

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΜΕΤΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΕΝΟΣ ΔΙΒΑΘΜΙΟΥ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ-ΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

ΛΥΡΑΚΗ ΠΕΛΑΓΙΑ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Νικόλαος Κατσαράκης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2021

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**POSTGRADUATE PROGRAM
ENVIRONMENTAL SCIENCES AND ENGINEERING**



MASTER THESIS

**POST TREATMENT OF A TWO TYPE SYSTEM OF ANEROBIOUS-
AEROBIC AGRICULTURAL WASTE TREATMENT WITH THE USE
OF ADHESION AND PHOTOCATALYST PROCESSES**

LYRAKI PELAGIA

MASTER THESIS SUPERVISOR: NIKOLAOS KATSARAKIS

HERAKLION 2021

Επιβλέπων Καθηγητής: Νικόλαος Κατσαράκης
Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Εξεταστική Επιτροπή

Κωσταντίνος Δημάδης
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Νικόλαος Κατσαράκης
Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών,
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Θρασύβουλος Μανιός
Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας,
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Μετεπεξεργασία της απορροής ενός διβάθμιου συστήματος αναερόβιας-αερόβιας επεξεργασίας αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων με τη χρήση διεργασιών προσρόφησης και φωτοκατάλυσης» εκπονήθηκε από τον Απρίλιο του 2020 έως το Μάιο του 2021 στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου (ΕΛΜΕΠΑ).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Κατσαράκη, Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών της Σχολής Μηχανικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου, για την ανάθεση του θέματος αυτής της εργασίας, τη συνεχή παρακολούθηση και την άριστη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Εύα Βασιλάκη, επιστημονικό συνεργάτη του ΕΛΜΕΠΑ για την πολύτιμη βοήθειά της και τις χρήσιμες κατευθύνσεις που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επίσης, ευχαριστώ τον Δρ. Σπύρο Δοκιανάκη, επιστημονικό συνεργάτη στο Εργαστήριο «Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής» της Σχολής Μηχανικών του ΕΛΜΕΠΑ για την καθοδήγηση, την πρόθυμη βοήθεια και συμπαράστασή του κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων. Για το ενδιαφέρον και την υποστήριξή του σε όλη τη διάρκεια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών ευχαριστώ θερμά τον κ. Κώστα Σαββάκη, ομότιμο καθηγητή του ΕΛΜΕΠΑ.

Ευχαριστίες αξίζουν στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τον χρόνο που διέθεσαν για τη μελέτη και την αξιολόγηση της εργασίας αυτής.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για τη στήριξη και τη συμπαράστασή της σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Περίληψη

Οι γεωργικές και οι κτηνοτροφικές βιομηχανίες παράγουν μεγάλες ποσότητες αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων, τα οποία δεν μπορούν να διατεθούν απευθείας στο φυσικό περιβάλλον. Η κατάληξή τους σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, αλλά και στο έδαφος εντείνει την παγκόσμια ανησυχία για τις σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και αυξάνει το επιστημονικό ενδιαφέρον για την εύρεση νέων και αποτελεσματικότερων μεθόδων με σκοπό την απομάκρυνση των ρύπων τους.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της αποδοτικότητας των διεργασιών προσρόφησης και φωτοκατάλυσης στη διαχείριση των απορροών από συστήματα επεξεργασίας αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή προέκυψαν από την μείξη τριών ειδών αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων. Συγκεκριμένα προήλθαν από υγρά απόβλητα τυροκομείου, χοιροστασίου και ελαιοτριβείου. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία των τριών μειγμάτων των αποβλήτων από διβάθμιο σύστημα (αναερόβιες & αερόβιες διεργασίες) και στη συνέχεια ακολούθησε η μετεπεξεργασία τους με προσροφητικές και φωτοκαταλυτικές διεργασίες με τη χρήση διξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO).

Τα αποτελέσματα των παραπάνω διεργασιών που αφορούν στο ποσοστό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου που απομακρύνεται από τα δείγματά μας, ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Στο 1^ο και 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων παρατηρούμε ότι τα καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ελήφθησαν στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη TiO_2 Degussa P-25 σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm, με το pH του διαλύματος να ρυθμίζεται στο 2. Επιπλέον, αξιολογικά αποτελέσματα απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου από το εκάστοτε αγροκτηνοτροφικό δείγμα αποβλήτων παρατηρούνται όταν στο σύστημα ετερογενούς φωτοκατάλυσης, παράλληλα με τον καταλύτη TiO_2 Degussa P-25, προστέθηκε ποσότητα H_2O_2 .

Για την ολοκλήρωση της εργασίας εξετάστηκε επίσης η δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη TiO_2 . Η δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανική εφαρμογή των διεργασιών της προσρόφησης και της φωτοκατάλυσης αφού συμβάλει στη μείωση του κόστους λειτουργίας των δυο μεθόδων, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Λέξεις κλειδιά: TiO_2 , διοξείδιο του τιτανίου, ZnO , οξείδιο του ψευδαργύρου, προσρόφηση, ετερογενής φωτοκατάλυση.

Abstract

The agricultural and livestock industries produce large quantities of agricultural waste, which cannot be disposed of directly in the natural environment. Their occurrence in surface and groundwater, but also in soil, intensifies global concern about the serious effects on human health and increases the scientific interest in finding new and more effective methods to remove their pollutants.

The object of the present study is to investigate the efficiency of adsorption and photocatalysis processes in the management of effluents from agricultural waste treatment systems. The samples used in our research resulted from the mixing of three types of livestock waste. Specifically, they came from liquid waste from a cheese factory, a pigsty and an olive mill. Initially, three mixtures of the waste were treated by a two-stage system (aerobic & anaerobic processes) followed by their post-treatment by adsorption and photocatalysis where the TiO₂ and ZnO catalysts were used.

The results of the above processes regarding the percentage of pollutant load removed from our samples, were particularly encouraging. In the 1st and 2nd sample of waste we observe that the best percentages of dirt removal were obtained in the case where a catalytic powder of constant concentration 500 ppm TiO₂ P-25 Degussa was used and the pH of the solution was adjusted to 2. In addition, remarkable results are observed after irradiation cases of experiments where in the respective solution in addition to the TiO₂ catalyst P-25 Degussa was added an amount of H₂O₂.

In order to complete the work, the possibility of recycling the TiO₂ catalyst was additionally examined. The recyclability of the catalyst is very important for the methods of adsorption and photocatalysis as it helps to reduce the cost of application of both methods, while at the same time avoiding additional burden on the environment. Exactly this property of durability and non-inactivation of the catalyst was studied by recycling the catalyst once.

Keywords: TiO₂, titanium dioxide, ZnO, zinc oxide, adsorption, photocatalysis ,

Πίνακας Περιεχομένων	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Θεωρητικό Μέρος.....	1
1. Εισαγωγή	2
1.1 Κτηνοτροφικά απόβλητα.....	3
1.1.1 Ορισμός.....	3
1.1.2 Η ελληνική κτηνοτροφική βιομηχανία σε αριθμούς.....	3
1.1.3 Χαρακτηριστικά κτηνοτροφικών αποβλήτων.....	5
1.1.4 Δυναμικό ρύπανσης.....	6
1.1.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις κτηνοτροφικών αποβλήτων.....	8
1.2 Απόβλητα τυροκομικών μονάδων.....	9
1.2.1 Ορισμός.....	9
1.2.2 Παράμετροι ελέγχου τυροκομικών αποβλήτων.....	9
1.3 Απόβλητα ελαιοτριβείου.....	10
1.3.1 Ορισμός.....	11
1.3.2 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.....	11
1.3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	12
1.3.4 Φαινολικές ενώσεις.....	12
1.4 Σκοπός παραγωγής μειγμάτων αποβλήτων.....	13
2. Μηχανισμός αναερόβιας επεξεργασίας- Αερόβιο σύστημα SBR.....	15
2.1 Η Βιοαποικοδόμηση.....	15
2.2 Αναερόβια χώνευση.....	16
2.2.1 Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	18
2.3 Αερόβιο σύστημα SBR.....	18
3.Οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης AOPs - Φωτοκατάλυση.....	20
3.1 Εισαγωγή	20
3.2 Φωτοκατάλυση.....	21
3.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	22
3.3.1 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	23
3.3.2 Εφαρμογές ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	25
3.3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	26
3.3.4 Παράγοντες που επιρεάζουν την διαδικασία της ετερογενούς Φωτοκατάλυσης.....	27
3.4 Πηγές ακτινοβολίας.....	29
3.4.1 Ηλιακή ακτινοβολία.....	30

3.4.2 Μήκος και ένταση ηλιακής ακτινοβολίας.....	30
3.5 Προσρόφηση.....	30
3.5.1 Προσροφητική ικανότητα Ζεόλιθου.....	31
4. Ημιαγώγιμα φωτοκαταλυτικά υλικά.....	32
4.1 Ηλεκτρονική θεωρία ημιαγωγών	32
4.1.1 Ημιαγωγοί τύπου n και p.....	32
4.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO ₂).....	34
4.3 Οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO).....	35
5. Επισκόπηση βιβλιογραφίας.....	35
6. Σκοπός διατριβής.....	37
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - Υλικά και μέθοδοι.....</u>	40
1.Εισαγωγή.....	40
1.1 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων.....	40
1.1.1 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών.....	40
1.1.2 Προσδιορισμός τιμής pH.....	41
1.1.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ΧΑΟ).....	41
1.1.4 Προσδιορισμός Ολικού – Διαλυτού Φωσφόρου.....	42
1.1.5 Προσδιορισμός ολικού - νιτρώδους - αμμωνιακού αζώτου.....	42
1.1.6 Προσδιορισμός της αγωγιμότητας.....	43
1.1.7 Προσδιορισμός συγκέντρωσης SO ₄ ⁻²	43
2. Αντιδραστήρια.....	44
2.1 Ημιαγώγιμα φωτοκαταλυτικά υλικά.....	44
2.2 Αγροκτηνοτροφικά απόβλητα.....	44
2.2.1 Διαδικασίες παρασκευής δειγμάτων.....	46
2.3 Όργανα – Συσκευές.....	47
3. Πειραματική διαδικασία.....	48
3.1 Παρασκευή διαλυμάτων.....	48
3.2 Ζυγισή.....	50
3.3 Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας.....	50
3.4 Δειγματοληψία.....	51
3.5 Μέτρηση απορρόφησης ορατής/υπεριώδους ακτινοβολίας.....	51
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Αποτελέσματα – Συμπεράσματα.....</u>	54

1. Εισαγωγή.....	54
2. Αποτελέσματα προσρόφησης – ετερογενούς φωτοκατάλυσης 1^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	55
2.1 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa στο 1 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	56
2.2 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa και H ₂ O ₂ στο 1 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου	57
2.3 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa, με pH=2 στο 1 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου	59
2.4 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa και ζεόλιθου στο 1 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	60
2.5 Χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO στο 1 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου	61
2.6 Συμπεράσματα προσρόφησης-φωτοκατάλυσης 1 ^{ου} δείγματος αποβλήτου.....	62
3. Αποτελέσματα προσρόφησης – ετερογενούς φωτοκατάλυσης 2^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	65
3.1 Πείραμα Φωτόλυσης 2 ^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	66
3.2 Πείραμα Φωτόλυσης 2 ^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου με προσθήκη H ₂ O ₂	66
3.3 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa στο 2 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου	67
3.4 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa και H ₂ O ₂ στο 2 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου	69
3.5 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa, με pH=2.1 στο 2 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	70
3.6 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa και ζεόλιθου στο 2 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου	71
3.7 Χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO στο 2 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	72
3.8 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa στο δείγμα του 2 ^{ου} αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου το οποίο έχει υποστεί μικρότερο ποσοστό αραίωσης	74
3.9 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa και H ₂ O ₂ στο δείγμα του 2 ^{ου} αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου το οποίο έχει υποστεί μικρότερο ποσοστό αραίωσης.....	75
3.10 Συμπεράσματα προσρόφησης-φωτοκατάλυσης 2 ^{ου} δείγματος αποβλήτου.....	76

4. Αποτελέσματα προσρόφησης – ετερογενούς φωτοκατάλυσης	
3^ο δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	79
4.1 Πείραμα Φωτόλυσης 3 ^ο δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	80
4.2 Πείραμα Φωτόλυσης 3 ^ο δείγματος με προσθήκη H ₂ O ₂	81
4.3 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa στο 3 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	82
4.4 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa και H ₂ O ₂ στο 3 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	84
4.5 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa, με pH=2 στο 3 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	85
4.6 Χρήση εμπορικού καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa και ζεόλιθου στο 3 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου	87
4.7 Χρήση εμπορικού καταλύτη ZnO στο 3 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	88
4.8 Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη TiO ₂ P-25 degussa στο 3 ^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	89
4.9 Συμπεράσματα για τα πειράματα προσρόφησης-φωτοκατάλυσης του 3 ^ο δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.....	92
5. Σύγκριση αποτελεσμάτων διεργασιών προσρόφησης-φωτοκατάλυσης 1^ο, 2^ο, 3^ο δείγματος δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου και συμπεράσματα.....	95
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u>.....	i
Π1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΟ	
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟ.....	ii
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>.....	iv

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Θεωρητικό Μέρος

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ύπαρξη του νερού στον πλανήτη μας αποτελεί κύριο συστατικό ανάπτυξης και διατήρησης της ζωής. Με τις φυσικές αλλά και τις χημικές του ιδιότητες καθιστάται απαραίτητο δομικό στοιχείο στην λειτουργία των βιολογικών κύκλων. Ταυτόχρονα το νερό επηρεάζει σημαντικά το κλίμα σε κάθε περιοχή λόγω των θερμικών ιδιοτήτων του. Η μόλυνση του νερού σε συνδιασμό με την σοβαρή μείωση στην ποσότητά του επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις στην ζωή αλλά και σε οποιαδήποτε άλλη δραστηριότητα στον πλανήτη μας.

Κρίνεται απαραίτητη η ύπαρξη αρκετής ποσότητας γλυκού νερού για να ικανοποιηθούν οι σύγχρονες αλλά και οι μελλοντικές ανάγκες σε πόσιμο νερό, σε νερό για αρδευτική, αλλά και βιομηχανική χρήση. Στις αρχές του 21^{ου} αιώνα ο πλανήτης μας αντιμετώπισε σοβαρά προβλήματα έλλειψης και ρύπανσης του νερού. Σύμφωνα με στοιχεία του WHO [1] η ραγδαία μείωση του νερού λόγω κλιματολογικών συνθηκών επιρέασε το 40% του ανθρώπινου πληθυσμού ενώ περισσότερο από 25% του πλυθισμού από προβλήματα υγείας σχετιζόμενα με το νερό.

Το νερό θα πρέπει να είναι καθαρό, απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς αλλά και από οποιαδήποτε βλαβερή ή τοξική ουσία ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να έχει την απαραίτητη επάρκεια σε οξυγόνο. Εφόσον το νερό δεν παρουσιάζει τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τότε χαρακτηρίζεται ως ρυπασμένο. Η ρύπανση του νερού μπορεί να προέλθει:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

- Με μείωση του διαλυμένου σε αυτό οξυγόνου.
- Με την παρουσία σε αυτό τοξικών ή άλλων βλαβερών ουσιών.

Οι παραπάνω μορφές ρύπανσης προέρχονται από:

- Τις βιομηχανίες οι οποίες προκαλούν χημική, τοξική αλλά και βιολογική ρύπανση.
- Τις ανθρώπινες δραστηριότητες ,οι οποίες δημιουργούν κυρίως χημική και βιολογική ρύπανση.

Στις μέρες μας, η ραγδαία μεταβολή του τρόπου ζωής προκαλεί σοβαρότατα προβλήματα στο περιβάλλον. Ένα από αυτά είναι η αύξηση στην παραγωγή ρυπογόνων αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων. Οι γεωργικές, αλλά και κτηνοτροφικές βιομηχανίες, παράγουν μεγάλες ποσότητες αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων τα οποία δεν μπορούν να διατεθούν απευθείας στο φυσικό περιβάλλον. Η κατάληξή τους στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, αλλά και στο έδαφος προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ενώ ταυτόχρονα αυξάνει το επιστημονικό ενδιαφέρον για την ανακάλυψη αποτελεσματικών μεθόδων ώστε να απομακρυνθεί το ρυπαντικό φορτίο τους.

1.1 ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

1.1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Τα κτηνοτροφικά απόβλητα και συγκεκριμένα τα απόβλητα χοιροστασιών είναι στερεής ή υγρής μορφής (περιέχουν νερό, κοπριές ,ούρα ζώων, υπολείμματα ζωοτροφών) και παράγονται σε κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις αγροτικών ζώων όπως χοιρινών. Τα απόβλητα αυτά χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλά ποσοστά ρυπαντικού φορτίου και διαχειρίζονται με τεχνικές όπως αερόβια - αναερόβια χώνευση, κ.λπ. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι έχουν πάψει να έχουν οικονομικό ενδιαφέρον για τον παραγωγό και η περαιτέρω επεξεργασία τους θεωρείται οικονομικά ασύμφορη [2].

1.1.2 Η ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΕ ΑΡΙΘΜΟΥΣ

Στην Ελλάδα εδώ και δεκαετίες αρκετές οικογένειες ασχολούνται με την γεωργία και την κτηνοτροφία. Το 2016, σύμφωνα με την Ελληνική Στατιστική Αρχή, οι συμμετοχές της χώρας στην εκτροφή χοίρων ανήλθαν στις 17.829 ενώ ο αριθμός των ζωικών μονάδων υπολογίστηκε στις 170.748.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

-	<u>Συμμετοχές στην Ελλάδα</u> <u>(Holdings)</u>	<u>Ζωικές Μονάδες</u> <u>(Livestock Units)</u>
<u>Βοοειδή</u>	<u>14.699</u>	<u>455.704</u>
<u>Βουβάλια</u>	<u>75</u>	<u>3.386</u>
<u>Χοίροι</u>	<u>17.829</u>	<u>170.748</u>
<u>Προβατοειδή</u>	<u>86.030</u>	<u>822.763</u>

Πίνακας 1: Συμμετοχές ατόμων που ασχολούνται με την κτηνοτροφία και ζωικές μονάδες ανά κατηγορία ζώου στην Ελληνική επικράτεια [Πηγή: Αρχή, Ε. Σ. Εκμεταλλεύσεων, Κ. Δελτίο Τύπου. 2016]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι πρώτες δέκα περιφερειακές ενότητες της χώρας με τις περισσότερες συμμετοχές στην κτηνοτροφία και σύνολα ζώων [3].

Περιφερειακή Ενότητα	Συμμετοχές στην Ελλάδα	Ζωικές Μονάδες
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ	19.981	173.405
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΗΛΕΙΑΣ	14.257	50.295
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	11.197	80.451
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΑΧΑΪΑΣ	10.409	63.486
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΧΑΝΙΩΝ	8.858	46.653
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΛΑΡΙΣΑΣ	7.344	137.407
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΛΕΣΒΟΥ	7.013	46.987
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΤΡΙΚΑΛΩΝ	6.970	63.453
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΡΕΘΥΜΝΟΥ	6.949	111.343

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ	6.712	31.496
-----------------------------------	-------	--------

Πίνακας 2: Σύνολο συμμετοχών στην κτηνοτροφία και ζωικών μονάδων ανά Περιφερειακή Ενότητα [Πηγή: Αρχή, Ε. Σ. Εκμεταλλεύσεων, Κ. Δελτίο Τύπου. **2016**]

1.1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις παράγουν απόβλητα σε υγρή και στερεή μορφή. Ανεξαρτήτως του ποσοστού υγρών-στερεών στο μείγμα, στα περισσότερα απόβλητα εφαρμόζεται διαχωρισμός του μείγματος είτε με φυσικό τρόπο (καθίζηση) είτε με μηχανικό. Η σύσταση, ο όγκος και η μορφή του κάθε μείγματος εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες.

- Είδος ζώου
- Ηλικία ζώου
- Συνθήκες εκτροφής

Τα κτηνοτροφικά απόβλητα χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το ποσοστό νερού που περιέχουν.

- **υγρής μορφής** με πάνω από 95% περιεκτικότητα σε νερό
- **στερεής μορφής** με περιεκτικότητα σε νερό κάτω από 80%

Κατηγορία Ρευστότητας	Νερό (%)	Είδος Αποβλήτων
Στερεά	<80%	Κοπριά χοίρων .
		Στερεές ουσίες μηχανικού διαχωρισμού υγρών αποβλήτων χοιροστασίου.
		Στερεά μηχανικού διαχωρισμού υγρών αποβλήτων μετά από διαβροχή τους μέχρι κορεσμού με νερό.

Υγρά	>95%	Απόβλητα εξόδου χοιροστασίου αραιωμένα με νερά πλυσίματος.
		Υγρά προερχόμενα από στράγγιση κοπριάς .
		Υγρά εξόδου των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των αποβλήτων πριν την τελική τους διάθεση.

Πίνακας 3: Είδη κτηνοτροφικών αποβλήτων ανά κατηγορία ρευστότητας [Πηγή: Γεωργακάκης, Δ. « Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων » , Τόμος Γ Στερεά Γεωργικά Απόβλητα 2000] .

Ο συνολικός όγκος των παραγόμενων αποβλήτων είναι μεγαλύτερος από τον αρχικό όγκο που παράγεται από τα ζώα επειδή υφίσταται αραίωση από νερά. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι δυο κτηνοτροφικές μονάδες με την ίδια δυναμικότητα σε ζώα μπορούν να παράγουν διαφορετικούς όγκους αποβλήτων .

1.1.4 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Τα απόβλητα μονάδας εκτροφής χοίρων έχουν οργανική προέλευση και περιέχουν πάνω από 80% ολικά στερεά [2]. Η σύστασή τους εξαρτάται από το πρόγραμμα εκτροφής, τον αριθμό αλλά και την ηλικία των ζώων. Επομένως, τα απόβλητα αυτά είναι λιγότερο ή περισσότερο πλούσια σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη, φαινόλες και ανόργανες ουσίες. Για την εκτίμηση του **βιολογικού ή οργανικού δυναμικού ρύπανσης των υγρών αποβλήτων** χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες παράμετροι:

Ολικά Στερεά (Total Solids): Είναι το στερεό υπόλειμμα που παραμένει όταν ένα προζυγισμένο δείγμα αποβλήτου υποστεί εξάτμιση σε θερμοκρασία 103-105 °C.

Πτητικά στερεά (Volatile Solids): Προκύπτουν μετά τον προσδιορισμό των Ο.Σ με την αποτέφρωση του δείγματος στους 550 °C [2].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

Αιωρούμενα Στερεά (Suspended Solids): Τα αιωρούμενα στερεά είναι η ποσότητα των στερεών που αιωρούνται στο δείγμα των αποβλήτων.

Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο πέντε ημερών (BOD₅): Το BOD₅ ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται από αερόβιους μικροοργανισμούς για την βιοοξειδωση ενός λίτρου αποβλήτου (mg/l) σε διάστημα 5 ημερών [4].

Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD): Το COD εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που χρειάζεται για την οξείδωση της οργανικής ύλης των αποβλήτων σε CO₂ και H₂O με χημικά μέσα [2]. Για τον προσδιορισμό του απαιτείται χρονικό διάστημα 3 ωρών.

Η μέτρηση των δύο παραμέτρων (COD και BOD₅) αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης τοξικών και οργανικών ουσιών στο απόβλητο που δεν υφίστανται βιοαποικοδόμηση [4].

Ολικό άζωτο, φώσφορος και κάλιο

Τα απόβλητα χοιροστασίου περιέχουν μεγάλες ποσότητες σε N, P και K. Τα απόβλητα χοιροστασίου, [5] περιέχουν

- ολικό P ο οποίος κυμαίνεται σε 0,0748 kg/ημέρα/1000kg ζωντανού βάρους
- ολικό N 0,39 kg/ημέρα/1000kg ζωντανού βάρους
- K εκτιμάται στα 0,10 kg/ημέρα/1000kg ζωντανού βάρους [6].

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων χοιροστασίου (κοπριά και ούρα) πριν την ανάμειξη τους με νερά πλυσίματος.

Κατηγορία Ζώου	Ειδικό βάρος (kgL ⁻¹)	Ημερήσιος Όγκος Αποβλήτων (Lkg ⁻¹ Ζωντανού Βάρους)	Ολικά Στερεά (kg100L ⁻¹ αποβλήτου)	Πτητικά Στερεά (%Ολικά Στερεά καθαρό βάρος)
Χοίροι	0,977	0,058	10	80

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά αποβλήτων χοιροστασίου [Πηγή: Γεωργακάκης, Δ. « Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων », Τόμος Γ Στερεά Γεωργικά Απόβλητα 2000]

Κατηγορία Ζώου	Ειδικό Βάρος (KgL-1)	Πτητικά Στερεά (%κ.β.)	BOD ₅ (%κ.β.)	COD (%κ.β.)	COD/BOD ₅
Χοίροι	0,977	8	3,1	9,6	3

Πίνακας 5: Παράμετροι προσδιορισμού ρυπαντικού φορτίου, οργανικής προέλευσης, αποβλήτων χοιροστασίου [Πηγή: Γεωργακάκης, Δ. « Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων » , Τόμος Γ Στερεά Γεωργικά Απόβλητα **2000**].

Στον παραπάνω πίνακα δίνονται ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων που προσδιορίζουν το ρυπαντικό φορτίο των αποβλήτων χοιροστασίου. Με βάση τον παραπάνω πίνακα τα απόβλητα χοίρων έχουν χαμηλό λόγο COD/BOD₅ που σημαίνει ότι μπορούν να βιοαποικοδομηθούν σε μεγαλύτερο βαθμό.

1.1.5 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται εντατικοποίηση στον τομέα της κτηνοτροφίας λόγω της αύξησης του πληθισμού με απόρροια να παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων. Παραδοσιακά τα διάφορα αγροκτηνοτροφικά απόβλητα χρησιμοποιούνταν ως εδαφοβελτιωτικά με αξιόλογες αποδόσεις στις καλλιέργειες. Ωστόσο η αύξηση του χωνευμένου υπολείμματος των κτηνοτροφικών εγκαταστάσεων σε συνδιασμό με την αλόγιστη χρήση του, προκάλεσε σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Το πρόβλημα αυξάνεται λόγω:

- έλλειψης χώρου όπου θα μπορούσαν να διατεθούν τα αγροκτηνοτροφικά απόβλητα
- απουσία οικονομικού ενδιαφέροντος για περαιτέρω επεξεργασία τους

Με βάση τα παραπάνω οδηγούμαστε σε απευθείας εναπόθεσή τους στο έδαφος ή σε διάφορες υδάτινες μήτρες με δυσμενείς συνέπειες για το περιβάλλον. Οι πιο σοβαρές επιπτώσεις των αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων είναι:

- **η δυσοσμία** η οποία προέρχεται από την μη ελεγχόμενη αναερόβια διεργασία λόγω κακής διαχείρισης των αποβλήτων [7].
- **διάφοροι παθογόνοι μικροοργανισμοί και παράσιτα** τα οποία υπάρχουν στα κόπρανα των ζώων και προκαλούν σημαντικές μολυσματικές ασθένειες όπως η σαλμονέλα, ο σταφυλόκοκκος και ο στρεπτόκοκκος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

Ιδιαίτερα τα απόβλητα μονάδων εκτροφής χοίρων τα οποία περιέχουν πολύ μεγάλα ποσοστά ρυπαντικού φορτίου, εάν δεν χειριστούν σωστά μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση.

1.2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ

1.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Τα απόβλητα τυροκομείου προέρχονται από την παραγωγή διαφόρων τυροκομικών προϊόντων. Τα απόβλητα δεν έχουν κανένα οικονομικό ενδιαφέρον για τον παραγωγό και η περαιτέρω επεξεργασία τους θεωρείται οικονομικά ασύμφορη [2]. Μια τυροκομική μονάδα παράγει απόβλητα τα οποία προέρχονται από την γραμμή παραγωγής γάλακτος, βουτύρου και ιδιαιτέρως από την παραγωγή σκληρού τυριού. Τα απόβλητα είναι πλούσια σε πρωτεΐνες, ένζυμα, λίπη, υδατάνθρακες, οργανικά και ανόργανα άλατα. Μεγαλύτερα ποσοστά ρυπαντικού φορτίου παρατηρούνται κατά την παραγωγή του τυρογάλακτος λόγω των πολλών αιωρούμενων στερεών που υπάρχουν στα απόβλητα αλλά και του αλατιού που προστίθεται σε ορισμένα τυριά.

Τα υγρά απόβλητα των τυροκομικών μονάδων, τα οποία θεωρούνται τα πιο σημαντικά και επιβαρυντικά για το περιβάλλον, προκύπτουν από:

- Τις απώλειες γάλακτος κατά την πλήρωση των δεξαμενών
- Τα υπολείμματα τυροπήγματος.
- Διαρροές από υπερχειλίσεις των δεξαμενών, από ελαττωματική λειτουργία του εξοπλισμού, από τις σωληνώσεις, από ατυχήματα κατά τη μεταφορά του γάλακτος, κ.α.,
- Απώλειες υλικών κατά την εκκίνηση και κατά τη διακοπή των παραγωγικών διαδικασιών,
- Το πλύσιμο του μηχανολογικού εξοπλισμού,
- Το πλύσιμο των σκευών και των καλουπιών που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία,
- Το πλύσιμο των χώρων του εργοστασίου (δάπεδα, τοίχοι κλπ.),
- Το πλύσιμο των βυτιοφόρων,
- Την ψύξη των μηχανημάτων (εναλλάκτες θερμότητας, δεξαμενές κλπ.),
- Λύματα προσωπικού.

1.2.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μέτρηση της οργανικής ρύπανσης στα υγρά απόβλητα τυροκομείου είναι αυτές που αναφέρθηκαν και για τα κτηνοτροφικά απόβλητα.

Τα υγρά απόβλητα των τυροκομείων χωρίζονται σε υγρά ψύξεως, που αντιπροσωπεύουν τα 2/3 ή και περισσότερο του συνολικού όγκου των αποβλήτων και είναι σχετικά καθαρά, καθώς και τα απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας, των οποίων η σύνθεση εξαρτάται από το είδος της μονάδας παραγωγής [8].

Οι γαλακτοβιομηχανίες παράγουν υγρά απόβλητα που περιέχουν κυρίως γάλα ή προϊόντα γάλακτος καθώς και διάφορες απορρυπαντικές ουσίες με αποτέλεσμα το πολύ υψηλό οργανικό φορτίο, υψηλά επίπεδα αζώτου και φωσφόρου, όπως και διακυμάνσεις ως προς το pH και τη θερμοκρασία (λόγω των βασικών και όξινων χημικών ουσιών καθαρισμού που υπάρχουν) [9].

Χαρακτηριστικά Αποβλήτων	Συγκέντρωση (mg/l)	
	Διάστημα Τιμών	Μέση Τιμή
BOD ₅	40 - 45.000	2.300
COD	80 - 95.000	4.500
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)	24 - 4.500	820
Ολικά Στερεά (SS)	135 - 8.500	2.500
Λίπη και Έλαια (FOG)	35 - 500	209
Αζωτο (N)	1 - 180	64
Φώσφορος (PO ₄)	3 - 70	48
Συντελεστής Φόρτισης (kg BOD/kg ανεπεξέργαστου γάλακτος)	0,2 – 7,1	5,8
Όγκος αποβλήτων (m ³ / tn γάλακτος)	0,1 – 7,1	2,5
Ph	4,4 – 9,5	7,2
Θερμοκρασία (°C)	18 - 55	35

Πίνακας 6. Ποιοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων τυροκομείων [Πηγή: Παυλής Ευάγγελος, Διαχείριση Τυροκομικών Αποβλήτων 2017] .

1.3 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

1.3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η ελιά ανήκει στην οικογένεια Oleaceae και το γένος Olea περιλαμβάνει πάνω από 30 είδη. Αυτά είναι διασκορπισμένα σ' όλο τον πλανήτη, όμως το 97% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου συγκεντρώνεται στη περιοχή της Μεσογείου. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα, παράγοντας το 80% της παγκόσμιας παραγωγής.

