



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Κριτική ανασκόπηση εφαρμογής προηγμένων
μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και λασπών»**

Εισηγητής: Νταντούμη Κωνσταντίνα (3020121)
Επιβλέπων Καθηγητής: Παπαπολυμέρου Γεώργιος

ΛΑΡΙΣΑ, 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου σε όλους αυτούς τους ανθρώπους που με στήριξαν και ενθάρρυναν υπομονετικά σε ολόκληρη την πορεία των προσπάθειών μου κατά την φοιτητική μου πορεία. Την μέγιστη ευγνωμοσύνη θα ήθελα να την αποδώσω στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γιώργο Παπαπολυμέρου, ο οποίος υπομονετικά, με τον τεράστιο πλούτο γνώσεων και εμπειριών και με ενθαρρυντικά πάντα σχόλια με βοήθησε να ολοκληρώσω την πτυχιακή μου εργασία.

Επίσης ισάξια θα ήθελα να δηλώσω τον τεράστιο θαυμασμό και την ευγνωμοσύνη μου απέναντι στους καθηγητές του Τμήματος Περιβάλλοντος, οι οποίοι παρείχαν τόσο σε μένα όσο και στους συμφοιτητές μου έναν αστείρευτο πλούτο επιστημονικών και τεχνολογικών γνώσεων, παρά τις δυσκολίες που αντιμετώπισαν ως νεοσυντιθέμενο τμήμα.

Όσο κοινότυπο και αν ακούγεται, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αδερφό μου και τους γονείς μου που με υποστήριξαν οικονομικά και ψυχικά καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ενώ, τελειώνοντας, θέλω να αποδώσω όλη μου την αγάπη στις φίλες μου, παιδικές και φοιτητικές, που πιστεύουν σε μένα και με βοήθησαν να αποκτήσω τις καλύτερες αναμνήσεις αυτά τα τέσσερα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κλιμακούμενη ζήτηση και ταυτόχρονα ο φόβος έκλειψης διαθέσιμου πόσιμου νερού, συνδυαστικά με τις αυστηρές περιβαλλοντικές πολιτικές έχουν ωθήσει τις εξελίξεις στις μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η παρούσα ανασκόπηση διερευνά τις υπάρχουσες Προηγμένες Μεθόδους Επεξεργασίας (ΠΟΜΑ ή AOP's) υγρών αποβλήτων αναλύοντας τα πλεονεκτήματά τους υπερ των κλασικών μεθόδων επεξεργασίας καθώς και τα σημεία στα οποία επιδέχονται περαιτέρω βελτιώσεις, εστιάζοντας στην αποτελεσματικότητά τους, την βιωσιμότητά τους και την εφαρμοστικότητα τους. Οι AOPs, συμπεριλαμβανομένης της οξείδωση δια “υγρού αέρα”, καταλυτική οξείδωση δια υγρού αέρα, φωτοχημική οξείδωση, ετερογενή φωτοκατάλυση, φωτο-οζονόλυση, αντίδραση Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton και την οξείδωση σε συνθήκες πέραν του κρίσιμου Σημείου του νερού παρέχουν ισχυρή αποικοδόμηση των έμμονων οργανικών ρύπων μέσω της παραγωγής αντιδραστικών ειδών, αν και απαιτούν βελτιστοποίηση για την ελαχιστοποίηση του λειτουργικού κόστους και του σχηματισμού παραπροϊόντων. Οι ολοκληρωμένες προσεγγίσεις επεξεργασίας, που συνδυάζουν τις κλασικές μεθόδους με τις ΠΟΜΑ, αναδεικνύονται για τις δυνατότητές τους να επιτύχουν ανώτερη ποιότητα των λυμάτων και αποδοτικότητα της διεργασίας. Η παρούσα ανασκόπηση υπογραμμίζει την ανάγκη για συνεχή έρευνα και ανάπτυξη για την αντιμετώπιση των οικονομικών και περιβαλλοντικών προκλήσεων, με στόχο βιώσιμες λύσεις διαχείρισης υγρών αποβλήτων και την πλήρη εφαρμογή τους στο πεδίο.

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων, προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων, περιβάλλον, ρύπανση.

SUMMARY

The escalating demand and at the same time the fear of a shortage of available drinking water, combined with strict environmental policies have driven developments in wastewater treatment methods. This review explores the existing Advanced Wastewater Treatment Methods (AOPs or AOP's) by analyzing their advantages over conventional treatment methods and the parts where they are amenable to further improvements, focusing on their efficiency, sustainability and applicability. AOPs, including "wet air" oxidation, catalytic wet air oxidation, photochemical oxidation, heterogeneous photocatalysis, photo-ozonolysis, Fenton reaction, Photo-Fenton, Electro-Fenton and oxidation at conditions beyond the critical point of water provide powerful degradation of persistent organic pollutants through the production of reactive species, although they require optimization to minimize operating costs and by-product formation. Integrated treatment approaches, combining classical methods with AOP's, are highlighted for their potential to achieve superior effluent quality and process efficiency. This review highlights the need for continued research and development to address the economic and environmental challenges to achieve sustainable wastewater management solutions and their full implementation in the field.

KEYWORDS

Wastewater treatment, advanced oxidation processes, wastewater characteristics, environment, pollution.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
SUMMARY	3
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	11
2.1 Κατηγοριοποίηση λυμάτων με βάση την πηγή	11
2.2 Κατηγοριοποίηση λυμάτων με βάση ποιοτικά χαρακτηριστικά	12
2.2.1 Ολικά Στερεά (ΟΣ ή Total Solids/TS):	12
2.2.2 Οργανικά συστατικά:	13
2.2.3 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand -BOD) ..	14
2.2.3.1 Νιτρογενώς Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Nitrogenous Biochemical Oxygen Demand -NBOD)	15
2.2.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand -COD)	15
2.2.5 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon -TOC)	15
2.2.6 Άζωτο	16
2.2.7 Φώσφορος	17
2.2.8 Μέταλλα – Τοξικές ενώσεις και στοιχεία	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (Advanced Oxidation Processes- AOPs)	21
3.1 Οξείδωση δια “υγρού αέρα” (Wet Air Oxidation)	21
3.2 Καταλυτική οξείδωση δια υγρού αέρα (Catalytic Wet Air Oxidation)	22
3.3 Φωτοχημική Οξείδωση	23
3.4 Ετερογενής Φωτοκατάλυση	24
3.5 Φωτο-οζονόλυση (O₃ / UV)	27
3.6 Αντιδράσεις Fenton	29
3.7 Photo-Fenton	31
3.8 Electro-Fenton	34
3.9 Οξείδωση σε Συνθήκες Πέραν του Κρίσιμου Σημείου του Νερού (Supercritical Water Oxidation)	36
3.10 Αποτέφρωση	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 -ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ/ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	40
4.1 Wet Air Oxidation (WAO)	40
4.2 Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO).....	43
4.3 Φωτοχημική Οξείδωση.....	47
4.4 Ετερογενής Φωτοκατάλυση	49
4.5 Φωτο-Οζονόλυση	51
4.6 Fenton.....	53
4.7 Photo-Fenton	56
4.8 Electro-Fenton.....	59
4.9 Supercritical Water Oxidation (SCWO)	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	66
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	68

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

EΙΚΟΝΑ 1 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ (Μ. V. SPERLING,2007)	9
EΙΚΟΝΑ 2 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ CWAO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΛΥΟΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ (ΠΗΓΗ: ZENG, X., LIU, J. & ZHAO, J., 2023).....	23
EΙΚΟΝΑ 3 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ DEKONTA.....	24
EΙΚΟΝΑ 4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΙ2Ο ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ. (ΠΗΓΗ: PAVLOS K. PANDIS, CHARALAMPIA KALOGIROU, EIRINI KANELLOU, CHRISTOS VAITSIS, MARIA G. SAVVIDOU, GEORGIA SOURKOUNI, ANTONIS A. ZORPAS AND CHRISTOS ARGIRUSIS (2022))...	27
EΙΚΟΝΑ 5 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΦΩΤΟ-ΟΖΟΝΟΛΥΣΗΣ (YANETH BUSTOS-TERRONES, JESUS GABRIEL RANGEL PERAZA, ANTONIO SANHOUSE, ERICK R. BANDALA AND LUIS G. TORRES, 2016)	28
EΙΚΟΝΑ 6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ FENTON (ΠΗΓΗ: MENG-HUI ZHANG, HUI DONG, LIANG ZHAO, DE-XI WANG, DIMENGA, 2019)	31
EΙΚΟΝΑ 7 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ PHOTO-FENTON (THAYS DE OLIVEIRA GUIDOLIN, MARIA ALICE PRADO CECHELINEL AND SABRINA ARCARO, 2022)	33
EΙΚΟΝΑ 8 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ELECTRO-FENTON (ΠΗΓΗ: YASSER BASHIR, RISHABH RAJ, M. M. GHANGREKAR, ARVIND K. NEMAA AND SOVIK DAS, 2023)	35

ΕΙΚΟΝΑ 9 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΑΝ ΤΟΥ ΚΡΙΣΙΜΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ (SCWO) (ΠΗΓΗ: CABEZA, P., QUEIROZ, J.P.S., BERMEJO, M.D., MARTIN, A., MATO, F., COCERO, M.J. (2014).)	38
--	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 ΚΥΡΙΑΡΧΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΤΟΥΣ (Μ. V. SPERLING, 2007).....	9
ΠΙΝΑΚΑΣ 2 ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ (ΠΗΓΗ: A. BABU PONNUSAMI, SANYUKTA SINHA, HRIDYA ASHOKAN, MATHEW V PAUL, SAI PRASHANT HARIHARAN, J. ARUN, K.P. GOPINATH, QUYNH HOANG LEE AND ARIVALAGAN PUGAZHENDHI, 2023 ΚΑΙ Γ. ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ ΚΑΙ Δ. ΒΑΓΕΝΑΣ, Σ.50-75)	19
ΠΙΝΑΚΑΣ 3 ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΟΠΩΣ ΠΡΟΣΠΕΛΑΣΤΗΚΕ ΑΠΟ: SANDIP SHARMA, J.P. RUPARELIA AND MANISH L. PATEL, 2011	28
ΠΙΝΑΚΑΣ 4 ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΤΥΠΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΟΠΩΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΤΗΚΕ ΑΠΟ YANHUI LI, YUANWANG DUAN, SHUZHONG WANG, FAN ZHANG, JIANNAL I, ZHENG DAI, ZICHENG LI, YISHU ZHANG, YULONG WANG, 2024.	36

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μέθοδοι που επιλέγονται για την επεξεργασία των αποβλήτων, είτε αυτά βρίσκονται σε αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση, διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες με γνώμονα την φύση των διεργασιών που πραγματοποιούνται. Αναφορικά οι προαναφερόμενες κατηγορίες ξεχωρίζονται σε: α) Φυσικές, β) Χημικές, γ) Βιολογικές και δ) Θερμικές διεργασίες. Οι βιολογικές μέθοδοι οξείδωσης, όπως τα συστήματα ενεργού ιλύος, τα συστήματα βιολογικών φίλτρων και λιμνών, έχουν χρησιμοποιηθεί έντονα τις τελευταίες δεκαετίες ως κύρια στάδια μιας ολοκληρωμένης επεξεργασίας. Έχει βέβαια τονισθεί ότι για την επίτευξη μιας πλήρους επεξεργασίας λυμάτων, με τα οποία ασχοληθήκαμε στην συγκεκριμένη εργασία, θα πρέπει να υπάρχει ένας συνδυασμός των ανωτέρων μεθόδων. Η συνεχόμενη εξέλιξη των ανθρώπινων κοινωνιών άρα και βιομηχανιών δεν άργησε να περιορίζει και να δυσκολεύει την μέχρι τώρα εντατική χρήση των πρωταρχικών βιολογικών μεθόδων. Η ανθρώπινη ανάγκη για χρήση περισσότερων και πιο αποτελεσματικών προϊόντων δημιούργησε νέα είδη αποβλήτων άρα και ρύπων. Οι ρύποι αυτοί μπορεί να είναι τοξικές ενώσεις, μέταλλα, παραπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών, που στην πλειονότητά τους είναι συνθετικά, δεν διασπώνται καθόλου ή έστω μερικώς από τους μικροοργανισμούς και έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής στο περιβάλλον. Για τους λόγους αυτούς η επιστημονική κοινότητα στράφηκε στην εύρεση νέων τρόπων διαχείρισής των ρύπων αναπτύσσοντας περεταίρω τις παραπάνω μεθόδους. Έτσι προέκυψαν οι Προηγμένες Μέθοδοι Επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και λασπών, οι οποίες θα αναλυθούν εκτενέστερα στη συνέχεια και αναφέρονται πιο συχνά ως Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ ή ΑΟΡ's). Στην βιβλιογραφία ως ΑΟΡ's ή Π.Ο.Μ.Α θεωρούνται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν κάποιο είδος ακτινοβολίας συνδυαστικά με έναν οξειδωτικό παράγοντα για την παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) ως μέσο οξείδωσης και καταστροφής των ενώσεων που δεν μπορούν να επεξεργαστούν αποδοτικά από τις συμβατικές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Είναι ευρέως γνωστό ότι το νερό αποτελεί έναν αποδοτικό, εύκολα προσβάσιμο και οικονομικό διαλύτη ο οποίος δρα ταυτόχρονα ως μέσο μεταφοράς σωματιδίων. Βρίσκεται συνηθέστερα σε υγρή μορφή, ενώ το θερμοκρασιακό του εύρος είναι μεγάλο. Η ανάγκη που έχει δημιουργηθεί για την ανάπτυξη σχεδίων και μεθόδων διαχείρισης-επεξεργασίας του νερού προέρχεται από το γεγονός ότι το άμεσα διαθέσιμο προς χρήση ποσοστό ανέρχεται σε λιγότερο από 1%. Συγκεκριμένα, το νερό ως πόρος χωρίζεται σε κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή του. Το νερό με υψηλά ποσοστά αλάτων, που χαρακτηρίζεται ως θαλασσινό και προέρχεται από ωκεανούς και θάλασσες αποτελεί περίπου το 97% της συνολικής μάζας, ενώ το υπόλοιπο 2% είναι νερό που συναντάται με την μορφή παγετώνων. Αυτές οι δυο κατηγορίες αντιπροσωπεύουν το 99% της μάζας του υδάτινου στοιχείου το οποίο είναι και δύσκολα αξιοποιήσιμο ή πιο συχνά ασύμφορο. Επίσης, όσον αφορά την κατανομή του νερού στον πλανήτη, είναι εύκολα παρατηρήσιμο ότι εμφανίζει τεράστια ανομοιομορφία. Εδώ, η ρύπανση του άμεσα διαθέσιμου δρα συνδυαστικά με τους παραπάνω περιορισμούς έχοντας ως αποτέλεσμα την περεταίρω επιβάρυνση των οικοσυστημάτων που εξαρτώνται από αυτό (Mehmet A. Oturan and Jean-Jacques Aaron, 2014).

