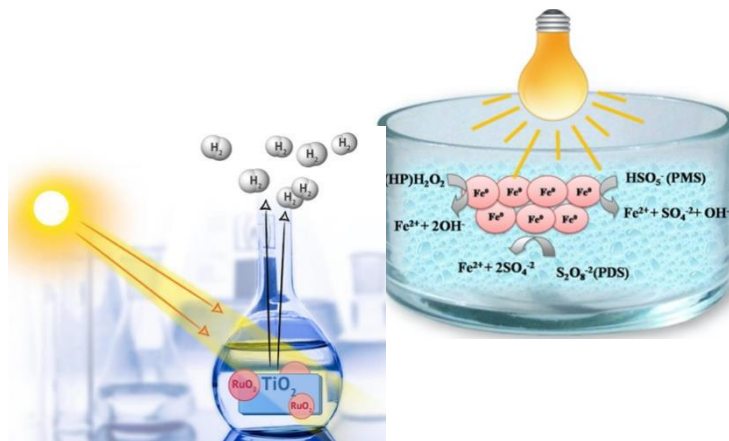




ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ

ΘΕΜΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ



ΠΑΓΩΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

A.M. : 131084

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΠΑΠΑΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΣΠΥΡΟΣ

ΑΙΓΑΛΕΩ 2021

ΜΕΛΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

- ΠΑΠΑΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΣΠΥΡΟΣ.

- ΣΕΧΑΝΤΕ ΑΝΤΝΑΝ.

- ΤΑΤΑΡΙΔΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ.

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Παγώνης Γεώργιος του Νικολάου με αριθμό μητρώου 131084 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου & Ποτών, δηλώνω υπεύθυνα ότι: «Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο Δηλών,
Παγώνης Γεώργιος



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ένα αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο για τον ορθό τρόπο διαχείρισης και απόρριψης των υγρών αποβλήτων και η Ελλάδα έχει δεσμευτεί να ακολουθήσει την ευρωπαϊκή πολιτική. Κατά την διαδικασία οινοποίησης χρησιμοποιούνται σημαντικές ποσότητες νερού οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων λυμάτων. Τα λύματα αυτά έχουν σημαντική εποχική διακύμανση ως προς τον όγκο και μεταβλητή σύσταση κάνοντας την επεξεργασία τους δύσκολη. Συνήθως στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων εφαρμόζονται συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας, αν και τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται μία προσπάθεια να υιοθετηθούν ή να ενσωματωθούν προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης. Ορισμένες από τις διαδικασίες αυτές είναι μη φωτοχημικές όπως η εφαρμογή όζοντος, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι οξειδωσης, η εφαρμογή υπερήχων και η αντίδραση Fenton. Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι οι φωτοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Πρόκειται για την αντίδραση photo-Fenton, solar photo-Fenton και φωτοκατάλυση με καταλύτες που βασίζονται στο διοξείδιο του τιτανίου και μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα και αποτελεσματικότητά τους με τροποποίηση της επιφάνειας τους με εναπόθεση μετάλλων, ενίσχυση με τη βοήθεια ιόντων, ευαισθητοποίηση με τη χρήση χρωστικών και σύζευξη TiO_2 με άλλα υλικά. Επίσης και άλλοι φωτοκαταλύτες με διαφορετικά υλικά έχουν θεωρηθεί αποτελεσματικοί για την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων στα λύματα, όπως οξείδια μετάλλων και σουλφίδια μετάλλων, ενώσεις του βισμούθιου, γραφένιο και νιτρίδιο του άνθρακα. Τέλος, η συνδυασμένη εφαρμογή δύο ή περισσότερων προηγμένων διαδικασιών οξειδωσης, μεταξύ τους ή με συμβατικές διαδικασίες, έχει αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματική, όπως το σύστημα $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

ABSTRACT

The European Union has established a strict legal framework for the proper management and disposal of liquid waste and Greece is committed to pursuing European policy. The winemaking process uses significant amounts of water, which leads to the production of large amounts of wastewater. These effluents have significant seasonal variation in volume and variable composition, making their treatment difficult. Conventional treatment methods are usually applied to winery liquid waste, although in recent decades an attempt has been made to adopt or incorporate advanced oxidation processes. Some of these processes are non-photochemical such as ozone application, electrochemical oxidation methods, ultrasound application and Fenton reaction. The object of the present work is the photochemical methods of treatment of the liquid waste of the wineries. This is the reaction photo-Fenton, solar photo-Fenton, photocatalysis with titanium dioxide-based catalysts and can increase their efficiency and effectiveness by modifying their surface with metal deposition, ion enhancement, sensitization using pigments and coupling of TiO₂ with other materials. Also other photocatalysts with different materials have been considered effective for the degradation of organic pollutants in wastewater such as metal oxides and metal sulfides, bismuth compounds, graphene and carbon nitride. Finally, the combined application of two or more advanced oxidation processes, interconnected or by conventional processes, has proved to be quite effective, such as the O₃ / UV / H₂O₂ system.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	3
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	6
ΕΙΚΟΝΕΣ	8
ΠΙΝΑΚΕΣ	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	11
1.1 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΛΥΜΑΤΩΝ	11
1.2 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΑΠΟ ΛΥΜΑΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ	13
1.3 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ	15
1.4 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	20
2.1 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΙΝΟΥ	20
2.2 ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ.....	21
2.2.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΙΝΟΥ.....	21
2.2.2 ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ.....	22
2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ	25
2.3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	26
2.3.2 ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	27
2.3.3 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	29
2.3.4 ΜΗ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	31
2.3.4.1 Όζον (O ₃).....	33
2.3.4.2 Ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξείδωσης	35
2.3.4.5 Εφαρμογή υπερήχων.....	36
2.3.4.4 Αντιδραστήριο Fenton.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	40
3.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ PHOTOFENTON	40
3.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ PHOTOFENTON ΜΕ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (solar photo-Fenton).....	41
3.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ (photocatalysis)	43
3.3.1 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης	43
3.3.2 Επιλογή κατάλληλου φωτοκαταλύτη	44
3.3.3 TiO ₂	44

3.3.4 Τροποποίηση των φωτοκαταλυτών TiO_2	46
3.3.4.1 Απόθεση μετάλλων.....	47
3.3.4.2 Ενίσχυση με τη βοήθεια ιόντων (ion doping).....	47
3.3.4.3 Ευαισθητοποίηση με τη χρήση χρωστικών ουσιών	48
3.3.4.4 Σύνθετο TiO_2	49
3.3.5 Φωτοκαταλύτες που δεν βασίζονται στο TiO_2	49
3.3.5.1 Οξειδία μετάλλων	50
3.3.5.2 Σουλφίδια μετάλλων	50
3.3.5.3 Φωτοκαταλύτες με βάση το γραφένιο	50
3.3.5.4 Φωτοκαταλύτες με βάση το νιτρίδιο του άνθρακα	51
3.3.5.5 Φυσικοί καταλύτες	51
3.4 UV/O_3	52
3.5 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ Ή ΜΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 :ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	56
4.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ	56
4.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	58
4.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	60
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	60
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ ΣΕ ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΗΣ	60
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	60
ΑΡΘΡΑ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ	60
ΟΔΗΓΙΕΣ ΕΕ.....	63
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΟΙΥ	63

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

- AF : Anaerobic filters – Αναερόβια φίλτρα
- AOPs- Advanced oxidation processes – Προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης
- AS: Activated Sludge- Σύστημα ενεργού ιλύος
- ASBR : Anaerobic Sequencing Batch Reactor – Αντιδραστήρες σε σειρά διαλείποντος

έργου

- BOD : Biological Oxygen Demand -Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
- BOD₅ : Βιοχημικά Απαιτούμενο οξυγόνο πέντε ημερών
- COD : Chemical Oxygen Demand - Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
- CSTR : Continuous Stirred Tank Reactors – Αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας και

πλήρους ανάμειξης

- CW : Constructed Wetlands – Τεχνητοί υγροβιότοποι
- EC : Electrical Conductivity -Ηλεκτρική αγωγιμότητα
- EE : Ευρωπαϊκή Ένωση- European Union
- Ε.Σ.Δ.Α : Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων
- FBBR : Fluidized Bed Bio Reactor- Βιοαντιδραστήρας σταθερής ή ρευστοποιημένης

κλίνης

- JLR: Jet Loop Reactor -Αντιδραστήρας βρόχου
- MBBR: Moving Bed Biofilm reactors - Βιοαντιδραστήρας κινούμενης κλίνης
- MBR : Membrane Bio Reactor – Βιοαντιδραστήρας μεμβρανών
- MS : Mixed Solids -Μικτά στερεά
- MSS: Mixed Suspended Solids -Μικτά αιωρούμενα στερεά
- OECD : Organization for Economic Cooperation and Development- Οργανισμός

Οικονομικής συνεργασίας και Ανάπτυξης

- OIV : International Organisation of Vine and Wine -Διεθνής Οργανισμός Αμπέλου και

Οίνου

- RBC : Rotating biological contractors - Περιστρεφόμενοι Βιολογικοί Δίσκοι
- SBBR : Sequencing batch biofilm reactors – Βιοαντιδραστήρας εναλλασσόμενων

λειτουργιών ή διαλείπουσας λειτουργίας

- SBR : Sequencing Batch Reactor – Αντιδραστήρας διαλείπουσας λειτουργίας ή

εναλλασσόμενων λειτουργιών

- TN: Total Nitrogen- Ολικό άζωτο

- TP: Total Potassium- Ολικός φώσφορος
- TOC : Total Organic Carbon -Ολικός οργανικός άνθρακας
- TS: Total solids - Ολικά στερεά
- TSS: Total Suspended Solids -Ολικά αιωρούμενα στερεά
- UASB : Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor – Αντιδραστήρες ανοδικής ροής
- USBF : Upflow sludge Blanket Filtration – Φίλτρα ανοδικής ροής
- UV : Ultraviolet light-Υπεριώδη ακτινοβολία
- VFA: Volatile Fatty Acids - Πτητικά λιπαρά οξέα
- VS : Volatile solids -Πτητικά στερεά
- VSS: Volatile Suspended Solids Πτητικά αιωρούμενα στερεά
- WWAP : World Water Assessment Programme – Παγκόσμιο Πρόγραμμα

Αξιολόγησης Υδάτων

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Στόχοι προτεραιότητας που έχει θέσει το 7 ^ο πρόγραμμα δράσης της ΕΕ..	16
Εικόνα 2 : Εξέλιξη της παραγωγής οίνου σε παγκόσμια κλίμακα κατά την χρονική περίοδο 2000-2020.....	20
Εικόνα 3 : Διαδικασία παραγωγής οίνου από τον τρύγο ως την εμφιάλωση και παραγόμενα παραπροϊόντα στα διάφορα στάδια οινοποίησης.....	21
Εικόνα 4 : Σχηματική παρουσίαση και ταξινόμηση διαφορετικών τεχνολογιών βάσει των προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης.....	33
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού, ανάπτυξης και διάσπασης των φυσαλίδων νερού	37
Εικόνα 6: Εικονική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης.....	43
Εικόνα 7 : Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών ηλεκτρονίων σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Το επίπεδο Fermi είναι μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και ζώνης σθένους, στο μέσο της κενής ενεργειακής ζώνης στους ημιαγωγούς και τους μονωτές.	47
Εικόνα 9 : Πορφυρίνη	48
Εικόνα 8 : Φθαλοκυαλίνη του χαλκού (II)	48
Εικόνα 10 : Σχηματική αναπαράσταση του TiO ₂ /CdS.....	49

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Στόχοι Διαχείρισης μέχρι το 2030 των μη επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα.....	18
Πίνακας 2 : Λύματα οινοποιείου κατά την παραγωγική διαδικασία στην Ιταλία	22
Πίνακας 3 : Όγκοι νερού για διαφορετικού μεγέθους οινοποιεία	22
Πίνακας 4 : Τυπικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας οίνου	25
Πίνακας 5: Κυριότερες αερόβιες τεχνολογίες διαχείρισης των υγρών αποβλήτων οινοποιείων.....	28
Πίνακας 6: Αναερόβιες τεχνολογίες για την επεξεργασία αποβλήτων οινοποιείων. Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα	30
Πίνακας 7 : Οξειδωτικό δυναμικό ορισμένων ενώσεων	32

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας πτυχιακής εργασίας γίνεται μία αναφορά στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι φυσικοί αποδέκτες των υγρών αποβλήτων των αγρο-βιομηχανιών. Ένα από τα κυριότερα προβλήματα που προκαλεί η απόρριψη των λυμάτων με ανεπαρκή επεξεργασία είναι η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού και ο περιορισμός της ποσότητας του που θεωρείται ασφαλές για να καταναλωθεί από τον άνθρωπο. Τα υγρά απόβλητα των οينوποιείων ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για άρδευση. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει διαμορφώσει ένα αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο που καθορίζει τη διαχείριση των αποβλήτων, τις προϋποθέσεις απόρριψης των λυμάτων στο φυσικό περιβάλλον και τις υποχρεώσεις των παραγωγών. Τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ανάμεσα τους και η Ελλάδα, έχουν αναλάβει την υποχρέωση να συμμορφωθούν με τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές. Είναι αξιοσημείωτο ότι η περιβαλλοντική πολιτική δεν πλαισιώνεται μόνο από κανονισμούς και οδηγίες, αλλά και από προγράμματα δράσης με πρόβλεψη δεκαετίας ή και μεγαλύτερης διάρκειας. Στα προγράμματα αυτά τίθενται στόχοι για μείωση του όγκου των αποβλήτων, αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης, καθώς και ορθότερη διαχείρισή τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των οينوποιείων. Κατά την παραγωγή του οίνου παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων τόσο στερεών όσο και υγρών. Τα υγρά απόβλητα προκύπτουν κυρίως από τον καθαρισμό των δεξαμενών, του υπόλοιπου εξοπλισμού αλλά και του χώρου του οينوποιείου. Πρόκειται για απόβλητα που είναι πλούσια σε οργανικό φορτίο, περιέχουν μικροοργανισμούς, όπως ζυμομύκητες και βακτήρια, αλλά και υπολείμματα καθαριστικών. Η ποσότητα και η σύσταση τους παρουσιάζει εποχική μεταβλητότητα και σημαντικές διακυμάνσεις ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες τεχνικές παραγωγής, τον τύπο του παραγόμενου οίνου, το μέγεθος του οينوποιείου αλλά και τις πρακτικές διαχείρισης των λυμάτων που έχουν υιοθετηθεί. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι κυριότερες από τις τεχνολογίες διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των οينوποιείων που συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται, καθώς και τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν. Ακολουθούν ορισμένες από τις μη φωτοχημικές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation

Processes - AOPs) όπως είναι οι μέθοδοι που βασίζονται στην εφαρμογή του όζοντος (O₃), οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξειδωσης, επεξεργασίες με εφαρμογή υπερήχων και το αντιδραστήριο Fenton.

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται η παρουσίαση των κυριότερων φωτοχημικών προηγμένων διαδικασιών οξειδωσης που έχουν εφαρμογή στα λύματα των οιοποιείων ή που εξετάζεται η αποτελεσματικότητά τους : αντίδραση photo-Fenton, solar photo-Fenton, φωτοκατάλυση, όζον με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Πολλά υποσχόμενες είναι οι διεργασίες που εκτελούνται με συνδυασμό δύο ή περισσότερων μεθόδων προηγμένων διαδικασιών οξειδωσης, μεταξύ τους ή με συμβατικές μεθόδους. Ο κατάλληλος συνδυασμός φαίνεται ότι μπορεί να βελτιστοποιήσει την επεξεργασία των λυμάτων διευκολύνοντας την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων, καταστρέφοντας το μικροβιακό φορτίο και μειώνοντας το λειτουργικό κόστος.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, ανακεφαλαιώνονται ορισμένα από τα βασικότερα σημεία που αφορούν την εφαρμογή των φωτοχημικών διεργασιών στα λύματα των οιοποιείων, αναφέρονται ορισμένοι προβληματισμοί που αφορούν την ευκολία εφαρμογής τους και τέλος, εξάγονται συμπεράσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

Κάθε λειτουργία ή διαδικασία που πραγματοποιείται με σκοπό τη μετατροπή πρώτων υλών και πόρων σε ημιτελή ή /και τελικά προϊόντα σχηματίζει υπολείμματα, τα οποία έχουν τη μορφή ενέργειας αλλά και ύλης. Εάν τα υπολείμματα αυτά δεν χρησιμοποιηθούν, αλλά απορριφθούν στη βιόσφαιρα, τότε γίνονται ρύποι. Ο βαθμός στον οποίο οι ρύποι αυτοί επηρεάζουν το φυσικό περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, καθώς και από τα χαρακτηριστικά του φυσικού αποδέκτη. Έτσι ορισμένοι ρύποι είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμοι, ενώ άλλοι ενδέχεται να μην αποσυντίθενται ή να αποσυντίθενται με πολύ αργό ρυθμό. Ορισμένοι παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα, ενώ άλλοι είναι ιδιαίτερα τοξικοί ή ακόμη και καρκινογόνοι, ακόμη και αν βρίσκονται σε ίχνη (Chukwu, 2008).

Καθώς βελτιώνονται οι τεχνικές μετρήσεων παρακολούθησης και ανάλυσης, οι οικοτοξικολογικές επιδράσεις των ρύπων γίνονται πιο γνωστές (Chukwu, 2008).

Στο παρελθόν η επιστημονική κοινότητα εστίαζε στην ανίχνευση των σοβαρών άμεσων επιπτώσεων μεμονωμένων ρυπογόνων ουσιών και στις βραχυπρόθεσμες αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα όπου απορρίπτονταν. Αλλά καθώς η επιστημονική κατανόηση έχει προχωρήσει, αντικείμενο έρευνας αποτελεί πια και η μελέτη της αλληλεπίδρασης μειγμάτων των ρυπογόνων ουσιών. Επίσης, η περιβαλλοντική αξιολόγηση έχει αποκαλύψει σημαντικό αριθμό χρόνιων επιδράσεων, καθώς και ποσότητες ανθεκτικών ρυπογόνων ουσιών έχουν εντοπισθεί σε αποστάσεις μακριά από τα σημεία απόρριψής τους (Oller et al, 2010).

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις του 21ου αιώνα είναι η παροχή ασφαλούς πόσιμου νερού για τα εκατομμύρια των ανθρώπων σε όλο τον κόσμο. Η παγκόσμια έλλειψη νερού προκαλείται όχι μόνο από τη φυσική έλλειψη του πόρου, αλλά και από την προοδευτική επιδείνωση της ποιότητας του νερού σε πολλές χώρες, μειώνοντας έτσι δραστικά την ποσότητα του νερού που είναι ασφαλές για χρήση (Mateo-Sagasta et al, 2017).