Στην Ελλάδα, η ελιά είχε από την αρχαιότητα ξεχωριστή θέση και είχε συνδεθεί με τη διατροφή, τη θρησκεία, την υγεία και την τέχνη. Σήμερα είναι η πρώτη σε σπουδαιότητα δενδρώδης καλλιέργεια στη χώρα μας, αφού καταλαμβάνει σε έκταση το 15% περίπου της καλλιεργούμενης γης και το 75% των εκτάσεων που είναι φυτεμένες με δέντρα. Με τα προϊόντά της, η ελιά συμμετέχει κάθε χρόνο στα συνολικά εθνικά έσοδα. Υπολογίζεται ότι υπάρχουν γύρω στα 130 εκατομμύρια ελαιόδεντρα, 2800 ελαιοτριβεία, 500 συσκευαστήρια – ραφιναριστήρια - πυρηνελαιουργεία και 80 εργοστάσια επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς [10],[11].

1.3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης και ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα στο χώρο των γεωργικών βιομηχανιών. Χαρακτηρίζονται από ιδιότητες όπως:

- Έντονο χρώμα
- Άσχημη μυρωδιά
- Οργανικές ενώσεις
- Φαινολικές ενώσεις
- Μεγάλο αριθμό στερεών

Η σύσταση των αποβλήτων εξαρτάται από [12]:

- ✓ Το είδος της ελιάς
- ✓ Την εποχή που συλλέγεται ο καρπός
- ✓ Την περιεκτικότητα του καρπού σε νερό
- ✓ Τις συνθήκες καλλιέργειας του εδάφους
- ✓ Την χρήση λιπασμάτων
- ✓ Την παραγωγή του ελαιολάδου

1.3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η απευθείας διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου στο υπάρχον αποχετευτικό δίκτυο είναι απαγορευμένη, καθώς δημιουργεί πολλά προβλήματα. Επίσης σε όλες τις ελαιοπαραγωγές χώρες, υπάρχει αυστηρή νομοθεσία για την ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείων στους φυσικούς αποδέκτες.

Γενικά, η διάθεση των αποβλήτων μπορεί να καταστρέψει την ικανότητα αυτοκαθαρισμού των συστημάτων και να δημιουργήσει μια σειρά από προβλήματα όπως:

- Οπτική ρύπανση και προβλήματα δυσοσμίας
- Επιπτώσεις στα ύδατα και τους υδρόβιους οργανισμούς
- Προβλήματα ευτροφισμού
- Δημιουργία ανοξικών συνθηκών
- Αδιαπέρατο φιλμ (συσσωρευμένα λίπη στην επιφάνεια των υδάτων που εμποδίζουν τις ακτίνες του ήλιου να εισχωρήσουν στην υδάτινη στήλη) [13]
- Χρωματισμό φυσικών υδάτων (λόγω της οξείδωσης και του πολυμερισμού των τανινών) [13]
- Επιπτώσεις στο έδαφος
- Αλλαγές στο πορώδες του εδάφους [12]
- Μικροβιοστατική και μικροβιοκτόνο δράση [14]
- Φυτοτοξική δράση
- Ύπαρξη πολυφαινολών
- Αύξηση αλάτων
- Παρουσία οργανικών οξέων

Ιδιαίτερη αναφορά, σε αυτό το σημείο, πρέπει να γίνει στο περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε φαινολικές ενώσεις.

1.3.4 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται στα φυτά και είναι μέρος του αμυντικού τους μηχανισμού, για την προστασία τους από έντομα και παθογόνους μικροοργανισμούς. Η ποσότητά τους στον ελαιόκαρπο εξαρτάται κυρίως από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες και το στάδιο ωριμότητάς τους. Άγουρες ελιές έχουν και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ελαιοευρωπεΐνη (η οποία είναι το κύριο φαινολικό συστατικό της ελιάς) [11]. Οι πολυφαινόλες είναι υδατοδιαλυτές ενώσεις και κατά την παραγωγή του ελαιολάδου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

μεταφέρονται κυρίως στην υδάτινη φάση. Στα απόβλητα ελαιοτριβείου έχουν ανιχνευτεί πάνω από τριάντα φαινολικές ενώσεις. Η παρουσία των φαινολικών ενώσεων στα απόβλητα ελαιοτριβείου είναι ίσως το σημαντικότερο εμπόδιο για την αποτοξικοποίηση του αποβλήτου [15].

1.4 ΣΚΟΠΟΣ ΠΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Με βάση τα στατιστικά στοιχεία που παραθέσαμε παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι καθίσταται αναγκαία η διαδικασία μείξης και μελέτης των παραπάνω κατηγοριών αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων. Στην Ελλάδα, τα απόβλητα του αγροτοβιομηχανικού τομέα υπάρχουν σε αφθονία. Οι περισσότερες αγροτοβιομηχανίες, όπως π.χ. τα ελαιοτριβεία και τα τυροκομεία, λειτουργούν σε περιοδική βάση αφού τα προϊόντα τους είναι εποχιακά (π.χ η συλλογή ελαιοκάρπου και η παραγωγή ελαιολάδου λαμβάνουν χώρα κατά τη χειμερινή περίοδο). Ως άμεσο αποτέλεσμα, τα παραγόμενα απόβλητα από αυτές τις βιομηχανίες παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις τόσο στην ποσότητα, όσο και στα ρυπογόνα χαρακτηριστικά τους. Επιπλέον, οι διάφορες μονάδες είναι διασκορπισμένες σε μεγάλες αποστάσεις και η δυναμικότητά τους είναι σχετικά μικρή. Αν και οι μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια είναι επιστημονικά τεκμηριωμένες και αποδοτικές, δεν μπορούν να εφαρμοστούν αυτόνομα σε κάθε κτηνοτροφική μονάδα λόγω υψηλού κόστους. Ταυτόχρονα, η διακοπή της λειτουργίας μιας μονάδας επεξεργασίας για σημαντικό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια η επανεκκίνησή της, λόγω της εποχιακής λειτουργίας των αγροτοβιομηχανιών, προκαλεί σημαντικά τεχνικά προβλήματα και ταυτόχρονα αυξημένο λειτουργικό κόστος λόγω των απαιτούμενων επισκευών και συντήρησης της μονάδας μετά την παρατεταμένη αδρανοποίησή της. Η χρήση μειγμάτων διαφορετικών αποβλήτων, κατά τη διάρκεια του έτους, μπορεί να εξασφαλίσει τη συνεχή λειτουργία μιας μονάδας επεξεργασίας, αποφεύγοντας την επανεκκίνησή της κατά την περίοδο παραγωγής συγκεκριμένων αποβλήτων. Επιπρόσθετα, τα αναμειγμένα απόβλητα μπορεί να αποτελέσουν ένα πιο «εξισορροπημένο» μίγμα που θα είναι καταλληλότερο για χώνευση χωρίς την ανάγκη για την προσθήκη θρεπτικών ουσιών.

Η διάθεση των ανωτέρω υγρών αποβλήτων χωρίς κατάλληλη επεξεργασία αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς ανάλογα με την προέλευσή τους, εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο (π.χ. COD 30.000 mg/L, αιωρούμενα στερεά 45.000 mg/L, αμμωνιακά ιόντα 2.000 mg/L κλπ), πολυφαινόλες και τανίνες, προκαλώντας ανεπανόρθωτες επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα και στο περιβάλλον γενικότερα. Για την επεξεργασία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

τους, έχουν προταθεί αρκετές διαφορετικές προσεγγίσεις που βασίζονται σε φυσικοχημικές και /ή βιολογικές μεθόδους. Παρά ταύτα, καμία από αυτές δεν έχει βρει ουσιαστική εφαρμογή λόγω του υψηλού κόστους που συνεπάγεται η εγκατάσταση και λειτουργία τους για μονάδες μικρής κλίμακας.

Από την άλλη μεριά, κύριο μέλημα των χωρών, ιδιαίτερα μάλιστα για τα αγροκτηνοτροφικά απόβλητα είναι η βέλτιστη αξιοποίηση του ενεργειακού τους περιεχομένου, καθώς και η ανάπτυξη του δικτύου συλλογής τους. Παράλληλα, καθώς η προώθηση των ΑΠΕ στη χώρα μας αποτελεί σημαντικότερη προτεραιότητα για την προστασία του κλίματος και τη βιώσιμη ανάπτυξη, οι εφαρμογές παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας από βιομάζα /αγροκτηνοτροφικά απόβλητα αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Σύμφωνα με συντηρητικούς υπολογισμούς, τα οργανικά απόβλητα που παράγονται από τις αγροκτηνοτροφικές μονάδες στη χώρα μας μπορούν να τροφοδοτήσουν πολλές μονάδες βιοαερίου, καθώς παράγονται περίπου 17 εκατ. τόνοι υποπροϊόντων και αποβλήτων με ισχύ καυσίμων περίπου 300 MW.

Για τα υγρά απόβλητα από τις μονάδες βιοαερίου με αναερόβια χώνευση, ο συνηθέστερος τρόπος διάθεσης στην Ευρώπη είναι στο έδαφος, με την προϋπόθεση της διαθεσιμότητας μεγάλων εκτάσεων γης. Όμως, το υγρό κλάσμα του χωνεμένου υπολείμματος, έχοντας υψηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις σε NH_3/NH_4 , είναι υπεύθυνο για την έκλυση αμμωνίας και νιτρικών στην ατμόσφαιρα [16].

Για την ασφαλή λοιπόν διάθεση των υγρών υπολειμμάτων / αποβλήτων από τις μονάδες παραγωγής βιοαερίου με αναερόβια χώνευση αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων, επιβάλλεται η μετεπεξεργασία τους με σκοπό να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, το αμμωνιακό άζωτο, ο φώσφορος, οι θειούχες ενώσεις και να μειωθούν τα παθογόνα βακτήρια. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας όπως παρατεταμένος αερισμός, μεμβράνες, υπερδιήθηση κλπ, των οποίων η επιλογή εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση του προς επεξεργασία χωνεμένου υγρού αποβλήτου. Ανάλογα με τις τεχνικές επεξεργασίας, επηρεάζεται το κόστος λειτουργίας και η μετέπειτα διάθεση του επεξεργασμένου αποβλήτου. Οι μέθοδοι επεξεργασίας του χωνεμένου υγρού υπολείμματος από μονάδες βιοαερίου μπορούν να διακριθούν σε γενικές κατηγορίες ως εξής:

- Ξήρανση και κομποστοποίηση
- Εδαφική διάθεση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

- Βιολογική Επεξεργασία
- Προχωρημένη βιολογική επεξεργασία με προσθήκη μεμβρανών υπερδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης

Εξετάζοντας τις μεθόδους επεξεργασίας του υγρού χωνεμένου υπολείμματος, συμπεραίνεται ότι η φίλτρανση μέσω μεμβρανών είναι η μόνη τεχνολογία, μέσω της οποίας μπορεί να επιτευχθεί μια ικανοποιητική ποιότητα εκροής προς άμεση διάθεση στους υδάτινους αποδέκτες [17]. **Επιπλέον, η ευελιξία της τεχνολογίας μεμβρανών επιτρέπει τη σύζευξη με τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων [18].** Αυτό μπορεί να καταστεί δυνατό είτε στο στάδιο της προεπεξεργασίας για την απομάκρυνση οργανικών ουσιών που μπορεί να προκαλέσουν επιμόλυνση της μεμβράνης από το ρεύμα τροφοδοσίας, όπως επίσης μετά την επεξεργασία για την οξείδωση εκείνων των οργανικών ουσιών που διαπέρασαν τη μεμβράνη. Οι προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες που έχουν συνδυαστεί πειραματικά επιτυχώς με μεμβράνες για την απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου από τα αγροκτηνοτροφικά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο οι UV/H₂O₂, photo-Fenton και η ετερογενής φωτοκατάλυση [19].

2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ- ΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ SBR

2.1 ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

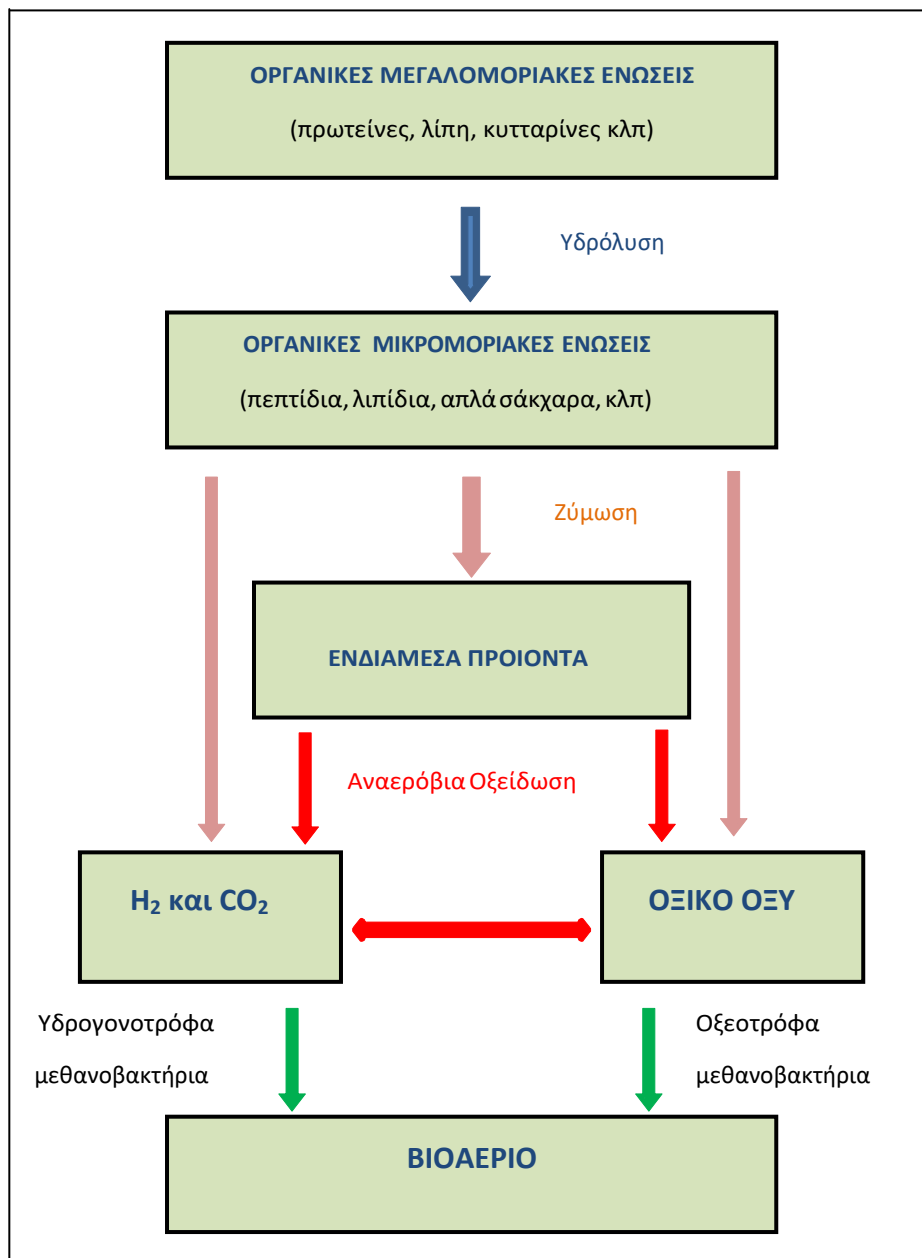
Η «βιοαποικοδόμηση» είναι ένας μηχανισμός μετατροπής της οργανικής ύλης σε ανόργανη μέσω της παρέμβασης διαφόρων οργανισμών, των «αποικοδομητών». Οι αποικοδομητές είναι συνήθως μικροοργανισμοί οι οποίοι εξασφαλίζουν την απαραίτητη ενέργεια και θρεπτικά στοιχεία (ύλη) διασπώντας οργανικές ενώσεις, συνήθως της νεκρής έμβιας ύλης. Τα συνήθη τελικά προϊόντα της βιοαποικοδόμησης είναι ανόργανες ενώσεις του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου και του θείου. Παρουσία οξυγόνου η βιοαποικοδόμηση, γνωστή και ως «αερόβια χώνευση», καταλήγει στην πλήρη οξείδωση της οργανικής ύλης παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα [CO₂], οξυγόνο [O₂] και νερό [H₂O], ενώ συγχρόνως εκλύεται στο περιβάλλον σημαντική ποσότητα θερμότητας, ως μέρος της ενέργειας που είχε αποθηκευτεί στην οργανική ύλη. Αντίθετα, απουσία οξυγόνου η βιοαποικοδόμηση, γνωστή και ως «αναερόβια χώνευση», δεν καταλήγει σε πλήρη οξείδωση, ακριβώς γιατί γίνεται απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος της αρχικής ενέργειας της οργανικής ύλης να μην εκλύεται στο περιβάλλον αλλά να παραμένει αποθηκευμένη σε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Θεωρητικό μέρος

ανόργανες ενώσεις του άνθρακα, κυρίως στο μεθάνιο [CH₄]. Τα αέρια προϊόντα της αναερόβιας βιοαποικοδόμησης ονομάζονται «βιοαέριο».

2.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η αναερόβια χώνευση ως διεργασία μετατροπής της άχρηστης οργανικής ύλης σε ανόργανη είναι μια διεργασία η οποία, αφενός μειώνει την αρχική μάζα της οργανικής ύλης και αφετέρου την καθιστά λιγότερο ενοχλητική, ενώ συγχρόνως παράγει διαχειρίσιμη ενέργεια υπό τη μορφή βιοαερίου. Τα κτηνοτροφικά απόβλητα είναι μια κατηγορία αποβλήτων στα οποία βρίσκει ευρεία εφαρμογή η τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης, χωρίς να αποκλείονται άλλου είδους απόβλητα [7]. Η τυπική τεχνολογία αναερόβιας χώνευσης βασίζεται στην κατασκευή μιας κλειστής δεξαμενής στην οποία επικρατούν αναερόβιες συνθήκες και η οποία διαθέτει μια είσοδο για την τροφοδοσία τη οργανικής ύλης και δύο εξόδους, μία για το παραγόμενο βιοαέριο και μία για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης που έχει βιοαποικοδομηθεί (ιλύς). Η δεξαμενή αυτή ονομάζεται «αντιδραστήρας» ή «χωνευτήρας». Η βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης ολοκληρώνεται σε τέσσερα στάδια, όπως παρουσιάζονται συνοπτικά στο πιο κάτω σχήμα. Τα στάδια αυτά είναι: α) υδρόλυση, β) ζύμωση, γ) αναερόβια οξείδωση και δ) η παραγωγή μεθανίου [20].



Εικόνα 1: Στάδια αποικοδόμησης της οργανικής ουσίας για την παραγωγή βιοαερίου στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

2.2.1 ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

- Υδρόλυση: Η υδρόλυση είναι το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Στο στάδιο αυτό οι μεγάλες οργανικές ενώσεις, όπως είναι οι πρωτεΐνες, τα σάκχαρα και τα λίπη αποικοδομούνται σε μικρότερες, όπως είναι τα πεπτίδια, τα απλά σάκχαρα, και τα λιπίδια.
- Ζύμωση: Το στάδιο της ζύμωσης είναι το δεύτερο κατά σειρά στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Στο στάδιο αυτό τα προϊόντα του πρώτου σταδίου χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα από τα βακτήρια της ζύμωσης που τα μετατρέπουν σε οργανικά οξέα, αλκοόλες, αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.
- Αναερόβια οξείδωση: Το στάδιο της αναερόβιας οξείδωσης είναι το τρίτο κατά σειρά στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Τα βακτήρια του σταδίου αυτού χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές ομάδες ενώσεων παράγουν κυρίως υδρογόνο, ανιόντα οξικού οξέος $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ και διοξείδιο του άνθρακα. Χρησιμοποιούν αφενός τα προϊόντα του πρώτου σταδίου που δεν χρησιμοποιήθηκαν στο δεύτερο, δηλαδή τα λιπαρά οξέα και τις κυκλικές οργανικές ενώσεις, και αφετέρου τα απόβλητα του δεύτερου σταδίου όπως για παράδειγμα οργανικά οξέα και αλκοόλες.
- Παραγωγή μεθανίου: Το στάδιο της παραγωγής μεθανίου είναι το τέταρτο και τελευταίο κατά σειρά στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Τα βακτήρια του σταδίου αυτού χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα τα απόβλητα του προηγούμενου σταδίου, δηλαδή το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και τα ανιόντα του οξικού οξέος (οξικό), προκειμένου να παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ένα μίγμα αερίων που, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ονομάζεται «βιοαέριο».

2.3 ΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ SBR

Ο αερόβιος αντιδραστήρας SBR έχει σαν σκοπό την επεξεργασία των αποβλήτων τα οποία προέρχονται από την απορροή του αναερόβιου χωνευτήρα. Αποτελείται από μια δεξαμενή η οποία εξασφαλίζει τις απαραίτητες συνθήκες αερισμού αλλά και τα κατάλληλα ποσοστά αραίωσης των εισερχόμενων αποβλήτων. Η λειτουργία του βασίζεται στα παρακάτω στάδια:

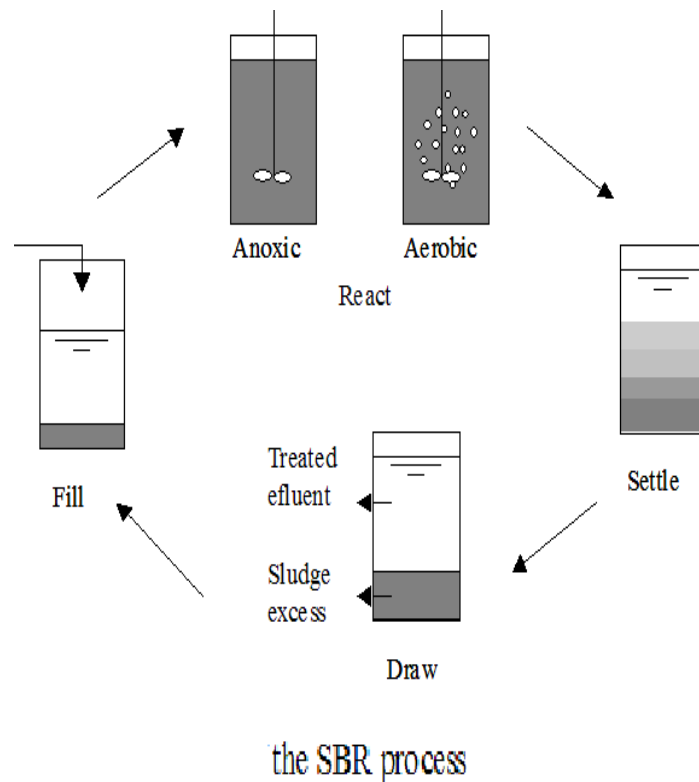
Στο 1^ο στάδιο διοχετεύονται και αραιώνονται κατάλληλα τα υγρά απόβλητα τα οποία προέρχονται από την απορροή του αναερόβιου χωνευτήρα.

Στο 2^ο στάδιο επικρατούν κατάλληλες συνθήκες αερισμού και πραγματοποιείται η κατανάλωση του οργανικού φορτίου από την βιομάζα.

Στο 3^ο στάδιο σε συνθήκες ηρεμίας πραγματοποιείται διαχωρισμός των στερεών (καθίζηση) από το υγρό απόβλητο.

Στο 4^ο στάδιο γίνεται απόρριψη του παραγόμενου υπερκείμενου από τον αντιδραστήρα ως εκροή.

Ο αντιδραστήρας SBR υπερτερεί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων λόγω του ότι παρουσιάζει μεγάλη προσαρμοστικότητα αλλά και ευελιξία στη χρήση του. Τα εν λόγω πλεονεκτήματα προέρχονται από την κυκλική εναλλαγή των φάσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Έτσι, τα κυκλικά στάδια λειτουργίας του SBR μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν οποιαδήποτε χρονική στιγμή, προκειμένου να αντισταθμιστούν τυχόν μεταβολές στις συνθήκες επεξεργασίας [21,22,23].

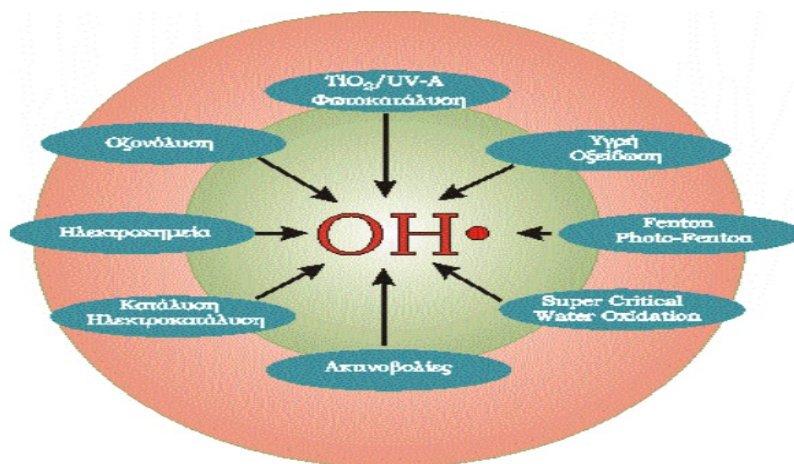


Εικόνα 2: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα SBR.

3 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΟΡs - ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής αύξηση στην παραγωγή των αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων οδηγεί στην ανάγκη εύρεσης αποτελεσματικών μεθόδων απολύμανσης. Οι συμβατικές μέθοδοι καθαρισμού, σε πολλές περιπτώσεις, θεωρούνται ως μη αποτελεσματικές λόγω της ύπαρξης τοξικών ή μη βιοαποικοδομήσιμων ουσιών στα υπό επεξεργασία απόβλητα. Γι αυτό το λόγο, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην αναζήτηση νέων μεθόδων, φιλικών προς το περιβάλλον μεταξύ των οποίων είναι και οι «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes AOPs)», στις οποίες επιτυγχάνεται η αδρανοποίηση επικίνδυνων οργανικών ουσιών και μικροοργανισμών χωρίς τη χρήση χλωρίου.



Εικόνα 3: Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αέριων ρύπων.

Οι AOPs έχουν ως στόχο, μέσω των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH^\bullet). Οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet) αποτελούν το 2^ο πιο ισχυρό οξειδωτικό μέσο (2,8V) μετά το φθόριο και προκαλούν οξείδωση, ενώ ταυτόχρονα μετατρέπουν κάθε οργανικό μόριο σε CO_2 , H_2O και ανόργανα ιόντα.

Χημικό είδος	Δυναμικό αναγωγής (volt)
Φθόριο, F_2	2,87
Ρίζες υδροξυλίου $HO\cdot$	2,80
Όζον, O_3	2,08
Υπεροξειδίο του υδρογόνου, H_2O_2	1,78
Ρίζες υπεροξειδίου $HO_2\cdot$	1,70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO_4^-	1,51
Υποχλωριώδες οξύ, $HClO$	1,48
Χλώριο, Cl_2	1,36
Οξυγόνο, O_2	1,23

Εικόνα 4: Δυναμικό οξειδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων.

3.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

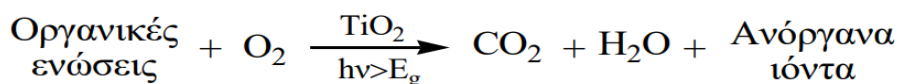
Κατάλυση θεωρείται το φαινόμενο κατά το οποίο κάποιες ουσίες που τις ονομάζουμε καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης. Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων ουσιών, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ενέργειας. Μετέπειτα δημιουργούνται νέοι δεσμοί με σκοπό το σχηματισμό των προϊόντων και την έκλυση ενέργειας. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) βοηθάει για το ξεκίνημα μιας χημικής αντίδρασης. Ο καταλύτης προσπαθεί να μειώσει όσο είναι δυνατόν την ενέργεια ενεργοποίησης.



Εικόνα 5: Σχέση ενέργειας ενεργοποίησης και ταχύτητας αντίδρασης.

Η φωτοκατάλυση συμβάλλει στην επιτάχυνση της χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση υπεριώδους ή /και ηλιακής ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος. Ο καταλύτης απορροφά μέρος της ακτινοβολίας και εμπλέκεται στο χημικό μετασχηματισμό των αντιδρώντων.

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο και λειτουργεί κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα ($E_g < h\nu$) δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα αντίστοιχα, συνεισφέροντας μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στη διάσπαση και την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που είναι διαλυμένες στο νερό/απόβλητο.



Εικόνα 5: Λειτουργία φωτοκαταλύτη TiO_2 .

3.3 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

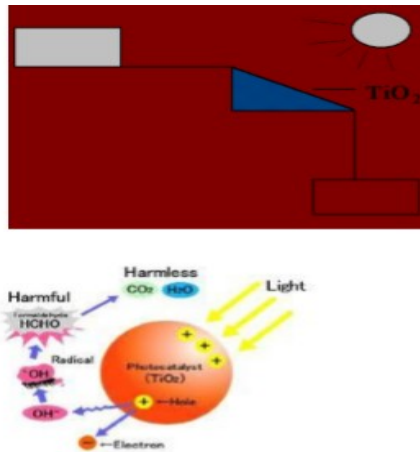
Η φωτοκατάλυση διακρίνεται σε δυο μεγάλες κατηγορίες. Την ετερογενή και την ομογενή φωτοκατάλυση. Στην πρώτη κατηγορία ο καταλύτης και η καταλυόμενη αντίδραση βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις (ο καταλύτης είναι συνήθως στερεός ενώ τα αντιδρώντα είναι συνήθως στην υγρή ή την αέρια φάση), ενώ στην δεύτερη περίπτωση ο καταλύτης και η καταλυόμενη αντίδραση είναι στην ίδια φάση (συνήθως στην υγρή).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση εφαρμόζεται σε αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων, όπως TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS υπό την επίδραση φυσικού ή τεχνητού φωτισμού. Αποτέλεσμα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η πλήρης οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς επίσης και η απενεργοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών χωρίς να επιβαρύνεται το περιβάλλον. [24].

Παρακάτω περιγράφονται τα στάδια της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

1. Μετακίνηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη.
2. Προσρόφιση αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη

3. Οι χημικές ουσίες που προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρούν, καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση φωτοκατάλυσης
4. Εκρόφιση των απορριφθέντων ουσιών.
5. Διάχυση των ουσιών στο διάλυμα [25].

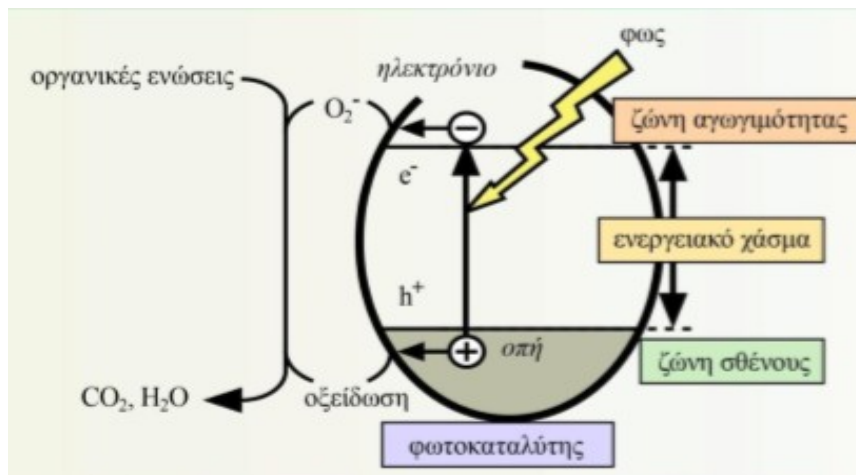


Εικόνα 6: Ετερογενής φωτοκατάλυση υγρών αποβλήτων.

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, το απόβλητο αναμιγνύεται με ένα καταλύτη, ο οποίος λειτουργεί ως φωτοηλεκτροχημική κυψέλη και είναι βιολογικά και χημικά αδρανής. Η παρουσία τεχνητού ή/και φυσικού φωτός με συγκεκριμένο μήκος κύματος δημιουργεί μέσα στον καταλύτη τις σπές και τα ηλεκτρόνια. Οι σχηματιζόμενες σπές αντιδρούν με ιόντα OH^- ή με μόρια H_2O τα οποία είναι ήδη προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη και μέσω των αντιδράσεων σχηματίζονται ρίζες OH^\bullet . Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις που είναι προσροφημένες στην επιφάνεια του καταλύτη, σπάνε τους δεσμούς και τις αποικοδομούν (ιδανικά) προς CO_2 και ανόργανα άλατα [25].

3.3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Με βάση το παρακάτω σχήμα, η ακτινοβολία ενός ημιαγωγού π.χ. διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με ενέργεια υψηλότερη από το ενεργειακό του χάσμα ($E_{\text{BG}} < h\nu$), οδηγεί στη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Τα **ηλεκτρόνια** μετακινούνται από τη ζώνη σθένους στη **ζώνη αγωγιμότητας**, με απόρροια να δημιουργούνται στη **ζώνη σθένους σπές**; Έχουμε συνεπώς τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων/σπών. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων/σπών είτε απελευθερώνουν θερμότητα με την επανασύνδεσή τους είτε μεταφέρονται στην επιφάνεια του καταλύτη [26, 27].



