



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ
PHOTO-FENTON ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ**

Επιμέλεια Εργασίας:
Αναστασίου Νατάσα
Α.Μ: 2002050065

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαντζαβίνος Διονύσιος (Επιβλέπων καθηγητής)
Φάττα Κάσινου Δέσπω (Επιβλέπουσα καθηγήτρια)
Καρατζάς Γεώργιος

ΧΑΝΙΑ 2007

**Αφιερωμένη στην οικογένειά μου,
Γιώργο, Νίκη, Μάριο και Θεοδώρα**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2007 στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μηχανικής Γαία, στο Πανεπιστήμιο Κύπρου υπό την άμεση καθοδήγηση της κα. Δέσπως Κάσινου Φάττα και του κ. Διονύσιου Μαντζαβίνου.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν σε αυτή μου την προσπάθεια και κυριότερα τον κ. Διονύση Μαντζαβίνο και την κα. Δέσπω Κάσινου Φάττα για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν.

Θα ήταν παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω τον κ. Ευτύχιο Μαλεκκίδη διευθυντή του ΣΑΠΑ, για την παραχώρηση άδειας, χρησιμοποίησης του εργαστηρίου του βιολογικού σταθμού επεξεργασίας αποβλήτων, στην επαρχία της Πάφου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους μου τους φίλους και ειδικά, τους Κατερίνα, Μιράντα, Κική, Χρυστάλλα, Νικόλα, Σάββα Β. και Σάββα Π. που μοιράστηκαν μαζί μου τις δυσκολίες και τις χαρές αυτής της έρευνας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1.2 ΑΠΟΒΑΝΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ	9
1.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΑΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ	13
1.4 ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (ΠΟΜΑ).....	15
1.4.1 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ (TiO₂ / UV)	17
1.4.2 PHOTOFENTON	19
1.5 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΑΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ	20
1.5.1 ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΑΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ	22
1.5.1.1 ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ BOD	22
1.5.1.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD).....	23
1.5.1.3 ΟΛΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (TOC).....	23
1.6 ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΑΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ	23
1.6.1 ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	23
1.7 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	25
1.7.1 ΚΑΔΜΙΟ.....	27
1.7.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ	27
1.7.3 ΧΑΛΚΟΣ	28
1.7.4 ΝΙΚΕΛΙΟ.....	29
1.7.5 ΧΡΩΜΙΟ.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	31
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	31
2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ	31
2.1.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	32
2.1.2 ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	32
2.1.2.1 ΕΣΧΑΡΩΣΗ	32
2.1.2.2 ΕΞΑΜΜΩΣΗ.....	32
2.1.2.3 ΑΝΤΛΗΣΗ / ΚΑΤΑΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ	32
2.1.2.4 ΡΥΘΜΙΣΗ pH.....	33
2.1.3 Α΄ ΚΑΙ Β΄ ΣΤΑΔΙΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	33
2.1.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΑΣΠΗΣ.....	34
2.1.5 ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	35
2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	37
2.3 ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ	38
2.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	38
2.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	39
2.5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (BOD).....	39
2.5.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD).....	40
2.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (TSS).....	40

2.5.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS).....	41
2.5.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	41
2.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ PHOTO- FENTON	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	43
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	43
3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	43
3.2 PHOTO-FENTON	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	55
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	57
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	60

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της εργασίας αυτής, είναι ο ποιοτικός χαρακτηρισμός αποβλήτων οينوποιείου και η επεξεργασία τους με την μέθοδο Photo-Fenton με σκοπό την αποικοδόμηση του ρυπαντικού φορτίου. Τα δείγματα που αναλύθηκαν συλλέχθηκαν από την Είσοδο, την Δεξαμενή Αερισμού και την Έξοδο του βιολογικού σταθμού του οينوποιείου. Η διαδικασία επεξεργασίας του βιολογικού σταθμού βασίζεται στον Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (ΑΔΕ SBR Sequencing Batch Reactor).

Τα υδατικά απόβλητα οينوποιείου είναι δύσκολο να επεξεργαστούν με τις κλασσικές βιολογικές διεργασίες γιατί χαρακτηρίζονται από την εποχιακή μεταβλητότητα και τις διαφορές που υπάρχουν στις μεταβολές της ροής. Για αυτόν τον λόγο, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (AOPs) είναι μια ελπιδοφόρα τεχνολογία για τα υδατικά απόβλητα που χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση οργανικής ουσίας. Σαν εναλλακτική λύση για την επεξεργασία των υδατικών αποβλήτων προτείνεται η διαδικασία του Photo-Fenton. Η μέθοδος αυτή είναι μία από τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης που έχει αναπτυχθεί ραγδαία τα τελευταία δέκα χρόνια.

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επιρροή και η αλληλεπίδραση των διάφορων μεταβλητών που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της χημικής οξείδωσης που χρησιμοποιεί το αντιδραστήριο Photo-Fenton, για τη μείωση του οργανικού περιεχομένου στα απόβλητα οينوποιείου. Με σκοπό την εύρεση της μέγιστης δυνατής αποικοδόμησης της οργανικής ουσίας. Η εφαρμογή της διαδικασίας του Photo Fenton πραγματοποιήθηκε μόνο στα δείγματα εξόδου που συλλέχθηκαν από τον βιολογικό σταθμό, όπου το Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) ήταν 1060mg/l και το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD) 208mg/l. Οι μεταβλητές που έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στην αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας είναι οι συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2).

Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η διαδικασία οξείδωσης οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) κατά 77,8% και του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) σε ποσοστό 81%. Η απομάκρυνση αυτή επιτεύχθηκε σε συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) 56mg/L και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) 4676 mg/L μετά από τέσσερις ώρες επεξεργασίας στον αντιδραστήρα με ακτινοβολία UV-A (125W).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της Ελλάδας και της Κύπρου που αποτελεί στοιχείο της κληρονομιά μας είναι και το κρασί. Αυτό, κυρίως λόγω της αλκοόλης που περιέχει, ξεχώρισε μέσα στο χρόνο, από τ' άλλα προϊόντα της γης. Το κρασί είναι μέρος της πολιτιστικής μας κληρονομιάς δεμένο με την ιστορία και την τέχνη μας ριζωμένο στα ήθη και τα έθιμα του λαού μας και αποτελεί έκφραση ενός ιδιαίτερου τρόπου ζωής που εξελίχθηκε αλλά δεν άλλαξε στο πέρασμα των αιώνων.

Σύμφωνα με ερευνητές από τις αρχές της δεύτερης χιλιετίας βρέθηκαν αρκετά αρχαιολογικά και ιστορικά τεκμήρια από παλαιότερα γραπτά αρχεία (των ταξιδιωτών, των ποιητών και των κατακτητών που ήρθαν στην Κύπρο σε μεταγενέστερα χρόνια), που δείχνουν ότι το κρασί έπαιξε σημαντικό ρόλο καθόλη τη διάρκεια της μακράς ιστορίας της Κύπρου [6].

Το εδαφολογικό περιβάλλον της Κύπρου είναι κατάλληλο για την παραγωγή οινικών προϊόντων καθώς χαρακτηρίζεται από το ανάγλυφο έδαφος και το μεσογειακό του κλίμα.

Υπάρχουν γύρω στις δεκαπέντε ποικιλίες κρασιού στην Κύπρο οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν γηγενείς, έχοντας μια παρουσία εξαιρετικά μακρά και ενώ πολλά από αυτά δεν καλλιεργούνται πια στον κόσμο (Pierre Galet). Οι δύο κυρίαρχες ποικιλίες είναι: το «ξυνιστέρνι», που είναι η πιο ευρέως καλλιεργημένη ποικιλία λευκού σταφυλιού στην Κύπρο, και το «μαύρο», γνωστό επίσης και ως «τοπικό μαύρο», το οποίο αποτελεί τη βάση για όλα τα κόκκινα και μαύρα κρασιά που παράγονται.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια ραγδαία ανάπτυξη της παραγωγής κρασιού στην Κύπρο. Αυτό οφείλεται στην αύξηση των οινοποιείων, στο σύγχρονο εξοπλισμό που περιλαμβάνουν και στις νέες μεθόδους οινοποίησης. Στην Κύπρο υπάρχουν γύρω στα 35 οινοποιεία (Σχήμα1) με τα περισσότερα να βρίσκονται στις επαρχίες Λεμεσού και Πάφου, στο νότιο τμήμα του νησιού. Τα οινοποιεία χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Τα μεγάλα που έχουν την δυνατότητα παραλαβής μέχρι και 5000000 κιλά σταφύλια, τα οινοποιεία με δυνατότητα παραλαβής πέρα των 50000 κιλών το χρόνο και τα οινοποιεία με δυνατότητα παραλαβής από 5000 μέχρι 50000 κιλά το χρόνο. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν 10 οινοποιεία, στην δεύτερη 15 και στην τελευταία 10.

Σύμφωνα με το συμβούλιο Αμπελοοινικών Προϊόντων κατά το έτος 2006 η συνολική ετήσια παραγωγή σταφυλιών στην Κύπρο ήταν περίπου 28837 χιλιάδες τόνοι, από τις οποίες οι 19 χιλιάδες ήταν για τις γηγενείς κυπριακές ποικιλίες και οι 9830 χιλιάδες τόνοι για τις μη κυπριακές ποικιλίες (Πίνακας1).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΕΤΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ 2006 ΣΤΗΝ ΚΥΠΡΟ
(ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΑΜΠΕΛΟΟΙΝΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ)**

ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	ΣΥΝΟΛΟ	ΟΛΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΚΥΠΡΙΑΚΕΣ		
Ντ. Μαύρο	9.329.045	
Ξυνιστέρι	5.468.725	
Μαλάγα	715.587	
Όφθαλμο	702.307	
Σουλτανίνα	2.290.258	
Λευκάδα	252.165	
Μαραθεύτικο	208.264	
Γιαννούδι	2.425	
Μοσχάτο	4.305	
Σπούρτικο	33.658	
		19.006.739
ΜΗ ΚΥΠΡΙΑΚΕΣ		
Carignan	4.615.191	
Alicante Bouchet	474.871	
Cabernet Franc	290.593	
Cabernet Sauvignon	1.231.369	
Chardonney	194.114	
Merlot Noir	68.073	
Sauvignon Blanc	895	
Shiraz	38.884	
Grenache	243.748	
Mattaro	435.750	
Riesling	781.310	
Semillon	77.204	
Oeillade	171.367	
Plant X	243.080	
Palomino	5.090	
Malvasia Grossa	723.127	
Ugni Blank	167.910	
Altasse	2.455	
Blank Muscat	4.140	9.829.871
Ολικό		28.836.610

Η παραγωγή του κρασιού αντιστοιχεί στα 3/4 της παραγωγής σταφυλιού, άρα η ετήσια παραγωγή κρασιού για το έτος 2006 ήταν 21628 χιλιάδες τόνοι κρασί.

Κατά την παραγωγή του κρασιού παράγονται στερεά και υγρά απόβλητα, που η ποσότητα τους και η ποιότητα τους εξαρτάται από το είδος του κρασιού (άσπρο ή κόκκινο) και από τις διαδικασίες που ακολουθούνται κατά την παραγωγή του. Η

παραγωγή αποβλήτων αντιστοιχεί στο 1/2 της παραγωγής του κρασιού, άρα για το έτος 2006 η παραγωγή απόβλητων ήταν 10814 χιλιάδες τόνοι απόβλητα.

Λόγω των χαρακτηριστικών τους τα απόβλητα που προκύπτουν από τα οινοποιεία πρέπει να υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία για να μην προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα.

Σύμφωνα με το διάταγμα περί ελέγχου της ρύπανσης των νερών που βασίζεται στο άρθρο 5(1)(ε) και αφορά τους γενικούς όρους απόρριψης απόβλητων οινοποιείου της Κύπρου, η συνολική ποσότητα των υγρών απόβλητων από τις διεργασίες του οινοποιείου δεν πρέπει υπερβαίνει τα 500 κυβικά \ μέτρα το χρόνο κατά τους μήνες πλήρους απασχόλησης (Αύγουστο έως και Νοέμβριο). Τα υγρά απόβλητα πρέπει να οδηγούνται σε σηπτική δεξαμενή για την καθίζηση των στερεών, ακολούθως να αποθηκεύονται σε άλλη στεγανοποιημένη δεξαμενή και τέλος να διατίθενται για άρδευση. Από την άλλη τα στερεά απόβλητα (Βόστρυχοι σταφυλιών, στέμφυλα) που προκύπτουν από διάφορες διεργασίες του οινοποιείου πρέπει να αποθηκεύονται κατάλληλα με τέτοιο τρόπο ώστε να αποτρέπονται οι διαρροές υγρών και στο τέλος να διατίθενται στην κτηνοτροφία για χρήση ως ζωοτροφή, ή ως εδαφοβελτιωτικό σε αγροτεμάχια ή σε εγκεκριμένους χώρους απόρριψης (Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων) [10].

1.2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της βιομηχανίας παραγωγής κρασιού είναι η κατανάλωση νερού. Το νερό χρησιμοποιείται για τους διάφορους τρόπους πλυσίματος, για ξέπλυμα των μηχανημάτων και των δεξαμενών, για το πλύσιμο των οχημάτων ή κιβωτίων μεταφοράς σταφυλιών και για τον καθαρισμό του χώρου οινοποίησης.

Τα απόβλητα παράγονται σε διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής του κρασιού. Τα κύρια στάδια της οινοποίησης και της παραγωγής των αποβλήτων είναι τα ακόλουθα [14]:

- **Παραλαβή σταφυλιών:** Πραγματοποιείται από το τέλος του Αυγούστου μέχρι τις αρχές του Οκτώβρη. Τα απόβλητα που παράγονται προκύπτουν από την πλύση των μηχανημάτων, των πατωμάτων του οινοποιείου και από τα οχήματα ή τα κιβώτια μεταφοράς.
- **Παραγωγή μούστου:** Τα σταφύλια περνάνε μέσα από μία ειδική πρέσα για να συμπιεστούν και να αλέθουν. Σε αυτό το στάδιο υπάρχει παραγωγή υγρών αλλά και στερεών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα προέρχονται από το ξέπλυμα των μηχανημάτων, από τον καθαρισμό του χώρου παραγωγής, από το αρχικό ξέπλυμα των δεξαμενών και από τις απώλειες που προκύπτουν κατά την μεταφορά του χυμού στις δεξαμενές ζύμωσης. Το ποσό του νερού που θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των δεξαμενών ζύμωσης και αποθήκευσης εξαρτάται από το μέγεθος των δεξαμενών. Τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν κατά την συμπίεση είναι τα στέμφυλα και οι βόστρυχοι (κοτσάνι).
- **Ζύμωση:** Πραγματοποιείται στις δεξαμενές ζύμωσης και διαρκεί περίπου 15 μέρες για κάθε δεξαμενή. Από αυτό το στάδιο δεν προκύπτουν καθόλου απόβλητα.
- Αυτό το στάδιο πραγματοποιείται μετά από την ζύμωση και διαρκεί περίπου 2 ημέρες στις αρχές του Σεπτεμβρίου για τα κόκκινα σταφύλια και περίπου

5 ημέρες στις αρχές του Οκτώβρη για τα άσπρα σταφύλια. Το κρασί είναι χωρισμένο από τα κατακάθια του και τοποθετείται στις κενές δεξαμενές σταθεροποίησης με την βοήθεια αντλίας μέχρι να γεμίσει η δεξαμενή στο 100%. Τα κατακάθια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οινοπνεύματος. Τα απόβλητα που παράγονται σε αυτό το στάδιο προκύπτουν από την πλύση των δεξαμενών, από τον καθαρισμό της αντλίας μεταφοράς και από τις απώλειες που μπορούν να προκύψουν κατά την μεταφορά.

- **Ωρίμανση:** Πραγματοποιείται στις δεξαμενές και διαρκεί περίπου 15 ημέρες για κάθε δεξαμενή. Σε αυτό το στάδιο δεν υπάρχει καθόλου παραγωγή αποβλήτων.
- **Διήθηση:** Το κρασί που παράγεται φιλτράρεται προκειμένου να βελτιώσει την ποιότητα του και μεταφέρεται στην συνέχεια στις κενές δεξαμενές. Πραγματοποιείται στις αρχές του Δεκέμβρη για δέκα μέρες. Τα υγρά απόβλητα προκύπτουν από το ξέπλυμα των δεξαμενών αποθήκευσης, από τον καθαρισμό των φίλτρων, από την αντλία μεταφοράς και από τις πιθανές απώλειες του κρασιού κατά την μεταφορά.
- **Μεταφορά- διάθεση:** Το κρασί που παράχθηκε εμφιαλώνεται και πωλείται. Τα απόβλητα που προκύπτουν εδώ είναι από το ξέπλυμα των δεξαμενών που ήταν αποθηκευμένο το κρασί και από τους χώρους οινοποίησης. Η όλη διαδικασία παραγωγής απόβλητων παρουσιάζεται και στο Σχήμα (2).

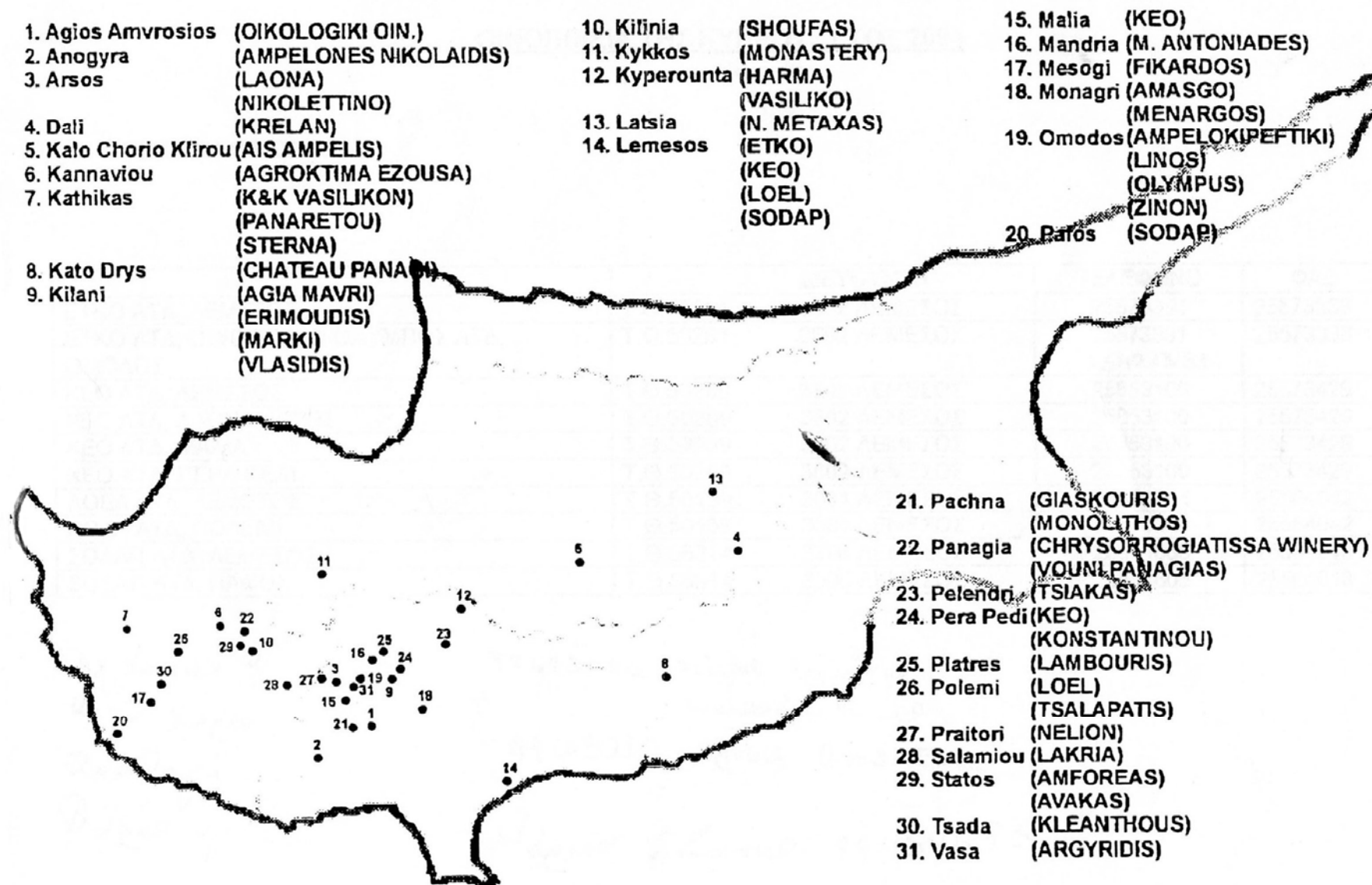
Γενικά τα απόβλητα που προκύπτουν από τα οινοποιεία χαρακτηρίζονται από την υψηλή συγκέντρωση οργανικής ουσίας, την οξύτητα, τις δυσάρεστες μυρωδιές και την εποχιακή μεταβλητότητα που απαλλάσσεται μόνο κατά την περίοδο της συγκομιδής των σταφυλιών (3-4 μήνες ετησίως) [22].

