

Τ.Ε.Ι ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ :ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ :ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ : ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΩΣ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΦΟΙΤΗΤΗΣ : ΜΟΡΦΟΠΟΥΛΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Α.Μ 4622

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ : Κα.ΓΕΩΡΓΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα ξεκινώντας να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Κα. Γεωργάκη Ειρήνη.Την ευχαρίστω καταρχήν για την ανάθεση του θέματος, τη θεωρητική προετοιμασία, τη βοήθεια στη συγγραφή και την επεξεργασία της πτυχιακής, καθώς και την καθοδήγηση της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής Κ. Κατσαράκη Νίκο και Κ. Σαββάκη Κων/νο για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγησή τους σε εργαστήρια και θεωρίες όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αθηνά Μαυρία με την οποία συνεργάστηκα για τη διεξαγωγή και την επεξεργασία ορισμένων μετρήσεων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, την κοπέλα μου και τους φίλους μου για την υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα τελευταία χρόνια λειτουργούν ολοένα και περισσότερες Εγκαταστάσεις Βιολογικών Καθαρισμών με στόχο την βελτιστοποίηση επεξεργασίας επιβαρυμένων σε οργανικό φορτίο υγρών αποβλήτων. Παράλληλα, συνεχώς αυξημένου επιστημονικού ενδιαφέροντος χρήζει η εφαρμογή προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας στην διάσπαση πολυσύνθετων οργανικών ρύπων. Στην παρούσα εργασία αφού προηγήθηκε επισκόπηση της τρέχουσας βιβλιογραφίας ως προς την υπάρχουσα κατάσταση χρήσης της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης στην επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων, θα γίνει προσπάθεια εφαρμογής της τεχνολογίας αυτής σε αποκεντρωμένα συστήματα βιολογικών καθαρισμών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή .....σελ 6

1.2 Προχωρημένη μέθοδος αντιρρύπανσης.....σελ 7

1.3 Φωτοκατάλυση και φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης .....σελ 8

1.4 Φωτοκαταλύτες και τα χαρακτηριστικά τους.....σελ 10

1.5 Χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη.....σελ 12

1.6 Χρήση του ZnO ως φωτοκαταλύτη .....σελ 14

1.7 Τα υγρά απόβλητα .....σελ 21

1.8 Σύσταση υγρών αποβλήτων.....σελ 22

1.8.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC).....σελ 24

1.8.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων .....σελ 25

1.8.3 Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....σελ 27

1.8.4 Δευτεροβάθμια επεξεργασία.....σελ 29

1.8.5 Τριτοβάθμια επεξεργασία.....σελ 29

1.8.6 Απολύμανση και περαιτέρω επεξεργασία .....σελ 30

1.8.7 Διάθεση εκροών υγρών αποβλήτων - Επαναχρησιμοποίηση.....σελ 30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Εφαρμογή Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης ως μέθοδος προεπεξεργασίας

στο αποκεντρωμένο σύστημα βιολογικού στον οικισμό Σταυράκια- Βούτες.....σελ 32

2.2 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην προ-επεξεργασία οικιακών

αστικών υγρών αποβλήτων.....σελ 34

2.3 Υλικά & Στάδια Πειραματικής Διαδικασίας .....σελ 36

2.4 Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας .....σελ 38

2.5 Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) .....σελ 40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ - ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

3.1 Πλεονεκτήματα.....σελ 45

3.2 Μειονεκτήματα.....σελ 46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΡΟΩΝ Υ.Α

4.1 Συμπεράσματα.....σελ 47

4.2 Διάθεση & Επαναχρησιμοποίηση των Εκροών των Υγρών Αποβλήτων.....σελ 48

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....σελ 50

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....σελ 54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής καθώς και η ανάπτυξη της βιομηχανίας, με την παραγωγή νέων προϊόντων και παραπροϊόντων, έχει οδηγήσει στην αύξηση του όγκου των στερεών, υγρών και αερίων ρύπων, καθώς και στην αλλαγή των χαρακτηριστικών τους, (π.χ. ανίχνευση τοξικών και μη - βιοαποικοδομήσιμων ουσιών). Οι παραπάνω ουσίες μπορεί να προέρχονται από βιομηχανικές δράσεις (βιομηχανία πετρελαίου ή βαφεία κ.τ.λ.) ή από οικίες και αγροτικές χρήσεις του ύδατος (φυτοφάρμακα, λιπάσματα, απορρυπαντικά, κτλ). Τα νέα αυτά δεδομένα οδήγησαν στην ανάγκη έρευνας, εφαρμογής και ανάπτυξης νέων μεθόδων αντιρρύπανσης.[1]

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων όπως ο υπερτροφισμός, η μόλυνση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών, αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα.[1]

Η φωτοχημική επεξεργασία με τη χρήση υδατοδιαλυτών χημικών ενώσεων για την παραγωγή οξειδωτικών μορίων ως τεχνολογία απολύμανσης συμβαδίζει χρονικά με αυτή της υπεριώδους ακτινοβολίας στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Το κόστος όμως αυτής της μεθόδου ήταν σημαντικά υψηλό, παρόμοιο με αυτό της οζόνωσης ενώ η αποτελεσματικότητα της αμφισβητήθηκε.[1]

Η χρήση ετερογενούς φωτοκαταλύτη, όπως το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2), για την επεξεργασία «δύσκολων» οργανικών μολυντών στο νερό στη δεκαετία του 1980, έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα με ταυτόχρονα μικρό (σχετικά) κόστος. Το γεγονός ότι για να λειτουργήσει μια τέτοια διαδικασία επεξεργασίας είναι αναγκαία η παρουσία μιας πηγής φωτός, που συχνά ήταν (και είναι) μονάδες UV (που ήδη χρησιμοποιούνταν για απολύμανση λυμάτων), γέννησε

την ιδέα αξιοποίησης του φαινομένου στην τριτοβάθμια επεξεργασία. Το σκεπτικό μέσα από το συνδυασμό αυτό ήταν ουσιαστικά η αύξηση της απόδοσης της απολύμανσης που επιφέρει η υπεριώδης ακτινοβολία μέσα από την προσθετική δράση της φωτοκατάλυσης.[2]

Έτσι στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ανοίγει ένα καινούργιο κεφάλαιο στην επιστήμη της φωτοκατάλυσης καθώς γίνεται προσπάθεια μελέτης της δυνατότητας εφαρμογής της τεχνολογίας στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.[2]

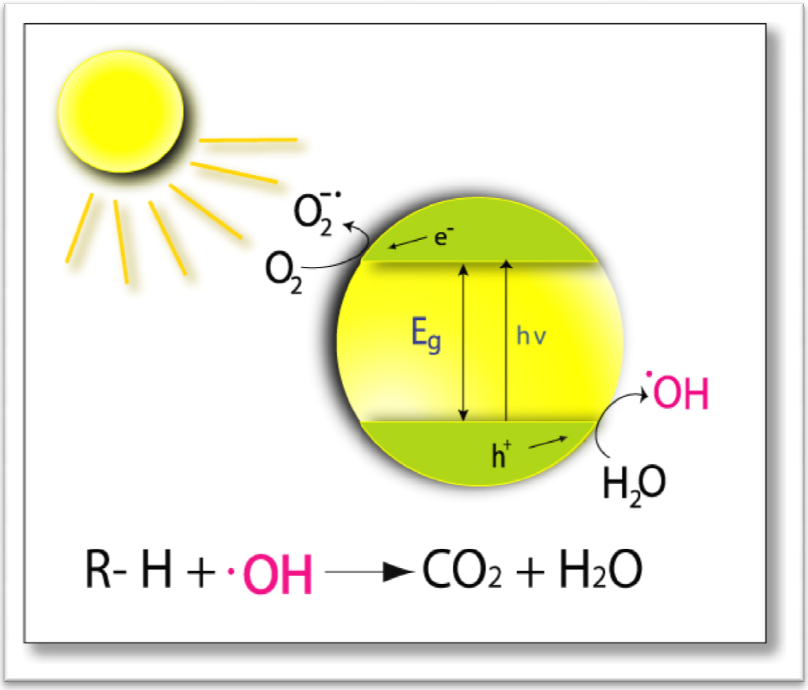
1.2 Προχωρημένη Μέθοδος Αντιρρύπανσης

Η επεξεργασία των λυμάτων βασίζεται στη συνδυασμένη χρήση όμως ετερογενούς ή ομογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία ηλιακού φωτός, και όμως φυσικής επεξεργασίας με τεχνητούς υγρότοπους. Η μεν πρώτη μέθοδος αποτελεί τεχνολογία αιχμής με συνεχώς αυξανόμενο παγκοσμίως ενδιαφέρον, η δε δεύτερη αποτελεί μια φιλική όμως το περιβάλλον μέθοδο επεξεργασίας λυμάτων, βασισμένη την υγροτοπική βλάστηση και στα υδρομορφικά εδάφη.[2]

Η *ομογενής και η ετερογενής φωτοκατάλυση*, ανήκουν όμως λεγόμενες *Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης* , η αποτελεσματικότητα των οποίων, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου (OH.), οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρές οξειδωτικές ενώσεις. Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση στηρίζεται όμως διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό ημιαγώγιμων υλικών (TiO_2, ZnO, κ.α.) με ακτινοβολία μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (hv>Eg). Η φωτοενεργοποίηση των καταλυτών αυτών προκαλεί το διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών (e-/h+), τα οποία δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιστοίχως, ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων , οι οποίες οδηγούν στην πλήρη καταστροφή των οργανικών ρύπων.*(Σχήμα 1.1)*.[3] , [4]

Το αντιδραστήριο Fenton είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Μειονέκτημα όμως μεθόδου όμως, αποτελεί το γεγονός ότι η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{+2} μειώνεται δραστικά, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση όμως

συγκεκριμένης ομογενής φωτοκαταλυτικής μεθόδου μπορεί όμως να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo-Fenton).[5]



Σχήμα 1.1: Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης κόνεως με μικροηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός.

1.3 Φωτοκατάλυση και φωτοκάταλυτική διαδικασία αποδόμησης

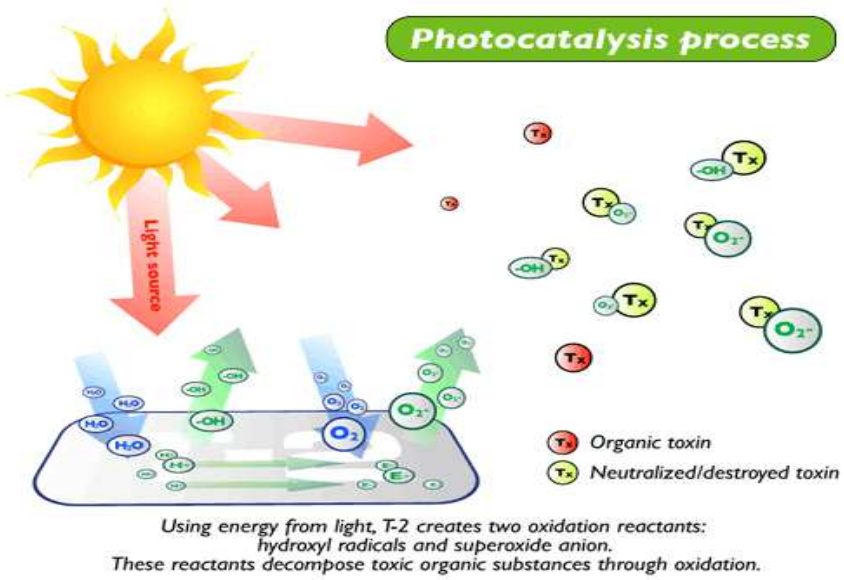
Ο ορισμός της φωτοκατάλυσης αποτελεί σημαντικό λόγο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το θέμα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη». [6]

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως OH^-) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών

μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (PCD)

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξείδωσης περιλαμβάνουν:

1. ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – ηλεκτρονική μικροσκοπία με ηλεκτρονιογραφία συντονισμού με ιδιοπεριστροφή) και προσδιορισμών των OH^- ως των πλέον κοινών ριζών.
2. την αναγκαιότητα επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξυλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων.
3. το σχηματισμός συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα υψηλών αντιδράσεων υδροξυλίωσης. [6]



Σχήμα 1.2: Διαδικασία φωτοκατάλυσης.

1.4 Φωτοκαταλύτες και τα χαρακτηριστικά τους

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι invariably ημιαγωγοί. Της καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

- Φωτοενεργός
- Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλού κόστους
- Μη τοξικός

Ο φωτοκαταλύτης βασίζει τη δραστικότητα του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια της συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτουν στην επιφάνεια του, τα ηλεκτρόνια ανέρχονται (προάγονται) από τη στοιβάδα σθένους (valence band) και μεταφέρονται στη διηγιρμένη στοιβάδα. Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές στη στοιβάδα σθένους που αντιδρά με το υδατικό μέσο παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (OH^-), που είναι τα πλέον οξειδωτικά μόρια.

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι μεγάλης σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2, ZnO, $SrTiO_3$, WO_3, Fe_2O_3, ZnS, CdS. Στον *πίνακα 1.1*, παρουσιάζονται μερικά επιλεγμένα ημιαγώγιμα υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, με της τιμές του ενεργειακού χάσματος και το αντίστοιχο μήκους κύματος που απαιτείται για την ενεργοποίησή της.[7]

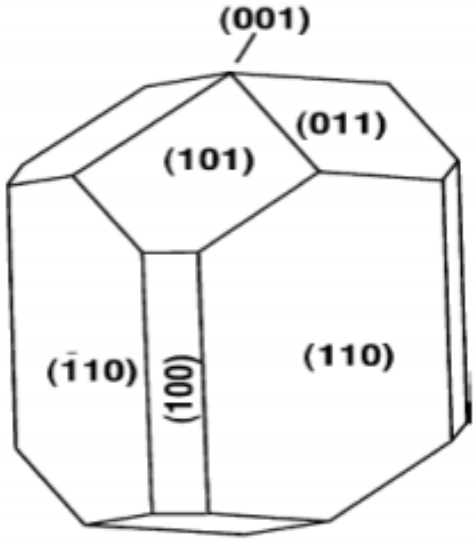
Πίνακας 1.1: Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες διαφόρων ημιαγωγών.