Εικόνα 7: Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με μόρια O_2 . Οι οπές αντιδρούν με μόρια νερού και δίστανται σε ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου. Έπειτα ακολουθεί ο σχηματισμός ελεύθερων ριζών $OH\cdot$ και υπεροξειδίου οι οποίες αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις. Παρακάτω παρουσιάζονται οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στην ετερογενή φωτοκατάλυση στην περίπτωση του TiO_2 [24, 25]:

1. $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
2. $h^+ + H_2O \rightarrow HO\cdot + H^+$
3. $h^+ + HO^- \rightarrow HO\cdot$

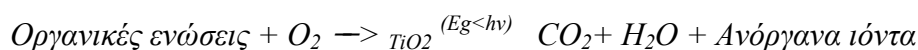
Οργανικές ενώσεις + h^+ \Rightarrow Προϊόντα οξείδωσης

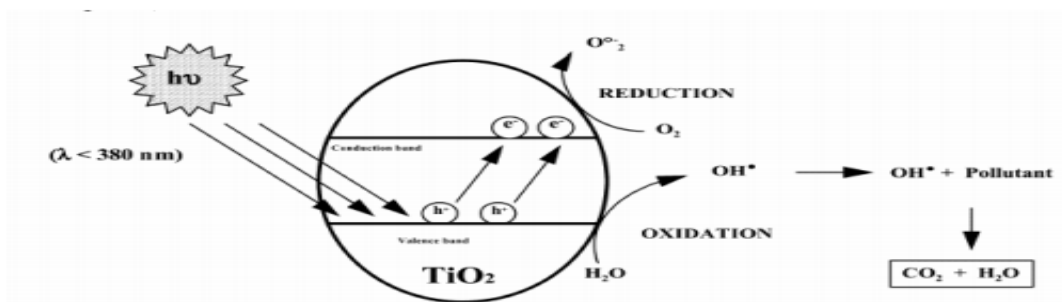
1. $e^- + O_2 \Rightarrow O_2^{\cdot-}$
2. $O_2^{\cdot-} + H^+ \Rightarrow HO_2\cdot$

Οργανικές ενώσεις + $e^- \Rightarrow$ Προϊόντα αναγωγής

Ρίζες ($HO\cdot$, $HO_2\cdot$) + Οργανικές ενώσεις \rightarrow Προϊόντα διάσπασης

Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την διάρκεια της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία TiO_2 είναι η παρακάτω:





Εικόνα 8: Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο.

3.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Αρκετά επιστημονικά άρθρα έχουν δημοσιευτεί το τελευταίο χρονικό διάστημα και αφορούν στην οξείδωση υγρών αποβλήτων μέσω της ετερογενούς φωτοκατάλυσης [27,28].

Στις δεκαετίες 1970 και 1980 έγιναν παράλληλα σημαντικά βήματα στην έρευνα και στην ανάπτυξη της ηλεκτροχημείας των ημιαγωγών [29]. Το 1971 δημοσιεύτηκαν μελέτες οι οποίες αφορούσαν τη δυνατότητα χρησιμοποίησης του TiO₂ για την οξείδωση κυανιούχων ανιόντων στο νερό [30], το οποίο και αποτέλεσε βασικό παράγοντα στην επεξεργασία τοξικών ουσιών [31,32,33,34,35,36]. Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στις ενώσεις που συμπεριλαμβάνουν αλκάνια, αλειφατικές αλκοόλες, αλογονωμένα αλκάνια, κ.α.

Ορισμένες εφαρμογές της φωτοκατάλυσης περιλαμβάνουν την ανάπτυξη υμενίων TiO₂ [37], χαρτιού που περιέχει TiO₂, αυτοκαθαριζόμενα υαλικά επικαλυμμένα με TiO₂, καθώς και φωτοαντιδραστήρες για την επεξεργασία νερού. Με την ετερογενή φωτοκατάλυση παρέχονται οι ακόλουθες δυνατότητες:

- Οξείδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NH₃, NO₂⁻, CN⁻, S⁻², S₂O₃⁻² κ.α.)
- Απομάκρυνση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, όπως για παράδειγμα ο λευκόχρυσος, ο χρυσός, ο άργυρος κ.α.

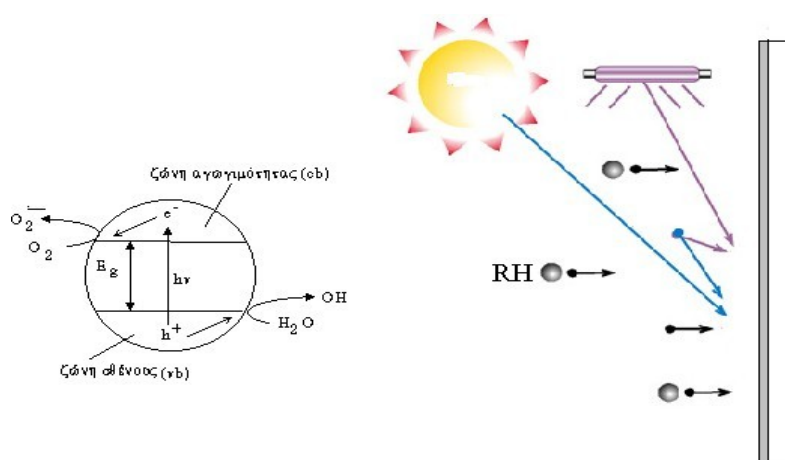
Ο συνδυασμός φωτοαναγωγής και φωτοοξείδωσης επιτρέπει την απομάκρυνση τοξικών ή ευγενών μετάλλων από τα υγρά απόβλητα.

- Απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου από το νερό και τον αέρα

Το κύριο πλεονέκτημα της φωτοκατάλυσης σε σχέση με την χλωρίωση είναι η μη ύπαρξη οργανοχλωριωμένων ουσιών οι οποίες έχουν καρκινογόνο δράση.

- Οξείδωση αέριων ρύπων

Κατά την οξείδωση των αέριων ρύπων με τη χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται το εξής πλεονέκτημα: Χρησιμοποιεί το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η μέθοδος εφαρμόζεται για τον καθαρισμό αέρα εσωτερικών χώρων, καθώς και για την μείωση του νέφους των μεγάλων πόλεων.



Εικόνα 9: Φωτοκατάλυση οργανικών ρύπων στον αέρα.

3.3.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται παρακάτω [38, 39]:

- Το οξείδιο του τιτανίου TiO_2 που χρησιμοποιείται στη φωτοκατάλυση είναι μη τοξικό, ανθεκτικό στην φωτοδιάβρωση, φθηνό, αδιάλυτο σε μεγάλη περιοχή του pH και υπάρχει στο εμπόριο σε διάφορες κρυσταλλικές δομές.
- Υπάρχει αρκετή ποσότητα O_2 αν και σε αρκετές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών όπως O_3 , H_2O_2 .
- Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Εφαρμόζεται και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.

- Αποτελεί εξαιρετική μέθοδο για την απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου από τα αγροκτηνοτροφικά απόβλητα καθώς επίσης απενεργοποιεί τους παθογόνους μικροοργανισμούς.
- Ο καταλύτης μπορεί να ενεργοποιηθεί και με την ηλιακή ακτινοβολία. Η παράμετρος αυτή είναι πολύ σημαντική στις μεσογειακές χώρες, όπου συγκαταλέγεται και η Ελλάδα που υπάρχει μεγάλη ηλιοφάνεια.
- Μετά το πέρας της μεθόδου δημιουργούνται ελάχιστες ποσότητες δευτερογενών αποβλήτων.
- Οι καταλύτες είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθούν, γεγονός που μειώνει το κόστος της διεργασίας και ταυτόχρονα δεν επιβαρύνεται το περιβάλλον με χημικούς ρύπους.

Τα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης, αυτά είναι [26,27,40]:

- Υψηλό κόστος αντιδραστηρίων.
- Χρησιμοποιείται αρκετή ποσότητα καταλύτη λόγω του ότι η αντίδραση πραγματοποιείται με αργό ρυθμό.
- Υπάρχει δυσκολία στην δημιουργία αντιδραστηρίων λόγω ανομοιόμορφης ακτινοβολίας στην επιφάνεια του καταλύτη.
- Σε μεγάλα συστήματα παρατηρείται ανταγωνισμός ενώσεων με στόχο την προσρόφηση τους στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι πολλές φορές οι ρύποι εμφανίζουν χαμηλότερη προσρόφηση σε σύγκριση με άλλες ενώσεις .

3.3.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Πρωταρχικός στόχος των ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί έως σήμερα στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι να προσδιοριστούν οι παράμετροι εκείνες που συντελούν στην απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου από τα απόβλητα σε όσο δυνατόν σύντομο χρονικό διάστημα. Η μείωση του χρόνου της διεργασίας συνοδεύεται από αύξηση της ταχύτητας της φωτοκατάλυσης και επομένως μείωση του λειτουργικού κόστους.

Παρακάτω ακολουθεί εκτενής αναφορά στην επίδραση που έχουν στη φωτοκαταλυτική διεργασία οι παρακάτω παράγοντες:

- **Συγκέντρωση και είδος καταλύτη**

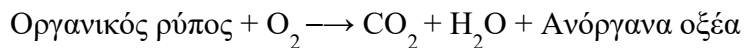
Με βάση τις μελέτες που έχουν γίνει, υπάρχει ένα άνω όριο στην συγκέντρωση του καταλύτη το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά την φωτοκατάλυση. Όταν το άνω όριο ξεπεραστεί τότε η περίσσεια καταλύτη μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στις ουσίες λόγω θολότητας που προκαλείται από αυτές στο διάλυμα. Στην περίπτωση που έχουμε υπερβεί αρκετά τη βέλτιστη αυτή τιμή της συγκέντρωσης, παρατηρείται καθίζηση του φωτοκαταλύτη [41].

- **Αρχική συγκέντρωση ρύπου**

Η συγκέντρωση του ρύπου επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του ρύπου τόσο αυξάνεται η πιθανότητα αντίδρασης του ρύπου με τις σχηματιζόμενες ρίζες υδροξυλίου OH^\cdot [25].

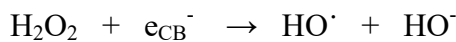
- **Οξυγόνο**

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για τον καθαρισμό του νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η ανοργανοποίησή τους περιγράφεται με την παρακάτω αντίδραση [26,42].



- **Επίδραση των οξειδωτικών ουσιών**

Το υπεροξίδιο H_2O_2 δεσμεύει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια ενώ συγχρόνως δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες, όπως φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις, οι οποίες επιδρούν θετικά στη διαδικασία καθαρισμού [43].

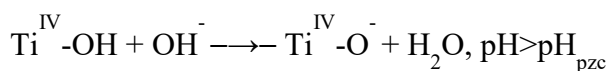
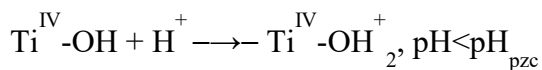


- **Θερμοκρασία**

Η αύξηση της θερμοκρασίας ενδέχεται να μειώσει την ταχύτητα της αντίδρασης λόγω δυσμενούς εξωθερμικής προσρόφησης του ρύπου. Επομένως, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C , συνιστάται η ενδιάμεση ψύξη. Στο θερμοκρασιακό εύρος από 20°C έως 80°C παρατηρείται ασθενής εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από την θερμοκρασία [25,26].

- **pH**

Το pH επηρεάζει την αντίδραση φωτοκατάλυσης. Η προσρόφηση του ρύπου μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη [51]. Η μεταβολή της τιμής του pH σε ένα διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή διαφορετικών προϊόντων διάσπασης [26].



- **Παρουσία ιόντων**

Τα ιόντα μπορεί να επιδράσουν καταλυτικά στην αποδόμηση των ρύπων, αντιδρώντας με τις ρίζες υδροξυλίου και απορροφώντας την υπεριώδη ακτινοβολία. Ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που έχουμε βιομηχανικά απόβλητα, τα οποία περιέχουν άλατα διαφόρων συγκεντρώσεων και τα οποία βρίσκονται εν γένει σε ιονισμένη μορφή [44].

- **Ένταση και μήκος κύματος της ακτινοβολίας**

Ο καταλύτης επηρεάζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Το μέγιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την ενεργοποίηση του καταλύτη εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στις δυο ζώνες.

- **Τύπος αντιδραστήρα**

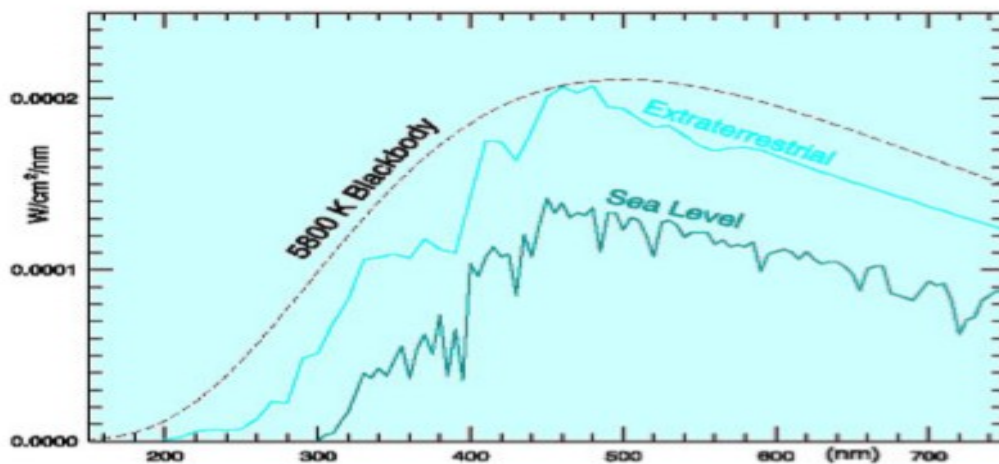
Ο αντιδραστήρας εξασφαλίζει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη. Στις περιπτώσεις που έχουμε εγκαταστάσεις μεγάλου εύρους είναι δύσκολο επιτευχθεί η ομοιόμορφη ακτινοβολήση.

3.4 ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Στις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης AOPs, η ηλιακή ακτινοβολία η οποία εκπέμπεται από συγκεκριμένη φωτεινή πηγή, συμβάλλει καταλυτικά στον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου OH^\bullet . Ανάλογα με την εφαρμογή, χρησιμοποιούμε ως πηγή φωτός την ηλιακή ακτινοβολία. Η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι ζωτικής σημασίας διότι εφαρμόζεται η ηλιακή ενέργεια ως ανανεώσιμη πηγή στον καθαρισμό των υγρών/αερίων αποβλήτων [45].

3.4.1 ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Το στρατοσφαιρικό όζον απορροφά ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό της υπεριώδους ακτινοβολίας που υπάρχει στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Το πιο μικρό μήκος κύματος που έχει ανιχνευθεί στην επιφάνεια της γης είναι τα 286 nm. Το ηλιακό φως παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες χρήσης στην επεξεργασία των αποβλήτων ιδιαίτερα στην Ελλάδα η οποία σαν χώρα συγκαταλέγεται στις χώρες με μεγάλη ηλιοφάνεια καθ όλη τη διάρκεια του έτους [46].



Εικόνα 10: Φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας.

3.4.2 ΜΗΚΟΣ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Το μέγιστο μήκος κύματος που χρησιμοποιείται για να δράσει ο καταλύτης αντιστοιχεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο ζωνών [41].

Σε χαμηλές εντάσεις (0-20 mW/cm²) η απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε μεσαίες εντάσεις (25 mW/cm²), το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου εξαρτάται από το τετράγωνο της ρίζας της έντασης, ενώ σε υψηλές εντάσεις η απομάκρυνση του ρύπου δεν επηρεάζεται από την ένταση της ακτινοβολίας [41].

3.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση (adsorption) είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο λαμβάνει χώρα ο εμπλουτισμός ενώσεων στην επιφάνεια στερεών επιφανειών που βρίσκονται σε

επαφή με μια υγρή φάση που περιέχει τις παραπάνω ενώσεις και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που επηρεάζει την συμπεριφορά των ρύπων στο νερό. Η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent), ενώ η ουσία που συγκρατείται ονομάζεται προσροφημένη ένωση (adsorbate). Συγκεκριμένα, κατά την διαδικασία της προσρόφησης, αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στα άτομα, μόρια ή ιόντα της προσροφημένης ένωσης και της στερεής επιφάνειας λόγω της “χημικής συγγένειας” που υπάρχει μεταξύ τους, προκαλώντας την προσρόφηση μορίων ή ιόντων με τα άτομα της επιφάνειας του στερεού.

Η μέθοδος της προσρόφησης υγρών σε επιφάνειες στερεών αποτελεί μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους διαχωρισμού παρουσιάζοντας εκτεταμένο εύρος εφαρμογών στον τομέα της βιομηχανίας και στην τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος όπως η απομάκρυνση ρύπων (π.χ. βαρέων μετάλλων, φαινόλες, παρασιτοκτόνα, αλογονομένες ενώσεις κ.α.) από φυσικά νερά και υγρά απόβλητα καθώς επίσης και στην απομάκρυνση μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων που περιέχονται σε φυσικά νερά. Οι αυξημένες απαιτήσεις για την καλύτερη ποιότητα εκροών από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης και της μείωσης της τοξικότητας, έχουν οδηγήσει στην εντατική μελέτη της διεργασίας της προσρόφησης με χρήση διαφόρων προσροφητών με μεγάλη προσροφητική ικανότητα ή φθινό κόστος παραγωγής. Οι προσροφητές είναι συνήθως πορώδη φυσικά ή συνθετικά υλικά όπως π.χ είναι οι ζεόλιθοι.

3.5.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Ο ζεόλιθος είναι πέτρωμα στερεών κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών. Έχει ιοντοανταλλακτική ικανότητα και λόγω αυτής, μπορεί να φιλτράρει το νερό δεσμεύοντας μέταλλα και οργανικές ενώσεις. Έχει δε φυσικές και χημικές ιδιότητες κατάλληλες για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών και εμπορικών εφαρμογών. Είναι φυσικό, αδρανές, μη τοξικό υλικό και ταξινομείται στις ασφαλείς ουσίες. Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέςτατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Η ύπαρξη των κοιλοτήτων που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοφυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται

εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοαναλλαγής [61].

Οι καταλυτικές ικανότητες των ζεόλιθων εξαρτώνται από το μέγεθος των επιφανειακών τους πόρων, όπως και από το μέγεθος των εσωτερικών τους κοιλοτήτων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των πόρων (άνοιγμα διαύλων) προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλοότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλοότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Ήτοι έχουμε, επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης. Σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si-OH-Al [61].

4 ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Τα υλικά χωρίζονται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Η τιμή που έχει το ενεργειακό χάσμα (band gap) E_{BG} [47, 48] καθορίζει σε ποια από τις παραπάνω κατηγορίες ανήκει το υλικό.

- Αγωγοί $E_{BG} = 0$
- Ημιαγωγοί $0,2 \text{ eV} < E_{BG} < 4\text{eV}$
- Μονωτές $E_{BG} > 4\text{eV}$

Στους αγωγούς έχουμε επικάλυψη των δυο ζωνών (σθένους και αγωγιμότητας) με $E_{BG} = 0$. Στους ημιαγωγούς και στους μονωτές οι δυο ζώνες χωρίζονται από το ενεργειακό χάσμα. Στους ημιαγωγούς, σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από το άνω άκρο (ζώνη σθένους) στο κάτω άκρο (ζώνη αγωγιμότητας) με απόρροια να έχουμε ροή ρεύματος. Στους μονωτές λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (το άνω άκρο είναι πλήρως κατειλημμένο ενώ το κάτω άκρο είναι κενό) δεν παρουσιάζεται διέγερση σε θερμοκρασία δωματίου [48, 49].

4.1.1 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΤΥΠΟΥ n και p

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά τους ενδογενείς ημιαγωγούς όπως είναι το Si ή το Ge, ενώ η δεύτερη κατηγορία αφορά τους εξωγενείς ημιαγωγούς, όπως είναι για παράδειγμα το TiO_2 ή το ZnO .

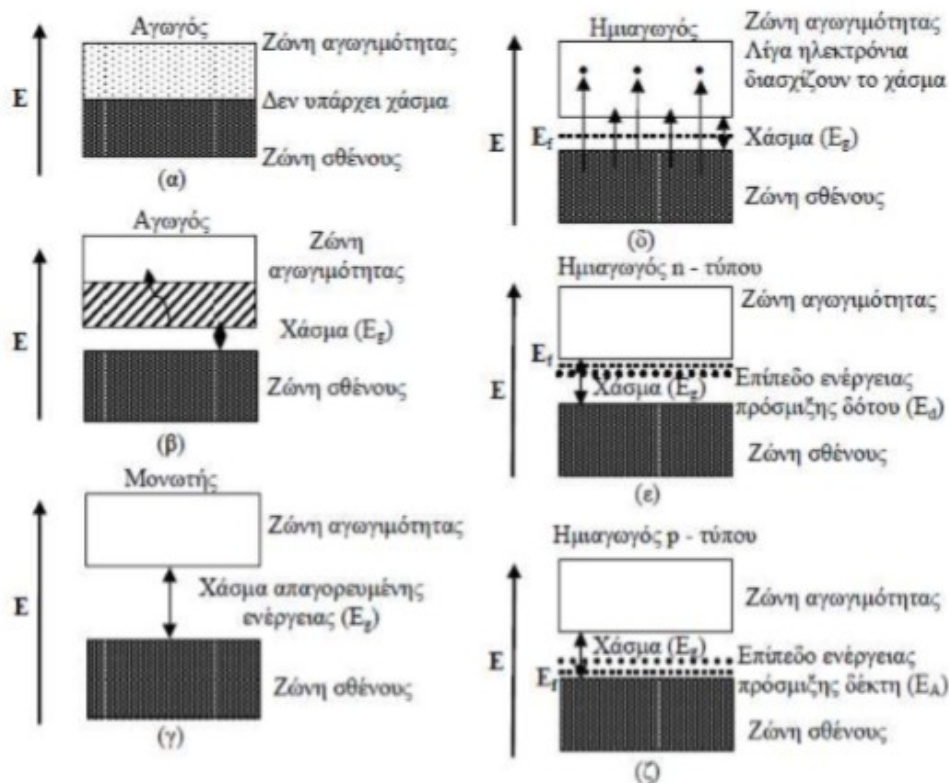
Στους εξωγενείς ημιαγωγούς, η αγωγιμότητα επιτυγχάνεται μέσω της παρουσίας προσμίξεων. Οι προσμίξεις διοχετεύονται στον κρύσταλλο με αποτέλεσμα να δημιουργείται πλεονάζον θετικό ή αρνητικό φορτίο και να ανατρέπεται η χαμηλή αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Ανάλογα με το στοιχείο που ενσωματώνεται στην κρυσταλλική δομή, οι εξωγενείς χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο κατηγορίες [50].

1. Ημιαγωγοί τύπου n
2. Ημιαγωγοί τύπου p

Για παράδειγμα, έχουμε ένα ημιαγωγό που κάθε άτομο ενώνεται με τα γειτονικά του με 4 ομοιοπολικούς δεσμούς π.χ το Si. Εάν ο ημιαγωγός αυτός αναμιχθεί με ένα στοιχείο της V ομάδας του περιοδικού πίνακα, τότε το στοιχείο μπαίνει στο εσωτερικό του αγωγού χωρίς να μεταβάλλει αισθητά την γεωμετρία και τους δεσμούς του πλέγματος. Τα άτομα της V ομάδας έχουν στη στοιβάδα σθένους 5 ηλεκτρόνια, οπότε σχηματίζονται 4 ομοιοπολικοί δεσμοί και περισσεύει ένα ηλεκτρόνιο.

Τα ηλεκτρόνια που περισσεύουν σχηματίζουν το επίπεδο δότη το οποίο είναι κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι με βάση τα παραπάνω προκύπτει ένας ημιαγωγός τύπου n.

Εάν όμως σε έναν ημιαγωγό όπως το Si προστεθεί τώρα ένα στοιχείο της III ομάδας του περιοδικού πίνακα, τότε προκύπτει ημιαγωγός τύπου p. Τα άτομα της III ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν τρία ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, οπότε μετά την πρόσμιξη με τον ημιαγωγό (Si) δημιουργούνται τρεις ομοιοπολικοί δεσμοί. Έτσι, δημιουργείται έλλειμμα ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους μεταβαίνουν στο επίπεδο δέκτη όπου υπάρχει κενό ηλεκτρονίων. Έτσι δημιουργούνται κενές οπές στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Η μετακίνηση θετικών φορτίων στη ζώνη σθένους προκαλεί την παραγωγή ρεύματος υψηλής αγωγιμότητας. Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται τύπου p από τη λέξη positive [51].



Εικόνα 11: Απεικόνιση ζώνης σθένους, ζώνης αγωγιμότητας και ενεργειακών επιπέδων σε ημιαγωγούς-αγωγούς.

Οι φωτοκαταλύτες είναι στερεά σώματα τα οποία μπορούν να πραγματοποιήσουν χημικές αντιδράσεις παρουσία ακτινοβολίας σε κατάλληλο μήκος κύματος. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι μετά το πέρας της διεργασίας οι καταλύτες δεν καταναλώνονται. Οι καταλύτες με τη μεγαλύτερη χρήση, ιδιαίτερα στην βιομηχανία είναι οι ημιαγωγοί [52].

4.2 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι ημιαγωγός τύπου -n. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μορφή anatase όπου μαζί με το το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πιο διαδεδομένους αγωγούς στην φωτοκατάλυση [53,54,55]. Σημαντική ιδιότητα που έχουν οι δυο καταλύτες που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι η εμπορική διαθεσιμότητα τους με την οποία αναπτύσσουν σημαντικές εφαρμογές στην φωτοκατάλυση[56].

Το TiO_2 είναι ο πιο διαδεδομένος ημιαγωγός που συναντάται στις βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων. Η εταιρεία Degussa, δημιούργησε έναν καταλύτη με το όνομα **Degussa P-25 TiO_2** ο οποίος λειτουργεί με την επίδραση της ακτινοβολίας και έχει ευρεία εφαρμογή στην φωτοκατάλυση. Το Degussa P-25 TiO_2 διατίθεται σε λεπτούς κόκκους

σκόνης [57]. Επιπλέον μελέτες που έχουν γίνει αναφέρουν ότι οι μορφές anatase και ρουτίλιο αλληλεπιδρούν θετικά μεταξύ τους και αυξάνουν σημαντικά την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης[58,59].

4.3 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO)

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ημιαγωγός τύπου -n, που χρησιμοποιείται στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες και ενεργοποιείται στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ο λόγος αφορά το ενεργειακό του χάσμα (3,37 eV σε θερμοκρασία δωματίου, 368nm), καθώς και τις οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες.

Το ZnO χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπως αισθητήρες αερίων, φωτοανιχνευτές, φίλτρα για επιφανειακά ηχητικά κύματα, ηλιακές κυψελίδες, αλλά και ως βιοσυμβατό υλικό για άμεση χρήση στη βιοιατρική. Το μεγάλο φάσμα των εφαρμογών του έρχεται παρόλα αυτά να διευρύνει ακόμα περισσότερο η προσθήκη προσμίξεων στον ημιαγωγό. Έτσι, η χρήση του ZnO στα πλαστικά εστιάζεται στη βελτίωση της μηχανικής αντοχής τους, στην αύξηση της ανθεκτικότητάς τους, αλλά και στην προστασία τους από την υποβάθμιση εξαιτίας της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η χρήση του ZnO στα ελαστικά, αφορά την επιτάχυνση της διαδικασίας σκλήρυνσης των ελαστικών και την προστασία αυτών από την υποβάθμιση που τους προκαλεί η υπεριώδης ακτινοβολία. Άλλες χρήσεις του ZnO σχετίζονται με την απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων υδροκυανίου και υδρόθειου από τον καπνό του τσιγάρου, καθώς και την ιδιότητά του να κατασβήνει τη φωτιά σε περίπτωση πυρκαγιάς [60].

Το ZnO, ανάλογα με την τεχνική σύνθεσης του, απαντάται σε διάφορες νανοδομές (μορφές) όπως, νανοδακτύλιοι (nanoring), νανοτοιχώματα (nanowall), νανογέφυρες (nanobridge), νανοκαρφιά (nanonail), νανοράβδια (nanorod), νανοβελόνες (nanoneedle). Οι μορφές αυτές, έχουν άμεση σχέση με τις συνθήκες κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, όπως η θερμοκρασία, το pH κ.α.

5. ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Η τεχνολογική εφαρμογή της περιβαλλοντικής φωτοκατάλυσης στη διαδικασία απομάκρυνσης του ρυπαντικού φορτίου που υπάρχει στα αγροκτηνοτροφικά απόβλητα είναι ένας επιστημονικός τομέας στον οποίο υπάρχουν σημαντικές αναφορές. Μέσα από τις δημοσιεύσεις διακρίνεται καθαρά η προσπάθεια βελτιστοποίησης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας όσον αφορά σε όλους τους διακριτούς παράγοντες που την επηρεάζουν. Ενδεικτικά παρατίθεται παρακάτω το ερευνητικό έργο των πιο πρόσφατων επιστημονικών

αναφορών.

Η έρευνα των Lydakis Nikos *et al.* (2009), η οποία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του ΤΕΙ Κρήτης, αναφέρεται στη φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού και βιολογικά επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Μελετήθηκαν δύο βακτήρια δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης, ένα Gram-θετικό (εντερόκοκκος) και ένα Gram-αρνητικό (ολικά κολοβακτήρια) για να διαπιστωθεί η βακτηριοκτόνος δράση και αποτελεσματικότητα τριών διαφορετικών μορφών TiO_2 . Οι ερευνητές υποστήριξαν ότι ο καταλύτης Degussa P25 δείχνει ουσιαστικά μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με τους δύο άλλους τύπους TiO_2 στην εξόντωση των μικροοργανισμών και στην απολύμανση, τόσο του νερού όσο και των υγρών αποβλήτων που μελετήθηκαν.

Η μελέτη των Kiran Bukhari *et al.* (2018) αναφέρεται στη φωτοκατάλυση λυμάτων σφαγείων με τη χρήση των καταλυτών TiO_2 και $Ag-TiO_2-H_2O_2$. Πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των λυμάτων πριν και μετά το τέλος της διεργασίας ως προς το BOD, το COD και το άζωτο. Ταυτόχρονα, μελετήθηκαν και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την αποδοτικότητα της φωτοκατάλυσης, όπως η δόση του καταλύτη, ο χρόνος της αντίδρασης το pH, το O_3 και το H_2O_2 . Στα αποτελέσματα της μελέτης αναφέρεται ότι η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη μεγαλώνει την επιφάνεια η οποία προσροφά τους ρύπους και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός απομάκρυνσής τους. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση στην ποσότητα του καταλύτη πάνω από κάποιο όριο, επιφέρει μείωση στην απόδοση της φωτοκατάλυσης λόγω της αύξησης της θολερότητας, η οποία εμποδίζει το διασκορπισμό της ακτινοβολίας και έτσι έχουμε μειωμένη διείσδυση του φωτός μέσα στο διάλυμα. Επιπλέον αύξηση του χρόνου της αντίδρασης αύξησε την αποδοτικότητα της διεργασίας [61,62]. Το ίδιο δεν συνέβη με το pH, όπου όσο μεγάλωνε η τιμή του τόσο μειωνόταν ο βαθμός απομάκρυνσης του ρύπου [62,63]. Ταυτόχρονα, ο καταλύτης $Ag-TiO_2-H_2O_2$ υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV (400 Watt) θεωρήθηκε ως η βέλτιστη λύση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των λυμάτων σφαγείων.

Η μελέτη των J. Rajesh *et al.* (2008) αναφέρεται στην επεξεργασία λυμάτων, τα οποία προέρχονται από την παρασκευή γαλακτοκομικών προϊόντων. Εφαρμόζοντας αναερόβια χώνευση σε συνδυασμό με ετερογενή φωτοκατάλυση και κάνοντας χρήση καταλύτη TiO_2 , η έρευνα είχε σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση του COD από τα συγκεκριμένα απόβλητα κατά 95% μετά την ολοκλήρωση των διεργασιών αυτών.