Σύμφωνα με έρευνα που έγινε στην Πορτογαλία για τα χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων οινοποιείου, προέκυψαν τα πιο κάτω αποτελέσματα [20].

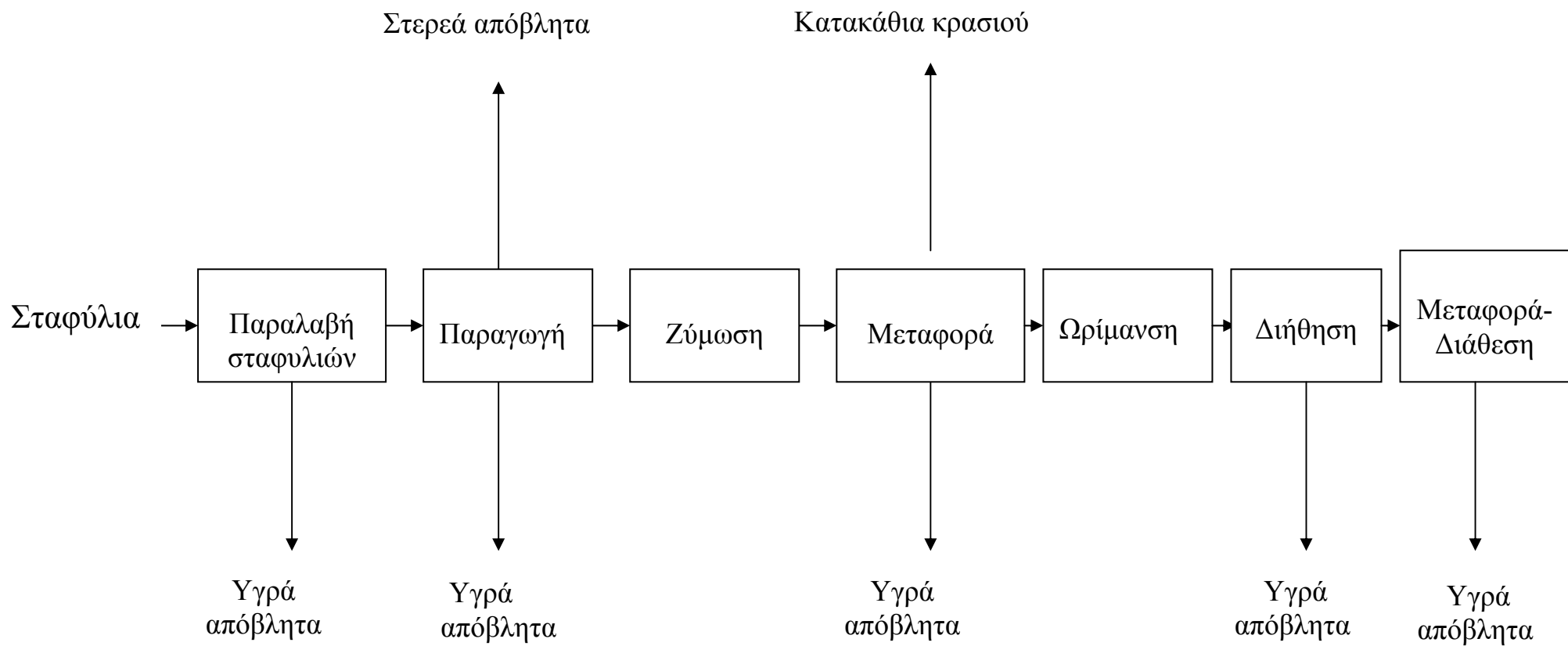
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ kg m ⁻³
Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο(COD)	0,8-12,8
Ολικά Αιωρούμενα Σωματίδια (TSS)	0,2-1,3
Ολικός φώσφορος	5,0-77,0

ALL WINERIES OF CYPRUS, YEAR 2004



Σχήμα 1: Οινοποιεία Κύπρου



Σχήμα 2: Στάδια οινοποίησης και παραγωγής αποβλήτων

1.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από τα οινοποιεία είναι δυσκολότερο να επεξεργαστούν σε σχέση με άλλα υγρά απόβλητα που προέρχονται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας τροφίμων. Αυτό οφείλεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, που παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση οργανικής ουσίας, αυξημένη συγκέντρωση στερεών και δυσάρεστη οσμή [21,23].

Οι πιο συνηθισμένοι τρόποι επεξεργασίας αποβλήτων περιλαμβάνουν την μέθοδο της αερόβιας ή αναερόβιας χώνευσης, που αποτελούν τις κλασσικές βιολογικές διεργασίες. Η αερόβια χώνευση χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση των διαλυμένων και αιωρούμενων οργανικών ενώσεων. Κατά την αερόβια επεξεργασία παρέχεται αέρας (οξυγόνο) στους μικροοργανισμούς που βρίσκονται σε επαφή με το υγρό απόβλητο. Καθώς η οργανική ύλη μεταβολίζεται σε διοξείδιο του άνθρακα, μειώνεται η βιομάζα και οι αποικοδομήσιμες ενώσεις με αποτέλεσμα να μειώνεται το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD). Η αερόβια χώνευση πρέπει να ακολουθείται από καθίζηση κατά την οποία τα στερεά που παράγονται απομακρύνονται με φυσικό τρόπο.

Στην αναερόβια χώνευση όταν οι αναερόβιοι οργανισμοί έρχονται σε επαφή με το υγρό απόβλητο, η οργανική ύλη μετατρέπεται σε βιομάζα και μεθάνιο. Συνήθως η αναερόβια χώνευση εφαρμόζεται μετά την αερόβια ή μετά από τους πρωτοβάθμιους διαυγαστήρες γιατί με τον τρόπο αυτό μειώνονται σημαντικά τα παραγόμενα στερεά.

Η αερόβια [15] και αναερόβια επεξεργασία [16] βρίσκουν εφαρμογή και στα απόβλητα που προκύπτουν από οινοποιεία αλλά δεν είναι τόσο αποτελεσματικές και αυτό οφείλεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των αποβλήτων και στα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούν αυτές όπως οι δυσάρεστες μυρωδιές ή την παραγωγή δευτερογενών αποβλήτων. Ακόμη τα απόβλητα που προκύπτουν από τα οινοποιεία είναι δύσκολο να επεξεργαστούν με τις βιολογικές διεργασίες λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων της οργανικής ουσίας που περιέχονται σε αυτά. Για αυτόν τον λόγο προτείνονται ως εναλλακτική λύση οι Προχωρημένες Μέθοδοι Οξείδωσης (ΠΟΜΑ, Advanced oxidation processes) που είναι βασισμένες στην παραγωγή των ριζών του υδροξυλίου.

Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης τυπικά αφορούν το σχηματισμό και τη χρήση της ελεύθερης ρίζας του υδροξυλίου (OH) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την καταστροφή ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με τη χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης διαφέρουν από τις άλλες διεργασίες επεξεργασίας επειδή οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε διαφορετική φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών και επιτυγχάνεται απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου σε υψηλό βαθμό [9].

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία ραγδαία ανάπτυξη των Προχωρημένων Μεθόδων Οξείδωσης και ειδικότερα της ετερογενούς και ομογενούς φωτοκατάλυσης με τα αντιδραστήρια Fenton και Photo-Fenton.

Συμφώνα με έρευνες που έγιναν η προηγμένη φωτοκαταλυτική μέθοδος οξείδωσης είναι μια ελπιδοφόρος τεχνολογία για τα απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ουσίας, όπως τα απόβλητα οινοποιείου [22]. Σε αυτήν την μελέτη έγινε συνδυασμός του υπεροξειδίου υδρογόνου (H_2O_2) με τεχνητό ή φυσικό φως και αφετέρου, ο συνδυασμός του, με τους ετερογενείς καταλύτες. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και ο δισθενής σίδηρος

(Fe^{2+}). Τα αποτελέσματα της έρευνας για την αποικοδόμηση των αποβλήτων οινοποιείου με την μέθοδο Fenton και Photo-Fenton οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η επεξεργασία των αποβλήτων με $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ επιτυγχάνει μεγαλύτερη αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας και οδηγεί σε απομάκρυνση 52 έως 58% του COD. Η βέλτιστη δόση που χρησιμοποιήθηκε είναι 2.5 mL/L H_2O_2 και 1,0 g/L TiO_2 για τα συνθετικά αλλά και για τα πραγματικά δείγματα.
- Ο συνδυασμός του $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ οδήγησε σε απομάκρυνση 34-45% του COD με βέλτιστη δόση 0,8 mL/L H_2O_2 και 0,5 g/L Fe^{2+} .
- Η αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας δεν είναι αποδοτική όταν δεν προστίθεται H_2O_2 κατά την πειραματική διαδικασία.
- Η τεχνητή ακτινοβολία παρέχει καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης του COD από ότι το φυσικό φως.
- Η απομάκρυνση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) επιτυγχάνεται και στα δύο συστήματα μετά από 80 λεπτά επεξεργασίας και είναι μικρότερη από την αποικοδόμηση του COD.
- Ο δισθενής σίδηρος μπορεί να συμβάλει στην ενίσχυση της αντίδρασης του Photo-Fenton και μπορεί να λειτουργήσει και ως ομογενής καταλύτης [22].

Από μελέτες που έγιναν με τον συνδυασμό ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$) είχαν σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) κατά 95% στα συνθετικά δείγματα μετά από 40 λεπτά επεξεργασίας με ακτινοβολία UV-A που εξέπεμπε στα 290 με 400nm. Οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν από 0,02-0,5M και 5–500mg/l αντίστοιχα.[21]. Οι τιμές του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) στα μη επεξεργασμένα δείγματα κυμαίνονταν από 5000-10000mg/l και 1500-3000mg/l. Σύμφωνα με την μελέτη οι μεταβλητές που έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στο βαθμό αποικοδόμησης της οργανικής ύλης είναι, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και του δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}).

Η επεξεργασία των αποβλήτων με ετερογενή φωτοκατάλυση οδήγησε σε απομάκρυνση 50% του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) μετά από μία ώρα επεξεργασίας [23]. Οι τιμές του TOC και του COD στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν από 1500–3000mg/L και 6000–10000mg/l αντίστοιχα και με pH = 3,5.

Η αποικοδόμηση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων οινοποιείου μελετήθηκε επίσης, μέσω της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με την βοήθεια του αντιδραστήρα Batch. Τα τελικά επεξεργασμένα απόβλητα που προκύπτουν από την αερόβια χώνευση ακολούθως οξειδώθηκαν με το αντιδραστήριο Fenton. Η αερόβια χώνευση πραγματοποιήθηκε στον αντιδραστήρα Batch χωρητικότητας 1000ml που ήταν τοποθετημένος μέσα σε ένα θερμοστάτη για να μπορεί να διατηρήσει την θερμοκρασία του σε σταθερά επίπεδα (28 ± 0.5 °C). Ο αντιδραστήρας Batch λειτουργούσε για 4 συνεχόμενες μέρες με αερόβιες συνθήκες. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του τρισθενές σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν από 0.01-0.1 mol/L και 0,1-0.65 mol/L αντίστοιχα και ο μέγιστος χρόνος αντίδρασης ήταν 180 min. Αποτέλεσμα αυτής της μεθόδου ήταν η απομάκρυνση του COD από 75 μέχρι 94% με την αερόβια χώνευση, και με την περαιτέρω επεξεργασία με το αντιδραστήριο Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$) παρατηρείται μείωση του COD από 50 μέχρι 80% [18].

1.4 ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ **ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (ΠΟΜΑ)**

Ο σύγχρονός τρόπος ζωής των τελευταίων χρόνων, καθώς και η ανάπτυξη της τεχνολογίας, με την παραγωγή νέων προϊόντων και παραπροϊόντων, έχει οδηγήσει στην αύξηση του όγκου των στερεών, υγρών και αερίων ρύπων καθώς και στην αλλαγή των χαρακτηριστικών τους, (π.χ. ανίχνευση τοξικών και μη βιοαποικοδομήσιμων ουσιών). Παρατηρείται γενικά μια υποβάθμιση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) που είναι αποτέλεσμα αυτής της έντονης βιομηχανικής ανάπτυξης και του συγχρόνου τρόπου ζωής. Τα νέα αυτά δεδομένα οδήγησαν στην αναζήτηση νέων αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον εναλλακτικών μεθόδων αντιρρύπανσης ικανών να επιλύουν τα εμφανιζόμενα προβλήματα ρύπανσης, χωρίς όμως την δημιουργία νέων [29].

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε διάφορες περιπτώσεις. Κρίνονται όμως ως αναποτελεσματικές και αυτό οφείλεται στην παρουσία πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται ή αποικοδομούνται πολύ δύσκολα και επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες (πχ, φυτοφάρμακα).

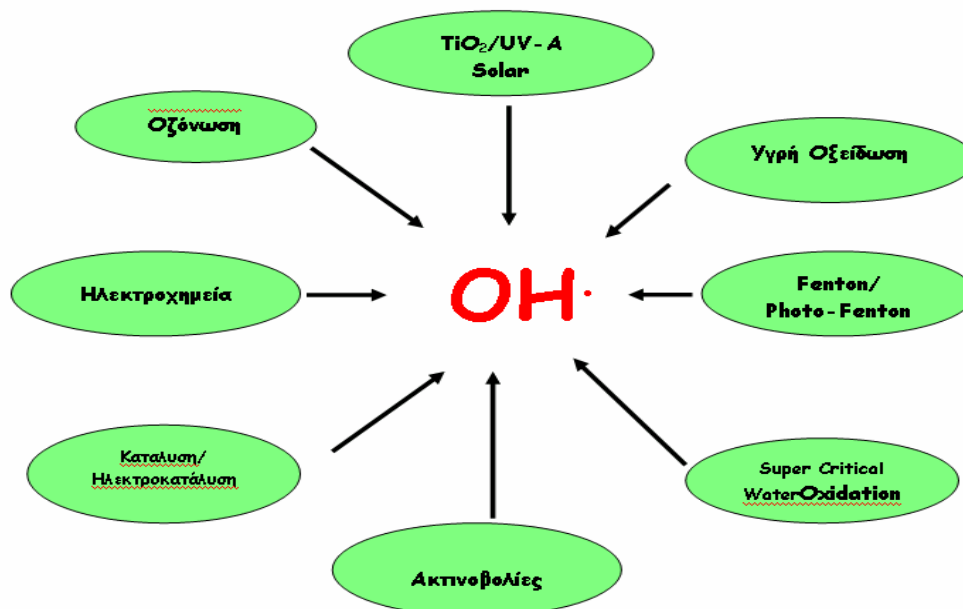
Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων μεθόδων αποτελεσματικών και φιλικότερων προς το περιβάλλον, εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες εντάσσεται το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την χρησιμοποίηση των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes).

Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης τυπικά αφορούν το σχηματισμό και τη χρήση της ελεύθερης ρίζας του υδροξυλίου (OH) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την καταστροφή ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με τη χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης διαφέρουν από τις άλλες διεργασίες επεξεργασίας επειδή οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε διαφορετική φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών [9].

Με τον όρο αυτό εννοούνται εκείνες οι μέθοδοι, οι οποίες στηρίζονται στη συνεργετική δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-B) με οξειδωτικά μέσα όπως το όζον (O₃) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), ή της ορατής και ηλιακής ακτινοβολίας (UV-A) με ημιαγώγιμα οξείδια όπως το διοξείδιο του τιτανίου TiO₂ (ετερογενής φωτοκατάλυση) ή με το αντιδραστήριο Photo-Fenton, Fe⁺²/H₂O₂, (ομογενής φωτοκατάλυση), κ.α. Γενικά οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης περιλαμβάνουν τις παρακάτω μεθόδους (Σχήμα 3):

- Οζονόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον
- Οζονόλυση παρουσία H₂O₂
- Αντίδραση Fenton (Fe⁺²/ H₂O₂)
- Ηλεκτροχημική οξείδωση
- Υγρή οξείδωση
- Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες
- Χρήση υπερήχων
- Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία, UV
- Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία υπό κενό, VUV
- H₂O₂ / UV
- O₃ / UV
- O₃ / H₂O₂ / UV

- Ετερογενής φωτοκατάλυση TiO_2 / UV
- Αντίδραση Photo-Fenton (Fe^{+2} ή Fe^{+3} / H_2O_2 / UV)



Σχήμα 3: Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης

Οι δύο φωτοκαταλυτικές μέθοδοι, η ετερογενής και η ομογενής, είναι οι πιο ελπιδοφόρες από τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους. Πρόκειται για μεθόδους οι οποίες εκτός του ότι αξιοποιούν ουσιαστικά τις ήπιες μορφές ενέργειας, συμβάλλουν όχι απλώς στην επιβράδυνση αλλά στην αναστροφή της τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος [29].

Η αποτελεσματικότητα των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης οφείλεται στην ικανότητα να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Κυρίως όμως η αποτελεσματικότητά τους με εξαίρεση την φωτόλυση οφείλεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), οι οποίες με δυναμικό 2,8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Γενικά πρόκειται για πολύ ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^+ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Η ραγδαία ανάπτυξη τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται [27]:

- στην αναποτελεσματικότητα των κλασσικών και βιολογικών μεθόδων, οι οποίες δεν μπορούν από μόνες τους να αδρανοποιήσουν πολύπλοκα μόρια και τοξικές ουσίες
- στην ικανότητα άλλων χημικών οξειδωτικών να αδρανοποιούν πολλούς οργανικούς ρύπους (λόγω της χαμηλής οξειδωτικής τους δράσης), καθώς επίσης και στην δημιουργία χλωριωμένων οργανικών παραγώγων στις περιπτώσεις που εφαρμόζεται χλωρίωση.
- στην ικανότητα των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων να αδρανοποιούν τις βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες και να τις

μετατρέπουν σε ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O και ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

- Στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Με την πάροδο των χρόνων οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης γίνονται όλο και πιο σημαντικές και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους αντιρρύπανσης. Αυτό οφείλεται στο ότι οι τεχνολογίες που περικλείει ο όρος ΠΟΜΑ αποτελούν ελπιδοφόρες λύσεις αντιμετώπισης του προβλήματος της ρύπανσης λόγω του ότι [26]:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες
- Σημαντικό πλεονέκτημα των OH^\cdot είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντιστροφή όσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια
- Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγομένης λάσπης

1.4.1 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ (TiO_2 / UV)

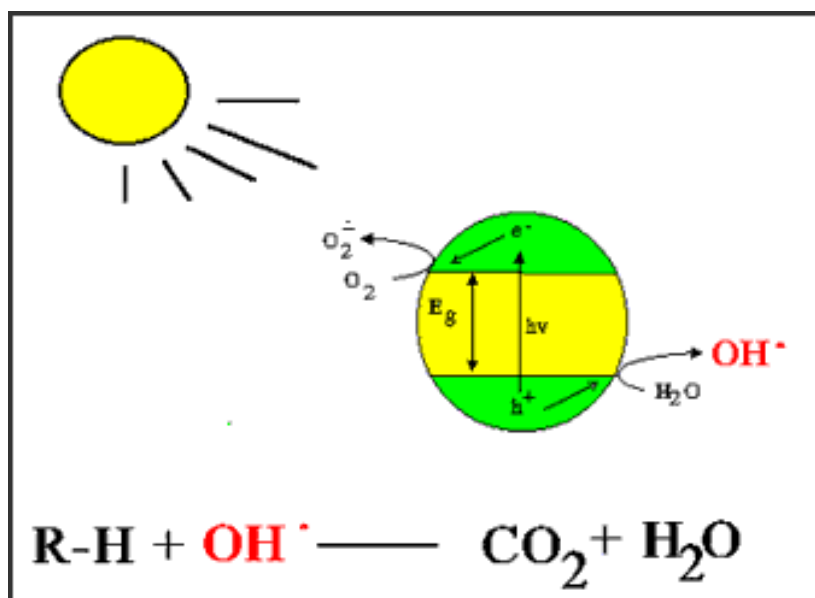
Η ετερογενής φωτοκατάλυση στηρίζεται στην ανάμιξη του επεξεργαζόμενου αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, και στο φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως. Ο φωτισμός αυτός δημιουργεί εντός του καταλύτη ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά και αναγωγικά σωματίδια, τις οπές (h^+) και τα ηλεκτρόνια (e^-) αντίστοιχα, εκ των οποίων οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^\cdot ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (OH^\cdot). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών, είναι πρακτικά δυνατή η προσβολή όλων των οργανικών ρύπων που συναντιούνται στην υγρή και στην αέρια φάση, καθώς και η οξείδωση διαφόρων ανόργανων ιόντων όπως τα κυανιούχα, θειούχα, αμμωνία, κ.τ.λ. Η αρχή της λειτουργίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 4.

Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων.

Σημαντικό μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης και πιο συγκεκριμένα της χρήσης του TiO_2 υπό μορφή κόνεως, είναι η ανάγκη απομάκρυνσής του μετά το πέρας της επεξεργασίας. Για τον λόγο αυτό έντονη είναι παγκοσμίως η έρευνα και ανάπτυξη για την παρασκευή και μελέτη λεπτών νανοκρυσταλλικών υμενίων του TiO_2 επάνω σε κατάλληλα υποστρώματα, με στόχο την αντικατάσταση της κόνεως του TiO_2 , ώστε να αποκοπεί το στάδιο της απομάκρυνσής του μετά το τέλος της επεξεργασίας. Η μείωση όμως της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη, που βρίσκεται σε μορφή λεπτού υμενίου σε σχέση με την αντίστοιχη σε μορφή κόνεως οδηγεί και σε μείωση της απόδοσης του συστήματος [25,28].

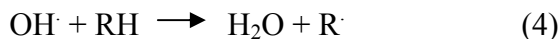
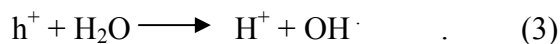
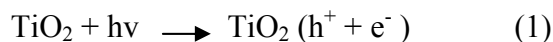
Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την φωτοκατάλυση με χρήση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) είναι [28]:

- η δυνατότητα χρησιμοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας
- οι μικροί χρόνοι επεξεργασίας
- η δυνατότητα της πλήρους αποικοδόμησης οργανικών υποστρωμάτων
- οι ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας
- η απολυμαντική δράση
- η εφαρμογή σε απόβλητα μικρών και μεγάλων συγκεντρώσεων ρυπαντικού φορτίου
- η δυνατότητα ανάκτηση του καταλύτη
- η δυνατότητα εφαρμογής στην υγρή και στην αέρια φάση



Σχήμα 4: Αρχή λειτουργίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η σειρά των χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που οδηγούν στην πλήρη καταστροφή των οργανικών ρύπων στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι [27].



1.4.2 ΜΕΘΟΔΟΣ PHOTO-FENTON

Στην παρούσα εργασία επεξεργάστηκαν απόβλητα οινοποιείου μέσω της εφαρμογής της χημικής οξείδωσης Photo-Fenton. Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, προσφέρουν ένα εναλλακτικό τρόπο επεξεργασίας των αποβλήτων που έχουν ως χαρακτηριστικό τους υψηλές συγκεντρώσεις σε οργανική ουσία, όπως τα απόβλητα από οινοποιεία [22].

Η οξειδωτική επίδραση του αντιδραστήριου Fenton ήταν ήδη γνωστή από το τέλος του 19^{ου} αλλά δεν αναφέρθηκε καμία εφαρμογή της στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων μέχρι τη δεκαετία του 60. Το αντιδραστήριο Fenton είναι ένα μίγμα δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) που είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μια σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η οξειδωτική του ικανότητα είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$ και της προσβολής από αυτές των οργανικών ουσιών στα προς επεξεργασία απόβλητα.

Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης. Ακόμη η οξειδωτική δράση του συστήματος ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}$) μειώνεται δραστικά από την στιγμή που ο δισθενής σίδηρός μετατραπεί σε τρισθενή. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση όμως της συγκεκριμένης ομογενούς φωτοκαταλυτικής μεθόδου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo-Fenton) [22].

Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του υδροξυλίου (OH), η μικρότερη ποσότητα λάσπης και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων

Η αντίδραση μεταξύ του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του σιδήρου, είναι ευρέως γνωστή ως αντίδραση Fenton που χρησιμοποιείται για την καταλυτική διάσπαση του H_2O_2 σε $\cdot\text{OH}$, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Και αν η διαδικασία πραγματοποιείται με την παρουσία φωτός τότε προκύπτει η αντίδραση Photo-Fenton



Η αντίδραση (2), εκτός από ότι δημιουργεί περισσότερες ρίζες υδροξυλίου παράγει και περισσότερο σιδηρούχο ιόν που συμμετέχει στην αντίδραση (1)

Η τεχνική του αντιδραστηρίου photo-Fenton εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους οι οποίες επηρεάζουν την αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας που παρουσιάζεται στα υγρά απόβλητα. Μερικές από αυτές είναι η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}), η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) το pH, ο χρόνος παραμονής δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης, η ένταση της πηγής φωτός, η αρχική σύνθεση των υγρών αποβλήτων και η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας στα απόβλητα. Οι μεταβλητές όμως που έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στην αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας είναι οι συγκεντρώσεις του δισθενή σιδήρου (Fe^{+2}) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2).

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η φωτοκατάλυση με την χρήση του αντιδραστηρίου photo-Fenton μπορούν να συνοψισθούν στα εξής [28]:

- Ο σίδηρος είναι άφθονος στη φύση και μη τοξικός
- Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και εύκολο στη χρήση
- Επιτυγχάνεται αναγέννηση του καταλύτη
- Δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας
- Απλή τεχνολογία για την εφαρμογή της μεθόδου
- Σχετικά χαμηλό κόστος

1.5 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

Εκτός από την παροχή των λυμάτων που φθάνουν στην εγκατάσταση επεξεργασίας πρέπει να είναι γνωστή και η ισχύ τους για να είναι δυνατόν να γίνει επιτυχής σχεδιασμός των διαφόρων σταδίων επεξεργασίας. Ο όρος ισχύς των λυμάτων αναφέρεται συνήθως στο επίπεδο συγκέντρωσης του οργανικού υλικού. Εκτός από το οργανικό υλικό και άλλα συστατικά που περιέχονται στα λύματα παρουσιάζουν ενδιαφέρον όσον αφορά την επεξεργασιμότητα τους και την αναμενόμενη ποιότητα της επεξεργασμένης εκροής [9]. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων μπορούν να διακριθούν σε φυσικά, χημικά, βιοχημικά και μικροβιολογικά όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ
ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ**

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ
ΦΥΣΙΚΑ	Ολικά στερεά (TS)
	Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)
	Θολότητα
	Χρώμα
	Οσμή
	Θερμοκρασία
ΧΗΜΙΚΑ	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)
	Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)
	Θρεπτικά συστατικά (N και P)
	Βαρέα μέταλλα
	Ιχνοστοιχεία
	Υδροθείο
	Διάφορα κατιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+)
ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ	Διάφορα ανιόντα (NO_3 , PO_4^{3-} , Cl)
	Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο 5 ημερών (BOD_5)
ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΑ	Βακτήρια
	Ιοί
	Πρωτόζωα
	Κολοβακτηρίδια

Γενικά η απαίτηση σε οξυγόνο είναι μια σημαντική παράμετρος για τον καθορισμό της ποιότητας της οργανικής ρύπανσης στα νερά. Η δοκιμή απαίτησης οξυγόνου έχει την πιο ευρεία εφαρμογή της σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων και κατά την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των διεργασιών επεξεργασίας. Υπάρχουν τρεις ευρέως διαδεδομένοι μέθοδοι μέτρησης της χημικής απαίτησης:

- το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) που είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση των αποβλήτων
- το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) που είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς προκειμένου να αποικοδομήσουν βιολογικά απόβλητα
- ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Οι μετρήσεις αυτών των παραμέτρων είναι πολύ σημαντικές γιατί θα ληφθούν ουσιαστικά συμπεράσματα για τον χαρακτηρισμό του αποβλήτου, που έχουν σχέση με την συγκέντρωση του ρυπαντικού φορτίου τόσο στην εισροή αλλά και στην εκροή.

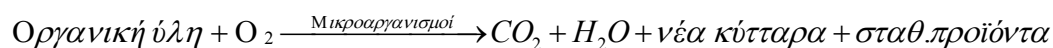
Το BOD είναι παραδοσιακά πλέον η σημαντικότερη παράμετρος μέτρησης της ισχύος της οργανικής ρύπανσης. Η ποσότητα της μείωσης του BOD ή απλά το

BOD σε μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι ένας από τους δείκτες κλειδιά προκειμένου να εκτιμηθεί η απόδοση της επεξεργασίας .

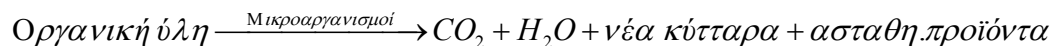
1.5.1 ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

1.5.1.1 ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ BOD

Όταν η βιοαποικοδομήσιμη οργανική ύλη απορρίπτεται στο νερό οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο απόβλητο, και ειδικότερα τα βακτήρια, την αποικοδομούν σε απλούστερα οργανικά και ανόργανα συστατικά. Όταν η αποσύνθεση αυτή της οργανικής ύλης λαμβάνει χώρα υπό αερόβιες συνθήκες δηλαδή παρουσία οξυγόνου, τα προϊόντα της αποικοδόμησης είναι αβλαβή και σταθερά όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), τα θειικά (SO₄), τα φωσφορικά (PO₄) και τα νιτρικά (NO₃) [30]. Μια απλουστευμένη αναπαράσταση αερόβιας αποσύνθεσης δίνεται από την παρακάτω αντίδραση.



Όταν το διαθέσιμο οξυγόνο είναι ανεπαρκές, λαμβάνει χώρα αναερόβια αποσύνθεση και γίνεται από εντελώς διαφορετικούς μικροοργανισμούς. Αυτοί παράγουν τελικά προϊόντα που είναι επιβλαβή και ανεπιθύμητα όπως το H₂S, η αμμωνία (NH₃) και το μεθάνιο (CH₄). Η αναερόβια αποσύνθεση δίνεται από την παρακάτω αντίδραση



Το μεθάνιο που παράγεται είναι σταθερό, και είναι ένα από τα δραστικά αέρια που συνεισφέρουν στην δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για να οξειδώσουν αερόβια τα οργανικά απόβλητα όπως ήδη αναφέρθηκε, ονομάζεται βιοχημική απαίτηση οξυγόνου ή βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο BOD. Το BOD συνήθως εκφράζεται σε χιλιοστογραμμάρια απαιτούμενου οξυγόνου ανά λίτρο αποβλήτου (mg/l) ή σε ισοδύναμες μονάδες, γραμμάρια ανά κυβικό μέτρο (g/m³).

Η ολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για τη βιοαποικοδόμηση είναι μια σημαντική παράμετρος για την εκτίμηση των επιπτώσεων που θα έχει μία εκροή αποβλήτων σε ένα τελικό υδάτινο αποδεκτή. Ενώ θα μπορούσαμε να φανταστούμε ένα τεστ με το οποίο να μπορούμε να μετρήσουμε το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη αποικοδόμηση ενός απόβλητου, ένα τέτοιο τεστ θα απαιτούσε μία μεγάλη χρονική περίοδο, πράγμα το οποίο, από πρακτικής πλευράς είναι ασύμφορο. Συνεπώς η πρακτική που υιοθετήθηκε είναι να μετρείται και να αναφέρεται ως αποτέλεσμα η απαίτηση οξυγόνου κατά τη διάρκεια μιας μικρότερης περιόδου 5 ημερών.

Το BOD – πέντε ημερών ή το BOD₅, είναι η συνολική ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς κατά τις πέντε πρώτες ημέρες της βιοαποικοδόμησης.

1.5.1.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)

Το COD είναι μια μετρήσιμη ποσότητα η οποία δεν εξαρτάται ούτε από την ικανότητα βιοαποικοδόμησης των μικροοργανισμών ούτε από την γνώση της χημικής σύστασης και δομής των μορίων που υπάρχουν σε ένα απόβλητο. Το COD εκφράζεται ως το ισοδύναμο οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση, σε έντονο οξειδωτικό περιβάλλον της οργανικής ύλης

Κατά την μέτρηση του COD, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω χρησιμοποιείται ένα ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο για να οξειδώσει ποσοτικά την οργανική ύλη. Ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, ενώ το όξινο περιβάλλον εξασφαλίζεται με πυκνό H_2SO_4 . Ως καταλύτης χρησιμοποιείται Ag_2SO_4 και η παρουσία του αυξάνει το ποσοστό της οργανικής ύλης που οξειδώνεται, κυρίως από την οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων όπως του οξικού οξέος, της κυτταρίνης κτλ. Η μέθοδος του COD είναι αρκετά γρηγορότερη από αυτήν του BOD και διαρκεί μόνο λίγες ώρες.

Το αποτέλεσμα που προκύπτει από την μέτρηση του COD αναφέρεται στην συνολική απαίτηση του αποβλήτου σε οξυγόνο. Η τιμή του COD ενός αποβλήτου είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτήν του BOD. Σε περίπτωση που το σύνολο των ενώσεων του αποβλήτου είναι βιοαποικοδομήσιμες, το COD αντιπροσωπεύει την τελική απαίτηση του αποβλήτου σε οξυγόνο και παρουσιάζει ελαφρά μεγαλύτερη τιμή από αυτήν που αντιστοιχεί στο BOD. Στην περίπτωση όμως που το απόβλητο περιέχει σημαντικές ποσότητες δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων ή μη βιοαποικοδομήσιμων (τοξικών), το COD είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το BOD. Η διαφορά COD-BOD δίνει μια καλή εκτίμηση του μη βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου των αποβλήτων.

1.5.1.3 ΟΛΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (TOC)

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας είναι παράμετρος άμεσης μέτρησης του συνολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στα ύδατα και στα απόβλητα, ανεξάρτητα από το είδος των ενώσεων στις οποίες περιέχεται και εκφράζει την ολική συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων σε mg C ανά λίτρο δείγματος

Η μέτρηση του TOC σε σχέση με τη μέτρηση του BOD και COD είναι ανεξάρτητη από τον βαθμό οξείδωσης της οργανικής ύλης μια και στην περίπτωση αυτή η οξείδωση της οργανικής ύλης είναι πλήρης. Πέραν τούτου στη μέτρηση δεν υπεισέρχονται άλλες μη οργανικές ενώσεις, οι οποίες συνεισφέρουν στην απαίτηση οξυγόνου όπως στην μέτρηση του BOD (Αμμωνία) ή του COD (ανόργανες οξειδούμενες ενώσεις). Όμως η μέτρηση του TOC δεν αντικαθιστά τις μετρήσεις του BOD και COD μια και τα αποτελέσματα της καθεμιάς από αυτές έχουν διαφορετική σημασία.

Το TOC μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και το επίπεδο ρύπανσης των υδάτων ως προς την παρουσία οργανικών συστατικών.

1.6 ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

1.6.1 ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν μια ποικιλία στερεών υλικών που κατά των χαρακτηρισμό τους τα χοντρά αντικείμενα συνήθως απομακρύνονται πριν το δείγμα

αναλυθεί ως προς την περιεκτικότητα του σε στερεά [9]. Τα διάφορα είδη των στερεών υλικών ταξινομούνται στον Πίνακα 4.

Τα ολικά στερεά προσδιορίζονται με εξάτμιση της υγρής φάσης και τη μέτρηση της μάζας του υπολείμματος. Τα αιωρούμενα σωματίδια προσδιορίζονται από την μάζα του υλικού που κατακρατείται μετά από διήθηση δια μέσου φίλτρου που έχει ανοίγματα πόρων 2,0μm (ή και λιγότερο συνήθως 0,45μm έως 2,0μm). Η διαφορά μεταξύ της περιεκτικότητας σε ολικά στερεά και της περιεκτικότητας σε αιωρούμενα στερεά εκφράζεται ως η περιεκτικότητα σε διαλυμένα στερεά.

Τα σύνολο των στερεών που υπάρχουν στα ύδατα (αιωρούμενα, διαλυμένα) αποτελούν τα ολικά στερεά, η μέτρηση των οποίων παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδάτινος αποδέκτης .

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΟΡΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΝΤΑΙ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΑΝΑΛΥΣΗ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
Ολικά στερεά TS	Το υπόλειμμα που απομένει μετά την εξάτμιση και την ξήρανση ενός δείγματος υγρού αποβλήτου σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (103-105 °C)
Ολικά πτητικά στερεά (TVS)	Τα στερεά που εξαερώνονται και οξειδώνονται κατά την καύση των ολικών στερεών (500 ± 50°C)
Ολικά σταθερά στερεά (TFS)	Το υπόλειμμα που απομένει μετά την καύση των ολικών στερεών (500 ± 50°C)
Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)	Τμήμα των ολικών στερεών που απομένει στο φίλτρο ε συγκεκριμένο μέγεθος πόρων και μετράται μετά την ολική ξήρανση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (105°C).
Πτητικά αιωρούμενα στερεά (FSS)	Τα στερεά που εξαερώνονται και οξειδώνονται κατά την καύση των ολικών αιωρούμενων στερεών (500 ± 50°C)
Σταθερά αιωρούμενα στερεά (TDS) (TS-TSS)	Το υπόλειμμα που απομένει μετά από την καύση των ολικών αιωρούμενων στερεών
Ολικά διαλυμένα στερεά (VDS)	Τα στερεά που διαπερνούν το φίλτρο και μετά εξαερώνονται και ξηραίνονται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.
Ολικά πτητικά διαλυμένα στερεά (FDS)	Τα στερεά που εξαερώνονται και οξειδώνονται κατά την καύση των ολικών διαλυμένων στερεών (500 ± 50°C)
Καθιζάνοντα στερεά	Αιωρούμενα στερεά σε mL/L , τα οποία καθιζάνουν σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα

1.7 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

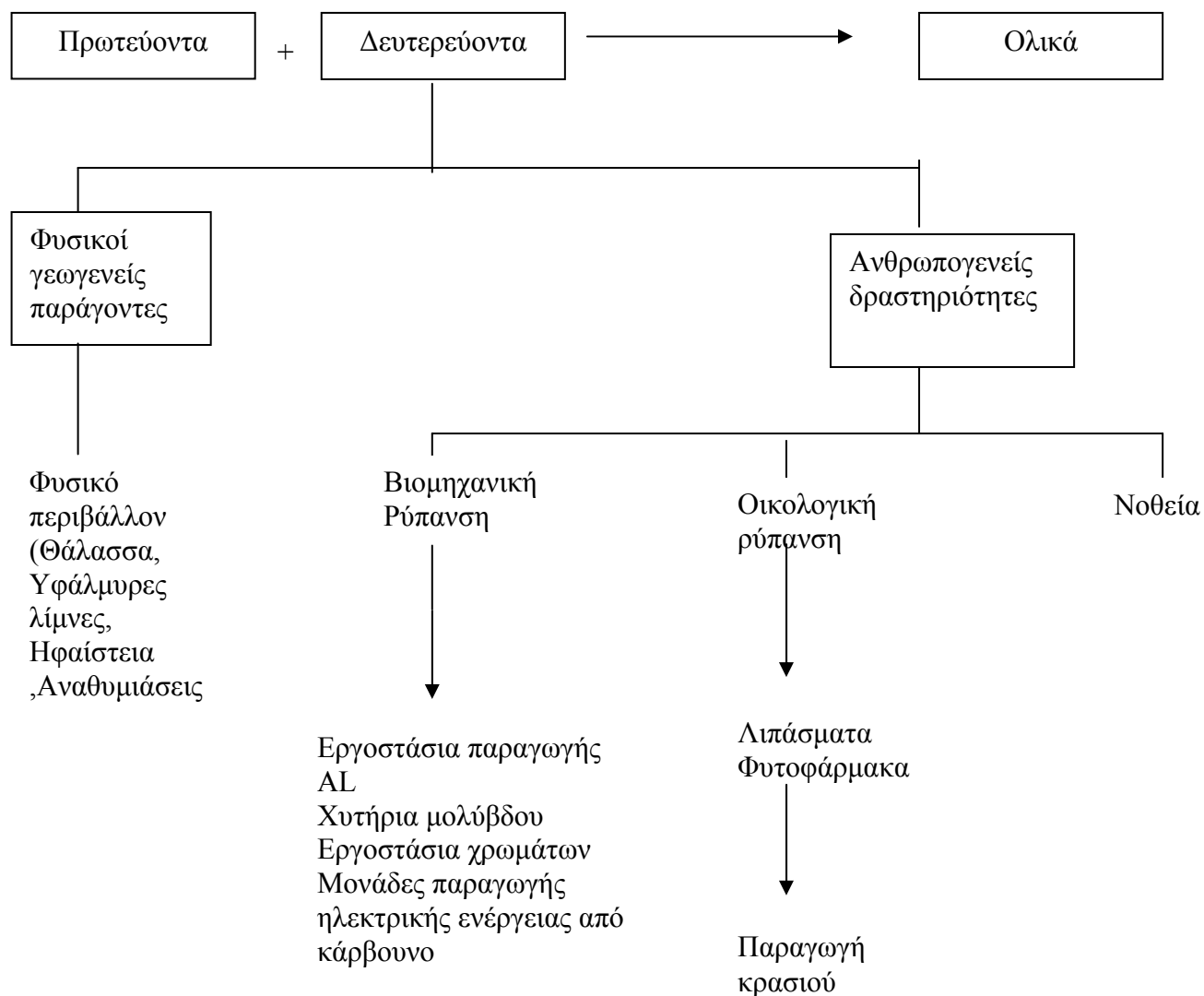
Λόγω της υπερβολικής χρήσης και επεξεργασίας των μετάλλων και των ενώσεων τους, έχει προκύψει η επαναδιανομή τους στην φύση. Αυτό προκαλεί μια σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων τους στον ανώτερο φλοιό της γης, στο έδαφος, στα φυτά, στις λίμνες, στους ποταμούς και στις θάλασσες. Αυτή η αύξηση των συγκεντρώσεων όλων των μετάλλων έχει σαν αποτέλεσμα την είσοδο τους στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου και τελικά στο ίδιο το ανθρώπινο σώμα.