Οι ανθρώπινοι οικισμοί, οι βιομηχανίες και η γεωργία είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης των υδάτων. Σε παγκόσμιο επίπεδο το 80% των αστικών λυμάτων απορρίπτονται σε υδάτινους αποδέκτες χωρίς επεξεργασία, ενώ ο βιομηχανικός κλάδος είναι υπεύθυνος για την απόρριψη εκατομμυρίων τόνων βαρέων μετάλλων, διαλυτών, τοξικής λάσπης και άλλων αποβλήτων σε υδατικά συστήματα κάθε χρόνο.

Η γεωργία, η οποία αντιπροσωπεύει το 80% των υδροληψιών παγκοσμίως, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη ρύπανση των υδάτων. Τα αγροκτήματα απορρίπτουν μεγάλες ποσότητες νερού που περιέχουν αγροχημικές ουσίες, οργανική ύλη, υπολειμμάτα φαρμάκων, ιζήματα. Η προκύπτουσα ρύπανση των υδάτων θέτει αποδεδειγμένους κινδύνους για τα υδρόβια οικοσυστήματα, την ανθρώπινη υγεία και τις παραγωγικές δραστηριότητες (Oller et al, 2010 ; Mateo-Sagasta et al, 2017).

Στις περισσότερες χώρες με υψηλό εισόδημα και σε πολλές αναπτυσσόμενες οικονομίες, η γεωργική ρύπανση έχει ήδη ξεπεράσει τη μόλυνση που οφείλεται στους οικισμούς και τις βιομηχανίες και αποτελεί τον κύριο παράγοντα υποβάθμισης των υδάτων (πχ ευτροφισμός). Ο πιο κοινός χημικός ρύπος που εντοπίζεται στους υπόγειους υδροφορείς του κόσμου, σύμφωνα με στοιχεία του Παγκόσμιου Προγράμματος Αξιολόγησης των Υδάτων (World Water Assessment Programme - WWAP) της UNESCO το 2013, είναι το νιτρικό άλας που προέρχεται από το χώρο της γεωργίας. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το 38% των υδάτινων σωμάτων δέχεται πίεση από τη γεωργική ρύπανση, ενώ στην Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, η γεωργία είναι η κύρια πηγή ρύπανσης για ποτάμια και ρέματα, η δεύτερη κύρια πηγή σε υγρά τοπικούς και η τρίτη κύρια πηγή σε λίμνες. Στην Κίνα, η γεωργία είναι υπεύθυνη για ένα μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων και είναι σχεδόν αποκλειστικά υπεύθυνη για την ρύπανση των υπόγειων υδάτων από άζωτο (Mateo-Sagasta et al, 2017).

Στις χώρες με χαμηλό εισόδημα και σε αρκετές από τις αναπτυσσόμενες, τα μεγάλα φορτία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία ή έχουν υποστεί ελλιπή επεξεργασία, αποτελούν μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης από τα λύματα που παράγονται από τον γεωργικό τομέα (Mateo-Sagasta et al, 2017).

Η ρύπανση των υδάτων από τα γεωργικά λύματα έχει αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία. Για παράδειγμα, η παρουσία νιτρικών στο νερό θεωρείται ένας από τους κύριους παράγοντες της εμφάνισης μεθαιμοσφαιριναιμίας, μίας πάθησης όπου δεν μεταφέρεται αποτελεσματικά το οξυγόνο στον οργανισμό λόγω της παρουσίας μη φυσιολογικής μορφής αιμοσφαιρίνης. Σε βρέφη μπορεί να αποβεί και θανατηφόρα (Mateo-Sagasta et al, 2017).

Τα υδάτινα οικοσυστήματα επηρεάζονται επίσης από την ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα. Για παράδειγμα, ο ευτροφισμός που προκαλείται από τη

συσσώρευση θρεπτικών ουσιών σε λίμνες και παράκτια ύδατα έχει επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα και την αλιεία (Mateo-Sagasta et al, 2017).

Η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού μπορεί επίσης να έχει σοβαρές επιπτώσεις και σε παραγωγικές δραστηριότητες. Για παράδειγμα, η άρδευση με αλατούχο ή υφάλμυρο νερό έχει προκαλέσει περιορισμό της καλλιεργήσιμης έκτασης σε εκατοντάδες εκτάρια παγκοσμίως. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organization for Economic Cooperation and Development – OECD) (2012) το περιβαλλοντικό και κοινωνικό κόστος της ρύπανσης των υδάτων που προκαλείται από τη γεωργία υπερβαίνει τα δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως (Mateo-Sagasta et al, 2017).

1.2 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΑΠΟ ΛΥΜΑΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

Η παραγωγή οίνου παραδοσιακά θεωρείται ως μία διαδικασία φιλική ως προς το περιβάλλον. Ωστόσο, παράγει μεγάλη ποσότητα λυμάτων και οργανικών αποβλήτων. Το ρυπαντικό φορτίο και η ποσότητα των αποβλήτων ποικίλει σημαντικά κατά τη διάρκεια του έτους και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι οι εργασίες που συντελούνται στο χώρο του οινοποιείου τη δεδομένη χρονική περίοδο (τρύγος, μεταγγίσεις, εμφιαλώσεις), οι τεχνολογίες οινοποίησης που υιοθετήθηκαν από τη βιομηχανία (πχ παραγωγή ερυθρών, λευκών ή ειδικού τύπου οίνων) και το μέγεθος της βιομηχανικής μονάδας. Εκτιμάται ότι για κάθε λίτρο παραγόμενου οίνου παράγονται 1-4 λίτρα υγρών αποβλήτων (Lofrano & Meric, 2014).

Η επιλογή μίας διαδικασίας για την επεξεργασία των λυμάτων ενός οινοποιείου εξαρτάται από την αποτελεσματικότητά της, την ευκολία που παρουσιάζει στην εφαρμογή και τη λειτουργία, το κόστος εγκατάστασης, λειτουργίας και συντήρησης. Εκτός από τις κλασικές διαδικασίες είναι δυνατόν να εφαρμοστούν και προηγμένες τεχνολογίες όπως διαδικασίες διαχωρισμού μεμβρανών, αντίστροφη ώσμωση, υπερδιήθηση καθώς και προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης, οι οποίες βρίσκουν όλο και μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογής στην επεξεργασία λυμάτων (Amor et al., 2019).

Τα επεξεργασμένα λύματα του οινοποιείου μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ακόμη και για άρδευση του αμπελώνα. Πρέπει να δοθεί προσοχή όμως στο γεγονός ότι τα περισσότερα εφαρμοζόμενα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων δεν αφαιρούν κατιόντα, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει προβλήματα. Τα λύματα των

οινοποιείων περιέχουν ποσότητες κατιόντων Na^+ και K^+ . Τα κατιόντα K^+ προέρχονται από το γλεύκος και οι αυξανόμενοι όγκοι του μούστου μέσα στο οινοποιείο αυξάνουν τη συγκέντρωση στα λύματα σε συγκεντρώσεις πάνω από 1000 mg/l. Η μεγαλύτερη ποσότητα κατιόντων Na^+ συνήθως οφείλεται σε καθαριστικά που χρησιμοποιούνται στις αποχετεύσεις, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους να είναι εξαρτώμενη από τις εργασίες υγιεινής και όχι από την ποσότητα των σταφυλιών που υποβάλλονται σε επεξεργασία (Hirzel et al, 2017).

Η άρδευση με πλούσια σε κατιόντα Na^+ και K^+ λύματα οινοποιείου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη δομή του εδάφους, καθώς ανταγωνίζονται και εκτοπίζουν τα δισθενή κατιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) από τη μήτρα του εδάφους. Εν μέρει αυτό οδηγεί σε διόγκωση και διασπορά των στρωμάτων αργίλου και εξασθένηση της δομικής σταθερότητας του εδάφους. Η παρατεταμένη εφαρμογή των υγρών αποβλήτων του οινοποιείου μπορεί να οδηγήσει στη συσσώρευση Na^+ και K^+ σε εδάφη, ειδικά κοντά στην επιφάνεια. Μετά τη μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας λόγω διόγκωσης και διασποράς των στρωμάτων αργίλου είναι δύσκολο να αντιστραφεί η διαδικασία (Hirzel et al, 2017).

Επίσης, η άρδευση των αμπελιών με νερό με υψηλά επίπεδα Na^+ έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να παρουσιάσει αρνητικές επιπτώσεις για το φυτό. Κοντά στις ρίζες των φυτών, η αυξημένη συγκέντρωση Na^+ μπορεί να δημιουργήσει οσμωτικά φαινόμενα που θα δυσχεραίνουν την πρόσληψη ύδατος από το ριζικό σύστημα, ενώ είναι πιθανόν να παρουσιαστεί και αυξημένη τοξικότητα στους ιστούς των φυτών. Η διόγκωση και η διασπορά του αργίλου στη μήτρα του εδάφους μειώνουν τους ρυθμούς διείσδυσης νερού και οξυγόνου, οδηγώντας ανοξικές καταστάσεις που μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη των ριζών. Για τα αμπέλια, μία συγκέντρωση Na^+ 800-1000 mg/kg στους μίσχους θεωρείται τοξική. Τα συμπτώματα τοξικότητας εμφανίζονται ως χλώρωση φύλλων (εγκαύματα στο περιθώριο των φύλλων), ακολουθούμενα από πρόωρη φυλλόπτωση (Hirzel et al., 2017).

Η επίδραση των λυμάτων των οινοποιείων στο μέγεθος, την ποσότητα και την ποιότητα του καρπού φαίνεται από τις διάφορες μελέτες ότι δεν είναι σταθερή. Πιθανότητα στο αποτέλεσμα συνεισφέρουν και άλλοι παράγοντες, όπως η ποικιλία της αμπέλου και οι κλιματολογικές και εδαφικές συνθήκες (Hirzel et al., 2017). Σε έρευνα των Paranychianakis & al (2004), οι οποίοι χρησιμοποίησαν για άρδευση αμπελιών της ποικιλίας σουλτανίνα για μία χρονική περίοδο τριών ετών, επεξεργασμένα λύματα οινοποιείου με μέσο όρο Na^+ 240 mg/L, παρατηρήθηκε

παραγωγή μικρότερου μεγέθους καρπών, γλεύκος με υψηλότερο pH και τιτλοδοτούμενες τιμές οξύτητας, καθώς και χαμηλότερα ολικά διαλυτά στερεά (TSS) από τα αμπέλια ελέγχου (Paranychianakis et al., 2004). Ο Stevens και οι συνεργάτες του (2011) διαπίστωσαν ότι η άρδευση των αμπέλων Colombard με αλατούχα λύματα οينوποιείου (3,5 dS / m και 170 mg / L Na⁺) για πέντε καλλιεργητικές περιόδους, μείωσε το μέγεθος των ραγών και την απόδοση της σοδειάς. Το αποτέλεσμα ήταν το γλεύκος να έχει υψηλότερο pH και ταυτόχρονα χαμηλότερες συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος και καλίου (Stevens et al, 2011) . Αντιθέτως, οι Netzer et al.(2014) έκαναν μια εξαετή μελέτη χρησιμοποιώντας επεξεργασμένα λύματα (1,8 dS / m¹ και 135 mg / L Na +) σε επιτραπέζια σταφύλια Superior Seedless και διαπίστωσαν ότι, ενώ τα αμπέλια συσώρευαν Na⁺, οι αποδόσεις των καλλιεργειών δεν επηρεάστηκαν. Το γεγονός αυτό αιτιολογείται εν μέρει από το γεγονός ότι το υποκείμενο που χρησιμοποιήθηκε (Paulsen) παρουσιάζει ανθεκτικότητα στην υψηλή αλατότητα (Netzer et al, 2014).

Οι Hirzel & al (2017) μελέτησαν τις επιπτώσεις που έχει η άρδευση με λύματα οينوποιείου στο έδαφος και στη σύσταση του σταφυλιού και του οίνου. Τα λύματα που χρησιμοποιήθηκαν για άρδευση, είχαν υποβληθεί σε αερόβια επεξεργασία ώστε να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες οργανικές ουσίες με αποδόμηση και να μετατραπεί η αμμωνία σε νιτρικά άλατα. Πριν την άρδευση το pH ρυθμίστηκε κατάλληλα. Το αντίκτυπο στην οينوποίηση ήταν ελάχιστο. Ενώ το νερό από τα λύματα των οينوποιείων περιείχε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Na⁺ και K⁺ από το νερό άρδευσης ελέγχου, τα δείγματα του εδάφους δεν παρουσίασαν σημαντική συσσώρευση αυτών των κατιόντων. Τα φύλλα εμφάνισαν μικρές συσσωρεύσεις Na⁺, αλλά όχι σε επίπεδο που θα επηρέαζε την υγεία της αμπέλου. Τα σταφύλια παρουσίασαν κατά την άρδευση με λύματα οينوποιείου μικρές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις κατιόντων και χαμηλότερες συγκεντρώσεις των συνολικών φαινολικών σε σύγκριση με το νερό ελέγχου (Hirzel et al., 2017).

1.3 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ

Η Ευρωπαϊκή Ένωση πρόσφατα υιοθέτησε αυστηρότερους ελέγχους και κανόνες σχετικά με τη ρύπανση των βιομηχανικών αποβλήτων. Η παρουσία ακόμη

¹ dS/m : deciSiemens per metre. Μονάδα ηλεκτρικής αγωγιμότητα που μετράει την αλατότητα του εδάφους και του νερού

και μικρών ποσοτήτων ρύπων στα υγρά απόβλητα μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, όπως στο χρώμα, στην οσμή, στη γεύση κ.λ.π.. Επίσης, οι επιπτώσεις αυτές επεκτείνονται και στον περιβάλλοντα χώρο όπου πραγματοποιείται η απόρριψή τους, αλλά και στους ζωντανούς οργανισμούς που ζουν εκεί. Έτσι, άρχισαν να αναζητούν αποτελεσματικές, αποδοτικές και οικονομικά βιώσιμες μεθόδους για την αφαίρεση τους από τις εκροές των υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών τροφίμων (Krzemińska et al, 2015).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση το έβδομο πρόγραμμα δράσης καθοδηγεί την ευρωπαϊκή περιβαλλοντική πολιτική από το 2004 μέχρι το 2020. Έχει θέσει τη βάση ενός οράματος μίας κοινωνίας η οποία το 2050 θα έχει αναπτύξει μία κυκλική οικονομία. Για τα παραγόμενα απόβλητα, οι στόχοι προτεραιότητας που έχουν τεθεί φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα 1.1 (European Commission, 2020a):



Εικόνα 1: Στόχοι προτεραιότητας που έχει θέσει το 7^ο πρόγραμμα δράσης της ΕΕ.

Πηγή : Βασισμένο στους στόχους που έχουν τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (European Commission, 2020a)

Το όγδοο πρόγραμμα δράσης για το περιβάλλον βρίσκεται στο στάδιο της διαμόρφωσης και θα αφορά τη χρονική περίοδο 2021 -2030 με πρόβλεψη ως το 2050. Στις 14/10/2020 δημοσιεύθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή σχετική

πρόταση η οποία υπολογίζεται να εγκριθεί και να υιοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέσα στο 2021 (European Commission, 2020b).

Οι κυριότερες οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τη παραγωγή, επεξεργασία και διάθεση αποβλήτων είναι οι:

- οδηγία (ΕΕ) 2018/851 η οποία αποτελεί τροποποίηση της οδηγίας 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα («οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα»).
- οδηγία 2002/96/ΕΚ και οδηγία 2012/19/ΕΕ σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού.
- οδηγία 94/62/ΕΚ για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας.
- οδηγία (ΕΕ) 2018/850 που αποτελεί τροποποίηση της οδηγίας 1999/31/ΕΚ περί υγειονομικής ταφής των απόβλητων.
- οδηγία 86/278/ΕΟΚ σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία. Έχει τροποποιηθεί από την οδηγία (ΕΕ) 2018/853 και από τον κανονισμό (ΕΕ) 2019/1010.

1.4 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Στις 29 Σεπτεμβρίου 2020 δημοσιεύθηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας η Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 39, η οποία αποτελεί την Έγκριση του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων (Ε.Σ.Δ.Α.) για τη χρονική περίοδο 2020-2030. Αποτελεί ένα πολυσέλιδο κείμενο (736 σελίδων) που είναι ο σχεδιασμός για τη διαχείριση αποβλήτων της επόμενης δεκαετίας, το οποίο έχει προβλεφθεί να αξιολογείται κάθε πενταετία και όταν θεωρείται απαραίτητο η αναθεώρηση του είναι δυνατή. Στόχος του Ε.Σ.Δ.Α. είναι « η ανάπτυξη και ο καθορισμός της στρατηγικής, των πολιτικών, των στόχων, των κατευθύνσεων και των κατάλληλων μέτρων που αποσκοπούν στην προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας». Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, η πρόληψη και η μείωση της ποσότητας των παραγόμενων αποβλήτων είναι απαραίτητες. Το έτος 2018 χρησιμοποιείται σαν έτος αναφοράς (Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 39, 2020).

Στην παράγραφο 1.4.3, αναφέρονται οι στόχοι που έχουν θεσπιστεί για το 2030.

Ένας σημαντικός στόχος είναι η εφαρμογή της πυραμίδας ιεράρχησης των μεθόδων διαχείρισης στην πράξη. Στην πυραμίδα αυτή οι μέθοδοι διαχείρισης από την περισσότερο στη λιγότερη επιθυμητή είναι, όπως ορίζεται στο άρθρο 4 της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ:

- Πρόληψη – Αποφυγή δημιουργίας αποβλήτων.
- Προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση.
- Ανακύκλωση και ανάκτηση υλικών συμπεριλαμβανομένης και της κομποστοποίησης.
- Άλλου είδους ανάκτηση, όπως ανάκτηση ενέργειας.
- Διάθεση των υπολειμμάτων με υγειονομική ταφή.

Στο κεφάλαιο 3 του Ε.Σ.Δ.Α παρουσιάζεται το σχέδιο διαχείρισης για τα βιομηχανικά απόβλητα. Οι στόχοι διαχείρισης για τα βιομηχανικά μη επικίνδυνα απόβλητα μέχρι το έτος 2030 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Στόχοι Διαχείρισης μέχρι το 2030 των μη επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα.

ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ	
7.	Βιομηχανικά Μη Επικίνδυνα Απόβλητα (ΒΜΕΑ)
7.1	Διασφάλιση της ορθολογικής διαχείρισης (πρόληψη, ανακύκλωση) των ΒΜΕΑ με εφαρμογή βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών και ιχνηλασιμότητά τους.
7.2	Αύξηση στο μέγιστο δυνατό της ανάκτησης/ αξιοποίησης των ΒΜΕΑ, τηρώντας τις απαιτούμενες οριζόμενες προδιαγραφές και τις ΒΔΤ, μέσω των δυνατοτήτων: <ul style="list-style-type: none"> - απορρόφησης από άλλους παραγωγικούς κλάδους (π.χ. ως πρώτη ύλη, καύσιμο) - ανάκτησης υλικών από υφιστάμενες/ μελλοντικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων - συνδιαχείρισης των ΒΜΕΑ με ομοειδή μη επικίνδυνα απόβλητα άλλης προέλευσης
7.3	Επιδίωξη αυτάρκειας της χώρας σε δίκτυα διάθεσης (D) και αξιοποίησης (R) με εκσυγχρονισμό των υπάρχοντων ή/ και ίδρυση νέων εγκαταστάσεων.