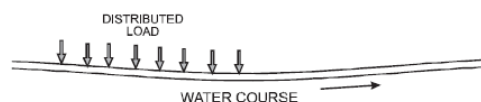
Η ρύπανση του νερού μπορεί να περιγραφεί με ποικίλους τρόπους, ωστόσο ο πιο περιεκτικός τρόπος προσέγγισης την αναφέρει ως την εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας με άμεσο ή έμμεσο τρόπο που έχει αρνητική επίδραση σε οργανισμούς, αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και τελικά αλλοιώνει την σύσταση του νερού και μειώνει τις δυνατότητες χρήσης του (Marcos von Sperling, 2007). Ένας άμεσος τρόπος ρύπανσης είναι η απόρριψη αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες, τα αποτελέσματα της οποίας θα παρατηρηθούν άμεσα με τη θανάτωση των ευαίσθητων οργανισμών που διαβιούν στον αποδέκτη. Ενώ, ένας έμμεσος τρόπος ρύπανσης των υδάτων είναι η έκπλυση γεωργικών λιπασμάτων μέσω της βροχής στα κοντινότερα επιφανειακά αλλά και κυρίως στα υπόγεια ύδατα, των οποίων τα αποτελέσματα εμφανίζονται σταδιακά σε βάθος χρόνου. Η ρύπανση των υδάτων στην βιβλιογραφία χωρίζεται συνηθέστερα σε ρύπανση από σημειακές πηγές και μη σημειακές πηγές. Οι πρώτες αφορούν κυρίως έναν ρυπαντή που απελευθερώνει τους ρύπους σημειακά, δηλαδή παρατηρείται μια αυξημένη συγκέντρωση ρύπων σε ένα σημείο στο χώρο του οποίου η έκτασή του θεωρείται αμελητέα. Μερικά παραδείγματα τέτοιων πηγών είναι οι εκροές των οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων. Ενώ οι μη σημειακές ή

αλλιώς διάχυτες πηγές, συνήθως απελευθερώνουν ρύπους διασκορπισμένα στο χώρο και αφορούν περισσότερο από έναν ρυπαντή. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα συστήματα αποστράγγισης ομβρίων υδάτων σε μικρούς οικισμούς ή γεωργικές περιοχές που δεν υπάρχουν αγωγοί ή ακόμα και σε οργανωμένα συστήματα πόλεων με πολλαπλούς αγωγούς απόρριψης σε υδάτινο αποδέκτη.

ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΠΗΓΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ



ΜΗ-ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΠΗΓΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ



Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση πηγών ρύπανσης των υδάτων (M. V. Sperling, 2007)

Οι κύριες πηγές ρύπανσης των υδάτων, με βάση το είδος της πηγής επιβάρυνσης, διακρίνονται στη συνέχεια σε α) αστικές και οικιακές, β) βιομηχανικές και γ) γεωργικές και κτηνοτροφικές. Τα είδη των ρύπων που εμφανίζονται στις προαναφερθείσες κατηγορίες διακρίνονται σε αιωρούμενα στερεά (Ολικά Αιωρούμενα Στερεά- TSS) , βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη (BOD), θρεπτικά (άζωτο και φώσφορος), παθογόνοι μικροοργανισμοί (κολοβακτηρίδια), μη αποδομήσιμη οργανική ύλη (παρασιτοκτόνα, απορρυπαντικά), μέταλλα (χαλκός, μόλυβδος, αρσενικό) και ανόργανα διαλυμένα στερεά (Ολικά Διαλυμένα Στερεά- TDS), τα οποία θα αναφερθούν πιο αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι οι ρύποι που αναφέρθηκαν έχουν παρατηρηθεί σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στα αστικά και οικιακά υγρά απόβλητα καθώς και στα λύματα διεργασιών του τομέα της γεωργίας και κτηνοτροφίας, με εξαίρεση τα μέταλλα που απουσιάζουν από την τελευταία πηγή. Όσον αφορά τα υγρά απόβλητα βιομηχανικών διεργασιών η ποιότητα των νερών εκροής ποικίλλει ανάλογα το είδος της βιομηχανίας.

Πίνακας 1 Κυρίαρχες μορφές ρύπων και παρουσίαση των πηγών εκπομπής τους (M. V. Sperling, 2007)

ΡΥΠΟΣ	ΠΗΓΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ			
	ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ		ΟΜΒΡΙΑ ΥΔΑΤΑ	
	ΟΙΚΙΑΚΑ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ	ΑΣΤΙΚΑ	ΓΕΩΡΓΙΚΑ

				- ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ
Αιωρούμενα Στερεά	XXX	ΜΕΤΑΒΑΛΟΜΕΝΗ	XX	X
Βιοαποδομήσιμη Οργανική Ύλη	XXX		XX	X
Θρεπτικά	XXX		XX	X
Παθογόνοι Μικροοργανισμοί	XXX		XX	X
Μη Βιοαποδομήσιμη Οργανική Ύλη	X		X	XX
Μέταλλα	X		X	-
Ανόργανα Διαλυμένα Στερεά	XX		-	X
XXX= Μεγάλη, XX= Μεσαία, X= Μικρή - = Όχι σημαντική				

Τα τελευταία χρόνια με την αύξηση των ανθρώπινων αναγκών, αλλά κυρίως ως απόρροια της καταναλωτικής μανίας που διέπει τις αναπτυγμένες χώρες, παρατηρείται μεγαλύτερη εισροή αποβλήτων (στερεών και υγρών) στο σύστημα επεξεργασίας και απόρριψής τους. Αυτά κατέχουν πρωταρχικό ρόλο στη ρύπανση των υδάτων, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 1. Η ανάγκη μετριασμού του αντίκτυπου που έχουν τα λύματα στην διαχείριση των υδάτων είναι απαραίτητη λόγω της μικρής διαθεσιμότητας (<1%) του πόσιμου νερού στον πλανήτη. Έτσι, η ανάπτυξη τεχνολογιών αντιρρύπανσης κρίνεται πολύ σημαντική και αυτό φαίνεται και από τις πολιτικές που έχουν αναπτύξει διεθνείς και κρατικοί οργανισμοί, με οδηγό το “Σχέδιο μετάβασης σε μια κυκλική οικονομία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το 2050” που έχει στηριχθεί στους στόχους της βιώσιμης ανάπτυξης της Ατζέντας 2030.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Κατηγοριοποίηση λυμάτων με βάση την πηγή

Αποδίδονται τέσσερις κατηγορίες υγρών αποβλήτων με βάση τον τρόπο προέλευσής τους και αυτές είναι οι εξής: α) οικιακής προέλευσης, β) βιομηχανικής προέλευσης, γ) όμβρια ύδατα και δ) νερό που προέρχεται από διήθηση/εισροή στο σύστημα αποχέτευσης. Ο βιομηχανικός τομέας έχει στοχοποιηθεί περισσότερο στην διαχείριση υγρών αποβλήτων λόγω της μεγάλης ποικιλίας ρύπων και της μεταβλητότητας στην σύστασή τους. Αυτό οφείλεται στο είδος και το μέγεθος της βιομηχανίας από όπου προέρχονται. Οι κύριες ομάδες ρύπων που συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι οι μικροοργανισμοί, οι οργανικοί, οι ανόργανοι και η βιολογικής προέλευσης ρύποι. Στους οργανικούς ρύπους κατατάσσονται οι υδρογονάνθρακες, ενώσεις που προέρχονται από τον κλάδο της φαρμακοβιομηχανίας, προϊόντα του γεωργικού και κτηνοτροφικού εμπορίου και τέλος οι βαφές. Στους ανόργανους ρύπους ξεχωρίζουμε κυρίως τα βαρέα μέταλλα (κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος κ.α.) αλλά και άλατα αυτών, ενώ σε αυτούς βιολογικής προέλευσης απαντώνται κυρίως μικροοργανισμοί (εντερόκοκκοι, βακτήρια-E.Coli, legionella, αυγά παρασιτικών σκουληκιών). Τα οικιακά λύματα είναι η μεγαλύτερη πηγή ανάπτυξης ρύπων σε επιφανειακά, υπόγεια και πόσιμα ύδατα με την βιομηχανία, τις υγειονομικές μονάδες, την κτηνοτροφία και την γεωργία να ακολουθούν.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα βιομηχανίας υψηλού κινδύνου είναι η βιομηχανία παραγωγής μπαταριών στην οποία γνωρίζουμε ότι χρησιμοποιείται νερό στο στάδιο της παρασκευής διαλυμάτων ηλεκτρολυτών με αποτέλεσμα τα λύματά της να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων όπως καδμίου, νικελίου και αργύρου. Η φαρμακευτική βιομηχανία είναι επίσης στην κορυφή της πυραμίδας παραγωγής επικίνδυνων λυμάτων και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το 99% περίπου του νερού χρησιμοποιείται από αυτές για την παραγωγή ουσιών που βελτιστοποιούν χαρακτηριστικά των φαρμακευτικών παρασκευασμάτων. Περνώντας στη συνέχεια στον τομέα της γεωργίας, ο οποίος όπως και η βιομηχανία έχει στοχοποιηθεί για ένα μεγάλο ποσοστό ρύπανσης, βλέπουμε ότι παράγει μια ποικιλία τοξικών ενώσεων, οργανικών, ανόργανων (διαλυμένα ορυκτά), θρεπτικά όπως ο φώσφορος, το νάτριο, το κάλιο που συναντώνται στα λιπάσματα και παθογόνων μικροβίων όπως βακτήρια και ιοί. Τέλος, αναφερόμενοι στην κλωστοϋφαντουργία την

γρηραιότερη των προαναφερθέντων βιομηχανιών, παρατηρούμε την εκτενή επεξεργασία των αποβλήτων της που περιλαμβάνει την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών, κolloειδών, διαλυμένων οργανικών ενώσεων και τέλος αφαίρεση βαφών/χρωστικών.

2.2 Κατηγοριοποίηση λυμάτων με βάση ποιοτικά χαρακτηριστικά

Στην διαχείριση υγρών αποβλήτων είναι πολύ δύσκολος ο προσδιορισμός ενός ενιαίου τρόπου επεξεργασίας λόγω της τεράστιας ανομοιομορφίας που παρουσιάζουν ως προς το είδος και την προέλευση των ρύπων, λόγω της εισαγωγής μιας πληθώρας νέων σκευασμάτων στην αγορά. Άρα μπορούμε εύκολα να συμπεράνουμε ότι η προσπάθεια προσδιορισμού και ανάλυσης των ρύπων ξεχωριστά είναι πολύ χρονοβόρα και πολυέξοδη διαδικασία. Ωστόσο είχε δημιουργηθεί μια ανάγκη για τη δημιουργία ενός τρόπου κατάταξης των ρύπων που θα διευκόλυνε την επιλογή μεθόδου διαχείρισής τους. Για τον λόγο αυτό η επεξεργασία των ρύπων γίνεται μέσω της κατηγοριοποίησης τους σε ομάδες με γνώμονα τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Στα φυσικά χαρακτηριστικά έχουμε τη θερμοκρασία, το χρώμα, την οσμή, την θολότητα και τα ολικά στερεά. Στα χημικά χαρακτηριστικά διακρίνουμε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα οργανικά και ανόργανα συστατικά τα οποία χωρίζονται περαιτέρω σε: α) Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο, β) Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο, γ) Ολικός Οργανικός Άνθρακας, δ) Ολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο και ε) Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο ενώ τα ανόργανα σε: α) pH, β) Χλωρίδια, γ) Αλκαλικότητα, δ) Ολικό Άζωτο, ε) Ολικός Φώσφορος, στ) Θείο, ζ) Τοξικές ενώσεις και στοιχεία. Στα βιολογικά χαρακτηριστικά έχουμε τα είδη των μικροοργανισμών που απαντώνται όπως: βακτήρια, αρχαία, άλγη, μύκητες, πρωτόζωα, ιούς και παρασιτικά σκουλήκια (helminths).

2.2.1 Ολικά Στερεά (ΟΣ ή Total Solids/TS):

Όλοι οι ρύποι που περιέχονται στο μείγμα των υγρών αποβλήτων συμβάλλουν στον εμπλουτισμό του με στερεά, εκτός από αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα ή το οξυγόνο που είναι διαλυμένα στο υγρό. Χωρίζονται σε κατηγορίες με βάση το μέγεθος και την κατάσταση στην οποία βρίσκονται, τα χημικά χαρακτηριστικά τους και την ικανότητά τους να καθιζάνουν ή όχι.

Με βάση το μέγεθος διακρίνονται σε:

- Διηθούμενα στερεά (Filtered Solids-FS): Σωματίδια μικρού μεγέθους που έχουν την δυνατότητα να περάσουν από φίλτρο συγκεκριμένης διατομής πόρων (1.2μm) και να μην συγκρατηθούν.
- Μη διηθούμενα ή αιωρούμενα στερεά (Suspended Solids-SS): Τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους που συγκρατούνται από το φίλτρο.

Υπάρχει μια ενδιάμεση κατηγορία στερεών η οποία δεν μπορεί να υποστεί φίλτρανση με τη χρήση διηθητικού χαρτιού αλλά έχουν μικρό μέγεθος το οποίο δεν τους προσδίδει απαραίτητα την ώθηση προς καθίζηση ή διάλυση στο νερό. Αυτά ονομάζονται κολλοειδή και μπορούν να απομακρυνθούν με μεθόδους όπως η βιολογική οξείδωση και η θρόμβωση. Βέβαια μέσα από αναλύσεις νερού με τη χρήση μεθόδου απλής διήθησης με φίλτρο έδειξαν ότι το μεγαλύτερο μέρος των κολλοειδών σωματιδίων είναι διαλυμένα.

Με βάση χημικά χαρακτηριστικά:

- Πτητικά στερεά (Volatile): Το οργανικό κλάσμα του μίγματος το οποίο όταν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες θα υποστεί οξείδωση. Αντιπροσωπεύουν μια εκτίμηση του ποσοστού της οργανικής ύλης που βρίσκεται στα λύματα.
- Μη πτητικά στερεά (Fixed): Το οργανικό κλάσμα του μίγματος το οποίο όταν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες δεν θα οξειδωθεί. Αντιπροσωπεύει μια εκτίμηση του ανόργανου φορτίου των λυμάτων.