Τα τοξικά μέταλλα στο περιβάλλον αναφέρονται συχνά και ως βαρέα μέταλλα λαμβάνοντας το χαρακτηρισμό αυτό από το μεγάλο ειδικό βάρος του μόλυβδου και του υδραργύρου. Μερικά από τα βαρέα μέταλλα δρουν βλαβερά και επικίνδυνα για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά. Τα κυριότερα από αυτά τα μέταλλα είναι ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος. Μαζί με τα βαρέα μέταλλα εξετάζονται και ορισμένα μεταλλοειδή όπως το αρσενικό, το σελήνιο, το τελλούριο και το αντιμόνιο τα οποία θεωρούνται τοξικά και επικίνδυνα στοιχεία.

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος διότι, σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται.

Στα κρασιά η ολική περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία αποτελείται από τα στοιχεία πρωτογενούς και δευτερογενούς προέλευσης. Πρωτογενούς προέλευσης είναι τα αίτια φυσικής προέλευσης που προέρχονται από το έδαφος και εισέρχονται στο κρασί μέσω του ριζικού συστήματος. Και δευτερογενούς προέλευσης είναι βασικά οι ουσίες που εισέρχονται στα σταφύλια και στα προϊόντα τους μέσω της ρύπανσης του εδάφους, του νερού, του αέρα και μέσω ζιζανιοκτόνων ρυπαντών ή και νοθείας [13]. Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται η προέλευση των δευτερογενών ιχνοστοιχείων του κρασιού

Ακόμη τα βαρέα μέταλλα έχουν πολλές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία κυρίως όμως στο αναπνευστικό σύστημα, που είναι και το πιο ευαίσθητο. Αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητα τους με αποτέλεσμα να περιορίζεται ή να διακόπτεται η μεταφορά Na, K, Cl και οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. Αντιδρούν επίσης με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού και σχηματίζουν σταθερά ιζήματα ή χημικές ενώσεις. Μια περίπτωση που πρέπει να αναφερθεί είναι η μεθυλίωση των βαρέων μετάλλων. Κι αυτό γιατί τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς .



Σχήμα 5: Πηγές Ρύπανσης των οινικών προϊόντων

1.7.1 ΚΑΔΜΙΟ

Το κάδμιο είναι από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα. Είναι πιο τοξικό από το μόλυβδο και έχει ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,4 και ανήκει στην δεύτερη ομάδα του περιοδικού συστήματος παρουσιάζοντας αριθμό οξείδωσης +2 σε όλες του τις ενώσεις. Σαν μέταλλο έχει χρώμα ασημί και είναι αρκετά μαλακό. Παρουσιάζει αρκετή καλή διαλυτότητα στο νιτρικό οξύ, όχι όμως και στο υδροχλωρικό και θειικό οξύ ενώ είναι αδιάλυτο σε βασικά διαλύματα.

Το 50% της παραγωγής του καδμίου χρησιμοποιείται για τις επιμεταλλώσεις γιατί έχει την ικανότητα να προστατεύει τα σιδηρά αντικείμενα από τη σκουριά περισσότερο από ότι ο ψευδάργυρος. Ακολουθούν οι χρήσεις του στις μπαταρίες, σε ορισμένα κράματα, ως προσθετικό στα χρώματα και ως σταθεροποιητής στο PVC και σε άλλα πλαστικά.

Οι κυριότερες πηγές εκπομπής καδμίου στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν την καύση κάρβουνου για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος για οικιακή και βιομηχανική χρήση, την καύση πετρελαίου, την καύση ξύλου, την παραγωγή μόλυβδου, χαλκού, νικελίου ψευδαργύρου, την βιομηχανία σιδήρου και τις βιομηχανίες φωσφορικών λιπασμάτων.

Το κάδμιο βρίσκεται παντού, στον αέρα, στο πόσιμο νερό, στον καπνό από τα τσιγάρα, στα τρόφιμα, στο περιβάλλον εργασίας και κυρίως στα αερολύματα των μεταλλουργείων και στα υγρά απόβλητα των εργοστασίων. Ακόμη ελευθερώνεται στο περιβάλλον από την τριβή των λάστιχων των αυτοκινήτων και από την καύση του diesel, της βενζίνης και των θερμαντικών καυσίμων [13].

Η τοξική δράση του καδμίου εκδηλώνεται με πολλούς τρόπους. Ένας από αυτούς είναι η αντικατάσταση του ψευδαργύρου, ο οποίος είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο, σε διάφορα βιολογικά συστήματα

Από όλα τα τοξικά μέταλλα που ελευθερώνονται στο περιβάλλον το κάδμιο είναι εκείνο που συγκεντρώνεται με την μεγαλύτερη συχνότητα στη τροφική αλυσίδα για αυτό και τις μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου τις προσλαμβάνει ο άνθρωπος από την τροφή (περίπου 50 μg ανά μέρα).

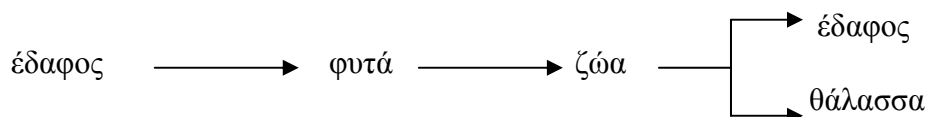
Ειδικά για το κρασί το Διεθνές Γραφείο Αμπέλου και Οίνου έχει θεσπίσει ανώτατο όριο περιεκτικότητας καδμίου στους οίνους 0,01mg/L. Στα σταφύλια το κάδμιο απαντάται σε ίχνη. Η φυσική περιεκτικότητα του γλεύκους είναι μικρότερη των 5mg/L ενώ τα 2/3 περίπου της ποσότητας αυτής καθιζάνουν κατά την αλκοολική ζύμωση. Οι πηγες μόλυνσης των σταφυλιών από κάδμιο είναι τεχνολογικής προέλευσης και οφείλονται κυρίως σε αγροχημικά προϊόντα όπως εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα που περιέχουν κάδμιο. Μία δεύτερη πηγή μόλυνσης του κρασιού από κάδμιο προέρχεται από την επαφή του με συσκευές που χρησιμοποιούνται στα οινοποιεία για την παρασκευή και συσκευασία του, εφόσον αυτές έχουν κατασκευαστεί από κράματα που περιέχουν κάδμιο, από βαφές, κ.λπ.

1.7.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Ο ψευδάργυρος είναι ένα γκριζόλευκο σχετικά μαλακό μέταλλο το οποίο εμφανίζεται στις ενώσεις του με αριθμό οξείδωσης +2. Σχηματίζει πολύ εύκολα ανόργανες ενώσεις όπως το οξείδιο ZnO , τα θειικά, φωσφορικά, χλωριούχα και αμμωνιακά άλατα καθώς και οργανικές ενώσεις .

Το κυριότερο ορυκτό του είναι ο σφαλερίτης ZnS , ο οποίος και αποτελεί την βασική πηγή παραγωγής του. Η ένωση που κατεξοχήν χρησιμοποιείται στις βιομηχανικές εφαρμογές του ψευδαργύρου είναι το ZnO .

Σαν ανόργανο στοιχείο ο ψευδάργυρος δεν καταστρέφεται αλλά παραμένει σε ένα απλό κύκλο της μορφής :



Υπάρχει όμως και μια σταδιακή απώλεια ψευδαργύρου από το έδαφος εξαιτίας αφενός μεν την φυσικής έκπλυσης και διάβρωσης του εδάφους και αφετέρου της ροής όλων των αποχετευτικών αγωγών προς τις θάλασσες.

Ο ψευδάργυρος που υπάρχει στο έδαφος δεσμεύεται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους γύρω από το φυτό και στην συνέχεια απορροφάται δια μέσου των ριζών. Άλλος παράγοντας που επηρεάζει την απορρόφηση του ψευδαργύρου από τα φυτά είναι η ύπαρξη οργανικής ύλης στο έδαφος καθώς και το κρύο και υγρό κλίμα, καθότι οι συνθήκες αυτές δεν επιτρέπουν την επαρκή ποσότητα των ριζών.

Στα κρασιά ο ψευδάργυρος δημιουργεί θολώματα, εάν η περιεκτικότητά τους υπερβεί ορισμένες συγκεντρώσεις. Το όριο των 5 mg/l έχει θεσπιστεί για την αποφυγή τέτοιων θολωμάτων. Το όριο αυτό είναι αρκετά χαμηλό μια και οι σύγχρονοι οινοπαραγωγοί ως επί τον πλείστον δεν χρησιμοποιούν πλέον σκεύη επιψευδαργυρωμένα αλλά ανοξείδωτα [13]. Μια άλλη πιθανή πηγή του ψευδαργύρου για τα κρασιά μπορεί να είναι τα φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα που χρησιμοποιούνται για την καλλιέργεια της αμπέλου.

1.7.3 ΧΑΛΚΟΣ

Ο χαλκός είναι μέταλλο ελατό και όλκιμο καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού με αριθμούς οξείδωσης +1 και +2. Ο μεταλλικός χαλκός δεν οξειδώνεται σε καθαρό νερό αλλά το θεικό οξύ τον διαλύει δίνοντας θειικό χαλκό.

Εκτός από ελεύθερος στη φύση βρίσκεται και με την μορφή διαφόρων ορυκτών όπως ο χαλκοπυρίτης $CuFeS_2$, μαλαχίτης $Cu_2CO_3Cu(OH)_2$, χαλκοσίτης CuS κ.ά.

Στον αέρα και στο έδαφος οι συγκεντρώσεις του χαλκού διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή. Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο βασικά στοιχεία για τον οργανισμό και αναγκαίο συστατικό διαφόρων ενζύμων. Τόσο η έλλειψη του όσο και η υπερδοσολογία του προκαλούν διάφορες δυσλειτουργίες στους βιοχημικούς μηχανισμούς.

Περίπου $7,5$ εκατομ. $t/\acute{\epsilon}$ τος Cu παράγονται για διάφορες χρήσεις όπως: ηλεκτρικό εξοπλισμό, κράματα, συντηρητικό ξυλείας κ.λπ. Πολλές από αυτές τις χρήσεις γίνονται και οι αιτίες μεταφοράς του χαλκού στο περιβάλλον.

Σαν ιχνοστοιχείο διαδραματίζει ένα ουσιαστικό ρόλο ως ανόργανος καταλύτης στις φυσιολογικές λειτουργίες του μεταβολισμού των ζυμομυκήτων. Ο χαλκός στα κρασιά προέρχεται εν μέρει από τα ένζυμα, ιδιαίτερα τις οξειδάσες που βρίσκονται άφθονες στα φρέσκα σταφύλια [13]. Στο γλεύκος η συγκέντρωση του

χαλκού είναι συνήθως 0,1-0,3 mg/L [13], ενώ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 5mg/L είναι πιθανή εμφάνιση θολώματος [13]. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1mg/L γίνεται αισθητός και οργανοληπτικά, ενώ όταν η περιεκτικότητα του κρασιού σε χαλκό υπερβεί τα 9mg/l καθίσταται δηλητήριο που επιβραδύνει ή σταματά την αλκοολική ζύμωση [13]. Ο χαλκός που βρίσκεται στα κρασιά μπορεί να οφείλεται σε τρεις κυρίως πηγές:

- Στα μηχανήματα οινοποίησης όταν αυτά είναι κατασκευασμένα από κράματα χαλκού
- στα μυκητοκτόνα τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν για το ψεκασμό των αμπελιών
- στη προσθήκη αλάτων θεικού χαλκού $\text{CuSO}_4\text{SH}_2\text{O}$ κατά την διάρκεια της οινοποίησης (Zoecklein et.al,1990)

1.7.4 ΝΙΚΕΛΙΟ

Το νικέλιο είναι ένα ευγενές μέταλλο του οποίου η ουσιαστική χρήση ξεκίνησε τους τελευταίους δύο αιώνες, δεδομένου ότι για πρώτη φορά απομονώθηκε σε καθαρή μορφή μόλις το 1804, όπου και πρωτομελετήθηκαν οι ιδιότητες του.

Το νικέλιο εμφανίζεται στις ενώσεις του με αριθμούς οξείδωσης +1,+2,+3. Οι ενώσεις του νικελίου που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι το οξείδιο του νικελίου, το υδροξείδιο του νικελίου, το θεικό νικέλιο και το χλωριούχο νικέλιο. Ενωμένο βρίσκεται σε θειούχα ορυκτά και ορυκτά οξειδίων. Η παγκόσμια παραγωγή νικελίου ετησίως ανέρχεται σε περίπου 700.000 τόνους [13].

Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του νικελίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή καρμάτων κυρίως ανοξείδωτου χάλυβα ο οποίος έχει αναρίθμητες χρήσεις στα μηχανήματα επεξεργασίας χημικών, τροφίμων, οικιακών και επαγγελματικών συσκευών, οχημάτων κλπ. Τα κράματα του νικελίου με τον χαλκό χρησιμοποιούνται σε ειδικές κατασκευές που πρέπει να αντέχουν στη διάβρωση.

Από τις ενώσεις του νικελίου η πιο τοξική θεωρείται το καρβονύλιο του νικελίου όπου προσλαμβάνει κυρίως τους πνεύμονες, ενώ η παρατεταμένη έκθεση στο οξείδιο και στο σουλφίδιο μπορεί να προκαλέσει καρκίνο των πνευμόνων και των ιστών της ρινικής κοιλότητας. Ακόμη το μεταλλικό νικέλιο και κάποιες ενώσεις του, προκαλούν δερματίτιδα και άσθμα.[13] .

Στο κρασί το νικέλιο προέρχεται από την χρησιμοποίηση ανοξείδωτων σκευών κατά τις διαδικασίες παρασκευής του. Άλλη πιθανή πηγή προέλευσης του νικελίου στα αλκοολούχα ποτά μπορεί να είναι τα ίδια τα γυάλινα μπουκάλια, όταν αυτά είναι φτιαγμένα από γυαλί που περιέχει οξείδιο του νικελίου.

1.7.5 ΧΡΩΜΙΟ

Το χρώμιο έχει ατομικό αριθμό 24 και ατομικό βάρος 51,99. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 1857 C° και η θερμοκρασία βρασμού του 2672 C°. Το χρώμιο είναι ένα από τα στοιχεία μεταπτώσεως και παρουσιάζει βαθμούς οξείδωσης από -2 έως +6 αλλά μόνο ως Cr(III) και Cr(VI).

Το Cr(III) είναι η πιο σταθερή κατάσταση οξείδωσης του χρωμίου. Εντούτοις έχει βρεθεί ότι για τιμές $\text{pH} > 7$ και όταν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, το Cr(VI) είναι ο επικρατέστερος τύπος σε υδατικά διαλύματα. Το χρώμιο στο θαλασσινό νερό βρίσκεται κυρίως με την σταθερή μορφή του εξασθενούς ιόντος και έχει παρατηρηθεί ένα μεγάλο εύρος τοξικών δράσεων στους θαλάσσιους οργανισμούς όπου και συσσωρεύετε.

Γενικά οι ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται για την παρεμπόδιση της σκουριάς και της διάβρωσης, για την βελτίωση της αντοχής και για την παραγωγή υψηλής ποιότητας χρωμάτων.

Φυσικές πηγές προέλευσης του χρωμίου είναι τα εδάφη, τα πετρώματα και τα ηφαίστεια, ενώ οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι εκείνες που αποτελούν την κύρια πηγή μόλυνσης του περιβάλλοντος. Κυριότερες είναι τα φωσφορικά λιπάσματα που περιέχουν χρώμιο, οι βιομηχανίες ανοξείδωτου χάλυβα, παραγωγής χρωμικών ενώσεων καθώς και όλα τα βυρσοδεψεία τα οποία χρησιμοποιούν χρώμιο για την κατεργασία των δερμάτων.

Η τοξικότητα του χρωμίου εξαρτάται από την ποσότητα και από την χημική μορφή με την οποία γίνεται η πρόσληψη του μετάλλου στον οργανισμό. Σαν Cr(VI) είναι 100 έως 1000 πιο τοξικό από ότι σαν Cr(III). Ποσότητες χρωμίου μπορούν να ανιχνευθούν και στο κρασί εάν κατά την παραγωγή του χρησιμοποιήθηκαν ανοξείδωτα σκευή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ

Το υπό μελέτη Οινοποιείο έχει εμβαδόν περίπου 5000 τετραγωνικά μέτρα και χωρίζεται σε δύο μέρη: στο χώρο παραλαβής των σταφυλιών και στον χώρο αποθήκευσης του χυμού και του κρασιού. Το εργοστάσιο χτίστηκε το 2005 και κατασκευάστηκε με τις πιο σύγχρονες μεθόδους οινοποίησης, με υπερσύγχρονο εξοπλισμό και μηχανήματα. Οι δεξαμενές αποθήκευσης είναι όλες κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και το εργοστάσιο έχει την ικανότητα να παραλαμβάνει 5.000.000 κιλά σταφύλια τα οποία, επεξεργάζονται, αλέθονται και μετατρέπονται σε κρασί και άλλα προϊόντα.

Η παραλαβή των σταφυλιών γίνεται κατά τους μήνες Αύγουστο, Σεπτέμβριο και Οκτώβριο που είναι και η περίοδος αιχμής λειτουργίας του εργοστασίου. Στην περίοδο αυτή παράγονται και τα περισσότερα υγρά απόβλητα από τα πλυσίματα των μηχανών και των φορτηγών.

Κατά την υπόλοιπη περίοδο από τον Νοέμβριο μέχρι τον Ιούλιο γίνονται συνήθως εργασίες μετάγγισης προϊόντων και παράγονται ποσότητες λυμάτων από το πλύσιμο των δεξαμενών εσωτερικά καθώς επίσης και από το πλύσιμο των εξωτερικών των ντεπόζιτων και του υπόλοιπου χώρου του εργοστασίου. Την περίοδο αυτή τα απόβλητα είναι πολύ λιγότερα και σε κάποιες ημέρες σχεδόν μηδενικά.

Σύμφωνα με το Διάταγμα που τέθηκε σε ισχύ το 2002, περί ελέγχου της ρύπανσης των νερών, τα απόβλητα που προκύπτουν από οινοποιεία πρέπει να διαχειρίζονται και να επεξεργάζονται έτσι ώστε στο τέλος να μπορούν να διατίθενται για άρδευση. Τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν από τα οινοποιεία (στέμφυλα κλπ) πρέπει να αποθηκεύονται κατάλληλα, με τρόπο τέτοιο ώστε να αποτρέπονται οι διαρροές υγρών και να διατίθενται ή στην κτηνοτροφία για χρήση ως ζωοτροφή, ή ως εδαφοβελτιωτικό σε αγροτεμάχια ή σε εγκεκριμένους χώρους απόρριψης (Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων) [10].

Για την επεξεργασία των αποβλήτων του υπό εξέταση Οινοποιείου κατασκευάστηκε ένα πλήρες κεντρικό υδραυλικό σύστημα με κανάλια και σωλήνες αποχέτευσης οι οποίες μεταφέρουν όλα τα υγρά απόβλητα προς το κεντρικό σύστημα του βιολογικού σταθμού.

Ο Σταθμός επεξεργασίας (Σχήμα 6) αποτελείται από τέσσερα στάδια επεξεργασίας με στόχο να παράγει υψηλής ποσότητα εξαγνισμένο απόβλητο για αρδευτική χρήση. Τα στάδια αυτά είναι:

- Προεπεξεργασία
- Α' στάδιο βιολογικής επεξεργασίας
- Β' στάδιο βιολογική επεξεργασίας
- Τριτοβάθμια επεξεργασία

Η λειτουργία του συστήματος είναι πλήρως αυτοματοποιημένη απαιτώντας έτσι ελάχιστη παρακολούθηση.