Πηγή: Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 39, 2020, σελ.9961

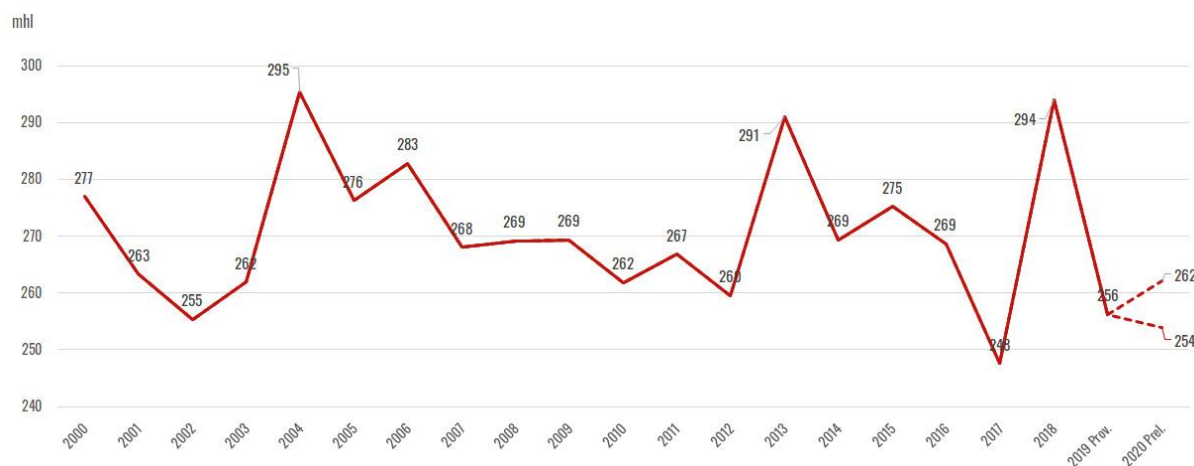
Το ελληνικό κράτος έχει ενσωματώσει τους ευρωπαϊκούς κανονισμούς και τις οδηγίες, όπως άλλωστε κάθε κράτος μέλος της ΕΕ, στη νομοθεσία του. Στην ιστοσελίδα του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας (<https://ypen.gov.gr>), στην

αρχική σελίδα υπάρχει σύνδεσμος «Διαχείριση Αποβλήτων» ο οποίος οδηγεί στο ισχύον νομοθετικό πλαίσιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΙΝΟΥ

Η παγκόσμια παραγωγή οίνου, το 2019, εκτιμήθηκε στα 260 mhl, σημειώνοντας απότομη μείωση κατά 35 mhl² (-11,5%) σε σχέση το 2018 (ΟΙV, 2020).



Εικόνα 2 : Εξέλιξη της παραγωγής οίνου σε παγκόσμια κλίμακα κατά την χρονική περίοδο 2000-2020.

Πηγή : <https://www.oiv.int/public/medias/7541/en-oiv-2020-world-wine-production-first-estimates.pdf>

Η Ιταλία με 47,5 mhl, η Γαλλία με 42,1 mhl, και η Ισπανία με 33,5 mhl αντιπροσωπεύουν το 48% της παγκόσμιας παραγωγής οίνου το 2019. Η Ελλάδα, το ίδιο έτος, παρήγαγε 1,9 mhl (ΟΙV, 2020).

Η υψηλή παραγωγή κρασιού για πολλά χρόνια αποτελεί πρόκληση για τους παραγωγούς λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται από την παραγωγή υγρών αποβλήτων. Όσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή οίνου σε μία χώρα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα των παραγόμενων υγρών η οποία πρέπει να υποβληθεί σε κατάλληλη επεξεργασία πριν την απόρριψη (Amor et al, 2019).

² mhl (millions of hectolitres) : εκατομμύρια εκατόλιτρα (1mhl= 1.10⁸l)

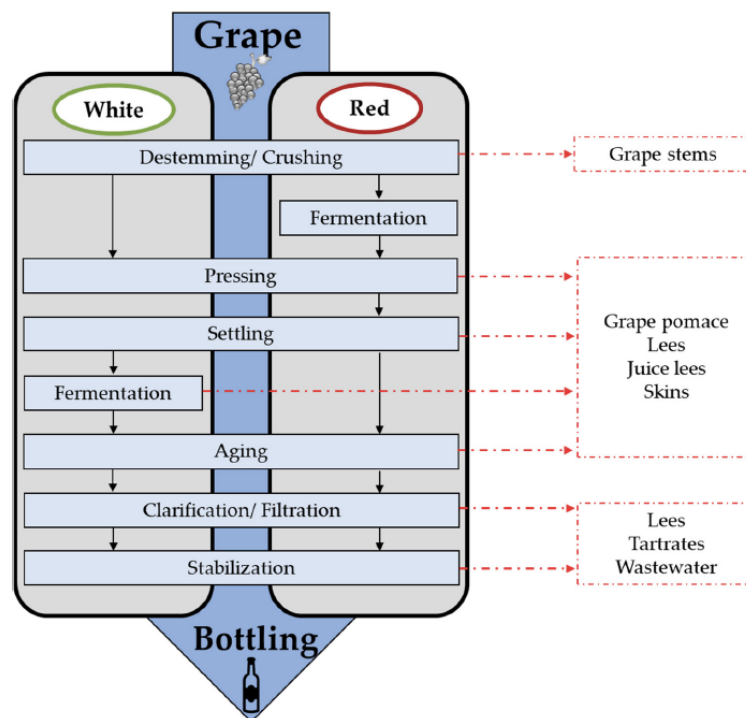
2.2 ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ

2.2.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΙΝΟΥ

Δύο διαδικασίες οινοποίησης χρησιμοποιούνται συνήθως (Amor et al, 2019):

- I. Η λευκή οινοποίηση, όπου τα στέμφυλα διαχωρίζονται από το γλεύκος.
- II. Η ερυθρή οινοποίηση, όπου τα στέμφυλα για ορισμένο χρονικό διάστημα, δεν απομακρύνονται από τη μάζα του γλεύκους.

Μετά την αποβοστρύχωση/έκθλιψη ακολουθεί συνοπτικά η συμπίεση, η ζύμωση, η μετάγγιση, η τρυγική σταθεροποίηση, η διήθηση, η ωρίμανση και η εμφιάλωση, ώσπου να παραλάβει ο παραγωγός το επιθυμητό τελικό προϊόν που θα διαθέσει στην αγορά (Amor et al, 2019).



Εικόνα 3 : Διαδικασία παραγωγής οίνου από τον τρύγο ως την εμφιάλωση και παραγόμενα παραπροϊόντα στα διάφορα στάδια οινοποίησης.

Πηγή : Amor et al., 2019

Κατά την παραγωγική αυτή διαδικασία χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες νερού και παράγονται μεγάλες ποσότητες λυμάτων. Το ανεπιθύμητο νερό και τα κατάλοιπα που προέρχονται από τα διάφορα στάδια της οινοποίησης λαμβάνονται παράλληλα με τον οίνο, φθάνοντας σε όγκο το 1,3 – 2,5 l / l οίνου (Amor et al, 2019).

2.2.2 ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

Η οινοποίηση είναι εποχική διαδικασία η οποία κορυφώνεται κατά την περίοδο συγκομιδής από αρχές Σεπτεμβρίου ως αρχές Νοεμβρίου στο βόρειο ημισφαίριο, ή από μέσα Φεβρουαρίου ως αρχές Μαρτίου στο νότιο ημισφαίριο. Κατά την περίοδο των μεταγγίσεων και διηθήσεων, η λειτουργικότητα των οινοποιείων είναι ήπια, ενώ κατά τη διάρκεια του υπόλοιπου έτους η δραστηριότητα είναι περιορισμένη. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ένα παράδειγμα της διακύμανσης του όγκου των λυμάτων που παράγονται κατά τη διάρκεια των σταδίων της οινοποίησης στην Ιταλία (Lofrano & Meric, 2014).

Πίνακας 2 : Λύματα οινοποιείου κατά την παραγωγική διαδικασία στην Ιταλία

Παραγωγή λυμάτων	Ποσότητα kg/hl οίνου	Ποσότητα σε t/έτος
Οίνος	116	6.180.000
Μεταγγίσεις	54	2.877.000
Εργασίες καθαρισμού	31	1.652.000
Εμφιάλωση	18	959.000
Συνολικά λύματα	219	11.668.000

Πηγή : Lofrano & Meric, 2014

Ο όγκος των λυμάτων ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των οινοποιείων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο όγκος νερού που χρησιμοποιείται ανάλογα με το μέγεθος και το δυναμικό του οινοποιείου. (Kyzas et al., 2014).

Πίνακας 3 : Όγκοι νερού για διαφορετικού μεγέθους οινοποιεία

Equivalent crush (ton/year)	Water use (kL/year)		Water use (kL/ton of crush)	
	Average	Range	Average	Range
<1,000	1,000	300–2,500	2.4	0.4–8.0
1,000–2,500	5,600	850–19,000	3.7	0.6–11.6
2,500–5,000	10,000	5,000–20,000	2.4	1.1–5.1
5,000–10,000	14,000	4,400–30,000	2.3	0.5–4.9
10,000–50,000	41,000	17,000–60,000	2.0	0.9–3.6
>50,000	160,000	45,000–290,000	1.5	0.6–1.8
Overall			1.94	0.4–11.6

Πηγή: Kyzas et al., 2014

Τα οινοποιεία, όπως και αρκετές άλλες βιομηχανικές μονάδες τροφίμων, απαιτούν μεγάλες ποσότητες νερού δεδομένου ότι χρησιμοποιείται σε όλες τις εργασίες των εγκαταστάσεων, όπως η παραγωγή, ο καθαρισμός, η απολύμανση, η ψύξη και η μεταφορά υλικών μεταξύ άλλων (Krzemińska et al., 2015). Τα υγρά απόβλητα του οινοποιείου περιέχουν ρύπους όπως σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη, μαλτόζη), αιθανόλη, εστέρες, γλυκερόλη, οργανικά οξέα, πολυφαινολικές ενώσεις, όπως είναι οι ταννίνες και οι ανθοκυάνες, σαπούνια και απορρυπαντικά, ίχνη βαρέων μετάλλων, καθώς και ένα πολυάριθμο πληθυσμό βακτηρίων και ζυμών. Τα χαρακτηριστικά τους ποικίλουν σημαντικά κατά την περίοδο του τρύγου και το υπόλοιπο έτος (Lofrano & Meric, 2014; Amor et al, 2019).

Οι πολυφαινόλες των σταφυλιών είναι ενώσεις με μεγάλη εμπορική και οικονομική αξία, αλλά και υψηλή προστιθέμενη αξία, κυρίως λόγω του σημαντικού αντιοξειδωτικού δυναμικού τους. Χρησιμοποιούνται ευρέως είτε ως συμπληρώματα είτε ως πρώτη ύλη για καλλυντικά, φαρμακευτικά και διατροφικά προϊόντα. Επίσης τους αποδίδονται αντιγηραντικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και καρδιοπροστατευτικές ιδιότητες. Η παραλαβή τους λοιπόν από τα υγρά απόβλητα του οινοποιείου είναι μία επιθυμητή διαδικασία που μπορεί να επιφέρει κέρδος στον παραγωγό. (Kyzas et al., 2014)

Τα υγρά απόβλητα από την οινοποίηση μπορούν να υποβάλλονται σε επεξεργασία καθώς παράγονται ή μπορούν να αποθηκευτούν και να υποστούν επεξεργασία μέσα σε ένα διάστημα αρκετών μηνών (Amor et al, 2019).

Τα λύματα που παράγονται κατά τη διάρκεια της οινοποίησης έχουν υψηλότερο BOD, μεγαλύτερη συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών, αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και τοξικότητα αλλά και πιο χαμηλό pH. Το χαμηλό pH (3-6) των λυμάτων κατά την περίοδο του τρύγου μπορεί να αιτιολογηθεί από την παρουσία οργανικών οξέων, ενώ οι υψηλές τιμές COD οφείλονται στην παρουσία των οργανικών ενώσεων (αιθανόλη, σάκχαρα και πολυφαινόλες). Σύμφωνα με μία έρευνα των Borjes et al. (1998), οι οποίοι μελέτησαν λύματα από τις εγκαταστάσεις ενός αριθμού γαλλικών οινοποιείων, η αλκοόλη αντιπροσωπεύει περίπου το 90% του COD κατά την περίοδο της οινοποίησης. (Lofrano & Meric, 2014).

Τα λύματα που παράγονται το υπόλοιπο έτος, δηλαδή εκτός της περιόδου οινοποίησης, είναι αλκαλικά ($\text{pH} \approx 11$) και αλατούχα (Lofrano & Meric, 2014). Το επίπεδο BOD που σχετίζεται με τη έκθλιψη των σταφυλιών, το πλύσιμο βαρελιών και την εμφιάλωση, μπορεί να φθάσει ως 5.000 mg L^{-1} . Τα απόβλητα έχουν υψηλές

απαιτήσεις σε άζωτο και φώσφορο, με σχέση BOD / N / P συχνά κοντά στο 100/1 / 0,3. Οι τιμές για το άζωτο και το φώσφορο που ανέφεραν οι Bolzonella et al. (2010), ήταν 50–80 mg L⁻¹ και 5–25 mg L⁻¹, αντίστοιχα. Η αναλογία μεταξύ του εύκολα βιοαποικοδομήσιμου COD και του ολικού COD κυμάνθηκε από 0,3 ως 0,9, με τη χαμηλότερη τιμή να παρουσιάζεται κατά τη διάρκεια της μη οινοποιητικής περιόδου και την υψηλότερη κατά τη διάρκεια της οινοποιητικής περιόδου. Επιπλέον, παρατηρήθηκε από τους ερευνητές η ύπαρξη ενός κλάσματος μη βιοαποικοδομήσιμου διαλυτού COD (10%) στα λύματα (Lofrano & Meric, 2014).

Οι Jourjon et al., (2005), κατά τη διάρκεια μίας έρευνας που πραγματοποίησαν στις πόλεις Anzu και Pays Nantais στη Γαλλία κατά τη χρονική περίοδο 2000-2001, ανέφεραν ότι στα λύματα των οινοποιείων που μέτρησαν βρέθηκε ότι περιέχουν μικροοργανισμούς σε έναν αριθμό που κυμαινόταν από 10⁵ έως 10⁸ UFC / ml. Η σύνθεση της μικροβιακής χλωρίδας εξαρτάται πολύ από την περίοδο του έτους και ως εκ τούτου, σχετίζεται άμεσα με τις δραστηριότητες του οινοποιείου. Στην αρχή του τρύγου κυριαρχούν τα γαλακτικά και τα οξικά βακτήρια καθώς και οι ζύμες, ενώ σταδιακά μειώνεται ο αριθμός τους κατά τη διάρκεια του έτους (Jourjon et al., 2005).

Οι κυριότερες παράμετροι που μπορεί κανείς να εξετάσει στα λύματα ενός οινοποιείου είναι: pH, αλκαλικότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο πέντε ημερών (BOD₅), ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), φαινόλες, ολικό άζωτο (TN), αμμωνιακά άλατα (NH₄⁺), νιτρικά άλατα (NO₃⁻), ολικός φωσφόρος (TP) και φωσφορικά άλατα (PO₃⁴⁻), πτητικά στερεά (VS), πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS), ολικά στερεά (TS), ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), μικτά στερεά (MS), μικτά αιωρούμενα στερεά (MSS) και πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) (Kyzas et al., 2014). Στον παρακάτω πίνακα, δίνεται το εύρος ορισμένων τυπικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, όπως αναφέρονται από τους Lofrano & Meric (2014), τον Kyzas και τους συνεργάτες του (2014) και από τον Amor και τους συνεργάτες του (2019). Ο Kyzas και οι συνεργάτες του (2014) εξετάζουν τα λύματα των οινοποιείων για τη περίοδο του τρύγου (στήλη 3) και για το υπόλοιπο έτος (στήλη 4). Παρατηρείται ότι το εύρος των τιμών των διαφόρων χαρακτηριστικών διαφέρει από τη μία μελέτη στην άλλη, εκφράζοντας έτσι την ποικιλομορφία που χαρακτηρίζει τη σύνθεση των λυμάτων οινοποίησης.

Πίνακας 4 : Τυπικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας οίνου

Παράμετροι (μονάδες)	Τιμές Lofrano & Meric, 2014	Τιμές κατά την περίοδο του τρύγου Kyzas et al., 2014).	Τιμές εκτός τρύγου Kyzas et al., 2014).	Τιμές Amor et al, 2019
Ph	3,5-12,40	4-8	6-10	3,5 – 4,95
Αγωγιμότητα (mS/cm)	3,2-3,3			1,1 – 5,6
COD (mg/l)	4.650-24.500			300- 49000
BOD (mg/l)	3.250-13.400	1000-8000	<1000-3000	200-22000
TOC (mg/l)	2.674	1000-5000	<1000	40 – 7400
TKN (mg/l)		5-70	1-25	
TSS (mg/l)	485-1.259	100-1300	100-1000	200-1700
TS (mg/l)	748-21.410			
Πολυφαινόλες (mg _{galic acid} /l)	103-735			10-700
Cu (mg/l)	0,5-1,63			
Ni (mg/l)	0,1			
Cr (mg/l)	0,12			
Cd (mg/l)	Κάτω του ορίου ανίχνευσης			
Zn (mg/l)	0,14-1,47			

Πηγή : Lofrano & Meric, 2014 (στήλη 2), Kyzas et al., 2014(στήλη 3 και 4) και Amor et al, 2019 (στήλη 5)

2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων είναι επιβαρυσμένα με υψηλά οργανικά φορτία. Κατά συνέπεια δεν πρέπει να απορρίπτονται απευθείας στις μονάδες επεξεργασίας των αστικών λυμάτων ή σε φυσικούς αποδέκτες. Η επιλογή ενός συστήματος διαχείρισης δεν είναι απλή, καθώς θα πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως το κεφάλαιο που απαιτείται, ο χρόνος συγκράτησης και η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ρύπων (Lofrano & Meric, 2014).

Μέχρι σήμερα δεν έχει υιοθετηθεί από την επιστημονική κοινότητα ένα συγκεκριμένο και καθολικά προτεινόμενο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για τα οινοποιεία (Lofrano & Meric, 2014). Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων απαιτούν υψηλό κόστος επένδυσης και είναι συνήθως σχεδιασμένες για να ανταποκρίνονται στις ανάγκες που δημιουργούνται κατά την περίοδο του τρύγου. Έτσι την υπόλοιπη χρονική περίοδο συνήθως είναι υπερμεγέθεις για τον όγκο των εισροών (Amaral-Silva et al, 2016).