Στην έρευνα των M.I Badaway *et al.* (2009) αναφέρεται ότι τα λύματα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλά ποσοστά οργανικού φορτίου. Στα

δείγματά τους εφάρμοσαν τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση ημιαγωγού TiO_2 . Η φωτοκαταλυτική διαδικασία πέτυχε ποσοστά απομάκρυνσης για το COD 68,8%, για τις φαινολικές ενώσεις 40,19% και για τα ολικά αιωρούμενα στερεά TSS 48,9%.

Στην έρευνά τους οι Janhavi Inamdar *et al.* (2008) εστιάζουν στην εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε λύματα βιομηχανίας τυροκομικών προϊόντων με τη χρήση κόνεων TiO_2 . Η εφαρμογή του καταλύτη TiO_2 στην απομάκρυνση των ρύπων σε λύματα τυροκομείου αναφέρεται ως αποτελεσματική.

Στη μελέτη τους οι Tong Zhang *et al.* (2014) αναφέρουν ότι ο TiO_2 είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος καταλύτης στην ετερογενή φωτοκατάλυση λόγω της φωτοσταθερότητας και της μη τοξικότητάς του. Η επίδραση του καταλύτη στην απομάκρυνση των ρύπων σε δείγματα βιομηχανικών λυμάτων, όπως στα λύματα χαρτοποιίας και ελαιοτριβείου ήταν καθοριστική.

Στην εργασία τους οι Angela Claudia Rodrigues *et al.* (2007) μελέτησαν την υποβάθμιση των ρύπων που περιέχονται σε λύματα βιομηχανίας χαρτιού μετά από ετερογενή φωτοκατάλυση στις εξής περιπτώσεις α) φωτόλυση με ακτινοβολία, β) με έκθεση σε ακτινοβολία UV σε συνδυασμό με TiO_2 και γ) με έκθεση σε ακτινοβολία UV σε συνδυασμό με $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το ποσοστό απομάκρυνσης των ρύπων στην περίπτωση του UV/ TiO_2 / H_2O_2 είναι μεγαλύτερο, ενώ ακολουθεί η περίπτωση της φωτοκατάλυσης με UV / TiO_2 και τέλος έχουμε τη φωτόλυση με επίδραση της UV ακτινοβολίας.

Στην εργασία τους οι V. Nogueira *et al.* (2017) εστιάζουν το επιστημονικό τους ενδιαφέρον στην εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε λύματα βιομηχανίας χαρτιού με τη χρήση νανοσκοπικών κόνεων TiO_2 και Fe_2O_3 . Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο καταλύτης νανο- TiO_2 επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στην αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων στα απόβλητα σε αντίθεση με το νανο- Fe_2O_3 . Συμπληρωματικά, η προσθήκη ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου και στους δυο καταλύτες βελτίωσε σημαντικά τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων. Βασικό πλεονέκτημα όσον αφορά στη χρήση των νανοϋλικών ως φωτοκαταλύτες είναι ότι μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων και έτσι αυξάνεται η επιφάνεια προσρόφησης των ρύπων.

6. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η αυξανόμενη ανησυχία με τους περιβαλλοντικούς ρύπους κάνει αναγκαίο να αναπτυχθούν σύγχρονες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων. Η αναερόβια – αερόβια επεξεργασία σε συνδυασμό με την ετερογενή φωτοκατάλυση κερδίζει συνεχώς περισσότερο την προσοχή των επιστημόνων του τομέα της περιβαλλοντικής διαχείρισης.

Στην παρούσα εργασία, διερευνήθηκε η μετεπεξεργασία της απορροής ενός διβάθμιου συστήματος αναερόβιας – αερόβιας επεξεργασίας αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων με την εφαρμογή διεργασιών προσρόφησης και ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η απορροή του διβάθμιου συστήματος περιλαμβάνει μείγματα λυμάτων χοιροστασίου, ελαιοτριβείου και τυροκομείου, διαφόρων αναλογιών. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων των αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων προτού γίνει η ανάμειξή τους. Ακολούθησε η επεξεργασία τους από διβάθμιο σύστημα αναερόβιας χώνευσης – αερόβιου αντιδραστήρα. Μετά το τέλος της παραπάνω επεξεργασίας, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ρυπαντικού φορτίου των μειγμάτων και ακολούθησε η επεξεργασία τους με τις διεργασίες της προσρόφησης και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικών φωτοκαταλυτών, σε διάφορες πειραματικές συνθήκες.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασιών της προσρόφησης και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για δείγματα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων με τη χρήση εμπορικών φωτοκαταλυτικών κόνεων TiO_2 και ZnO σε διάφορες, ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες. Τέλος, μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του TiO_2 , καθώς με τον τρόπο αυτόν μπορεί να μειωθεί το κόστος βιομηχανικής εφαρμογής των διεργασιών προσρόφησης/φωτοκατάλυσης, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Υλικά και μέθοδοι

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας ήταν υγρά απόβλητα χοιροστασίου, τυροκομείου και ελαιοτριβείου. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα του χοιροστασίου, λήφθηκαν από μικρή τοπική μονάδα στην περιοχή των Βουτών του νομού Ηρακλείου. Αντίστοιχα, κατά την περίοδο λειτουργίας (Νοέμβριου - Δεκεμβρίου) λήφθηκαν υγρά απόβλητα από ελαιοτριβείο της περιοχής του χωριού Αγ. Παρασκιάς του νομού Ηρακλείου. Όσον αφορά στο τυροκομείο, επιλέχθηκε για δειγματοληψία μία τυροκομική μονάδα που βρίσκεται στο χωριό Σμάρι του νομού Ηρακλείου.

Στη συνέχεια θα αναλυθούν όλες οι μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν. Έπειτα, γίνεται αναφορά στον εργαστηριακό εξοπλισμό και στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος γίνεται αναλυτική περιγραφή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

1.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

1.1.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

Για τον προσδιορισμό των Ολικών στερεών (Total solids, TS) χρησιμοποιήθηκε φούρνος στους 103-105°C. Ομοίως προσδιορίζονται και τα πτητικά στερεά (Volatile Solids), για τα οποία χρησιμοποιείται πυριαντήριο στους 550°C, καθώς σε αυτή τη θερμοκρασία απομακρύνονται οι πτητικές ενώσεις. Έτσι, γνωρίζοντας τα ολικά στερεά και αφαιρώντας την ποσότητα που έμεινε μετά την καύση στους 550°C, μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των πτητικών στερεών ενός δείγματος. Στη Εικόνα 1. φαίνονται οι δύο φούρνοι που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 1: Φούρνοι 105°C και 550°C.

1.1.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΙΜΗΣ pH

Η μέτρηση του pH γινόταν με τη χρήση φορητού πεχαμέτρου Orion 3 Start της Thermo Scientific (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Πεχάμετρο.

1.1.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (ΧΑΟ)

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (ΧΑΟ) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος από ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Ο προσδιορισμός του ολικού και του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου έγινε με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο Standard Methods, με φωτομέτρηση στα 600nm των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού (Εικόνα 3.).



Εικόνα 3: Φούρνος χώνευσης και φωτόμετρο για προσδιορισμό COD.

1.1.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ – ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Για να προσδιοριστεί ο ολικός φώσφορος πρέπει να μετατραπεί σε ορθοφωσφορικά ιόντα κάνοντας χρήση χύτρας χώνευσης αλλά και φωτόμετρου. Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών και συνεπώς η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου βρίσκεται κάνοντας χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης.



Εικόνα 4: Φωτόμετρο και χύτρα χώνευσης για προσδιορισμό των φωσφορικών.

1.1.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ – ΝΙΤΡΩΔΟΥΣ – ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Για τον προσδιορισμό του νιτρώδους αζώτου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 4500- (A.P.H.A, 1995), η οποία προβλέπει τη μετατροπή τους σε ένα ερυθρό – πορφυρό αζώχρωμα, μετά από αντίδρασή τους αρχικά με σουλφαναμιδίο και στη συνέχεια με NED dihydrochloride, σε pH 2.0–2.5. Ακολουθεί φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του χρώματος στα 543nm, η οποία μετατρέπεται σε συγκέντρωση νιτρώδους αζώτου με κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης. Για τη μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 4500-NH₃ D που προβλέπει τη δημιουργία μιας κυανόχρωμης ένωσης, της ινδοφαινόλης, από την αντίδραση της αμμωνίας, του υποχλωριώδους ιόντος και της φαινόλης που καταλύεται από άλας του μαγγανίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται φασματοφωτομετρική μέτρηση του προς ανάλυση δείγματος και του δείγματος αναφοράς (τυφλό) στα 640nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου



Εικόνα 6: ΚΙΤ μέτρησης συγκέντρωσης θειικών ιόντων SO_4^{2-} .

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

2.1 ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Το ημιαγώγιμο μεταλλικό διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε ως κύριος καταλύτης. Επιπλέον σε κάποια πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης και το ZnO με εξίσου αξιόλογα αποτελέσματα. Τα οξειδία του ψευδαργύρου ZnO και του TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

A/A	Τύπος	Προέλευση	Μέγεθος σωματιδίων
1	TiO_2 [20% rutile+80% anatase]	Degussa	<25 nm
2	ZnO	Aldrich	<100 nm

Πίνακας 1: Σωματίδια TiO_2 και ZnO που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φωτοκατάλυσης.

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν:

- υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)
- ζεόλιθος σε μορφή λεπτόκκοκων κόνεων
- υδατικά διαλύματα τα οποία παρασκευάστηκαν με απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό από ειδικό σύστημα καθαρισμού ύδατος.

2.2 ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Στο πλαίσιο μιας ολοκληρωμένης αντιμετώπισης των διεργασιών της προσρόφησης, της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, καθώς και του πληρέστερου ελέγχου της απόδοσης των καταλυτικών κόνεων, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με αγροκτηνοτροφικά απόβλητα από παραγωγικές διαδικασίες. Τα απόβλητα προέρχονται από τους παρακάτω τομείς:

- Υγρά απόβλητα τυροκομείου (τυρόγαλα, απόγαλα, υγρά πλυσίματος)
- Υγρά απόβλητα χοιροστασίου (υγρά ούρα)
- Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου(κατσίγαρος)

Τύπος Αποβλήτου	pH	Cond. mS/cm	TS g/L	VS g/L	TSS g/L	VSS g/L	COD g/L	Dcod g/L	NO ₂	N g/L	NH ₄ g/L	PO ₄ g/L	d- PO ₄ g/L	SO ₄ ⁻ g/L
Χοιροστάσιο 1	7.2	17.3	42.44	30.75	23.46	17.82	13.5	7.6	0.26	2.6	1.2	0.22	0.10	0.2
Χοιροστάσιο 2	7.6	16.5	48.73	34.82	27.84	21.40	17.7	8.2	0.35	3.1	1.6	0.31	0.12	0.3
Χοιροστάσιο 3	7.1	15.9	36.69	24.72	16.32	11.49	12.2	7.3	0.14	1.9	0.9	0.18	0.08	0.2
Τυροκομείο 1	4.9	24.90	70.87	57.88	8.90	8.15	80.5	55.2	0.12	0.80	0.32	0.24	0.15	0.15
Τυροκομείο 2	4.4	23.64	61.40	47.32	7.70	6.03	66.3	42.7	0.15	0.60	0.21	0.21	0.16	0.09
Τυροκομείο 3	4.8	25.79	63.12	48.44	8.23	7.49	60.9	39.6	0.10	0.51	0.20	0.23	0.12	0.13
Ελαιοτριβείο 1	5.4	27.1	82.61	67.98	41.09	34.05	97.6	52.8	Δ.α	0.63	0.17	1.04	0.57	0.22
Ελαιοτριβείο 2	4.9	26.3	68.00	52.99	32.52	26.38	87.2	37.9	Δ.α	0.57	0.16	1.12	0.67	0.19

Πίνακας 2: Μετρούμενες τιμές των εξεταζόμενων παραμέτρων των υγρών αποβλήτων σε διάφορα δείγματα.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2, τα αποτελέσματα των αναλύσεων δείχνουν ότι κάθε υγρό απόβλητο έχει τα δικά του χαρακτηριστικά που είναι άμεσα εξαρτώμενα από τη διαδικασία παραγωγής του. Ακόμα και στις ίδιες μονάδες, οι φυσικοχημικές παράμετροι διαφέρουν από δειγματοληψία σε δειγματοληψία, πράγμα το οποίο είναι λογικό, καθώς στις περισσότερες μονάδες τα απόβλητα που παράγονται έχουν πλήρη συσχέτιση με την παραγωγική διαδικασία. Για παράδειγμα, τα απόβλητα ελαιοτριβείου έχουν να κάνουν με τον τύπο των ελιών οι οποίες υπεισέρχονται, την εποχή, καθώς και τον τρόπο δειγματοληψίας. Ομοίως, στο χοιροστάσιο το νερό που χρησιμοποιείται για την πλύση διαφέρει από μέρα σε μέρα, καθώς η παραγωγή δεν είναι αυτοματοποιημένη και ο πληθυσμός των χοίρων δεν είναι σταθερός σε σχέση με την εποχή. Με βάση τις παραπάνω κατηγορίες αποβλήτων παρασκευάστηκαν 3 είδη μειγμάτων αποβλήτων, τα οποία μελετήθηκαν:

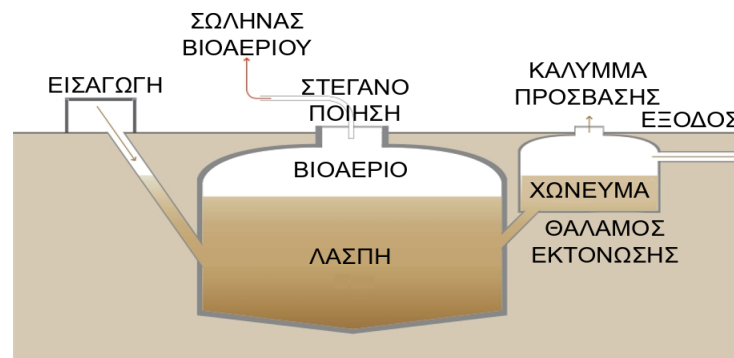
- Το 1^ο μείγμα αποβλήτων περιλαμβάνει **30% απόβλητα τυροκομείου, 60% χοιροστασίου και 10% αποβλήτων ελαιοτριβείου** (αναερώβια χώνευση 30 ημέρες χρόνος παραμονής, 35 βαθμοί κελσίου).

- Το 2^ο μείγμα αποβλήτων περιλαμβάνει 12,5% απόβλητα τυροκομείου, 62,5% χοιροστασίου και 25% αποβλήτων ελαιοτριβείου (αναερόβια χώνευση 30 ημέρες χρόνος παραμονής, 35 βαθμοί κελσίου).
- Το 3^ο μείγμα αποβλήτων περιλαμβάνει 12,5% απόβλητα τυροκομείου, 62,5% χοιροστασίου και 25% σποβλήτων ελαιοτριβείου (αναερόβια χώνευση 40 ημέρες χρόνος παραμονής, 40 βαθμοί κελσίου).

2.2.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για την παρασκευή των τελικών δειγμάτων, τα οποία θα υποστούν προσρόφηση και μετέπειτα ετερογενή φωτοκατάλυση ακολουθήθηκαν τα παρακάτω στάδια επεξεργασίας:

1. Στην περίπτωση του κάθε μείγματος γίνεται μείξη και ανάδευση των επιμέρους αποβλήτων με σκοπό να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές σταθερό απόβλητο.
2. Ακολουθεί μέτρηση των αρχικών χαρακτηριστικών των εκάστοτε μειγμάτων/αποβλήτων, όπως COD, pH και άζωτο.
3. Πραγματοποιείται αναερόβια χώνευση των δειγμάτων/αποβλήτων σε κατάλληλους αντιδραστήρες.



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση αναερόβιας χώνευσης.



Εικόνα 8: Αντιδραστήρας αναερόβιας χώνευσης.

4. Τα απόβλητα τα οποία βρίσκονται στο χώνευμα είναι σε μορφή λάσπης (συνδυασμός υγρής και στερεής φάσης). Το δείγμα φυγοκεντρίζεται και εισέρχεται σε έναν αερόβιο αντιδραστήρα SBR περιοδικής λειτουργίας. Η φυγοκέντριση πραγματοποιείται στις 4000 στροφές ανά λεπτό για 15 λεπτά.



Εικόνα 9: Αντιδραστήρας SBR περιοδικής λειτουργίας αερόβιας επεξεργασίας.

5. Μετά την επεξεργασία του δείγματος/αποβλήτου στον SBR ακολουθεί φυγοκέντριση για την απομάκρυνση των στερεών. Η φυγοκέντριση και σε αυτό το στάδιο γίνεται στις 4000 στροφές ανά λεπτό για 15 λεπτά.

6. Τα δείγματα συσκευάζονται σε πλαστικά μπουκάλια.

	PO4	Total N	TS	VS	COD	NO3	pH
Μίγμα Αποβλήτων 1	97,2 mg/L	1,62 g/L	7,57	3,64	3049 mg O2/L	0,49 g/L	6,94
Μίγμα Αποβλήτων 2	45,86 mg/L	0,69 g/L	3,71 g/L	1,29 g/L	1857 mg O2/L	0,28 g/L	7,46
Μίγμα Αποβλήτων 3	82,06 mg/L	1,27 g/L	4,19 g/L	1,53 g/L	2203 mg O2/L	0,65 g/L	7,62

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στα παρακάτω πειράματα.

2.3 ΟΡΓΑΝΑ - ΣΥΣΚΕΥΕΣ

- μαγνητικός αναδευτήρας
- μαγνητικό στοιχείο
- πιπέτα
- ποτήρι ζέσεως Duran

Τα ποτήρια ζέσεως Duran έχουν κατά κανόνα κυλινδρικό σχήμα, με επίπεδο πυθμένα και ειδικό στόμιο. Είναι κατασκευασμένα από ειδικό γυαλί (βοριοπυριτικό γυαλί) που επιτρέπει σε όλο το υπεριώδες φάσμα της ακτινοβολίας να το διαπεράσει, σε αντίθεση με το κανονικό γυαλί.

- herendorfs
- ζυγός ακριβείας
- φασματοφωτόμετρο
- φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας
- συσκευή φυγοκέντρωσης
- κυψελίδα
- ογκομετρικοί σωλήνες.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Αναφερόμαστε σε διάλυμα το οποίο περιέχει απόβλητο (1^ο, 2^ο ή 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων) μαζί με απιονισμένο νερό, **τελικού όγκου 200 ml**. Η παρασκευή του τυπικού διαλύματος / αιωρήματος γίνεται με βάση τη διαδικασία που περιγράφεται στη συνέχεια. Αρχικά, σε κάθε δείγμα αποβλήτου πραγματοποιούνται σταδιακές αραιώσεις με σκοπό να δημιουργηθεί για κάθε απόβλητο η απαραίτητη καμπύλη βαθμονόμησης. Λαμβάνοντας υπόψη την καμπύλη βαθμονόμησης, καθώς επίσης και το ότι η συγκέντρωση του ρύπου θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μπορούμε να παρακολουθήσουμε όσο γίνεται καλύτερα τις διαδικασίες προσρόφησης και φωτοκατάλυσης μέσα στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, καταλήγουμε στο ποσοστό αραιώσης του κάθε δείγματος. Ακολουθούν τα παρακάτω στάδια της πειραματικής διαδικασίας:

1^ο στάδιο

Για 200 ml δείγματος, αρχικά γίνεται ογκομέτρηση της ποσότητας του αποβλήτου, αλλά και της ποσότητας του απιονισμένου νερού που θα χρησιμοποιηθούν.

Στο 1^ο διάλυμα πραγματοποιήθηκε αραιώση 1 προς 4.

Στο 2^ο διάλυμα πραγματοποιήθηκε αραιώση 1 προς 17.

Στο 3^ο διάλυμα πραγματοποιήθηκε αραιώση 1 προς 13.

Οι ποσότητες των αποβλήτων, όπως και του απιονισμένου νερού, οι οποίες χρησιμοποιούνται για το εκάστοτε διάλυμα στο ποτήρι ζέσεως Duran, μετρούνται με κατάλληλους ογκομετρικούς σωλήνες. Στο διάλυμα που προκύπτει, τοποθετούμε μαγνητικό στοιχείο το οποίο βοηθάει στην καλύτερη ανάδευσή του. Το διάλυμα τοποθετείται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα με μέγιστη ταχύτητα περιστροφής 1500 rpm. Η ταχύτητα

περιστροφής στα πειράματά μας επιλέχθηκε να είναι 1200 rpm. Η ανάδευση συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί ομοιομορφη ανάμειξη αποβλήτου και απιονισμένου νερού. Με τη βοήθεια πιπέτας, τοποθετούμε δείγμα από το αρχικό διάλυμα σε δύο δοχεία herendorf. Τότε λαμβάνεται το πρώτο δείγμα (μέτρηση) για τη φασματοφωτομέτρηση.

2^ο στάδιο

Στη συνέχεια γίνεται ζύγιση της επιθυμητής ποσότητας του επιλεγμένου κάθε φορά καταλύτη. Σε κάθε δείγμα αποβλήτου ακολουθείται η παρακάτω σειρά πειραμάτων.

1. Απόβλητο, pH φυσικό (φωτόλυση)
2. Απόβλητο + 25mM H₂O₂, pH φυσικό (φωτόλυση)
3. Απόβλητο + προσθήκη καταλύτη 500 ppm TiO₂ P-25, pH φυσικό
4. Απόβλητο + προσθήκη καταλύτη 500 ppm ZnO, pH φυσικό
5. Απόβλητο + προσθήκη καταλύτη 500 ppm TiO₂ P-25 + 25mM H₂O₂, pH φυσικό
6. Απόβλητο + προσθήκη καταλύτη 0,05gr TiO₂ P-25 + 0,05gr ζεόλιθος, pH φυσικό
7. Απόβλητο + προσθήκη καταλύτη 500 ppm TiO₂ P-25 σε pH =2

3^ο στάδιο

Μετά την προσθήκη του εκάστοτε καταλύτη - στοιχείου στο διάλυμα, ακολουθεί η ανάδευσή του για χρονικό διάστημα 60 λεπτών. Υπάρχει δυσκολία στις μετρήσεις των δειγμάτων με τη φασματοφωτομετρία λόγω του γεγονότος ότι ο καταλύτης αιωρείται στο διάλυμα. Αυτό είναι πιο έντονο με τη σκόνη του καταλύτη TiO₂. Σε αυτήν την περίπτωση, η απομάκρυνση από το δείγμα του υπό αιώρηση καταλύτη που δημιουργεί πρόβλημα στη φασματοφωτομέτρηση είναι επιβεβλημένη. Επομένως τοποθετείται μέρος του διαλύματος σε 2 δοχεία herendorf όπου πραγματοποιείται φυγοκέντριση των δειγμάτων για 15 λεπτά. Με κατάλληλη πιπέτα γίνεται πλήρωση ειδικής κυψέλης με ποσότητα δείγματος από τα δοχεία herendorf. Ακολουθεί φασματοφωτομέτρηση του δείγματος.

4^ο στάδιο

Μετά το τέλος της προσρόφησης, το διάλυμα που υπάρχει στο ποτήρι ζέσεως Duran τοποθετείται στον αντιδραστήρα φωτοκατάλυσης όπου φωτοκαταλύεται για συνολικό χρονικό διάστημα 3 ωρών. Μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης, τοποθετείται μέρος του διαλύματος σε 2 δοχεία herendorf και ακολουθεί η φυγοκέντρισή τους για τουλάχιστον 15 λεπτά. Με κατάλληλη πιπέτα, γίνεται πλήρωση ειδικής κυψέλης με ποσότητα δείγματος

από τα δοχεία herpendorf. Ακολουθεί φασματοφωτομέτρηση του δείγματος και ολοκλήρωση πειράματος.

3.2 ΖΥΓΙΣΗ

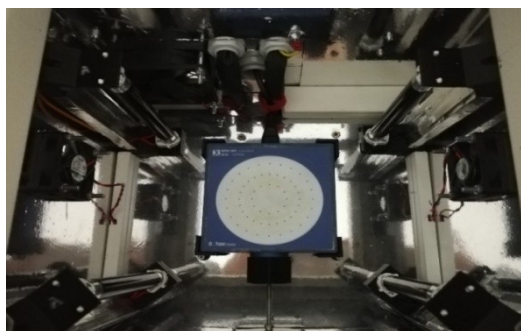
Η πειραματική διαδικασία ξεκινά κάθε φορά με τη ζύγιση των στερεών υλικών που χρησιμοποιούνται στα πειράματα. Η ζύγιση γίνεται σε ζυγούς ακριβείας του εργαστηρίου με μέγιστο βάρος ζύγισης 220 gr και ελάχιστο βάρος 0,0001 gr. Πριν την έναρξη λειτουργίας του ζυγού και της ζύγισης γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου. Ακολουθεί η τοποθέτηση σκεύους (στο οποίο βάζουμε τον καταλύτη) και μηδενισμός του οργάνου. Η ενέργεια ολοκληρώνεται με τη ζύγιση της επιθυμητής ποσότητας καταλύτη για τη χρήση στην πειραματική διεργασία που ακολουθεί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε υλικό που ζυγίζεται.

3.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ



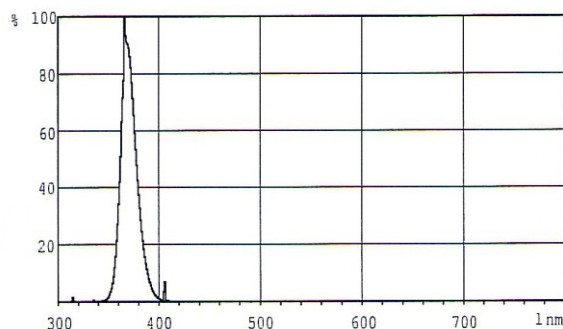
Εικόνα 10 : Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας

Ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας έχει σχήμα ορθογώνιο και στο εσωτερικό του τμήμα υπάρχει μια βάση κυκλικής διατομής όπου τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως Duran με το μαγνητικό αναδευτήρα. Περιμετρικά στις τέσσερις γωνίες του, είναι τοποθετημένοι **4 λαμπτήρες μαύρου φωτός TL 4W BLB 1FM/10X25CC.**



Εικόνα 11 : Εσωτερικό φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα.

Οι λαμπτήρες έχουν διάμετρο σωλήνα 16 mm και είναι κατασκευασμένοι από σκούρο μπλέ γυαλί, το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία UV-A με μέγιστη ικανότητα εκπομπής στα 365nm, αλλά παρέχει μόνο ελάχιστο ορατό φως. Χρησιμοποιούνται για τη γρήγορη ανίχνευση υλικών που αντανακλούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Οι λαμπτήρες έχουν ο καθένας ισχύ 4,5 Watt και ένταση ρεύματος 0,17 A.



Εικόνα 12 : Φάσμα εκπομπής λαμπτήρα TL 4W BLB 1FM/10X25CC.

Ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας συνδέεται εξωτερικά με ένα σύστημα παροχής ηλεκτρικής ισχύος. Όταν συνδεθεί με το ρεύμα απαιτείται ένα χρονικό διάστημα ενός λεπτού για να έλθει στην περιοχή λειτουργίας του. Τότε γίνεται η έναρξη της χρονομέτρησης του πειράματος.

3.4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Οι δειγματοληψίες γίνονται με καθαρή πιπέτα-σύριγγα. Δείγματα λαμβάνονται χρονικά (α) ακριβώς πριν την προσθήκη του καταλύτη στο ποτήρι ζέσεως όπου βρίσκεται το εκάστοτε απόβλητο, στη συνέχεια (β) μετά από 60 λεπτά αφού έχει τελειώσει η ανάδευση. Τέλος, λαμβάνουμε δείγμα (γ) μετά από 3 ώρες, όταν ολοκληρώνεται η ακτινοβόληση του αιωρήματος για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των δειγμάτων. Οι ποσότητες των δειγμάτων που λαμβάνονται και τοποθετούνται σε δοχεία herendorf είναι περίπου 1,5 ml. Τα δείγματα μετά τη φυγοκέντριση τοποθετούνται σε ειδική κυψέλη.

3.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΗΣ/ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Αρκετά υλικά απορροφούν στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους φώτος. Η απορρόφηση εκφράζεται από το νόμο Lambert -Beer $A=c \cdot e \cdot l$ και αντιστοιχεί στη διέγερση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας. Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου που έχουν απορροφήσει ενέργεια μπορεί να δονούνται ή να περιστρέφονται. Διαφορετικά υλικά απορροφούν σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο ορατού -υπεριώδους, η παραγόμενη ακτινοβολία παράγεται από μια πηγή φωτός (λάμπα ορατού/υπεριώδους). Η παραγόμενη δέσμη περνάει από το δείγμα (το οποίο τοποθετείται στο θάλαμο δειγμάτων), όπου ένα μέρος απορροφάται από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Στη συνέχεια, διέρχεται από μια σχισμή και διαχέεται σε μια δίοδο, όπου ανιχνεύεται η ακτινοβολία για τα διαφορετικά μήκη κύματος. Η ακτινοβολία αυτή συγκρίνεται με μια δέσμη αρχικής ακτινοβολίας που το όργανο έχει εκπέμψει και συλλέξει χωρίς να υφίσταται δείγμα προς μέτρηση στο θάλαμο δειγμάτων. Ο σκοπός της σύγκρισης αυτής αφορά τον ορισμό των μηκών κύματος για τις οποίες το δείγμα υφίσταται τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Η φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους, χρησιμοποιείται στα πειράματά μας με σκοπό τη μελέτη αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος. Αυτό επιτυγχάνεται όταν μελετηθεί η απορρόφηση της ακτινοβολίας από τον υγρό όγκο του δείγματος αποβλήτου σε δύο μήκη κύματος, στα **270nm** και στα **465nm**. Σχετικά με τα δείγματα των αποβλήτων που μελετήσαμε, αυτά παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα δυο μήκη κύματος που αναφέραμε παραπάνω. Οι μετρήσεις απορρόφησης για την παρακολούθηση της φωτοδιάσπασης πραγματοποιήθηκαν στη φασματοφωτομετρική συσκευή U-1900 HITACHI. Ακολουθήθηκε η εξής αναλυτική διαδικασία:

- Βαθμονόμηση του οργάνου με απιονισμένο νερό (έναντι τυφλού δείγματος)
- Μέτρηση απορρόφησης για το αρχικό δείγμα (πριν την έναρξη της διεργασίας φωτοκατάλυσης)
- Μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων μετά το τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητώνται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας και της φωτοκαταλυτικής δράσης εμπορικών καταλυτών TiO_2 και ZnO για 3 είδη αγροκτηνοτροφικών λυμάτων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο βαθμός απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων στα 3 δείγματα λυμάτων για συγκεκριμένες εργαστηριακές συνθήκες (αρωματικές ενώσεις και χρωστικές ουσίες). Ειδικότερα, μελετήθηκε (α) η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων στους εμπορικούς καταλύτες μετά από χρονικό διάστημα 60 λεπτών και (β) η φωτοκαταλυτική απόδοση των εμπορικών καταλυτών όσον αφορά στην απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 3 ώρες. Για τη σωστή αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη της φωτόλυσης των υπό εξέταση λυμάτων (επίδραση αποκλειστικά της υπεριώδους ακτινοβολίας στην απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων, απουσία καταλύτη).

Τα λύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνά μας, προήλθαν από τους παρακάτω αγροκτηνοτροφικούς τομείς δραστηριοτήτων:

- Υγρά απόβλητα τυροκομείου (τυρόγαλα, απόγαλα, υγρά πλυσίματος)
- Υγρά απόβλητα χοιροστασίου
- Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (κατσίγαρος)

Τα αρχικά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργηθούν τα τρία δείγματα αγροκτηνοτροφικών λυμάτων που εντέλει εξετάστηκαν ήταν διαφορετικά σε κάθε πείραμα. Επίσης, όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης και φωτοκατάλυσης είχαν ήδη υποστεί επεξεργασία με τη χρήση αερόβιων – αναερόβιων διεργασιών.