2.1.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

2.1.2 ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

2.1.2.1 ΕΣΧΑΡΩΣΗ

Πριν από την είσοδο του αποβλήτου στη μονάδα επεξεργασίας αυτό διοχετεύεται σε κατάλληλα διαστασιολογημένη μονάδα εσχάρωσης. Τα απόβλητα ρέουν με βαρύτητα προς την αυτόματη μονάδα εσχάρωσης (Εικόνα1).

Η εσχάρωση ή ο μηχανικός διαχωρισμός των στερεών σωματιδίων από το υπόλοιπο απόβλητο είναι πολύ ουσιώδης στην όλη διεργασία. Το απόβλητο διοχετεύεται και αναγκάζεται να περάσει διαμέσου μια αυτοκαθαριζόμενης εσχάρας με ανοίγματα ενός χιλιοστού αφαιρώντας με αυτό τον τρόπο οποιοδήποτε σωματίδιο με διάμετρο μεγαλύτερη από αυτήν. Στη συνέχεια το προεπεξεργασμένο πλέον απόβλητο οδηγείται στη δεξαμενή εξάμμωσης.



Εικόνα1: Στάδιο Εσχάρωσης

2.1.2.2 ΕΞΑΜΜΩΣΗ

Μετά την εσχάρωση ακολουθεί η δεξαμενή εξάμμωσης τύπου Vortex. Η δεξαμενή είναι ειδικά σχεδιασμένη ούτως ώστε να δημιουργείται ένας φυσικός στροβιλισμός με την είσοδο των αποβλήτων και με την βοήθεια του κωνικού πυθμένα να κατακρατούνται τα βαριά στερεά όπως κόκκοι άμμου κ.λπ. Η διάχυση αέρος πάνω από τον πυθμένα και η δημιουργία συνθηκών ανάδευσης εμποδίζει τη δέσμευση οργανικών αιρουμένων στερεών στο στάδιο αυτό.

2.1.2.3 ΑΝΤΛΗΣΗ / ΚΑΤΑΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ

Μετά την εξάμμωση τα λύματα ρέουν με βαρύτητα στη δεξαμενή εξισορρόπησης ανύψωσης. Η δεξαμενή αυτή εξυπηρετεί στην συγκέντρωση, ομαλοποίηση της ροής και την ομογενοποίηση των υγρών απόβλητων. Στη δεξαμενή αυτή είναι εγκαταστημένες αντλίες οι οποίες εξυπηρετούν στη μεταβίβαση των υγρών στο στάδιο του βιολογικού καθαρισμού και παράλληλα διασφαλίζουν τον

κατατεμαχισμό οποιονδήποτε οργανικών στερεών που έχουν παραμείνει στα απόβλητα.

2.1.2.4 ΡΥΘΜΙΣΗ pH

2.1.3 Α΄ ΚΑΙ Β΄-ΣΤΑΔΙΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μονάδα βιολογικής επεξεργασίας έχει σχεδιαστεί για να διασφαλίσει την ολική αφαίρεση των ρυπών που βρίσκονται στο απόβλητο. Η διαδικασία της επεξεργασίας βασίζεται στον Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου. Κατά την οποία αναπτύσσονται ομάδες μικροοργανισμών οι οποίες είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου. Λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης ρυπαντικού φορτίου είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί μεγάλη απομάκρυνση με την εφαρμογή ενός μόνου σταδίου επεξεργασίας. Για το σκοπό αυτό ο βιολογικός σταθμός αποτελείται από δύο στάδια βιολογικής επεξεργασίας στην σειρά.

Η χρήση των δύο σταδίων βιολογικής επεξεργασίας εξυπηρετεί ταυτόχρονα και τις εποχιακές ανάγκες του οινοποιείου όπου παρουσιάζονται μεγάλες μειώσεις τόσο στην υδραυλική όσο και στη ρυπαντική φόρτιση. Με το σύστημα αυτό μπορεί εύκολα να λειτουργήσει μόνο ένα από τα δύο στάδια επεξεργασίας και να ικανοποιήσει τις ανάγκες για την ποιότητα του επεξεργασμένου αποβλήτου.

Η ευελιξία και η προσαρμοστικότητα του συστήματος δεν περιορίζονται μόνο στην ύπαρξη των δύο σταδίων επεξεργασίας αλλά παράλληλα και στην ικανότητα του καθενός σταδίου ξεχωριστά να ρυθμίζεται, μεταβάλλοντας όλες τις ουσιαστικές παραμέτρους που είναι καθοριστικές για την βιολογική επεξεργασία.

Η επεξεργασία με Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου είναι αποτελεσματική για ένα ευρύ φάσμα λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων, με ροές που κυμαίνονται από μερικά κυβικά μέτρα έως και μερικές χιλιάδες κυβικά μέτρα ανά μέρα.

Ο Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου έχει την ικανότητα να λειτουργεί ως δεξαμενή εξισορρόπηση, δεξαμενή αερισμού και διαύγανσης στον ίδιο αντιδραστήρα. Ο τερματισμός της ροής και του αερισμού κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας παρέχει άψογες συνθήκες καθίζησης στον αντιδραστήρα επιτρέποντας ακόμα και πολύ μικρά σωματίδια να καθιζάνουν.

Το ακατέργαστο απόβλητο διοχετεύεται στην εγκλιματισμένη βιομάζα η οποία παραμένει στον αντιδραστήρα συνεχώς. Ο λόγος του ρυπαντικού φορτίου προς την βιομάζα είναι ο παράγοντας κλειδί στο να επιτύχει ο Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου την ζητούμενη ποιότητα στο επεξεργασμένο απόβλητο. Επειδή μόνο ένα μικρό ποσοστό περίσσειας λάσπης απορρίπτεται κατά την διάρκεια του κάθε κύκλου η ποιότητα της βιομάζας συντηρείται πάντα. Το συγκεκριμένο σύστημα δεν επιτρέπει την είσοδο απόβλητου στον αντιδραστήρα κατά τις φάσεις του αερισμού, καθίζησης ή κατά την διάρκεια των σταδίων εκκένωσης του ρευστού μη επηρεάζοντας κατά αυτόν τον τρόπο την τελική ποιότητα. Η περίσσεια λάσπης αντλείται στην δεξαμενή κατακράτησης / πάχυνσης λάσπης και στη συνέχεια μεταφέρεται προς τη μονάδα αφύγανσης.

Η χρήση ηλεκτρονικού ελέγχου επιτρέπει στον χειριστή ή υπεύθυνο μηχανικό να τροποποιήσει τη στρατηγική λειτουργία του Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου και να εξυπηρετήσει έτσι διαφορετικές απαιτήσεις ως συνάρτηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου. Η διεργασία ακολουθεί τα πιο κάτω στάδια:

- Πλήρωση /Ανάμιξη
- Επεξεργασία /Ανάμιξη
- Καθίζηση /Διαχωρισμός
- Εκτόνωση

Η ικανότητα δημιουργίας αερόβιων, αναερόβιων ή ανοξικών συνθηκών στον αντιδραστήρα συντελεί στην ευέλικτη λειτουργία, στην καλύτερη επεξεργασία και τελικά στη βέλτιστη ποιότητα του επεξεργασμένου αποβλήτου.

Πλήρωση /Ανάμιξη

Το απόβλητο εισέρχεται στον Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου και η ολοκληρωτική ανάμειξη των περιεχομένων του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με τη χρήση εμβυθιζόμενου αναδευτήρα. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες κάτι το οποίο παρεμποδίζει την ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών.

Επεξεργασία / Πλήρωση

Η είσοδος του ρευστού συνεχίζεται κάτω από συνθήκες ανάμιξης και αερισμού.

Επεξεργασία

Η είσοδος του ρευστού σταματά ενώ η ανάμιξη και ο αερισμός συνεχίζονται

Καθίζηση

Η ανάμιξη και ο αερισμός σταματούν. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των στερεών από το εξαγνισμένο απόβλητο

Εκκένωση / Απομάκρυνση Λάσπης

Το σύστημα ανάμιξης και αερισμού σταματά και μετά από πάροδο μικρού χρονικού διαστήματος συνήθως 30 λεπτών, μέρος του όγκου του αντιδραστήρα μεταφέρεται μέσω ενός πλωτού μηχανισμού εκτόνωσης στη δεξαμενή συγκέντρωσης εξαγνισμένων υγρών. Αμέσως μετά από τη φάση εκτόνωσης ο αντιδραστήρας είναι έτοιμος να δεχθεί την επόμενη εισροή ακατέργαστου αποβλήτου.

Μικρή ποσότητα περίσσειας λάσπης αφαιρείται κατά την διάρκεια του κάθε κύκλου και μεταγγίζεται στη δεξαμενή συγκέντρωσης λάσπης.

2.1.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΑΣΠΗΣ

Οι ποσότητες της περίσσειας λάσπης που παράγονται στο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας στάδιο Α και στάδιο Β συγκεντρώνονται στη δεξαμενή συγκέντρωσης λάσπης. Σε αυτή τη δεξαμενή παρατείνεται ο αερισμός για την πλήρη οξείδωση και αερόβια χώνευση της λάσπης ενώ ταυτόχρονα μπορεί να επιτευχθεί πάχυνση με το σταμάτημα του αερισμού και τη συλλογή της καθιζάνουσας λάσπης από τον πυθμένα.

2.1.5 ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Μετά την συγκέντρωση των υγρών από την δευτεροβάθμια επεξεργασία και την χλωρίωση αυτά αντλούνται προς το πολυβάθμιο φίλτρο άμμου με την προσθήκη των απαραίτητων χημικών. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και η περαιτέρω βελτίωση της σύστασης του επεξεργασμένου απόβλητου το οποίο μπορεί στην συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για άρδευση. Η λειτουργία του συστήματος φίλτρανσης είναι αυτόματη.



Εικόνα 2: Α΄ και Β΄ στάδιο βιολογικής επεξεργασίας

2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να μελετηθεί, η αποδοτικότητα της χημικής οξειδωσης του photo-Fenton, στην αποικοδόμηση της συγκέντρωσης της οργανικής ουσίας αποβλήτων οινοποιείου που συλλέχθηκαν από την Έξοδο του βιολογικού σταθμού. Η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας μετρήθηκε με την βοήθεια του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) και του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD). Οι μετρήσεις του COD και του BOD θα γίνονται στα αρχικά μη επεξεργασμένα δείγματα και ακολούθως στα δείγματα που θα προκύψουν από την επεξεργασία. Η μέτρηση του BOD βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς πίεσης που δημιουργείται στην φιάλη με το σύστημα OxiTop IS6 της WTW και ο προσδιορισμός του COD έγινε με την βοήθεια χημικής μεθόδου, όπου η οργανική ουσία στο δείγμα οξειδώνεται από ένα ισχυρό οξειδωτικό (διχρωμικό κάλιο), σε όξινο περιβάλλον, με αυξημένη θερμοκρασία και παρουσία καταλύτη. Για μεγαλύτερη ευκολία χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα δοκίμια της εταιρείας Merck και το COD μετρήθηκε αυτόματα με την συσκευή Spectroquant της εταιρείας Merck.

Επίσης στα αρχικά δείγματα που συλλέχθηκαν από τον βιολογικό σταθμό μετρήθηκαν και άλλες παράμετροι που είναι απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό του αποβλήτου όπως, τα ολικά στερεά (TS), τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), η αγωγιμότητα, το pH και τα βαρέα μέταλλα (Cu, Ni, Cr, Cd, Zn). Τα ολικά στερεά προσδιορίστηκαν με εξάτμιση της υγρής φάσης και με τη μέτρηση της μάζας του υπολείμματος. Τα αιωρούμενα σωματίδια προσδιορίστηκαν από την μάζα του υλικού που κατακρατείται μετά από διήθηση δια μέσου φίλτρου που έχει ανοίγματα πόρων 2,0μm (ή και λιγότερο συνήθως 0,45μm έως 2,0μm). Με την βοήθεια του Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης Perkin Elmer Analyst 200 μετρήθηκαν τα βαρέα μέταλλα.

Στην συνέχεια θα εξετασθούν εναλλακτικές πειραματικές συνθήκες με σκοπό την εύρεση της μέγιστης απομάκρυνσης του ρυπαντικού φορτίου. Γι' αυτό και θα εφαρμοστούν διάφοροι συνδυασμοί μεταξύ του οξειδωτικού, δηλαδή του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του καταλυτή του δισθενή σιδηρού. Μελετήθηκαν 15 συνδυασμοί που καλύπτουν ένα εύρος τιμών από 68,76mM με 174,47mM για το οξειδωτικό και 0,5 mM με 2mM για τον καταλυτή σε όξινο περιβάλλον με pH γύρω στο 2.5.

Με την επεξεργασία αναμένεται απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου και μείωση του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) αλλά και του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) σε κάθε επεξεργασμένο διάλυμα. Το ποσοστό (%) απομάκρυνσης του ρυπαντικού φορτίου σε κάθε διάλυμα δίνεται από τις σχέσεις:

$$COD_{removal} \% = 100 * \frac{COD_{APXIKO} (mg / L) - COD_{TEΛΙΚΟ} (mg / L)}{COD_{APXIKO} (mg / L)}$$

$$BOD_{removal} \% = 100 * \frac{BOD_{APXIKO} (mg / L) - BOD_{TEΛΙΚΟ} (mg / L)}{BOD_{APXIKO} (mg / L)}$$

2.3 ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ

- Αυτοσχέδιος Αντιδραστήρας με ακτινοβολία UVA
Lamp 125 Watt – Osram
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
Perkin Elmer - Aanalyst 200
- Σύστημα μέτρησης BOD, OxiDirect
WTW OxiTop IS6
- Spectroquant Nova 60
- Υγραντήρες
- Thermoreactor
WTW CR 3200
- Μαγνητικοί Αναδευτήρες
Velp Scientifica
- Ζυγός ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών
ADAM AAA250LE
- Πολυπαραμετρικό Όργανο Μέτρησης Διαλυμένου Οξυγόνου, Αγωγιμότητας, Θερμοκρασίας, pH
WTW InoLap Multilevel 3
- Dry oven and incubator BMT Ventisel
- Μηχάνημα Hot Plate
- Μεταλλικός και γυάλινος εξοπλισμός

2.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Sodium Sulfide Anhydrous Assay> 98% (RT) $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}$ Mr 126,04
- Iron (II) Sulphate Heptahydrate

- Hydrogen peroxide solution 35%
- Δοκίμια COD με διάλυμα χώνευσης για μετρήσεις COD από 25-1500 mg/l της εταιρείας Merck.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Τα δείγματα που αναλύθηκαν, συλλέχθηκαν από την Είσοδο, την Δεξαμενή Αερισμού και την Έξοδο του βιολογικού σταθμού επεξεργασίας αποβλήτων οиноποιείου, που η επεξεργασία του βασίζεται στον Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (ΑΔΕ – SBR Sequencing Batch Reactor). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε σκουρόχρωμα γυάλινα μπουκάλια και τοποθετήθηκαν σε φορητό ψυγείο, μέχρι την μεταφορά τους στο εργαστήριο και την αποθήκευσή τους στους 4⁰ C.

2.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (BOD)

Για τον προσδιορισμό του BOD χρησιμοποιήθηκε το σύστημα OxiTop IS6 της WTW. Η μέτρηση του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς πίεσης που δημιουργείται σε καλά κλεισμένη φιάλη με το δείγμα, λόγω της κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την οξείδωση των οργανικών ενώσεων στο δείγμα. Η υποπίεση μετριέται μετά από πέντε ημέρες επώασης.

Εκτέλεση πειράματος

1. Ξέπλυμα του μπουκαλιού με το δείγμα
2. Μέτρηση της απαιτούμενης ποσότητας δείγματος σύμφωνα με τον Πίνακα 5 και τοποθέτηση στην σκουρόχρωμη φιάλη των 300 ml.
3. Τοποθέτηση μαγνητικών αναδευτήρων μέσα στην φιάλη, τις σταγόνες ΑΤΗ και τον ειδικό υποδοχέα στο λαιμό του μπουκαλιού.
4. Προστίθενται 3-4 σταγόνες υδροξειδίου του καλίου (ΚΟΗ) στον υποδοχέα και κλείσιμο της φιάλης αεροστεγώς με ειδικό πώμα.
5. Τοποθέτηση των μπουκαλιών στην βάση του μηχανήματος και μεταφορά στο θάλαμο επώασης που έχει ρυθμιστεί στους 20⁰ C για 5 ημέρες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ BOD

ΚΛΙΜΑΚΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ BOD (mg/L)	ΟΓΚΟΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ml)	ΣΤΑΓΟΝΕΣ ΑΤΗ
0-40	428	10
0-80	360	10
0-200	244	5
0-400	157	5
0-800	94	3
0-2000	56	3
0-4000	21,7	1

2.5.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)

Ο προσδιορισμός του COD έγινε με την βοήθεια ετοιμών εμπορικών διαθέσιμων δοκιμών της εταιρείας Merck και με την απευθείας μέτρηση του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου μέσω φασματοφωτομέτρου, μετά από την διαδικασία της χώνευσης που πραγματοποιήθηκε στο μηχάνημα του Thermoreactor για 2 ώρες στους 148⁰C.

Εκτέλεση πειράματος

1. Προστίθεται 2ml δείγματος στα εμπορικά διαθέσιμα δοκίμια
2. Τοποθετούνται τα δοκίμια στο Thermoreactor στους 148⁰C για 2 ώρες.
3. Προσδιορισμός του COD με την βοήθεια του Spectroquant αφού τα δοκίμια έχουν κρυώσει

2.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (TSS)

Τα αιωρούμενα σωματίδια προσδιορίστηκαν από την μάζα του υλικού που κατακρατείται μετά από διήθηση δια μέσου φίλτρου που έχει ανοίγματα πόρων 2,0μm (ή και λιγότερο συνήθως 0,45μm έως 2,0μm). Η διήθηση πραγματοποιείται με την βοήθεια της συσκευής διήθησης που λειτουργά με αντλία υπό κενό και η ξήρανση των φίλτρων γίνεται στους 103-105⁰C στον φούρνο Dry oven and incubator BMT Ventisel. Τα φίλτρα ζυγίζονται πριν και μετά την ξήρανση και ο υπολογισμός των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων προκύπτει από την παρακάτω σχέση.

$$\text{Συνολικά αιωρούμενα σωματίδια} = A - B / C * 10^6 \text{ mg/l}$$

Όπου: A= βάρος του φίλτρου με τα στερεά

B= βάρος του φίλτρου

C= όγκος του διηθούμενου δείγματος

Εκτέλεση πειράματος

1. Προετοιμασία φίλτρων: Πλύσιμο του φίλτρου με 20ml απιονισμένου νερού και ξήρανση του στους 105⁰C για τουλάχιστο μία ώρα.
2. Τοποθετούνται τα φίλτρα στο ξηραντήρα ωσότου κρυώσουν.
3. Ζύγισμα του φίλτρου και καταγραφή του αρχικού του βάρους.
4. Τοποθετούνται τα φίλτρα στη συσκευή διήθησης.
5. Διηθούνται 100 ml δείγματος.
6. Αφαίρεση του φίλτρου με λαβίδα και μεταφορά στον φούρνο για τουλάχιστον μία ώρα στους 105⁰C. Εξισορρόπηση στον ξηραντήρα και ζύγισμα του τελικού βάρους του φίλτρου.
7. Υπολογισμός των TSS σε mg/l.

2.5.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS)

Τα ολικά στερεά προσδιορίζονται με ζύγιση του υλικού που απομένει μετά από εξάτμιση ορισμένου όγκου του δείγματος στους 165 ⁰C και εκφράζονται ως mg/L. Η σχέση για τον υπολογισμό των ολικών στερεών είναι:

Ολικά στερεά = $A - B / C * 10^6$ mg/l

όπου: A= Βάρος της πορσελάνης με τα στερεά

B= Βάρος της πορσελάνης

C= όγκος του δείγματος

Εκτέλεση πειράματος

1. Τοποθετούνται οι πορσελάνες στους 105⁰C για τουλάχιστο μία ώρα και μεταφορά στον ξηραντήρα ωσότου κρυώσουν.
2. Ζύγισμα και καταγραφή του αρχικού τους βάρους.
3. Προστίθεται 100ml δείγματος στις πορσελάνες, και τοποθετούνται στο φούρνο στους 165 ⁰C μέχρι να ολοκληρωθεί η εξάτμιση του δείγματος και να απομείνουν μόνο τα στερεά.
4. Εξισορρόπηση στον ξηραντήρα και ζύγισμα του τελικού βάρους.
5. Υπολογισμός των TS σε mg/l.

