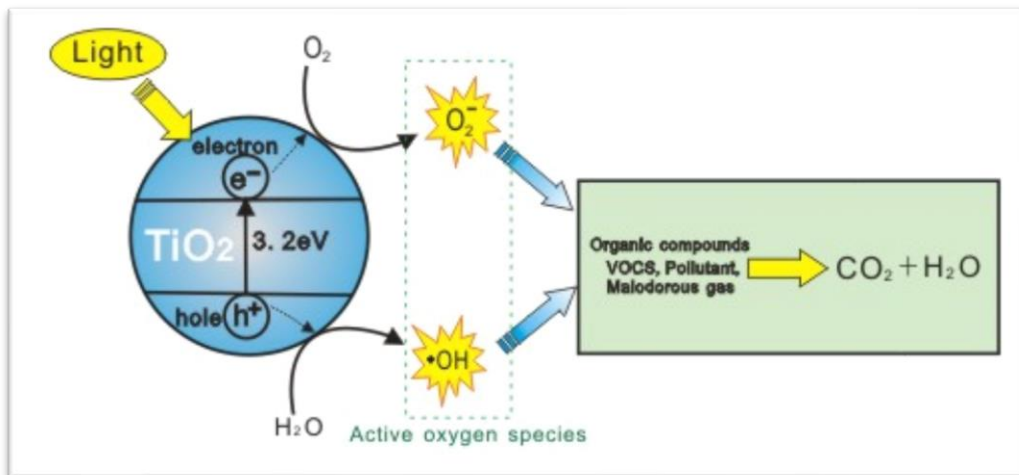
Η αποτύπωση της μικροδομής των υλικών  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CuO}$  σε μεγέθυνση 3  $\mu\text{m}$  φαίνεται στις εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του ΤΕΙ Δυτικής Ελλάδας [εικόνα 39 (α) και (β)].

## 5.2 Φωτοκατάλυση

Η απόφαση για την επιλογή του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη έγινε με γνώμονα ότι το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας πολύ γνωστός, χαμηλού κόστους, μη τοξικός φωτοκαταλύτης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αποδόμηση μεγάλης γκάμας ρυπαντών. Επιπλέον, το  $\text{CuO}$  έχει χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης και θέλαμε να συγκρίνουμε την δραστικότητα των δύο υλικών στην αποδόμηση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων μας. Η δράση του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη φαίνεται στην εικόνα 40. Οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) έχουν την δυνατότητα να δημιουργηθούν από το νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ) χρησιμοποιώντας  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη. Οι ενώσεις  $\bullet\text{OH}$  είναι πολύ δραστικές χημικές ουσίες με οξειδοαναγωγικό δυναμικό +2,8 Volt (έναντι ηλεκτροδίου υδρογόνου Nernst) και μπορούν να αντιδράσουν με τους οργανικούς ρύπους με σταθερά ταχύτητας αντίδρασης  $10^7$ - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Το τελικό προϊόν της αντίδρασης των ριζών  $\bullet\text{OH}$  με τις οργανικές ενώσεις είναι το  $\text{CO}_2$ , το  $\text{H}_2\text{O}$  καθώς και τα ανόργανα άλατα.

Επίσης, λόγω του οξειδοαναγωγικού δυναμικού των ριζών υδροξυλίου (+2,8 Volt), αυτές παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα για την αποσύνθεση των

οργανικών ρύπων από άλλα οξειδωτικά όπως το O<sub>3</sub> (+2,07 Volt), το HOCl (+1,49 Volt) και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+1,78 Volt) τα οποία χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του νερού H<sub>2</sub>O.



**Εικόνα 40:** Σχηματική παρουσίαση της παραγωγής •OH μέσω φωτο-διέγερσης TiO<sub>2</sub> και αποικοδόμησης οργανικών ρύπων.

Η αποτελεσματικότητα των ημιαγωγών για τη φωτοενεργοποίηση είναι συνάρτηση της ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των κρυστάλλων τους. Ως συμπέρασμα η διέγερση των νανοκρυστάλλων TiO<sub>2</sub> απαιτεί ενέργεια η οποία θα κυμαίνεται πολύ κοντά στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) (ακτινοβολία με μήκος κύματος  $\lambda \leq 380$  nm για ανατάση και μήκος κύματος  $\lambda \leq 400$  nm για ρουτίλιο). Ωστόσο, αυτός ο περιορισμός θεωρείται ως το βασικό μειονέκτημα της χρήσης TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτη διότι μόνο το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην περιοχή UV.