Με βάση την ικανότητα καθίζησης διακρίνουμε:

- Καθιζάνοντα στερεά (Settleable): Το τμήμα των στερεών που μπορούν και καθιζάνουν σε κώνο Imhoff πριν το πέρας της μίας ώρας. Για την μέτρησή τους στο παράρτημα των αποτελεσμάτων χρησιμοποιούνται οι μονάδες ml στερεών που καθιζάνουν ανά 1L διαλύματος.
- Μη καθιζάνοντα στερεά (Non Settleable): Το τμήμα των στερεών τα οποία αδυνατούν να υποστούν καθίζηση σε κώνο Imhoff κατά τη διάρκεια της μιας ώρας και συνήθως δεν αναφέρονται στο παράρτημα των αποτελεσμάτων.

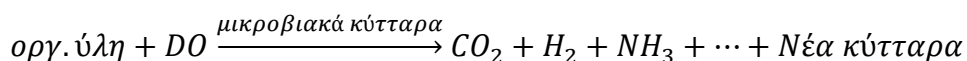
2.2.2 Οργανικά συστατικά:

Αποτελούν το κύριο συστατικό/ρύπο των υγρών αποβλήτων και απομακρύνονται συνήθως βιολογικά μέσω της οξείδωσης από μικροοργανισμούς. Οι κύριες κατηγορίες οργανικών

ουσιών που απαντώνται στο μείγμα των υγρών αποβλήτων είναι: οι πρωτεΐνες που κυριαρχούν με το μεγαλύτερο ποσοστό εμφάνισης 40-60%, οι υδατάνθρακες 25-50%, τα έλαια και τα λίπη 10% και τέλος ουρία, επιφανειοδραστικές ουσίες (συναντώνται πολύ συχνά στα απορρυπαντικά), φαινόλες, παρασιτοκτόνα και άλλα ξενοβιοτικά συστατικά σε μικρότερο ποσοστό. Οι οργανικές ενώσεις αζώτου εμφανίζονται κυρίως ως πρωτεΐνες, αμίνες και ουρία. Ο χαρακτηρισμός, βέβαια, κάθε οργανικής ένωσης στις παραπάνω κατηγορίες δεν είναι πρακτικός στην αποτίμηση τους στο μίγμα των λυμάτων λόγω του μεγάλου εύρους που περιέχονται σε αυτό. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται άμεσοι ή έμμεσοι τρόποι μέτρησης. Στις άμεσες μεθόδους έχουμε τον Ολικό Οργανικό Άνθρακα (Total Organic Carbon) όπου μετράει χονδρικά τη συγκέντρωση της οργανικής ύλης. Οι έμμεσες μέθοδοι όπως: το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand) και το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) προσδιορίζουν την απαίτηση σε οξυγόνο για τη βιολογική ή χημική οξείδωση των ενώσεων.

2.2.3 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand - BOD)

Σύμφωνα με τον Κούγκολο (2007, σελ.59) με τον όρο αυτό αναφερόμαστε «στην ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου (ΔΟ ή Dissolved Oxygen, DO) που απαιτείται για την βιοχημική οξείδωση οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου από μικροοργανισμούς σε αερόβιες συνθήκες». Η εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση είναι:



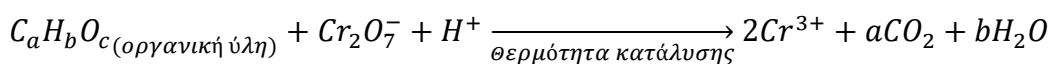
Η μέτρηση του BOD εργαστηριακά χρειάζεται συνολικά 20 ή περισσότερες μέρες (Τελική Βιοχημική Απαίτηση Οξυγόνου ή Ultimate Biochemical Oxygen Consumption, BOD_u) για να μπορέσει να σταθεροποιηθεί και το ποσοστό οργανικής ύλης που οξειδώνεται ανέρχεται στο 90-95%. Για πρακτικούς λόγους μείωσης χρόνου όμως αναπτύχθηκαν κάποιες παραλλαγές όπως το BOD_5 που είναι η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου κατά την πέμπτη ημέρα. Το BOD_5 αρχικά χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί ένα αναμενόμενο εύρος του τελικού BOD, αλλά αποδείχθηκε ως ένας αρκετά ακριβής και σύντομος προσδιορισμός του BOD_u . Η ιδανική θερμοκρασία επώασης του δείγματος λυμάτων βρέθηκε να είναι οι 20°C αφού σε διαφορετικές θερμοκρασίες ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών φαίνεται να επηρεάζεται με διαφορετικούς τρόπους, ενώ η οξείδωση της οργανικής ύλης αγγίζει το 60-70%.

2.2.3.1 Νιτρογενώς Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Nitrogenous Biochemical Oxygen Demand -NBOD)

Κατά την ανάλυση του BOD είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη η κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου για την διαδικασία της νιτροποίησης από τους μικροοργανισμούς. Το σύνολο ενδιαφέροντος που χρειάζεται να μελετηθεί είναι οι βιολογικοί παράγοντες που υπάρχουν στα λύματα και είναι υπεύθυνοι για την οξείδωση της οργανικής ύλης και κυρίως ενώσεων που περιέχουν άνθρακα. Όμως μετά το πέρας κάποιων ημερών, περίπου στις 15 με 20, ενεργοποιείται η δράση των αυτότροφων νιτροποιητικών μικροοργανισμών, συνήθως αναφερόμαστε σε βακτήρια, τα οποία για την διεργασία οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρικά χρειάζονται ποσότητες οξυγόνου. Έτσι η μέτρηση του BOD μετά από πέντε ημέρες όπου η οργανισμοί είναι δεν έχουν ξεκινήσει την διεργασία αυτή, μπορεί να αποτελέσει μια αντιπροσωπευτική ένδειξη της ανόθευτης ποσότητας οξυγόνου για την οξείδωση των οργανικών. Το Νιτρογενώς Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο αθροιστικά με την Ανθρακούχο Βιοχημική Απαίτηση σε Οξυγόνο (CBOD), δηλαδή η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου από ανθρακούχες πηγές όταν οι νιτροποιητικοί οργανισμοί αναστέλλονται και μετριέται η καθαρή παραγωγή CO₂, συνθέτουν το επονομαζόμενο BOD.

2.2.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand -COD)

Ο Κούγκολος αναφέρεται στο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ως: «την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου σε CO₂ και H₂O από ισχυρό οξειδωτικό μέσο σε όξινες συνθήκες». Το πιο σύνηθες οξειδωτικό που χρησιμοποιείται είναι το διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇) και θειικός άργυρος (AgSO₄) ως καταλύτης, ενώ η αντίδραση που διέπει την διεργασία είναι η εξής:

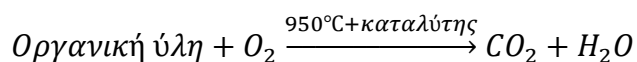


Η περίσσεια Cr₂O₇⁻ της αντίδρασης τιτλοδοτείται και έτσι προσδιορίζεται η χημική απαίτηση σε οξυγόνο. Η τιμή του COD είναι συνήθως μεγαλύτερη της τιμής του BOD, εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας των ενώσεων που οξειδώνονται χημικά σε σύγκριση με βιολογικά. Η διαδικασία μέτρησης και προσδιορισμού του COD απαιτεί συνήθως δύο με τρεις ώρες.

2.2.5 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon -TOC)

Ανήκει στις άμεσες μεθόδους προσδιορισμού της οργανικής ύλης μέσω της μέτρησης του άνθρακα που συναντάται στη μορφή διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) όπως αυτό

παράγεται από την αντίδραση. «Μέτρηση του CO_2 που παράγεται κατά την πλήρη οξείδωση του άνθρακα των οργανικών ουσιών σε υψηλή θερμοκρασία ($950^\circ C$) με παρουσία καταλύτη». Η αντίδραση που πραγματοποιείται σε αυτή τη μέθοδο μέτρησης είναι:



Για να μπορέσουν να εξαχθούν τα αποτελέσματα που να ανταποκρίνονται όσο πιο κοντά στην πραγματική συγκέντρωση θα πρέπει πρώτα να γίνει αερισμός του μείγματος ώστε οι ανόργανες ενώσεις (CO_2, HCO_3^-) να μπορέσουν να απομακρυνθούν για να μην επηρεάζουν την τιμή της συγκέντρωσης των οργανικών. Ο χρόνος που χρειάζεται αυτή η ανάλυση ανέρχεται στα 10λεπτά μέγιστο αλλά λόγω του ακριβούς εξοπλισμού χρησιμοποιείται μόνο σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

2.2.6 Άζωτο

Στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων το άζωτο βρίσκεται σε διαφορετικές μορφές και φάσεις οξείδωσης. Οι κύριες μορφές που εμφανίζεται είναι το οργανικό άζωτο (N_0) και η αμμωνία (NH_3). Αποτελεί σημαντικό θρεπτικό που υποβοηθά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στις διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων αλλά όταν βρίσκεται σε περίσσεια στο μείγμα των αποβλήτων συνεπάγει και την υπερανάπτυξη άλγεων που οδηγεί με τη σειρά του στο φαινόμενο του ευτροφισμού επειδή το σύστημά δεν ανανεώνεται φυσικά όπως στην περίπτωση των ποταμών (τρεχούμενο νερό). Παράλληλα επειδή το άζωτο αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα όπως αναφέραμε η απουσία του από το σύστημα επεξεργασίας δημιουργεί ένα ακατάλληλο περιβάλλον για την χλωρίδα των μικροβίων. Το άζωτο που συμμετέχει στην διεργασία της νιτροποίησης αυξάνει την κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου άρα και το κόστος διαχείρισης αλλά όμως κατά την απονιτροποίηση (νιτρικό ανιόν NO_3^- σε αέριο άζωτο) μπορούμε να έχουμε εξοικονόμηση στην κατανάλωση οξυγόνου και αλκαλικότητας υπό ελεγχόμενες συνθήκες ή μείωση της ικανότητας καθίζησης της λυματολάσπης όταν οι συνθήκες δεν είναι ελεγχόμενες. Με τον προσδιορισμό της μορφής αζώτου που εμφανίζεται στα λύματα μπορούμε να καθορίσουμε το στάδιο της ρύπανσης. Δηλαδή στην αρχή με την είσοδο των λυμάτων στο σύστημα το άζωτο δεν έχει ακόμα παραληφθεί από τους μικροοργανισμούς οπότε συναντάται στην μορφή του οργανικού αζώτου ή της αμμωνίας ενώ με το πέρασμα του χρόνου και αφού έχει επεξεργαστεί συναντάται ως NO_3^- . Ο προσδιορισμός του αζώτου εργαστηριακά γίνεται

μέσω της μεθόδου Kjeldahl. Η μέθοδος αυτή μετρά τις ποσότητες οργανικού αζώτου (προέρχεται από τις πρωτεΐνες), αμμωνίας (μέσω της ουρίας αλλά υδρολύεται ταχύτατα) και νιτρωδών (NO_3^- και NO_2^-) τα οποία βρίσκονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις που δεν επηρεάζουν ιδιαίτερα την μέτρηση. Η μέτρηση αυτή συναντάται στην βιβλιογραφία ως Ολικό Άζωτο Kjeldahl (Total Kjeldahl Nitrogen).

2.2.7 Φώσφορος

Ο φώσφορος είναι επίσης ένα σημαντικό στοιχείο των υγρών αποβλήτων το οποίο συναντάται ως οργανική και ανόργανη μορφή. Το ανόργανο τμήμα το φωσφόρου αποτελεί το 60-70% του συνόλου και είναι κυρίως ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά. Ενώ το οργανικό τμήμα συμμετέχει στο COD και διακρίνεται περαιτέρω σε βιοαποικοδομήσιμο και μη που περιέχουν ενώσεις διαλυτές ή σε σωματιδιακή μορφή. Τα ορθοφωσφορικά είναι ενώσεις διαλυτές ενώσεις πολύ σταθερές που είναι σημαντικά για την βιολογική διεργασία του μεταβολισμού. Λόγω της εξάρτησής τους από το pH εμφανίζουν διάφορες μορφές όπως PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ και H_3PO_4 με την επικρατέστερη να είναι το HPO_4^{2-} . Ενώ τα πολυφωσφορικά είναι πολύπλοκα μόρια ($P_2O_7^{2-}$) τα οποία υδρολύονται με αργό τρόπο και μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά. Κάποιος μπορεί να εντοπίσει τις προαναφερθέντες ενώσεις σε χημικά σκευάσματα του απλού νοικοκυριού όπως τα απορρυπαντικά και διάφορα καθαριστικά εκτός από τα λύματα. Ένας άλλος τρόπος κατηγοριοποίησής του είναι σε διαλυτό και σε φώσφορο με σωματιδιακή μορφή. Ο διαλυτός φώσφορος είναι στο μεγαλύτερο μέρος του ανόργανος και αποτελείται από τα ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά ενώ ένα μικρό κομμάτι αποτελείται από φώσφορο που έχει συνδεθεί με διαλυτά οργανικά μόρια. Ο φώσφορος σωματιδιακής μορφής είναι μόνο οργανικός που έχει προσκολληθεί πάνω σε σωματίδια οργανικής φύσεως.