Ημιαγωγός	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα (nm)
BaTiO3	3,3	**375**
CdO	2,1	**590**
CdS	2,5	**497**
CdSe	1,7	**730**
Fe2O3	2,2	**565**
GaAs	1,4	**887**
GaP	2,3	**540**
SnO2	3,9	**318**
SrTiO3	3,4	**365**
TiO2	3,0	**390**
WO3	2,8	**443**
ZnO	3,2	**390**
ZnS	**3,7**	**336**

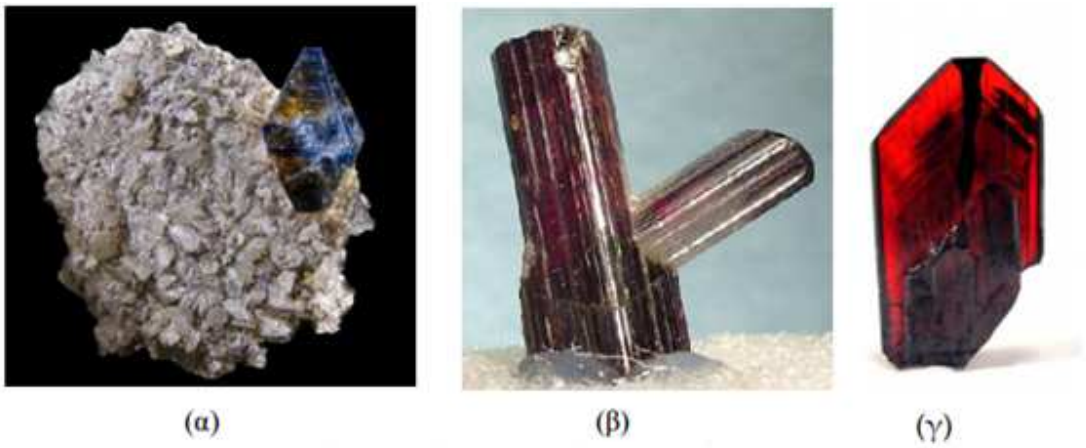
Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) (ημιαγωγός n-τύπου) και συγκεκριμένα η μορφή anatase και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν της πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, συγκριτικά με της υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO, αν και σε της περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH . Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό της χάσμα (Eg= 3.2 eV), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση της επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.[7]

1.5 Χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη

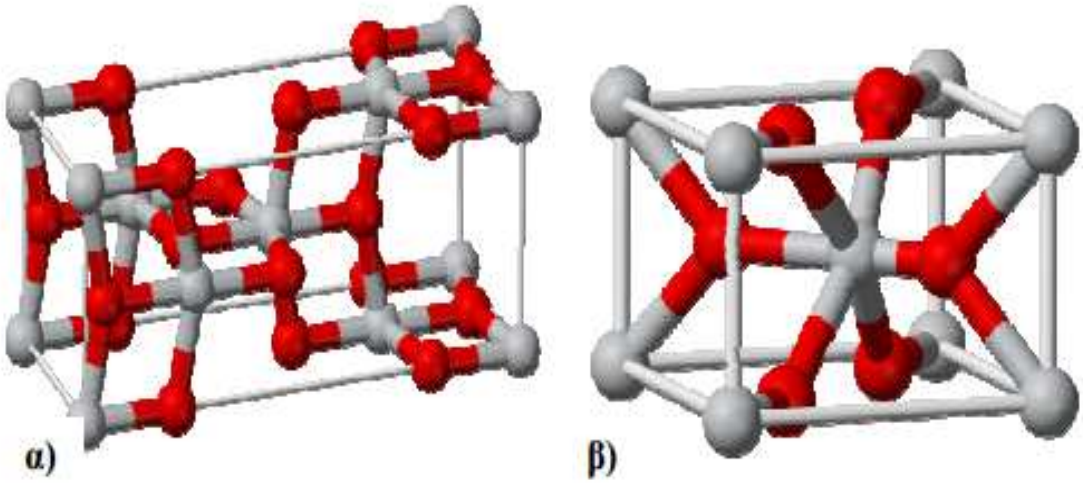
Το TiO_2 εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλογραφικές μορφές: προς ανατάσης (anatase), του ρουτιλίου (rutile) και του μπρουκίτη (brookite) *(Σχήμα 1.4)*. Μόνο οι δύο πρώτες χρησιμοποιούνται σαν φωτοκαταλύτες. Τόσο στην ανατάση όσο και στο ρουτίλιο, το ιόν του τιτανίου, βρίσκεται στο κέντρο προς οκταέδρου που σχηματίζεται από άτομα οξυγόνου *(Σχήμα 1.5)*. Στο ρουτίλιο τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα συμπαγές στραμμένο οκταεδρικό πλέγμα, με δύο ακμές κοινές με διπλανά οκτάεδρα. Στην ανατάση τα γειτονικά οκτάεδρα έχουν τέσσερεις ακμές κοινές. Και προς δύο δομές, κάθε οξυγόνο συνορεύει με τρία ομοεπίπεδα κατιόντα τιτανίου.*(Σχήμα 1.3)*.Η διαφορά των δύο κρυσταλλικών δομών είναι ότι στο ρουτίλιο, η γωνία των Ti-O-Ti είναι περίπου 120^o η κάθε μία, ενώ στην ανατάση, οι δύο γωνίες είναι 90^o και η Τρίτη 180^o. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή στο εύρος των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους . Έτσι, η μορφή του TiO_2, που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, είναι η ανατάση, λόγω προς ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά προς και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e- και h+. [8]



Σχήμα 1.3: Μοντέλο κρυστάλλου TiO_2.



Σχήμα 1.4: (α)ανατάσης , (β)ρουτίλιο , (γ)μπρουκίτης.



Σχήμα 1.5: (α) Ανατάσης , (β) Ρουτίλιο.

Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή του ρουτιλίου δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, π.χ. η οξείδωση των CN^- και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το ρουτίλιο παρά με την ανατάση. Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους:

- Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2.
- Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- Η δημιουργία μικτών οξειδίων από TiO_2/Al_2O_3, TiO_2/SiO_2, TiO_2/WO_3.
- Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση προς σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος προς ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο προς τοξικής όσο και προς χρωστικής ουσίας.
- Προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα προς Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.[8]

1.6 Χρήση του ZnO ως φωτοκαταλύτη

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, για 368 nm) την υψηλή ενέργεια διέγερσης (60mV), καθώς και τις οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες.

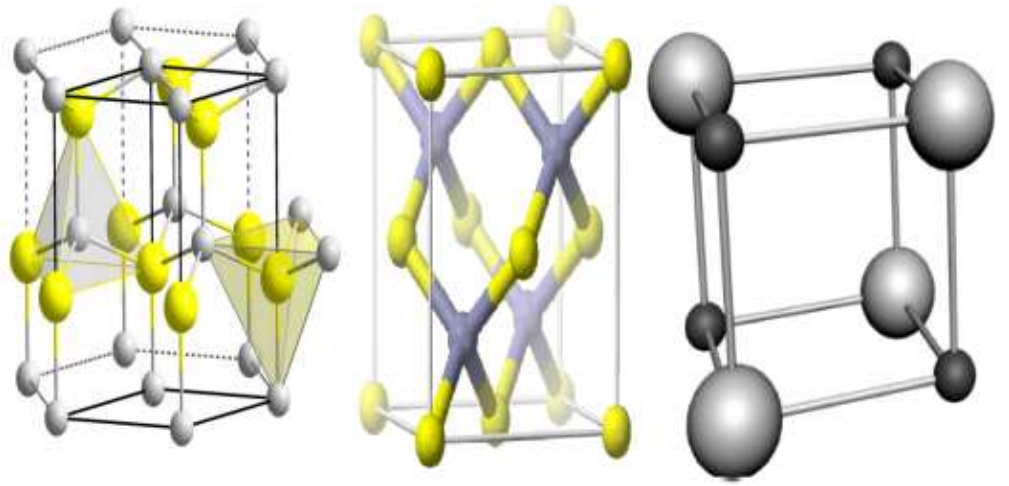
Η προέλευση της αγωγιμότητας –n έχει προκαλέσει διαφωνίες σε παγκόσμιο ερευνητικό επίπεδο. Γενικά έχει αποδοθεί στην ύπαρξη ενδοπλεγματικού Zn, στις κενές θέσεις O ή στην ενδοπλεγματική παρουσία υδρογόνου.

Γεγονός είναι ότι οι καταστάσεις που οδηγούν στην ενδογενή αγωγιμότητα βρίσκονται 0,01-0,05 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και είναι ανεξάρτητες της

θερμοκρασίας. Αυτό είναι όμως το αποτέλεσμα συνολικής αντιστάθμισης πολλών παραγόντων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.

Πρώτες μετρήσεις έχουν δώσει ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου εισάγουν καταστάσεις δοτών 0,05 eV (πρώτος ιονισμός) και 2 eV (δεύτερος ιονισμός) κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Αντίστοιχα έχει φανεί ότι οι κενές θέσεις Zn εισάγουν καταστάσεις αποδεκτών με ενέργειες πρώτου ιονισμού περί τα 0,4 eV και δεύτερου στα 2,5 eV κάτω από τον πυθμένα της αγωγιμότητας. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι δυαδικός ημιαγωγός έχει κρυσταλλική δομή είτε κυβικού σφαλερίτη , είτε εξαγωγικού βουρτσίτη , όπου κάθε ανιόν περιβάλλεται από τέσσερα κατιόντα τοποθετημένα στις κορυφές ενός τετραέδρου και αντίστροφα. Αυτή τετραεδρική δομή είναι χαρακτηριστική του ομοιοπολικού δεσμού που αναπτύσσεται μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνο.[8]

Η πολικότητα του ZnO τον τοποθετεί στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ ομοιοπολικών και ιοντικών ημιαγωγών. Οι πιο κοινές κρυσταλλικές δομές του είναι του Wurtzite , του Zinc blende και του rocksalt, όπως παρουσιάζονται στο *(Σχήμα 1.6)*.

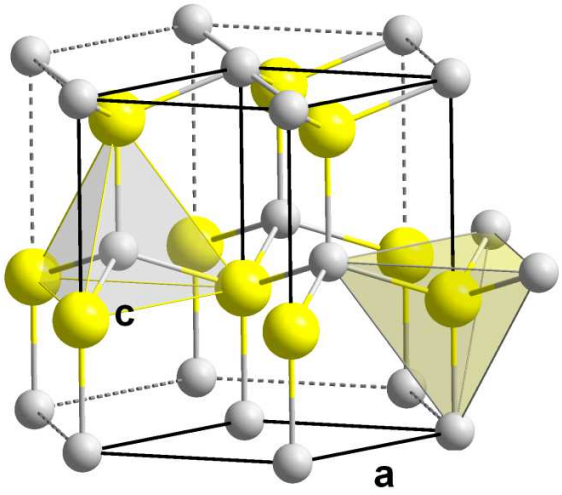


Κρυσταλλική δομή βουρτσίτη (αριστερά), σφαλερίτη (μέση) και άλατος (δεξιά).

Σχήμα 1.6: Παρουσίαση των κρυσταλλικών δομών του ZnO.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος , η πιο θερμοδυναμική σταθερή δομή είναι του wurtzite. Η δομή zinc blende του ZnO μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο κατά τη σύνθεση του σε κυβικά υποστρώματα ενώ η δομή rocksalt (NaCl) μπορεί να ληφθεί σε σχετικά υψηλές πιέσεις.

Η κρυσταλλική δομή του ορυκτού wurtzite που προκύπτει από την εξαγωνική διάταξη ανιόντων μέγιστης πυκνότητας (HCP) με πλήρωση των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών κενών από κατιόντα εχει παραμέτρους πλέγματος a=3,250Å και c=5.207 Å *(Σχήμα 1.7)*. Στη δομή τύπου wurtzite το κατιόν του ψευδαργύρου περιβάλλεται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου τοποθετημένα στα άκρα ενός ελαφρά παραμορφωμένου τετράεδρου.[8]



Σχήμα 1.7: Ορισμός παραμέτρων πλέγματος εξαγωγικής δομής μέγιστης πυκνότητας (HCP).

Το ZnO χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπως αισθητήρες αεριών, 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

ανθεκτικότητας τους , αλλά και στην προστασία τους από την υποβάθμισης , 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 το ZnO , σχετίζονται με την απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων υδροκυανίου και υδρόθειου από τον καπνό του τσιγάρου καθώς και την ιδιότητα του να κατασβήνει τη φωτιά σε περίπτωση πυρκαγιάς.[8]

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

Τα ανταγωνιστικά του πλεονεκτήματα έχουν κοινό σημείο αναφοράς με το TiO2 και

είναι τα εξής:

- Υψηλή ενέργεια διέγερσης - High free exciton binding energy(60meV)
- Ενέργεια χάσματος σχετικά χαμηλή
- Δεν καταστρέφεται υπό την επίδραση την ακτινοβολίας
- Είναι διαυγές στο ορατό φως ακόμα και σε μεγάλα επίπεδα προσμίξεων
- Η παρουσία κατάλληλων υποστρωμάτων επιτρέπει την ομοιογενή αύξηση

  των κρυστάλλων.

Η ανάπτυξη της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, η οποία αποτελεί την μέθοδο του αντικειμένου της εργασίας , την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες, στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων . Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (TiO_2,ZnO) τους οποίους προαναφέραμε και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, μπορούν να επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μπορουμε να πουμε ότι μοιαζει παρα πολύ στη φύση, η

παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση, με την βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός.