Συνήθως στα λύματα των οινοποιείων μπορεί να εφαρμοστεί (Lofrano & Meric, 2014):

- Φυσικοχημική επεξεργασία.
- Αερόβια επεξεργασία.
- Αναερόβια επεξεργασία.
- Προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης, όπως διαδικασίες με την επίδραση του όζοντος, αντίδραση Fenton και φωτο-Fenton, φωτοκατάλυση.

2.3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Οι φυσικές διεργασίες εφαρμόζονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός μίας ή περισσότερων ενώσεων από τη ροή των αποβλήτων. Πιστεύεται ότι οι αδιάλυτες ενώσεις και η στερεά ύλη πρέπει να απομακρύνονται πριν το υγρό απόβλητο υποστεί οποιαδήποτε χημική ή βιοχημική επεξεργασία, επειδή τα υλικά αυτά ενδέχεται να προκαλέσουν ζημιά στον εξοπλισμό, να αυξήσουν το λειτουργικό κόστος και να μειώσουν την αποδοτικότητα των διαδικασιών επεξεργασίας (Mohajjerani et al., 2009)

Η εφαρμογή της φυσικοχημικής επεξεργασίας στοχεύει στη βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας πριν από την εφαρμογή της βιολογικής επεξεργασίας ή στη μείωση του υπολειμματικού οργανικού φορτίου και χρώματος μετά τη βιολογική επεξεργασία, καθώς και στην αφαίρεση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα του οινοποιείου (Lofrano & Meric, 2014).

Τα κolloειδή σωματίδια αποτελούν ένα από τα προβλήματα που παρουσιάζουν τα υγρά λύματα των οινοποιείων κατά τη διαδικασία φιλτραρίσματος. Επικάθονται στους πόρους των φίλτρων και προκαλούν φραγή. Η κροκίδωση των κolloειδών σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε μία αποτελεσματική προκατεργασία και να συμβάλλει στη μείωση των TSS, της θολότητας αλλά ακόμη και της

ποσότητας του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Τα αργιλικά ορυκτά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προκατεργασία των λυμάτων και ο συνδυασμός αργιλικών ορυκτών και οργανικών ενώσεων οδηγεί στην αποτελεσματική απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων σε διάφορους τύπους βιομηχανικών λυμάτων (Rytwo et al, 2011).

Οι Rytwo et al (2011) πρότειναν μία αποτελεσματική διαδικασία δύο σταδίων με σεπιόλιθο και τροποποιημένο σεπιόλιθο. Ο τροποποιημένος σεπιόλιθος παρασκευάστηκε από σεπιόλιθο που διασκορπίστηκε σταδιακά σε νερό, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός σβώλων. Μετά την ομοιογενή διασπορά, προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες σκόνης κρυσταλλικού ιώδους (crystal violet) και το σύστημα αφέθηκε σε ισορροπία. Το κρυσταλλικό ιώδες (crystal violet) προσροφήθηκε από το αργιλικό ορυκτό. Το διασκορπισμένο οργανικό υλικό στα λύματα δεσμεύτηκε από τον τροποποιημένο σεπιόλιθο και στη συνέχεια αποδόθηκε ως μεγάλα σωματίδια που καθιζάνουν στο διάλυμα (Rytwo et al, 2011).

Επίσης, σε αρκετές περιπτώσεις τα υγρά απόβλητα των οιοποιείων περιέχουν βαρέα μέταλλα, ειδικά ψευδάργυρο (Zn) και χαλκό (Cu) σε συγκεντρώσεις που δεν πληρούν τα όρια για απόρριψη στα αστικά λύματα ή σε επιφανειακά ύδατα, όπως επιβάλλονται από τη νομοθεσία. Σε μία έρευνα των Andreottola et al. (2007) προτάθηκε ως εναλλακτική λύση για τη μείωση των Cu και Zn η επιτόπια προεπεξεργασία λυμάτων στο οιοποιείο με τη χρήση χηλικών παραγόντων (TMT: 2,4,6-τριμερκαπτοτρίαζίνη). Η αρχική συγκέντρωση του Cu κυμαινόταν από 0,68 έως 1,63 mg L⁻¹ και του Zn κυμαινόταν από 0,14 έως 1,47 mg L⁻¹ σε ακατέργαστα λύματα οιοποιείου. Η απόδοση της μεθόδου ήταν υψηλότερη από 96% για Cu και 77% για Zn. Παρά την μεγάλη αφαίρεση TSS (90%), παρουσιάστηκε μόνο μια μικρή μείωση COD (9%), καθώς το 92% του COD ήταν σε διαλυτή μορφή (Andreottola et al., 2007).

2.3.2 ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Στον παρακάτω πίνακα, αναφέρονται ορισμένες από τις κυριότερες αερόβιες τεχνολογίες διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, καθώς και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

Πίνακας 5: Κυριότερες αερόβιες τεχνολογίες διαχείρισης των υγρών αποβλήτων οινοποιείων.

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Σύστημα ενεργού ιλύος. (Activated Sludge - AS)	<ul style="list-style-type: none"> Μεγάλη μείωση COD και BOD. Μικρός χρόνος συγκράτησης. 	<ul style="list-style-type: none"> Έλεγχος pH. Προβλήματα διόγκωσης. Υψηλό λειτουργικό κόστος. Αναστολή βιομάζας λόγω των πολυφαινολικών ενώσεων. Μπορεί να απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών συστατικών.
Αντιδραστήρας βρόχου. (Jet loop reactor - JLR)	<ul style="list-style-type: none"> Απουσία μηχανικών συσκευών αερισμού. Μείωση κατανάλωσης ενέργειας. Δεν παρουσιάζονται προβλήματα διόγκωσης. 	<ul style="list-style-type: none"> Έλεγχος pH. Μπορεί η παραγόμενη ιλύς να έχει φτωχή καθιζησιμότητα. Μπορεί να απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών συστατικών.
Βιοαντιδραστήρας μεμβρανών. (Membrane bio reactor – MBR)	<ul style="list-style-type: none"> Σημαντική βελτίωση στην ποιότητα του επεξεργασμένου νερού, κατάλληλο για επαναχρησιμοποίηση και άρδευση. Λύματα απαλλαγμένα από αιωρούμενα στερεά σωματίδια και χωρίς βακτήρια. Χωρίς δεξαμενές καθίζησης. Μικρή ποσότητα περίσσειας ιλύος. 	<ul style="list-style-type: none"> Επικαθίσεις (κατακρήμνιση αλάτων, εναπόθεση σωματιδίων, ανάπτυξη μικροοργανισμών στις μεμβράνες, διάβρωση). Υψηλό αρχικό κεφάλαιο και κόστος διαχείρισης. Αναστολή της ανάπτυξης βιομάζας λόγω πολυφαινολικών ενώσεων. Μπορεί να απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών συστατικών.
Αντιδραστήρας διαλείπουσας λειτουργίας ή εναλλασσόμενων λειτουργιών. (Sequencing Batch Reactor – SBR)	<ul style="list-style-type: none"> Λειτουργική ευελιξία. Απαιτείται μικρότερη έκταση από AS. Χαμηλότερο κόστος από AS. Η βιομάζα δεν μπορεί να ξεπλυθεί. Μικρή συντήρηση. 	<ul style="list-style-type: none"> Έλεγχος pH. Μπορεί να απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών συστατικών.
Βιοαντιδραστήρας σταθερής ή	<ul style="list-style-type: none"> Λιγότερα προβλήματα διόγκωσης. 	<ul style="list-style-type: none"> Έλεγχος pH. Μπορεί να απαιτείται η

<p>ρευστοποιημένης κλίνης. (Fluidized Bed Bio Reactor -FBBR)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Απουσία ροής επιστροφής και λυμάτων από εκπλύσεις. • Ευκολότερη διαχείριση και μείωση του απαιτούμενου όγκου σε σύγκριση με την AS. 	<p>προσθήκη θρεπτικών συστατικών.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Κόστος πλαστικών μέσων.
<p>Βιοαντιδραστήρας κινούμενης κλίνης. (Moving Bed Biofilm reactors – MBBR)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγάλος κενός χώρος πλαστικών μέσων. • Δεν απαιτείται ξέπλυμα. • Εύκολη διαχείριση. • Χωρίς προβλήματα διογκώσεως. 	<ul style="list-style-type: none"> • Έλεγχος pH. • Πρόσθετο κόστος πλαστικών μέσων σε σύγκριση με την ενεργοποιημένη λάσπη. • Μπορεί να απαιτείται προσθήκη θρεπτικών συστατικών.
<p>Βιοαντιδραστήρας εναλασσόμενων λειτουργιών ή διαλείπουσας λειτουργίας. (Sequencing batch biofilm reactors – SBBR)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγάλος κενός χώρος πλαστικών μέσων. • Δεν απαιτείται ξέπλυμα. • Εύκολη διαχείριση. • Χωρίς προβλήματα διογκώσεως. 	<ul style="list-style-type: none"> • Έλεγχος pH. • Πρόσθετο κόστος πλαστικών μέσων σε σύγκριση με την ενεργοποιημένη λάσπη. • Μπορεί να απαιτείται προσθήκη θρεπτικών συστατικών.
<p>Περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι. (Rotating biological contractors - RBC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Εύκολη χρήση. • Σύντομη εκκίνηση. • Δεν απαιτείται συνεχής συντήρηση. • Επαρκής οξυγόνωση. • Μικρή απορρόφηση βιομάζας. • Χωρίς προβλήματα διογκώσεως. 	<ul style="list-style-type: none"> • Έλεγχος pH. • Μικρή απόδοση. • Μπορεί να απαιτείται προσθήκη θρεπτικών συστατικών.
<p>Τεχνητοί υγροβιότοποι. (constructed wetlands- CW)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και χαμηλό κόστος. • Ικανότητα επεξεργασίας λυμάτων με υψηλά βιολογικά φορτία. • Μεγάλη αποδοτικότητα. 	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλός χρόνος συγκράτησης. • Απαιτείται μεγάλη έκταση. • Επίδραση στο pH και TSS. • Προβλήματα οσμής. • Εφαρμογή μόνο για περιοχές χαμηλής πυκνότητας πληθυσμιακές.

Πηγή : Lofrano & Meric, 2014

2.3.3 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η αναερόβια χώνευση η οποία θεωρείται ιδιαίτερως κατάλληλη για τα απόβλητα των οινοποιείων με διάφορα πιθανά οφέλη, όπως μικρή παραγωγή

περίσσειας ιλύος ,μπορεί να γίνει κερδοφόρα με συμπαραγωγή χρήσιμου βιοαερίου. Ωστόσο σε περίπτωση υπερφόρτωσης, πτητικά λιπαρά οξέων μπορούν να συσσωρευτούν στους αντιδραστήρες προκαλώντας μείωση του pH και αποτυχία της διαδικασίας. Επίσης, ένα ακόμη μειονέκτημα της διαδικασίας είναι ότι συνήθως χρειάζεται να ακολουθείται από αερόβια επεξεργασία ώστε τα λύματα να ανταποκρίνονται στα νομικά πρότυπα. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται ορισμένες από τις αναερόβιες διαδικασίες που μπορεί μία βιομηχανία να ακολουθήσει, καθώς και ορισμένα από τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που μπορούν να παρουσιάζουν (Lofrano & Meric, 2014).

Πίνακας 6: Αναερόβιες τεχνολογίες για την επεξεργασία αποβλήτων οινοποιείων.
Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμειξης (Continuous stirred tank reactors-CSTR)	<ul style="list-style-type: none"> • Ανάκτηση ενέργειας • Βελτιωμένη παραγωγή μεθανίου στη περίπτωση συγχώνευσης με ενεργοποιημένη λάσπη • Χαμηλό κόστος λειτουργίας 	<ul style="list-style-type: none"> • Απαιτείται αναδευτήρας • Ανακυκλοφορία λάσπης
Αναερόβιες λίμνες (anaerobic lagoons)	<ul style="list-style-type: none"> • Εύκολη λειτουργία • Παραγωγή βιοαερίου 	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγάλος χρόνος επεξεργασίας • Απαιτείται μεγάλη έκταση γης • Προβλήματα οσμών
Αντιδραστήρες ανοδικής ροής (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor - UASB)	<ul style="list-style-type: none"> • Δεν απαιτείται μηχανική ανάμιξη • Ανακύκλωση της βιολογικής ιλύος • Παραγωγή βιοαερίου • Ικανότητα αντιμετώπισης διαταραχών που προκαλούνται από υψηλούς ρυθμούς φόρτωσης και διακυμάνσεις της θερμοκρασίας 	<ul style="list-style-type: none"> • Περιστασιακά επίπλευση κοκκώδης ιλύς
Αναερόβια φίλτρα (Anaerobic filters - AF)	<ul style="list-style-type: none"> • Δεν απαιτούν μηχανική ανάδευση • Μεγάλος χρόνος παραμονής στερεών • Δέχονται υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης σε μικρό όγκο αντιδραστήρα • Χαμηλή παραγωγή ιλύς • Παραγωγή βιοαερίου 	<ul style="list-style-type: none"> • Λόγω συσσώρευση βιομάζας μπορεί να συμβεί απόφραξη των φίλτρων • Απαιτείται χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών • Υψηλό κόστος πληρωτικού υλικού και συντήρησης
Φίλτρα ανοδικής ροής (Upflow sludge blanket filtration - USBF)	<ul style="list-style-type: none"> • Συνδυασμός των πλεονεκτημάτων των αντιδραστήρων AF και UASB • Λιγότερα προβλήματα απόφραξης και επίπλευσης βιομάζας • Ταχεία εκκίνηση • Ανάκτηση ενέργειας • Χαμηλή παραγωγή ιλύς 	<ul style="list-style-type: none"> • Λίγες εφαρμογές αναφέρονται στη βιβλιογραφία
Ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized bed)	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλός ρυθμός απομάκρυνσης σε σύγκριση με τον όγκο του αντιδραστήρα 	<ul style="list-style-type: none"> • Μικρά ρευστοποιημένα σωματίδια

	<ul style="list-style-type: none"> • Χαμηλή παραγωγή λάσπης • Παραγωγή βιοαερίου 	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλές ταχύτητες ρευστού
Αντιδραστήρες σε σειρά διαλείποντος έργου (Anaerobic sequencing batch reactor – ASBR)	<ul style="list-style-type: none"> • Λειτουργική ευελιξία • Δεν απαιτείται επιπλέον διαύγαση • Καλός ποιοτικός έλεγχος λυμάτων • Παραγωγή βιοαερίου και ανάκτηση ενέργειας 	<ul style="list-style-type: none"> • Μπορεί να απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών συστατικών • Για τη βελτιστοποίηση απαιτείται ηλεκτρονική παρακολούθηση και μοντελοποίηση της διαδικασίας

Πηγή: Lofrano & Meric, 2014

2.3.4 ΜΗ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ύλες αλλά και η μεταβλητότητα των χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων κάνει την επεξεργασία τους με τις συμβατικές διαδικασίες δύσκολη. Επιπλέον, οι συμβατικές μέθοδοι δεν παρέχουν μία ολοκληρωμένη λύση, καθώς απορρίπτονται ποσότητα λάσπης ή υποπροϊόντα που προέρχονται από αυτές (Anastaiou et al, 2009).

Οι προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης (Advanced oxidation processes - AOPs) στα λύματα οδηγούν στην υποβάθμιση του ρύπου και συνήθως χρησιμοποιούν τις εξαιρετικά δραστικές μορφές ριζών, κυρίως τις ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet), (πίνακας 7) οι οποίες συχνά με τη βοήθεια ακτινοβολίας αντιδρούν μη επιλεκτικά με ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων. Το κύριο μειονέκτημα των προηγμένων διαδικασιών οξειδωσης έγκειται στο υψηλό κόστος του εξοπλισμού και των αντιδραστηρίων που απαιτούνται, όπως είναι οι πηγές φωτός και ενέργειας, το όζον (O_3) ή το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2). Ωστόσο, η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος (Lofrano & Meric, 2014 ; Krzemińska et al, 2015).

Οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν οργανικά μόρια είτε αφαιρώντας ένα άτομο υδρογόνου, είτε προσθέτοντας ένα άτομο υδρογόνου σε διπλούς δεσμούς. Οδηγούν στην παραγωγή νέων οξειδωμένων ενδιάμεσων με χαμηλότερο μοριακό βάρος ή σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O) σε περίπτωση πλήρους αποδόμησης. Η κατανόηση της κινητικής και των μηχανισμών των χημικών και των φωτοχημικών αντιδράσεων που συμμετέχουν, είναι απαραίτητη για την επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών (Mohajeran et al, 2009).

Εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου μπορούν να σχηματιστούν και άλλες δραστικές μορφές οξυγόνου, όπως $\text{O}_2^{\bullet -}$ / HO_2^{\bullet} , H_2O_2 , οι οποίες συμβάλλουν στις

οξειδοαναγωγικές διαδικασίες που καθιστούν δυνατή την αποδόμηση του ρύπου-στόχου (Litter & Quici, 2010).

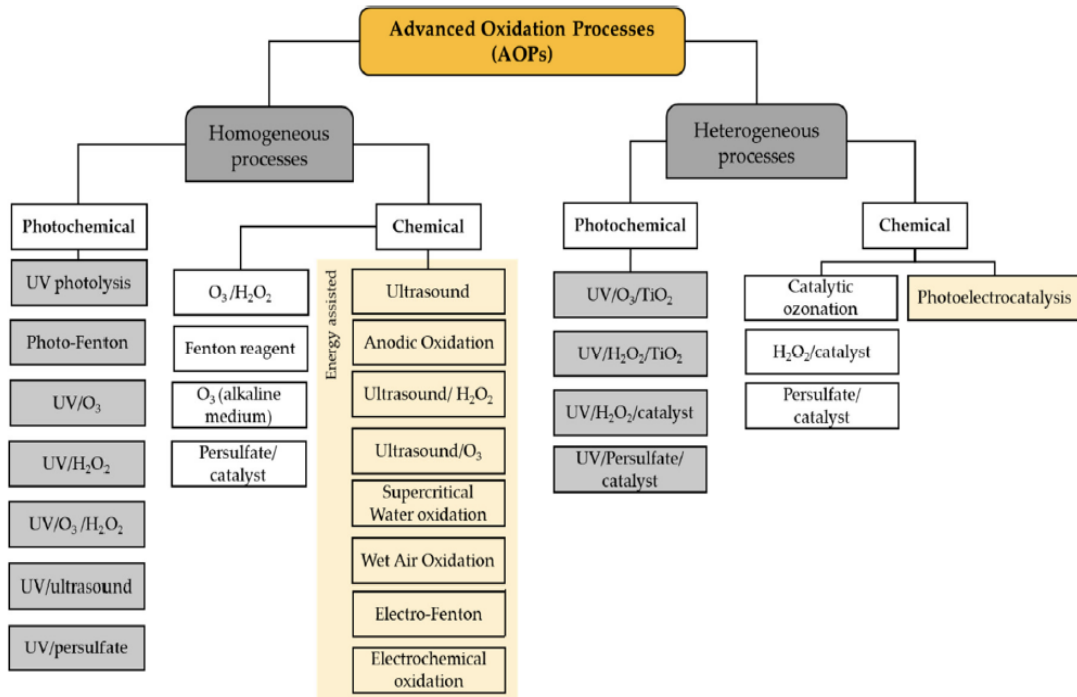
Πίνακας 7 : Οξειδωτικό δυναμικό ορισμένων ενώσεων

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ	ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ
Φθόριο (F ₂)	3,03
Ρίζα υδροξυλίου	2,80
Ατομικό οξυγόνο	2,42
Όζον	2,07
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	1,77
Υποβρωμικό οξύ	1,59
Διοξείδιο του χλωρίου	1,50
Χλώριο	1,36
Οξυγόνο (μοριακό)	1,23
Βρώμιο	1,09

Πηγή: Krzemińska et al, 2015

Οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης έχουν δείξει ότι διαθέτουν μεγάλες δυνατότητες για την επεξεργασία ρύπων, είτε οι ρύποι βρίσκονται σε χαμηλή είτε σε υψηλή συγκέντρωση. Έχουν εφαρμογή στα απόβλητα των οινοποιείων (Amor et al., 2019).