2.2.8 Μέταλλα – Τοξικές ενώσεις και στοιχεία

Στο σύστημα διάθεσης των υγρών αποβλήτων υπάρχουν ενώσεις που δεν αποτελούν άμεσο στόχο των διεργασιών επεξεργασίας αλλά μπορούν να παραμείνουν στο σύστημα και να επηρεάσουν την βιολογική επεξεργασία αλλά και την ποιότητα της εκροής (E.I.P. Volcke, K.Solon, Y.Comeau, M.Henze, 2023). Το ΦΕΚ 665/B/1-11-85 ορίζει ένα απόβλητο ως τοξικό και επικίνδυνο όταν: «περιέχει ουσίες ή έχει ρυπανθεί από τις ουσίες ή ύλες σε ποσότητες ή περιεκτικότητες τέτοιες ώστε να αποτελούν κίνδυνο για την υγεία ή το Περιβάλλον». Τα οικιακά απόβλητα είναι ο συνήθης ύποπτος για εισαγωγή επικίνδυνων

ρύπων λόγω της ύπαρξης φαρμακευτικών προϊόντων, προϊόντων προσωπικής υγιεινής ενώ στις αγροτικές κοινωνίες έχουμε μεγάλα ποσοστά γεωργικών παρασκευασμάτων όπως φυτοφάρμακα. Τα αντιβιοτικά αποτελούν την πιο ανησυχητική ομάδα φαρμακευτικών προϊόντων λόγω του ότι αν παρουσιαστούν μεγάλες ποσότητες αυτών στα λύματα τόσο οι μικροοργανισμοί που είναι ωφέλιμοι για την βιολογική τους επεξεργασία όσο και οι μικροοργανισμοί στόχοι θα θανατωθούν και αν όχι θα υποστούν σοβαρές βλάβες ή και μείωση των πληθυσμών. Ενώ η συνεχή έκθεση σε αντιβιοτικά οδηγεί συνήθως σε ανθεκτικότητα στην έκθεσή τους σε αυτά. Στα φυτοφάρμακα το πρόβλημα είναι αρκετά εκτενές και χαοτικό λόγω της μεγάλης ανάπτυξης της βιομηχανίας και την εισαγωγή νέων τροποποιημένων προϊόντων που τόσο η δομή όσο και το μεγάλο εύρος στο pH, μπορεί να ποικίλει από ακραία όξινο 0.5 έως ακραία αλκαλικό 14, είναι ικανά να αλλάζουν γρήγορα την ποιότητα του νερού. Τα προϊόντα προσωπικής υγιεινής όπως αντιηλιακά, εντομοαπωθητικά, επιφανειοδραστικά, αρώματα είναι συχνά εμφανιζόμενα στα υγρά απόβλητα ενώ οι ποσότητες ποικίλουν ανάλογα την εποχή αλλά και τη γεωγραφική περιοχή. Σε σύγκριση με τα φαρμακευτικά προϊόντα δεν υπόκεινται σε σημαντικές αλλοιώσεις στη δομή του μορίου τους λόγω της φύσης τους να δρουν στην επιφάνεια του δέρματος άρα και να μην εξαρτώνται από τον ανθρώπινο μεταβολισμό. Τα μέταλλα που κατατάσσονται επίσης στους ρύπους υψηλής προτεραιότητας με τον χαλκό, τον μόλυβδο, το χρώμιο, το αρσενικό, το νικέλιο και το βόριο να έχουν χαρακτηριστεί ως τοξικά για τους μικροοργανισμούς. Οι ξενοβιοτικές ουσίες που πλέον εμφανίζονται πολύ συχνά στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων και κάποια σκευάσματα από τις κατηγορίες που αναφέραμε προηγουμένως υπεισέρχονται στην κατηγορία των ξενοβιοτικών ουσιών. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε, λοιπόν, σε χημικές ενώσεις που απελευθερώνονται στο περιβάλλον από τον άνθρωπο και τις προσλαμβάνουν οι οργανισμοί.

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο από όλες και στην Ελλάδα αποτελούν το πιο κοινό είδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Αυτό οφείλεται στο ότι η βιολογική επεξεργασία είναι μια εκτενώς μελετημένη τεχνική, με αποδοτικότητα οικονομικά προσιτή η οποία μπορεί και προσαρμόζεται ανάλογα με τις ανάγκες της τοπικής κοινωνίας. Ωστόσο ένα από τα βασικά μειονεκτήματα, τα οποία οδήγησαν στην αναζήτηση άλλων τεχνικών, είναι η δυσκολία ή και ανικανότητα πολλές φορές τήρησης των επιπέδων αποδόμησης επικίνδυνων και τοξικών ενώσεων όπως οι POPs (Persistent Organic Pollutants). Οι ρύποι την κατηγορίας POP αναφέρονται στην ελληνική βιβλιογραφία ως

έμμονοι οργανικοί ρύποι που σημαίνει ότι αυτό που τους χαρακτηρίζει είναι ο τεράστιος χρόνος παραμονής τους στο περιβάλλον και σε αυτή την περίπτωση στα απόβλητα. Συγκεκριμένα όπως αναφέρει ο κανονισμός (ΕΕ) 2019/1021 του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου “Οι εν λόγω χημικές ουσίες δεν γνωρίζουν σύνορα και διατηρούνται επί μακρόν στο περιβάλλον μεταφερόμενες σε μεγάλες αποστάσεις μακριά από τις πηγές τους, βιοσυσσωρεύονται μέσω της τροφικής αλυσίδας και ενέχουν κινδύνους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Απαιτείται επομένως η λήψη περαιτέρω αποτελεσματικών μέτρων σε διεθνές επίπεδο ώστε να προστατευθούν η ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον από τους εν λόγω ρύπους”. Έτσι έχουν θεσπιστεί όρια στις τιμές τους, αλλά ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται ως POP; Εντομοκτόνα και προϊόντα της αγροβιομηχανίας όπως το DDT (δίχλωρο-δифαινυλοτριχλωροαιθέριο), ενώσεις της βιομηχανίας χημικών όπως τα PCB (πολυχλωριωμένα διφαινύλια) και PCT τα οποία είναι καρκινογόνα και επίσης παραπροϊόντα της βιομηχανικής δραστηριότητας και καύσης όπως οι διοξίνες και τα φουράνια.

Πίνακας 2 Ποσότητες και τρόποι εισόδου των ρύπων στο περιβάλλον (Πηγή: [A. Babu Ponnusami, Sanyukta Sinha, Hridya Ashokan, Mathew V Paul, Sai Prashant Hariharan, J. Arun, K.P. Gopinath, Quynh Hoang Lee and Arivalagan Pugazhendhi, 2023](#) και Γ. Λυμπεράτος και Δ. Βαγενάς, σ.50-75)

Ρύποι	Ποσότητες που απαντώνται στο περιβάλλον (Τυπική συγκέντρωση)	Τρόπος εισόδου
Αιωρούμενα στερεά (SS)	10-500mg/L	Εκπομπές καυσαερίων οχημάτων, κατασκευαστικές εργασίες, έδαφος, απορρίμματα, εναπόθεση από την ατμόσφαιρα
Διαλυμένη οργανική ύλη	100-500mg/L	Προϊόντα αποσύνθεσης φυτικής ύλης, βακτηρίων, φυκιών
Θρεπτικά συστατικά	Άζωτο: 10-80mg/L Φώσφορος: 1-10mg/L	Λιπάσματα, ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα, λύματα
Παθογόνοι μικροοργανισμοί	Οι συγκεντρώσεις αλλάζουν ανάλογα με το είδος των λυμάτων.	Αστικά λύματα

	Τυπικές συγκεντρώσεις κολοβακτηριοειδών βακτηρίων: 1000-10 ⁶ cfu ανά 100ml λύματος	
Βαρέα Μέταλλα	1-10μg/L	Βιομηχανικά απόβλητα
Οργανικοί ρύποι	0.01-10μg/L	Βιομηχανική απορροή, οικιακά και αγροτικά απόβλητα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (Advanced Oxidation Processes- AOPs)

3.1 Οξείδωση δια “υγρού αέρα” (Wet Air Oxidation)

Παρουσιάστηκε πρώτη φορά την δεκαετία του 1950 από τον δημιουργό της J.F. Zimmerman και μετά αποτέλεσε, όπως η διεργασία Fenton, την βάση για αντίστοιχες διεργασίες όπως η καταλυτική οξείδωση δια υγρού αέρα (CWAO) και η καταλυτική οξείδωση δια υγρού αέρα σε υπερκρίσιμες συνθήκες (SCWAO). Αρχικά χρησιμοποιήθηκε από την βιομηχανία για παραγωγή τεχνητής αρωματικής βανίλιας και στη συνέχεια για επεξεργασία της βιολογικής ιλύος και της ιλύος χαρτοποιίας (K. Hii, S.Baroutian, R.Parthasarathy, D.J.Gapes, N.Eshtiaghi). Ανήκει στις θερμικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων ενώσεων σε υδατικό διάλυμα ή αιώρημα με τη χρήση οξυγόνου ή αέρα και την παρουσία ή όχι καταλύτη. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην μέθοδο αυτή έχουν πολλές ομοιότητες με την αποτέφρωση, έτσι οι ουσίες που είναι ικανές να αποτεφρωθούν μπορούν και οξειδώνονται. .

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε απόβλητα στην υγρή φάση, πολτούς και ιλύ που είτε είναι πολύ αραιά για να αποτεφρωθούν είτε πολύ συμπυκνωμένα και τοξικά για να μπορεί να εφαρμοστεί βιολογική επεξεργασία. Με τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών (125-320°C) και πιέσεων (0,5-20MPa) το οξυγόνο που παρέχεται στο σύστημα, ως αμιγές οξυγόνο ή ως αέρας, δρα σαν οξειδωτικό ακολουθώντας την παραγωγή ενώσεων όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό όταν γίνει πλήρης οξείδωση. Η άσκηση πίεσης αυξάνει τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου με αποτέλεσμα να επιταχύνει τη διαδικασία της οξείδωσης. Με αυτή τη διεργασία πετυχαίνουμε την μετατροπή των τοξικών ενώσεων σε αβλαβείς με ποσοστό επιτυχίας που αγγίζει έως και το 99%. Οι ενώσεις βέβαια που δεν μπορούν να οξειδωθούν πλήρως παράγουν ενδιάμεσα προϊόντα, όπως τα καρβοξυλικά οξέα.

Για να μπορέσουμε να περιγράψουμε τα στάδια της Οξείδωσης με Υγρό Αέρα (WAO) θα πρέπει πρωτίστως να αναφέρουμε ότι η ιλύς που προκύπτει από τα επεξεργασμένα λύματα είναι ένα πλούσιο μίγμα εμπλουτισμένο με διάφορα συστατικά τα οποία αλλάζουν ανάλογα με την προέλευση της λάσπης. Μπορούμε όμως να διακρίνουμε κάποιες

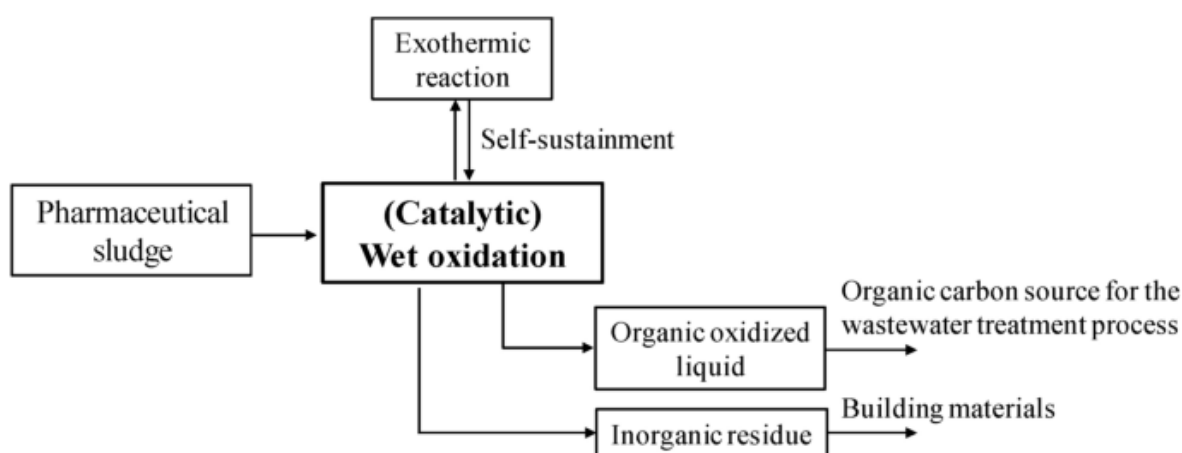
κατηγορίες ενώσεων που εμφανίζονται συχνότερα σε αυτή και είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια.

Το πρώτο βήμα είναι να μετατραπούν οι σύνθετες αδιάλυτες οργανικές ενώσεις σε απλούστερες διαλυτές όπως σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα. Τα πιο μικρά σε μέγεθος μόρια οξειδώνονται εύκολα και αργότερα μετατρέπονται σε ενώσεις εύκολα βιοδιασπώμενες όπως CO_2 , διάφορα ανόργανα άλατα και νερό. Όπως αναφέρουν και οι Hii et al (2014) ο μηχανισμός καταστροφής λυματολάσπης της WAO μπορεί να απλουστευθεί σε δύο κύριες κατευθυντήριες οδούς: στην άμεση και στην έμμεση. Η άμεση οδός επιτυγχάνεται με την αντίδραση των ενδιάμεσων προϊόντων, που αναφέρθηκαν παραπάνω, με το οξυγόνο και την οξειδωσή τους σε CO_2 . Ενώ, τέλος, η έμμεση τα ενδιάμεσα προϊόντα υπεισέρχονται σε μια σειρά αντιδράσεων, πρώτα υδρόλυσης σχηματίζοντας σταθερά ενδιάμεσα προϊόντα για παράδειγμα οξικό (ή αλλιώς καρβοξυλικό) οξύ και στη συνέχεια αυτά μετατρέπονται σε CO_2 .

3.2 Καταλυτική οξείδωση δια υγρού αέρα (Catalytic Wet Air Oxidation)

Αποτελεί εξέλιξη της υγρής οξείδωσης με αέρα και αφορά λύματα που έχουν μεγάλη συγκέντρωση σε οργανικές ενώσεις, είναι δύσκολο ή δεν μπορούν να υποστούν βιοαποικοδόμηση. Είναι, λοιπόν, μια τεχνολογία επεξεργασίας η οποία πετυχαίνει υψηλό βαθμό ανοργανοποίησης, απομάκρυνση υψηλής συγκέντρωσης COD, ικανοποιητικό διαχωρισμό αλάτων αλλά και ένα πολύ σημαντικό μέρος της, που διαχωρίζει τις ΠΟΜΑ από τις συμβατικές τεχνικές, την μη παραγωγή παραπροϊόντων τοξικών από την διεργασία. Η μέθοδος αυτή προτιμάται έναντι του προκατόχου της λόγω των ήπιων συνθηκών κατά τις οποίες λειτουργεί.

Η παρουσία καταλύτη στην διεργασία μειώνει τα επίπεδα θερμοκρασίας και πίεσης γεγονός που οδηγεί στην αποφυγή δημιουργίας όξινου περιβάλλοντος στο σύστημα των αντιδράσεων. Ομοίως με την WAO οι οργανικές ενώσεις μπορούν να ανοργανοποιηθούν πλήρως σε CO_2 και νερό ή να οξειδωθούν μερικώς σε ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους με την προσθήκη αέρα/οξυγόνου και κατάλληλης ποσότητας καταλύτη στο σύστημα. Ενώ οι ενώσεις μικρού μοριακού βάρους μπορούν να οξειδώνονται πλήρως σε CO_2 και νερό με την προσθήκη επιπλέον ενέργειας, για το σπάσιμο των δεσμών των μορίων τους, λόγω της ανθεκτικότητάς τους.