Γενικότερα, τα δύο βασικά - τυπικά χαρακτηριστικά των αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων είναι:

1. το έντονο χρώμα (ιδιαίτερα στα απόβλητα του ελαιοτριβείου-κατσίγαρος)
2. η έντονη μυρωδιά (ιδιαίτερα στα απόβλητα χοιροστασίου)

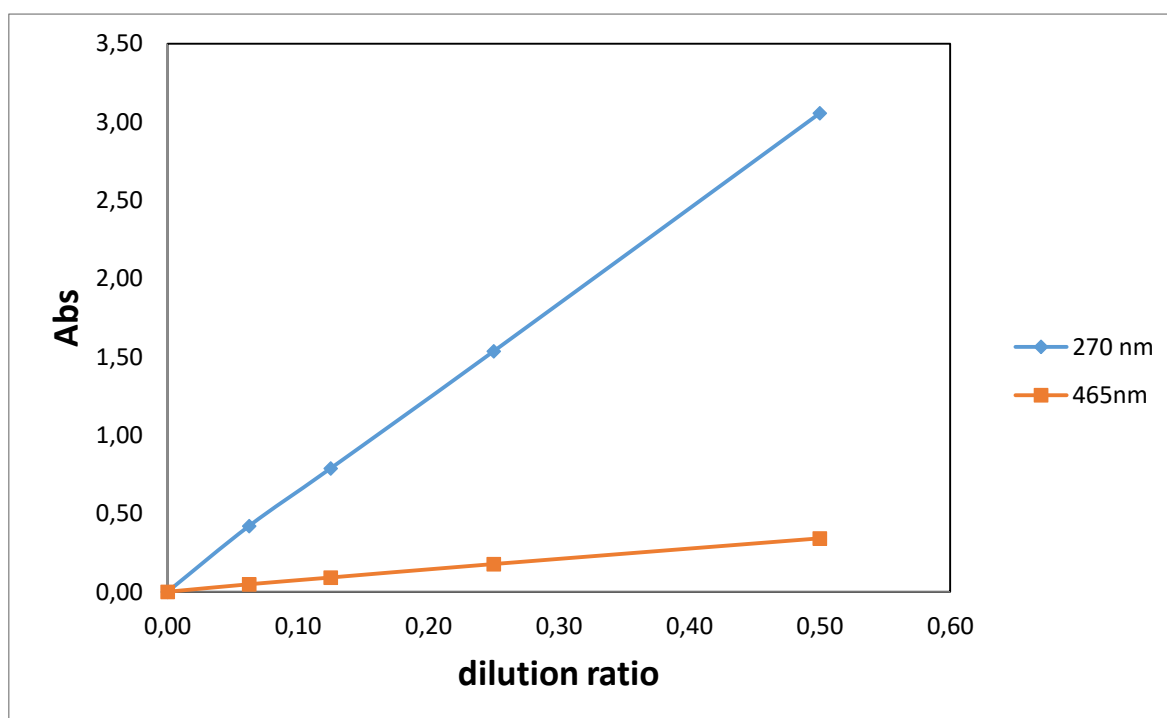
Ανάλογα με το ποσοστό του ρυπαντικού φορτίου που αρχικά περιείχαν τα δείγματα των αγροκτηνοτροφικών λυμάτων, πραγματοποιήθηκαν ανάλογες αραιώσεις πριν από την

επεξεργασία τους. Για παράδειγμα, σ' ένα δείγμα αποβλήτου με υψηλή συγκέντρωση ρυπαντικού φορτίου, δεν παρατηρείται γραμμική απορρόφηση του φωτός, καθώς δεν ισχύει ο νόμος Lambert-Beer. Αντίθετα, τα απόβλητα με χαμηλές ποσότητες ρύπου θα πρέπει να αραιώνονται προσεκτικά διότι υπάρχει κίνδυνος να πέσουμε κάτω από τη διακριτική ικανότητα του φασματοφωτομέτρου. Επιπλέον, με βάση το νόμο Lambert-Beer, οι αραιώσεις των δειγμάτων θα πρέπει να είναι κατάλληλες, έτσι ώστε τα δείγματα να μπορούν να απορροφήσουν την απαραίτητη ενέργεια στα δυο υπό εξέταση μήκη κύματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μέτρηση του ποσοστού του ρύπου που απομακρύνεται από το κάθε δείγμα αγροκτηνοτροφικών λυμάτων στις εκάστοτε συνθήκες, μετά το πέρας των διεργασιών προσρόφησης – φωτοκατάλυσης.

2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ 1^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Το 1^ο μείγμα αποβλήτων περιλαμβάνει 30% απόβλητα τυροκομείου, 60% χοιροστασίου και 10% ελαιοτριβείου.



Διάγραμμα 1: Στάδια αραιώσης του 1^{ου} δείγματος αποβλήτου στα δύο μήκη κύματος (270nm, 465nm).

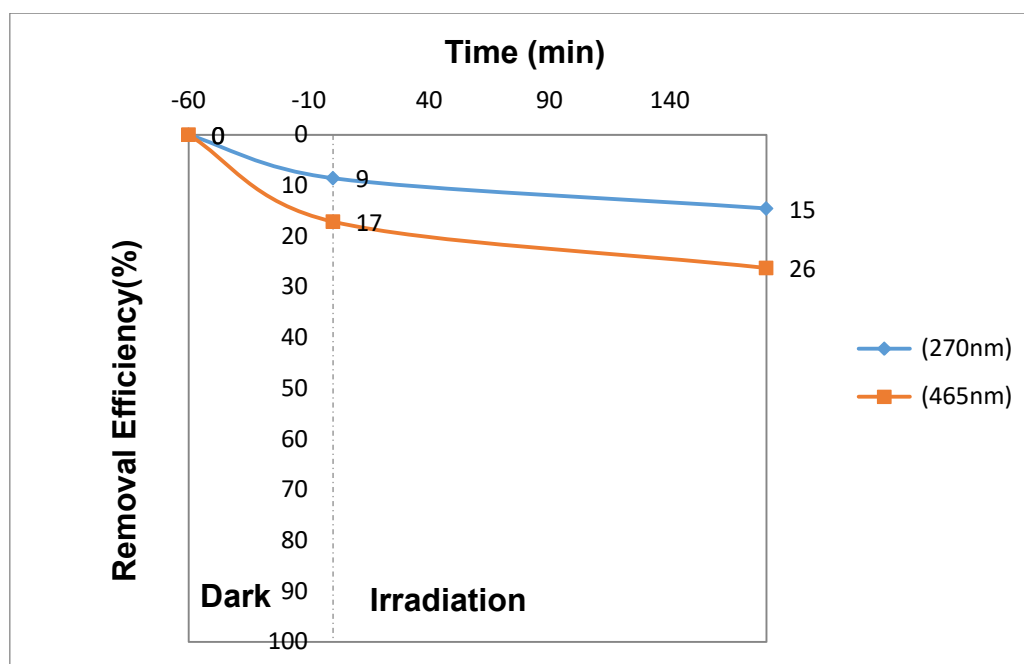
Το απόβλητο υπέστη αραίωση 1 στα 4 (στα 200ml διαλύματος, 50ml αποβλήτου και 150ml απιονισμένου νερού). Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως Duran, όπου η ταχύτητα ανάδευσης του αιωρήματος ήταν 1200rpm καθ'όλη τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης – φωτοκατάλυσης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο απόβλητο για δύο μήκη κύματος.

- 270nm για τις **αρωματικές ενώσεις**
- 465nm για τις **χρωστικές ενώσεις**

2.1 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΣΤΟ 1^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	6,67

Το πείραμα ξεκίνησε με τη χρησιμοποίηση καταλυτικής σκόνης σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 (0,5 gr/lit), στο φυσικό pH του διαλύματος (6,67). Η ταχύτητα ανάδευσης του δείγματος ήταν 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το στάδιο της προσρόφησης διήρκεσε 60 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το στάδιο της ακτινοβόλησης (ετερογενής φωτοκατάλυση) διήρκεσε 180 λεπτά. Σκοπός του πειράματος ήταν η διερεύνηση της απόδοσης του καταλύτη κατά τη διάρκεια της προσρόφησης (χωρίς ακτινοβόληση) και της ακτινοβόλησης (φωτοκατάλυση). Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε και στα επόμενα πειράματα που ακολούθησαν.



Διάγραμμα 2: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa, 0,5gr/L, pH=6,67, ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε τα εξής:

- Στα 270nm ο ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε ποσοστό 9% μετά το πέρας των 60 λεπτών (προσρόφηση) και φτάνει στο 15% μετά από 180 λεπτά (φωτοκατάλυση).
- Στα 465nm ο ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά ξεκινώντας από 17% μετά το πέρας των 60 λεπτών (προσρόφηση) και φτάνει στο 26% μετά από 180 λεπτά (φωτοκατάλυση).
- Στο δείγμα παρατηρούμε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στα 465nm. Οι χρωμοφόρες ενώσεις απομακρύνονται αρκετά πιο γρήγορα από το απόβλητο σε αντίθεση με τις αρωματικές.

Τα αποτελέσματα τεκμηριώνουν ότι η χρήση του καταλύτη TiO₂ συμβάλλει στην απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου από το απόβλητο, ιδιαίτερα στο στάδιο της φωτοκατάλυσης, και για τα δυο μήκη κύματος.

2.2 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΚΑΙ H₂O₂ ΣΤΟ 1^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

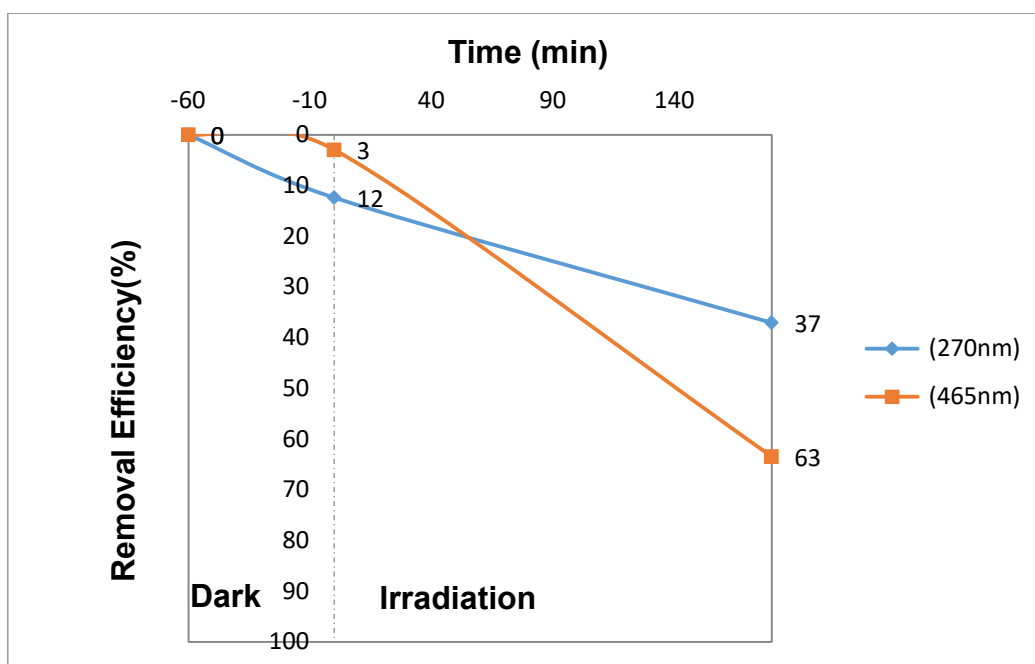
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH	H ₂ O ₂
-----------	----------------	---------	----	-------------------------------

TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	6,67	25mM
--------------------------	---------	------	------	------

Σε αυτό το πείραμα, χρησιμοποιήθηκε καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 (0,5 gr/lit), με προσθήκη 25mM H₂O₂. Το pH ήταν το φυσικό pH του διαλύματος. Η ταχύτητα ανάδευσης του δείγματος ήταν 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το στάδιο της προσρόφησης διήρκεσε 60 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το στάδιο της ακτινοβολίας με υπεριώση ακτινοβολία (ετερογενής φωτοκατάλυση) διήρκεσε 180 λεπτά.

Με βάση τα αποτελέσματα του πειράματος παρατηρούμε ότι, το ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται κατά 12% κατά την προσρόφηση, ενώ μετά τη λήξη του πειράματος (180 λεπτά) η απομάκρυνση φτάνει στο 37%. Τα ποσοστά αναφέρονται στο μήκος κύματος των 270nm. Στα 465nm διαπιστώνουμε ότι μετά το πέρας των 60 λεπτών έχουμε ελάχιστο ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου (3%), ενώ μετά το τέλος της φωτοκατάλυσης απομακρύνεται ένα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό (63%). Με βάση τη βιβλιογραφία [49], επιβεβαιώνεται ότι η ύπαρξη οξειδωτικών ουσιών (κυρίως H₂O₂) στο προς επεξεργασία απόβλητο αυξάνει τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Η απόδοση της αντίδρασης στα δυο μήκη κύματος είναι σαφώς μεγαλύτερη σε αυτό το πείραμα συγκριτικά με το προηγούμενο, όπου τα ποσοστά απομάκρυνσης του ρύπου ήταν 14% και 26% στα 270nm και 465nm, αντίστοιχα.

- Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης παρουσιάζεται διαφορετική εικόνα για τα δυο μήκη κύματος. Έτσι, στα 270 nm έχουμε πολύ καλύτερα ποσοστά προσρόφησης (12%) σε σχέση με τα 465nm (3%).
- Όσον αφορά στη φωτοκατάλυση, για τα 465nm έχουμε μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης (63%), σε αντίθεση με τα 270nm (37%).



Διάγραμμα 3: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO_2 Degussa 0,5gr/L, $\text{pH}=6,67$, 25mM H_2O_2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

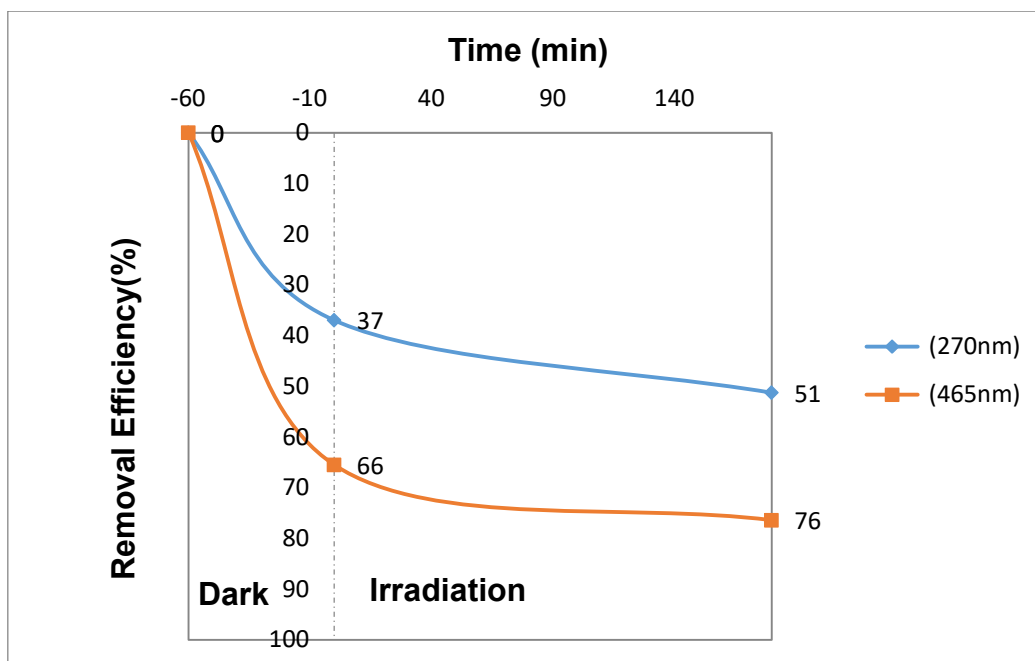
2.3 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO_2 DEGUSSA P-25, ΜΕ $\text{pH}=2$ ΣΤΟ 1^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO_2 500 ppm	Degussa	1200	2

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO_2 Degussa P-25 ως καταλύτης. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2.

Το δείγμα αποβλήτου που μελετάμε σε υδατικό διάλυμα έχει pH σχεδόν ουδέτερο (6,67) με αποτέλεσμα η επιφάνεια του καταλύτη να φορτίζεται θετικά. Ρυθμίζοντας το pH στο 2 (καθαρά όξινο διάλυμα) παρατηρούμε περισσότερη βελτίωση του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο (76%). Αναλυτικότερα, σύμφωνα με το διάγραμμα 4, διακρίνεται η γρήγορη απομάκρυνση/προσρόφηση του ρύπου και στα δυο μήκη κύματος. Συγκεκριμένα, στα 270nm έχουμε απομάκρυνση του ρύπου μετά από 60 λεπτά κατά 37% (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά απομακρύνεται κατά 51% (φωτοκατάλυση).

Στα 465nm διακρίνεται ξεκάθαρα η γρηγορότερη απομάκρυνση του ρύπου (65%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά ο ρύπος απομακρύνεται σε ποσοστό 76% (φωτοκατάλυση).

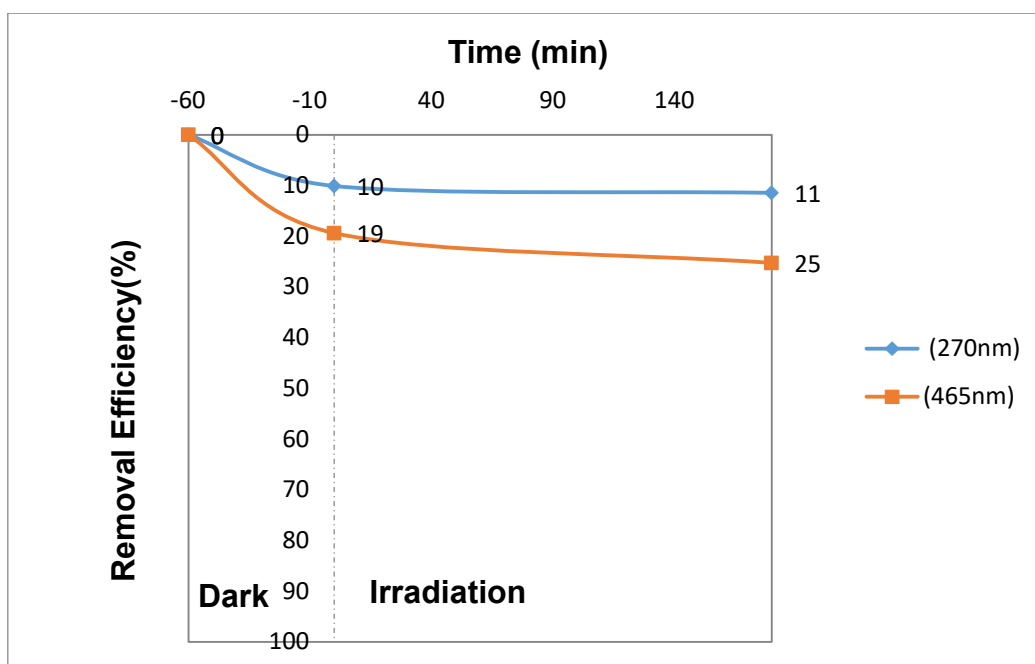


Διάγραμμα 4: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa, 0,5gr/L, pH=2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm .

2.4 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΚΑΙ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟ 1^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΖΕΟΛΙΘΟΣ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 0,05gr	Degussa	0,05gr	1200	6,67

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν TiO₂ Degussa P-25 ως καταλύτης, με την προσθήκη 0,05gr ζεόλιθου. Το pH ήταν το φυσικό pH του διαλύματος (6,67). Η χρήση του TiO₂ σε συνδυασμό με το ζεόλιθο δεν συμβάλουν ιδιαίτερα στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το απόβλητο. Μετά το τέλος του πειράματος, τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα και για τα δυο μήκη κύματος (11%-25%). Συνεπώς, συμπεραίνουμε την ασθενή προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια και τη μικρή φωτοκαλυτική απόδοση του καταλύτη TiO₂ Degussa P-25 σε συνδυασμό με ζεόλιθο.

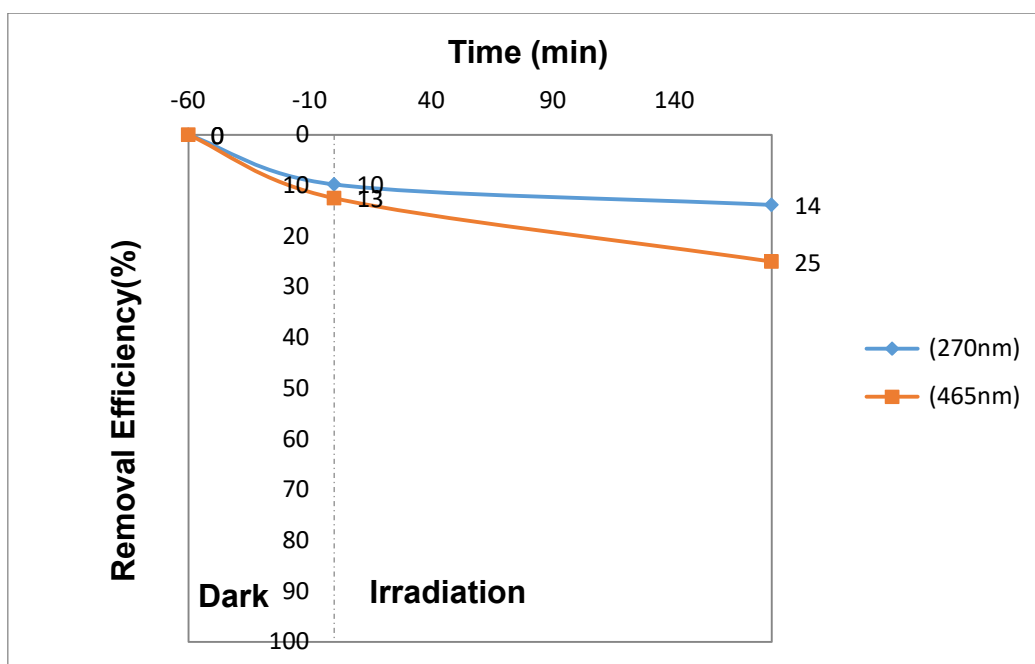


Διάγραμμα 5 : Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 0,05gr ζεόλιθο 0.05gr, pH=6,67 και ταχύτητα ανάδευσης 1200 rpm .

2.5 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ZnO ΣΤΟ 1^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
ZnO 500 ppm	1200	6,67

Στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση καταλυτικών κόνεων ZnO στο 1^ο δείγμα αποβλήτου. Το pH του διαλύματος ήταν το φυσικό, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 500 ppm.



Διάγραμμα 6: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) για ZnO 500 ppm, pH=6,67 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm .

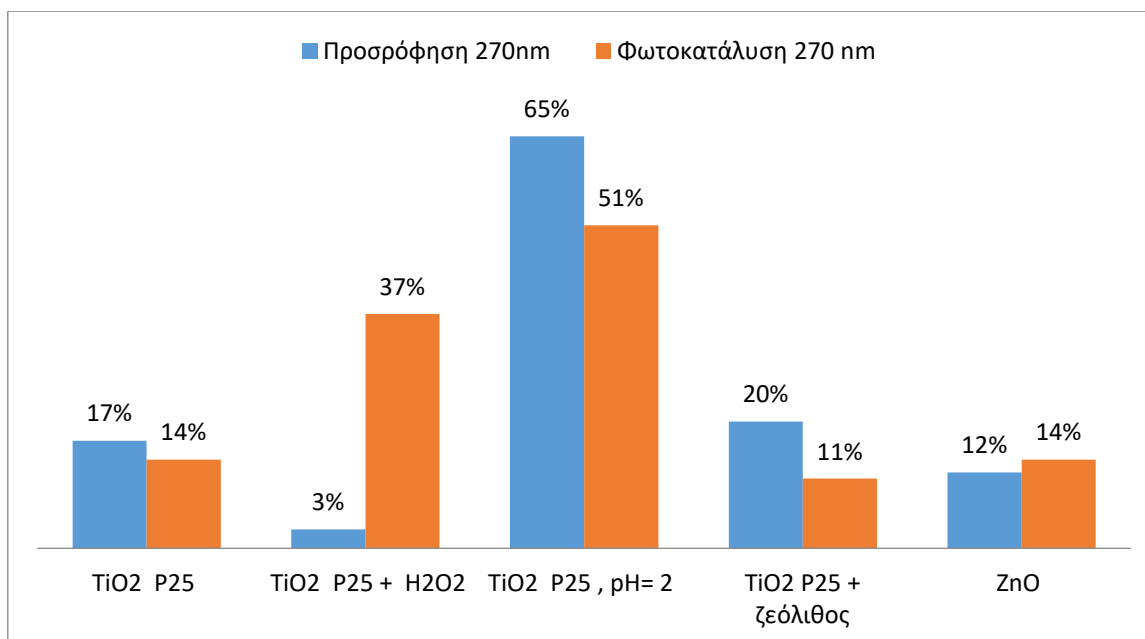
Με βάση το παραπάνω διάγραμμα 6, στο τέλος του πειράματος το ποσοστό του ρύπου που απομακρύνεται στα 270nm είναι 14%, ενώ στα 465nm φτάνει στο 25%.

Συμπερασματικά μπορούμε να καταλήξουμε ότι:

- Η φωτοκαταλυτική απόδοση του ZnO κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με του TiO₂.
- Στα 270nm ο ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε ποσοστό 10% μετά το τέλος των 60 λεπτών (προσρόφηση) και φτάνει στο 14% μετά από 180 λεπτά (φωτοκατάλυση).
- Στα 465nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε μεγαλύτερα επίπεδα ξεκινώντας από 13% μετά το τέλος των 60 λεπτών (προσρόφηση) και φτάνει στο 25% μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).
- Οι χρωστικές ενώσεις συνεπώς απομακρύνονται λίγο ταχύτερα από τις αρωματικές.

2.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ - ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ 1^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

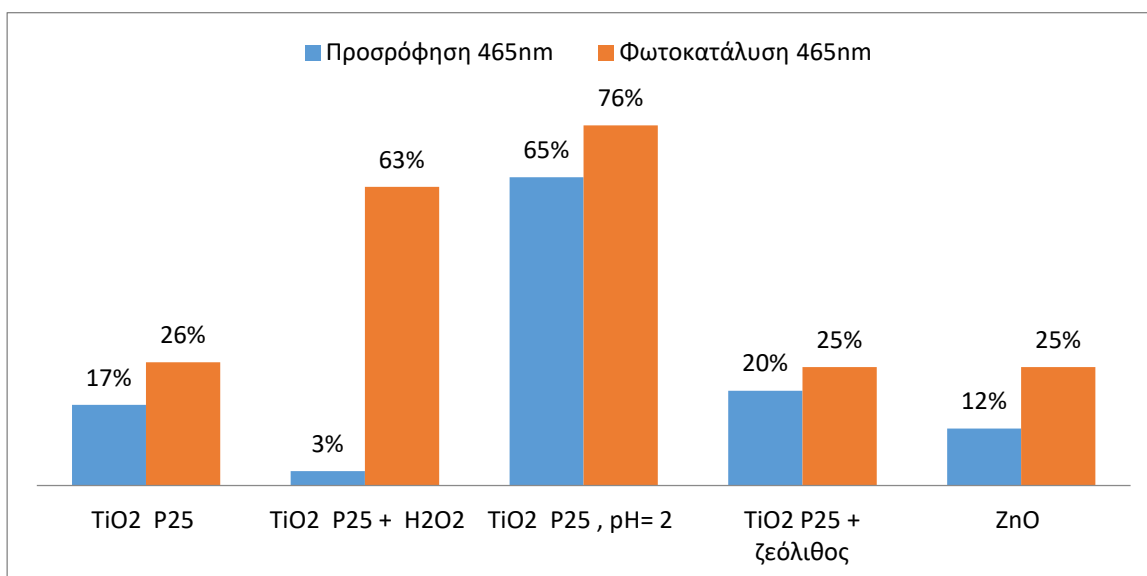
Σε αυτήν την ενότητα, μελετήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου για το 1^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου κατά τη διάρκεια της προσρόφησης αλλά και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, μεταβάλλοντας τις συνθήκες που πραγματοποιείται το πείραμα.



Διάγραμμα 7: Συγκεντρωτική απεικόνιση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο 1^ο απόβλητο στα 270nm.

Με βάση το διάγραμμα 7 παρατηρούμε τα εξής:

- Στο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25, 0,5 gr/lit, με προσθήκη 25mM H₂O₂ διαπιστώνουμε ότι μετά το τέλος της φωτοκατάλυσης απομακρύνεται ένα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό ρύπου (37%) σε σχέση με την περίπτωση όπου δεν προστίθενται 0,57ml H₂O₂ (14%).
- Στην περίπτωση του πειράματος όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2 διακρίνεται ξεκάθαρα η γρηγορότερη απομάκρυνση του ρύπου μετά από 60 λεπτά κατά 37% (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά απομακρύνεται κατά 51% (φωτοκατάλυση).
- Στα υπόλοιπα πειράματα, τα ποσοστά απομάκρυνσης του ρύπου για μήκος κύματος 270nm κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα μετά το τέλος των διεργασιών προσρόφησης - φωτοκατάλυσης.



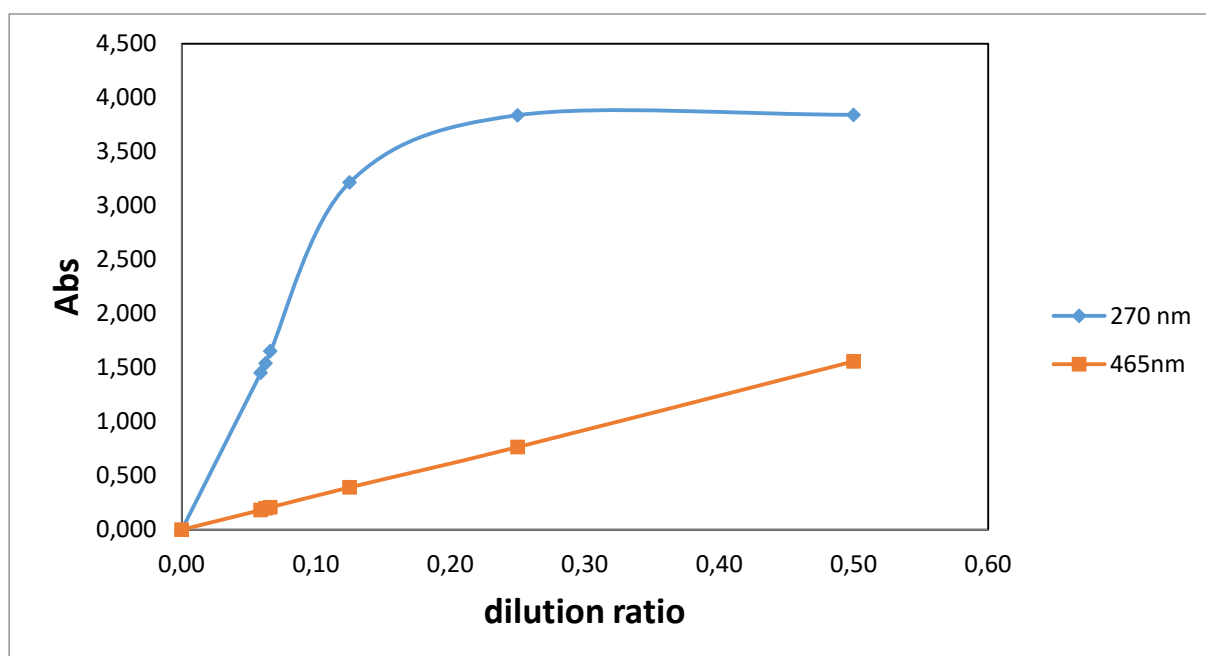
Διάγραμμα 8: Συγκεντρωτική απεικόνιση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για το 1^ο απόβλητο στα 465nm.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα 8, παρατηρούμε τα εξής:

- Στο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25, 0,5 gr/lit, με προσθήκη 25mM H₂O₂ διαπιστώνουμε ότι μετά το πέρας των 60 λεπτών έχουμε ελάχιστο ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου (3%), ενώ μετά το τέλος της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά) απομακρύνεται ένα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό (63%) σε σχέση με την περίπτωση όπου δεν προστίθενται 25mM H₂O₂ (26%).
- Στην περίπτωση του πειράματος όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2, διακρίνεται ξεκάθαρα γρηγορότερη απομάκρυνση του ρύπου (65%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά ο ρύπος απομακρύνεται σε ποσοστό 76% (φωτοκατάλυση).
- Η φωτοκαταλυτική απόδοση του ZnO κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με του TiO₂.
- Παρατηρούμε συνολικά μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στα 465nm σε όλα τα πειράματα μετά το τέλος της φωτοκατάλυσης σε σχέση με την προσρόφηση, για το 1^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικών λυμάτων.

. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ 2^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Το 2^ο δείγμα αποβλήτων περιλαμβάνει 12,5% απόβλητα τυροκομείου, 62,5% χοιροστασίου και 25% ελαιολιπιδίου. Το τελικό δείγμα προέκυψε μετά από αναερόβια χώνευση 30 ημερών στους 35 βαθμούς κελσίου. Διαπιστώθηκε ότι για να μετρηθεί το ποσοστό απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων από το 2^ο δείγμα αποβλήτων (270, 465nm), έπρεπε αυτό να αραιωθεί σημαντικά, καθώς λόγω της σύστασής του, πρόκειται για να ένα αρκετά βεβαρμένο απόβλητο με μεγάλο ρυπαντικό φορτίο. Παρατηρήθηκε ότι, σε μικρές αναλογίες αραιώσης, το μεγάλο ρυπαντικό φορτίο δυσχεραίνει την απορρόφηση της ακτινοβολίας (μη γραμμική απορρόφηση).

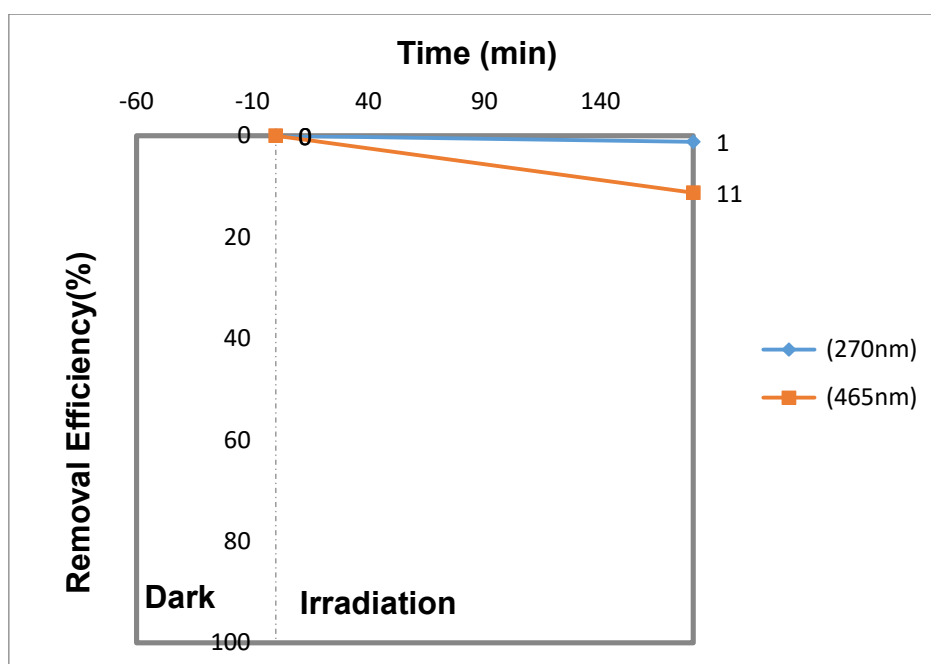


Διάγραμμα 9: Στάδια αραιώσης του 2^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου στα δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm).

Το 2^ο αγροκτηνοτροφικό απόβλητο υπέστη τελικά αραιώση 1 προς 17 (στα 200ml διαλύματος περιέχονται 11ml αποβλήτου και 189ml απιονισμένου νερού). Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως Duran όπου η ταχύτητα ανάδευσης του αιωρήματος ήταν 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης – φωτοκατάλυσης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για το συγκεκριμένο απόβλητο.

3.1 ΠΕΙΡΑΜΑ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ 2^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΤΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Το βασικό χαρακτηριστικό του 2^{ου} δείγματος αποβλήτου είναι το έντονο χρώμα αλλά και η δυνατή δυσοσμία. Η φωτόλυση του δείγματος μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα 200ml χωρίς την παρουσία καταλύτη. Στο απόβλητο έγινε αραιώση του αρχικού διαλύματος με υπερκάθαρο νερό.



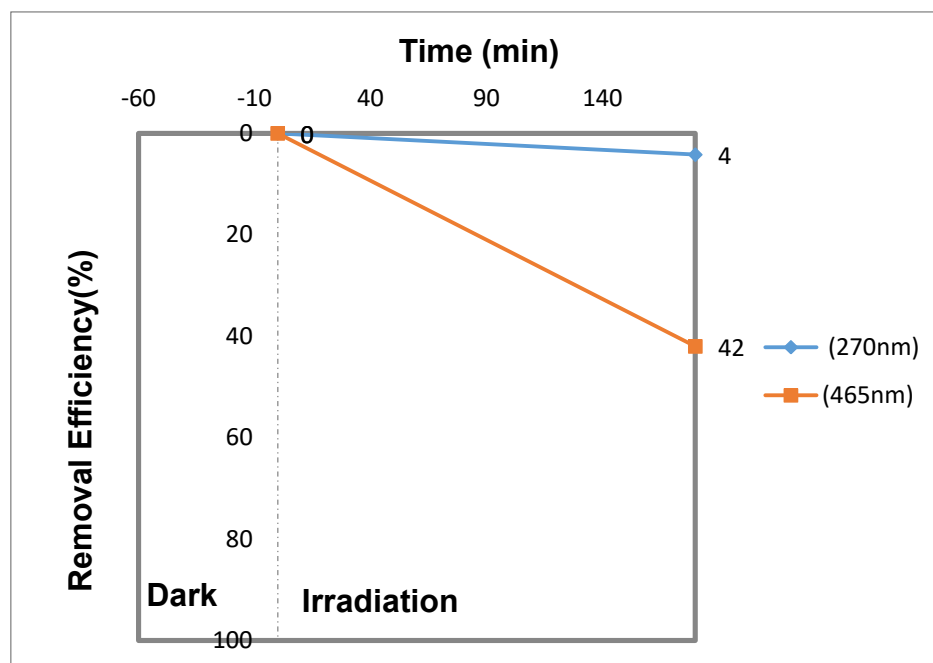
Διάγραμμα 10: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο και ταχύτητα ανάδευσης 1200 rpm.

Το πείραμα της φωτόλυσης (επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας χωρίς την παρουσία καταλύτη) που πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο απόβλητο, έδειξε ότι η αρχική συγκέντρωση του ρύπου μειώνεται ελάχιστα σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης και για τα δύο μήκη κύματος. Συγκεκριμένα, για τα 270nm το ποσοστό μείωσης φτάνει στο 1%, ενώ για τα 465nm το ποσοστό μείωσης φτάνει στο 11%.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ 2^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΤΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H₂O₂

Η φωτόλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα 200ml χωρίς την παρουσία καταλύτη. Στο απόβλητο έγινε αραιώση του αρχικού διαλύματος με υπερκάθαρο

νερό και προστέθηκαν 25mM H₂O₂. Ταυτόχρονα η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος παρέμεινε σταθερή και ίση με 1200 rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.



Διάγραμμα 11: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης με προσθήκη H₂O₂ για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

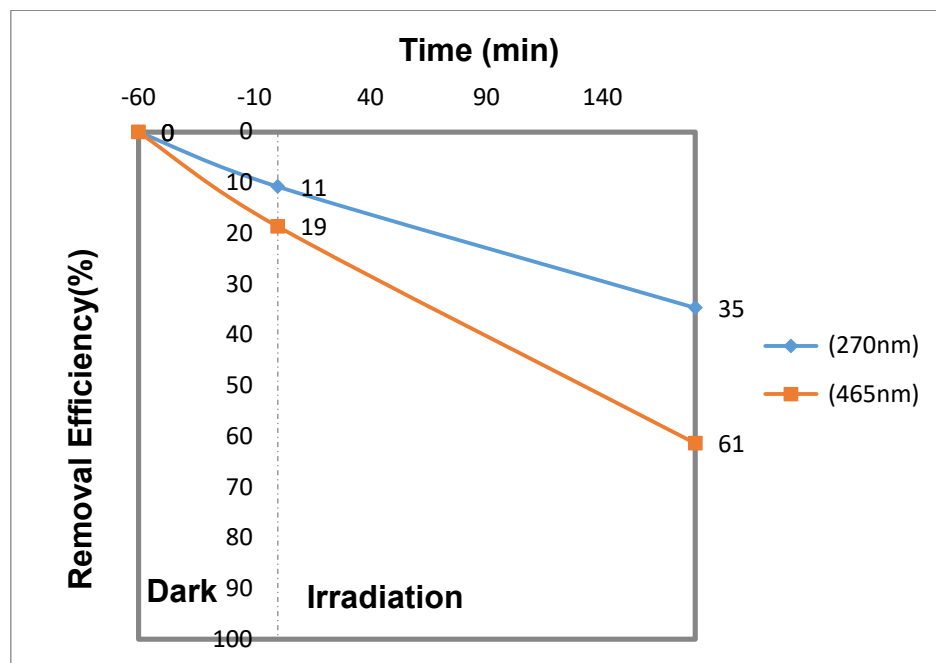
Σε αυτό το πείραμα διαπιστώθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση του ρύπου μειώθηκε περισσότερο και για τα δύο μήκη κύματος σε σύγκριση με το προηγούμενο πείραμα φωτόλυσης. Συγκεκριμένα για τα 270nm το ποσοστό μείωσης φτάνει στο 4%, ενώ για τα 465nm το ποσοστό μείωσης φτάνει στο 42%. Με βάση τα αποτελέσματα, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επιδρά θετικά στην απομάκρυνση του ρύπου από το απόβλητο (αρωματικές και χρωστικές ουσίες).

3.3 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΣΤΟ 2^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	6,7

Το πείραμα ξεκίνησε με τη χρησιμοποίηση καταλυτικής σκόνης σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 (0,5 gr/lit), στο φυσικό pH του διαλύματος (6,7).

Η ταχύτητα ανάδευσης του δείγματος ήταν 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το στάδιο της προσρόφησης διήρκεσε 60 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το στάδιο της ακτινοβόλησης με υπεριώδη ακτινοβολία διήρκεσε 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση). Σκοπός του πειράματος ήταν η διερεύνηση της απόδοσης της προσρόφησης και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε σε όλα τα πειράματα του 2^{ου} αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου.



Διάγραμμα 12: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 0,5gr/L, pH=6.7 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα 12 παρατηρούμε τα εξής:

- Στα 270nm (αρωματικές ενώσεις), ο ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε 11% μετά το τέλος των 60 λεπτών (προσρόφηση) και φτάνει στο 35% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Στα 465nm (χρωμοφόρες ουσίες), ο ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά, ξεκινώντας από 19% μετά το τέλος των 60 λεπτών (προσρόφηση) και φτάνει στο 61% μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).
- Γενικά, στο 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου παρατηρούμε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στα 465nm.

- Διακρίνεται η υπεροχή της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έναντι της φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) όπου το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου ήταν σαφώς μικρότερο.

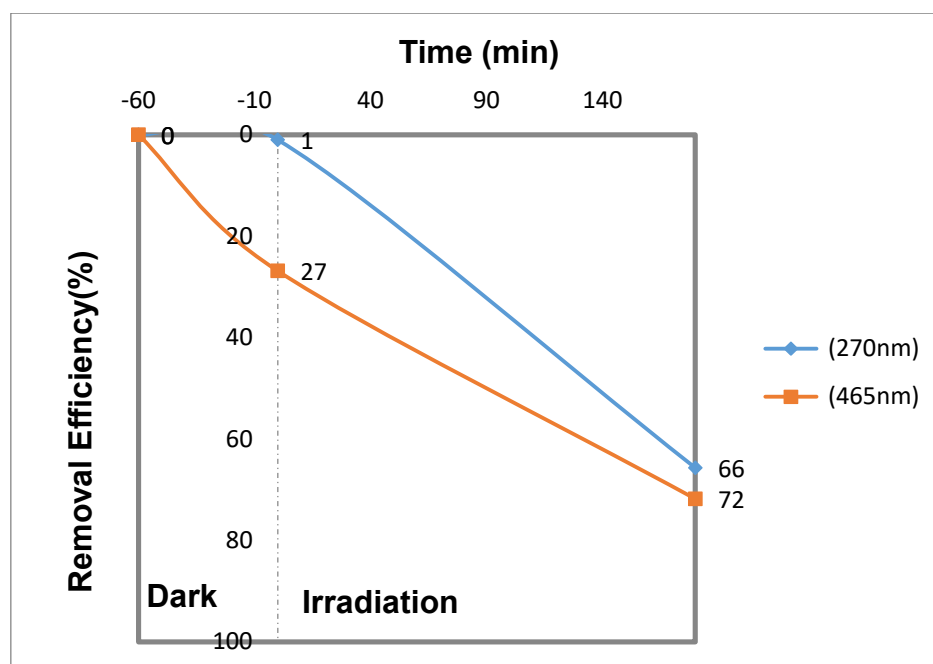
3.4 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΚΑΙ H₂O₂ ΣΤΟ 2^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH	H ₂ O ₂
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	6,7	25mM

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25, με προσθήκη 25mM H₂O₂. Το pH 6,7 ήταν το φυσικό pH του δείγματος.

Με βάση τα αποτελέσματα του πειράματος παρατηρούμε ότι το ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται κατά μόλις 1% κατά την προσρόφηση (60 λεπτά), ενώ μετά τη λήξη της έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία η απομάκρυνση φτάνει στο 66% (ετερογενής φωτοκατάλυση). Τα ποσοστά αναφέρονται στο μήκος κύματος των 270nm. Στα 465nm διαπιστώνουμε ότι, μετά το πέρας των 60 λεπτών, το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου ανέρχεται σε 27%, ενώ μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά) απομακρύνεται ένα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό (72%). Διαπιστώνουμε συνεπώς τα παρακάτω:

- Παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στα 465nm (χρωστικές ενώσεις).
- Το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) είναι σαφώς αυξημένο λόγω της προσθήκης H₂O₂ στο δείγμα, τόσο στα 270 όσο και στα 465nm.

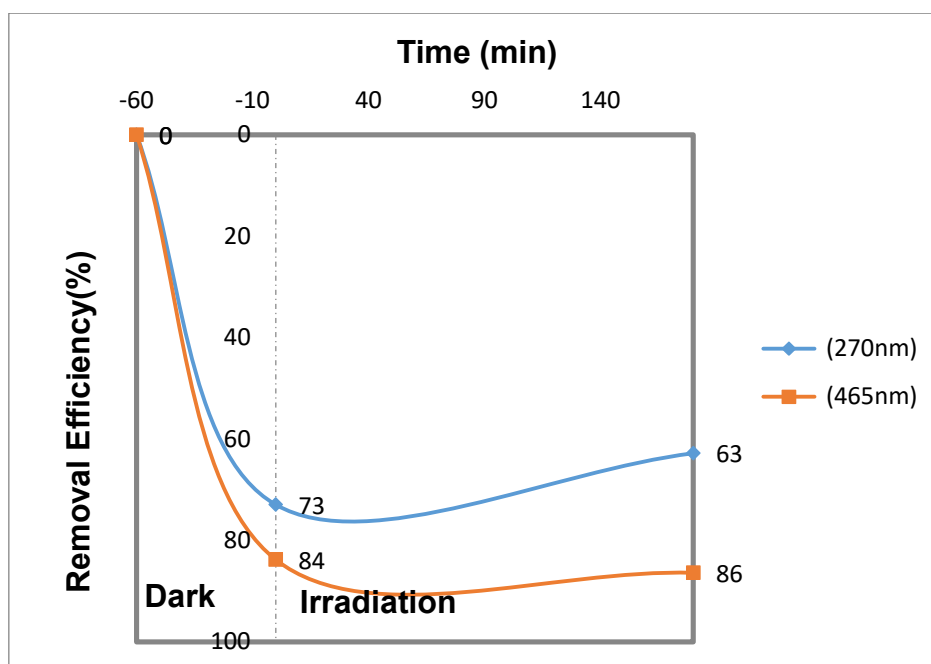


Διάγραμμα 13: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa, 0,5gr/L, pH=6,7, 25mM H₂O₂ και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

3.5 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25, ΜΕ pH=2,1 ΣΤΟ 2^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	2,1

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 ως καταλύτης. Το pH του δείγματος ρυθμίστηκε στο 2.1. Ρυθμίζοντας το pH στο 2,1 (καθαρά όξινο διάλυμα) παρατηρούμε σημαντική βελτίωση του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, διακρίνεται η έντονη προσρόφηση του ρύπου και για τα δυο μήκη κύματος. Συγκεκριμένα, στα 270nm έχουμε απομάκρυνση του ρύπου κατά 73% μετά από 60 λεπτά (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά η απομάκρυνση μειώνεται στο 63%. Αντίστοιχα, στα 465nm παρατηρείται ταχύτερη απομάκρυνση του ρύπου (84%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά ο ρύπος έχει απομακρυνθεί σε ποσοστό 86% (φωτοκατάλυση).



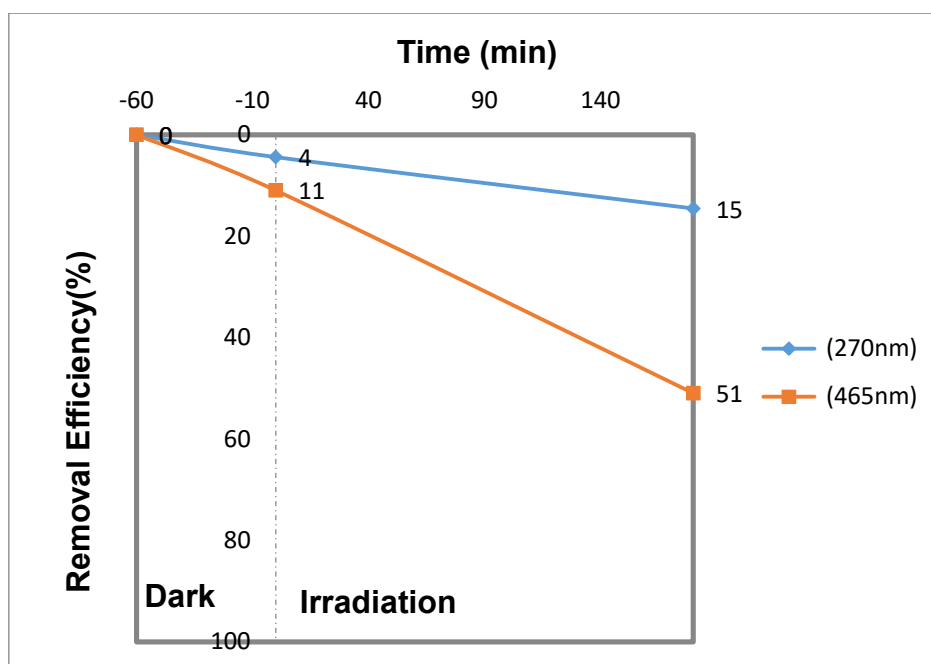
Διάγραμμα 14: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για τα δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 0,5gr/L, pH=2,1 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Με βάση τα αποτελέσματα του πειράματος συμπεραίνουμε ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης του ρυπαντικού φορτίου από το απόβλητο είναι αρκετά εντυπωσιακά.

3.6 ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΚΑΙ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟ 2^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΖΕΟΛΙΘΟΣ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 500 ppm (0,05gr)	Degussa	0,05gr	1200	6,7

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 ως καταλύτης, με την προσθήκη 0,05gr ζεόλιθου. Το pH ήταν το φυσικό pH του δείγματος. Το TiO₂ σε συνδυασμό με το ζεόλιθο δεν συμβάλουν στην αύξηση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου από το απόβλητο μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) σε σχέση με τη χρήση αποκλειστικά 500 ppm TiO₂ Degussa P-25, τόσο στα 270nm (15% αντί για 35%), όσο και στα 465nm (51% αντί για 61%).



Διάγραμμα 15: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25 0,05gr, ζεόλιθο 0,05gr, pH=6.7 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

3.7 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ZnO ΣΤΟ 2^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
ZnO 500 ppm	1200	6,7

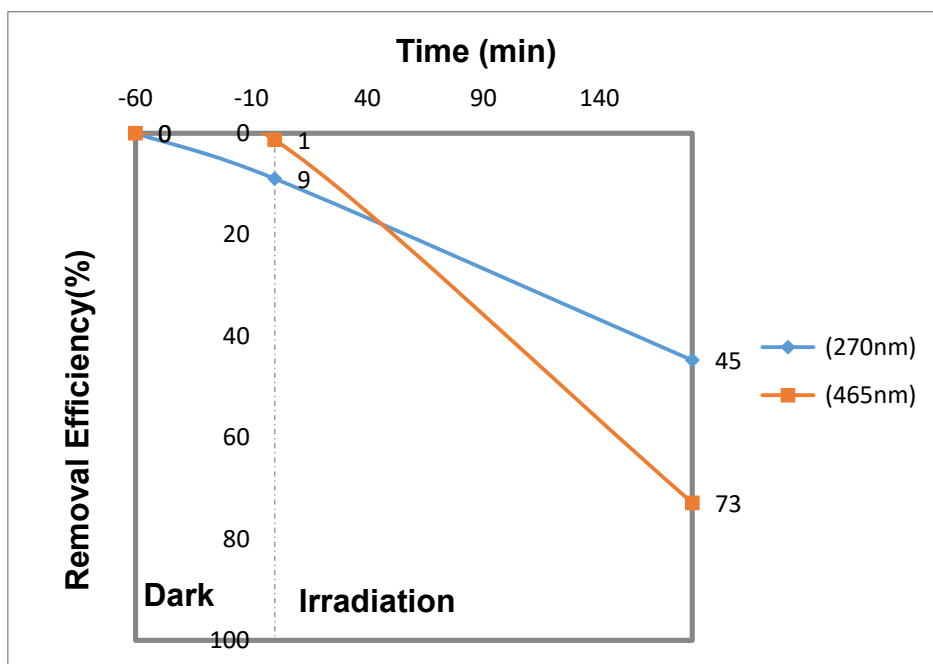
Στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση εμπορικών κόνεων ZnO στο 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου. Το pH του δείγματος ήταν το φυσικό, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 500 ppm.

Με βάση το διάγραμμα 16, στο τέλος του πειράματος το ποσοστό του ρύπου που απομακρύνεται στα 270nm είναι 45%, ενώ στα 465nm φτάνει στο 73%.

Συμπερασματικά, μπορούμε να καταλήξουμε ότι:

- Η φωτοκαταλυτική απόδοση του ZnO κυμαίνεται σε υψηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με την απόδοση του TiO₂.

- Στα 270nm ο ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε ποσοστό 9% μετά το τέλος των 60 λεπτών (προσρόφιση), ενώ φτάνει στο 45% μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).
- Στα 465nm το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου αυξάνεται σε μεγαλύτερα επίπεδα, ξεκινώντας από 1% μετά το τέλος των 60 λεπτών (προσρόφιση), ενώ φτάνει στο 73% μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).
- Οι χρωστικές ενώσεις (465nm) απομακρύνονται ταχύτερα από τις αρωματικές (270nm).



Διάγραμμα 16: Μεταβολές του ποσοστού του ρύπου που απομακρύνεται από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για 500 ppm ZnO, pH=6,7 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

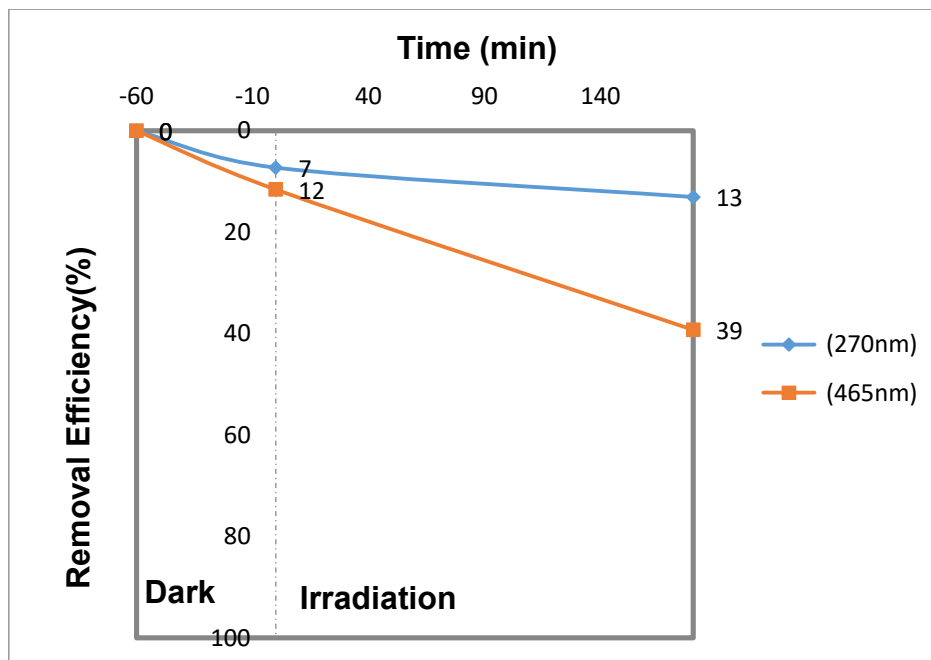
Με βάση τα αποτελέσματα, ο εμπορικός καταλύτης ZnO παρουσιάζει έντονη φωτοκαταλυτική δράση όσον αφορά στο 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου. Ένας πιθανός λόγος που μπορεί να οφείλεται αυτό, ίσως είναι η ικανότητά του να απορροφά μεγαλύτερα ποσά φωτονίων της ακτιβολογίας, άρα και να καθίσταται πιο ενεργός παρόλο που συγκριτικά με το TiO₂ Degussa P25 διαθέτει λιγότερα ενεργά κέντρα λόγω της πολύ μικρότερης ενεργής του επιφάνειας (αναφέρεται για το TiO₂ Degussa P25 ενεργή επιφάνεια της τάξης των 50 m²/g, ενώ για το ZnO μόλις 5m²/g).

3.8 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΣΤΟ 2^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΜΙΚΡΟΤΕΡΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΡΑΙΩΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το 2^ο δείγμα περιλαμβάνει απόβλητα τυροκομείου, χοιροστασίου και ελαιοτριβείου. Λόγω του βαρύ ρυπαντικού φορτίου που περιλαμβάνει ο συνδυασμός των τριών αυτών αποβλήτων, έγινε προσπάθεια να μελετηθεί η απομάκρυνση του ρύπου για μικρότερο ποσοστό αραιώσης του δείγματος δηλ. στα 200 ml τελικού διαλύματος έχουμε 25 ml αποβλήτου και 175 ml απιονισμένο νερό).

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200

Το πείραμα ξεκίνησε με τη χρησιμοποίηση καταλυτικής σκόνης σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 (0,5 gr/lit). Η ταχύτητα ανάδευσης του δείγματος ήταν 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.



Διάγραμμα 17: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 0,5gr/L, pH=6,7 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Στο διάγραμμα αποτυπώνεται ο χαμηλός ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, τόσο στα 270 nm (7%), όσο και στα 465nm (12%). Παρατηρείται συνεπώς ασθενής προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και για τα δύο μήκη κύματος. Μετά από 180 λεπτά (φωτοκατάλυση), παρατηρούμε αύξηση της απομάκρυνσης του ρύπου, ιδιαίτερα στα 465nm όπου το ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται στο 39%.

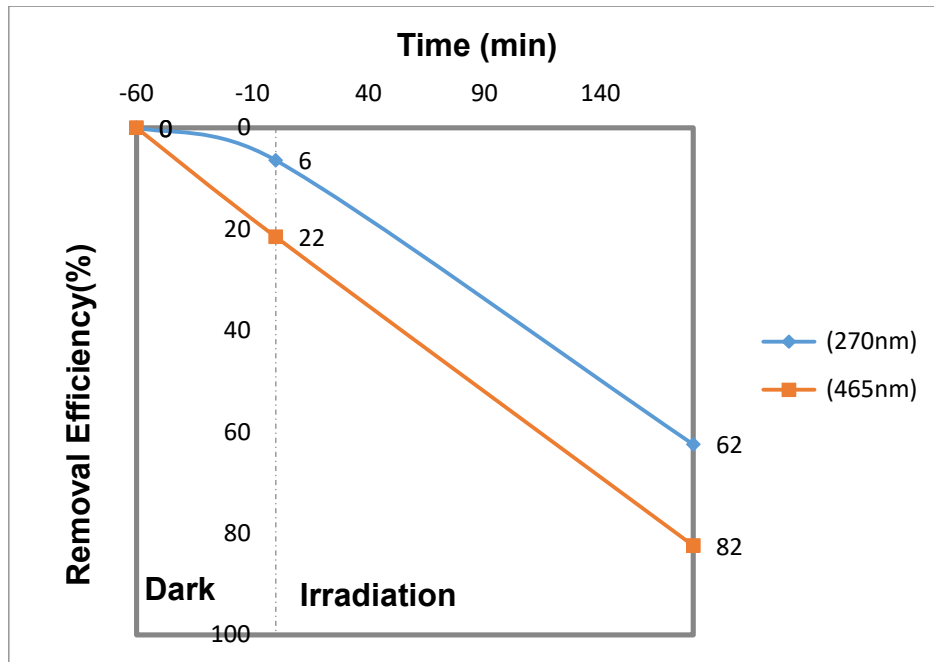
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για απόβλητα που περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθεί ο ρύπος με τις διεργασίες της προσρόφησης / φωτοκατάλυσης, εάν η αραιώση του δείγματος δεν είναι υψηλή.

3.9 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΚΑΙ H₂O₂ ΣΤΟ ΣΤΟ 2^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΜΙΚΡΟΤΕΡΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΡΑΙΩΣΗΣ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	H₂O₂
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	25mM

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 (0,5 gr/lit) με προσθήκη 25mM H₂O₂.

Παρατηρούμε ότι, για τα 270nm, η συγκέντρωση του ρύπου στο 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου απομακρύνεται κατά 6% μετά από 60 λεπτά (προσρόφηση), ενώ μετά το πέρας των 180 λεπτών (φωτοκατάλυση) η απομάκρυνση ανέρχεται στο 62%. Στα 465nm, διαπιστώνεται ότι μετά το πέρας των 60 λεπτών έχουμε ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου 22%, ενώ μετά από 180 λεπτά (φωτοκατάλυση) έχει απομακρυνθεί ένα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό (82%).

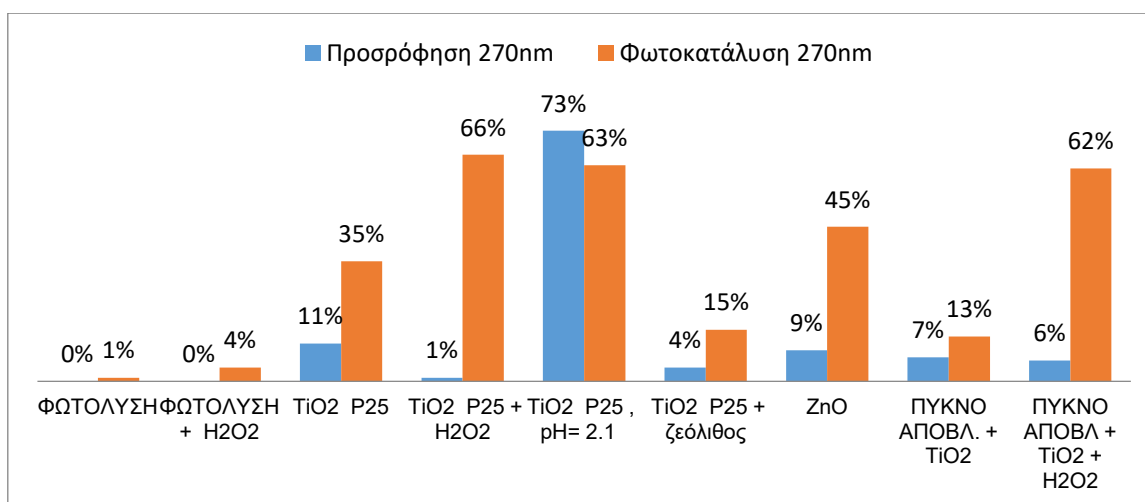


Διάγραμμα 18: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 0,5gr/L , pH=6,7, 25mM H₂O₂ και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Συμπεραίνουμε ότι η προσθήκη H₂O₂ στο απόβλητο, σε συνδυασμό με τον καταλύτη TiO₂ Degussa P-25 500 ppm, επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά στην απομάκρυνση του ρύπου, ειδικά για τα 465nm, ακόμα και στην περίπτωση που έχουμε ένα ιδιαίτερα βαρύ αγροκτηνοτροφικό απόβλητο (χαμηλή αραιώση).