Στο παρακάτω διάγραμμα, παρουσιάζονται και ταξινομούνται οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης. Ανάλογα με τη φυσικοχημική διαδικασία που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό των δραστικών μορφών οξυγόνου, διακρίνονται σε φωτοχημικές και μη φωτοχημικές διαδικασίες (Litter & Quici, 2010).



Εικόνα 4 : Σχηματική παρουσίαση και ταξινόμηση διαφορετικών τεχνολογιών βάσει των προχωρημένων διεργασιών οξειδωσης.

Πηγή: Amor et al, 2019

2.3.4.1 Όζον (O₃)

Ο οζονισμός του νερού είναι μία πολύ γνωστή τεχνολογία και οι ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες του όζοντος (O₃), καθώς και η ικανότητά του να οξειδώνει αποτελεσματικά πολλές βιολογικές ενώσεις σε υδατικό διάλυμα, είναι καλά τεκμηριωμένες. Σε αντίθεση με άλλους οξειδωτικούς παράγοντες όπως το μοριακό χλώριο (Cl₂), η οξείδωση με όζον (O₃) δεν αφήνει τοξικά υπολείμματα που θα πρέπει στη συνέχεια να αφαιρεθούν ή να απορριφθούν (Krzemińska et al, 2015).

Η επεξεργασία των αποβλήτων οινοποιείων με οζονισμό ή με διαδικασίες που σχετίζονται με το όζον, έχει εφαρμοστεί σε εργαστηριακές μελέτες και σε βιομηχανίες σε πιλοτική κλίμακα. Ο μηχανισμός οξείδωσης των ενώσεων με όζον ακολουθεί δύο διαφορετικές οδούς (Lofrano & Meric, 2014; Krzemińska et al, 2015):

(1) Σε χαμηλό pH, μοριακό όζον (O₃) αντιδρά αποκλειστικά μέσω άμεσης οδού με τους οργανικούς ρύπους (αντίδραση 1).



(2) Σε αλκαλικό ή ουδέτερο pH, ο ρυθμός αποικοδόμησης επιταχύνεται από τον σχηματισμό ριζών, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου, που προκύπτουν κατά την αποσύνθεση του όζοντος (αντίδραση 2 και 3) και αντιδρούν μη επιλεκτικά με ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων (έμμεση οδός).



Το όζον είναι πολύ δραστικό όταν η ένωση φέρει συζευγμένους διπλούς δεσμούς (C=C, C=N, N=N) , οι οποίοι συχνά είναι υπεύθυνοι για την παρουσία χρώματος (Krzemińska et al, 2015).

Η απομάκρυνση COD με οζονισμό σε υγρά απόβλητα οινοποιείου, παρατηρήθηκε ότι είναι μεγαλύτερη σε αλκαλικό από ότι σε όξινο περιβάλλον. Για την βελτίωση της αφαίρεσης του COD ο Beltran και οι συνεργάτες του (2001) ανέφεραν ότι απαιτείται η ρύθμιση του pH σε διαδοχικούς κύκλους (περιοδικά όξινο και αλκαλικό περιβαλλόν). Από την άλλη πλευρά, ο ρυθμός αποικοδόμησης των πολυφαινολών με τον οζονισμό βρέθηκε ότι είναι ταχύτερος σε όξινο pH από ότι σε αλκαλικό pH. Αν ο σκοπός της επεξεργασίας των λυμάτων του οινοποιείου είναι η μείωση της τοξικότητας και η βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας πριν υποβληθούν σε βιολογική διεργασία, το όζον (O₃) πρέπει να λειτουργεί σε φυσικό pH (Lofrano & Meric, 2014; Amor et al, 2019).

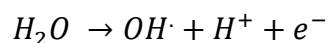
Το όζον παρουσιάζει πολλές επιθυμητές ιδιότητες για την επεξεργασία λυμάτων (Krzemińska et al, 2015) :

- Δεν παραμένει λάσπη στο τέλος της διαδικασίας.
- Ελάχιστος κίνδυνος.
- Αποχρωματισμός και υποβάθμιση των οργανικών ρύπων σε ένα βήμα.
- Εύκολη εφαρμογή.
- Απαιτείται μικρός χώρος για την επεξεργασία.
- Το υπόλοιπο όζον μπορεί να αποσυντεθεί εύκολα σε οξυγόνο και νερό.

2.3.4.2 Ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξείδωσης

Η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι μία διαδικασία που μπορεί να επιτευχθεί με άμεσες και έμμεσες διαδικασίες. Η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες επεξεργασίας και από τη φύση των υλικών των ηλεκτροδίων. Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας μπορεί να αυξηθεί μέσω του συνδυασμού με υπεροξείδιο του υδρογόνου και του όζοντος. Σήμερα, οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες έχουν φθάσει σε ένα στάδιο εξέλιξης όπου δεν είναι απλά συγκρίσιμες με άλλες τεχνολογίες όσον αφορά το κόστος, αλλά είναι επίσης πιο αποτελεσματικές και σταθερές. Όταν η ηλεκτροχημική οξείδωση εφαρμόστηκε σε ακατέργαστα υγρά απόβλητα, αποδείχθηκε δαπανηρή και ασύμφορη καθώς είχε πολύ υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις για τη μείωση των ρύπων σε αποδεκτές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, βρέθηκε να είναι ανταγωνιστική στο κόστος λειτουργίας και στην αποτελεσματικότητα επεξεργασίας όταν εφαρμόζεται στα τελικά στάδια. Η ηλεκτροχημική επεξεργασία χρησιμοποιείται λοιπόν ευρέως για την αφαίρεση χρώματος από τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων. Η διαδικασία επέτρεψε την επίτευξη υψηλής απόδοσης αφαίρεσης χρώματος σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80% και αφαίρεση COD άνω του 40% σε λύματα που παρουσίαζαν από τις υψηλότερες τιμές αρχικού COD (Lofrano & Meric, 2014).

Η ηλεκτροχημική οξείδωση περιλαμβάνει τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου στις ενεργές θέσεις του ηλεκτροδίου της ανόδου (Chaplin, 2014 ; Krzemińska et al, 2015).



Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών διαδικασιών οξείδωσης, είναι ότι δεν συμβάλλουν στην περαιτέρω αύξηση του αριθμού των χημικών ενώσεων που περιέχονται στο υγρό απόβλητο και έτσι δεν επιβαρύνουν περισσότερο το περιβάλλον, όπως συχνά συμβαίνει σε άλλες διαδικασίες. Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση παράγονται ηλεκτρόνια στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και στη συνέχεια τα ίδια ηλεκτρόνια καταναλώνονται. Επίσης, η ηλεκτροχημική οξείδωση πλεονεκτεί σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας στο γεγονός ότι η οξίνιση και η αλατότητα των λυμάτων είναι πιο περιορισμένες. (Krzemińska et al, 2015).

Η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροχημικής διαδικασίας εξαρτάται από (Krzemińska et al, 2015):

- Τα ηλεκτρόδια.
- Τον τύπο του ηλεκτρολύτη.
- Το εφαρμοζόμενο ρεύμα.
- Το pH του διαλύματος.
- Τη φύση του μορίου στόχου (ρύπος).
- Την αρχική συγκέντρωση των ρύπων.

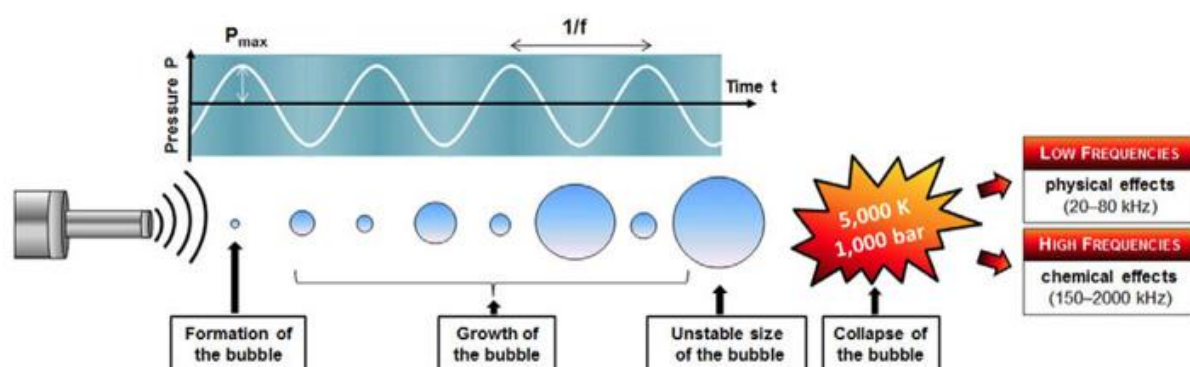
Έχει μελετηθεί η χρήση ηλεκτροδίων ανόδου διαφορετικών ενώσεων, όπως γραφίτης, λευκόχρυσος (Pt), διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), διοξείδιο του ιριδίου (IrO_2), οξειδίο του μολύβδου (PbO_2), αρκετά κράματα τιτανίου, αλλά πιο συχνά χρησιμοποιείται ο σίδηρος (Fe) και το αργίλιο (Al) (Krzemińska et al, 2015).

Έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες πειραματικές μελέτες οι οποίες έχουν αποδείξει ότι η ηλεκτροχημική οξειδωση είναι μία αποτελεσματική μέθοδος επεξεργασίας για υγρά απόβλητα που παράγονται από αποστακτήρια και ζυθοποιεία (Kannan et al, 2006), από βιομηχανία παραγωγής τσιπς πατάτας (Kobya et al al, 2006), από εστιατόρια (Chen et al, 2000), από επεξεργασία αυγών (Xu et al., 2002), και από ελαιοτριβεία (Rodrigo et al, 2010) (Krzemińska et al, 2015).

2.3.4.5 Εφαρμογή υπερήχων

Η επεξεργασία των υδάτων και των λυμάτων με την επίδραση υπερήχων, βασίζεται στη χρήση υπερήχων χαμηλής έως μέσης συχνότητας (20-1000 kHz) και υψηλής ενέργειας για να καταλύσει την καταστροφή των οργανικών ρύπων. Συνήθως, αυτές οι επεξεργασίες λειτουργούν σε περιβαλλοντικές συνθήκες και δεν απαιτούν την προσθήκη επιπλέον χημικών (Augugliaro et al, 2006).

Οι χημικές επιδράσεις του υπερήχου σε υδατικό διάλυμα οφείλονται στην εμφάνιση του φαινομένου της σπηλαίωσης, δηλαδή στον σχηματισμό, στην ανάπτυξη και τελικά, κατάρρευση- διάσπαση φυσαλίδων στο υγρό (εικόνα). Η διάσπαση των φυσαλίδων προκαλεί τοπικές υπερκρίσιμες συνθήκες: υψηλή θερμοκρασία και πίεση (πάνω από 5000 K και 1000 atm). Οι συνέπειες αυτών των ακραίων συνθηκών είναι η διάσπαση των μορίων οξυγόνου και νερού για την παραγωγή δραστικών ενώσεων, όπως ρίζες $\text{H}\cdot$ και $\text{HO}\cdot$ (Augugliaro et al, 2006):



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού, ανάπτυξης και διάσπασης των φυσαλίδων νερού.

Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-acoustic-cavitation-phenomenon_fig1_283465606

Οι ρίζες υδρογόνου από την παραπάνω αντίδραση μπορούν επίσης να αλληλεπιδράσουν με το οξυγόνο που υπάρχει στο σύστημα για να σχηματίσουν ρίζες υπεροξειδίου ($\text{HO}_2\cdot$) και υπεροξείδιο υδρογόνου (H_2O_2) (Augugliaro et al, 2006).

2.3.4.4 Αντιδραστήριο Fenton

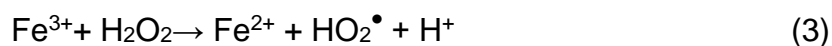
Το 1894 ο Henry John Horstman Fenton δημοσίευσε μια μελέτη περιγράφοντας πώς ιόντα σιδήρου (II) (Fe^{2+}), παρουσία ορισμένων οξειδωτικών παραγόντων, έδωσαν ένα διάλυμα με ισχυρές και εξαιρετικά οξειδωτικές δυνατότητες. Αυτό το μείγμα είναι που συνήθως αναφέρεται ως "αντιδραστήριο Fenton" (Barbusiński, 2009).

Η διαδικασία οξείδωσης με αντιδραστήρια Fenton, είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την καταστροφή πολλών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιεί σίδηρο (II) και υπεροξείδιο του υδρογόνου σε ένα όξινο διάλυμα. Βασίζεται στη δημιουργία ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$), οι οποίες έχουν

υψηλό δυναμικό οξειδωσης (2330 Volt) (Amaral-Silva et al., 2016). Ο σίδηρος (Fe^{2+}) δρα ως καταλύτης για την διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε ελεύθερες ρίζες HO^\bullet (αντίδραση 1) οι οποίες οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις-ρύπους των υγρών αποβλήτων σε απλούστερες ενώσεις και τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O). Επίσης, μπορεί να ακολουθήσει και ένα δεύτερο μονοπάτι όπου παράγεται ιόν φερρυλίου (FeO_2^+) (ferryl ion), το οποίο είναι ένωση με Fe^{IV} (Barbusiński, 2009).



Καθώς ο σίδηρος Fe (II) δρα ως καταλύτης πρέπει να αναγεννηθεί, γεγονός που φαίνεται ότι συμβαίνει ως εξής:



Η αντίδραση (3) πραγματοποιείται πιο αργά από την αντίδραση (1).

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση Fenton είναι το pH του διαλύματος, η ποσότητα των ιόντων Fe^{2+} , η συγκέντρωση των ρυπών και η παρουσία άλλων ιόντων (Krzemińska et al, 2015).

Το κυριότερο πλεονέκτημα του αντιδραστήριου Fenton είναι η απλότητά του. Τα εξαρτήματα είναι συνήθως διαθέσιμα και δεν υπάρχει η ανάγκη για ειδικό εξοπλισμό όπως λάμπες UV, σωματίδια TiO_2 ή γεννήτριες όζοντος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως για την αποδόμηση ρύπων καθώς ο σίδηρος (II) είναι άφθονος, μη τοξικός και το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι περιβαλλοντικά ασφαλές αλλά και εύκολο να το χειριστεί ο αναλυτής (Barbusiński, 2009).

Επίσης, το αντιδραστήριο Fenton μπορεί να αποδομήσει ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων χωρίς το σχηματισμό τοξικών υποπροϊόντων, ενώ είναι μία διαδικασία στην οποία η οξειδωση και κροκίδωση των ενώσεων λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Είναι αποτελεσματικό στην επεξεργασία διαφόρων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων που περιλαμβάνουν συστατικά όπως αρωματικές αμίνες, βαφές, φυτοφάρμακα, επιφανειοδραστικές ουσίες, εκρηκτικά και άλλα. Επίσης, το αντιδραστήριο Fenton μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και για την καταστροφή τοξικών ή/και μη βιοαποικοδομήσιμων λυμάτων, ώστε να καταστούν πιο κατάλληλα για μία δευτερογενή βιολογική θεραπεία (Barbusiński, 2009).

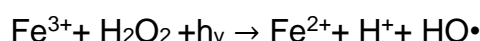
Το μειονέκτημα της διαδικασίας οξειδωσης με αντιδραστήριο Fenton, είναι ότι μπορεί να είναι εξαιρετικά δαπανηρή όταν ο στόχος είναι η πλήρης μετατροπή των

οργανικών ενώσεων-ρύπων σε ανόργανες ενώσεις. Έτσι, η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για να προάγει τη μερική οξείδωση η οποία συνεπάγεται την αντίστοιχη αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας στα υγρά απόβλητα, επιτρέποντας έτσι στην βιολογική επεξεργασία που συνήθως ακολουθεί να είναι αποτελεσματικότερη (Amaral-Silva et al., 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

3.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ PHOTO-FENTON

Η διαδικασία photo-Fenton, όπως υποδηλώνεται και από το όνομά της, είναι παρόμοια με την αντίδραση Fenton αλλά εφαρμόζεται επίσης και ακτινοβολία (αντίδραση 4) (Krzemińska et al, 2015) :



Η αποτελεσματικότητά της αντίδρασης photo-Fenton αποδίδεται στη φωτόλυση κατιόντων Fe (III) σε όξινα μέσα, αποδίδοντας Fe (II) κατιόντα. Περιλαμβάνει την αντίδραση ιόντων σιδήρου (καταλύτης) με υπεροξειδίο του υδρογόνου (οξειδωτικός παράγοντας) για να σχηματίσουν τις δραστικές ρίζες υδροξυλίου (Lofrano & Meric, 2014).

Η ταχύτητα της photo-Fenton εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂). Οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις δρουν περιοριστικά, οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να ανταγωνιστούν τους ρύπους για τις ρίζες υδροξυλίου (HO•), ενώ μπορεί να συμβεί και διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) σε οξυγόνο (O₂) και νερό (H₂O) (Souza et al., 2013).

Η αντίδραση Fenton επιταχύνεται σημαντικά από το φως, με αποτέλεσμα η αντίδραση photo-Fenton να δίνει συνήθως ταχύτερους ρυθμούς και υψηλότερο βαθμό μετατροπής της οργανικής ύλης σε ανόργανα προϊόντα. Επιπλέον, η αντίδραση photo-Fenton μπορεί να προκληθεί με ακτινοβολία με φωτόνια χαμηλής ενέργειας στο ορατό φάσμα (Vis). Έτσι, πρόκειται για μία προηγμένη μέθοδο οξείδωσης, δυνητικά χαμηλού κόστους αφού μπορεί να πραγματοποιηθεί και με ηλιακή ακτινοβολία (Lofrano & Meric, 2014).