Εικόνα 2 Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου CWO για την επεξεργασία ιλύος φαρμακευτικών λυμάτων
(Πηγή: [Zeng, X., Liu, J. & Zhao, J., 2023](#))

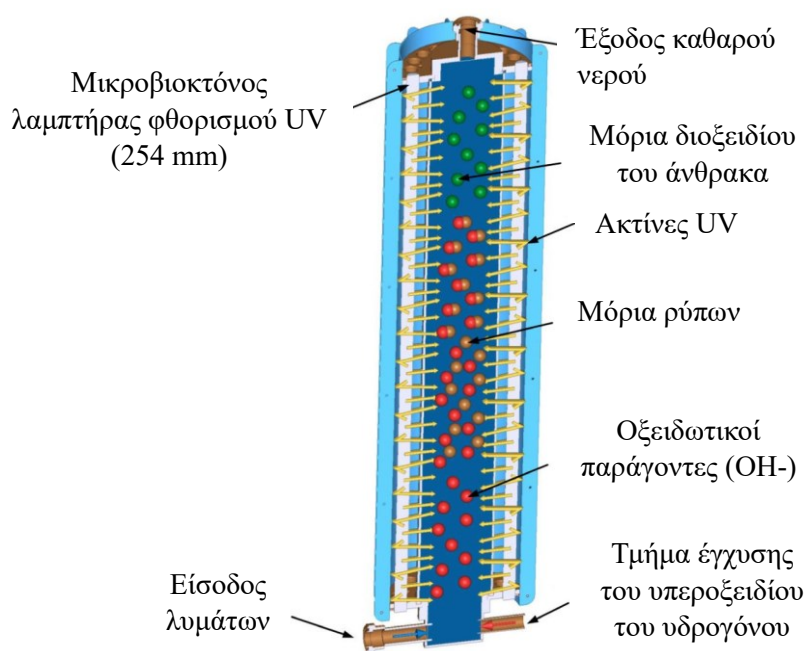
Η πλήρης ανοργανοποίηση των σύνθετων ενώσεων απαιτεί ένα αρκετά μεγάλο ποσό ενέργειας για να μπορέσουν να φτάσουν στο σημείο της πλήρους οξείδωσής τους. Για το λόγο αυτό προτιμάται η μερική τους διάσπαση σε ενδιάμεσα προϊόντα των οποίων η τοξικότητα δεν αποτελεί πλέον πρόβλημα.

3.3 Φωτοχημική Οξείδωση

Η μέθοδος της φωτοχημικής οξείδωσης αποτελεί μια απλουστευμένη μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μικρές συγκεντρώσεις (<200mg/L). Στηρίχθηκε στην οξειδωτική ικανότητα των ριζών υδροξυλίου που παράγονται από την έκθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην υπεριώδη ακτινοβολία. Ενώ έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως ως μέθοδος απολύμανσης τόσο επιφανειακών υδάτων σε περιπτώσεις χρησιμοποίησης του νερού αυτού

ως πόσιμο, όσο και σε λύματα από μονάδες εκτροφής ζώων για την εξάλειψη πιθανών ουσιών και μικροοργανισμών που πρόκειται να απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Ανήκει στην χημικές διεργασίες και είναι ευρέως γνωστή στον κλάδο της φυσικής της ατμόσφαιρας λόγω της συμμετοχής της στην δημιουργία του φωτοχημικού νέφους καθώς τα οξειδία του αζώτου, οι πτητικές οργανικές ενώσεις και το οξυγόνο αντιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία προς την παραγωγή όζοντος και διάφορων άλλων δευτερογενών ρύπων.

Η διεργασία αυτή ενισχύει την εγγενή οξειδωτική της φύση που οφείλεται στη παρουσία μιας ισχυρά οξειδωτικής ένωσης, του υπεροξειδίου του υδρογόνου, με την διάσπαση των δεσμών οξυγόνου και την παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών ριζών ($-OH$) για την διάσπαση οργανικών ρύπων και μικροβιακών παραγόντων. Οι ρίζες αυτές είναι ιδιαίτερα ασταθής όταν βρίσκονται ελεύθερες στην φύση και για τον λόγο αυτό παρατηρείται ο ταχύτατος ανασυνδυασμός τους, ενώ σε αυτή τη μέθοδο έχει βρεθεί ότι για την παραγωγή κάθε μιας $-OH$ χρειάζεται περίπου ένα κβάντο φωτός που απορροφάτε στο εύρος 200-300nm.



Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης φωτοχημικής οξείδωσης της εταιρείας [Dekonta](#)

3.4 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

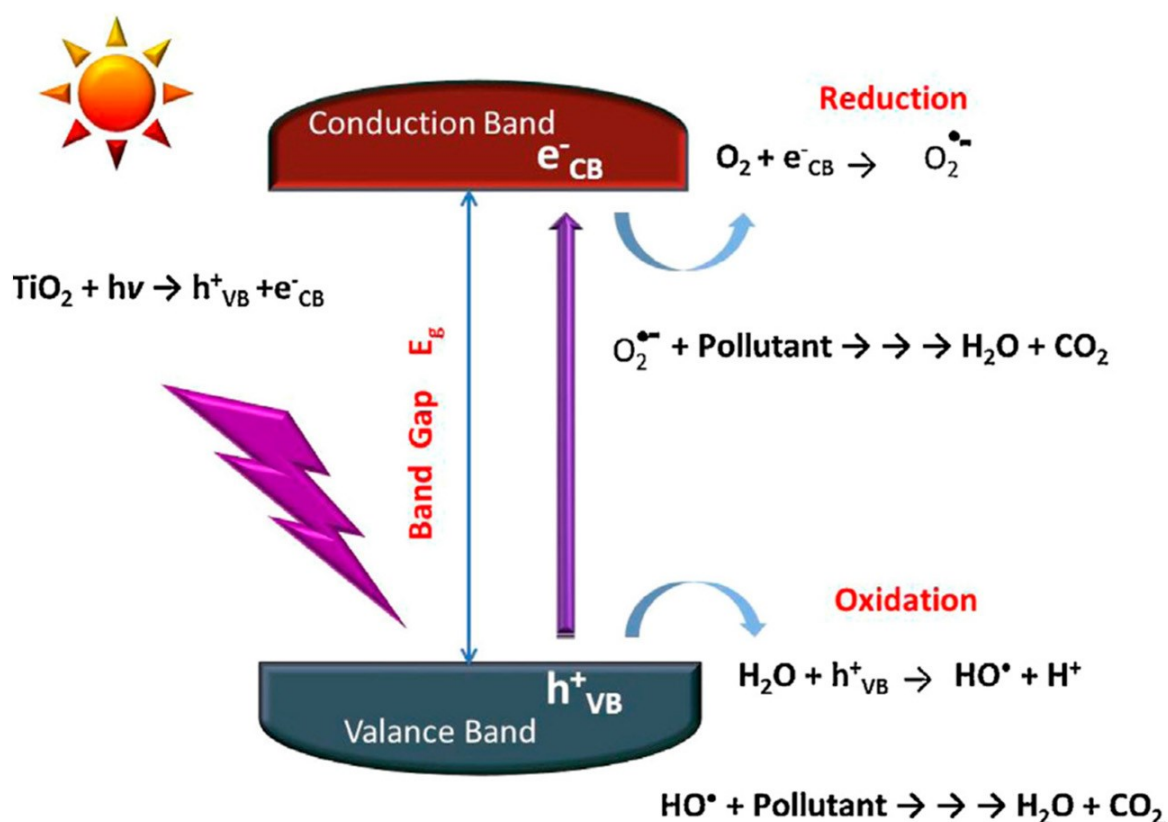
Η φωτοκατάλυση είναι μια πράσινη μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων που περιέχονται στα απόβλητα

βιομηχανιών χρήσης βαφών όπως η κλωστοϋφαντουργία, στα φαρμακευτικά και τα βιομηχανικά απόβλητα αλλά και για την αδρανοποίηση μικροοργανισμών (φωτοκαταλυτική απολύμανση). Ο βασικός μηχανισμός της μεθόδου είναι η χρήση φωτοκαταλυτών για την μετατροπή της ενέργειας που παρέχεται από τα φωτόνια σε χημική. Η ενέργεια των φωτονίων μπορεί να είναι φυσικής προέλευσης, ηλιακή ακτινοβολία, ή τεχνητής προέλευσης με τη χρήση λαμπτήρων. Το εύρος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται είναι το υπεριώδες (συνηθέστερα UVA, δηλαδή $\lambda=320-400\text{nm}$) μέχρι το ορατό ($\lambda=400-700\text{nm}$).

Εφαρμόζουμε ακτινοβολία στο υδατικό διάλυμα των αποβλήτων το οποίο περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα ενός ημιαγωγού φωτοκαταλύτη, ο πιο διαδεδομένος για αυτή την μέθοδο είναι το οξειδίο του τιτανίου (TiO_2). Ο καταλύτης δεν μεταβάλλεται ούτε μετά το πέρας της αντίδρασης αλλά βοηθάει στην μείωση της απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης που χρειάζεται να ξεπεραστεί για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Συγκεκριμένα, θα πρέπει η ενέργεια που προσφέρεται από την ακτινοβολία να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ώστε να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Ως ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB) θεωρείται η ζώνη που σχηματίζεται όταν έχουν καλυφθεί οι θέσεις των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας πλήρως ενώ η αμέσως προηγούμενη ζώνη, επίσης πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band, VB). Η περιοχή ανάμεσα στις ενεργειακές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα και σε αυτή δεν επιτρέπει την είσοδο ηλεκτρονίων (band gap energy, E_g). Είναι γνωστό από την φυσική ότι οι ημιαγωγοί ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν λειτουργούν είτε ως μονωτές είτε ως αγωγοί. Το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από αυτό των μονωτών και έτσι τα ηλεκτρόνια μπορούν και μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν γίνεται αυτή η μεταφορά τα ηλεκτρόνια αφήνουν “οπές”, δηλαδή άδειες θέσεις από εκεί που έφυγαν. Σε αυτές πηγαίνουν γειτονικά ηλεκτρόνια σθένους για να τις καλύψουν. Οι οπές έχουν τη συμπεριφορά θετικά φορτισμένου ηλεκτρονίου. Στην ζώνη αγωγιμότητας έχουμε ελεύθερα ηλεκτρόνια που συμβολίζονται ως e^- αντί για οπές που συμβολίζονται ως h^+ .

Τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από την ακτινοβολία και δημιουργούν ζεύγη $e^- - h^+$ στη ζώνη σθένους αλλά και στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ζεύγη οπών ελεύθερων ηλεκτρονίων μπορούν να ανασυνδυαστούν ή να αντιδράσουν με ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη και προκαλούν οξείδωση ή αναγωγή των χημικών ενώσεων που έχουν προσκολληθεί. Τα ηλεκτρόνια σθένους (h^+) αντιδρούν με το νερό και οξειδώνονται προς τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια από την άλλη αντιδρούν με το οξυγόνο παράγοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου ή ιόντα μετάλλων τα οποία ανάγουν τις οργανικές ενώσεις και αυτές στη συνέχεια επικάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι οπές που έχουν σχηματιστεί έχουν ισχυρή οξειδωτική δράση (2.53V) ενώ ο αριθμός των ηλεκτρονίων που έχουν παραχθεί φωτοκαταλυτικά μειώνεται για να σχηματιστεί υπεροξείδιο από το οξυγόνο. Οι οπές δρουν οξειδωτικά με δύο κύριους μηχανισμούς, έναν έμμεσο και έναν άμεσο. Στον έμμεσο, πραγματοποιείται οξείδωση των υδροξυλομάδων της επιφάνειας του καταλύτη σε ρίζες υδροξυλίου ενώ στον άμεσο, όπως φαίνεται και από το επίθετο, οι οπές οξειδώνουν απευθείας τους ρύπους της επιφάνειας του ημιαγωγού. Ο έμμεσος τρόπος φαίνεται να είναι προτιμότερος αφού μπορεί και διασπά τους ρύπους τμηματικά με αποτέλεσμα λόγω του μικρού μεγέθους τους αυτοί να επεξεργάζονται πλήρως άρα και να μην παράγονται υπολείμματα που θα συσσωρευθούν για τη δημιουργία λυματολάσπης. Επίσης η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη λειτουργεί σαν μαγνήτης έλκοντας τους ρύπους στην επιφάνειά του μειώνοντας τη συγκέντρωση του ρύπου μέσα στο διάλυμα. Πολλές φορές για την αύξηση των ριζών υδροξυλίου χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ή όζοντος (O_3).

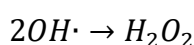
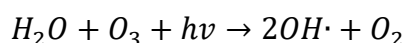


Εικόνα 4 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης με χρήση TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. (Πηγή: [Pavlos K. Pandis, Charalampia Kalogiourou, Eirini Kanellou, Christos Vaitsis, Maria G. Savvidou, Georgia Sourkouni, Antonis A. Zorpas and Christos Argirusis \(2022\)](#))

3.5 Φωτο-οζονόλυση (O_3 / UV)

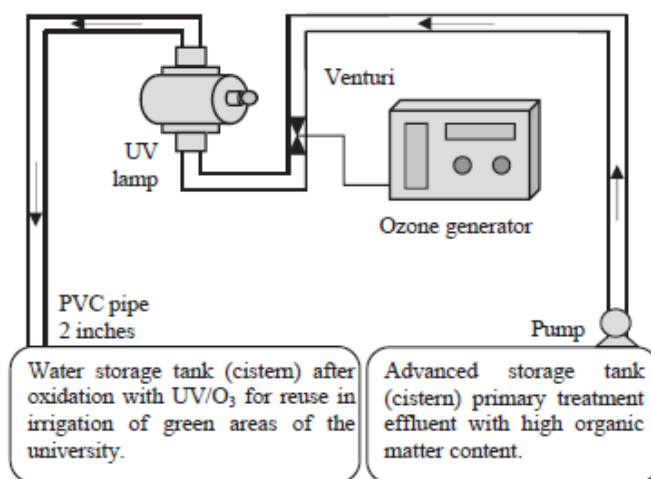
Το όζον έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων λόγω της υψηλής οξειδωτικής του ιδιότητας, ωστόσο όπως υποστηρίζουν A. M. Chávez, A. Rey, F. J. Beltrán, P. M. Álvarez η αντίδρασή του με οργανικές ενώσεις οδηγούσε στον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων/ενώσεων οι οποίες έδειχναν ανθεκτικότητα και συσσωρεύονταν στο νερό. Λόγω αυτού αλλά και διαφόρων άλλων λόγων, που θα αναφερθούμε παρακάτω αναλυτικότερα, περάσαμε στην χρήση εναλλακτικών μεθόδων πιο αποτελεσματικών, όπως η φωτο-οζονόλυση. Αναφερόμαστε, λοιπόν, στην αντίδραση του όζοντος (O_3) με την υπεριώδη ακτινοβολία (Ultraviolet-UV) σε υδατικό περιβάλλον. Είναι μια συνδυαστική τεχνική που εφαρμόζεται στα υγρά απόβλητα και μπορεί να μειώσει την ποσότητα του COD πολύ πιο αποδοτικά από τις παραπάνω τεχνικές μεμονωμένα. Πιο συγκεκριμένα, το όζον από μόνο του σαν στοιχείο είναι αρκετά επιλεκτικό στις αντιδράσεις του με οργανικές ενώσεις. Έτσι επιλέγεται να χρησιμοποιείται με τη μορφή ελεύθερων ριζών

υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), οι οποίες παράγονται από τη διάσπαση του όζοντος στο νερό όπως φαίνεται και στην πρώτη εξίσωση. Η απαιτούμενη ενέργεια διάσπασης των δεσμών δίνεται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί επίσης ότι το όζον δρα αρχικά ως οξειδωτικό και στην συνέχεια το μέρος του που δεν έχει αντιδράσει διασπάται σε δύο ρίζες υδροξυλίου ανά μόριο όζοντος (Ben Couch, 2021). Πλέον η παραγόμενη ουσία που σχηματίστηκε από την διάσπαση έχει μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό που την καθιστά πιο δραστική και καθόλου επιλεκτική στην αποδόμηση οργανικών ρύπων.