2.5.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Για την μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα δείγματα χρησιμοποιείται η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης που χρησιμοποιείται είναι το Perkin Elmer Aanalyst 200.

Εκτέλεση πειράματος

Προετοιμασία:

1. Ξέπλυμα όλων των γυαλικών με 10% HNO_3 και αφήνονται για ένα βράδυ. Πριν την χρησιμοποίησή τους ξεπλένονται με απεσταγμένο νερό.
2. 100ml δείγματος τοποθετούνται σε ποτήρια ζέσεως με 10ml HNO_3 70%
3. Τοποθέτηση στον απαγωγό και αφήνονται για μια ώρα στους 90-95°C στο HOT PLATE.
4. Φιλτράρονται σε ογκομετρικές των 100 ml και συμπληρώνονται με απεσταγμένο νερό μέχρι την χαραγή.

Προετοιμασία Πρότυπων Διαλυμάτων:

1. Πυκνό Διάλυμα (100ppm = 100mg/l), 10ml από τα έτοιμα πρότυπα των μετάλλων που θα μετρηθούν τοποθετούνται σε ογκομετρικές των 100ml και συμπληρώνονται με απεσταγμένο νερό μέχρι την χαραγή.
2. Πρότυπες Συγκεντρώσεις Διαλυμάτων.

Για την μέτρηση των μετάλλων στα δείγματα, η διαδικασία είναι συγκεκριμένη. Τοποθετούνται τα δείγματά στις ογκομετρικές, οι οποίες τοποθετούνται στο Φασματοφωτόμετρο. Γίνονται τρεις φορές μετρήσεις του δείγματος αυτόματα από το όργανο και σαν τελικό αποτέλεσμα δίνεται ο μέσος όρος των τριών. Για την ποσοτικοποίηση χρησιμοποιείται η μέθοδος των πρότυπων καμπύλων. Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με πρότυπα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων τα οποία μετρούνται και καταγράφονται από το όργανο της ατομικής απορρόφησης. Με βάση τις καταγραμμένες τιμές των συγκεντρώσεων κατασκευάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης, από τις οποίες υπολογίζεται η συγκέντρωση του κάθε μετάλλου, σύμφωνα με την απορρόφηση του καθενός από τα δείγματα.

2.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ PHOTO- FENTON

Εκτέλεση πειράματος

1. 100 ml δείγματος τοποθετούνται σε κωνική φιάλη
2. Προστίθεται Hydrogen Peroxide Solution 35% H_2O_2 με την χρήση μικροπιπετάς.
3. Έλεγχος pH με τη χρήση ηλεκτρονικού οργάνου μέτρησης pH και ρύθμιση του με pH_2SO_4 στα επιθυμητά επίπεδα $\text{pH} < 3,5$.
4. Προστίθεται Sulfate Heptahydrate (Fe^{2+}) υπό στερεά μορφή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και αναδευέται .
5. Τοποθέτηση μαγνήτη στο διάλυμα και τοποθέτηση της αντίδρασης στον αντιδραστήρα για 2 και για 4 ώρες κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία UV-A, 125 W. Στους Αντιδραστήρες υπάρχει σύστημα ψύξης που περιορίζει την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 40 °C
6. Λήξη της αντίδρασης με την χρήση Sodium Sulfite Anhydrous για την απενεργοποίηση του αντιδραστήριου Fenton
7. Τοποθέτηση του δείγματος στο ψυγείο και παραμονή του εκεί μέχρι να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του COD και BOD

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Τα απόβλητα οиноποιείου γενικά χαρακτηρίζονται από ψηλές συγκεντρώσεις ρυπαντικού φορτίου και στερεών [22]. Για τον χαρακτηρισμό τους μετρήθηκαν οι πιο κάτω παράμετροι:

- το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)
- το Βιοχημικά Απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)
- τα ολικά στερεά
- βαρέα μέταλλα
- pH

Τα δείγματα που αναλύθηκαν, συλλέχθηκαν από την Είσοδο, τη Δεξαμενή Αερισμού και την Έξοδο του βιολογικού σταθμού του οиноποιείου, που βρίσκεται στην επαρχία της Πάφου. Η διαδικασία επεξεργασίας του βιολογικού σταθμού βασίζεται στον Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (ΑΔΕ – SBR Sequencing Batch Reactor).

Πραγματοποιήθηκαν 3 ξεχωριστές δειγματοληψίες σε διαφορετικές περιόδους, με διαφορά 10 ημερών η κάθε μία, για τον χαρακτηρισμό του αποβλήτου. Ο αναλυτικός χαρακτηρισμός του αποβλήτου παρουσιάζεται στον Πίνακα 6. Οι πειραματικές μετρήσεις των παραμέτρων έγιναν δύο φορές για την κάθε δειγματοληψία και στον Πίνακα 6 καταγράφεται ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ			
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ 1	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΑΕΡΙΣΜΟΥ	ΕΞΟΔΟΣ
pH	10.6	8	7
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	3,26	5,26	4
ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ TS (mg/L)	15086	8461	5785
ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ TSS (mg/L)	1259	596	216
ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ COD (mg/L)	16250	7500	6250
ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ BOD(mg/L)	3250	1875	1250
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ (mg/L)			
Cu	0,47	0,06	0,0
Ni	0,095	0,05	0
Cr	0,12	0,007	0
Cd	0	0	0
Zn	1	0,52	0,01
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ 2	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΑΕΡΙΣΜΟΥ	ΕΞΟΔΟΣ
pH	10,36	7,5	7
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	3,6	5,2	4,4
ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ TS (mg/L)	10127	7983	5355
ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ TSS (mg/L)	1240	410	202
ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ COD (mg/L)	3780	1890	800
ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ BOD(mg/L)	756	440	160
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ (mg/L)			
Cu	0,62	0,07	0,05
Ni	0,08	0,03	0
Cr	0,12	0,005	0
Cd	0	0	0
Zn	1	0,46	0,08
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ 3	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΑΕΡΙΣΜΟΥ	ΕΞΟΔΟΣ
pH	8	7,6	7,6
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	4,63	4,48	4,44
ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ TS (mg/L)	9579	7813	4093
ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ TSS (mg/L)	1050	240	140
ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ COD (mg/L)	4840	2420	1060
ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ BOD(mg/L)	989	560	208
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ (mg/L)			
Cu	0,8	0,1	0,06
Ni	0,1	0,03	0
Cr	0,15	0,007	0
Cd	0	0	0
Zn	0,9	0,5	0,03

Οι παράμετροι όπως είναι αναμενόμενο στην είσοδο είναι υψηλές και στην έξοδο του βιολογικού, αφού έχουν υποστεί βιολογική επεξεργασία, οι τιμές των παραμέτρων μειώνονται.

Το pH στην Είσοδο του βιολογικού σταθμού είναι πολύ ψηλό και κυμαίνεται από 7,57-10,6. Χαρακτηρίζεται βασικό και αυτό οφείλεται στον καθαρισμό του εξοπλισμού παραγωγής του οινοποιείου με καυστική σόδα. Το εύρος του pH που είναι κατάλληλο για τη διατήρηση των περισσότερων μικροοργανισμών κυμαίνεται μεταξύ 6 έως 9. Υγρά απόβλητα με εξαιρετικά μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, είναι δύσκολο να υποστούν επεξεργασία με βιολογικό τρόπο και εάν, η συγκέντρωση αυτή δεν αλλάξει πριν τη διάθεση τους, τότε η εκροή μπορεί να μεταβάλλει και την αντίστοιχη συγκέντρωση των φυσικών νερών. Για επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία διατίθενται στο περιβάλλον, το επιτρεπτό εύρος pH κυμαίνεται από 6,5 έως 8,5. Για αυτό τον λόγο κατά την βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου γίνεται ρύθμιση του pH με σκοπό να ελαττωθεί σε κανονικά επίπεδα. Στην Έξοδο του βιολογικού το pH κυμαίνεται από 7 μέχρι 7,6.

Μια σημαντική παράμετρος ευρέως χρησιμοποιούμενη για την μέτρηση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων είναι το COD. Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις το COD βρίσκεται σε πολύ υψηλά επίπεδα στην Είσοδο του βιολογικού και κυμαίνεται από 3780-16250mg/L. Κατά την διάρκεια όμως της βιολογικής επεξεργασίας παρατηρείται μεγάλη μείωση της οργανικής ύλης και σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες τα αποτελέσματα που προκύπτουν για την συγκέντρωση του COD κυμαίνονται έντος των αποδεκτών ορίων 800 έως 12800mg/L

Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στις παραμέτρους οφείλονται στην ποιότητα των αποβλήτων που εξαρτάται, από τις ποικιλίες των σταφυλιών και από το είδος του κρασιού που παράγεται.

Παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ολικών στερεών στα απόβλητα τόσο στην εισροή αλλά και στην εκροή του αποβλήτου. Στην Είσοδο του βιολογικού τα ολικά στερεά σωματίδια κυμαίνονται από 9580-15086mg/L. Στην Δεξαμενή Αερισμού παρατηρείται μείωση των TS κατά 44% και στην Έξοδο του βιολογικού επιτυγχάνεται μείωση κατά 62%. Η απομάκρυνση των TS οφείλεται στην εσχάρωση, που απομακρύνει τα βαριά σωματίδια και στη δεξαμενή εξάμμωσης που έχει σχήμα κωνικό και κατακρατεί βαριά στερεά όπως κόκκους άμμου.

Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSS) κυμαίνονται από 1050-1250mg/L στην Είσοδο, στην Δεξαμενή Αερισμού από 240-596 mg/L και στην Έξοδο του βιολογικού από 140-216mg/L. Παρατηρείται ότι επιτυγχάνεται μεγάλη απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη βιολογική επεξεργασία και σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες [20] που πραγματοποιήθηκαν στα απόβλητα οινοποιείου, τα TSS που μετρήθηκαν κυμαίνονται σε αποδεκτά όρια από 200-1300mg/L.

Σύμφωνα με το Πίνακα 6 το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD) κυμαίνεται από 756-3250mg/L κατά την εισροή του αποβλήτου και στην εκροή από 160 έως 1250mg/L. Ο λόγος του BOD/COD στα επεξεργασμένα δείγματα στην έξοδο του βιολογικού είναι 0,2. Γενικά παρατηρείται ότι το απόβλητο που μελετήθηκε έχει υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ουσίας και στερεών σωματιδίων.

Ακόμη μετρήθηκαν και κάποιες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όπως: του χαλκού, του νικελίου, του χρωμίου, του καδμίου και του ψευδαργύρου. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι όλες κάτω από 1 ppm εκτός του χρωμίου που είναι ελαφρώς μεγαλύτερη και του καδμίου που είναι μηδέν. Η εμφάνιση αυτών των μικρών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων οφείλεται στα λιπάσματα και στα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούν οι παραγωγοί για την ανάπτυξη του αμπελιού και από τις συσκευές που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή του κρασιού.

3.2 PHOTO-FENTON

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία ραγδαία ανάπτυξη των Προχωρημένων Μεθόδων Οξείδωσης και ειδικότερα της αντίδρασης του Photo-Fenton. Οι διεργασίες της προχωρημένης οξείδωσης τυπικά αφορούν το σχηματισμό και τη χρήση της ελεύθερης ρίζας του υδροξυλίου (OH) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την καταστροφή ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με τη χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων [9]. Η δημιουργία των ριζών υδροξυλίου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως:

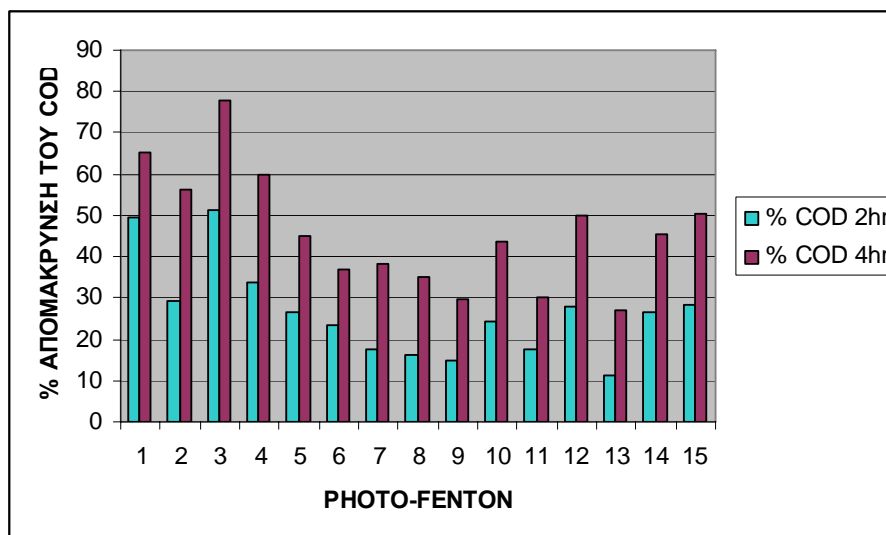
- τη δόση του δισθενή σιδήρου (Fe^{2+})
- τη συγκέντρωση του H_2O_2
- την αναλογία μεταξύ του οργανικού φορτίου και του H_2O_2
- pH

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η αντίδραση Photo-Fenton στα απόβλητα οινοποιείου με σκοπό την αποικοδόμηση του ρυπαντικού φορτίου. Οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν έχουν ληφθεί από την βιβλιογραφία και τις ήδη υπάρχουσες μελέτες. Μελετήθηκαν 15 συνδυασμοί μεταξύ του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και του δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}) που καλύπτουν ένα εύρος τιμών από 68,76-174,47mM και 0,5-2mM αντίστοιχα, σε όξινο περιβάλλον με pH γύρω στο 2.5. Η αντίδραση του photo-Fenton πραγματοποιήθηκε μόνο στα δείγματα που συλλέχθηκαν από την Έξοδο. Οι συνδυασμοί αυτοί παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 1 (Παράρτημα Ι).

Το ποσοστό απομάκρυνσης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) και του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) σύμφωνα με τους συνδυασμούς που πραγματοποιήθηκαν, δίνεται στον Πίνακα 1 (Παράρτημα Ι).

Στον Πίνακα 2 (Παράρτημα Ι) καταγράφονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του COD που κυμαίνονται από 11,3% μέχρι 51,3% για χρόνο αντίδρασης 2 ωρών, ενώ η απομάκρυνση του COD μετά από 4 ώρες επεξεργασίας καλύπτει ένα εύρος τιμών από 26,8% μέχρι 77,8%. Παρατηρείται ότι η βέλτιστη απομάκρυνση του COD είναι 77,8% για χρονική διάρκεια 4 ωρών και επιτυγχάνεται στον συνδυασμό 3 με συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) 137,52mM και δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}) 1mM σε 100ml δείγματος .

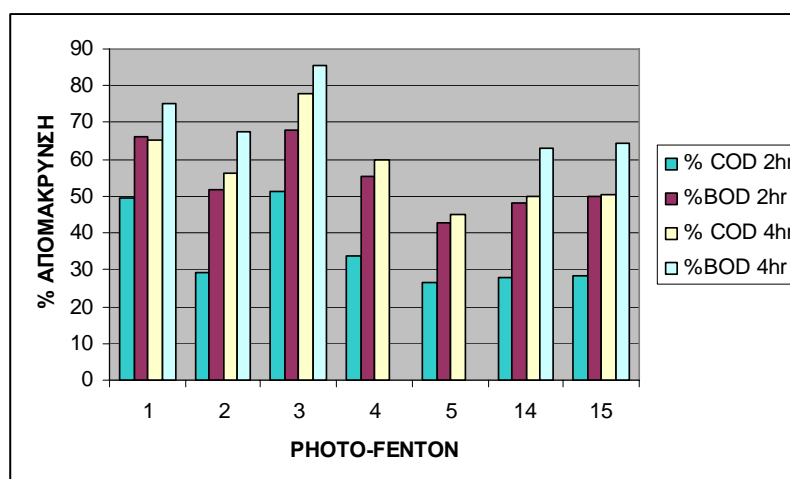
Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζονται οι εκατοστιαίες απομακρύνσεις του COD στις 2 και 4 ώρες επεξεργασίας μαζί με τους συνδυασμούς που πραγματοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 1: Σύγκριση των % απομακρύνσεων του COD ως προς τους συνδυασμούς που πραγματοποιήθηκαν.

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD) μετριέται μόνο στους 7 πρώτους συνδυασμούς ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) που έχουν σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αποικοδόμηση του ρυπαντικού φορτίου σε σχέση με τους υπόλοιπους συνδυασμούς. Το ποσοστό απομάκρυνση του BOD παρουσιάζεται στον Πίνακα 2 και Πίνακα 4 (Παράρτημα Ι) όπου κυμαίνεται από 42,8-67,8% για 2 ώρες επεξεργασίας και 51 έως 81% για 4 ώρες επεξεργασίας. Και στην περίπτωση του BOD οι βέλτιστες δόσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του δισθενή σιδήρου εντοπίζονται στον συνδυασμό 3 με συγκεντρώσεις 137,52mM H_2O_2 και 1mM Fe^{2+} σε 100ml δείγματος .

Στο Διάγραμμα 2 συγκρίνονται οι εκατοστιαίες απομακρύνσεις του COD και BOD προς τους συνδυασμούς, για τις 2 και 4 ώρες επεξεργασίας του δείγματος. Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται για το BOD είναι μεγαλύτερη από του COD και οι βέλτιστες απομακρύνσεις, επιτυγχάνονται με τον συνδυασμό 3.



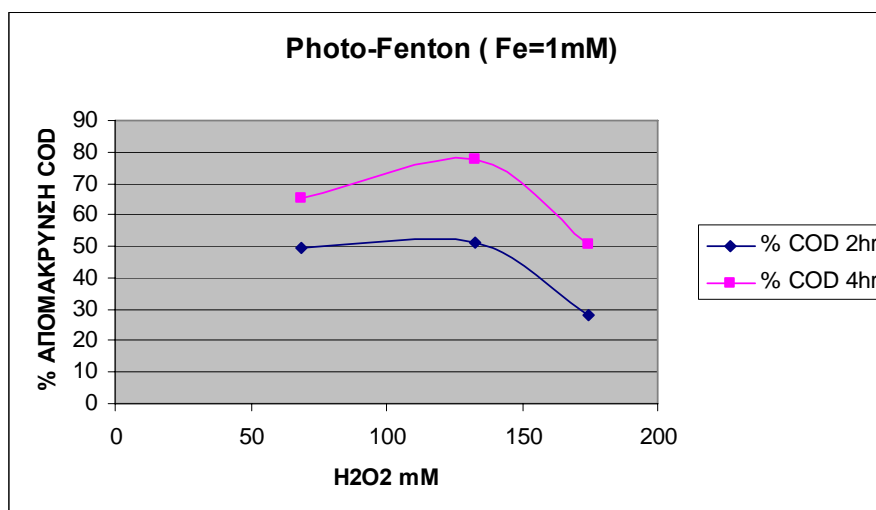
Διάγραμμα 2: Σύγκριση των % απομακρύνσεων του COD και BOD ως προς τους συνδυασμούς που πραγματοποιήθηκαν

PHOTO-FENTON (Με σταθερή συγκέντρωση $\text{Fe}^{2+}=56\text{ppm}$)

Για συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου 56ppm (1mM) σταθερή πραγματοποιήθηκαν επιμέρους αντιδράσεις και μελετήθηκε πώς επηρεάζεται η αποδοτικότητα της μεθόδου για εναλλακτικές πειραματικές συνθήκες. Πραγματοποιήθηκαν τρεις νέες αντιδράσεις με αυξημένη συγκέντρωση οξειδωτικού.

Η προσθήκη H_2O_2 επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της μεθόδου Photo-Fenton. Με την προσθήκη H_2O_2 παράγονται οι ενεργές ενδιάμεσες ρίζες υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$, οι οποίες είναι ισχυρά οξειδωτικά. Οι παραγόμενες ρίζες $\cdot\text{OH}$ ευνοούν την απόδοση της μεθόδου, με την αύξηση της ποσότητας του H_2O_2 και αυτό γιατί περισσότερες ρίζες υδροξυλίου είναι διαθέσιμες να διασπάσουν τους αρωματικούς δακτύλιους. Έτσι ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται. Όμως η προσθήκη υπεροξειδίου σε ψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχει ανασταλτική δράση για την απόδοση της αντίδρασης [21,23].

Η μεταβολή της αποδοτικότητας της αντίδρασης με σταθερή συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου (56ppm), σταθερό pH, σταθερή ακτινοβολία UVA (125W) και μεταβλητή τη συγκέντρωση του οξειδωτικού (68,76mM, 132,52mM, 171,9mM) παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3 ως συνάρτηση του ποσοστού απομάκρυνσης του COD και της συγκέντρωσης H_2O_2 .