Η μέθοδος αυτή έχει δώσει πολύ καλά αποτελέσματα κατά την εφαρμογή της. Ο Lucas και οι συνεργάτες του (2009) σε υγρά απόβλητα που είχαν αρχικά υποβληθεί σε αερόβια βιολογική επεξεργασία, εφάρμοσαν την αντίδραση Fenton. Αυτός ο συνδυασμός οδήγησε σε μείωση του COD σε ποσοστό 99,5%, με την αναλογία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) / COD να διατηρείται ίση με 2,5 και την αναλογία H₂O₂/ Fe⁺² ίση με 15 (Lofrano & Meric, 2014).

Η Anastasiou et al (2009) πραγματοποίησαν μελέτη για την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης photo-Fenton σε απόβλητα οινοποιείου το οποίο βρίσκεται στην Πάφο της Κύπρου. Η εποχιακή χωρητικότητα του ήταν περίπου 5000 τόνοι σταφυλιών. Τα απόβλητα υποβάλλονταν σε επεξεργασία σε αντιδραστήρα εναλλασσόμενων λειτουργιών (SBR) και διήθηση με φίλτρα άμμου, ώστε να μειωθεί τόσο το οργανικό όσο και το στερεό περιεχόμενο. Οι αρχικές τιμές COD και BOD ήταν αντίστοιχα 1060 mg/l και 210 mg/l. Η αντίδραση photo-Fenton αποδείχθηκε κατάλληλη διαδικασία για τη μετα-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του οινοποιείου. Παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος αύξησης της αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση της υποβάθμισης της οργανικής ύλης. Τα ποσοστά μείωσης του COD και του BOD μετά από 4 ώρες αντίδρασης έφθασαν το 80% . Επίσης, από την έρευνα αυτή φάνηκε ότι αν μετά από μία συμβατική επεξεργασία ακολουθήσει οξείδωση των υγρών αποβλήτων με αντίδραση photo-Fenton, υπάρχει η δυνατότητα σχεδόν πλήρους αποδόμησης των οργανικών ενώσεων σε ποσοστό 95% (Anastasiou et al, 2009).

3.2 ANΤΙΔΡΑΣΗ PHOTO-FENTON ΜΕ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (solar photo-Fenton)

Το ηλιακό φως ως πηγή ακτινοβολίας για την αντίδραση photo-Fenton έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητών. Η εφαρμογή του ηλιακού φωτός αντί της υπεριώδους ακτινοβολίας συνήθως οδηγεί σε μικρή μείωση του ρυθμού αποδόμησης των ρύπων, αλλά οδηγεί σε σημαντική μείωση του κόστους καθώς δεν απαιτείται ιδιαίτερος εξοπλισμός για την ακτινοβολήση. Η φυσική παρουσία ορισμένων συστατικών σε πραγματικά λύματα, όπως σίδηρος ή άλατα χαλκού, μπορεί να ενισχύσει την αποτελεσματικότητά της αντίδρασης (Litter & Quici, 2010).

Ο Mosteo και οι συνεργάτες του (2006) εφάρμοσαν επεξεργασία με photo-Fenton σε ετερογενή φάση υπό ενεργητικές συνθήκες σε συνθετικά απόβλητα οινοποιείου. Πέτυχαν ένα υψηλό επίπεδο μείωσης των ολικών οργανικών ενώσεων (TOC) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 50% (Lofrano & Meric, 2014).

Πιο πρόσφατα ο Monteagudo και οι συνεργάτες του (2012) εφάρμοσαν σε πιλοτική κλίμακα σε απόβλητα οινοποιείου την αντίδραση φωτο - Fenton με ακτινοβολήση σιδηροοξαλικού διαλύματος $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ με ορατή (ηλιακή)

ακτινοβολία. Επειδή τα υψηλά επίπεδα πολυφαινολικών ενώσεων των αποβλήτων των οινοποιείων δρουν ανασταλτικά για τις αερόβιες βιολογικές διεργασίες, θεωρήθηκε ενδιαφέρον να μελετηθεί η συμπεριφορά αυτών των ενώσεων όταν οι αντιδράσεις Fenton / photo-Fenton χρησιμοποιούνται ως προ-επεξεργασία. Επίσης, καθώς το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) έχει μέγιστη απορρόφηση στα 220 nm και μπορεί να απορροφήσει φωτόνια μόνο με μήκος κύματος μικρότερο από 320 nm, έγινε μία προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί το σιδηροοξαλικό $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της οξειδωσης της ηλιακής διαδικασίας φωτο – Fenton. Το σιδηροοξαλικό $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ είναι ένα φωτοευαίσθητο συγκρότημα που απορροφά στην ορατή ακτινοβολία και μπορεί να επεκτείνει το χρήσιμο εύρος του ορατού (ηλιακού) φάσματος ως τα 450 nm. Ο Mosteo και οι συνεργάτες του (2012) παρατήρησαν ότι η ποσότητα των πολυφαινολών στην αρχή της οξειδωσης αυξήθηκε λόγω της υδροξυλίωσης των αρωματικών δακτυλίων, πριν μειωθεί κάτω από τα 40 mg L^{-1} (Lofrano & Meric, 2014).

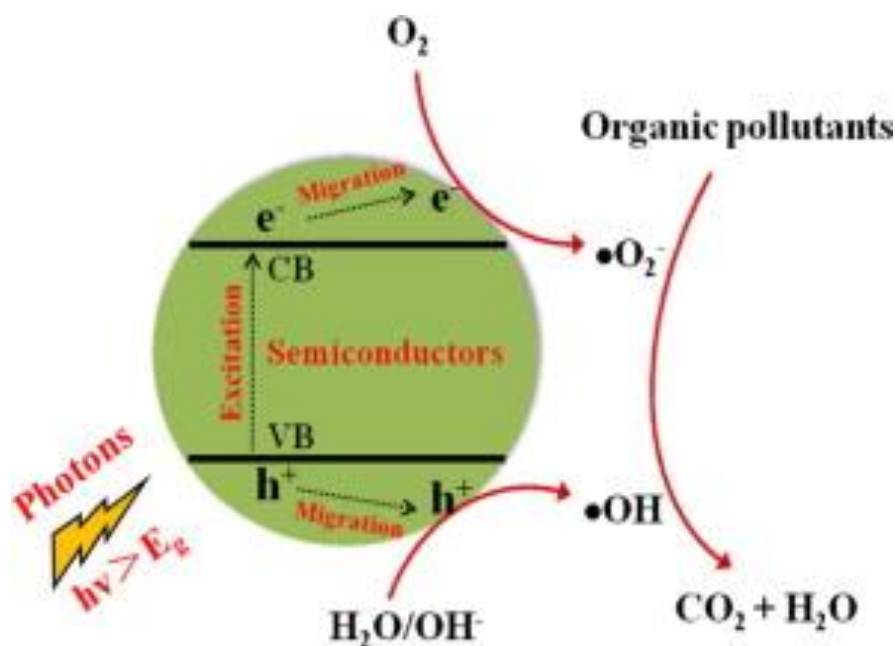
Ο Souza και οι συνεργάτες του (2013), πιλοτικά σε κατάλληλα εξοπλισμένο εργαστήριο, εφάρμοσαν και σύγκριναν τη βιολογική οξειδωση με αντιδραστήρα ακινοποιημένης βιομάζας με την αντίδραση solar photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) και τη φωτόλυση (TiO_2/UV) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ($TiO_2/H_2O_2/UV$). Τα λύματα που χρησιμοποίησαν ήταν λύματα οινοποιείου και προσομοιωμένα δείγματα. Η μέθοδος solar photo-Fenton αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική και μειώθηκε το COD σε τιμές χαμηλότερες από $150\text{ mg O}_2/L$, τιμές που σύμφωνα με την πορτογαλική νομοθεσία επιτρέπουν την απόρριψη των λυμάτων σε υδάτινους αποδέκτες. Το ποσοστό υποβάθμισης με την solar photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) αποδείχθηκε 2,5 φορές υψηλότερο από τη φωτοκατάλυση με H_2O_2 ($TiO_2/H_2O_2/UV$) (Souza et al., 2013).

Οι Velegraki & Matzavinos (2015) εφάρμοσαν τη solar photo-Fenton σε δείγματα από λύματα οινοποιείου και τα αποτελέσματά τους ήταν αισιόδοξα. Η μέθοδος αποδείχθηκε αποτελεσματική στην αποδόμηση των οργανικών ενώσεων και στη μείωση της τοξικότητας των λυμάτων. Σημειώθηκε μείωση των DOC και TOC σε ποσοστό μέχρι και 80%. Παρατήρησαν επίσης ότι η αύξηση της ποσότητας του σιδήρου αύξησε τον ρυθμό αντίδρασης λόγω μεγαλύτερης παραγωγής ριζών υδροξυλίου (Amos et al, 2019).

3.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ (photocatalysis)

3.3.1 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Οι φωτοκαταλυτικές ή φωτοχημικές αποδομήσεις είναι σημαντικές για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς οι διαδικασίες αυτές οδηγούν σε πλήρη ανοργανοποίηση ακόμη και σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (Krzemińska et al, 2015).



Εικόνα 6: Εικονική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης.

Πηγή: Wang et al., 2015

Η φωτοκατάλυση ενεργοποιείται όταν πάνω στον φωτοκαταλύτη, ο οποίος είναι ένας ημιαγωγός, προσπίπτει ακτινοβολία είτε από μία μονάδα UV είτε από τον ήλιο. Όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (φωτόνια) είναι ισοδύναμη ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού³ ($h\nu > E_g$), τότε δημιουργούνται ζεύγη οπών–ηλεκτρονίων. Αυτό σημαίνει ότι ένα ηλεκτρόνιο απορροφά την ακτινοβολία, διεγείρεται και μετακινείται από τη ζώνη ή στοιβάδα σθένους⁴ (VB) στη

³ Ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού: Είναι η κενή ενεργειακή περιοχή που διαχωρίζει τη ζώνη σθένους από τη ζώνη αγωγιμότητας.

⁴ Ζώνη σθένους: Καλείται η υψηλότερη ενεργειακή ζώνη που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στη βασική κατάσταση (0 Kelvin).

ζώνη αγωγιμότητας⁵ (CB). Έτσι, στη ζώνη σθένους δημιουργείται ένα θετικά φορτισμένο κενό - οπή (hole, h^+) (Wang et al., 2015).

Το ηλεκτρόνιο που μετατοπίστηκε στη ζώνη αγωγιμότητας και η οπή που σχηματίστηκε στη ζώνη σθένους στη συνέχεια, μετακινούνται (σχήμα) στην επιφάνεια ή στην διεπιφάνεια του ημιαγωγού-φωτοκαταλύτη. Τα ηλεκτρόνια (e^-) δεσμεύονται από το οξυγόνο (O_2) που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό και παράγουν $\bullet O_2^-$. Οι φωτο-ενεργοποιημένες οπές (h^+) αντιδρούν με H_2O/OH^- για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου $\bullet OH$ (σχήμα). Και τα δύο, $\bullet O_2^-$ και $\bullet OH$, είναι πολύ δραστικά οξειδωτικά και είναι υπεύθυνα για την αποσύνθεση των οργανικών ρύπων (Wang et al., 2015).

3.3.2 Επιλογή κατάλληλου φωτοκαταλύτη

Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη γίνεται με κριτήριο τη χημική δραστηριότητα, τη διαθεσιμότητα, την πρακτικότητα, το οικονομικό κόστος και την έλλειψη τοξικότητας. Ένα σημαντικό στοιχείο που συμμετέχει σημαντικά στην απόφαση για την επιλογή του καταλύτη είναι η φύση της επιφάνειας του και ο αριθμός των ενεργών περιοχών που προσφέρονται για καταλυτική δράση, καθώς από αυτές καθορίζεται ο βαθμός προσρόφησης των ρύπων (Krzemińska et al, 2015).

Αρκετά υλικά έχουν μελετηθεί ως φωτοκαταλύτες, όπως διάφορα οξειδία (πχ διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), οξείδιο του κασσίτερου (SnO_2), οξείδιο του βολφραμίου (VI) (WO_3), διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), οξείδιο του δημητρίου (CeO) κλπ.) ή σουλφίδια (πχ σουλφίδιο του καδμίου (CdS), σουλφίδιο του ψευδαργύρου (ZnS) κ.λπ) (Krzemińska et al, 2015).

3.3.3 TiO_2

Το TiO_2 είναι το υλικό που σήμερα χρησιμοποιείται ευρύτερα, καθώς παρουσιάζει υψηλή φωτοσταθερότητα, χαμηλή κατανάλωση, είναι μη τοξικό, έχει ικανοποιητικό ενεργειακό χάσμα και χαμηλό κόστος (Lofrano & Meric, 2014; Wang et

⁵ Ζώνη αγωγιμότητας: Καλείται η χαμηλότερη ενεργειακή ζώνη που περιέχει μη κατειλημμένες στάθμες ηλεκτρονίων όταν το στερεό βρίσκεται στη βασική κατάσταση (0 Kelvin)

al, 2015). Επίσης, το TiO₂ είναι το κύριο ερευνητικό αντικείμενο των περισσότερων μελετών που σχετίζονται με την απολύμανση του νερού (Wang et al, 2015).

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) έχει ενεργειακό χάσμα 3,2 eV και μπορεί να ενεργοποιηθεί με υπεριώδη ακτινοβολία με μήκος κύματος έως 387,5 nm. Η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να ληφθεί είτε από μία τεχνητή πηγή ή τον ήλιο. Η χρήση του ηλιακού φωτός κατά τη φωτοκατάλυση παρουσιάζει σημαντικό οικονομικό κίνητρο. Απαιτείται ενέργεια μόνο 1 W / m² φωτός. Η φωτοκατάλυση με TiO₂ μπορεί να εξηγηθεί με τις ακόλουθες απλοποιημένες αντιδράσεις (Krzemińska et al, 2015):



Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία φωτοκατάλυσης TiO₂/ UV είναι το αρχικό οργανικό φορτίο, η ποσότητα του καταλύτη, ο σχηματισμός του αντιδραστήρα, ο χρόνος ακτινοβολήσης, το pH του διαλύματος, η ένταση του φωτός και η παρουσία διαφόρων ιόντων. Οι πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς τα περισσότερα σωματίδια του καταλύτη μειώνουν τη διαφάνεια του και κατά συνέπεια μειώνουν και τη διείσδυση του φωτός (Krzemińska et al, 2015).

Η συμπεριφορά του TiO₂ κατά τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης μπορεί να ενισχυθεί με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) προκειμένου να αυξηθεί ο σχηματισμός ριζών υδροξυλίου, διευκολύνοντας τη συμμόρφωση με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης τεχνικής. Η επεξεργασία H₂O₂ / UV / TiO₂ (H₂O₂ 2,5 ml L⁻¹ και καταλύτης 1 g L⁻¹) χρησιμοποιώντας αντίστοιχα φυσικό (24 ώρες επεξεργασία) ή τεχνητό φως (80 λεπτά) έφτασε σε αναλογία αφαίρεσης COD σε πραγματικά δείγματα αποβλήτων οινοποιείων το 52–58% (Lofrano & Meric, 2014).

Ο Navarro και οι συνεργάτες του (2005) χρησιμοποίησαν για την έρευνα τους λύματα οινοποιείου με αρχικό COD 4000 mg/l. Σύγκριναν την αποτελεσματικότητα δύο καταλύτων, του δισθενή σιδήρου (Fe²⁺) και του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) και ακτινοβολήσης με τεχνητό και φυσικό φως (ουσιαστικά δηλαδή χρησιμοποίησαν την αντίδραση photo-Fenton και

την φωτοκατάλυση $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{TiO}_2$). Η φωτοκατάλυση με TiO_2 , το οποίο ενισχύθηκε με υπεροξειδίο του υδρογόνου, αποδείχθηκε πιο αποτελεσματικό από την αντίδραση photo-Fenton επιτυγχάνοντας μία μείωση του COD μεταξύ 35% και 60%. Το ποσοστό μείωσης διαμορφώθηκε ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούσαν, όπως η συγκέντρωση του οξειδωτικού, η φόρτωση του φωτοκαταλύτη, η χρήση τεχνητής ή φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας (Navarro et al., 2005)

Σε αρκετές μελέτες η φωτοκαταλυτική διαδικασία έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία λυμάτων οινόπνευστων, αποσταγματοποιείων, βιομηχανιών παραγωγής γαλακτομικών προϊόντων, μελάσσας, βιομηχανιών παραγωγής καραμέλας και ζάχαρης, βιομηχανιών επεξεργασίας φρέσκων φρούτων κ.α. (Krzemińska et al, 2015).

Εν τω μεταξύ, οι Agustina et al. ανέφεραν ότι η προσθήκη TiO_2 επηρέασε αρνητικά την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της φωτολύσεως. Ο υψηλότερος ρυθμός φωτοαποικοδόμησης μέσω των αφαιρέσεων COD και TOC επιτεύχθηκαν όταν η φόρτωση καταλύτη ήταν μηδενική (Lofrano & Meric, 2014).

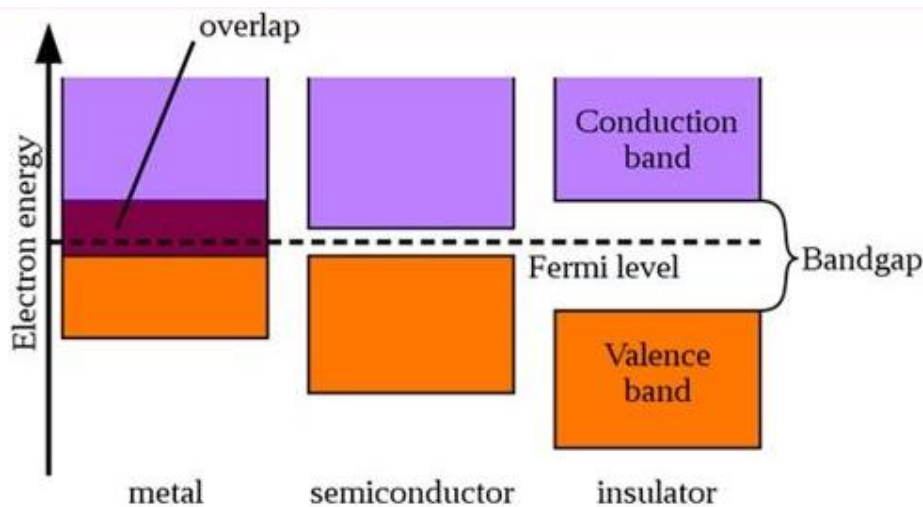
3.3.4 Τροποποίηση των φωτοκαταλυτών TiO_2

Η τροποποίηση των φωτοκαταλυτών του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) αποσκοπεί στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης και μπορεί να συντελεστεί με (Wang et al, 2015).:

- Αύξηση του εύρους απορρόφησης της ακτινοβολίας και στο ορατό φάσμα.
- Μείωση της κενής ενεργειακής ζώνης μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους (ενεργειακό χάσμα).
- Αποτροπή της επανασύνδεσης των σχηματιζόμενων ηλεκτρονίων – οπών (h^+) κατά τη φωτοκατάλυση.