Πίνακας 3 Πίνακας οξειδωτικού δυναμικού στοιχείων όπως προσπελάστηκε από: [Sandip Sharma, J.P. Ruparelia and Manish L. Patel, 2011](#)

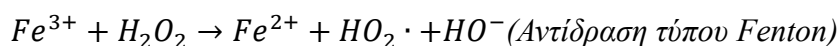
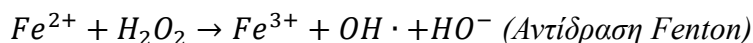
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ	
Οξειδωτικός Παράγοντας	Οξειδωτικό Δυναμικό (V)
Ρίζες Υδροξυλίου	2.80
Ατομικό Οξυγόνο	2.42
Όζον	2.08
Υπεροξείδιο Υδρογόνου	1.78
Υποχλωριώδες άλας	1.49
Χλώριο	1.36
Διοξείδιο Χλωρίου	1.27
Μοριακό Οξυγόνο	1.23



Εικόνα 5 Σχηματική απεικόνιση συστήματος απολύμανσης υγρών αποβλήτων με τη χρήση της μεθόδου φωτο-οζονόλυσης ([Yaneth Bustos-Terrones, Jesús Gabriel Rangel Peraza, Antonio Sanhouse, Erick R. Bandala and Luis G. Torres, 2016](#))

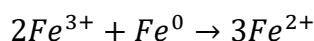
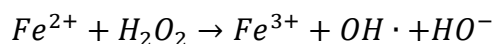
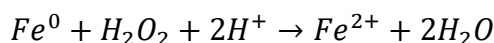
3.6 Αντιδράσεις Fenton

Στις αντιδράσεις αυτές αποδόθηκε το όνομα του Βρετανού χημικού H.J.H. Fenton ο οποίος πρώτος ανακάλυψε, πριν από ακριβώς 130 χρόνια, το μηχανισμό οξείδωσης κυρίως των οργανικών ρύπων στα λύματα. Ο Fenton χρησιμοποίησε το μηχανισμό αυτό για να μπορέσει να επεξεργαστεί απόβλητα οινοποιείου και συγκεκριμένα για την οξείδωση του τρυγικού οξέος ($C_4H_6O_6$). Η κύρια αντίδραση που ανέπτυξε ο Fenton αφορά την παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($OH\cdot$) μέσα από την αντίδραση υπεροξειδίων, ένα από τα πιο συνηθισμένα το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), με ιόντα σιδήρου (Fe^{2+}). Η ανάγκη βέβαια για επεξεργασία περισσότερων ενώσεων, τόσο ανόργανων όσο και τοξικών, λόγω του όλο και αυξανόμενου εμπλουτισμού των προϊόντων με νέα στοιχεία οδήγησε την επιστημονική κοινότητα σε ανάπτυξη καινοτόμων τεχνικών στηριζόμενων στην αρχική. Οι διεργασίες αυτές ονομάστηκαν διεργασίες τύπου Fenton (Fenton-like processes) και χωρίζονται σε δυο γενικές κατηγορίες: τις ομογενείς και τις ετερογενείς. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι αντιδράσεις τύπου Fenton προκύπτουν από την πρωτότυπη λόγω της παραγωγής σιδήρου σθένους +3 ο οποίος αντιδρά με το υπεροξείδιο και ανάγεται σε σίδηρο σθένους +2, ο οποίος στην συνέχεια θα οξειδωθεί και από την αντίδραση θα παραχθούν οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Είναι μια κυκλική αντίδραση που μελετήθηκε λόγω της δημιουργίας των Fe^{2+} αλλά και των ριζών υδροϋπεροξυλίου που αντιδρούν με τους ρύπους όπως οι ρίζες $\cdot OH$ αλλά με μικρότερη ευαισθησία.



Η ομογενής αντίδραση τύπου Fenton στηρίχθηκε στην διεργασία διάσπασης του παράγοντα οξείδωσης (H_2O_2) με τη συνέργεια του καταλύτη για την παραγωγή δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS) και πιο συγκεκριμένα των $OH\cdot$ σε υδάτινο περιβάλλον και χαμηλό pH. Αποτελεί μια μη επιλεκτική μέθοδο που συνδυαζόμενη με μέσα όπως η υπερϊώδης ακτινοβολία ή ηλεκτροχημικές τεχνικές είναι δυνατόν να αυξήσουμε την παραγωγή των δραστικών ριζών άρα και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Η ετερογενής αντίδραση, αντίθετα πραγματοποιείται πάνω στα ενεργά κέντρα ενός στερεού καταλύτη, συνήθως ορυκτά σιδήρου, μηδενικό σίδηρο (Fe^0 -Zero-Valent Iron), οξείδια του σιδήρου και σε αλκαλικό περιβάλλον για να μπορέσουν να δημιουργηθούν οι ρίζες $OH\cdot$. Ο σίδηρος μηδενικού σθένους ή νανοσωματίδια ZVI, όπως συναντάται κυρίως στην βιβλιογραφία,

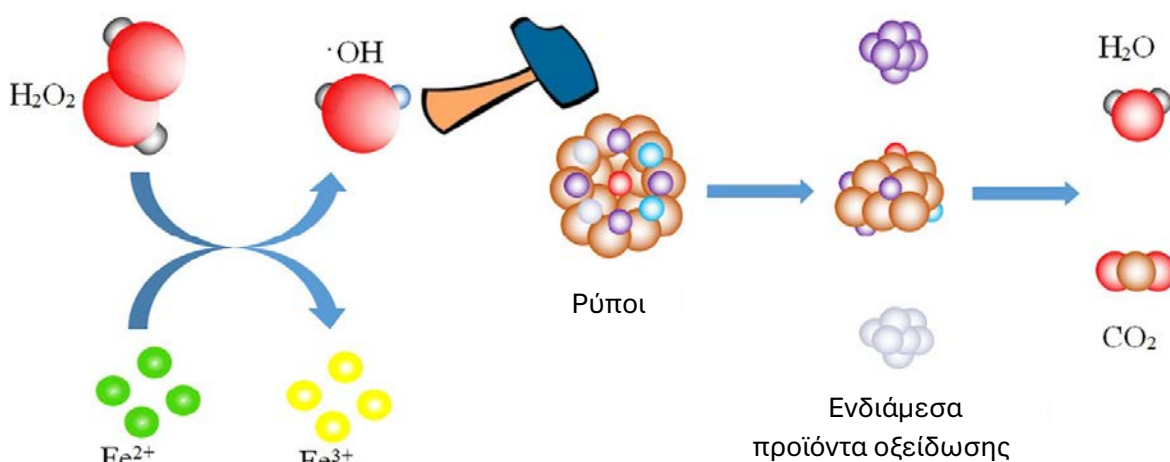
είναι παράγοντας με ισχυρή ικανότητα αναγωγής και απορροφητικότητας, γεγονός που τον καθιστά ιδανικό καταλυτικό μέσο για τις προηγμένες οξειδωτικές αντιδράσεις (AOPs). Στις διεργασίες Fenton αποτελεί μια ιδανική πηγή ιόντων Fe^{2+} αφού με την παρουσία H_2O_2 ως παράγοντα οξείδωσης μπορεί και παράγει διπλάσιες ποσότητες ριζών $OH\cdot$ σε σύγκριση με τις τυπικές αντιδράσεις Fenton (Kubra Ulucan-Alturas, 2021). Τα ορυκτά σιδήρου και ο σίδηρος μηδενικού σθένους είναι οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται περισσότερο στην ετερογενή αντίδραση οξείδωσης γιατί είναι περιβαλλοντικά φιλικά (δεν παράγουν τοξικές ενώσεις) και λόγω του μεγάλου πορώδους της επιφάνειάς τους μπορούν να προσροφούν ενώσεις αλλά και να οξειδώνεται εμπλουτίζοντας την αντίδραση Fenton με ιόντα Fe^{2+} .



Η παρουσία μεγάλου αριθμού ριζών υδροξυλίου επιταχύνει σε πρώτο στάδιο την αντίδραση, εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα χαμηλές τιμές pH. Η αύξηση αυτή, όμως, δεν συνεχίζεται, αλλά αντίθετα επιβραδύνεται η ταχύτητα της αντίδρασης λόγω του σχηματισμού ριζών υπεροξυλίου (Priva Panghall, Souheen Yousuf and Suman Sen, 2024). Ο σίδηρος δρα ως καταλύτης και χρειάζεται μάλιστα μια μικρή ποσότητα αυτού διότι σε συνδυασμό με τη δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί και ανάγει τον σίδηρο από κατάσταση οξείδωσης Fe^{3+} σε Fe^{2+} , ενώ το υπεροξείδιο καταναλώνεται συνεχώς για την παραγωγή $OH\cdot$ (Arjunan Baburonnusami and Karuppan Muthukumar 2013), (Md. Didarul Islam, Farzana Yeasmin, M. Mehedi Hasan, 2023). Η αντίδραση φαίνεται να αποδίδει τα μέγιστα με ένα ενδεικτικό pH εύρους 2.8 με 3.0 (Mehmet Oturan, 2014).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι αντιδράσεις Fenton βασίζονται στην παραγωγή δραστικών ριζών (ROS) για την οξείδωση οργανικών ενώσεων και οι επικρατούσες μορφές είναι οι ρίζες υδροξυλίου με βάση την πρωτότυπη αντίδραση. Ωστόσο, με το πέρας των δεκαετιών και μετά από διευρυμένη μελέτη του μηχανισμού αυτού βρέθηκε ένας επιπλέον παράγοντας που φαίνεται να έχει παρόμοια δράση με αυτή των ελεύθερων ριζών $OH\cdot$, αυτός ήταν ο τετρασθενής σίδηρος ($Fe(IV)$). Υπάρχουν δύο αποδεκτοί μηχανισμοί παραγωγής οξειδωτικών παραγόντων: α) ο μηχανισμός των Haber-Weiss στον οποίο η παραγωγή ριζών $OH\cdot$ οφείλεται στην αναγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίου από τα ιόντα σιδήρου σθένους +2 και β) ο

μηχανισμός Bray-Gorin ο οποίος επικεντρώνεται στο ενδιάμεσο προϊόν σιδήρου υψηλού σθένους που δημιουργείται από τη μεταφορά δύο ηλεκτρονίων. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής $E^0(\text{OH}\cdot) = 2.7\text{V}$ σε όξινο pH ενώ $E^0(\text{OH}\cdot) = 1.9\text{V}$ σε αλκαλικό, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι κατάλληλες συνθήκες έδρασης αφορούν ένα εύρος pH 2 με 3. Το Fe(IV) από την άλλη έχει πιο χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής $E^0(\text{FeO}^{2+}) = 2\text{V}$, ενώ ταυτόχρονα είναι πιο επιλεκτικό στις αντιδράσεις. Το και η δρουν πανομοιότυπα ως οξειδωτικά τόσο στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων όσο και στα προϊόντα που παράγουν από τη δράση τους. Άρα συμπεραίνουμε ότι οι και ο είναι ισχυρά οξειδωτικά υπό χαμηλές τιμές pH,



Εικόνα 6 Μηχανισμός αντίδρασης Fenton (Πηγή: [Meng-hui Zhang, Hui Dong, Liang Zhao, De-xi Wang, DiMenga, 2019](#))

ωστόσο οι ρίζες υδροξυλίου φαίνονται να δρουν ευκολότερα στην οξείδωση ενός αρκετά μεγάλου φάσματος ρύπων (οργανικών και ανόργανων).

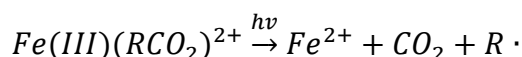
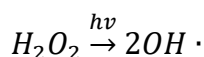
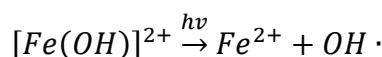
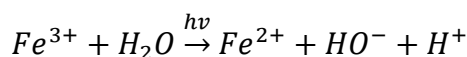
Η αντίδραση Fenton χρησιμοποιήθηκε ως βασική αρχή για να αναπτυχθούν νέες διαδικασίες επεξεργασίας και διαχείρισης των υγρών αποβλήτων και των παραπροϊόντων τους όπως η λάσπη. Επομένως έχουμε τρεις τύπους αντιδράσεων: α) την ετερογενή αντίδραση, β) την αντίδραση photo-Fenton και γ) την αντίδραση electro-Fenton.

3.7 Photo-Fenton

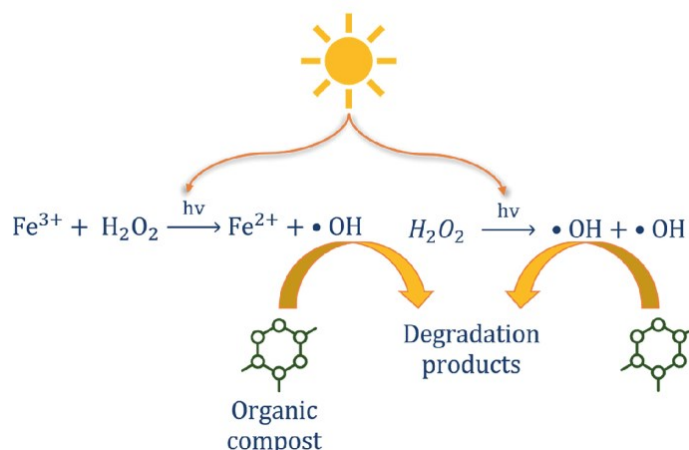
Είναι και αυτή μια από τις αντιδράσεις που στηρίχθηκαν στην πρωτότυπη αντίδραση Fenton με την διαφορά ότι εκθέτουμε το διάλυμα ιόντων σιδήρου Fe^{2+} ή Fe^{3+} και υπεροξειδίου H_2O_2 στο φως. Η μέθοδος αυτή προτάθηκε για να αντικαταστήσει την αρχική Φέντον λόγω

της μειωμένης παραγωγής αποβλήτων όπως η ιλύς σιδήρου που είναι το κύριο παραπροϊόν στις οξειδωτικές αντιδράσεις με χρήση καταλύτη σιδήρου.