Με στόχο τον υπολογισμό του ρυθμού φωτο-αποδόμησης (R) του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα δείγματα των υγρών αποβλήτων χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Όπου:

C<sub>0</sub>: αρχική συγκέντρωση του TOC που μετράτε σε διάλυμα

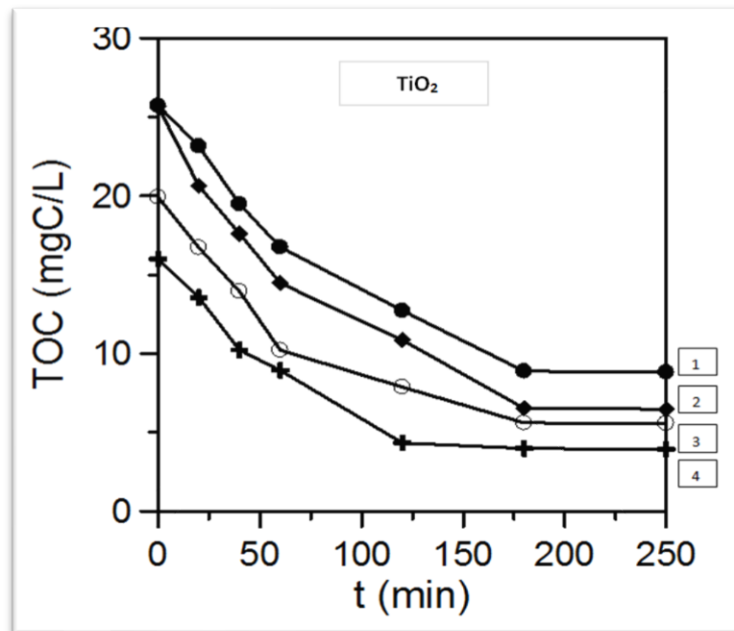
C: τελική συγκέντρωση του TOC μετά την εφαρμογή φωτοκατάλυσης.

Στη συνέχεια, δίνεται η δυνατότητα να υπολογιστεί η αποδοτικότητα αποδόμησης (E%) από την ακόλουθη σχέση:

$$E\% = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100\%$$

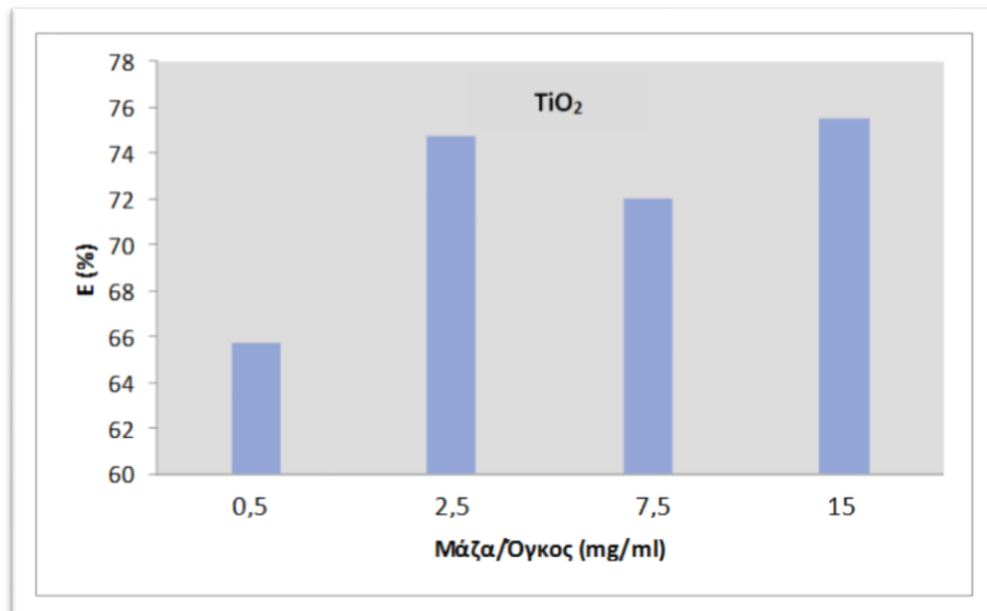
Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι η απόδοση του TiO<sub>2</sub>, ως φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση του TOC, στα δείγματα σχετίζεται με τον χρόνο ακτινοβολίας και τη μάζα του χρησιμοποιούμενου υλικού.

Συγκεκριμένα μετά από το πέρας των 180 λεπτών ακτινοβόλησης, τα δείγματα δεν έδειξαν κάποια διαφορά στην ταχύτητα φωτο-αποδόμησης του TOC (εικόνα 41).