Το κύριο μειονέκτημα του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) είναι ότι απορροφά κυρίως υπεριώδη (UV) ακτινοβολία. Έχουν καταβληθεί πολλές προσπάθειες για να καταστεί το TiO_2 ενεργό στη περιοχή του ορατού φωτός. Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές περιλαμβάνουν την τροποποίηση της επιφάνειας του με εναπόθεση μετάλλων, ενίσχυση με τη βοήθεια ιόντων, ευαισθητοποίηση με τη χρήση χρωστικών και σύζευξη TiO_2 με άλλα υλικά ώστε να αυξηθεί η απόκριση και η φωτοχημική αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλύτη. (Wang et al, 2015).

3.3.4.1 Απόθεση μετάλλων



Εικόνα 7 : Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών ηλεκτρονίων σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Το επίπεδο Fermi είναι μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και ζώνης σθένους, στο μέσο της κενής ενεργειακής ζώνης στους ημιαγωγούς και τους μονωτές.

Πηγή: <https://byjus.com/physics/fermi-energy/>

Τα ευγενή μέταλλα (Ru, Rh, Pd, Ag, Pt και Au) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως υλικά εναπόθεσης στους ημιαγωγούς από TiO_2 . Το επίπεδο Fermi⁶ των ευγενών μετάλλων μετατοπίζεται πλησιέστερα στη ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών, δηλαδή του TiO_2 , διευκολύνοντας έτσι τη ροή ηλεκτρονίων και αποτρέποντας την επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων (Wang et al., 2015)

Οι φωτοκαταλύτες TiO_2 και η εναπόθεση ευγενών μετάλλων, παρουσιάζουν και αντιμικροβιακή δράση κατά την επεξεργασία του νερού. Οι Kozlova et al. (2010) για παράδειγμα, ανέφεραν την αδρανοποίηση του *Mycobacterium smegmatis*, *Bacillus thuringiensis*, του ιού της δαμαλίτιδας και του ιού της γρίπης A (H3N2) από Pt / TiO_2 .

3.3.4.2 Ενίσχυση με τη βοήθεια ιόντων (ion doping)

Η ενίσχυση του TiO_2 με μη μεταλλικά ιόντα έχει δείξει ότι έχει σημαντικές προοπτικές για την αύξηση του εύρους της φωτοκατάλυσης προς το ορατό φάσμα. Η παρουσία των προσμίξεων μη μεταλλικών ιόντων στη δομή του TiO_2 συνεπάγεται τον σχηματισμό μίας πρόσθετης ενεργειακής στάθμης μέσα στο ενεργειακό χάσμα

⁶ Επίπεδο Fermi: Το υψηλότερο επίπεδο ενέργειας που μπορεί να καταλάβει ένα ηλεκτρόνιο στο απόλυτο μηδέν (0 Kelvin)

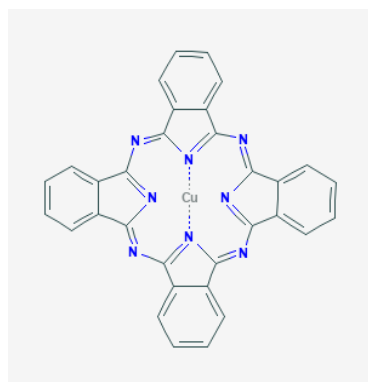
του TiO_2 . Οπότε το ενεργειακό κενό από τη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους μειώνεται (μείωση του ενεργειακού χάσματος) και η απορρόφηση ακτινοβολίας μετατοπίζεται προς το ορατό (Wang et al., 2015).

Ως πιθανά μη μεταλλικά στοιχεία για τη διαδικασία αυτή, έχει χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά το άζωτο (N) και το θείο (S), ενώ πολλά υποσχόμενη είναι η ταυτόχρονη χρήση περισσοτέρων από ένα στοιχείων (Wang et al., 2015).

3.3.4.3 Ευαισθητοποίηση με τη χρήση χρωστικών ουσιών

Η ευαισθητοποίηση του φωτοκαταλύτη TiO_2 , στην ορατή ακτινοβολία, πραγματοποιείται με προσθήκη χρωστικών ενώσεων στην επιφάνεια του. Οι χρωστικές ουσίες είναι γνωστό ότι απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού φάσματος. Μόλις οι ενώσεις αυτές διεγερθούν με ορατό φως μπορούν να εγχύσουν (να μεταφέρουν) ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Τα εγχυόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (TiO_2) όπου από το O_2 παράγεται $\cdot\text{O}_2^-$ και το οποίο τελικά οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερης ρίζας $\cdot\text{OH}$ (Wang et al., 2015).

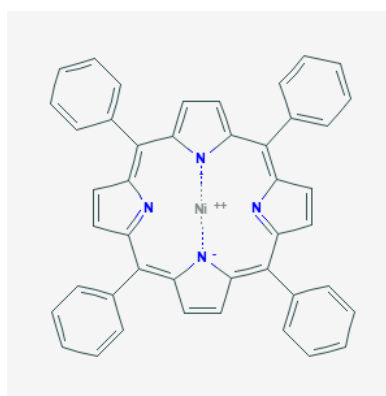
Ως κατάλληλες χρωστικές ενώσεις θεωρούνται για παράδειγμα η φθαλοκυανίνη του χαλκού (II) και η πορφυρίνη (5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine nickel) (Wang et al., 2015).



Εικόνα 9 : Φθαλοκυανίνη του χαλκού (II)

Πηγή :

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper_II_phthalocyanine#section=2D-Structure



Εικόνα 8 : Πορφυρίνη

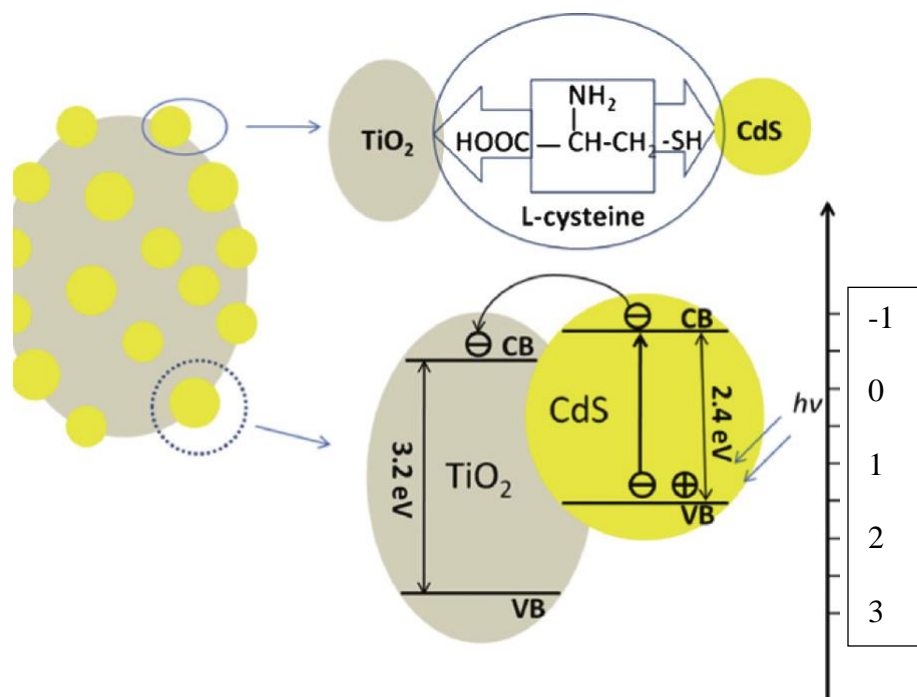
Πηγή:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3748741#section=2D-Structure>

3.3.4.4 Σύνθετο TiO₂

Όταν ένας ημιαγωγός που έχει μεγάλη κενή ενεργειακή ζώνη μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους (μεγάλο ενεργειακό χάσμα) όπως το TiO₂, συνδέεται με έναν ημιαγωγό μικρού ενεργειακού χάσματος, τότε τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν να μεταπηδήσουν από τον ημιαγωγό μικρού ενεργειακού χάσματος στον ημιαγωγό μεγάλου ενεργειακού χάσματος. Έτσι, ο διαχωρισμός φορτίου μπορεί να καταστεί αποτελεσματικότερος και το μήκος κύματος απορρόφησης μπορεί επίσης να επεκταθεί και στην ορατή ακτινοβολία (Wang et al., 2015).

Ένα τυπικό παράδειγμα είναι οι ετεροεπαφές (heterojunctions) μεταξύ διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) και θειούχου καδμίου (CdS) (Wang et al., 2015).



Εικόνα 10 : Σχηματική αναπαράσταση του TiO₂/CdS.

3.3.5 Φωτοκαταλύτες που δεν βασίζονται στο TiO₂

Ορισμένοι ερευνητές καταβάλουν προσπάθειες για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με διαφορετικό υλικό από το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) και είναι γεγονός ότι αρκετά υλικά έχουν αναγνωρισθεί ως αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων στα λύματα. Έχει γίνει αναφορά για

φωτοκαταλύτες με βάση τα οξείδια μετάλλων, τα σουλφίδια μετάλλων, τις ενώσεις του βισμούθιου, το γραφένιο και το νιτρίδιο του άνθρακα (Wang et al., 2015).

3.3.5.1 Οξείδια μετάλλων

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) με ενεργειακό χάσμα στα 3,2 eV, θεωρείται σαν μία πιθανή και ικανοποιητική λύση στο διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) για τις διάφορες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, καθώς παρουσιάζει παρόμοια δράση με το TiO₂. Είναι δραστικό όπως και το TiO₂ μόνο κάτω από υπεριώδη (UV) ακτινοβολία. Ο Kumar και οι συνεργάτες του (2014) έλυσαν το πρόβλημα τροποποιώντας το ZnO με Cu²⁺. Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) παρασκευάζεται με πυρόλυση με σπρέυ φλόγας και ο Cu²⁺ ενσωματώνεται στο ZnO με μία μέθοδο εμποτισμού χρησιμοποιώντας CuCl₂·H₂O ως πηγή για τον Cu²⁺. Οπτικές μελέτες έδειξαν ότι η επιφανειακή τροποποίηση με Cu²⁺ αύξησε την απορρόφηση στο ορατό φάσμα του ZnO, καθώς κατά την ακτινοβολήση σημειώθηκε μετακίνηση φορτίου μεταξύ ZnO και των επιφανειακών ιόντων του Cu²⁺. Επομένως, όταν το σύστημα Cu²⁺/ZnO δέχεται ακτινοβολία της ορατής περιοχής τα ηλεκτρόνια των μορίων του ZnO διεγείρονται. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μετακινούνται στο Cu²⁺ ο οποίος ανάγεται σε Cu¹⁺. Κατά τη διαδικασία αναγωγής δεσμεύεται μοριακό οξυγόνο (O₂), ενώ οι οπές (h⁺) στη ζώνη σθένους έχουν υψηλή οξειδωτική ισχύ (Wang et al., 2015).

3.3.5.2 Σουλφίδια μετάλλων

Το θειούχο κάδμιο είναι το πιο διαδεδομένο σουλφίδιο μετάλλου για τη φωτοκατάλυση λόγω της μεγάλης απορρόφησης ορατής ακτινοβολίας. Ωστόσο, υφίσταται σοβαρή φωτοδιάβρωση με αποτέλεσμα τη διαρροή μεγάλων ποσοτήτων Cd²⁺ το οποίο είναι ένα στοιχείο πολύ τοξικό για τους οργανισμούς. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται σπάνια στην φωτολυτική επεξεργασία των λυμάτων εκτός αν συνδυαστεί με άλλους ημιαγωγούς ή ενώσεις που το βοηθούν να αυξήσει τη φωτοσταθερότητά του (Wang et al., 2015).

3.3.5.3 Φωτοκαταλύτες με βάση το γραφένιο

Το γραφένιο είναι επίπεδο, πυκνό μονοστρωματικό υλικό που αποτελείται από sp^2 άτομα άνθρακα. Είναι ίσως το πιο λεπτό από όλα τα υλικά, διαθέτει υψηλή θερμική αγωγιμότητα ($5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), εξαιρετική κινητικότητα των φορέων φορτίου (δηλαδή των ηλεκτρονίων, ιόντων και οπών) σε θερμοκρασία δωματίου ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και παρουσιάζει μία εξαιρετικά υψηλή θεωρητική ειδική επιφάνεια ($2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Η π- σύζευξη των ατόμων άνθρακα στο γραφένιο, διαμορφώνει εξαιρετικές θερμικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες είναι ευνοϊκές για τη μεταφορά των φορέων φορτίου στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις (Wang et al., 2015).

3.3.5.4 Φωτοκαταλύτες με βάση το νιτρίδιο του άνθρακα

Τα νιτρίδια του άνθρακα (C_3N_4) έχουν προσελκύσει την παγκόσμια προσοχή καθώς θεωρείται ότι παρουσιάζουν ασυνήθιστες ιδιότητες. Για παράδειγμα, το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), το οποίο είναι το πιο σταθερό αλλότροπο κάτω από συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος, έχει δείξει πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στην φωτοκατάλυση με ηλιακή ακτινοβολία. Θεωρείται μοναδικό πλεονέκτημα το ότι αποτελείται μόνο από άνθρακα και άζωτο τα οποία είναι δύο στοιχεία άφθονα στη φύση. Αυτός ο πολυμερής φωτοκαταλύτης, ο οποίος δεν περιέχει μέταλλα στο μόριο του, είναι ένας από τους πιο υποσχόμενους φωτοκαλύτες της επόμενης γενιάς υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας. Έχει προκαλέσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για τη σύνθεση, την τροποποίηση και τις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές του στην παραγωγή H_2 με διαχωρισμό νερού, καθώς και για τις οξειδωτικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει (Wang et al, 2015).

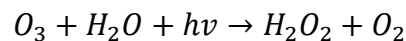
3.3.5.5 Φυσικοί καταλύτες

Μέχρι τώρα, έχουν καταβληθεί τεράστιες προσπάθειες για το σχεδιασμό, την κατασκευή και την τροποποίηση διαφόρων φωτοκαταλυτών ώστε να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις για πρακτικές χρήσεις. Αν και η πρόοδος που έχει σημειωθεί σε ορισμένους φωτοκαταλύτες είναι εντυπωσιακή, τελικά κατασκευάζονται με τεχνητό τρόπο. Αυτό σημαίνει ότι για την κατασκευή τους απαιτείται η κατανάλωση επιπλέον ενέργειας και συχνά πραγματοποιούνται πολυσχιδείς διαδικασίες. Ωστόσο, μερικά φυσικά ορυκτά μπορούν να λειτουργήσουν ως

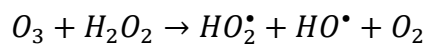
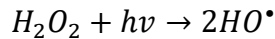
φωτοκαταλύτες χωρίς να χρειαστεί κάποια χημική διαδικασία προετοιμασίας. Αυτά τα φυσικά μέταλλα, τα οποία είναι στερεές χημικές ουσίες που σχηματίζονται μέσω βιογεωχημικών διεργασιών, έχουν ξεχωριστή χαρακτηριστική χημική σύνθεση. Για παράδειγμα ο φυσικός σφαλερίτης, με κύριο συστατικό του τον θειούχο ψευδάργυρο (ZnS), έχει χρησιμοποιηθεί για την υποβάθμιση αζωτοχρωμάτων καθώς και για την απολύμανση του νερού (Wang et al., 2015).

3.4 UV/O₃

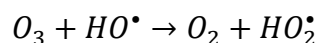
Όταν το όζον (O₃) συνδυάζεται με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) αρκετές διαδικασίες λαμβάνουν χώρα. Η ακτινοβολία του όζοντος στο νερό οδηγεί σε σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) (Litter & Quici, 2010).



Η φωτοκατάλυση του H₂O₂ από τη UV-C ακτινοβολία, αποδίδει δύο ρίζες υδροξυλίου για κάθε μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το αντιδραστήριο του H₂O₂ αντιδρά επίσης με το O₃ (Litter & Quici, 2010):



Επίσης, το όζον αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου και παράγει HO₂[•] (Litter & Quici, 2010):



Η απόδοση της UV/O₃ είναι υψηλότερη από την απόδοση της χρήσης μόνο όζοντος ή του άμεσου υπεριώδους.

3.5 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ Ή ΜΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Οι διαφορετικές διαδικασίες επεξεργασίας που συνδυάζονται μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε διαδοχικά (ολοκληρωμένες διαδικασίες–integrated processes) είτε ταυτόχρονα (συνδυασμένες διαδικασίες–simultaneous processes). Σκοπός της διαδοχικής εκτέλεσης των μεθόδων είναι συνήθως η βελτίωση της

αποτελεσματικότητας, καθώς και η μείωση του λειτουργικού κόστους. Η ταυτόχρονη (συνδυασμένη) εφαρμογή τους χρησιμοποιείται κυρίως για την εντατικοποίηση της διαδικασίας (Mohajerani et al, 2009).

Αν και οι περισσότερες από τις προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνες τους σε λύματα με πολύ καλά αποτελέσματα, η εφαρμογή ενός συνδυασμού αυτών των μεθόδων αποδίδει ικανοποιητικότερα αποτελέσματα (Litter & Quici, 2010). Έχουν αναπτυχθεί αρκετοί συνδυασμοί των προηγμένων διαδικασιών οξειδωσης και έχει πραγματοποιηθεί ένας σημαντικός αριθμός ερευνών με σκοπό την εύρεση εναλλακτικών λύσεων για την επεξεργασία των αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων τα οποία περιέχουν οργανικούς ρύπους. Συνήθως ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων προηγμένων διαδικασιών οξειδωσης αποσκοπεί σε μείωση της τοξικότητας, εξάλειψη των οργανικών ρύπων και βελτίωση του ρυθμού αποδόμησης τους, μείωση του χρόνου αντίδρασης και οικονομικό όφελος (Krzemińska et al, 2015). Ωστόσο, οι συνδυασμένες προηγμένες διαδικασίες, αυτές δηλαδή που χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα, έχουν πιο δύσκολο σχεδιασμό, κατασκευή, λειτουργία και συντήρηση από αυτές όπου οι ίδιες μέθοδοι εφαρμόζονται μεμονωμένα (Mohajerani et al, 2009).

Ο Lucas και οι συνεργάτες του (2010), σύγκριναν τρεις διαφορετικές διεργασίες με βάση το όζον: O_3 , O_3/UV και $O_3/UV/H_2O_2$ για την επεξεργασία λυμάτων οινόπνευ. Βρέθηκε ότι στο κανονικό pH των λυμάτων που μελετήθηκαν, η πιο αποτελεσματική μέθοδος, αλλά και η πιο οικονομική, ήταν η επεξεργασία με όζον και η ταυτόχρονη εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου ($O_3/UV/H_2O_2$). Η απομάκρυνση του COD αυξήθηκε από 9,1% (με O_3) σε 58,4% κατά την εφαρμογή του συστήματος $O_3/UV/H_2O_2$ για έξι ώρες. Επιπλέον, ο οζονισμός συνδυαστικά με ακτινοβολία UV-C, μείωσε το αρχικό COD κατά 21% από 12% (οζονισμός) μετά από 180 λεπτά αντίδρασης και περαιτέρω απομάκρυνση COD (35%) επιτεύχθηκε με την προσθήκη H_2O_2 (Amor et al., 2019).