Η ενέργεια που προσφέρεται από την ηλιακή ή από την υπεριώδη ακτινοβολία (UltraViolet radiation-UV) είναι αυτή που θα κινητοποιήσει μια σειρά αντιδράσεων αναγωγής, φωτόλυσης και μεταφοράς φορτίων. Η ακτινοβολία προκαλεί την επιτάχυνση των αντιδράσεων παραγωγής οξειδωτικού, δηλαδή έχουμε παραγωγή περισσότερων ριζών υδροξυλίου, λόγω της ύπαρξης των ενδιάμεσων προϊόντων ($[Fe(OH)]^{2+}$) από την αρχική αντίδραση, τα οποία φαίνεται να αξιοποιούν φωτόνια μήκους ηλεκτρομαγνητικού κύματος στο φάσμα του ορατού και κοντινού υπεριώδους (300-400nm). Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί που τροφοδοτούν το αντιδραστήριο φωτο-Φέντον. Ο πρώτος μηχανισμός αφορά την αναγωγή του τρισθενή σιδήρου (Fe^{3+}) σε δισθενή (Fe^{2+}). Το $[Fe(OH)]^{2+}$ που έχει παραχθεί από την αντίδραση υποβάλλεται σε μεταφορά ηλεκτρονίων και ακολούθως στην αναδημιουργία του Fe^{2+} . Το ιόν σιδήρου αυτό δρα σαν καταλύτης της αντίδρασης H_2O_2 . Χάρη σε αυτό παράγονται επιπλέον ρίζες υδροξυλίου για την διάσπαση των οργανικών ρύπων. Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά την άμεση φωτόλυση του H_2O_2 στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($OH\cdot$). Η αντίδραση αυτή χρειάζεται περισσότερο χρόνο για την ολοκλήρωσή της ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τον συνολικό χρόνο για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων. Ο τελευταίος μηχανισμός αφορά τα καρβοξυλικά οξέα που δημιουργούνται κατά τις αντιδράσεις Φέντον από την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Πραγματοποιείται, λοιπόν, μια χημική αντίδραση αφαίρεσης της καρβοξυλομάδας από τα σύμπλοκα που έχει δημιουργήσει με τον σίδηρο με αποτέλεσμα την παραγωγή ιόντων δισθενούς σιδήρου και διοξειδίου του άνθρακα που είναι το βασικό προϊόν της αντίδρασης αποκαρβοξυλίωσης όπως την ονομάζουν.



CONVENTIONAL PHOTO-FENTON



Εικόνα 7 Σχηματική απεικόνιση αντιδράσεων Photo-Fenton (Thays de Oliveira Guidolin, Maria Alice Prado Cechinel and Sabrina Arcaro, 2022)

Η διαδικασία όπως αναφέρθηκε και αρχικά έχει μέγιστη αποτελεσματικότητα σε τιμή pH ίση με τρία. Η συνθήκη αυτή αιτιολογείται από το γεγονός ότι τα σύμπλοκα σιδήρου που έχουν σχηματιστεί είναι πιο διαλυτά σε αυτή τη τιμή και το $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ είναι πιο φωτοδραστικό (N.Wang, T.Zheng, G.Zhang, P.Wang, 2015). Φαίνεται να απορροφά ακτινοβολία σε ένα μεγάλο εύρος της υπεριώδους (Amilcar Machulek όπως αναφέρεται από Martyanov, 1997). Σε εύρος pH μεγαλύτερο του τρία, δηλαδή 3.5-4, ο σίδηρος εμφανίζεται με τη μορφή $\text{Fe}(\text{OH})_3$ το οποίο κατακρημνίζεται μέσα στο υδατικό διάλυμα, γεγονός ανεπιθύμητο αφού μειώνει με αυτό τον τρόπο τη διαθεσιμότητα σε καταλύτη και αναλογικά δημιουργεί εμπόδια στον κύκλο παραγωγής ιόντων δισθενή και τρισθενή σιδήρου (J.P.Ribeiro, H.G.M.F.Gomes, L.Sarinho, C.C.Marques, M.I.Nunes όπως αναφέρεται από J.P. Ribeiro, M.I. Nunes, 2021 and N. Wang et al, 2016)

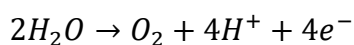
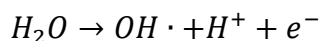
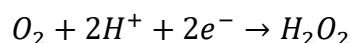
Όπως μπορούμε να διακρίνουμε από την πρώτη αντίδραση ο τρισθενής σίδηρος που προστίθεται στο αντιδραστήριο είναι σε υγρή κατάσταση και ανάγεται σε δισθενή με την διάσπαση του νερού κατά την εφαρμογή ηλιακής ή υπεριώδους ακτινοβολίας. Άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το αντιδραστήριο αυτό δεν εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο στο υπεροξείδιο του υδρογόνου για την αύξηση της παραγωγής καταλύτη αλλά και στον εφοδιασμό του αντιδραστήριου με σίδηρο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση ενός μέρους του κόστους λειτουργίας αλλά και της αύξησης της ταχύτητας της αντίδρασης διότι η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με το φως είναι μια γρήγορη, δραστική χημική αντίδραση. Η περίσσεια τρισθενούς σιδήρου κατακρημνίζεται με την μορφή υδροξειδίων του σιδήρου προκαλώντας αύξηση στην τιμή του pH. Επίσης, το υπεροξείδιο του υδρογόνου

που δεν αντιδρά ή καταναλώνεται στο αντιδραστήριο αποσυντίθεται αυτομάτως σε νερό και μοριακό οξυγόνο (J.P Ribeiro et al.,2021 and N.Wang et al.,2016)

3.8 Electro-Fenton

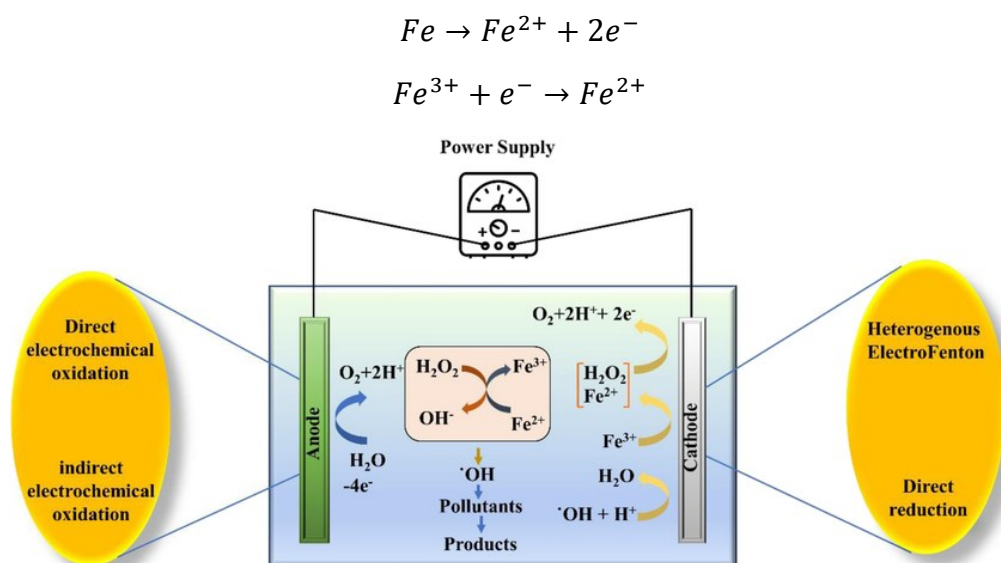
Ανήκει και αυτή στις οξειδωτικές αντιδράσεις με χρήση καταλύτη αλλά σε αυτή τη μέθοδο εφαρμόζεται ηλεκτρικό ρεύμα σε μία διάταξη η οποία αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ένα ανόδου και ένα καθόδου. Το ηλεκτρικό πεδίο σε συνδυασμό με τον καταλύτη σιδήρου, ο οποίος προστίθεται ή παράγεται λόγω των ηλεκτροδίων σιδήρου, επιταχύνουν την αναγωγή του H_2O_2 σε O_2 που εν συνεχεία θα μετατραπεί σε OH^- στο ηλεκτρόδιο καθόδου. Η μέθοδος αυτή εισήχθη από τον το 1986 αλλά αναπτύχθηκε και μελετήθηκε αργότερα κατά την δεκαετία του 2000 από μελετητές όπως ο Brillas και Oturan (Y.Lin, J.Qiao, Y.Sun, H.Dong όπως αναφέρεται από E.Brillas, J.C.Calpe, J.Casado, 2000 and Oturan M.A., 2000). Αποτέλεσε μια εξεζητημένη μέθοδος λόγω της ικανότητάς της να ανοργανοποιεί ενώσεις τοξικές αλλά και ανθεκτικές στην επεξεργασία με συμβατικές βιολογικές μεθόδους. Η ονομασία «ηλεκτρο-Φέντον» παραπέμπει τον ακροατή στο αντιδραστήριο Fenton και την ηλεκτροχημική οξείδωση, όμως η αντίδραση αυτή αποτελείται από τέσσερις επιμέρους αντιδράσεις που βασίζονται στα συνθετικά της παραπάνω λέξης.

Όπως υποστήριζαν, λοιπόν, οι M.Zhang, H.Dong, L.Zhao, D.Wang, DiMenga υπάρχουν 4 τύποι ταξινόμησης των αντιδράσεων της μεθόδου Electro- Fenton: α τρόπος) τα ιόντα σιδήρου (Fe^{2+}) προϋπάρχουν στο διάλυμα και απελευθερώνεται ή παράγονται ηλεκτροχημικά μέσω της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, αυτή η στήλη που ονομάζεται άνοδος Fe. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου προστίθεται πριν από τον σχηματισμό του σιδήρου και στη συνέχεια αντιδρά με αυτόν προς την παραγωγή δραστικών ριζών. Στο ηλεκτρόδιο ανόδου οι ρύποι ανοργανοποιούνται είτε λόγω αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων ή με την δράση οξειδωτικών παραγόντων συνηθέστερα ριζών υδροξυλίου.



β τρόπος) το υπεροξείδιο παράγεται in situ λόγω της ηλεκτροχημικής αναγωγής του διαλυμένου O_2 στην κάθοδο των ηλεκτροδίων υπό όξινες συνθήκες, ενώ τα ιόντα σιδήρου

Fe^{2+} προστίθενται πριν την αντίδραση αναγωγής ακριβώς όπως στον πρώτο τρόπο. Με το πέρασμα του χρόνου ηλεκτρόλυσης των ρύπων στο διάλυμα, τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου αφού πρώτα συσσωρευτούν, σχηματίζουν ενδιάμεσα προϊόντα στη συνέχεια ($Fe(OH)_3$) τα οποία καθιζάνουν. Με αυτόν τον τρόπο οι ρύποι μπορούν και αποικοδομούνται μέσω της οξείδωσης από τις ρίζες υδροξυλίου αλλά και με την απομάκρυνση μέσω καθίζησης, οι οποίες είναι μέθοδοι που δεν συνδέονται με την επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος γ) το διάλυμα H_2O_2 και ιόντων Fe^{2+} προστίθενται εξωτερικά, ενώ το Fe^{3+} που παράγεται από την μεταξύ τους αντίδραση στη συνέχεια θα αναχθεί σε Fe^{2+} στο ηλεκτρόδιο καθόδου. Εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε απόβλητα εργοστασίου παραγωγής χαρτοπολτού από τον Altin (2017) έδειξε μείωση στην τιμή του COD ύψους περίπου 92% σε χρονικό διάστημα 20λεπτών και τιμή pH ίση με τρία. και δ) είναι μια διαδικασία που συνδυάζει τις δυο πρώτες καθώς έχουμε την δημιουργία του H_2O_2 λόγω της αναγωγής του O_2 στο ηλεκτρόδιο ανόδου και την απελευθέρωση Fe^{2+} από το ηλεκτρόδιο καθόδου τα οποία εν συνεχή θα αναχθούν σε Fe^{3+} .



Εικόνα 8 Μηχανισμός Electro-Fenton (Πηγή: [Yasser Bashir, Rishabh Raj, M. M. Ghangrekar, Arvind K. Nema and Sovik Das, 2023](#))

Η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα απόβλητα γίνεται κυρίως λόγω της οξείδωσής τους από τις ρίζες υδροξυλίου, αλλά εν μέρη και από την ηλεκτροκροκίδωσή τους. Βέβαια η παραπάνω διαδικασία όπως και αυτή της παραγωγής υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι αργές και η μείωση στην τιμή του pH μπορεί μόνο να επιδεινώσει την μείωση του ρυθμού. Παρατηρήθηκε, λοιπόν, ότι το εύρος αποτελεσματικότητας του αντιδραστηρίου electro-Fenton μπορεί να εξαρτηθεί από παράγοντες όπως το pH, η

συγκέντρωση του καταλύτη, η φύση του ηλεκτροδίου, οι ηλεκτρολύτες, τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου, η πυκνότητα του ρεύματος και η θερμοκρασία. Μια πολύ σημαντική παράμετρος που αναφέρθηκε και έχει απασχολήσει ιδιαίτερα τους ερευνητές είναι ο τύπος και οι ιδιότητες του ηλεκτροδίου καθόδου. Στο ηλεκτρόδιο αυτό πραγματοποιείται μια από τις σημαντικότερες αντιδράσεις electro-Fenton και αυτή είναι η παραγωγή in situ του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση αποτελεσματικότητας της μεθόδου για αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων.