3.10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ 2^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

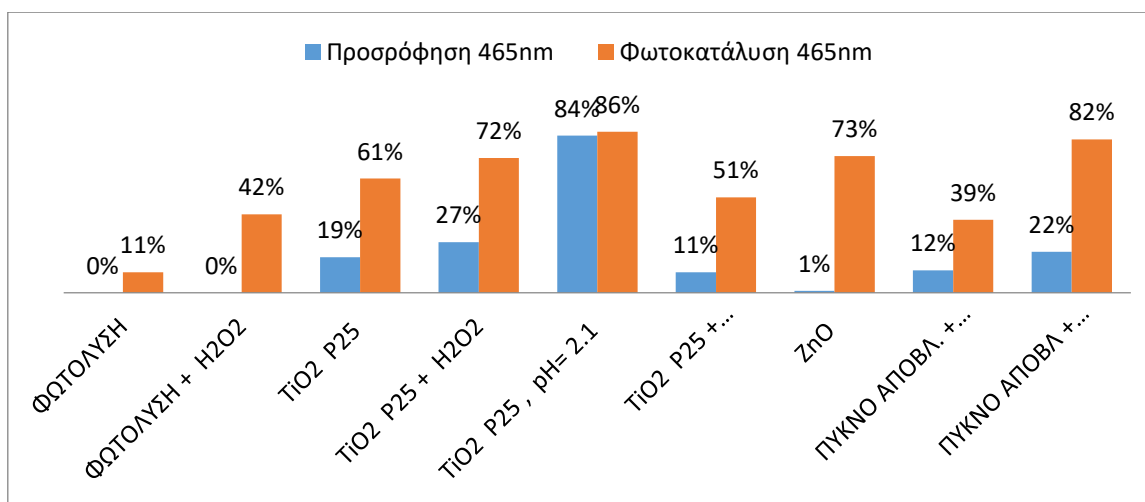
Σε αυτήν την ενότητα μελετήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου από το 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου κατά τη διάρκεια της προσρόφησης και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, μεταβάλλοντας τις πειραματικές συνθήκες.



Διάγραμμα 19: Συγκεντρωτική απεικόνιση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων στα 270nm.

- Η φωτόλυση δεν έχει καμία ουσιαστική επίδραση στην απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου σε όλες τις πειραματικές συνθήκες. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της φωτόλυσης, διαπιστώνουμε ότι η απομάκρυνση του ρυπαντικού οργανικού φορτίου από το απόβλητο φτάνει μόλις στο 1% και στο 4% (1^ο και 2^ο πείραμα).
- Στην περίπτωση του πειράματος όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης και το pH του δείγματος ήταν το φυσικό, η προσροφητική διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του ρυπαντικού οργανικού φορτίου κατά 11% μετά από 60 λεπτά, ενώ μετά από 180 λεπτά έχει απομακρυνθεί το 35% του φορτίου (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Στην περίπτωση του πειράματος όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2,1 διακρίνεται ξεκάθαρα η μεγαλύτερη απομάκρυνση του ρυπαντικού οργανικού φορτίου (73%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά ο ρύπος απομακρύνεται σε ποσοστό μόλις 63% (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Στο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 με προσθήκη H₂O₂, διαπιστώνουμε ότι μετά το πέρας των 60 λεπτών έχουμε ελάχιστο ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου κατά μόλις 1% (προσρόφηση), ενώ μετά το τέλος της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά) απομακρύνεται ένα σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό (66%) του ρυπαντικού οργανικού φορτίου (ετερογενής φωτοκατάλυση).

- Για συγκέντρωση του καταλύτη 500 ppm και φυσικό pH, χωρίς την προσθήκη H₂O₂, η φωτοκαταλυτική απόδοση του ZnO (45%) είναι υψηλότερη από εκείνη του TiO₂ (35%).
- Με βάση τη συνολική εικόνα που παρουσιάζεται στο παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι, στο 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου, η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης επιφέρει πολύ καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του ρυπαντικού οργανικού φορτίου σε σχέση με την προσρόφηση.



Διάγραμμα 20: Συγκεντρωτική απεικόνιση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων στα 465nm.

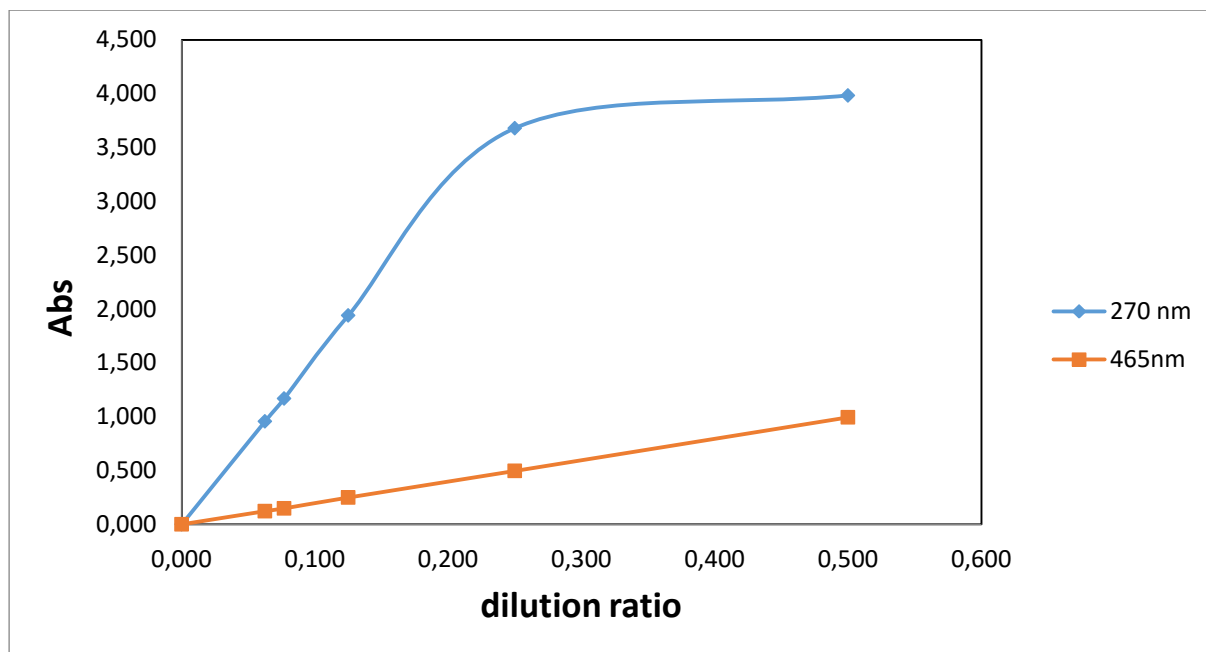
Ανάλογη εικόνα παρατηρούμε και στην περίπτωση της απομάκρυνσης οργανικού φορτίου για μήκος κύματος 465nm (χρωστικές ουσίες).

- Τα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου από το απόβλητο στα πειράματα της φωτόλυσης αυξάνονται σημαντικά για την περίπτωση των 465nm (χρωστικές ουσίες) και κυμαίνονται στο 11% (χωρίς την προσθήκη H₂O₂) και 42% (με την προσθήκη H₂O₂). Τα ποσοστά απομάκρυνσης παραμένουν χαμηλά σε σχέση με εκείνα που παρουσιάζονται στα πειράματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.
- Στην περίπτωση του πειράματος όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης, ενώ το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2,1, παρατηρείται σαφώς μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου (84%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά το οργανικό ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται σε ποσοστό 86% (ετερογενής φωτοκατάλυση).

- Στο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25, με προσθήκη H₂O₂, παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 60 λεπτών έχουμε απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου κατά 27% (προσρόφηση), ενώ μετά το πέρας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης απομακρύνεται ένα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου (72%).
- Για συγκέντρωση του καταλύτη 500 ppm και φυσικό pH, χωρίς την προσθήκη H₂O₂, η φωτοκαταλυτική απόδοση του ZnO (73%) είναι υψηλότερη από εκείνη του TiO₂ (61%).
- Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της ετερογενούς φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκε στο πυκνό απόβλητο (χαμηλή αραιώση), τα ποσοστά ήταν εξίσου σημαντικά. Μάλιστα, παρουσία εμπορικού καταλύτη TiO₂ (500ppm) και υπεροξειδίου του υδρογόνου, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 82%, ενώ μόνο με την παρουσία εμπορικού καταλύτη TiO₂ (500ppm) σε 39%.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ 3^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Το 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου περιλαμβάνει 12,5% απόβλητα τυροκομείου, 62,5% χοιροστασίου και 25% ελαιοτριβείου. Το τελικό μίγμα προέκυψε μετά από αναερόβια χώνευση 40 ημερών στους 40 βαθμούς κελσίου. Στην περίπτωση του 3^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου παρατηρούμε ότι σε μικρές αναλογίες αραιώσης το οργανικό ρυπαντικό φορτίο, το οποίο είναι αρκετά μεγάλο, δυσχεραίνει την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Αντίθετα, σε πολύ μεγάλες αραιώσεις, παρουσιάζεται δυσκολία στη μέτρηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας λόγω του γεγονότος ότι ο αποχρωματισμός του δείγματος δεν είναι ευδιάκριτος.

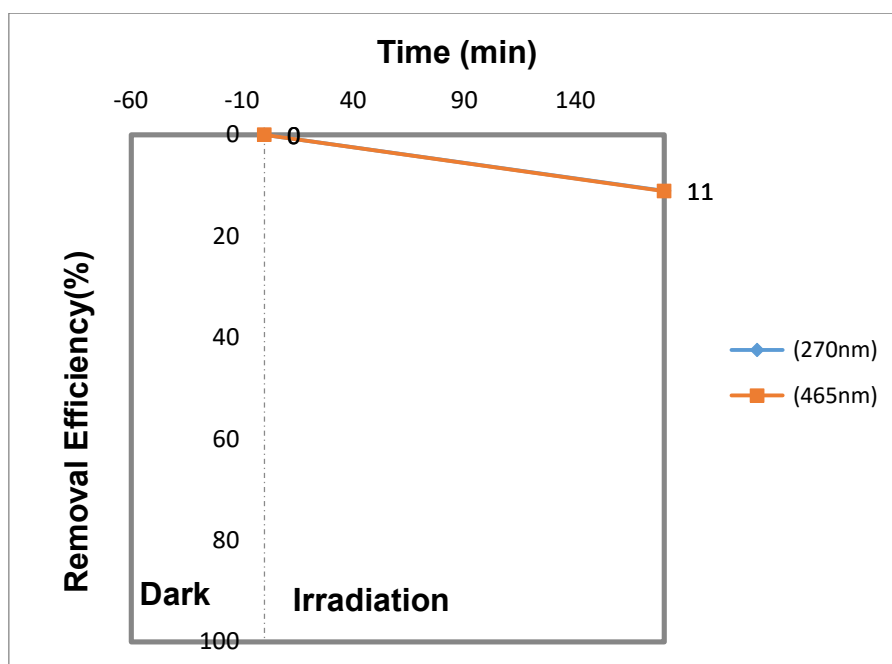


Διάγραμμα 21 : Στάδια αραιώσης του 3^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm).

Το απόβλητο αραιώθηκε τελικά σε αναλογία 1 προς 13 (στα 200ml διαλύματος περιέχονται 15ml αποβλήτου και 185ml απιονισμένου νερού). Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως Duran όπου η ταχύτητα ανάδευσης του αιωρήματος ήταν 1200rpm καθ'όλη την διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης – φωτοκατάλυσης. Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο απόβλητο.

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ 3^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Το βασικό χαρακτηριστικό του 3^{ου} δείγματος αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου είναι το έντονο χρώμα. Η φωτολυτική αποδόμηση του δείγματος μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα 200ml χωρίς την παρουσία καταλύτη. Στο απόβλητο έγινε αραιώση του αρχικού διαλύματος με υπερκάρθρο νερό.

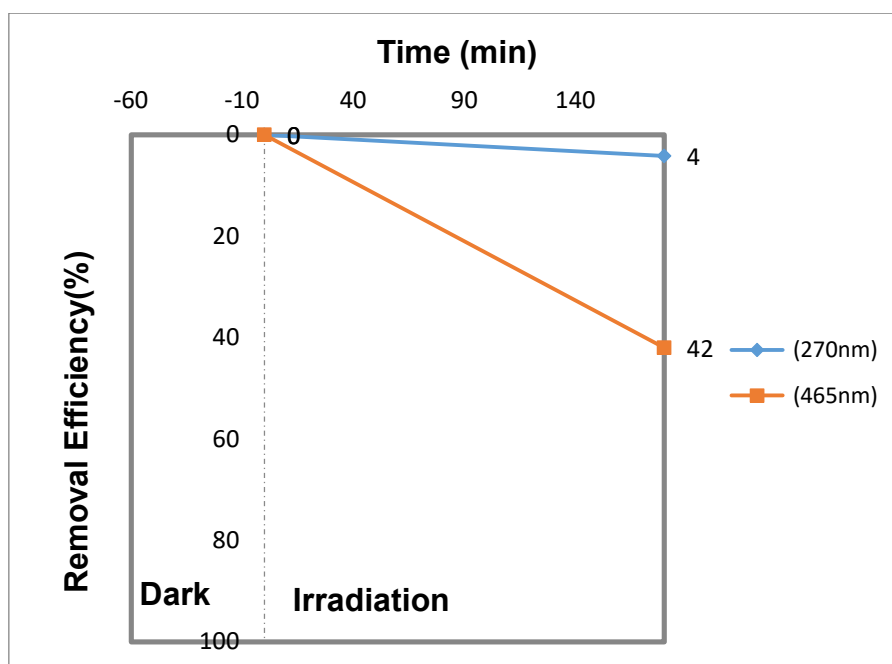


Διάγραμμα 22: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου από το απόβλητο κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο και για ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Στο πείραμα της φωτόλυσης που πραγματοποιήθηκε στο 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου (επίδραση της UV ακτινοβολίας στο απόβλητο χωρίς την παρουσία καταλύτη), παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου είναι χαμηλό και για τα δύο μήκη κύματος. Συγκεκριμένα και στα δυο μήκη κύματος το ποσοστό ανέρχεται σε 11%.

4.2 ΦΩΤΟΛΥΣΗ 3^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΤΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H₂O₂

Στο απόβλητο έγινε αραίωση του αρχικού διαλύματος με υπερκάθαρο νερό και προστέθηκαν 25mM H₂O₂. Ταυτόχρονα, η ταχύτητα ανάδευσης του δείγματος παρέμεινε σταθερή και ίση με 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.



Διάγραμμα 23: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης με προσθήκη H_2O_2 για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο και με ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

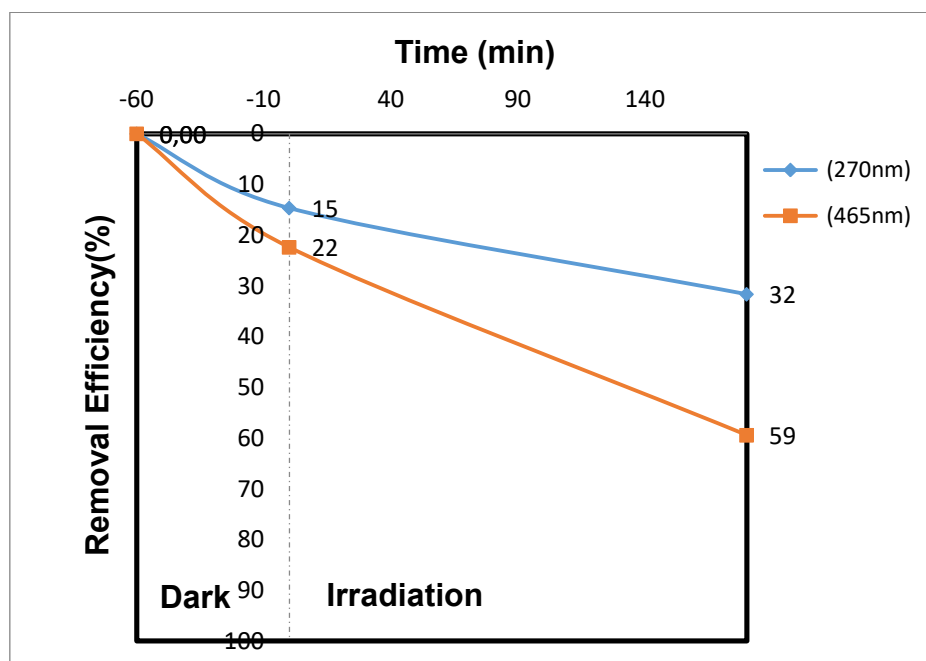
Στο πείραμα της φωτόλυσης με την προσθήκη H_2O_2 , διαπιστώνουμε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου αυξάνεται περισσότερο και για τα δύο μήκη κύματος σε σύγκριση με το πείραμα φωτόλυσης χωρίς την προσθήκη H_2O_2 . Συγκεκριμένα, για τα 270nm το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει στο 4%, ενώ για τα 465nm το ποσοστό ανέρχεται στο 42%. Με βάση τα αποτελέσματα, η προσθήκη H_2O_2 στο απόβλητο επιδρά θετικά στην απομάκρυνση του ρύπου και για τα δύο μήκη κύματος (αρωματικές και χρωστικές ουσίες). Επιπλέον, διαπιστώνουμε ότι τα αποτελέσματα της φωτόλυσης για το 3^ο απόβλητο είναι αρκετά παρόμοια με τα αποτελέσματα της φωτόλυσης για το 2^ο απόβλητο.

4.3 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO_2 DEGUSSA P-25 ΣΤΟ 3^ο ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO_2 500 ppm	Degussa	1200	7,2

Το πείραμα ξεκίνησε με τη χρησιμοποίηση εμπορικής καταλυτικής σκόνης TiO_2 Degussa P-25 σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm, στο φυσικό pH του δείγματος. Η ταχύτητα ανάδευσης του δείγματος ήταν 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το στάδιο της

προσρόφησης διήρκεσε 60 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το στάδιο της ακτινοβόλησης διήρκεσε 180 λεπτά. Τόσο σε αυτό το πείραμα, όπως και στα επόμενα που ακολούθησαν, έγινε φυγοκέντριση του δείγματος στο τέλος των διεργασιών προσρόφησης - φωτοκατάλυσης για να πραγματοποιηθεί η φασματοφωτομέτρηση.



Διάγραμμα 24: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για τα δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25 500 ppm, pH=7,2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε τα εξής:

- Στα 270nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου (αρωματικές ενώσεις) ανέρχεται σε 15% μετά από 60 λεπτά (προσρόφηση), ενώ φτάνει στο 32% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Στα 465nm, το ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού ρυπαντικού φορτίου (χρωστικές ενώσεις) ανέρχεται σε 22% μετά από 60 λεπτά (προσρόφηση), ενώ φτάνει στο 59% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Στο 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου παρατηρούμε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου για τα 465nm (χρωστικές ουσίες).
- Διακρίνεται η υπεροχή της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έναντι της φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) όπου το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ήταν σαφώς μικρότερο.

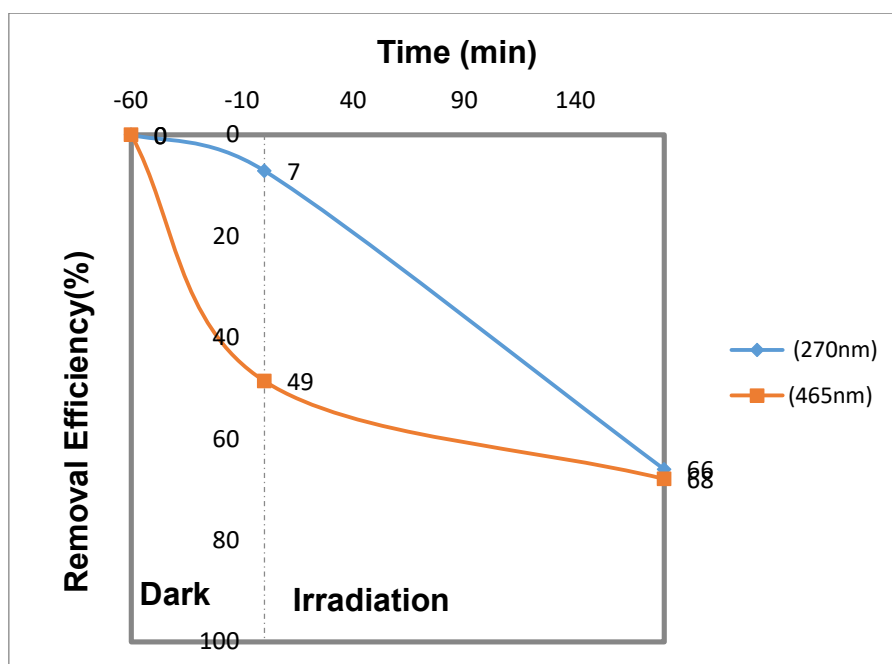
4.4 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΚΑΙ H₂O₂ ΣΤΟ 3^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH	H ₂ O ₂
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	7,2	25mM

Σε αυτό το πείραμα, χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 με την προσθήκη 25mM H₂O₂. Το pH ήταν το φυσικό pH του διαλύματος.

Με βάση τα αποτελέσματα του πειράματος παρατηρούμε ότι, για τα 270nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 7% μετά από 60 λεπτά (διεργασία προσρόφησης), ενώ μετά από 180 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται σε 66% (ετερογενής φωτοκατάλυση). Αντίστοιχα, για τα 465nm διαπιστώνουμε ότι, μετά από 60 λεπτά έχουμε ένα ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου που φτάνει το 49% (προσρόφηση), ενώ μετά το πέρας των 180 λεπτών (ετερογενής φωτοκατάλυση), το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει στο 68%. Διαπιστώνουμε συνεπώς τα παρακάτω:

- Παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του ρυπαντικού οργανικού φορτίου για τα 465nm (χρωστικές ουσίες) σε σχέση με τα 270nm (αρωματικές ουσίες).
- Η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για τα δύο μήκη κύματος μετά από 180 λεπτά είναι αρκετά ικανοποιητική.

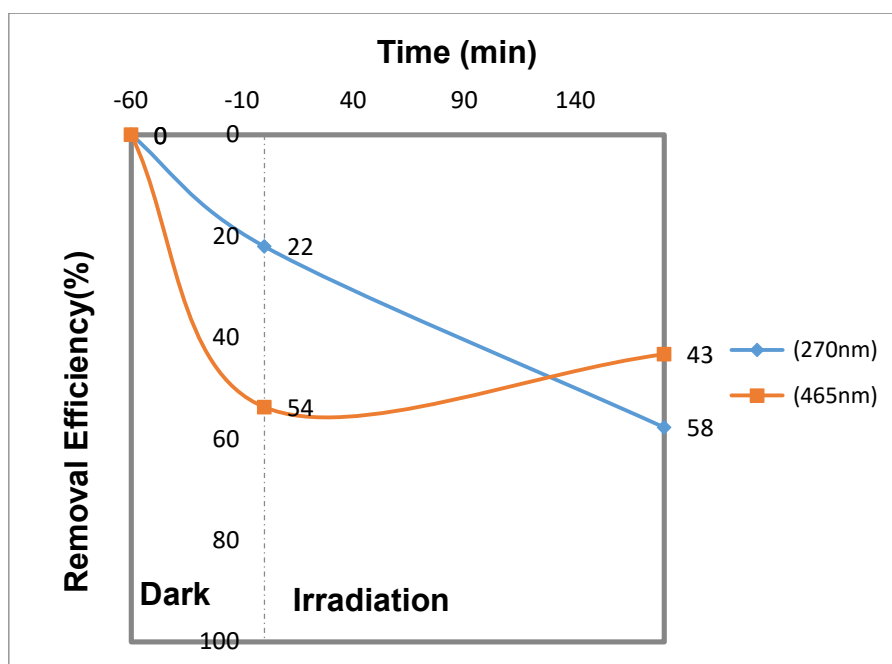


Διάγραμμα 25: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για τα δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 500 ppm, pH=7,2, 25mM H₂O₂ και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

4.5 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25, ΜΕ pH=2 ΣΤΟ 3^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 500 ppm	Degussa	1200	2

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη TiO₂ Degussa P-25, σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2.



Διάγραμμα 26: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δύο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 500 ppm, pH=2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200 rpm.

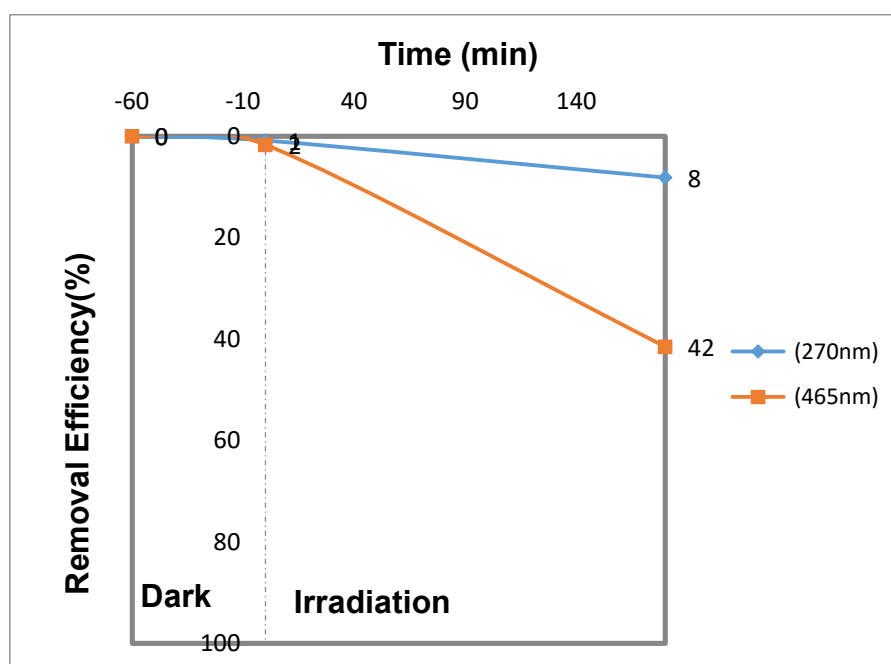
Αναλυτικότερα, σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα 26, παρατηρείται η γρήγορη απομάκρυνση/προσρόφηση του ρύπου και για τα δυο μήκη κύματος.

- Στα 270nm, μετά από 60 λεπτά, παρατηρείται ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου 22% (διεργασία προσρόφησης), ενώ μετά από 180 λεπτά το οργανικό ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται κατά 58% (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Στα 465nm, διακρίνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου (54%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά το οργανικό ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται κατά 43% (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Για τα 465nm (χρωστικές ουσίες) διαπιστώνουμε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου μετά από 60 λεπτά (προσρόφηση) είναι μεγαλύτερο από ότι μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης (180 λεπτά). Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διαδικασίες εκρόφησης του οργανικού φορτίου από τον καταλύτη στο διάλυμα στις παρούσες πειραματικές συνθήκες.

4.6 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΚΑΙ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟ 3^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΖΕΟΛΙΘΟΣ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 500 ppm (0,05gr)	Degussa	0,05gr	1200	7,2

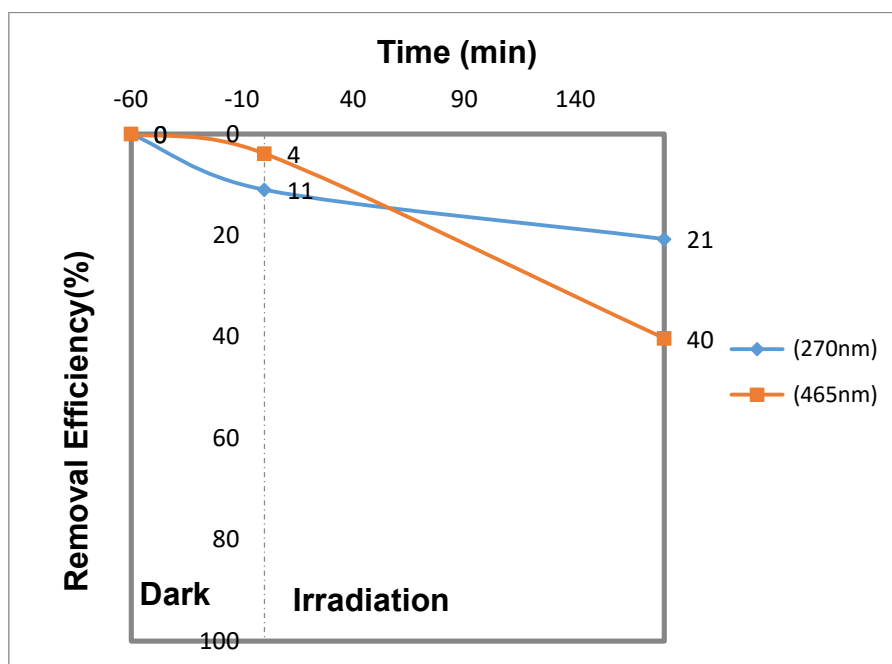
Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P-25 (0,05gr) ως καταλύτης, με την προσθήκη 0,05gr ζεόλιθου. Το pH ήταν το φυσικό pH του δείγματος. Το TiO₂ σε συνδυασμό με το ζεόλιθο δεν συμβάλουν στην αύξηση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου από το απόβλητο μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) σε σχέση με τη χρήση αποκλειστικά 500 ppm TiO₂ Degussa P-25. Αντίθετα, τόσο στα 270nm (8% αντί για 32%) όσο και στα 465nm (42% αντί για 59%), παρατηρείται μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου για την περίπτωση χρησιμοποίησης TiO₂ σε συνδυασμό με ζεόλιθο.



Διάγραμμα 27: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για 0,05gr TiO₂ Degussa P25 και 0,05gr ζεόλιθου, pH=7,2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

4.7 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ZnO ΣΤΟ 3^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
ZnO 500 ppm	1200	7,2



Διάγραμμα 28: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για 500 ppm εμπορικού καταλύτη ZnO, pH=7,2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα 28, στο τέλος του πειράματος το ποσοστό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου που απομακρύνεται στα 270nm ανέρχεται σε 21%, ενώ στα 465nm φτάνει στο 40%.

Συμπερασματικά μπορούμε να καταλήξουμε ότι:

- Στα 270nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 11% μετά από 60 λεπτά (διεργασία προσρόφησης), ενώ φτάνει στο 21% μετά το πέρας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).
- Στα 465nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 4% μετά από 60 λεπτά (διεργασία προσρόφησης), ενώ φτάνει στο 40% μετά το πέρας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).

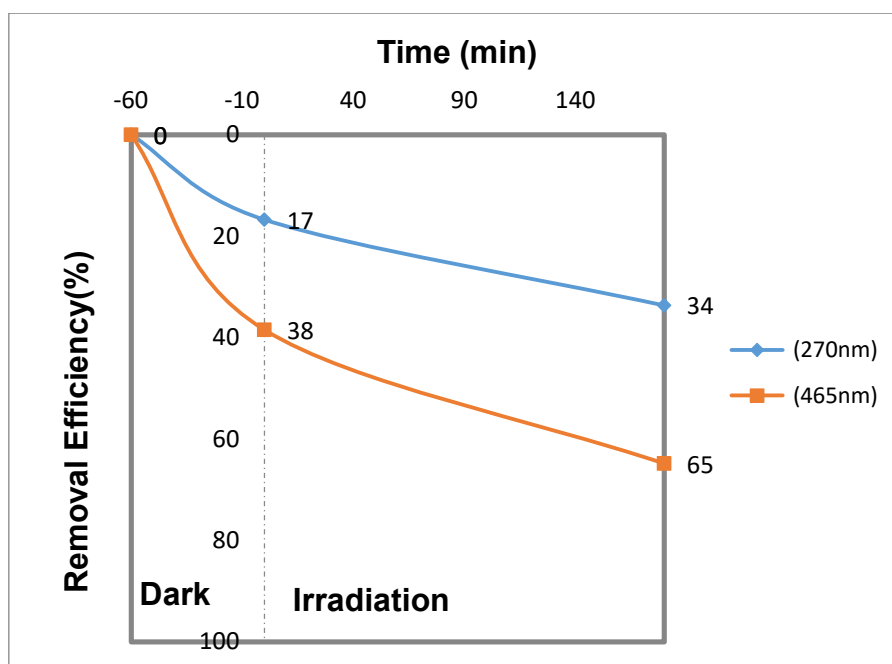
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, ο εμπορικός καταλύτης ZnO παρουσιάζει σημαντική φωτοκαταλυτική δράση και για το 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου. Ένας πιθανός λόγος, όπως έχει ήδη αναφερθεί και στην περίπτωση του 2^{ου} δείγματος, είναι η ικανότητά του να απορροφά μεγαλύτερα ποσά φωτονίων της ακτιβολογίας, άρα και να καθίσταται πιο ενεργός παράλο που συγκριτικά με το TiO₂ Degussa P25 διαθέτει λιγότερα ενεργά κέντρα λόγω της μικρότερης ενεργής του επιφάνειας.