Ο Augugliaro και οι συνεργάτες του (2006) μελέτησαν τις διάφορες δυνατότητες σύζευξης της φωτοκατάλυσης με φυσικές ή χημικές τεχνολογίες για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων σε πραγματικά ή συνθετικά υδατικά λύματα. Πραγματοποιώντας μία ανασκόπηση των μέχρι τότε ερευνών, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτοί οι συνδυασμοί επηρεάζουν θετικά την ταχύτητα και τη συνολική απόδοση της αντίδρασης, ενώ είναι οικονομικά συμφέρουσες σε σύγκριση με την αποκλειστική εφαρμογή της φωτοκατάλυσης.

Όταν η σύζευξη γίνεται με υπερηχητική ακτινοβολία, αντίδραση photo-Fenton, όζον ή ηλεκτροχημική επεξεργασία, ο συνδυασμός επηρεάζει τους φωτοκαταλυτικούς μηχανισμούς βελτιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Όταν η σύζευξη γίνεται με βιολογική επεξεργασία, αντιδραστήρα μεμβράνης, φωτοαντιδραστήρα μεμβράνης ή φυσική προσρόφηση, ο συνδυασμός δεν επηρεάζει τους φωτοκαταλυτικούς μηχανισμούς αλλά βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της συνολικής διαδικασίας (Augugliaro et al., 2006).

Πολλοί παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν όταν προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης εφαρμόζονται συνδυασμένα, όπως (Mohajerani et al., 2009):

- Επιλογή μεθόδων, ανάλογα με τις ανάγκες της επεξεργασίας (ενίσχυση βιοαποικοδομησιμότητας ή πλήρης ανοργανοποίηση).
- Χρόνος παραμονής.
- Λειτουργικό κόστος.
- Κατανάλωση ενέργειας. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν επιπλέον μηχανικό εξοπλισμό όπως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας ή υπέρηχους, καταναλώνουν υψηλότερη ποσότητα ενέργειας.

Οι προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και μικρότερο κόστος όταν συνδυάζονται με συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Για παράδειγμα, η αυξημένη θολερότητα ενός αποβλήτου μειώνει την αποτελεσματικότητα συστημάτων που απαιτούν τη χρήση πηγής ακτινοβολίας UV, όπως UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/TiO₂, photo-Fenton. Η θολερότητα στους φωτοαντιδραστήρες οδηγεί σε μείωση τοπικά του ρυθμού απορρόφησης ενέργειας, άρα και σε μικρότερο φωτοχημικά αποτελεσματικό πεδίο ακτινοβολίας. Ο αριθμός των ζωνών σθένους ανά μονάδα όγκου μειώνεται και κατά συνέπεια μειώνεται και ο αριθμός ελεύθερων ριζών υδροξυλίου που παράγονται, άρα και η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Επίσης, ορισμένες ουσίες μπορούν να προκαλέσουν αύξηση της συσσωμάτωσης και της συσσώρευσης του καταλύτη και έτσι να μειώσουν περαιτέρω την αποτελεσματικότητα του συστήματος. Η απομάκρυνση λοιπόν ορισμένων ενώσεων με φυσικές διαδικασίες μπορεί βελτιώσει ή ακόμη και να αποκαταστήσει το πρόβλημα (Mohajerani et al., 2009).

Όταν οι προηγμένες τεχνολογίες οξειδωσης ακολουθούνται από βιολογικές διεργασίες, έχουν ως κύριο στόχο τη βελτίωση της βιοαπικοδομησιμότητας των υγρών αποβλήτων και όχι την πλήρη οξείδωση των οργανικών ρύπων, την αποδόμησή τους ή τη μείωση του COD ή του TOC. Η μείωση των COD και TOC πραγματοποιείται από τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας με χαμηλό κόστος (Mohajerani et al., 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 :ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ορθή επεξεργασία και διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, αλλά και των υπολοίπων βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, αποτελεί μία ανάγκη και ένα στοίχημα της σύγχρονης εποχής. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και η κλιματική αλλαγή έχουν προκαλέσει σημαντική μείωση των διαθέσιμων φυσικών πηγών πόσιμου νερού. Επίσης ένας σημαντικός αριθμός από τις εναπομείναντες πηγές μολύνονται με ρύπους από απόβλητα που απορρίφθηκαν στη θάλασσα, σε λίμνες ή ποτάμια, αλλά ακόμη και στο έδαφος χωρίς ή με μερική επεξεργασία. Οι ρύποι δεν μολύνουν μόνο το εγγύς φυσικό περιβάλλον, αλλά μέσα από τον κύκλο του νερού μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις με απρόβλεπτες συνέπειες. Ένα σημαντικό πρόβλημα που δημιουργεί αυτή η συμπεριφορά είναι ότι ένα μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού της γης αντιμετωπίζει αδυναμία πρόσβασης σε ασφαλές πόσιμο νερό.

Το έντονο ενδιαφέρον για το φυσικό περιβάλλον των τελευταίων δεκαετιών έχει οδηγήσει τα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης να υιοθετήσουν μία αυστηρότερη στάση απέναντι στην επεξεργασία και τη τελική διάθεση των αποβλήτων σε σχέση με το παρελθόν. Κανονισμοί, οδηγίες και άλλες νομοθετικές πράξεις έχουν δημιουργήσει ένα αυστηρό πλαίσιο που περιορίζει και καθορίζει τη στάση που πρέπει να τηρείται απέναντι στα απόβλητα. Η κάθε μονάδα διαχείρισης αποβλήτων θα πρέπει να επιτυγχάνει να καλύπτει τα κριτήρια που έχουν τεθεί από τη νομοθεσία. Τα κράτη ωστόσο δεν περιορίζουν πια τη δράση τους μόνο στην επιτήρηση και την τιμωρία όσων παραβαίνουν τις οδηγίες, αλλά σχεδιάζουν και το μέλλον. Θέτουν στόχους και οραματίζονται μία κυκλική οικονομία, όπου η ποσότητα των αποβλήτων θα έχει μειωθεί στο ελάχιστο δυνατόν, η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση των υποπροϊόντων θα είναι δεδομένη και η αποτέφρωση και η υγειονομική ταφή ανύπαρκτες πρακτικές. Η Ελλάδα έχει αποδεχθεί την ευρωπαϊκή πολιτική και πρόσφατα ψήφισε το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων, το οποίο αποτελεί ένα φιλόδοξο σχέδιο για την επόμενη δεκαετία (2020-2030).

Η βιομηχανία οίνου παράγει υγρά απόβλητα που χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές, βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις και αιωρούμενα στερεά.

Αν και τα λύματα αυτά δεν θεωρούνται ότι έχουν υψηλή τοξικότητα, η εποχιακή διακύμανσή τους καθιστά δύσκολη την επεξεργασία τους με συμβατικές διεργασίες και είναι απαραίτητη η εύρεση και υιοθέτηση νέων τεχνολογιών (Navarro et al.,2005).

Οι προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης είναι πολλά υποσχόμενες δεδομένου ότι παρέχουν ρίζες υδροξυλίου (OH •), που είναι εξαιρετικά ισχυρά και μη επιλεκτικά οξειδωτικά, και είναι ικανά να οξειδώσουν την πλειονότητα των οργανικών ενώσεων πολύ γρήγορα. Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να δημιουργηθούν από πολλές διαφορετικές πηγές, όπως όζον (O₃), υπεροξειδίο του υδρογόνου H₂O₂, υπεριώδη ακτινοβολία (UV), ηλιακή ακτινοβολία (Navarro et al.,2005). Πρόκειται για μεθόδους επεξεργασίας που επιτυγχάνουν την αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας ή ακόμη και την ανοργανοποίηση των ρύπων, μειώνουν τον όγκο της παραγόμενης ιλύος, αλλά παρουσιάζουν υψηλό κόστος σε σχέση με τις συμβατικές διαδικασίες και συχνά είναι τεχνικά απαιτητικές.

Οι φωτοχημικές προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης χρησιμοποιούν ακτινοβολία για την παραγωγή ελεύθερων ριζών.

Η αντίδραση photo-Fenton και η solar photo-Fenton (με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας) είναι δύο αποτελεσματικές μέθοδοι επεξεργασίας για τα λύματα οινόποιείων. Παρουσιάζουν ταχείς ρυθμούς και υψηλό βαθμό μετατροπής της οργανικής ύλης σε ανόργανα προϊόντα, ενώ η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας τις καθιστά οικονομικά βιώσιμες. Μετά από μία συμβατική επεξεργασία είναι δυνατόν να ακολουθήσει οξείδωση των λυμάτων με αντίδραση photo-Fenton, ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός αποδόμησης των οργανικών ουσιών που περιέχουν. Η οξείδωση μπορεί να ενσωματωθεί στις υπάρχουσες συμβατικές μεθόδους ως τελικό στάδιο της επεξεργασίας.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση μπορεί να θεωρηθεί πολύ ελκυστική τεχνολογία για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινόποιείων καθώς μπορεί να χρησιμοποιήσει ως πηγή ακτινοβολίας το ηλιακό φως. Η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη γίνεται με βάση τις ακόλουθες ιδιότητες: χημική δραστηριότητα, σταθερότητα, διαθεσιμότητα, πρακτικότητα, κόστος και έλλειψη τοξικότητας (Navarro et al.,2005). Οι καταλύτες που βασίζονται στο διοξειδίο του τιτανίου μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα και αποτελεσματικότητά τους με τροποποίηση της επιφάνειάς τους με διάφορους τρόπους, όπως με εναπόθεση μετάλλων, ενίσχυση με τη βοήθεια ιόντων, ευαισθητοποίηση με τη χρήση χρωστικών και σύζευξη TiO₂ με άλλα υλικά. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλοι φωτοκαταλύτες διαφορετικών

υλικών και έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικοί για την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων στα λύματα, όπως οξειδία μετάλλων και σουλφίδια μετάλλων, ενώσεις του βισμούθιου, γραφένιο και νιτρίδιο του άνθρακα.

Η συνδυασμένη εφαρμογή δύο ή περισσότερων προηγμένων διαδικασιών οξειδωσης, μεταξύ τους ή με συμβατικές διαδικασίες, έχει αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματική, όπως το σύστημα $O_3/UV/H_2O_2$.

4.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι φωτοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων έχουν πολλές δυνατότητες για να συμβάλλουν στο μέλλον αποφασιστικά στην ορθότερη διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Η χρήση της ηλιακής ενέργειας όπως στη solar photo-Fenton ή στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης, μειώνει σημαντικά το κόστος αγοράς εξοπλισμού και συντήρησης. Ο συνδυασμός τους με άλλες προηγμένες μεθόδους οξειδωσης ή με συμβατικές μεθόδους μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητά τους και ταυτόχρονα να μειώσει ακόμη περισσότερο το συνολικό κόστος της επεξεργασίας των λυμάτων.

4.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι φωτοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων ενός οινοποιείου είναι, όπως αναφέρθηκε, πολλά υποσχόμενες. Οι δυνατότητες και η αποτελεσματικότητά τους θα πρέπει λοιπόν να διερευνηθούν εντατικότερα και ειδικότερα η σύζευξή τους με άλλες μεθόδους. Αυτές οι μελέτες, αν δώσουν θετικά αποτελέσματα, πρέπει από την εργαστηριακή κλίμακα να περάσουν σε πιλοτική εφαρμογή.

Επίσης οι ερευνητές θα πρέπει να λάβουν υπόψη ότι η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας αντί για UV ακτινοβολία, έχει πολλαπλά οφέλη καθώς αποτελεί άφθονη και φθηνή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Είναι απαραίτητο να γίνουν προσπάθειες για την ενσωμάτωσή τους στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων της κάθε βιομηχανίας. Η εφαρμογή τους

απαιτεί την οικονομική ενίσχυση και υποστήριξη του κράτους, κυρίως στα μικρά ή μεσαία οινοποιεία τα οποία είναι δύσκολο να ανταπεξέλθουν στα έξοδα του αρχικού εξοπλισμού και των αντιδραστηρίων. Η ενίσχυση αυτή για τα οινοποιεία μπορεί να έχει τη μορφή δανείου χαμηλού επιτοκίου και μακροχρόνιας αποπληρωμής, επιδότησης ή ακόμη και φοροελάφρυνσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ ΣΕ ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΗΣ

1. Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 39 της 31.8.2020, (2020), Έγκριση του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων (Ε.Σ.Δ.Α.), Φ.Ε.Κ 185/Α/29-9-2020 : <https://www.e-nomothesia.gr/kat-periballon/apobleta/praxe-upourgikou-sumbouliou-39-tis-31-8-2020.html>

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΡΘΡΑ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. Agustina T.E., Ang H.M. & Pareek V.K., (2008), Treatment of winery wastewater using a photocatalytic / photolytic reactor, *Chemical Engineering Journal* 135, 151-156

2. Amaral-Silva N., Martins R.C., Paiva C., Castro-Silva S., Quinta-Ferreira R.M., (2016), A new winery wastewater treatment approach during vintage periods integrating ferric coagulation, Fenton reaction and activated sludge, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2207- 2215

3. Amor C., Marchão L., Lucas M.S and Peres J.A., (2019) Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater : A review, *Water*, 11(2), 205 : <https://doi.org/10.3390/w11020205>

4. Anastasiou N., Monou M., Mantzavinos D., Kassinos D., (2009), Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogenous Fe (II) photo-oxidation, *Desalination*, 248, 836-842

5. Andreottola G., Cadonna M., Foladori P., Gatti G., Lorenzi F., & Nardelli P., (2007), Heavy metal removal from winery wastewater in the case of restrictive discharge regulation, *Water Science and Technology*, 56(2), 111-120 : https://www.researchgate.net/publication/5990514_Heavy_metal_removal_from_winery_wastewater_in_the_case_of_restrictive_discharge_regulation

6. Augugliaro B., Litter M., Palmisano L. & Soria J., (2006), The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7(4), 127-144: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1389556707000044>
7. Barbusiński K., (2009), Henry John Horstman Fenton – short biography and brief history of Fenton Reagent Discovery, *Metrologia*, 14,(1-2), 101-105 : https://www.researchgate.net/publication/285872170_Henry_John_Horstman_Fenton_-_short_biography_and_brief_history_of_Fenton_Reagent_Discovery
8. Chaplin B.P., (2014), Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environmental Science Processes & Impacts*, 16,1182
9. Chukwu O., (2008), Impact of Liquid Wastes of Food Processing Industries on Quality of Receiving Streams, *AU J.T.*, 12(2), 121-125 : https://www.researchgate.net/publication/313188027_Impact_of_Liquid_Wastes_of_Food_Processing_Industries_on_Quality_of_Receiving_Streams
10. Jourjon F., Khaldi S., Reveillere, Thibault C., Poulard A., Chretien P. and Bednar J.,(2005), Microbiological characterization of winery effluents : an inventory of the sites for different treatment systems, *Water Science & Technology*, 51(1), 19-26 : https://www.researchgate.net/publication/7963936_Microbiological_characterization_of_winery_effluents_An_inventory_of_the_sites_for_different_treatment_systems/link/59edfc86a6fdcc32187da1d6/download
11. Hirzel D.R., Steenwerth K., Parikh S.J. & Oberholster A., (2017), Impact of winery wastewater irrigation on soil, grape and wine composition. *Agricultural Water Management*, 180, 178-189 : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037837741630405X>
12. Ioannou, L.A., Michael C., Vankodios N., Drosou K., Xekoukoulotakis N.P., Diamadopoulos E., Fatta-Kassinou D., (2013), Winery wastewater purification by reverse osmosis and oxidation of the concentrate by solar photo-Fenton, *Separation and Purification Technology* , 118, 659-669 : https://www.researchgate.net/publication/261173561_Winery_wastewater_purification_by_reverse_osmosis_and_oxidation_of_the_concentrate_by_solar_photo-Fenton

13. Krzemińska D., Neczaj E., Borowski G., (2015), Advanced Oxidation Processes for Food Industrial Wastewater Decontamination, *Journal of Ecological Engineering*, 16 (2) , 61-71
14. Kyzas G.Z., Symeonidou M.P., Matis K.A., (2014), Technologies of winery wastewater treatment: a critical approach, *Desalination and Water Treatment*, 1-15
15. Litter M.I. & Quici N., (2010), Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Recent Patents of Engineering*, 4, 217-241
16. Lofrano G. & Meric S., (2014), A comprehensive approach to winery wastewater treatment: a review of the state – of the – art, *Desalination and Water Treatment*, 1-18
17. Mateo-Sagasta J., Zadeh S.M. & Turrla H., (2017), Water pollution from agriculture : a global review, published by Food and Agriculture Organization of the United Nations and the International Water Management Institute : <http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf>
18. Mohajerani M., Mehrvar M. & Ein-Mozaffari F., (2009), An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment, *International Journal of Engineering (IJE)*, 3 (2), 120-146
19. Navarro P., Sarasa J. Siera D., Esteban S., Ovelleiro J.L., (2005), Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation, *Water Science & Technology*, 51(1) : 113-120
20. Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez, (2011), Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review, *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166
21. Paranychanakis N.V., Aggelidis S., Angelakis A.N., (2004), Influence of rootstock, irrigation level and recycled water on growth and yield of Sultana grapevines, *Agricultural Water Management*, 69(1), 13-27 : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378377404000903>
22. Rytwo G., Rettig A., & Conen Y., (2011), Organo-sepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater: Application to winery effluents. *Applied Clay Science*, 51(3),390-394 : https://www.researchgate.net/publication/233733208_Organo-

[sepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater Application to winery effluents](#)

23. Souza B.S., Moreira F.C., Dezotti M.W.C. , Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R., (2012), Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater, *Catalysis Today*, 209, 201-208

24. Stevens R.M., Harvey G., Partington D.L., (2011), Irrigation of grapevines with saline water at different growth stages : Effects on leaf, wood and juice composition, *Australian Journal of Grape and Wine Research*,17(2):239-248 : https://www.researchgate.net/publication/229915922_Irrigation_of_grapevines_with_saline_water_at_different_growth_stages_Effects_on_leaf_wood_and_juice_composition

25. Wang W., Huang G., Yu J.C., Wong P.K., (2015), Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms, *Journal of Environmental Sciences*, 34, 232-247 : <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001074215002247>)

ΟΔΗΓΙΕΣ ΕΕ

1. European Commission, (2020a), Environment Action Programme to 2020, <https://ec.europa.eu/environment/action-programme/>
2. European Commission, (2020b), Environment Action Programme to 2030, https://ec.europa.eu/environment/strategy/environment-action-programme-2030_en

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΟΙV

1. OIV (International Organisation of Vine and Wine), (2020), State of the World Vitivinicultural Sector in 2019 : <http://www.oiv.int/public/medias/7298/oiv-state-of-the-vitivinicultural-sector-in-2019.pdf>