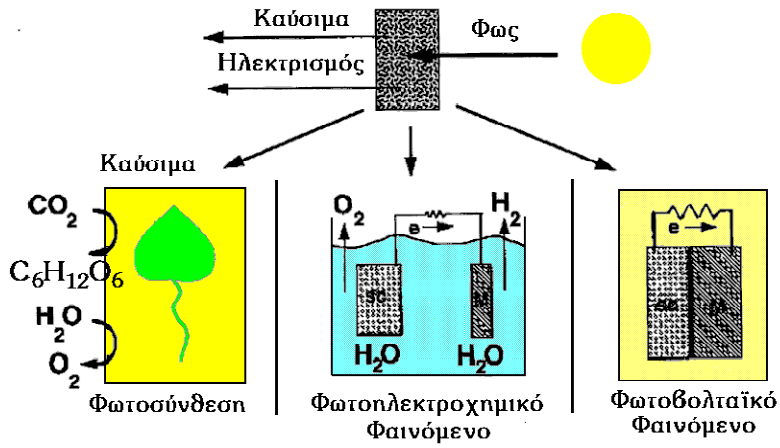
Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια αρχή η οποία περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος αντιδράσεων : ήπιες ή ολικές οξειδώσεις , αντιδράσεις υδρογόνωσης , μεταφορά υδρογόνου και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα μέσα όπως σε αέρια φάση , σε υγρή οργανική φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Στην κλασσική ετερογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται μια συνδυασμένη θεωρία φωτοχημείας και κατάλυσης στην οποία το φως και ο καταλύτης είναι απολύτως απαραίτητα συστατικά για να γίνει μια χημική αντίδραση. Η συνολική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε πέντε ανεξάρτητα στάδια.

1. Μεταφορά των αντιδρώντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του καταλύτη.
2. Προσρόφηση τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα.
3. Αντίδραση στην φάση προσρόφησης , όπου συμβαίνει και η αντίδραση της φωοκατάλυσης.
4. Αποβολή των απορροφηθέντων προϊόντων.
5. Αφαίρεση των προϊόντων από τη επιφάνεια .

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων ZnO, TiO Degussa P-25 κ.α λόγω της διαθεσιμότητας τούς στο περιβάλλον, της μη τοξικότητας , της οικονομίας και της χημικής σταθερότητας τους παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. Αυτές μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περεταίρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δυο ενεργές φάσεις , τη στερεή και την υγρή, ενώ μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεργασία φωτοκατάλυσης , αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη.

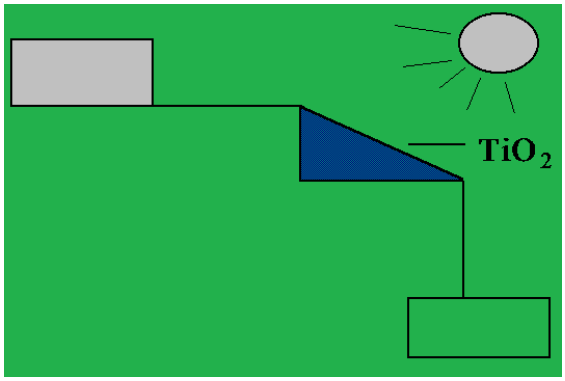
Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους τρείς τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.



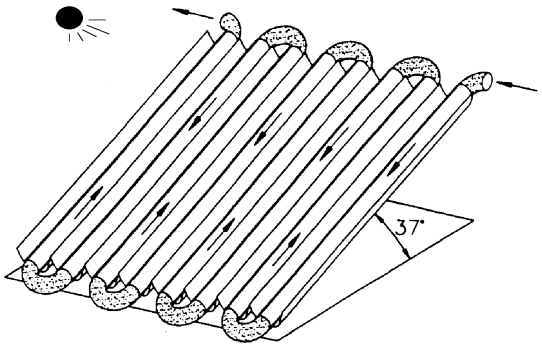
Σχήμα 1.8: Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια.

Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα (Eg<hv), δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος τα ηλεκτρόνια (e-) και τις οπές (h+). Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Σχήμα 2.1). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στη ζώνη σθένους (vb) και αγωγιμότητας (cb) οπές (h+) και ηλεκτρόνια (e-) αντίστοιχα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου(OH.) (αντιδράσεις 1-5). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο αντιδρά με τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα *(Σχήμα 1.8)*. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών (2.8 V) αυτών, είναι δυνατή η προσβολή σχεδόν όλων των οργανικών ρύπων. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την αποικοδόμηση πολλών τάξεων οργανικών ενώσεων, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, απορρυπαντικά, χρώματα κ.ά παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός.

Εκτός από την οξείδωση οργανικών ανόργανων ρύπων και την απομάκρυνση μέσω αναγωγής τοξικών μετάλλων, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα . Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των ΟΗ. σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών.



Σχήμα 1.9: Σχηματική παράσταση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός (Ο καταλύτης, TiO_2,σε μορφή λεπτού επιστρώματος).



Σχήμα 1.10: Σχηματική παράσταση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός. Καταλύτης TiO_2 σε μορφή αιωρήματος.

1.7 Τα υγρά απόβλητα

Αρχικά, ως *υγρά απόβλητα* χαρακτηρίζονται όλες οι ποσότητες νερού που καταναλώνονται, αξιοποιούνται σε διάφορες δραστηριότητες, από τον άνθρωπο και αποβάλλονται υπό τη μορφή αποβλήτου. Τα υγρά απόβλητα ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

- *Αστικά λύματα*: τα οικιακά λύματα ή το μείγμα οικιακών με βιομηχανικά υγρά απόβλητα ή και όμβρια ύδατα.
- *Οικιακά λύματα*: τα λύματα από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών που προέρχονται κυρίως από τις λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού και τις εμπορικές δραστηριότητες.
- *Βιομηχανικά απόβλητα*: οποιαδήποτε υγρά απόβλητα που απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα, και τα οποία δεν είναι οικιακά ή όμβρια ύδατα.

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μικρών οικισμών, όπως εξετάζονται και στην παρούσα εργασία, κυρίως, καταλήγει το νερό που έχει αποβληθεί από οικιακή χρήση.



Εικόνα 1.1:Υγρά Απόβλητα.

Θεμελιώδη αξία έχουν οι γνώσεις των χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων και της επίδρασής τους στο περιβάλλον, για την προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας (Νταράκας, 2010).

Τα υγρά απόβλητα αποτελούν σήμερα μια από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κατά 99,9% από νερό το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο είτε στις συνηθισμένες οικιακές χρήσεις (πλύσιμο, καθαριότητα, κ.λπ.) είτε στις βιομηχανικές παραγωγικές διαδικασίες, με αποτέλεσμα να έχει υποστεί σημαντική ποιοτική υποβάθμιση. Η υποβάθμιση αυτή οφείλεται στο γεγονός, ότι κατά τη χρήση του, το νερό γίνεται αποδέκτης πολλών χημικών και βιολογικών παραπροϊόντων, η απόρριψη των οποίων στο περιβάλλον δημιουργεί πληθώρα περιβαλλοντικών προβλημάτων (ρύπανση και μόλυνση).

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των αποβλήτων σε ρυπογόνα συστατικά (ή μολυσματικά, όπως οι παθογόνοι μικροοργανισμοί), αλλά και του μεγάλου όγκου τους, που συσσωρεύεται κυρίως σε μεγάλα αστικά κέντρα, είναι επιτακτική η κατάλληλη επεξεργασία τους πριν την διάθεσή τους στο περιβάλλον. Πρωταρχική επιδίωξη της επεξεργασίας των αποβλήτων είναι η απαλλαγή της μάζας του αποβλήτου από ρύπους και μολυσματικούς παράγοντες και, δευτερευόντως, η εξουδετέρωση των ρύπων, δηλαδή η αδρανοποίησή τους.

Η επιτακτικότατα του προβλήματος της επεξεργασίας αποβλήτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών συστημάτων επεξεργασίας με διαφορετική ικανότητα «καθαρισμού» των αποβλήτων. Η επιλογή της κάθε μεθόδου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το φορτίο των αποβλήτων, ο όγκος τους, αλλά και η επιθυμητή ποιότητα τους μετά την επεξεργασία. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η επεξεργασία των αποβλήτων ακολουθεί κάποιες βασικές αρχές, οι οποίες εξαρτώνται από τη σύστασή τους. (Νταράκας, 2010).

1.8 Σύσταση υγρών αποβλήτων

Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε καλύτερα τα διάφορα στάδια επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, θα πρέπει πρώτα να γνωρίζουμε τη σύστασή τους. Στην υδάτινη μάζα τους

τα υγρά απόβλητα περιέχουν διάφορα οργανικά και ανόργανα συστατικά, τα οποία μπορούν να συνοψιστούν στις ακόλουθες γενικές κατηγορίες:

α) Φυσικά συστατικά

1. Περιεχόμενα στερεά συστατικά. Περιλαμβάνουν στερεά διαφόρων μεγεθών, όπως ογκώδη αντικείμενα, άμμο και μικρού μεγέθους στερεά που αιωρούνται στη μάζα των αποβλήτων (αιωρούμενα στερεά).

2. Χρώμα, οσμή και θερμοκρασία. Το χρώμα των υγρών αστικών αποβλήτων είναι συνήθως γκρι, αλλά με την διάσπαση των οργανικών ενώσεων μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο και το χρώμα σταδιακά μεταβάλλεται σε μαύρο, καθώς γίνονται σηπτικά. Η οσμή προκαλείται από δύσοσμα αέρια που απελευθερώνονται με τη διάσπαση της οργανικής ύλης και γίνεται πιο έντονη με το χρόνο. Τέλος, η θερμοκρασία κυμάινεται από 10-21oC (με τυπική τιμή τους 16oC) και εξαρτάται από την προέλευση των αποβλήτων.

β) Χημικά συστατικά

1. Οργανικά συστατικά. Περιλαμβάνουν παραπροϊόντα των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, όπως υπολείμματα τροφής (υδατάνθρακες, λίπη, πρωτεΐνες), απορρυπαντικά κ.λπ.

2. Άζωτο. Περιλαμβάνει το οργανικό άζωτο, που προέρχεται από πρωτεΐνες, ουρία και αμινοξέα, την αμμωνία που προέρχεται κυρίως από την αποικοδόμηση και υδρόλυση του οργανικού αζώτου και τα νιτρικά άλατα (NO3) που αποτελούν το κυριότερο προϊόν οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου. Τα νιτρικά άλατα ενισχύουν το φαινόμενο του ευτροφισμού.

3. Φώσφορος. Βρίσκεται κυρίως με την μορφή του ανόργανου φωσφόρου (ως ορθοφωσφωρικά ή PO43-) και ως οργανικός φώσφορος σε μικρότερο ποσοστό, και συντελεί στο φαινόμενο του ευτροφισμού.

γ) Βιολογικά συστατικά

Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, όπως είναι τα βακτήρια τύφου, δυσεντερίας, χολέρας και διάφοροι ιοί, κυρίως αυτοί της λοιμώδους ηπατίτιδας και της πολιομυελίτιδας, υποβαθμίζουν

την ποιότητα των υδάτων, δημιουργώντας προβλήματα μόλυνσης και κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Οι κύριες πηγές τους είναι τα περιττώματα των ανθρώπων και των ζώων που πάσχουν ή είναι φορείς της σχετικών μικροοργανισμών.

Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί βρίσκονται στους υδάτινους φορείς σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και σε μεγάλη ποικιλία ειδών, γεγονός που δυσχεραίνει την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται τα κολοβακτηρίδια (Escherichia coli, Enterobacher aerogenes), ως ενδεικτικοί παθογόνοι οργανισμοί, οι οποίοι βρίσκονται σε μεγάλους αριθμούς στα έντερα των ανθρώπων και των ζώων. Η παρουσία αυτής της ομάδας μικροοργανισμών στα υγρά απόβλητα είναι ένδειξη παθογένειας. Όσον αφορά τον προσδιορισμό των ιών, απαιτούνται πιο εξειδικευμένες αναλύσεις λόγω ότι δεν υπάρχει άμεση και πλήρης συσχέτισή τους με τα κολοβακτηρίδια. (Νταράκας, 2010).



Εικόνα 1.2:Υγρά Απόβλητα.

1.8.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) είναι παράμετρος άμεσης μέτρησης του συνολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στα ύδατα και τα απόβλητα, ανεξάρτητα από το είδος των ενώσεων στις οποίες περιέχεται. Ως εκ τούτου παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και το επίπεδο ρύπανσης των υδάτων ως προς την

παρουσία οργανικών συστατικών Δηλαδή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο των ρυπογόνων συστατικών, που περιέχονται σε ένα δείγμα υγρών αποβλήτων καθώς και των επεξεργασμένων εκροών τους. Προσδιορίζεται από την οξείδωση των οργανικών αυτών ενώσεων προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού.Ο ολικός οργανικός άνθρακας μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο TC-IC δηλαδή TOC = TC-IC. Η αρχή προσδιορισμού του ολικού άνθρακα (TC) έχει ως εξής : Το δείγμα εισάγεται απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη.

Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται) στο σωλήνα καύσης και σχηματίζεται CO2. Το φέρον αέριο (υπερκαθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το CO2 και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του NDIR όπου το CO2 ανιχνεύεται.Η αρχή προσδιορισμού του ανόργανου άνθρακα (IC) έχει ως εξής : Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο CO2 που υπάρχει διαλυμένο στο δείγμα και στα όποια ανθρακικά άλατα που επίσης περιέχονται στο δείγμα.