4.8 ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO₂ DEGUSSA P-25 ΣΤΟ 3^ο ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Ολοκληρώνοντας τα πειράματα που αφορούν στη φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂ σε σχέση με το 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου, έγινε έλεγχος της δυνατότητας ανακύκλωσης/επαναχρησιμοποίησης του TiO₂. Αυτή η ιδιότητα είναι πολύ σημαντική για τις διεργασίες προσρόφησης/φωτοκατάλυσης, αφού οδηγεί στη μείωση του κόστους βιομηχανικής εφαρμογής των δύο μεθόδων, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Το 1^ο πείραμα ξεκίνησε με τη χρησιμοποίηση εμπορικής καταλυτικής σκόνης TiO₂ Degussa P-25, σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm, ενώ το pH ήταν το φυσικό pH του δείγματος. Η ταχύτητα ανάδευσης του δείγματος ρυθμίστηκε στις 1200rpm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το στάδιο της προσρόφησης διήρκεσε 60 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το στάδιο της ακτινοβολήσης (ετερογενής φωτοκατάλυση) διήρκεσε 180 λεπτά. Στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του φωτοκαταλύτη πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση του δείγματος στο τέλος των διεργασιών προσρόφησης – φωτοκατάλυσης, ώστε να γίνει η φασματοφωτομέτρηση.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΣΤΡΟΦΕΣ	pH
TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25	1200	7,2



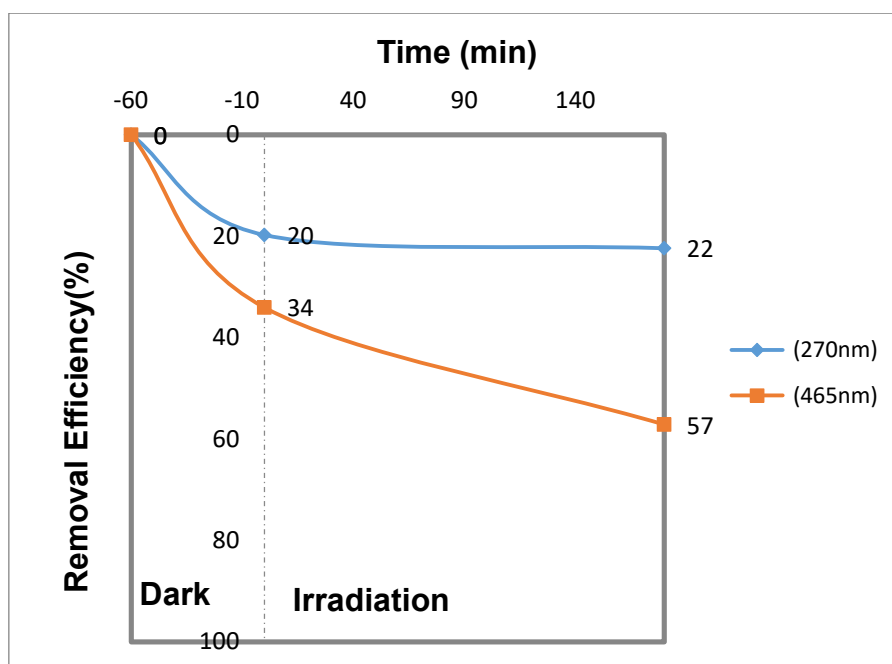
Διάγραμμα 29: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25 (500 ppm) , pH=7,2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm (1^ο πείραμα επαναχρησιμοποίησης καταλύτη).

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα 29 παρατηρούμε τα εξής:

- Στα 270nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 17% μετά από 60 λεπτά (διεργασία προσρόφησης), ενώ φτάνει στο 34% μετά το πέρας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).
- Στα 465nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 38% μετά από 60 λεπτά (διεργασία προσρόφησης), ενώ φτάνει στο 65% μετά το πέρας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (180 λεπτά).

Παρατηρούμε γενικά, όπως και στα προηγούμενα πειράματα, μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου στα 465nm.

Στο 2^ο πείραμα που ακολούθησε, ο καταλύτης συλλέχθηκε από το εναιώρημα του προηγούμενου πειράματος με φυγοκέντριση και επαναχρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία προσρόφησης/φωτοκατάλυσης.



Διάγραμμα 30: Μεταβολές του ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου από το απόβλητο για δυο μήκη κύματος (270nm, 465nm) σε συνάρτηση με το χρόνο για TiO₂ Degussa P25, 500 ppm, pH=7,2 και ταχύτητα ανάδευσης 1200rpm (2^ο πείραμα με επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη).

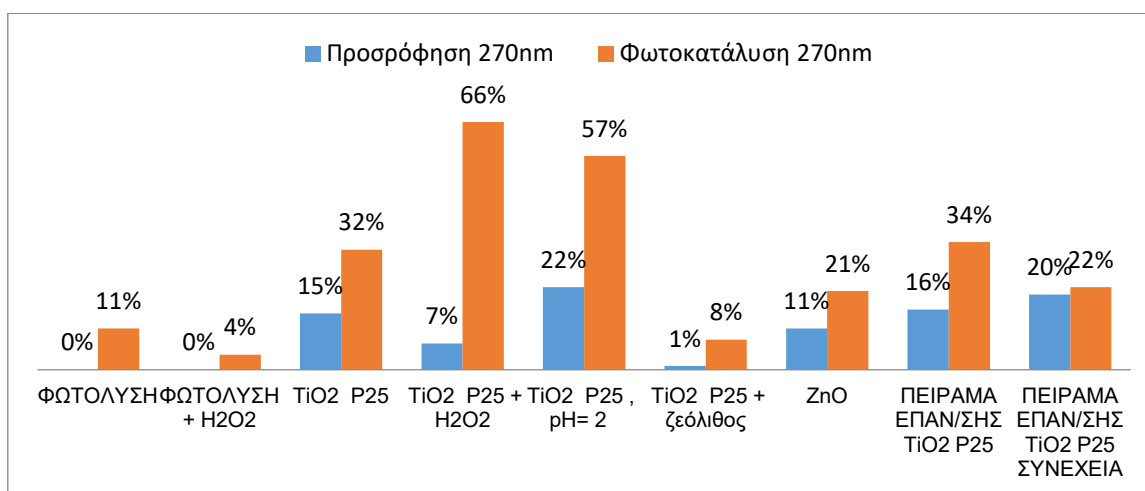
Απ' ότι φαίνεται από το διάγραμμα 30, ο εμπορικός καταλύτης TiO₂ Degussa P25, συνεχίζει και επιδεικνύει ικανοποιητική, κάπως βέβαια μικρότερη σε σχέση με το 1^ο πείραμα, απόδοση κατά την επαναχρησιμοποίησή του. Με βάση τα αποτελέσματα, διαπιστώνουμε ότι:

- Στα 270nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 22% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) έναντι 34% στο 1^ο πείραμα.
- Στα 465nm, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 57% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) έναντι 65% στο 1^ο πείραμα.

Να σημειωθεί ότι η ελαφρώς μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση του επαναχρησιμοποιούμενου καταλύτη μπορεί να οφείλεται στην ενδεχόμενη μειωμένη συγκέντρωσή του λόγω απωλειών κατά τη φυγοκέντρωση της αρχικής ποσότητας καταλύτη.

4.9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ-ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ 3^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Σε αυτήν την ενότητα μελετήθηκε το ποσοστό του ρύπου που απομακρύνεται από το 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου κατά τη διάρκεια των διεργασιών της προσρόφησης και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, μεταβάλλοντας τις πειραματικές συνθήκες.



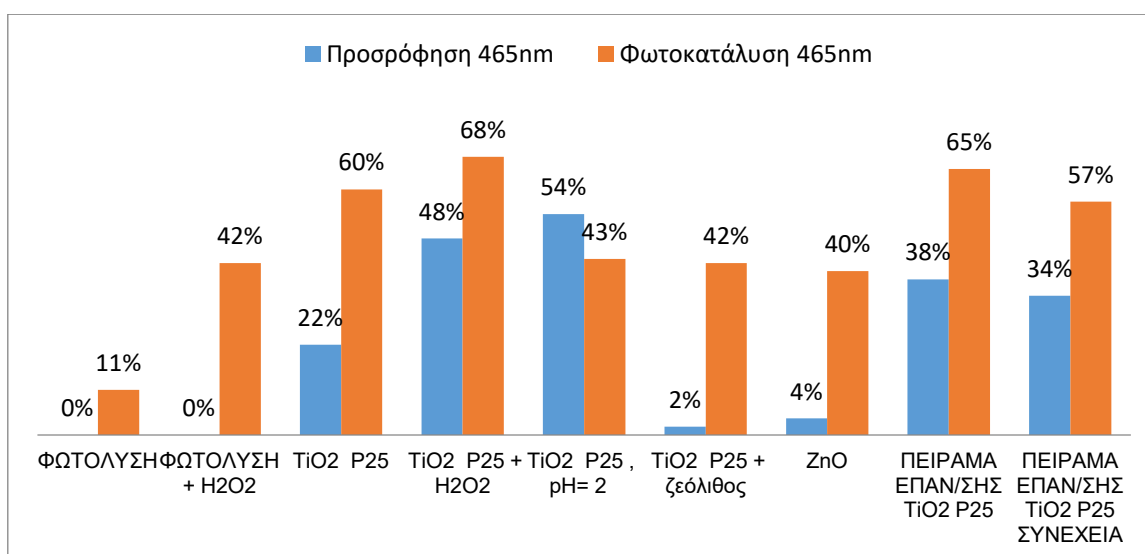
Διάγραμμα 31: Συγκεντρωτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για το 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου, όπου αναπαρίσταται το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου για τα 270nm (αρωματικές ενώσεις).

Όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου στα 270nm (αρωματικές ενώσεις), διαπιστώνουμε γενικά τα εξής:

- Η φωτόλυση δεν έχει επίδραση στην απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.
- Στο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη TiO₂ Degussa P-25 σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm, με προσθήκη H₂O₂, διαπιστώθηκε χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου (7%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) το οργανικό ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται σε ποσοστό 66%.
- Στην περίπτωση του πειράματος όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2, παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου (22%) για το διάστημα των πρώτων

60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά το οργανικό ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται σε ποσοστό 57% (ετερογενής φωτοκατάλυση).

- Η φωτοκαταλυτική απόδοση της καταλυτικής σκόνης TiO₂ Degussa P-25 είναι υψηλότερη από εκείνη του ZnO (ποσοστό απομάκρυνσης 32% έναντι 21% μετά από 180 λεπτά) στις ίδιες πειραματικές συνθήκες.
- Η προσθήκη ζεόλιθου σε ποσοστό 50% στην καταλυτική σκόνη TiO₂ Degussa P-25 (συγκέντρωση καταλύτη 500 ppm, φυσικό pH, 1200rpm ταχύτητα ανάδευσης) οδηγεί σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου. Συγκεκριμένα, μετά από 60 λεπτά, το ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται σε μόλις 1% (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά φτάνει στο 8% (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Τέλος, το πείραμα επαναχρησιμοποίησης του εμπορικού καταλύτη TiO₂ Degussa P-25 στα 270nm, έδειξε ότι ο καταλύτης παραμένει ενεργός μετά από έναν κύκλο χρήσης. Παρατηρείται ότι, για τον 1^ο κύκλο επαναχρησιμοποίησης, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 22% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) έναντι 34% που καταγράφηκε για την αρχική του χρήση.



Διάγραμμα 32: Συγκεντρωτική απεικόνιση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για το 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου, όπου αναπαρίσταται το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου για τα 465nm (χρωστικές ουσίες).

Όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου στα 465nm (χρωστικές ενώσεις), διαπιστώνουμε γενικά τα εξής:

- Στο πείραμα της φωτόλυσης με την προσθήκη H_2O_2 το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου αυξάνεται σημαντικά για τα 465nm σε σύγκριση με το πείραμα φωτόλυσης χωρίς την προσθήκη H_2O_2 . Συγκεκριμένα, το ποσοστό απομάκρυνσης για τη φωτόλυση με την προσθήκη H_2O_2 φτάνει στο 42% έναντι μόλις 11% χωρίς H_2O_2 .
- Στο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη TiO_2 Degussa P-25 σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm, με προσθήκη 25mM H_2O_2 , διαπιστώθηκε υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου (48%) για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) το οργανικό ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται ακόμη περισσότερο σε ποσοστό 68%.
- Στην περίπτωση του πειράματος όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO_2 Degussa P25 ως καταλύτης και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 54% για το διάστημα των πρώτων 60 λεπτών (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά το οργανικό ρυπαντικό φορτίο απομακρύνεται σε ποσοστό 43% (ετερογενής φωτοκατάλυση).
- Η φωτοκαταλυτική απόδοση της καταλυτικής σκόνης TiO_2 Degussa P-25 είναι υψηλότερη από εκείνη του ZnO (ποσοστό απομάκρυνσης 60% έναντι 40% μετά από 180 λεπτά) στις ίδιες πειραματικές συνθήκες.
- Η προσθήκη ζεόλιθου σε ποσοστό 50% στην καταλυτική σκόνη TiO_2 Degussa P-25 (συγκέντρωση καταλύτη 500 ppm, φυσικό pH, 1200rpm ταχύτητα ανάδευσης) οδηγεί σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου. Συγκεκριμένα, μετά από 60 λεπτά, το ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται σε μόλις 2% (προσρόφηση), ενώ μετά από 180 λεπτά φτάνει στο 42% (ετερογενής φωτοκατάλυση), έναντι 22% και 60% αντίστοιχα στην περίπτωση του TiO_2 Degussa P-25.
- Τέλος, το πείραμα επαναχρησιμοποίησης του εμπορικού καταλύτη TiO_2 Degussa P-25 στα 465nm, έδειξε ότι ο καταλύτης παραμένει ενεργός μετά από έναν κύκλο χρήσης. Παρατηρείται ότι, για τον 1^ο κύκλο επαναχρησιμοποίησης, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ανέρχεται σε 57% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) έναντι 65% που καταγράφηκε για την αρχική του χρήση.

5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ - ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ 1^{ου}, 2^{ου}, 3^{ου} ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ και ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εξετάστηκε υπό ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες η φωτοκαταλυτική απόδοση των ημιαγωγικών εμπορικών καταλυτών TiO₂ Degussa P25 και ZnO για τρία δείγματα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων με διαφορετική σύσταση που είχαν υποστεί διβάθμια επεξεργασία αναερόβιας χώνευσης / αερόβιας επεξεργασίας σε SBR. Από τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι:

- Για το 1^ο αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου παρατηρούμε ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου, τόσο στα 270 όσο και στα 465nm, ελήφθησαν στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη TiO₂ Degussa P25, σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm, και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2.

- ✓ Για το 1^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου, όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου για τα 465nm (χρωστικές ουσίες) μετά από 180 λεπτά ανέρχεται σε 76% (ετερογενής φωτοκατάλυση). Ανάλογη εικόνα παρατηρείται για τα 275nm (αρωματικές ενώσεις), με το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου μετά από 180 λεπτά να είναι μικρότερο, καθώς ανέρχεται στο 51%.

- Για το 2^ο και 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων, παρατηρούμε ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου, τόσο στα 270 όσο και στα 465nm, ελήφθησαν στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε εμπορική καταλυτική σκόνη TiO₂ Degussa P25, σταθερής συγκέντρωσης 500 ppm, με προσθήκη H₂O₂.

- ✓ Για το 2^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου, όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 ppm TiO₂ Degussa P25 ως καταλύτης με προσθήκη 0,57ml H₂O₂, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου για τα 465nm (χρωστικές ουσίες) μετά από 180 λεπτά ανέρχεται σε 72% (ετερογενής φωτοκατάλυση). Ανάλογη εικόνα παρατηρείται για τα 275nm (αρωματικές ενώσεις), με το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου μετά από 180 λεπτά να είναι ελαφρώς μικρότερο, καθώς ανέρχεται στο 66%.

- Η προσθήκη ζεόλιθου σε ποσοστό 50% στην εμπορική καταλυτική σκόνη TiO₂ Degussa P-25 (συγκέντρωση καταλύτη 500 ppm, φυσικό pH, 1200rpm ταχύτητα ανάδευσης) οδηγεί σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου για όλα τα δείγματα αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων (1^ο, 2^ο και 3^ο), τόσο στα 270nm (αρωματικές ενώσεις) όσο και στα 465nm (χρωστικές ουσίες).
- Τέλος, για το 3^ο δείγμα αγροκτηνοτροφικού αποβλήτου, τα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του εμπορικού καταλύτη TiO₂ Degussa P-25, κατέδειξαν ότι ο καταλύτης παραμένει ενεργός μετά από έναν κύκλο χρήσης. Παρατηρείται ότι, για τον 1^ο κύκλο επαναχρησιμοποίησης, το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού ρυπαντικού φορτίου στα 465nm ανέρχεται σε 57% μετά από 180 λεπτά (ετερογενής φωτοκατάλυση) έναντι 65% που καταγράφηκε για την αρχική του χρήση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑ ΔΕΙΓΜΑ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ 1^ο ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

A/A	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΠΡΟΣΘΕΤΑ	pH	ΣΤΡΟΦΕΣ (rpm)	ΑΡΑΙΩΣΗ
1	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25		6,67	1200	1 προς 4
2	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25	25mM H ₂ O ₂	6,67	1200	1 προς 4
3	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25		2	1200	1 προς 4
4	50% TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25	50% ΖΕΟΛΙΘΟΣ	6,67	1200	1 προς 4
5	ZnO 500 ppm	Aldrich		6,67	1200	1 προς 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ 2^ο ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

A/A	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΠΡΟΣΘΕΤΑ	pH	ΣΤΡΟΦΕΣ (rpm)	ΑΡΑΙΩΣΗ
1		ΦΩΤΟΛΥΣΗ			1200	1προς 17
2		ΦΩΤΟΛΥΣΗ	25mM H ₂ O ₂		1200	1προς 17
3	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25		6,7	1200	1προς 17
4	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25	25mM H ₂ O ₂	6,7	1200	1προς 17
5	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25		2,1	1200	1προς 17
6	50% TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25	50% ΖΕΟΛΙΘΟΣ	6,7	1200	1προς 17
7	ZnO 500 ppm	Aldrich		6,7	1200	1προς 17
8	TiO ₂ 500ppm	Degussa P25		6,7	1200	1προς 8
9	TiO ₂ 500ppm	Degussa P25	25mM H ₂ O ₂	6,7	1200	1προς 8

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ 3^ο ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

A/A	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΠΡΟΣΘΕΤΑ	pH	ΣΤΡΟΦΕΣ (rpm)	ΔΡΑΙΩΣΗ
1		ΦΩΤΟΛΥΣΗ			1200	1προς 13
2		ΦΩΤΟΛΥΣΗ	25mM H ₂ O ₂		1200	1προς 13
3	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25		7,2	1200	1προς 13
4	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25	25mM H ₂ O ₂	7,2	1200	1προς 13
5	TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25		2	1200	1προς 13
6	50% TiO ₂ 500 ppm	Degussa P25	50% ΖΕΟΛΙΘΟΣ	7,2	1200	1προς 13
7	ZnO 500 ppm	Aldrich		7,2	1200	1προς 13
8.1	TiO ₂ 500 ppm ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ	Degussa P25		7,2	1200	1προς 13
8.2	TiO ₂ 500 ppm ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ	Degussa P25		7,2	1200	1προς 13

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Koch, A. E.; Steven Kunkel, tl L.; Pearce, W. H.; Shah, M. R.; Dipti Parikh, ilt; Holly Evanoff, Ii. L.; Kenneth Haines, G.; Burdick, M. D.; Strieter, R. M. Enhanced Production of the Chemotactic Cytokines Interleukin-8 and Monocyte Chemoattractant Protein-1 in Human Abdominal Aortic Aneurysms; **1993**; Vol. 142.
2. Γεωργακάκης, Δ. « Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων » , Τόμος Γ Στερεά Γεωργικά Απόβλητα **2000**.
3. Αρχη, Ε. Σ.; Εκμεταλλευσεων, Κ. Δελτιο Τυπου. **2016**, 1–36.
4. Βλυσίδης Απόστολος. «Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων Και Νερών» . Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα **2007**.
5. Μαρκαντωνάτος, Γ., . «Επεξεργασία Και Διάθεση Υγρών Αποβλήτων, Αστικά Λύματα, Βιομηχανικά Απόβλητα, Ζωϊκά Απορρίμματα». Β' Έκδοση (Αθήνα) **1990**.
6. Taiganides E. P. Animal Waste. European, W. H. O. Organization, Regional. **1980**, 95–97.
7. Γεωργακάκης, Δ. Διαχείριση Αποβλήτων. Τεύχος 3ο: Δευτεροβάθμια (Βιολογική) Επεξεργασία Γεωργο - Βιομηχανικών Αποβλήτων - Μέρος 1ο: Αναερόβιες Διεργασίες Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Αθήνα : Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. **2011**.
8. Τσαπέκος Παναγιώτης. Αναερόβια Επεξεργασία Υγρων Βιομηχανικών Αποβλήτων (Αθήνα), **2012**.
9. Παυλής Ευάγγελος. Διαχείριση Τυροκομικών Αποβλήτων : Σενάριο Εγκατάστασης Κεντρικής Μονάδας Στη Νήσο Λέσβο Με Παραγωγή Βιοαερίου., **2017**.
10. Wang, L.K., Lo, H.H., Hung, Y.-T., & Yapijakis, C. (Eds.). **2004**. Waste Treatment in the Food Processing Industry (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420037128>
11. Ποντίκης, Α.Κ., Ειδική Δενδροκομία Ελαιοκομία, Τρίτος Τόμος, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης Αθήνα, **2000**.
12. Niaounakis, M.; Halvadakis, C. P. Olive Processing Waste Management (Chapter 1). *Krankenpfl. J.* **2000**, 38 (5), 184–186.
13. Kapellakis, I. E.; Tsagarakis, K. P.; Crowther, J. C. Olive Oil History, Production and by-Product Management. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2008**, 7 (1), 1–26. <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9120-9>.

14. Kotsou, M.; Mari, I.; Lasaridi, K.; Chatzipavlidis, I.; Balis, C.; Kyriacou, A. The Effect of Olive Oil Mill Wastewater (OMW) on Soil Microbial Communities and Suppressiveness against *Rhizoctonia Solani*. *Appl. Soil Ecol.* **2004**, 26 (2), 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2003.12.001>.
15. Blika, P. S.; Stamatelatu, K.; Kornaros, M.; Lyberatos, G. Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater. *Global Nest Journal.* **2009**, pp 364–372. <https://doi.org/10.30955/gnj.000605>.
16. Nkoa, R. Agricultural Benefits and Environmental Risks of Soil Fertilization with Anaerobic Digestates: A Review. *Agron. Sustain. Dev.* **2014**, 34 (2), 473–492. <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0196-z>.
17. Drosig, B.; Fuchs, W.; Al, T.; Madsen, S. M.; Linke, B. Iea Nutrient_Recovery_Rz; **2015**.
18. Yang, J.; Monnot, M.; Ercolei, L.; Moulin, P. Membrane-Based Processes Used in Municipal Wastewater Treatment for Water Reuse: State-of-the-Art and Performance Analysis. *Membranes.* **2020**, pp 1–56. <https://doi.org/10.3390/membranes10060131>.
19. Ochando-Pulido, J. M.; Stoller, M. Kinetics and Boundary Flux Optimization of Integrated Photocatalysis and Ultrafiltration Process for Two-Phase Vegetation and Olive Washing Wastewaters Treatment. *Chemical Engineering Journal.* **2015**, pp 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.050>.
20. Adekunle, K. F.; Okolie, J. A. A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Adv. Biosci. Biotechnol.* **2015**, 06 (03), 205–212. <https://doi.org/10.4236/abb.2015.63020>.
21. Παρνανυχιανάκης Ν., Κοτσελίδου Ο., Βαρδάκου Ε., Αγγελάκης Α., Οδηγίες Ανακύκλωσης Επεξεργασμένων Εκροών Αστικών Υγρών Αποβλήτων Στην Ελλάδα.; **2009**.
22. Metcalf & Eddy Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. *Advances in Water Resources.* **1980**, p 146. [https://doi.org/10.1016/0309-1708\(80\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0309-1708(80)90067-6).
23. Narendrakumar, G.; Kumar, J. A.; Namsivayam, S. K. R. Evaluation of Effective Microorganism (EM) for Treatment of Domestic Sewage. *Journal of Experimental Sciences.* **2011**, pp 30–32.
24. Ζουμπούλης Α., Πελέκα Ε., Τριανταφυλλίδης Κ. Ανάλυση Κύκλου Ζωής 1. **2015**
25. Kluson, P.; Kment, S.; Morozova, M.; Dytrych, P.; Hejda, S.; Slater, M.; Hubicka, Z.; Krysa, J. Ultrathin Functional Films of Titanium(IV) Oxide. *Chemical Papers.* **2012**, pp 446–460. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0129-3>.

26. Cunningham, J.; Al-Sayyed, G.; Srijaranai, S. Photocatalytic Treatment of Waters. *Aquatic and Surface Photochemistry*. **2018**, pp 317–348. <https://doi.org/10.1201/9781351069847>.
27. Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* | IWA Publishing. **2004**, p 368.
28. Benarie, M. *The Handbook of Environmental Chemistry*. *Sci. Total Environ.* **1987**, 61, 266–267. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(87\)90381-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90381-0).
29. Horspool, W. M. *Equipment and Techniques*. *Phys. Today* **1953**, 6 (11), 25–27. <https://doi.org/10.1063/1.3061064>.
30. Rajeshwar, K. *Photoelectrochemistry and the Environment*. *Journal of Applied Electrochemistry*. **1995**, pp 1067–1082. <https://doi.org/10.1007/BF00242533>.
31. Dal Santo, V.; Naldoni, A. *Titanium Dioxide Photocatalysis*. *Catalysts*. **2018**. <https://doi.org/10.3390/catal8120591>.
32. Peter, L. M.; Wijayantha, K. G. U. Intensity Dependence of the Electron Diffusion Length in Dye-Sensitised Nanocrystalline TiO₂ Photovoltaic Cells. *Electrochemistry Communications*. **1999**, pp 576–580. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00120-4](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00120-4).
33. Sato N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. **1998**. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-82806-4.x5000-4>.
34. Bahadur, L.; Rao, T. N. *Photoelectrochemical Studies of Cobalt-Doped ZnO Sprayed Thin Film Semiconductor Electrodes in Acetonitrile Medium*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1992**, pp 347–360. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(92\)90096-8](https://doi.org/10.1016/0927-0248(92)90096-8).
35. Bookbinder, D. C.; Bruce, J. A.; Dominey, R. N.; Lewis, N. S.; Wrighton, M. S. *Synthesis and Characterization of a Photosensitive Interface for Hydrogen Generation: Chemically Modified p-Type Semiconducting Silicon Photocathodes*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **1980**, pp 6280–6284. <https://doi.org/10.1073/pnas.77.11.6280>.
36. Bockris, J. O.; Conway, B. E.; Vijh, A. K. *Modern Aspects of Electrochemistry*. *Journal of The Electrochemical Society*. **1978**, pp 441C-441C. <https://doi.org/10.1149/1.2131808>.
37. Fujishima, A.; Zhang, X. *Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches*. *Comptes Rendus Chimie*. **2006**, pp 750–760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>.

38. Kabra, K.; Chaudhary, R.; Sawhney, R. L. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **2004**, pp 7683–7696. <https://doi.org/10.1021/ie0498551>.
39. Oh, Y. C.; Jenks, W. S. Photocatalytic Degradation of a Cyanuric Acid, a Recalcitrant Species. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, 162 (2–3), 323–328. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00372-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00372-1).
40. Mehmet A., O.; Jean-Jacques, A. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2014**, pp 2577–2641.
41. Gogate, P. R.; Pandit, A. B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Adv. Environ. Res.* **2004**, 8 (3–4), 501–551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
42. Kositzki, M.; Poullos, I.; Malato, S.; Caceres, J.; Campos, A. Solar Photocatalytic Treatment of Synthetic Municipal Wastewater. *Water Res.* **2004**, 38 (5), 1147–1154. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.024>.
43. Muruganandham, M.; Swaminathan, M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology. *Dyes and Pigments*. **2004**, pp 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.03.004>.
44. Jawad, A. H.; Nawwi, M. A. Characterizations of the Photocatalytically-Oxidized Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde and Its Application as a Sub-Layer in the TiO₂/CS-GLA Bilayer Photocatalyst System. *Journal of Polymers and the Environment*. **2012**, pp 817–829. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0434-5>.
45. Căliman, A. F.; Bețianu, C.; Robu, B. M.; Gavrilăscu, M.; Poullos, I. Study Concerning the Influence of Oxidizing Agents on Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Engineering and Management Journal*. **2007**, pp 483–489. <https://doi.org/10.30638/eemj.2007.059>.
46. Serpone, N.; Sauvé, G.; Koch, R.; Tahiri, H.; Pichat, P.; Piccinini, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. Standardization Protocol of Process Efficiencies and Activation Parameters in Heterogeneous Photocatalysis: Relative Photonic Efficiencies Zr. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **1996**, pp 191–203. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04223-7](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04223-7).
47. Δασκαλάκη Βασιλεία Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών. Ανάπτυξη Ολοκληρωμένης Διεργασίας Για Τη Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Του Νερού Προς Παραγωγή Υδρογόνου Με Χρήση Ηλιακής Ακτινοβολίας, **2009**.

48. Παπαγεωργόπουλος Χ. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Φυσική Στερεάς Κατάστασης; **2006**.
49. Καρύμπακας Κ. Γενική Ηλεκτρονική Τόμος Α΄. Θεσσαλονίκη, **2001**
50. Kittel C. Εισαγωγή Στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Αθήνα, **1979**
51. Vlachopoulos, N.; Liska, P.; McEvoy, A. J.; Grätzel, M. Efficient Spectral Sensitisation of Polycrystalline Titanium Dioxide Photoelectrodes. *Surface Science*. **1987**, pp 823–831. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80518-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80518-6).
52. Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A. ACM., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol.77, p. 102, **2001** Photocatalytic Degradation for Environmental Applications .
53. Thermal Degradation of Pesticides under Oxidative Conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**.
54. Genova, U. D. I.; Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis - Chemical Society Reviews (RS ... Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. Review Literature And Arts Of The Americas. **2011**, pp 1–3.
55. Wöhrle, D.; Kaneko, M.; Nagai, K.; Suvorova, O.; Gerdes, R. Environmental Cleaning by Molecular Photocatalysts. Springer Series in Materials Science. **2009**, pp 263–297. https://doi.org/10.1007/978-3-540-70758-5_11.
56. Hendrix, Y.; Lazaro, A.; Yu, Q.; Brouwers, J. Titania-Silica Composites: A Review on the Photocatalytic Activity and Synthesis Methods. *World Journal of Nano Science and Engineering*. **2015**, pp 161–177. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018>.
57. Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*. **2001**, pp 82–86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>.
58. Sun, B.; Smirniotis, P. G. Interaction of Anatase and Rutile TiO₂ Particles in Aqueous Photooxidation. *Catalysis Today*. **2003**, pp 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.08.006>.
59. Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **2008**, pp 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
60. Shin, H.; Kang, S.; Lee, C.; Lim, J. Performance of a Pilot Scale Membrane Bioreactor Coupled with SBR (SM-SBR) - Experiences in Seasonal Temperature Changes.

Water Science and Technology: Water Supply. **2004**, pp 135–142.
<https://doi.org/10.2166/ws.2004.0016>.

61. Καρασιώτου Α. Η Χρήση Φυσικών Και Τροποποιημένων Ζεόλιθων Για Την Απομάκρυνση Οργανικών Και Ανόργανων Ρύπων Από Υδατικά Συστήματα », **2017**.

62. Bukhari, K.; Ahmad, N.; Sheikh, I. A.; Akram, T. M. Effects of Different Parameters on Photocatalytic Oxidation of Slaughterhouse Wastewater Using TiO₂ and Silver-Doped TiO₂ Nanoparticles. Polish Journal of Environmental Studies. **2019**, pp 1591–1600.
<https://doi.org/10.15244/pjoes/90635>.

63. Auta, M.; Hameed, B. H. Chitosan-Clay Composite as Highly Effective and Low-Cost Adsorbent for Batch and Fixed-Bed Adsorption of Methylene Blue. Chemical Engineering Journal. **2014**, pp 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.066>.