Διάγραμμα 3: Ποσοστό απομάκρυνση COD συνάρτηση με το H_2O_2 για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδωτικού για 2 και για 4 ώρες επεξεργασίας

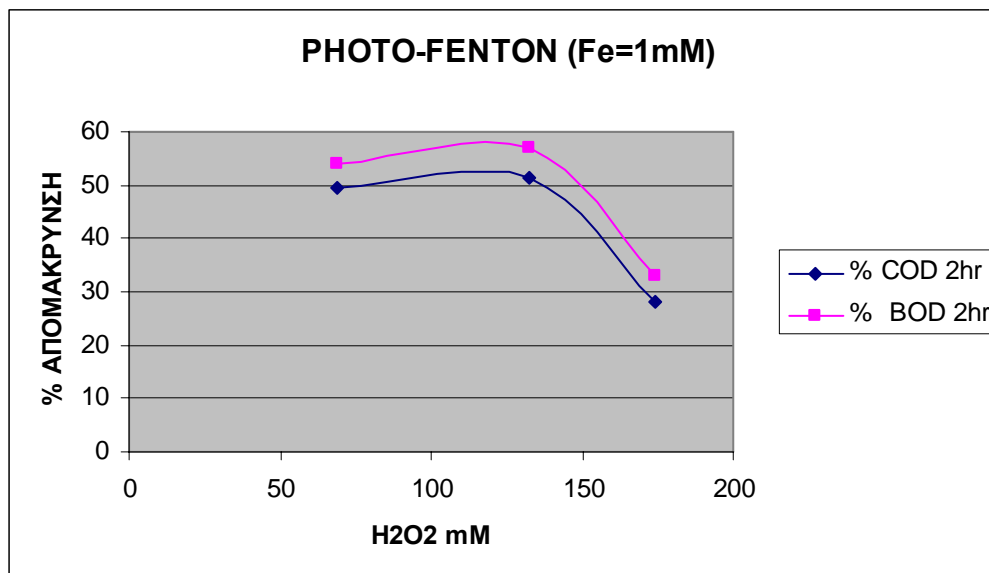
Η βέλτιστη απομάκρυνση στο γράφημα παρατηρήθηκε με μια πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού στο διάλυμα, για χρόνο αντίδρασης 4hr, όπου σχηματίζεται ένα μέγιστο στην καμπύλη και η αποδοτικότητα του αντιδραστηρίου αυξάνεται από 65,1% σε 77,8% απόμακρυνση COD.

Με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) προκαλείται μείωση της αποδοτικότητας του αντιδραστηρίου, από 77,8% σε 50,5%. Άρα η συγκέντρωση του H_2O_2 από ένα σημείο και μετά παρεμβάλει την απομάκρυνση του COD και οδηγεί σε μείωση της αποδοτικότητας του αντιδραστηρίου.

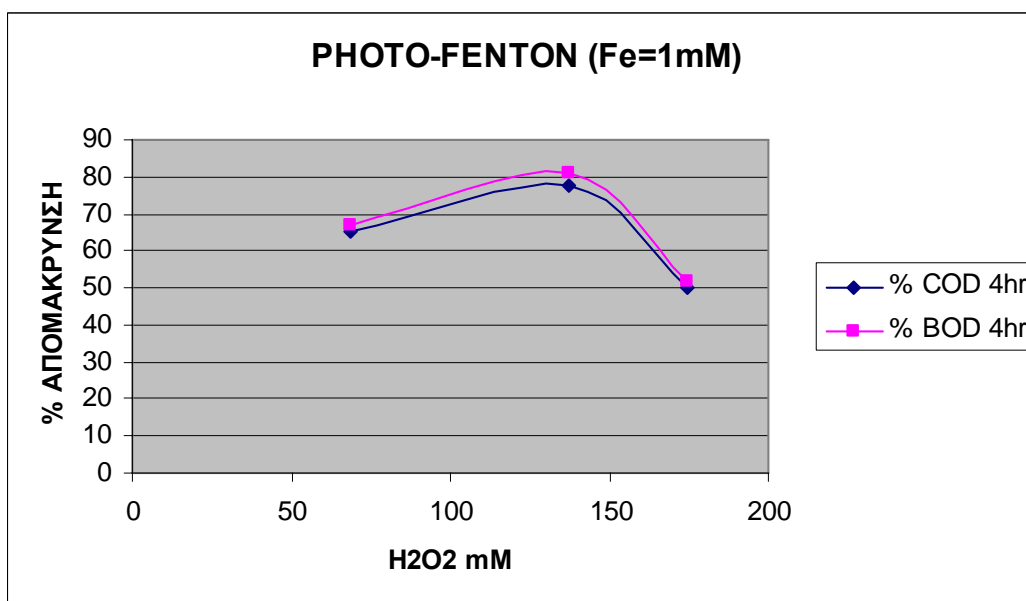
Η μεταβολή της αποδοτικότητας του αντιδραστηρίου Photo-Fenton, σε σχέση με την αύξηση του H_2O_2 , μελετήθηκε και για τις 2 ώρες επεξεργασίας και τα αποτελέσματα έδειξαν ανάλογη συμπεριφορά με τις 4 ώρες. Η διαφορά που παρατηρείται είναι ότι στις 2hr επιτυγχάνεται μικρότερη απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου από ότι στις 4hr.

Στην συνέχεια με βάση τους συνδυασμούς που έγιναν με σταθερό το Fe^{2+} στα 1mM, μετρήθηκε και το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD). Η μεταβολή της

αποδοτικότητας της αντίδρασης με βάση τα αποτελέσματα του BOD παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4 και 5. Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του BOD και COD σε χρόνο αντίδρασης 2 hr ενώ στο διάγραμμα 5 παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις του BOD και COD σε χρόνο αντίδρασης 4hr.



Διάγραμμα 4: Ποσοστό απομάκρυνση COD και BOD συνάρτηση με το H₂O₂ για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδωτικού για 2 ώρες επεξεργασίας



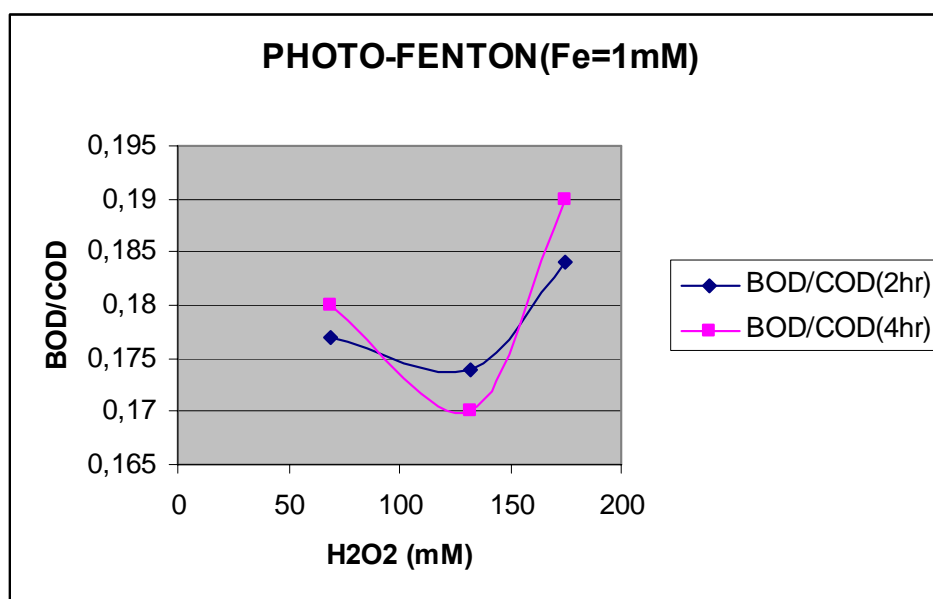
Διάγραμμα 5: Απομάκρυνση COD και BOD συνάρτηση με το H₂O₂ για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδωτικού για 4 ώρες επεξεργασίας

Στα Διαγράμματα 4 και 5 συγκρίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του BOD και COD στους ανάλογους χρόνους αντίδρασης (2hr και 4hr). Παρατηρείται ότι η αποδοτικότητα του αντιδραστήριου στην αρχή αυξάνεται και αυτό φαίνεται από την ικανοποιητική απομάκρυνση του BOD (81%) με την αύξηση του H₂O₂. Στην συνέχεια όμως με την περαιτέρω αύξηση του H₂O₂ παρατηρείται μείωση της αποδοτικότητας του

αντιδραστηρίου και μείωση της απομάκρυνσης του BOD, όπως συμβαίνει το ίδιο και για την απομάκρυνση του COD. Άρα και στην περίπτωση του BOD το H_2O_2 δρα ως ανασταλτικός παράγοντας και μειώνει την απόδοση της μεθόδου.

Η μέγιστη απομάκρυνση BOD που επιτυγχάνεται είναι 81% για τις 4 ώρες αντίδρασης ενώ η μέγιστη απομάκρυνση του COD είναι 77,8% για τις ίδιες ώρες επεξεργασίας. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην ικανότητα κάποιων ουσιών που περιέχονται στα δείγματα να διασπώνται ευκολότερα.

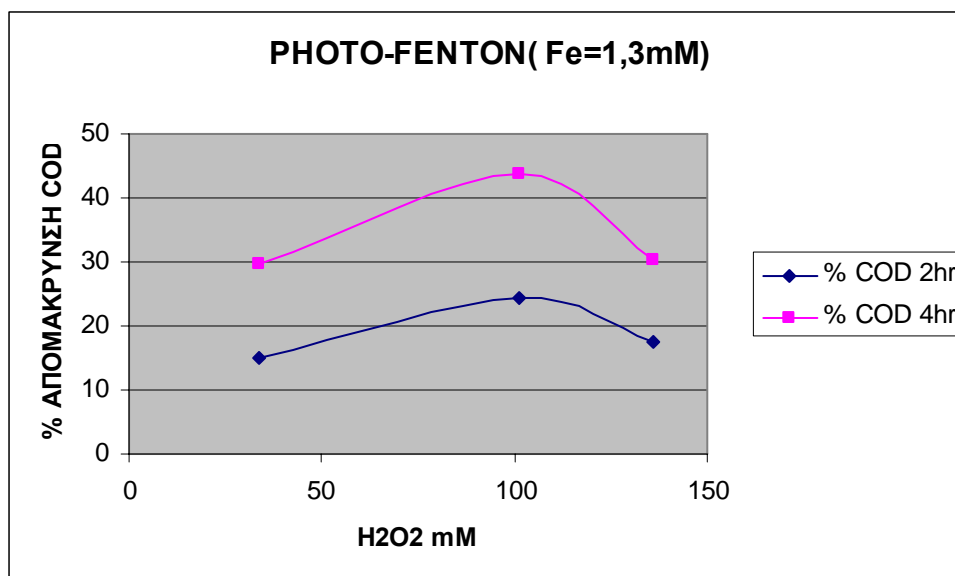
Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζεται ο λόγος του BOD/COD σε χρόνο αντίδρασης 2hr και 4hr που κυμαίνεται από 0,17-0,18 για τις 2hr επεξεργασίας και από 0,18 έως 0,19 για τις 4hr. Στην μέγιστη απόμακρυνση του ρυπαντικού φορτίου παρατηρούμε ότι ο λόγος του BOD/COD μειώνεται από 0,18 σε 0,17.



Διάγραμμα 6: Διακύμανση του λόγου BOD/COD συνάρτηση με το H_2O_2 για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδωτικού για 2 και για 4 ώρες επεξεργασίας

PHOTO-FENTON (Με σταθερή συγκέντρωση $Fe^{2+}=72ppm$)

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν επιμέρους αντιδράσεις με σταθερή συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου 72ppm (1,3mM) και μελετήθηκε πώς επηρεάζεται η αποδοτικότητα της μεθόδου με μεγαλύτερη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Πραγματοποιήθηκαν τρεις νέες αντιδράσεις με αυξημένη συγκέντρωση σε οξειδωτικό, τριπλάσια και τετραπλάσια.



Διάγραμμα 7: Ποσοστό απομάκρυνση COD συνάρτηση με το H₂O₂ για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδωτικού για 2 και για 4 ώρες επεξεργασίας

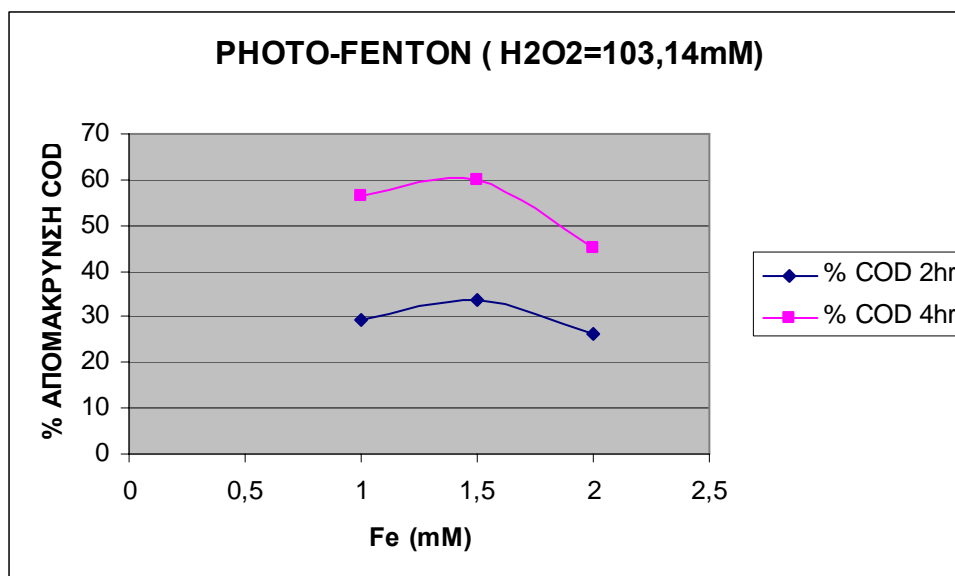
Η βέλτιστη απομάκρυνση στο γράφημα παρατηρείται με την διπλάσια αύξηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που οδηγεί σε απομάκρυνση 43,6% του COD για χρόνο αντίδρασης 4hr και 24,5% για χρόνο αντίδρασης 2hr. Η μορφή της καμπύλης μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η περίσσεια H₂O₂ από ένα σημείο και μετά, δρα ως ανασταλτικός παράγοντας και μειώνει την αποδοτικότητα της μεθόδου.

Συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα του αντιδραστήριου Photo-Fenton με σταθερό δισθενή σίδηρο 56ppm και 72ppm, συμπεραίνεται πως με την μικρότερη ποσότητα του δισθενή σιδηρού η αποδοτικότητα της μεθόδου είναι μεγαλύτερη και επιτυγχάνεται μεγαλύτερο ποσοστό αποικοδόμησης του ρυπαντικού φορτίου.

PHOTO-FENTON (Με σταθερή συγκέντρωση H₂O₂=3507ppm, 103,14mM)

Μελετήθηκε πώς μεταβάλλεται η αποδοτικότητα της μεθόδου Photo-Fenton με σταθερή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂=3507ppm, 103,14mM) και μεταβλητή τη συγκέντρωση του καταλύτη (1mM,1.5mM,2mM). Πραγματοποιήθηκαν τρεις νέες αντιδράσεις με αυξημένη συγκέντρωση καταλύτη, διπλάσια και τριπλάσια. Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν για χρόνο επεξεργασίας 2 hr και 4 hr ωρών προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη είναι αρκετά σημαντική και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την μέθοδο Photo-Fenton. Η αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου. Έχει διαπιστωθεί όμως ότι αν ξεπεραστεί το όριο της απαιτούμενης συγκέντρωσης του καταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται ανεξάρτητος [18].



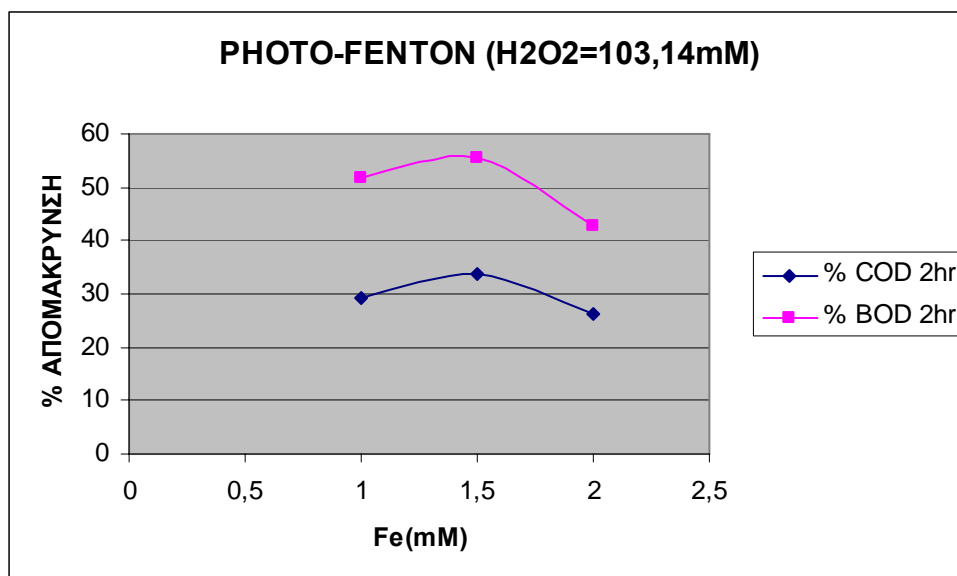
Διάγραμμα 8: Ποσοστό απομάκρυνση COD συναρτήση με το Fe²⁺ για 2και για 4 ώρες επεξεργασίας

Όπως διαπιστώνεται και από το Διάγραμμα 8, για 4 ώρες επεξεργασίας του δείγματος και για μια πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο διάλυμα αυξήθηκε η αποδοτικότητα του αντιδραστήριου (από 56,4% απομάκρυνση COD σε 59,8%). Άρα με την αύξηση του δισθενή σιδήρου πετυχαίνεται αύξηση της αποδοτικότητας της αντίδρασης.

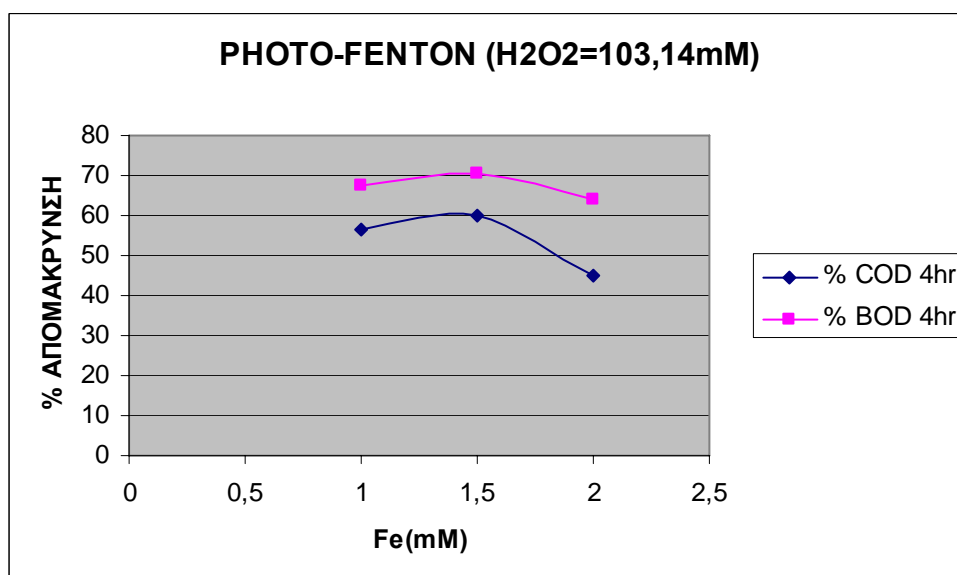
Σε σύγκριση με το Διάγραμμα 3 όπου ο δισθενής σίδηρος ήταν σταθερός (56ppm) και η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου αυξανόταν η αποδοτικότητα του αντιδραστήριου ήταν μεγαλύτερη.

Η μεταβολή της αποδοτικότητας του αντιδραστήριου Photo-Fenton, σε σχέση με την αύξηση του δισθενή σιδήρου, μελετήθηκε και για τις 2 ώρες επεξεργασίας και τα αποτελέσματα έδειξαν ανάλογη συμπεριφορά με τις 4 ώρες. Η διαφορά που παρατηρείται είναι ότι στις 2hr επιτυγχάνεται μικρότερη απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου από ότι στις 4hr.