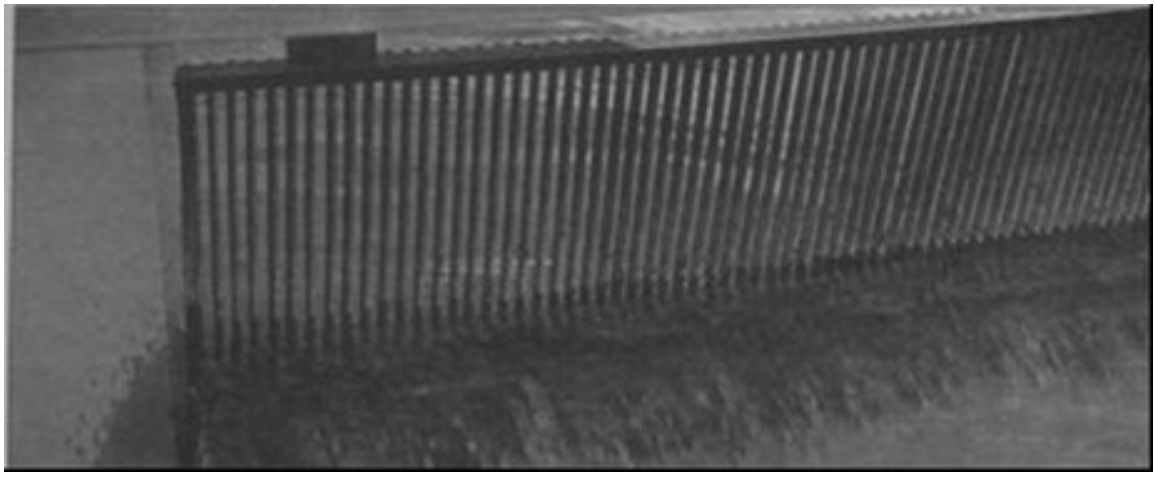
1.8.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Προεπεξεργασία

Το πρώτο στάδιο στην επεξεργασία των αποβλήτων είναι προκαταρτικό και γι’αυτό χαρακτηρίζεται και ως «προεπεξεργασία». Στο στάδιο τους προεπεξεργασίας επιδιώκεται η απομάκρυνση των μεγαλύτερων αντικειμένων που βρίσκονται σε αιώρηση στα λύματα και που εγκυμονούν κινδύνους έμφραξης των αγωγών, φθοράς του μηχανολογικού εξοπλισμού και δυσλειτουργίας των συστημάτων επεξεργασίας που ακολουθούν.

Στο πρώτο στάδιο τους προεπεξεργασίας επιδιώκεται η απομάκρυνση των ογκωδών αντικειμένων (χαρτιά, κουρέλια, πλαστικά υλικά). Για το λόγο αυτό τα λύματα περνούν μέσα από μεταλλικές σχάρες ή κόσκινα που έχουν τοποθετηθεί σε κατακόρυφη ή κεκλιμένη θέση και

απέχουν μεταξύ τους 2 με 7 cm (εσχάρωση) (εικόνα 1.3). Τα στερεά που συγκεντρώνονται τους σχάρες απομακρύνονται συνήθως με μηχανικά μέσα, αποθηκεύονται σε κλειστούς κάδους απορριμμάτων και απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.



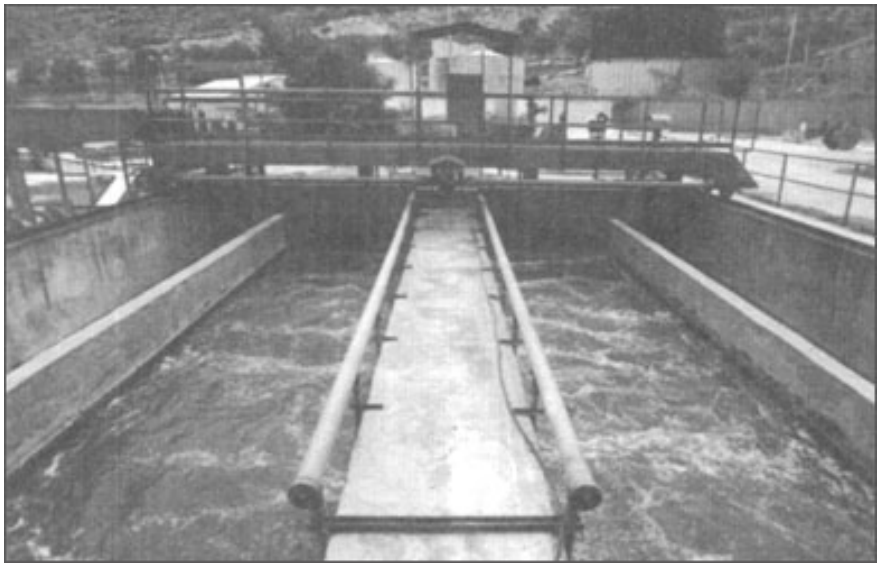
Εικόνα 1.3: Τυπική σχάρα συλλογής ογκωδών αντικειμένων.

Στη συνέχεια, τα απόβλητα περνούν μέσα από δεξαμενή (εξαμμωτή), όπου παραμένουν για μερικά λεπτά, ώστε να καθιζήσουν τα βαρύτερα σωματίδια, τους η άμμος, τα σωματίδια αργίλου και άλλα σωματίδια γεωλογικής ή όχι υφής. Η άμμος και τα υπόλοιπα στερεά που συλλέγονται στο στάδιο αυτό αφυδατώνονται (στραγγίζονται) και συλλέγονται σε δοχεία, όμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή των εσχαρισμάτων. Η τελική διάθεση μπορεί να γίνει σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή να επαναχρησιμοποιηθεί σε δρόμους ως υλικό επίστρωσης.(Αγγελάκης 2000)

Ακολούθως, τα απόβλητα οδηγούνται σε δεξαμενές, όπου διαχωρίζονται οι ελαιώδεις και λιπαρές ουσίες από τη μάζα των αποβλήτων. Αυτό επιτυγχάνεται με την παραμονή των αποβλήτων τους δεξαμενές, όπου τα λίπη και έλαια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια, λόγω του ότι είναι ελαφρύτερα από το νερό. Σε μεγάλες μονάδες επεξεργασίας, η διαδικασία μπορεί να υποβοηθάται από τη διοχέτευση αέρα από τον πυθμένα. Τα λίπη και έλαια, που απομακρύνονται από τα απόβλητα, διατίθενται για υγειονομική ταφή ή καίγονται σε ειδικούς καυστήρες.

Σε τους περιπτώσεις, και κυρίως όταν η περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια είναι χαμηλή, οι διαδικασίες τους εξάμμωσης και τους λιποσυλλογής συνδυάζονται σε μια δεξαμενή μεγιστοποιώντας έτσι την οικονομία του χώρου (εικόνα 1.4).

Εικόνα 1.4: Τυπική δεξαμενή όπου συνδυάζονται η εξάμμωση με τη λιποσυλλογή Στον πυθμένα συγκεντρώνονται τα σωματίδια, ενώ στην επιφάνεια τα λίπη και τα έλαια.



Μέχρι το σημείο αυτό έχουν απομακρυνθεί τα μεγαλύτερα στερεά από τη μάζα των αποβλήτων, ενώ σχεδόν όλα τα οργανικά και ανόργανα συστατικά τους (με εξαίρεση τα λίπη και έλαια), καθώς και τα πολύ μικρότερα σωματίδια, παραμένουν ουσιαστικά άθικτα. Για το λόγο αυτό η επεξεργασία που ακολουθεί επικεντρώνεται, πλέον, στην απομάκρυνση των διαλυμένων συστατικών και των μικρότερων σωματιδίων. (Αγγελάκης 2000)

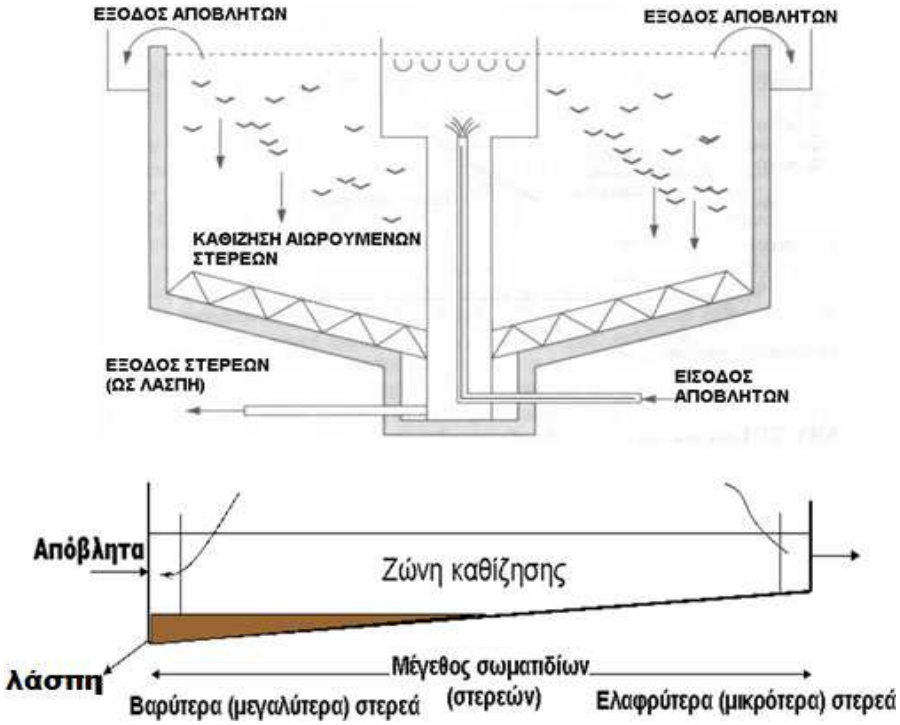
1.8.3 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Ακολουθώντας το ρεύμα επεξεργασίας, αφού έχουν απομακρυνθεί τα μεγαλύτερα στερεά, σειρά έχει η απομάκρυνση των μικρότερων στερεών που έχουν παραμείνει στα απόβλητα. Τα στερεά αυτά διαφέρουν από τα προηγούμενα στο ότι φέρουν ένα σημαντικό

μέρους του οργανικού υλικού των λυμάτων που βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή, ενώ το μέγεθός στις είναι σημαντικά μικρότερο.

Η απομάκρυνση των μικρότερων (αιωρούμενων) στερεών βασίζεται, και πάλι, στην καθίζηση. Αυτό επιτυγχάνεται στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (σχήμα 1.11), όπου τα απόβλητα παραμένουν για χρονικό διάστημα 2-3 ωρών σε ηρεμία, με αποτέλεσμα την καθίζηση των στερεών λόγω βαρύτητας. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται το 50-65% των αιωρούμενων στερεών και το 25-40% των βιοδιασπώμενων οργανικών συστατικών των αποβλήτων, καθώς ένα μέρος των οργανικών αυτών συστατικών βρίσκεται πάνω στα στερεά. Έτσι, το ρεύμα των αποβλήτων απαλλάσσεται από ένα σημαντικό μέρος των στερεών, αλλά και από ένα μέρος του οργανικού φορτίου. (Αγγελάκης 2000)

Σχήμα 1.11: Τυπικές δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (κυκλική και ορθογωνική).



1.8.4 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Τα απόβλητα που εξέρχονται από τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης έχουν απαλλαγεί από ένα μεγάλο μέρος των στερεών, σε σχέση με την αρχική τους σύσταση, καθώς και από ένα μέρος του οργανικού φορτίου. Παρολαυτά η ποιότητα των αποβλήτων δεν είναι ακόμα ικανοποιητική για τη διάθεση στον αποδέκτη. Για το λόγο αυτό ακολουθεί η βιολογική επεξεργασία (βιολογικό στάδιο).

Στο βιολογικό στάδιο τα απόβλητα έρχονται σε επαφή με μικροοργανισμούς που βρίσκονται με τη μορφή συσσωματωμάτων (βιοκροκίδες) (εικόνα 62). Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το φορτίο των αποβλήτων ως τροφή, με αποτέλεσμα ένα μέρος να μετατρέπεται σε απλά τελικά προϊόντα (διοξείδιο του άνθρακα, νερό, κ.λπ.) ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε κυτταρικό υλικό των μικροοργανισμών. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται τόσο η βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών όσο και η ανανέωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών, κάτι ιδιαίτερα σημαντικό για τη συνέχιση της λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων.

1.8.5 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Η παρουσία ενώσεων αζώτου και φωσφόρου στα λύματα και η συμβολή τους στο φαινόμενο του ευτροφισμού καθιστούν συχνά αναγκαία την απομάκρυνσή τους κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους απομάκρυνσης των ενώσεων του αζώτου σε μονάδες ενεργού ιλύος είναι η βιολογική απονιτροποίησή τους κάτω από ανοξικές συνθήκες. Στις συνθήκες αυτές, τα ετερότροφα, απονιτροποιητικά βακτήρια, αποκτούν την απαραίτητη ενέργεια για την ανάπτυξή τους όχι από το οξυγόνο - το οποίο απουσιάζει σκοπίμως, - αλλά από την αναγωγή των νιτρικών αλάτων σε άζωτο, ενώ παράλληλα, χρησιμοποιούν άνθρακα (που προέρχεται από το οργανικό φορτίο των αποβλήτων) για τη σύνθεση των κυττάρων τους. (Αγγελάκης 2000)

1.8.6 Απολύμανση και περεταίρω επεξεργασία

Η απολύμανση είναι το τελευταίο στάδιο στην επεξεργασία αποβλήτων και το μοναδικό που έχει ως σκοπό την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση του αποδέκτη και η διάδοση ασθενειών. Η απολύμανση μπορεί να γίνει με τρεις (3) τρόπους. Με χλωρίωση, με οζονισμό ή με υπεριώδη ακτινοβολία.
Η περισσότερο διαδεδομένη και δοκιμασμένη μέθοδος απολύμανσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι η χλωρίωση για το χαμηλό της κόστος σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Όμως, κατά τη χλωρίωση σχηματίζονται αλογονομένα παράγωγα ανόργανων και οργανικών ενώσεων που είναι καρκινογόνα και δημιουργούνται υπολείμματα χλωρίου τα οποία εκτός από την οσμή του χλωρίου, έχουν έχουν τοξικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

1.8.7 Διάθεση εκροών υγρών αποβλήτων - Επαναχρησιμοποίηση

Διάφορες μελέτες δείχνουν ότι, αν τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα διαχειριζόταν κατάλληλα από τις κοινωνίες, τότε οι ανάγκες που έχουν οι αναπτυσσόμενες οικονομίες (Ιορδανία, Λίβανο, Παλαιστίνη, Τουρκία) για υδάτινους πόρους θα εξαλείφονταν (Bdour et al., 2009). Συγκεκριμένα στην Κρήτη, οι υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούν πάνω από το 5,1 % των εκροών τους για επαναχρησιμοποίηση σε αγροτικές καλλιέργειες, ποσοστό που με σωστούς χειρισμούς μπορεί να αυξηθεί (Tsagarakis et al., 2004).[9]

Η ποσότητα του μεταφερόμενου νερού εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της λεκάνης απορροής, κλιματολογικούς και υδρογεωλογικούς παράγοντες, το βαθμό χρησιμοποίησης του νερού στις διάφορες εφαρμογές και το βαθμό άμεσης ή έμμεσης επαναχρησιμοποίησης του νερού (Tchobanoglous et al., 2006).