**Εικόνα 41:** Μείωση Οργανικού Άνθρακα σε σχέση με τον χρόνο φωτοκατάλυσης για τα δείγματα TiO<sub>2</sub> (1),(2),(3) και (4)

Η μάζα του καταλύτη ως προς τον ολικό όγκο του δείγματος, υποδεικνύει ότι η μεγαλύτερη αναλογία μάζας / όγκου προκαλεί την αποτελεσματικότερη αποδόμηση του TOC μεταξύ όλων των μετρούμενων δειγμάτων για το TiO<sub>2</sub> (εικόνα 42).

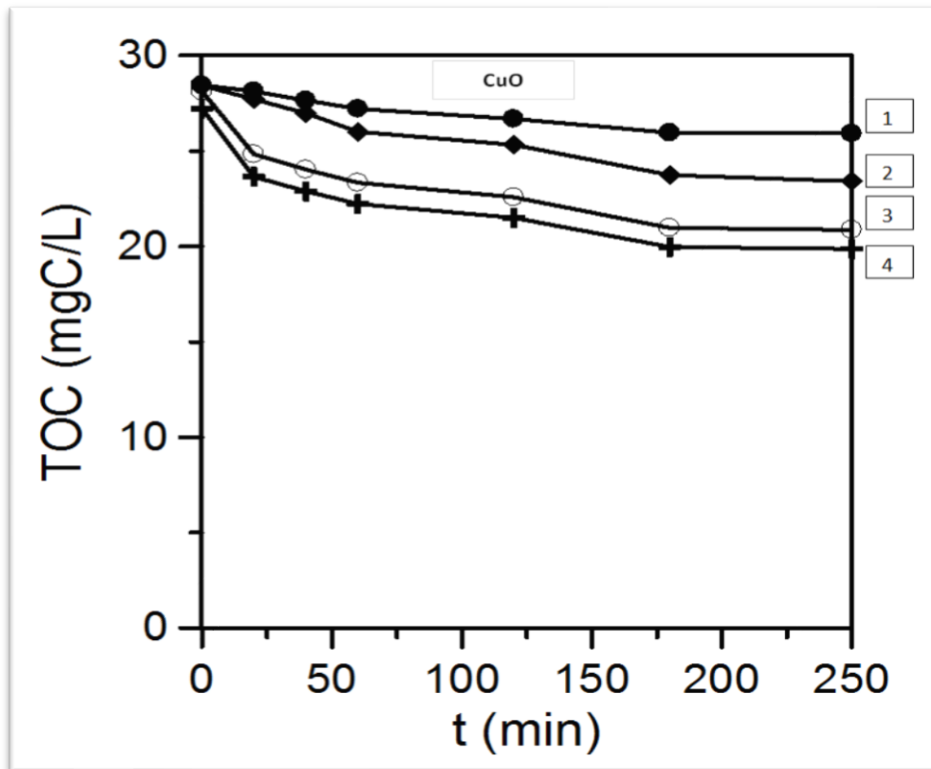


**Εικόνα 42:** Απόδοση αποικοδόμησης του καταλύτη TiO<sub>2</sub> μετά από 250 λεπτά ακτινοβόλησης σε σχέση με την αναλογία μάζας / όγκου.

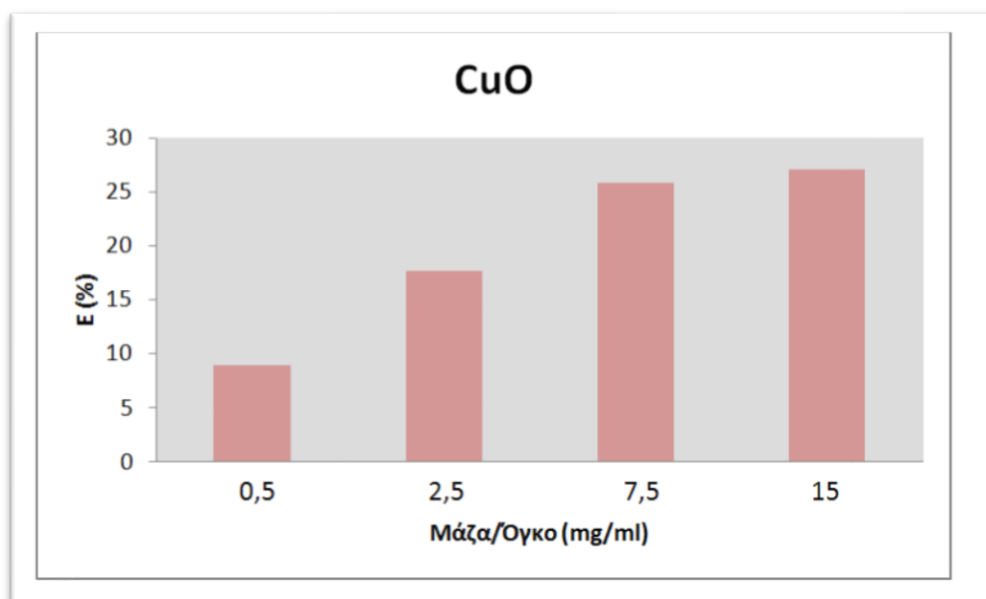
Η υψηλή απόδοση αποδόμησης του TOC για το TiO<sub>2</sub> ανέρχεται σε ποσοστό 75,5% και πραγματοποιήθηκε στην υψηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (15 mg/ml). Ωστόσο, η χαμηλότερη απόδοση 65,7%, εμφανίζεται στην χαμηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (0,5 mg/ml). Τα αποτελέσματα αφορούν την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης με

χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για χρονικό διάστημα 250 λεπτών (εικόνα 41,42).

Στην περίπτωση του CuO τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης έδειξαν ότι υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης του TOC με τον χρόνο (εικόνα 43). Συγκεκριμένα μετά από το πέρας των 180 λεπτών ακτινοβολήσης, τα δείγματα δεν έδειξαν κάποια διαφορά στην ταχύτητα φωτο-αποδόμησης του TOC (εικόνα 43). Η μάζα του καταλύτη ως προς τον ολικό όγκο του δείγματος, υποδεικνύει ότι η μεγαλύτερη αναλογία μάζας / όγκου προκαλεί την αποτελεσματικότερη αποδόμηση του TOC μεταξύ όλων των μετρούμενων δειγμάτων για το CuO (εικόνα 44).



**Εικόνα 43:** Μείωση Οργανικού Άνθρακα σε σχέση με τον χρόνο φωτοκατάλυσης για τα δείγματα CuO (1),(2),(3) και (4).



**Εικόνα 44:** Απόδοση αποικοδόμησης του καταλύτη CuO μετά από 250 λεπτά ακτινοβολήσης σε σχέση με την αναλογία μάζας / όγκου.

Η υψηλή απόδοση αποδόμησης του TOC για το CuO ανέρχεται σε ποσοστό 27,0% και πραγματοποιήθηκε στην υψηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (15 mg/ml). Ωστόσο, η χαμηλότερη απόδοση 8,9%, εμφανίζεται στην χαμηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (0,5 mg/ml). Τα αποτελέσματα αφορούν την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για χρονικό διάστημα 250 λεπτών (εικόνα 43,44).

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. <http://www.easypestsupplies.com.au/pestrol-outdoor-exterminator-mosquito-trap.html>
2. Mahlambi M.M., Ngila C.J. and Mamba B.B., 2015, Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 790173, P.29
3. Ibhaddon A.O. and Fitzpatrick P., 2013, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, 3, 189-218.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το  $TiO_2$  και το  $CuO$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του οργανικού άνθρακα των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας τομάτας.

Τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης έδειξαν ότι και για τα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν,  $TiO_2$  και  $CuO$ , υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης του TOC με τον χρόνο.

Και στα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν,  $TiO_2$  και  $CuO$ , μετά από το πέρας των 180 λεπτών ακτινοβολήσης, τα δείγματα δεν έδειξαν κάποια διαφορά στην ταχύτητα φωτο-αποδόμησης του TOC.

Και στα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν,  $TiO_2$  και  $CuO$ , η μάζα του καταλύτη ως προς τον ολικό όγκο του δείγματος, υποδεικνύει ότι η μεγαλύτερη αναλογία μάζας / όγκου προκαλεί την αποτελεσματικότερη αποδόμηση του TOC μεταξύ όλων των μετρούμενων δειγμάτων.

Η μεγαλύτερη τιμή του βαθμού αποδόμησης του TOC για το  $TiO_2$  είναι 75,5% και πραγματοποιήθηκε στην υψηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (15 mg/ml).

Η χαμηλότερη τιμή του βαθμού αποδόμησης του TOC για το  $TiO_2$  είναι 65,7%, και εμφανίζεται στην χαμηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (0,5 mg/ml).

Η μεγαλύτερη τιμή του βαθμού αποδόμησης του TOC για το  $CuO$  είναι 27,0% και πραγματοποιήθηκε στην υψηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (15 mg/ml).

Η χαμηλότερη τιμή του βαθμού αποδόμησης του TOC για το  $CuO$  είναι 8,9%, και εμφανίζεται στην χαμηλότερη αναλογία μάζας / όγκου (0,5 mg/ml).

Ο φωτοκαταλύτης  $TiO_2$  έδωσε καλύτερα αποτελέσματα αποδόμησης του TOC σε σχέση με τον φωτοκαταλύτη  $CuO$ .