Στην συνέχεια με βάση τους συνδυασμούς που έγιναν με σταθερό το H₂O₂ στα 103,14mM, μετρήθηκε και το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD). Η μεταβολή της αποδοτικότητας της αντίδρασης με βάση τα αποτελέσματα του BOD παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 9 και 10. Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του BOD και COD σε χρόνο αντίδρασης 2 hr ενώ στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις του BOD και COD σε χρόνο αντίδρασης 4hr.



Διάγραμμα 9: Απομάκρυνση COD και BOD συναρτήση με με το Fe^{2+} για 2 ώρες επεξεργασίας



Διάγραμμα 10: Απομάκρυνση COD και BOD συναρτήση με με το Fe^{2+} για 4 ώρες επεξεργασίας

Στα Διαγράμματα 9 και 10 συγκρίνονται οι απομακρύνσεις του BOD και COD στους ανάλογους χρόνους αντίδρασης (2hr και 4hr). Παρατηρείται ότι στην αρχή η αποδοτικότητα του αντιδραστηρίου αυξάνεται και αυτό φαίνεται από την ικανοποιητική απομάκρυνση του BOD (70,7%) για χρόνο αντίδρασης 4 ωρών με την αύξηση του Fe^{2+} .

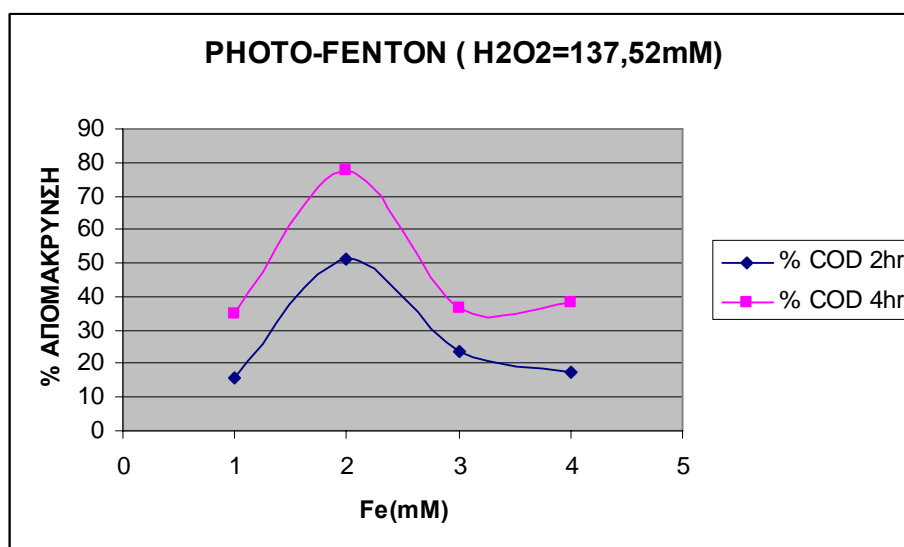
Η απομάκρυνση του BOD κατά 70,7% επιτυγχάνεται με την πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (84ppm) και με σταθερό H_2O_2 . Σε σύγκριση με το Διάγραμμα 3 η απομάκρυνση που πετυχαίνεται με σταθερό δισθενή σίδηρο (56ppm) και διπλάσια ποσότητα οξειδωτικού είναι 81% για το BOD και 77,8% για το COD. Άρα η αποδοτικότητα της μεθόδου είναι πιο αποτελεσματική στις αυξημένες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Φυσικά όμως με την περαιτέρω αύξηση του δισθενή σιδήρου παρατηρείται μία μικρή μείωση της αποδοτικότητας του αντιδραστηρίου, και μείωση της απομάκρυνσης

του BOD. Το ποσοστό απομάκρυνσης για το BOD είναι μεγαλύτερο από του COD. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ικανότητα κάποιων ουσιών που περιέχονται στα δείγματα να διασπώνται ευκολότερα.

PHOTO-FENTON (Με σταθερή συγκέντρωση $\text{H}_2\text{O}_2=4676\text{ppm}$, $137,52\text{mM}$)

Η μεταβολή της αποδοτικότητας της αντίδρασης με σταθερή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (4676ppm), σταθερό pH, σταθερή ακτινοβολία UVA και μεταβλητή τη συγκέντρωση του καταλύτη (0.5mM , 1mM , 1.5mM , 2mM), παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 11 ως συνάρτηση της απομάκρυνσης του COD και της συγκέντρωσης Fe^{2+} .



Διάγραμμα 11: Ποσοστό απομάκρυνσης COD συναρτήση με το Fe^{2+} για 2 και για 4 ώρες επεξεργασίας

Στο Διάγραμμα 11 παρατηρείται ότι, ευνοείται η αποικοδόμηση του αποβλήτου με την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στα διαλύματα που λήφθηκαν στις 2hr και 4hr. Παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του COD ($77,8\%$) επιτυγχάνεται για δισθενή σίδηρο 56ppm και για υπεροξειδίου του υδρογόνου 4676ppm . Με την περαιτέρω όμως αύξηση του δισθενή σιδηρού παρατηρείται μεγάλη μείωση της απομάκρυνσης του COD και ιδιαίτερα σε συγκεντρώσεις καταλύτη 84ppm .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη, εξετάσθηκε ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων οινοποιείου και η αποδοτικότητα του αντιδραστηρίου photo-Fenton στην αποικοδόμηση του ρυπαντικού φορτίου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις πειραματικές μετρήσεις για τον χαρακτηρισμό του απόβλητου, συμπεραίνεται ότι τα απόβλητα οινοποιείου χαρακτηρίζονται από μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικής ύλης και αυτό φαίνεται από τις αυξημένες συγκεντρώσεις του COD και BOD. Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) κυμαίνεται από 3780 έως 16250mg/L για την είσοδο και 800-6250mg/L για την έξοδο του βιολογικού. Οι αντίστοιχες τιμές του BOD καλύπτουν ένα εύρος τιμών από 756-3250mg/L και 160-1250mg/L. Παρατηρείται μία μείωση του ρυπαντικού φορτίου κατά 75% για το COD και 78% για το BOD στο τελικό επεξεργασμένο απόβλητο.

Επίσης τα απόβλητα που επεξεργάστηκαν χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις TSS και TS. Γενικά όμως κυμαίνονται σε αποδεκτά όρια σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [20]. Τα TS κυμαίνονται από 4093-5355mg/L στην έξοδο και τα TSS από 140-216mg/L αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι τα απόβλητα οινοποιείου έκτος από την αυξημένη συγκέντρωση οργανικής ουσίας χαρακτηρίζονται και από τις μεγάλες συγκεντρώσεις των στερεών.

Η μέθοδος Photo Fenton και ο συνδυασμός του ομογενούς συστήματος UVA ακτινοβολίας/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ οδήγησε σε σημαντική μείωση της οργανικής ουσίας των αποβλήτων οινοποιείου. Ο βαθμός οξείδωσης της οργανικής ύλης επηρεάστηκε από τον χρόνο αντίδρασης, τη συγκέντρωση του H_2O_2 , τη συγκέντρωση του Fe^{2+} και το pH που ρυθμίστηκε περίπου στο 2,5.

Με την περαιτέρω επεξεργασία του δείγματος με το αντιδραστήριο photo-Fenton η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε είναι 77,8% για το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) και 81% για το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD). Η αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας επιτεύχθηκε σε χρόνο αντίδρασης 4 ωρών και οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι 137,52mM για το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και 1mM για το δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}).

Πραγματοποιήθηκαν επιμέρους πειραματικές μετρήσεις με μεταβλητές τις συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του δισθενούς σιδήρου και παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του H_2O_2 και του Fe^{2+} καθορίζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό την αποδοτικότητα του αντιδραστηρίου. Σύμφωνα με τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων όταν το υπεροξείδιο του υδρογόνου βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν επαρκεί και απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση που οδηγεί σε μεγαλύτερες απομακρύνσεις του COD και BOD. Όμως η προσθήκη υπεροξειδίου σε ψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχει ανασταλτική δράση για την απόδοση της μεθόδου.

Γενικά όμως συμπεραίνεται ότι το αντιδραστήριο Photo-Fenton παρέχει πολλά πλεονεκτήματα στην επεξεργασία αποβλήτων που μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- Ο σίδηρος είναι άφθονος στη φύση και μη τοξικός
- Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και εύκολο στη χρήση

- Επιτυγχάνεται αναγέννηση του καταλύτη
- Δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας
- Απλή τεχνολογία για την εφαρμογή της μεθόδου
- Σχετικά χαμηλό κόστος

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Π.ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΣ, Έλεγχος Ρύπανσης Νερού, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις
- [2]. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Π.ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΣ, Χημεία και Έλεγχος Ρύπανσης Ατμόσφαιρας , Πανεπιστημιακές Σημειώσεις
- [3]. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Π.ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΣ, Έλεγχος Ρύπανσης Νερού Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων
- [4]. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ, Επικίνδυνα Απόβλητα, Διαχείριση-Επεξεργασία Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός Θεσσαλονίκης
- [5]. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ, ΜΑΡΙΑ ΑΙΒΑΛΙΩΤΗ, Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους Εκδόσεις Ζυγός Θεσσαλονίκης
- [6]. ΘΟΔΩΡΟΥ ΛΕΛΕΚΑ, Άρθρο στην εφημερίδα Καθημερινή, Αποστολή στην Κύπρο – Η άνοιξη του Κυπριακού κρασιού ,1 Σεπτεμβρίου 2007
- [7]. ΚΟΥΙΜΤΖΗΣ Θ, ΦΥΤΙΑΝΟΥ Κ., ΣΑΜΑΡΑ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Κ. Χημεία Περιβάλλοντος ,Θεσσαλονίκη
- [8]. ΜΑΝΑΣΣΗΣ ΜΗΤΡΑΚΟΣ, Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού, Εκδόσεις Τσιόλα Θεσσαλονίκη
- [9]. METCALF & EDDY, Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Α΄ και Τόμος Β΄, Εκδόσεις Τζιόλα
- [10]. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ, Περί Ελέγχου της Ρύπανσης των Νερών Νομός το 2002,Διάταγμα με βάση το άρθρο 5(1)(ε)
- [11]. Οδηγίες στους Οινοποιούς για την Διαχείριση των Προϊόντων Οινοποίησης
- [12]. ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ Π. ΤΣΩΝΗΣ, Επεξεργασία Λυμάτων, Εκδόσεις Παπασωτηρίου
- [13]. ΣΜΑΡΑΓΔΗ ΓΑΛΑΝΗ-ΝΙΚΟΛΑΚΑΚΗ, Διδακτορική Διατριβή (2000) Ιχνοστοιχειακές Αναλύσεις Οινικών Προϊόντων
- [14]. A.G. VLYSSIDES, E.M. BARAMPOYTI, S. MAI, Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries, Greece,(2005)
- [15]. BENITEZ, F.J.,BELTRAN DE HEREDIA,J., REAL,F.J, Aerobic and anaerobic purification of wine distillery wastewaters in batch reactors,(1999)
- [16]. BENITEZ, BELTR AND EHEREDIA, J., GONZALEZ, REAL,F.J, Kinetics of the biodegradation of wine distillery wastewaters by anaerobic digestion,(1998)

- [17]. F.JOURJON,S.KHAIDI,M.REVEILLERE,C.THIBAUT,A.POULARD,P.CHR ETIEN,J.BEDNAR, Microbiological characterization of winery effluents: an inventory of the sites for different treatment systems, France,(2005)
- [18]. J.BELTRAN DE HEREDIA, J.TORREGROSA, J.R.DOMINQUEZ, E.PARTIDO, Degradation of wine distillery wastewaters by the combination of aerobic biological treatment with chemical oxidation by Fenton's reagent Spain,(2005)
- [19]. J.A.GIROTO,R.GUARDANI,A.C.S.C.TEIXEIRA,C.A.O.NASCIMENTO, Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution,(2005)
- [20]. MAURIZIO PETRUCCIOLI, J.CARDOSO DUARTE, ANA EUSEBIO, FEDERICO FEDERICI, Aerobic treatment of winery wastewater using a jet loop activated sludge reactor, Portugal,(2001)
- [21]. MARIA P.ORMAD, ROSA MOSTEO, CRISTINA IBARZ, JOSE L. OVELLEIRO, Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters, Spain,(2005)
- [22]. P.NAVARRO, J.SARASA, D.SIERRA, S.ESTEBAN, J.L. OVELLEIRO Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation , Spain
- [23]. ROSA MOSTEO, PENA ORMAD, ENEGRACIA MOZAS, IUDITH SARASA, JOSE LUIS OVELLEIRO, Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process, Spain,(2006)
- [24]. WAYNE BOYLES , The Science of Chemical Oxygen Demand (COD)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΟ INTERNET

- [25]. http://www.eng.ucy.ac.cy/GAIA/GR/info/info_oxidation.pdf
Σεπτέμβριος 2007
- [26]. <http://web.auth.gr/aop/> Σεπτέμβριος 2007
- [27]. www.ecocity.gr/.../pdf/Erasmia%20Bizani-%20Fotokatalitiki%20apikodomisi
Σεπτέμβριος 2007
- [28]. [http:// web.auth.gr/photocatalysis/photocatal.html](http://web.auth.gr/photocatalysis/photocatal.html) Σεπτέμβριος 2007

- [29]. <http://cds.lib.auth.gr/cgi-bin/cds/search?id=67802&of=hm>
Σεπτέμβριος 2007
- [30]. <http://www.metal.ntua.gr/uploads/2996/askhsh2.pdf>
Σεπτέμβριος 2007

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Οι συνδυασμοί που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση photo-Fenton

Photo-Fenton	Fe (mg/L)	Fe(II) gr	Fe mM	H2O2 mg/L	H2O2 mM	H2O2 μl
1	56	0,028	1	2338	68,76	591
2	56	0,028	1	3507	103,14	887
3	56	0,028	1	4676	137,52	1182
4	84	0,042	1.5	3507	103,14	887
5	112	0,056	2	3507	103,14	887
6	84	0,042	1.5	4676	137,52	1182
7	112	0,056	2	4676	137,52	1182
8	28	0,014	0.5	4676	137,52	1182
9	72	0,036	1.3	1150	33,82	290
10	72	0,036	1.3	3450	101,47	870
11	72	0,036	1.3	4600	135,82	1160
12	36	0,018	0,6	5749	169,1	1450
13	29	0,014	0,5	5749	169,1	1450
14	56	0,028	1	4944	145,4	1250
15	56	0,028	1	5845	171,9	1478

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Αποτελέσματα και ποσοστά απομάκρυνσης του COD και BOD στις 2 και 4 ώρες επεξεργασίας

COD ΑΡΧΙΚΟ	photo- fenton	COD 2hr (mg/l)	COD 4hr (mg/l)	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ 2hr (mg/l)	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ 4hr (mg/l)	BOD ΑΡΧΙΚΟ	BOD 2hr(mg/l)	BOD 4hr (mg/l)	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 2hr (mg/l)	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 4hr (mg/l)
1060mg/L	1	536	370	49,4	65,1	208mg/L	95	70	54	66
	2	750	462	29,24	56,4		135	91	35	56
	3	516	235	51,3	77,8		90	40	57	81
	4	700	426	33,9	59,8		125	82	40	61
	5	780	582	26,4	45,1		160	100	23	52
	6	810	670	23,5	36,8					
	7	872	656	17,7	38,11					
	8	890	690	16	34,9					
	9	900	746	15	29,6					
	10	800	598	24,5	43,6					
	11	876	738	17,35	30,3					
	12	765	530	27,8	50		145	103	30	51
	13	940	775	11,3	26,8					
	14	778	580	26,6	45,3					
	15	760	524	28,3	50,5		140	100	33	52

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Αποτελέσματα και ποσοστό απομάκρυνσης του COD στις 2 και 4 ώρες επεξεργασίας

COD ΑΡΧΙΚΟ	photo-fenton	COD 2hr	COD 4hr	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 2hr	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 4hr
1060	1	536 mg/L	370mg/L	49,4	65,1
	2	750mg/L	462mg/L	29,24	56,4
	3	516mg/L	235mg/L	51,3	77,8
	4	700mg/L	426mg/L	33,9	59,8
	5	780mg/L	582mg/L	26,4	45,1
	6	810mg/L	670mg/L	23,5	36,8
	7	872mg/L	656mg/L	17,7	38,11
	8	890mg/l	690mg/L	16	34,9
	9	900mg/L	746mg/L	15	29,6
	10	800mg/L	598mg/L	24,5	43,6
	11	876mg/L	738mg/L	17,35	30,3
	12	765mg/L	530mg/L	27,8	50
	13	940mg/l	775mg/L	11,3	26,8
	14	778mg/L	580mg/L	26,6	45,3
	15	760mg/L	524mg/L	28,3	50,5

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Αποτελέσματα και ποσοστό απομάκρυνσης του BOD

BOD ΑΡΧΙΚΟ	Photo-fenton	BOD 2hr(mg/l)	BOD 4hr (mg/l)	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 2hr (mg/l)	%ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 4hr (mg/l)
208mg/L	1	95	70	54	66
	2	135	91	35	56
	3	90	40	57	81
	4	125	82	40	61
	5	160	100	23	52
	14	145	103	30	51
	15	140	100	33	52

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Συνδυασμοί με σταθερό δισθενές σίδηρο (56ppm) και αποτελέσματα του COD

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 2hr (mg/l)	COD 4hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 2hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 4hr
1	56	1	2338	68,76	536	370	49,4	65,1
3	56	1	4676	132,52	516	235	51,3	77,8
15	56	1	5845	171,9	760	524	28,3	50,5

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Συνδυασμοί με σταθερό δισθενές σίδηρο (56ppm) και αποτελέσματα του COD και BOD για χρόνο αντίδρασης 2 hr

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 2hr (mg/l)	BOD 2hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 2hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 2hr	BOD/COD
1	56	1	2338	68,76	536	95	49,4	54	0,18
3	56	1	4676	132,52	516	90	51,3	57	0,17
15	56	1	5845	171,9	760	140	28,3	33	0,18

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Συνδυασμοί με σταθερό δισθενές σίδηρο (56ppm) και αποτελέσματα του COD και BOD για χρόνο αντίδρασης 4hr

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 4hr (mg/l)	BOD 4hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 4hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 4hr	BOD/COD
1	56	1	2338	68,76	370	70	65,1	67	0,18
3	56	1	4676	137,52	235	40	77,8	81	0,17
15	56	1	5845	171,9	524	100	50,5	52	0,19

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Συνδυασμοί με σταθερό δισθενές σίδηρο (72ppm) και αποτελέσματα του COD

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 2hr (mg/l)	COD 4hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 2hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 4hr
9	72	1,29	1150	33,82	900	746	15	29,6
10	72	1,29	3450	101,47	800	598	24,5	43,6
11	72	1,29	4618	135,8	876	738	17,35	30,3

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Συνδυασμοί με σταθερό υπεροξείδιο του υδρογόνου (3507ppm) και αποτελέσματα του COD

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 2hr (mg/l)	COD 4hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 2hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 4hr
2	56	1	3507	103,14	750	462	29,24	56,4
4	84	1,5	3507	103,14	700	426	33,9	59,8
5	112	2	3507	103,14	780	582	26,4	45,1

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Συνδυασμοί με σταθερό υπεροξείδιον του υδρογόνου (3507ppm) και αποτελέσματα του COD και BOD για χρόνο αντίδρασης 2hr

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 2hr (mg/l)	BOD 2hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 2hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 2hr	BOD/COD
2	56	1	3507	103,14	750	135	29,24	51,78	0,18
4	84	1,5	3507	103,14	700	125	33,9	55,35	0,17
5	112	2	3507	103,14	780	160	26,4	42,8	0,20

ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Συνδυασμοί με σταθερό υπεροξείδιον του υδρογόνου (3507ppm) και αποτελέσματα του COD και BOD για χρόνο αντίδρασης 4hr

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 4hr (mg/l)	BOD 4hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 4hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ BOD 4hr	BOD/COD
2	56	1	3507	103,14	462	91	56,4	67,5	0,20
4	84	1,5	3507	103,14	426	82	59,8	70,7	0,19
5	112	2	3507	103,14	582	100	45,1	64,2	0,17

ΠΙΝΑΚΑΣ 12: Συνδυασμοί με σταθερό υπεροξείδιον του υδρογόνου (4676ppm) και αποτελέσματα του COD 2hr και 4hr

A/A	Fe (mg/l)	Fe (mM)	H2O2 (mg/l)	H2O2 (mM)	COD 2hr (mg/l)	COD 4hr (mg/l)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 2hr	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD 4hr
8	28	0.5	4676	137,52	890	690	16	34,9
3	56	1	4676	137,52	516	235	51,3	77,8
6	84	1.5	4676	137,52	810	670	23,5	36,8
7	112	2	4676	137,52	872	656	17,7	38,11