Στη χώρα μας οι βασικές χρήσεις που ενδιαφέρουν είναι η άρδευση καλλιεργειών και χώρων πρασίνου (πρανών δρόμων, πάρκων κ.ά.) και ο εμπλουτισμός των υπόγειων υδροφορέων για την προστασία τους κυρίως από την υφαλμύρωση. Για κάθε κατηγορία όμως, θα πρέπει να θεωρούνται ιδιαίτερα ποσοτικά και ποιοτικά κριτήρια καθώς, επίσης και κάθε ιδιαίτερη θεώρηση σε περιπτώσεις που μια παραδοσιακή υδατική πηγή, αντικαθίσταται με ανακτώμενο

νερό από επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Όπως είναι φυσικό, ιδιαίτερη μέριμνα απαιτείται σε χρήσεις που συνεπάγονται αυξημένη επαφή με τον άνθρωπο. Έτσι, τα αναγκαία κριτήρια ποιότητας θα πρέπει να διαφοροποιούνται όχι μόνο μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών επαναχρησιμοποίησης, αλλά ακόμη και στην ίδια κατηγορία ανάλογα στις επιμέρους χρήσεις (όπως είναι η άρδευση εδώδιμων και βιομηχανικών φυτικών ειδών).

Γι' αυτούς τους λόγους η πρόταση για θέσπιση ειδικών προδιαγραφών και στη χώρα μας θεωρείται πολύ χρήσιμη και απόλυτα αναγκαία (Angelakisetal., 1999 καιBahriandBrissaud, 2002). Σημειώνεται, ότι, ένα τέτοιο μέτρο αφορά κυρίως την Τοπική Αυτοδιοίκηση στο σύνολο της και ιδιαίτερα τις Δημοτικές Επιχειρήσεις Ύδρευσης και Αποχέτευσης (ΔΕΥΑ). Με τη θέσπιση ενός τέτοιου θεσμικού πλαισίου, θα ενισχυθεί η προσπάθεια πολλών ΔΕΥΑ να προωθήσουν έργα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των εκροών των υγρών αποβλήτων και φυσικά αξιοποίησης τους με την άρδευση γεωργικών καλλιεργειών και ανάπτυξη αστικού και υπεραστικού πρασίνου. Τέτοια έργα θα συμβάλουν σημαντικά: στην εξοικονόμηση φυσικών υδατικών πόρων, στη συμβολή αντιμετώπισης της ξηρασίας και φυσικά στην ανάπτυξη αειφόρου εγχώριας τεχνολογίας. [9]

Στην Ελλάδα πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική μελέτη για ανάπτυξη και εφαρμογή κριτηρίων επαναχρησιμοποίησης το 2000 (Αγγελάκης κ. α., 2000). Τα κριτήρια αυτά βασίζονταν σε αρχές όμοιες με αυτές άλλων χωρών και διεθνών οργανισμών (Andersonetal., 2001 και GerbaandRose, 2002). Επίσης, πρόσφατα Παρανυχιανάκης κ. α. (2009) στο πλαίσιο ενός έργου συγχρηματοδότησης της ΚΕΔΚΕ και της Ένωσης ΔΕΥΑ προτείνονται κριτήρια επαναχρησιμοποίησης εκροών υγρών αποβλήτων για τη Χώρα μας, που ορίζουν διεργασίες επεξεργασίας, όρια χημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων, ελάχιστες αποστάσεις από κατοικημένες περιοχές, σημεία πρόσβασης κοινού και πηγές νερού, καθώς και επιτόπια μέτρα προστασίας για την μείωση των συνεπαγόμενων κίνδυνων για τη δημόσια υγεία.

Από την μέχρι τώρα Ελληνική εμπειρία τεκμαίρεται ότι η νομοθετική θέσπιση μέτρων και κριτηρίων για την επαναχρησιμοποίηση εκροών αστικών υγρών αποβλήτων θα πρέπει να γίνει με Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) μεταξύ των Υπουργείων Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Εφαρμογή Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης ως μέθοδος προεπεξεργασίας στο αποκεντρωμένο σύστημα βιολογικού στον οικισμό Σταυράκια- Βούτες

Στο αποκεντρωμένο σύστημα βιολογικού στον οικισμό Σταυράκια- Βούτες θεωρήθηκε ενδιαφέρον να μελετηθούν στην παρούσα εργασία μικροί αποκεντρωμένοι βιολογικοί του νομού Ηρακλείου. Στη Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης και Αποχέτευσης Ηρακλείου ανήκουν οι εγκαταστάσεις των Δημοτικών Διαμερισμάτων Σκαλανίου, Βασιλειών, Αϊ Βλάση, Βουτών-Σταυρακίων, Δαφνών και Προφήτη Ηλία. Οι οικισμοί αυτοί βρίσκονται στο βόρειο τμήμα του νομού Ηρακλείου και σε απόσταση μέχρι 20 χλμ από την πόλη.

Στην παρούσα εργασία επιλέχτηκαν οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στους οικισμούς Βουτών – Σταυρακίων. Η επιλογή των προς μελέτη εγκαταστάσεων έγινε με βάση την ευκολία προσβασιμότητας, καθ’ όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, για τη διενέργεια των δειγματοληψιών.

Σύμφωνα με τη μελέτη του έργου , ο πληθυσμός που θα εξυπηρετείται στη συγκεκριμένη εγκατάσταση, συνολικά και για τους δυο οικισμούς, ανέρχεται το χειμώνα στους 1350 κατοίκους, ενώ το καλοκαίρι περίπου στους 1500 κατοίκους. Ο σχεδιασμός της εγκατάστασης επεξεργασίας υλοποιήθηκε με βάση μια αύξηση του πληθυσμού για τα επόμενα είκοσι χρόνια, της τάξεως του 20% (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1: Εξυπηρετούμενος πληθυσμός των οικισμών Σταυρακίων και Βουτών.

ΕΠΟΧΗ	ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ ΟΙΚΙΣΜΩΝ (2001)			ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ
	Σταυράκια	Βούτες	Σύνολο	Σύνολο
Χειμώνας	600	750	1350	1600
Καλοκαίρι	700	800	1500	1800

Στο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων περιλαμβάνονται τα παρακάτω στάδια επεξεργασίας :

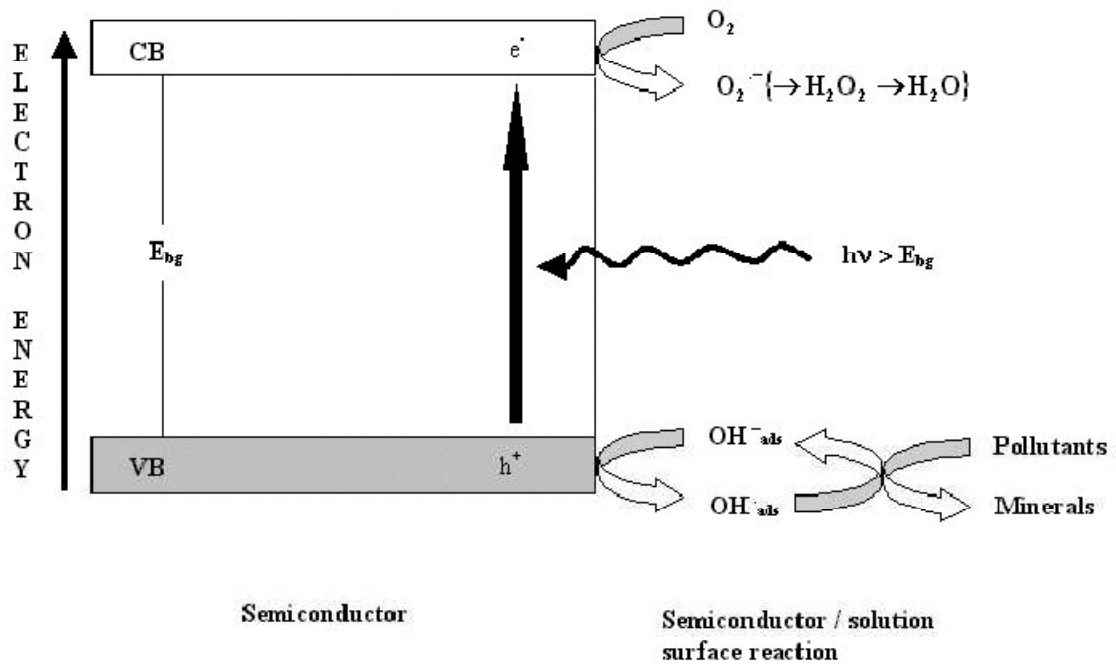
- Έργα εισόδου των υγρών αποβλήτων (φρεάτιο και χονδρή εσχάρα).
- Σηπτική δεξαμενή.
- Αντλιοστάσιο και δεξαμενή τροφοδοσίας χαλικόφιλτρου.
- Βιολογικό χαλικόφιλτρο με ανακυκλοφορία.
- Απολύμανση της εκροής με υπεριώδη ακτινοβολία (UV).
- Δεξαμενή αποθήκευσης εκροής.
- Κτίριο διοίκησης.
- Μονάδα εξουδετέρωσης οχλήσεων σηπτικής δεξαμενής.
- Δίκτυο άρδευσης για την επαναχρησιμοποίηση της εκροής (ενώ στην πράξη η διάθεση των εκροών γίνεται σε ρέμα της περιοχής).



Εικόνα 2.1: Εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων Σταυρακίων- Βουτών.

2.2 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην προ-επεξεργασία οικιακών αστικών υγρών αποβλήτων

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 2.1, η πρόπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τους περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ. TiO_2) ακτινοβολίας είτε από μια μονάδα UV ή από τον ήλιο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του. Σύμφωνα με αυτά που παρουσιάζονται στην Παράγραφο 2.3, η ενεργοποίηση αυτή είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης ή ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg} : Band Gap Energy). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά τους ηλεκτρονίου από τη valence band στην conduction band.



Διάγραμμα 2.1: Εικονική απεικόνιση του φαινομένου τους φωτοκάταλυσης

Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τους θετικά φορτισμένου κενού (hole, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη, κοντά στην VB. Αυτά τα φωτο-ενεργοποιημένα κενά έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση του νερού και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίων. Τα τελευταία στη συνέχεια αντιδρούν με τους μολυντές και τους διασπούν σε απλούστερα συστατικά. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη CB αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας είτε H_2O_2 ή H_2O. Οι παράλληλες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο ως καταλυτικό. Μάλιστα σύμφωνα με τους Okamoto et al., (19..), υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τα κενά h^+ αλλά και από H_2O_2 από ρίζες O_2^-. Σύμφωνα δε με τους Tunesi and Anderson (1997)

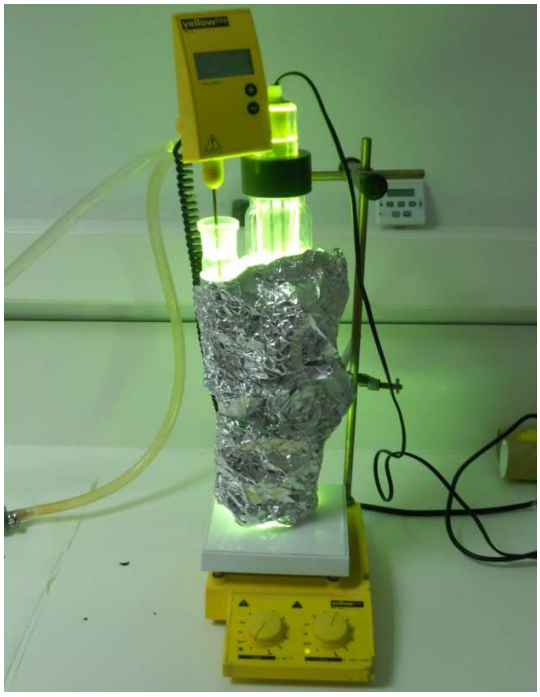
το H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίων που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση τους συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.

Τους έχει ήδη αναφερθεί, η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται για τη διάσπαση των δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων, σαν πρώτο στάδιο κυρίως σε βιομηχανικά απόβλητα. Στην παρούσα εργασία έγινε μια προσπάθεια χρησιμοποίησης τους συγκεκριμένης μεθόδου, ως μέθοδο προεπεξεργασίας, σε αστικά απόβλητα επιβαρυμένα με τους φύσεως προσμίξεις (π.χ. φυτοφάρμακα, υπολείμματα από την επεξεργασία τσικουδιάς), οι οποίες δυσχεραίνουν τη βιολογική επεξεργασία τους. Η λογική έγκειται στην διάσπαση των μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων, φωτοκαταλυτικά, σε μικρότερες, πιο εύκολα βιοδιασπάσιμες για μετέπειτα βιολογική επεξεργασία.[10]

2.3 Υλικά & Στάδια Πειραματικής Διαδικασίας

Στην παρούσα εργασία, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα της Εισροής (φρεάτιο πριν τη βιολογική επεξεργασία) από την εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του οικισμού Σταυρακίων – Βουτών. Η επιλογή του συγκεκριμένου σημείου έγινε με σκοπό τη μελέτη της μεθόδου της φωτοκατάλυσης, ως μέθοδο προ-επεξεργασίας των λυμάτων, για τη διάσπαση των δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων, πριν το στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας.

Η πειραματική διαδικασία κάθε φορά ξεκινούσε με την ογκομέτρηση 500 mL δείγματος λυμάτων, καθώς και τη ζύγιση της απαραίτητης ποσότητας καταλύτη (Degussa P25 TiO_2) σε ειδικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών. Οι ποσότητες του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι 100 mg, 250 mg και 500 mg στα 500 mL, δηλαδή σε συγκεντρώσεις 200 mg/L, 500 mg/L και 1000 mg/L, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.2: Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας σε λειτουργία.

Το προς εξέταση δείγμα λυμάτων (500 mL), μετά την προσθήκη της εκάστοτε ποσότητας καταλύτη, τοποθετήθηκε αρχικά σε ποτήρι ζέσεως, όπου βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση για 40 περίπου λεπτά με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Η διαδικασία αποτελεί το στάδιο της προσρόφησης. Είναι δηλαδή το χρονικό διάστημα οπου χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη.

Μετά την πάροδο των 40 λεπτών, το αιώρημα ρύπος – καταλύτης τοποθετήθηκε στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα (Εικόνα 2.2), μέχρι το ύψος του σημείου επανακυκλοφορίας του αιωρήματος (περίπου 430mL), όπου και αναδεύτηκε με ταχύτητα 600 rpmγια όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η ανάδευση βοηθάει στη διατήρηση του καταλύτη υπό αιώρηση, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη επαφή ρύπου - επιφάνειας καταλύτη καθώς και η ομοιογενή ακτινοβόληση – ενεργοποίησή του.

Στη συνέχεια, η λυχνία φωτισμού τέθηκε σε λειτουργία και έτσι ξεκίνησε η πειραματική διαδικασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Για τις απαιτήσεις της παρούσας εργασίας, η κάθε πειραματική διαδικασία είχε διάρκεια 10 ωρών. Τα δείγματα που ελήφθησαν στο χρονικό αυτό

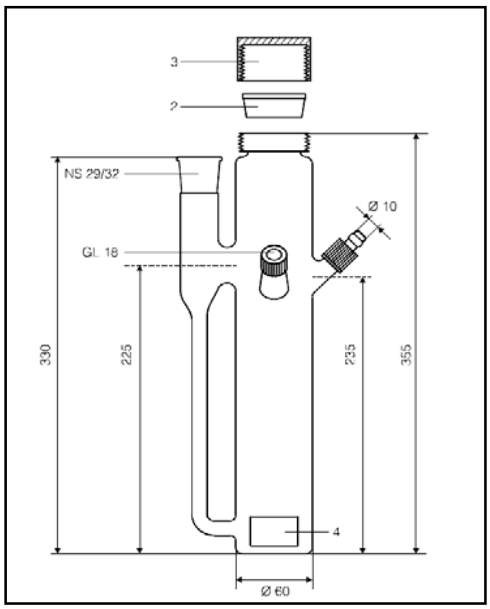
διάστημα ήταν στα χρονικά σημεία t=0 (μετά το στάδιο προσρόφησης), t=1h, t=2h, t=4h, t=6h, t=8h και t=10h, καθώς επίσης και το δείγμα του λύματος πριν την προσθήκη του καταλύτη.

Μετά το πέρας των δέκα ωρών τα υπό εξέταση δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 10 λεπτά σε ταχύτητα 3500 rpm, με σκοπό την απομάκρυνση του καταλύτη από αυτά, και αναλύθηκαν για τον ολικό οργανικό άνθρακα με τη βοήθεια του αναλυτή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC-V_{CSH} της εταιρίας Shimadzu.

2.4 Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας

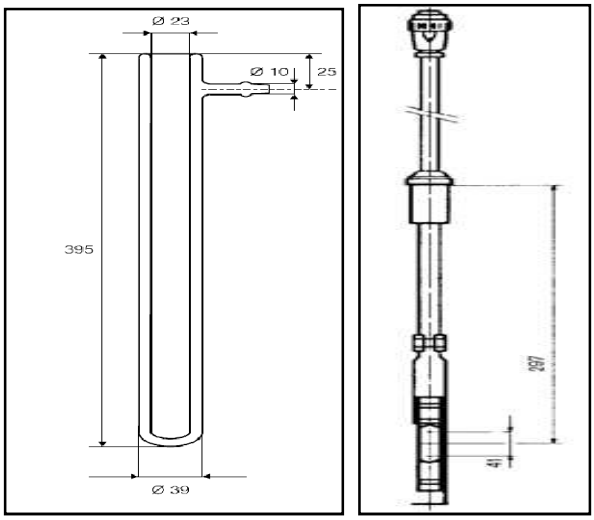
Ο αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι του οίκου Heraeus Noblelight GmbH (Hanau- Germany) και αποτελείται από ένα εξωτερικό (Σχήμα 2.1) και ένα εσωτερικό τμήμα (Σχήμα 2.2α).

Το εξωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα είναι κατασκευασμένο από γυαλί, έχει σχήμα σωληνοειδές και σε αυτό εισάγεται το προς επεξεργασία δείγμα υγρού. Στη βάση του φέρει ένα μικρό άξονα για την εφαρμογή ενός ειδικού κυλινδρικού μαγνήτη, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η ανάδευση και η επανακυκλοφορία του αιωρήματος απόβλητου/ καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα. Το πάνω μέρος του τμήματος αυτού περιλαμβάνει υποδοχές για θερμόμετρο, για σωλήνα παροχής αέρα (ή άλλου αερίου) και για δειγματοληψία. Το εξωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα επικαλύπτεται σε όλη τη διάρκεια του πειράματος με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε μοναδική πηγή ακτινοβολίας να είναι εκείνη της ηλεκτρικής λυχνίας φωτισμού. Επιπλέον, βοηθάει στην πρόκληση αντανάκλασης της εκπεμπόμενης από τη λυχνία ακτινοβολίας, αυξάνοντας έτσι την αποδοτικότητα της διάταξης, καθώς επίσης χρησιμοποιείται για την προστασία των ματιών του χρήστη από την ακτινοβολία.



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (2: Κώνος τεφλόν, 3: Κοχλίας σύνδεσης – σύσφιξης και 4: Μαγνήτης).

Το εσωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα αποτελείται από ένα σωληνοειδές κέλυφος με διπλά τοιχώματα, το οποίο είναι κατασκευασμένο από χαλαζιακό γυαλί (Quartz). Ανάμεσα στα τοιχώματα αυτά επιτρέπεται συνεχής ροή νερού, μέσω ειδικής συνδεσμολογίας τροφοδοσίας νερού βρύσης από εύκαμπτους παροχετευτικούς σωλήνες, που έχει ως σκοπό τη ρύθμιση – διατήρηση της ιδανικής θερμοκρασίας αφενός της λυχνίας και αφετέρου του διαλύματος (θερμοκρασία δωματίου) που βρίσκεται στο εξωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα. Στο κέντρο του τμήματος αυτού υπάρχει μια εσωτερική κοιλότητα, μέσα στην οποία τοποθετείται η λυχνία φωτισμού (Σχήμα 2.2β). Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι λαμπτήρας μέσης πίεσης υδραργύρου 150W TQ, που εκπέμπει σε διάφορα μήκη κύματος της υπεριώδης ακτινοβολίας (UV), με μεγαλύτερη όμως ένταση στα 365 nm. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η λυχνία χρειάζεται συγκεκριμένο χρόνο για να σταθεροποιηθεί και να φτάσει στη μέγιστη ισχύ της, ο οποίος ορίζεται σε περίοδο τριών λεπτών. Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος αυτού πραγματοποιείται η έναρξη της πειραματικής διαδικασίας της φωτοκατάλυσης.



Σχήμα 2.2: α) Περίβλημα λυχνίας με διπλά τοιχώματα και β) Λαμπτήρας φωτισμού.

2.5 Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

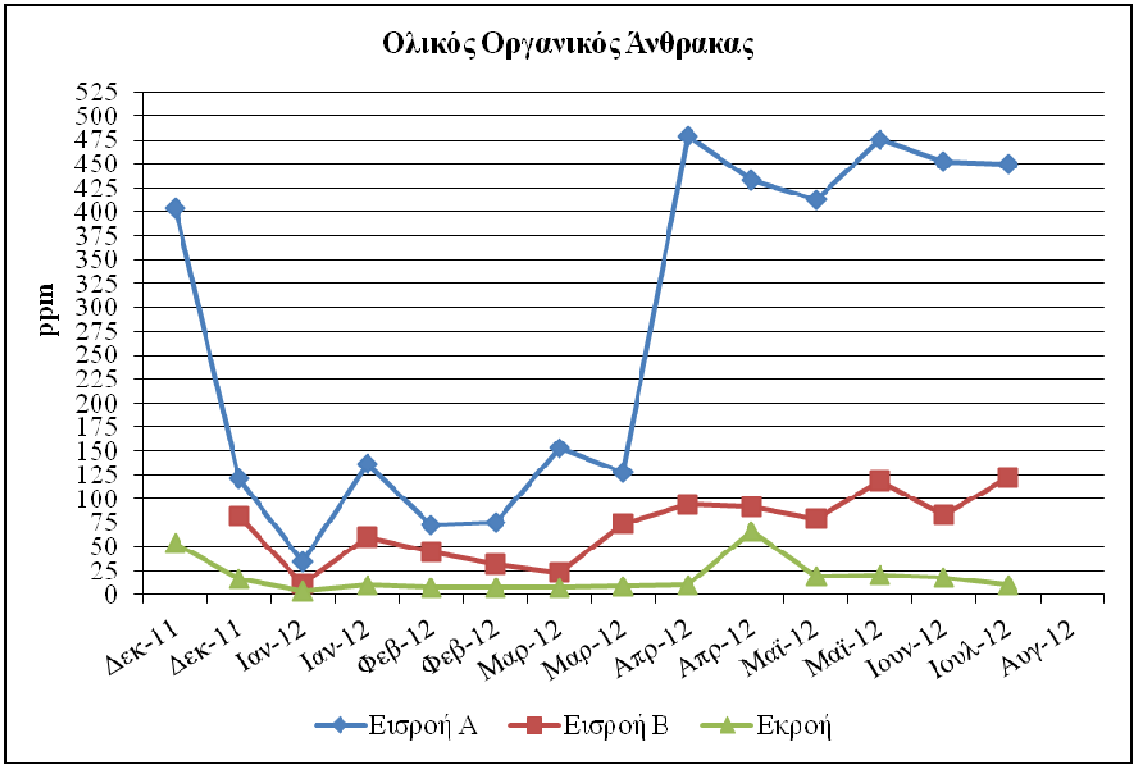
Ο ολικός οργανικός άνθρακας μετράει το σύνολο των οργανικών ενώσεων σε ένα δείγμα λυμάτων, ανεξάρτητα από το είδος των ενώσεων αυτών. Προσδιορίζεται από την οξείδωση των οργανικών αυτών ενώσεων προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού.

Η ανάλυση των δειγμάτων των υγρών αποβλήτων για τον ολικό οργανικό άνθρακα έγινε με τη χρήση του αναλυτή Συνολικού Οργανικού Άνθρακα TOC- V_{CSH} της εταιρίας Shimadzu, που βρίσκεται στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής & Αναλυτικής Χημείας, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (Εικόνα 2.3α). Η μέθοδος ανάλυσης του οργάνου βασίζεται στη χημική οξείδωση του άνθρακα και στη μετατροπή του σε CO_2.



Εικόνα 2.3: α) Αναλυτής Ολικού Οργανικού Άνθρακα, β) Φυγόκεντρος της Beckman Coulter.

Η καμπύλη των τιμών του ολικού οργανικού άνθρακα των εισροών Α και Β και της εκροής (Γράφημα 2.1). Το μεγαλύτερο ποσοστό των τιμών συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα διατηρείται χαμηλό και οι τιμές του δεν ξεπερνούν τα 20 ppm. Στις εισροές Α και Β παρατηρείται μια απότομη αύξηση των τιμών του TOC τον Απρίλιο και στη συνέχεια διατηρούνται υψηλές καθ' όλη τη διάρκεια του καλοκαιριού. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του οργανικού φορτίου στην εγκατάσταση επεξεργασίας, λόγω της αύξησης του πληθυσμού για τους μήνες αυτούς.



Γράφημα 2.1: Τιμές συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα στην εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στους οικισμούς Βούτες και Σταυράκια.

Κατά τη διάρκεια των αναλύσεων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δυο τρόποι υπολογισμού του οργανικού άνθρακα. Δηλαδή είτε μέσω του υπολογισμού της διαφοράς (TOC=TC-IC) του «Ολικού Άνθρακα» (TC) και του «Ανόργανου» (IC), είτε μέσω του προσδιορισμού του «Μη Πτητικού Οργανικού Άνθρακα» (NPOC=TOC). Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν περιγράφονται παρακάτω:

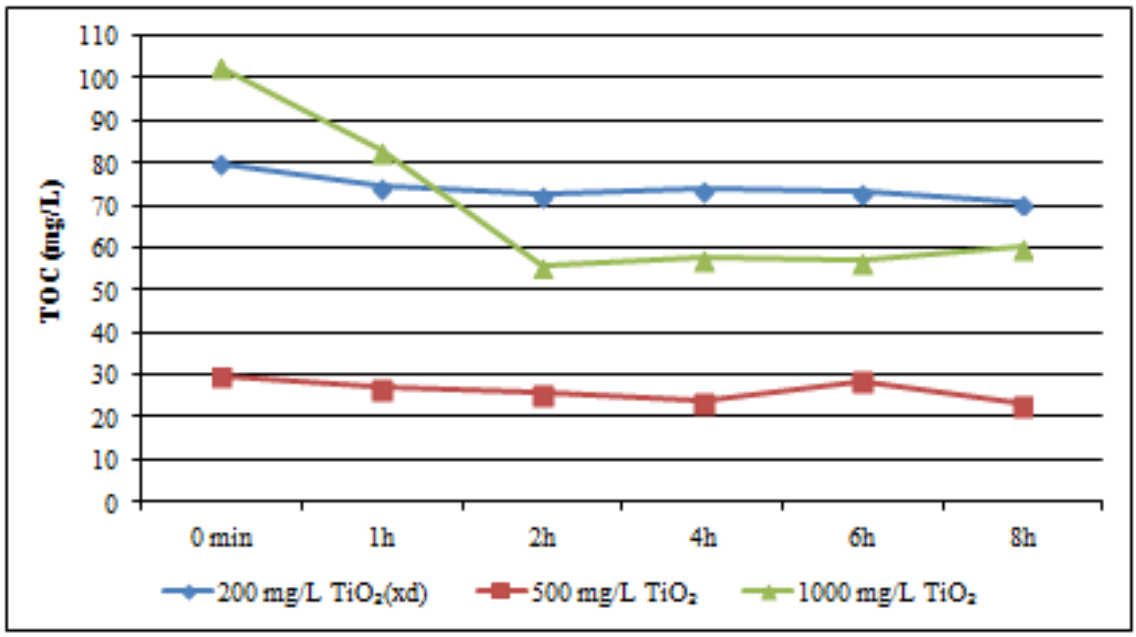
- Προσδιορισμός του Ολικού Άνθρακα: Ποσότητα του δείγματος (150 μL) εισάγονται απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη και βρίσκεται στους 680^{o}C. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται στο θάλαμο και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο που περιέχει το CO_2 και άλλα προϊόντα της καύσης διοχετεύεται σε έναν αφυγραντή όπου ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Στη συνέχεια περνάει από έναν απογυμνωτή αλογόνων και τελικά οδηγείται στον ανιχνευτή

NDIR (Non Dispersive Infra Red), όπου ανιχνεύεται το CO_2. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ολικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν δυο καμπύλες βαθμονόμησης (Σχήμα 2.3).

- Προσδιορισμός του Ανόργανου Άνθρακα: Ουσιαστικά αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα που είναι διαλυμένο στο νερό ή στα ανθρακικά άλατα. Σε αυτή την περίπτωση το δείγμα οξινίζεται με υδροχλωρικό οξύ σε pH μικρότερο από 3 και όλα τα ανθρακικά μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο παρασέρνει το αρχικά διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και αυτό που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακικών και κατόπιν ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή NDIR. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με βάση δυο καμπύλες αναφοράς (Σχήμα 2.6).
- Προσδιορισμός του Μη Πτητικού Οργανικού Άνθρακα: Το δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ σε pH= 2 ή 3, και ακολούθως διαβιβάζεται σε αυτό φέρον αέριο για κάποιο χρονικό διάστημα (15 λεπτά), το οποίο απομακρύνει τον ανόργανο άνθρακα, αλλά και τον πτητικό οργανικό άνθρακα. Στη συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω για τον ολικό άνθρακα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε βάση της καμπύλης αναφοράς (Σχήμα 2.5). Αυτός ο τρόπος χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία σε πολύ αραιωμένα δείγματα, που ήταν αποτέλεσμα των έντονων βροχοπτώσεων κατά τη διάρκεια του χειμώνα.[10]

Το όργανο καθώς και τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά κατά τις αναλύσεις των δειγμάτων είχαν ξεπλυθεί με υπερκάθαρο νερό, απαλλαγμένο από ανόργανες και οργανικές προσμίξεις. Ακόμα, πριν από κάθε ανάλυση πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση των υπό εξέταση λυμάτων, με σκοπό την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Η φυγόκεντρος (Εικόνα 2.3β) λειτουργούσε στις 3500 στροφές ανά λεπτό, για 10 λεπτά, όπου ακολούθως χρησιμοποιήθηκε το υπερκείμενο υγρό των δειγμάτων. Επίσης, τα δείγματα αραιώθηκαν κατάλληλα με υπερκάθαρο νερό, έτσι ώστε η μέτρηση να είναι εντός της περιοχής των καμπυλών βαθμονόμησης. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 3 έως 5 διαφορετικές μετρήσεις (injections) για μεγαλύτερη ακρίβεια.

Στο Γράφημα 2.2 παρουσιάζεται η πορεία των τιμών του ολικού οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια του πειράματος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Συγκεκριμένα, σε συγκέντρωση καταλύτη 200 mg/Lκαι 500 mg/L παρατηρείται μια ελάχιστη –σχεδόν αμελητέα μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα μετά το πέρας των οκτώ ωρών του πειράματος, που μπορεί να συμπίπτει με το όριο του σφάλματος. Αντιθέτως, σε συγκέντρωση καταλύτη 1000mg/L, το TOC μειώθηκε κατά 41%, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και με τη μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μετά το πέρας των οκτώ ωρών.



Γράφημα 2.2: Τιμές του Ολικού Οργανικού Άνθρακα σε δείγματα λυμάτων της εισροής Β από την εγκατάσταση στους οικισμούς Σταυράκια και Βούτες, καθ’ όλη τη διάρκεια του πειράματος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ - ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

3.1 Πλεονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκαταταλυτική επεξεργασία των αποβλήτων μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- χρησιμοποίηση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί.
- Πλήρης οξείδωση των οργανικών ενώσεων προς CO_2 και H_2O.
- Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων.
- Η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη και κατά συνέπεια τη μείωση του κόστους της μεθόδου, αλλά και την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου και η δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού.
- Ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- Υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, διασπώντας τις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα).
- Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές μεθόδους (O_3/UV-B, H_2O_2/UV-B) το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξ' ίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια.

Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φωτισμό.

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Επιπλέον καθίσταται δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, όπου η χρησιμοποίηση λαμπτήρων κρίνεται πλήρως αντιοικονομική. Πιλοτικές εγκαταστάσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πόσιμου ύδατος ή υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός λειτουργούν ήδη στα ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI των ΗΠΑ καθώς και στις εγκαταστάσεις της ΕΟΚ στην Ισπανία.

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα και στον αέρα καθώς και η απολυμαντική ικανότητά της υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός προσφέρει λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος του παρελθόντος. Σε ορισμένες δε περιπτώσεις αποτελεί τη μόνη πρακτικά αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό και τη μείωση του COD/TOC. Η έρευνα και ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα της επιστήμης έχει φθάσει σε τέτοιο βαθμό ανάπτυξης, ώστε να είναι πλέον ανταγωνιστική των κλασσικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

3.2 Μειονεκτήματα

Στα μειονεκτήματα αναφέρονται τα σχετικά ακριβά αντιδραστήρια καθώς και το υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.

Το κύριο μειονέκτημα των διεργασιών αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων με τη βοήθεια ριζών στα φυσικά νερά είναι η παρουσία των ιόντων HCO3- και CO3-2 τα οποία αντιδρούν με τις OH. δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής.

$$OH^{\cdot} + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^{-\cdot}$$

$$OH^{\cdot} + CO_3^{-2} \rightarrow OH^- + CO_3^{-\cdot}$$

Το σημαντικότερο πρόβλημα κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας εστιάζεται στο ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόλιση της επιφάνειας του καταλύτη , εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος , της διασποράς του φωτός και της απορρόφησης του φωτός από το υγρό.

Σε σύγκριση με το ρυθμό των συμβατικών , ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή σχετικά σημαντικής ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα. Για αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν τον καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μια χρονοβόρα και δαπανηρή διεργασία. Επιπροσθέτως η διεισδυτικότητα του φωτός είναι μικρότερη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΡΟΩΝ Υ.Α

4.1 Συμπεράσματα

Από την προσπάθεια που έγινε για την ενσωμάτωση της Ετερογενής φωτοκατάλυσης ως μέθοδο προ-επεξεργασίας Υ.Α στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στους οικισμούς Σταυράκια – Βούτες ,(πριν το στάδιο εισόδου στη βιολογική επεξεργασία) συμπεραίνουμε ότι :

- Η ετερογενής φωτοκατάλυση θα μπορούσε να εφαρμοστεί με επιτυχία σαν στάδιο προ – επεξεργασίας των αστικών αποβλήτων, αφού έχει ως αποτέλεσμα την:

- Διάσπαση των μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων σε μικρότερες, πιο εύκολα βιοδιασπάσιμες για τη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία
- Βελτιστοποίηση της βιολογικής επεξεργασίας με αποτέλεσμα της ανάκτηση νερού με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης
- Δίνει εκροές επεξεργασμένων λυμάτων κατάλληλες για διάθεση και επαναχρησιμοποίηση για περιορισμένη και υπό όρους απεριόριστη άρδευση.
- Εξοικονόμηση μεγάλων ποσοτήτων νερού για άρδευση

4.2 Διάθεση & Επαναχρησιμοποίηση των Εκροών των Υγρών Αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα μετά την επεξεργασία τους μπορούν να διατεθούν σε υδάτινους ή εδαφικούς αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια, υπόγειους υδροφορείς, θάλασσα) ή να επαναχρησιμοποιηθούν (άρδευση, βιομηχανική χρήση, συμπλήρωση των επιφανειακών νερών, εμπλουτισμό των υπόγειων νερών). Η τελική τους χρησιμότητα θα εξαρτηθεί από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων εκροών τους, τα οποία χρειάζεται να ακολουθούν τα Εθνικά και Διεθνή νομοθετικά πλαίσια που έχουν θεσπιστεί.

Σύμφωνα με τα όρια που έχουν ήδη αναφερθεί , η εκροή που διατίθεται από τη συγκεκριμένη εγκατάσταση είναι γενικά κατάλληλη για απεριόριστη άρδευση. Οι καλλιέργειες που βρίσκονται στην περιοχή γύρω από την εγκατάσταση είναι κυρίως αμπέλια και ελιές, οι οποίες ενδείκνυται για άρδευση από τις εκροές των επεξεργασμένων λυμάτων της εγκατάστασης Σταυρακίων- Βουτών:

- (α) Αστικές και οικιακές χρήσεις, όπως:
  - Οικιακές χρήσεις όπως άρδευση οικιακών κήπων, πλύσιμο αυτοκινήτων, καζανάκι τουαλέτας
  - άρδευση χώρων πρασίνου με ή χωρίς με περιορισμούς πρόσβασης

- πυρόσβεση και,

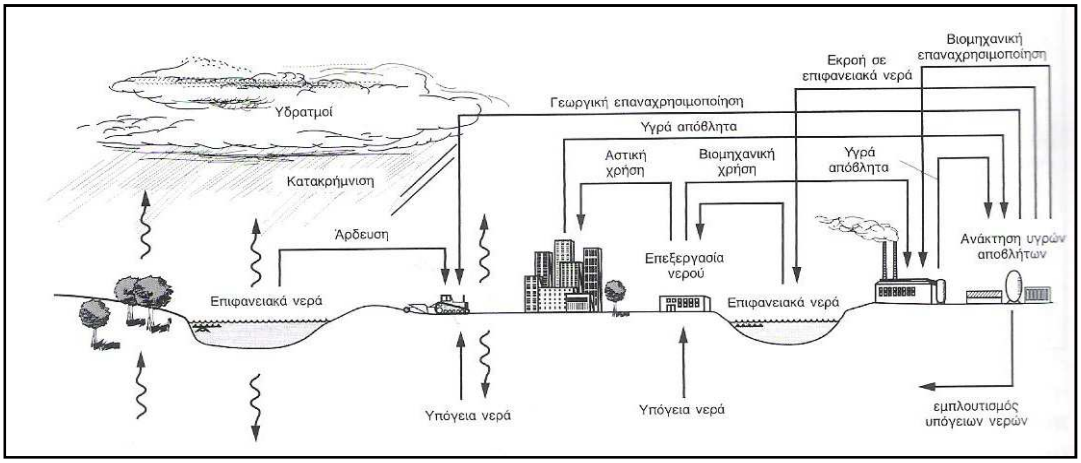
(β) Άρδευση καλλιεργειών, όπως:

- άρδευση καλλιεργειών χωρίς περιορισμούς χρήσης
- άρδευση καλλιεργειών με περιορισμούς χρήσης
- (γ) Περιβαλλοντικές χρήσεις
- (δ) Βιομηχανική χρήση
- (ε) Εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων που δεν προορίζονται για ύδρευση.

- (α) Η αξιοποίηση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και η μέσω αυτής εξοικονόμηση υδατικών πόρων. Η εξοικονόμηση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων από:
  - Την προϊούσα λειψυδρία και ξηρασία στην ΕΕ και ειδικότερα στην περιοχή της Μεσογείου, καθώς και την αναμενόμενη επιδείνωση του προβλήματος λόγω της κλιματικής αλλαγής.
  - Την έντονη ταπείνωση ή υφαλμύρυνση υπόγειων υδροφορέων ορισμένων περιοχών της χώρας από την υπεράντληση, την προϊούσα λειψυδρία και την είσοδο του θαλασσίου μετώπου σε παράκτιες περιοχές.
- (β) Την βελτίωση του υδατικού ισοζυγίου μεταξύ της άντλησης και της ανατροφοδότησης των υπόγειων υδροφορέων.

Η χρησιμότητα της επανάχρησης των επεξεργασμένων εκροών μπορεί να διαπιστωθεί και από το Σχήμα 3.1. Σε αυτό το σχήμα, απεικονίζονται οι βασικές αρχές του κύκλου του νερού από τους επιφανειακούς και υπόγειους υδάτινους πόρους στις διεργασίες επεξεργασίας του νερού για άρδευση, για αστικές και βιομηχανικές εφαρμογές και στις διεργασίες ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης. Η συμπλήρωση των επιφανειακών νερών και ο εμπλουτισμός των

υπόγειων νερών γίνεται μέσω φυσικών λεκανών απορροής και μέσω διείσδυσης των νερών άρδευσης και των βρόχινων νερών (Tchobanoglous et al., 2006).



Σχήμα 3.1: Ρόλος της επεξεργασίας, ανάκτησης και των εφαρμογών επαναχρησιμοποίησης στον κύκλο του νερού μέσω του υδρολογικού κύκλου (Metcalf & Eddy, 2006; Asano and Levine, 1996).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

1. http://www.wikipedia.com/titanium
2. www.msm.cam.ac.uk
3. www.sciam.gr
4. www.mednet.gr
5. http://periodic.lanl.gov.elements/22.html
6. www.titaniummedicine.com
7. http://pslc.ws/mactest/ziegler.htm
8. http://www.teicrete.gr/diatmim/notes/KAINOTOMES/fwtokatalysh.pdf
9. http://el.science.wikia.com/wiki/
10. http://library.certh.gr/libfiles/PDF/GEN-EKETA-ITXHD-329-ETEROGENHS
11. http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_antoniadis.pdf
12. http://el.wikipedia.org/wiki/
13. http://gudro.8m.com/edafologia/galikos.html
14. http://diktioaigaiou.gr/contents/media/files/LIMNHPLASTHRA/AGELAKIS

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Ευγενίδου Ε. <<Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σε υδατικά διαλύματα>> Τμήμα χημείας Σχολή Θετικών Επιστημών,Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης 2005

[2] Μαντζαβίνος Δ<<Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Τμήμα Μηχανικών περιβάλλοντος,Πολυτεχνείο Κρήτης 2008

[3] Ξυνίδης Ν. <<Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση>>, Τμήμα Μηχανικών περιβάλλοντος,Πολυτεχνείο Κρήτης 2009

[4] Πούλιος Ι. <<Μέθοδοι Αντιρρύπανσης>>

[5] Πούλιος Ι. <<Ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση,αντιδράσεις Fenton παρουσία φωτός>> Εργαστήριο Φυσικής Χημείας,Τμήμα Χημείας Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

[6] Τσίμας Μ. <<Ταυτόχρονη επεξεργασία As(II) και χημικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης>>, Τμήμα Μηχανικών περιβάλλοντος,Πολυτεχνείο Κρήτης 2007

[7] Πούλιος Ι. <<Ετερογενής φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων>>, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας,Τμήμα Χημείας Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

[8] Παρανυχιανάκης Ν., Κοτσελίδου Ο., Βαρδάκου Ε., Αγγελάκης Α. 2009 Οδηγίες ανακύκλωσης επεξεργασμένων εκροών αστικών υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα.

[9] Αγγελάκης, Α. Ν., Τσαγκαράκης, Κ. Π, Κοτσελίδου, Ο. Ν. και Βαρδάκου, Ε. (2000). Ανάγκη Θέσπισης Ελληνικών Προδιαγραφών Ανάκτησης και Επαναχρησιμοποίησης Εκροών Επεξεργασμένων Αστικών Υγρών Αποβλήτων: Μια Προκαταρκτική Προσέγγιση. Τεχνική Έκθεση για το ΥΠΕΧΩΔΕ και την Ένωση Δημοτικών Επιχειρήσεων Ύδρευσης Αποχέτευσης. ΥΠΕΧΩΔΕ, Αθήνα

[10] Αθηνά Μαυρία <<Τριτοβάθμια Επεξεργασία Λυμάτων Μικρών Οικισμών με τη Χρήση Χαλικόφιλτρων με Ανακυκλοφορία>> ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΜΠΣ «ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

Angelakis, A. N., Marecos do Monte, M. H., Bontoux, L., & Asano, T. (1999). The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin. Water Research, 33(10), 2201–2217.

Μήτρακας, Μ. (2001). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

Bahri, A. and Brissaud, F. (2002). *Guidelines for Municipal Wastewater Reuse in the Mediterranean*.

Anderson J., Adin, A., Crook, J., Davis, C., Hultquist, R., Jimenez-Cisneros, B., Kennedy, W., Sheikh, B., and van der Merwe, B. (2001). Climbing the ladder: a step by step approach to international guidelines for water recycling. Wat. Sci. Tech., 43: 1-8.

Gerba C.P. and Rose, J.B. (2002). International guidelines for water recycling: Microbial considerations. In: Proc. of IWA Regional Symposium on Water Recycling and Reuse, Iraklio, Greece, 26-29 September 2002, 1: 645-650.

Abdullah, M., Gary, K.C.L. and Matthews, R.W. (1990). Effect of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of hydrocarbons over illuminated TiO_2. Journal of Physical Chemistry, 94, 6620 – 6825.

Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G and Beenackers, A.A.C.M. (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 102-116.

Botkin, D.B. and Keller, E.A. (1998). Environmental science; Earth as a living planet, Published by Jhohn Wiley & Sons, Canada.

Bull, R.J., Gebra, C.P. and Trussell, R.R. (1990). Evaluation of the health risks assiciated with disinfectiona Critical Rewiews in Environmentals Control, 20, 77-114.

Choi W. and Hoffman M.R. (1997). Novel photocatalytic mechanism for $CHCl_{3,}$ $CHBr_3$ and CCl_3CO_2 degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO_2.

Dilert, R., Siemon, U. and Bahnemann, D. (1998). Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater. Chemical Engineering Technology, 21, 356-358

Dunlop, P.S.M., Byrne, J.A., Manga, N. and Eggins, B.R. (2002). The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. Journal of Photochemistry and Photobiology, 148, 355-363.

Gleick, P.H. (2000). World's Water 2000-2001 Pacific Institute for Studies in Development, Environment, and Security, Stockholm Environment Institute. Island Press.

Herrera Melian, J.A., Dona Rodriguez, J.M., Viera Suarez, A., Tello Rendon, E., Valdes do Campo, C., Arana, J. and Perez Pena, J. (2000). The photocatalytic disinfection of urban waste waters. Chemosphere, 41, 323 – 327.

Matthews R.W., and McEvoy, S.R. (1992). Destruction of phenol in water with sun and photocatalysis. Solar Energy, 49, 507-513.

Matthews R.W. (1991). Photoxidative degradation of coloured organics in water using supported catalyst TiO_2 on sand. Water Research, 25, 1371-1376.

Mills A., Davies, R.H. and Worsley, D. (1997). Water purification by semiconductor photocatalysis. Chemical Society Reviews, 22, 417-425.

Mills A. and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobioology A: Chemistry, 108, 1-35.

Ohatani, B., Okugawa, Y., Nishimoto, S. and Kagiya, T. (1987). Photocatalytic activity of TiO_2 powders suspended in aqueous silver nitrate solution: correlation with pH-dependent surface structures. Journal of Physical Chemistry, 91, 3550 – 3555.

Peral, J., Domenech, X. and Ollis, D.F. (1997). Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 70, 117-140.

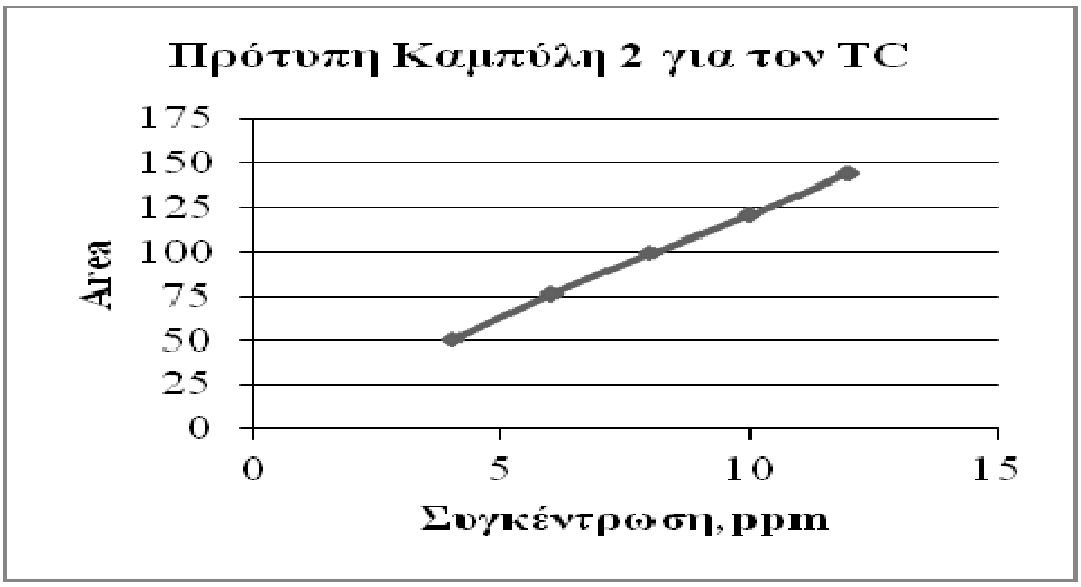
Pickering K.T. and Owen, L.A. (1997). An introduction to global environmental issues, Published by Routledge, London, UK.

Malato S., Blanco J., Alarcon D.C., Maldonado M.I., Fernandez-Ibanez P., Gernjak W., "Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors", Catalysis Today 122 , 137 – 149 (2007)

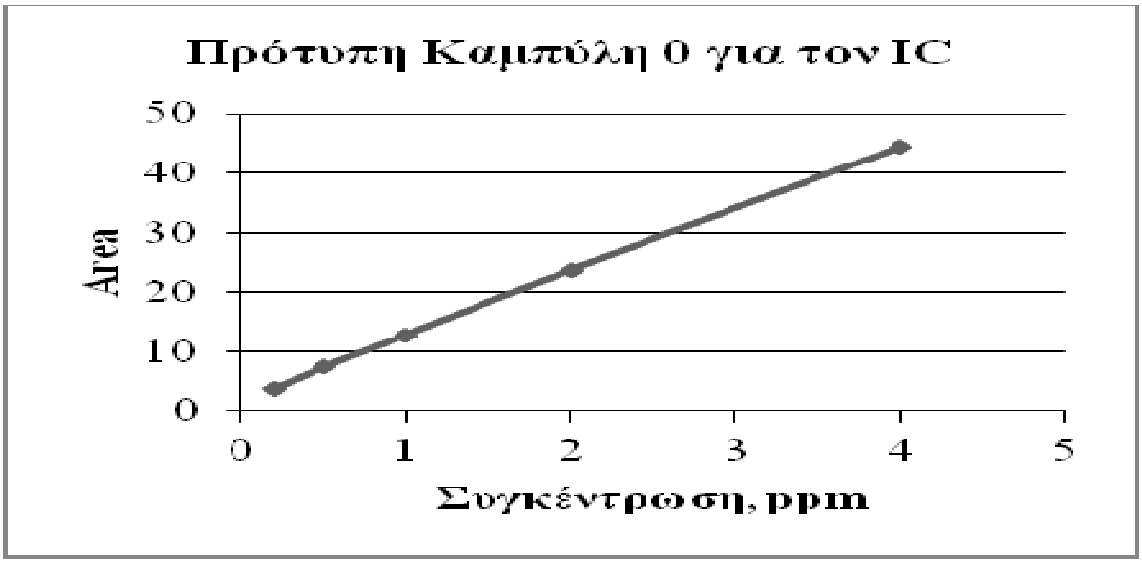
Malato S., Fernandez-Ibanez P., Malodonado M.I., Blanco J., Gernjak W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catalysis Today 147, 1-59, (2009)

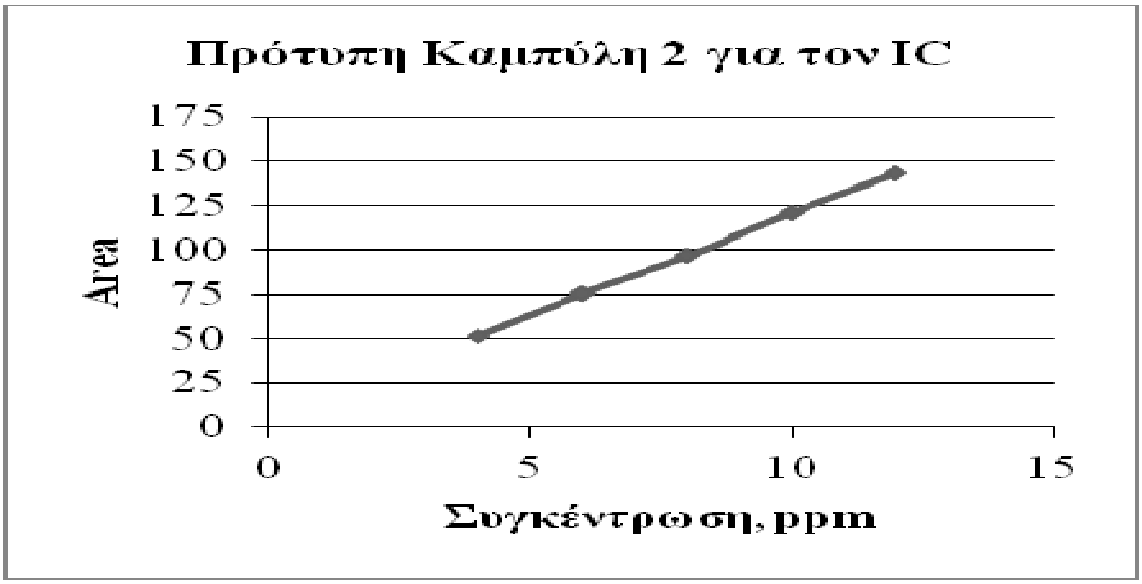
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



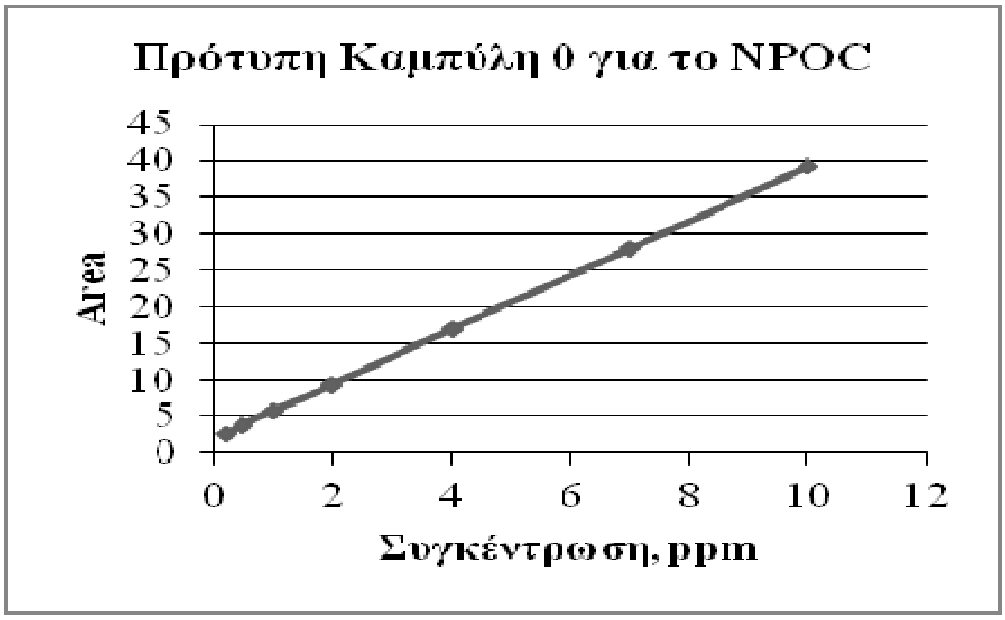


Σχήμα 2.3: Καμπύλες βαθμονόμησης για τον ολικό άνθρακα.





Σχήμα 2.4: Καμπύλες βαθμονόμησης για τον ανόργανο άνθρακα.



Σχήμα 2.5: Καμπύλη βαθμονόμησης για το μη πτητικό οργανικό άνθρακα.