3.9 Οξείδωση σε Συνθήκες Πέραν του Κρίσιμου Σημείου του Νερού (Supercritical Water Oxidation)

Όπως αναφέραμε στην υγρή οξείδωση υπάρχουν κάποιες παραλλαγές της για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και της λυματολάσπης. Μια από αυτές είναι η οξείδωση σε συνθήκες πέραν του κρίσιμου σημείου του νερού ή με την αγγλική ορολογία: «Supercritical Water Oxidation» (SCWO). Ανήκει και αυτή στις χημικές διεργασίες οξείδωσης αραιών ή πυκνών υγρών διαλυμάτων αποβλήτων και λασπών για την επεξεργασία επικίνδυνων ενώσεων, από τις οποίες αποτελούνται. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε υδατικό περιβάλλον, όπως προαναφέρθηκε, με τη βοήθεια ενός οξειδωτικού παράγοντα (αέρας, οξυγόνο ή υπεροξείδιο του υδρογόνου) και σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού ($T > 374^{\circ}\text{C}$ και $P > 22,1\text{MPa}$) για να επιτευχθεί η ομογενής οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας αυτής παρατηρείται πρώτα η διάσπαση των συνήθως αδιάλυτων ενώσεων σε απλά μόρια που με τη σειρά τους αποδομούνται πλήρως σε αβλαβείς ενώσεις με την συμβολή του οξειδωτικού. Εκτός από ομογενή, η οξείδωση μπορεί να γίνει και ετερογενώς όταν τα οργανικά συστατικά είναι σε στερεή μορφή ή όταν αναφερόμαστε στην ετερογενή καταλυτική οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

Πίνακας 4 Κόστος λειτουργίας διαφορετικών τύπων οξειδωτικών όπως παρουσιάστηκε από [Yanhui Li, Yuanwang Duan, Shuzhong Wang, Fan Zhang, Jianna Li, Zheng Dai, Zicheng Li, Yishu Zhang, Yulong Wang, 2024.](#)

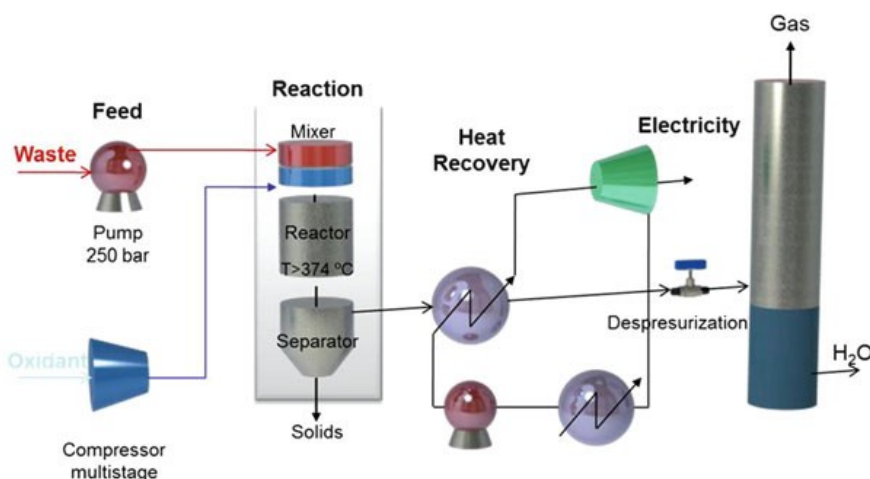
Είδος	Ημερήσιο Κόστος	Συνολικός Εξοπλισμός (¥)	Εξοπλισμός με προεξοφλημένο	Συνολικό Κόστος
-------	-----------------	--------------------------	-----------------------------	-----------------

	Λειτουργίας (€/ημέρα)		κόστος (€/ημέρα)	Λειτουργίας (€/ημέρα)
Οξυγόνο (αέριο)	126.72	45800	15.26	141.98
Υπεροξείδιο Υδρογόνου	1162	15000	5	1167
Αέρας	100.8	90000	30	130.8
Όζον	115	145200	48.4	163.4
Οξυγόνο (υγρό)	50.52	235500	78.5	129.02

Το νερό σε φυσιολογικές συνθήκες συναντάται σε μια ενιαία πυκνή φάση με ιδιότητες μεταφοράς παρόμοιες με εκείνες των αερίων και συμπεριφορά διαλύτη παρόμοια με εκείνη των υγρών. Ωστόσο στις υπερκρίσιμες συνθήκες το νερό, που βρίσκεται σε μια ομογενή κατάσταση, έχει ιδιότητες και υγρού και αερίου (η πυκνότητά του είναι παραπλήσια με αυτή του νερού και το ιξώδες του με αυτό του αερίου), αλλά φαίνεται να αλλάζει πλήρως την διαλυτική του συμπεριφορά. Με τη θέρμανση και την άσκηση πίεσης παρατηρείται μείωση των δεσμών υδρογόνου, λόγω του ότι τα μόρια με τη θέρμανση αυξάνουν τη θερμική τους ενέργεια, αυξάνοντας την ταχύτητά τους και προκαλούν μεταβολές στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου (το πλέγμα που δημιουργείται από τους δεσμούς υδρογόνου) και ως αποτέλεσμα κάποιες από τις ιδιότητές του να αλλάζουν δραστικά. Η ποσότητα των δεσμών υδρογόνου μειώνετε και έχουμε μετατροπή του νερού από έναν ισχυρό πολικό διαλύτη σε μη πολικό. Άρα γίνεται ένας ιδανικός διαλύτης για μη πολικές ενώσεις, όπως οι υδατάνθρακες, ενώ αντίθετα ένας κακής ποιότητας διαλύτης για πολικές ενώσεις όπως άλατα και ιοντικές ενώσεις. Τα άλατα αλλά και βαρέα μέταλλα που σχηματίζουν άλατα λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους σε αυτές τις συνθήκες καθιζάνουν στο διάλυμα και στη συνέχεια απομακρύνονται. Οι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις, ακόμη και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (**Polycyclic Aromatic Carbohydrates- PAH's**), διασπώνται σε CO_2 και H_2O . Οι PAH's αποδομούνται γρήγορα με την αύξηση των βασικών παραμέτρων, θερμοκρασίας και πίεσης, όταν αυτές ξεπερνούν το κρίσιμο σημείο. Οι υπόλοιπες οργανικές ενώσεις διαλύονται μαζί με τους οξειδωτικούς παράγοντες λόγω της αύξησης των συγκρούσεων των μορίων οξειδωτικών και οργανικών.

Τα ανόργανα άλατα που έχουν διαχωριστεί από τα υγρά, σχηματίζοντας δύο φάσεις, ανάλογα με την φύση τους μπορεί να χρειαστούν περεταίρω επεξεργασία πριν την διάθεσή τους. Η διεργασίες που αφορούν την ψύξη και στη συνέχεια την αποσυμπίεση συνήθως χρήζουν επιπρόσθετη επεξεργασία, διότι κατά την απελευθέρωσή των αερίων (CO_2 , O_2 και

NO_x) από το διάλυμα λυμάτων μέσω εκρόφησης, συμπαρασύρουν επίσης και σταγονίδια νερού τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν. Βέβαια ένα θετικό της διεργασίας αυτής είναι ότι η ψύξη επιτυγχάνεται εν μέρη με την εισροή των νέων λυμάτων στο σύστημα. Το διοξείδιο του άνθρακα προκύπτει από την οξείδωση οργανικών ενώσεων. Το άζωτο παράγει αμμωνία και μικρές ποσότητες αζωτούχων ενώσεων (NO_x). Οι ενώσεις αλογόνων παράγουν οξέα, όπως και οι φωσφορικές και θεικές ενώσεις. Αυτά τα οξέα (υδραλογόνα, φωσφορικά και θειικά) πρέπει να εξουδετερωθούν από το μίγμα με την προσθήκη μιας βάσης. Μια από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες βάσεις είναι υδροξείδιο του ασβεστίου (χημικός τύπος: Ca(OH)₂).



Εικόνα 9 Διάγραμμα διαδικασίας Οξείδωσης σε Συνθήκες Πέραν του Κρίσιμου Σημείου του Νερού (SCWO) (Πηγή: Cabeza, P., Queiroz, J.P.S., Bermejo, M.D., Martín, A., Mato, F., Cocero, M.J. (2014).)

Οι οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή τη μέθοδο είναι εξώθερμες με αποτέλεσμα να συμβάλλουν στην παροχή θερμότητας στο σύστημα άρα να υπάρχει ένας τύπος αυτονομίας. Αυτή η συνθήκη ισχύει για απόβλητα με συγκέντρωση COD τουλάχιστον ίση των 15.000mg/L. Στην εξαίρεση του κατώτερου ορίου λυμάτων εφαρμόζονται οι εξής εναλλακτικές: προσθήκη κάποιου καυσίμου, όπως καμένα ορυκτέλαια, για την αύξηση της τιμής COD στην προτεινόμενη, δηλαδή 15.000mg/L ή αλλιώς με την αφαίρεση υγρασίας από το διάλυμα μέχρι την επίτευξη της ανωτέρας τιμής. Ενώ αντίθετα όταν η παραγωγή θερμότητας από τις αυξημένες αντιδράσεις οξείδωσης υπερβαίνουν τις δυνατότητες επεξεργασίας του συστήματος προτιμάται η προσθήκη υγρασίας, δηλαδή νερού, στο διάλυμα για την μείωση του COD.

3.10 Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση ή όπως η πλειονότητα γνωρίζει ως καύση, ανήκει στις θερμικές μεθόδους επεξεργασίας, αλλά μπορούμε να πούμε σχεδόν με βεβαιότητα ότι αυτή η λέξη προκαλεί διχασμό κάθε φορά που αναφέρεται. Για ένα μέρος της επιστημονικής κοινότητας αποτελεί την έσχατη λύση όσον αφορά στην επεξεργασία και διαχείριση του στερεού μέρους των υγρών αποβλήτων. Παρά τα όσα αναφέρονται, η αποτέφρωση όπως και οι προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης χρησιμοποιούν έναν παράγοντα, όπως τις ρίζες υδροξυλίου για τις πρώτες, ή ένα είδος ενέργειας, την θερμική για τις δεύτερες, έτσι ώστε να αδρανοποιήσουν ουσίες είτε μερικώς είτε πλήρως. Με τον όρο αποτέφρωση, λοιπόν, ονομάζουμε την εξώθερμη αντίδραση (καύση) επικίνδυνων υλικών σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες για να μπορούν να εξαλειφθούν οι επικίνδυνες/τοξικές ενώσεις (Οδηγία Υπουργείου Περιβάλλοντος ΗΠΑ, 2021). Η συνήθης συνθήκη λειτουργίας ενός συστήματος αποτέφρωσης είναι η άσκηση υψηλών θερμοκρασιών εύρους 800-1400°C. Ο αποτεφρωτήρας λοιπόν παρουσιάζεται ως ένας τύπος κλιβάνου μέσα στον οποίο μπορούν να υποστούν επεξεργασία πολλά είδη δειγμάτων όπως υγρά, αέρια, το έδαφος αλλά το βασικό που μας ενδιαφέρει στην παρούσα εργασία είναι η ιλύς. Η οξειδωαναγωγική αυτή αντίδραση επιτυγχάνεται με την οξείδωση του εύφλεκτου μέρους των αποβλήτων και κυρίως του οργανικού. Δεν πρέπει όμως να παραλείπουμε το γεγονός ότι τα απόβλητα είναι ένα πολύ σύνθετο και ετερογενές μείγμα αποτελούμενο από μέταλλα, ορυκτά, διάφορα άλλα ανόργανα συστατικά και νερό. Ο βασικός σκοπός αυτής της μεθόδου είναι να μειωθεί ο όγκος των αποβλήτων αλλά και να καταστραφούν επικίνδυνες/τοξικές ενώσεις. Άρα η υψηλή συγκέντρωση οργανικών στο μείγμα είναι και η επιθυμητή αφού σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος η δομή τους διαλύεται πλήρως και μετατρέπεται σε CO_2 και νερό, δηλαδή σε περιβαλλοντικά “φιλικές” ενώσεις. Κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα διαχείρισης, μέσω καύσης, λυμάτων που περιέχουν τέτοιες επικίνδυνες ενώσεις είναι τα νοσοκομειακά, τα φυτοφάρμακα και επικίνδυνα χημικά από βιομηχανίες παραγωγής και διαχείρισής τους. Όμως θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα μέταλλα δεν καταστρέφονται από την αποτέφρωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ/ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κάθε μια από τις μεθόδους ΠΟΜΑ που αναφέρθηκαν προηγουμένως έχει την δικιά της ιδιαιτερότητα και απόδοση, η καταλληλότητα των οποίων θα εξαρτηθεί από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων που θα επεξεργαστούν. Κάθε διαχειριστής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων οφείλει να λάβει υπόψιν του διαφορετικές παραμέτρους για να έχει ένα επιτυχές αποτέλεσμα. Ο πρώτος και κύριος προβληματισμός αφορά το κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης (πολλές φορές το κόστος αυτό υπόκειται στην λειτουργία) αλλά και σε αυτό συμπεριλαμβάνονται η σκοπιμότητα, οι πρακτικότητα ως προς τις ανάγκες διαχείρισης συγκεκριμένου όγκου και μελλοντικές προβλέψεις.

4.1 Wet Air Oxidation (WAO)

Οι επιστημονικές ομάδες που ασχολήθηκαν με την επεξεργασία ρύπων σε υγρό διάλυμα αποβλήτων φαίνεται να χρησιμοποιούσαν ένα εύρος θερμοκρασιών 150-400°C για να καταλήξουν στις ιδανικές συνθήκες λειτουργίας της οξειδωσης δια υγρού αέρα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η μη εκλεκτικότητά της ως προς την επεξεργασία αποβλήτων, αφού μπορεί να διαχειριστεί διάφορα είδη με την προϋπόθεση ότι είναι σε υγρή κατάσταση ενώ μπορεί να δράσει συνδυαστικά με τη βιολογική επεξεργασία για την πλήρη επεξεργασία της λυματολάσπης. Για τη διατήρηση του νερού στην υγρή κατάσταση όμως είναι απαραίτητη η αύξηση της πίεσης του συστήματος. Η αύξηση της πίεσης στη συνέχεια οδηγεί σε αύξηση της ποσότητας του διαλυμένου οξυγόνου (DO) άρα και του ρυθμού οξειδωσης (S.T. Kolaczowska, P. Plucinska, F.J. Beltranb, F.J. Rivasa, D.B. McLurgh, 1999).

Κάποια παραδείγματα αποβλήτων που μπορούν να εμφανιστούν στις ροές εισόδου της μεθόδου αυτής είναι απόβλητα φινιρίσματος μετάλλων που περιέχουν κυάνιο, χρησιμοποιημένα καυστικά λύματα που περιέχουν φαινολικές ενώσεις, ακατέργαστα λύματα, τα υπολείμματα βιολογικής επεξεργασίας όπως η λάσπη, μαύρα υγρά της βιομηχανίας παραγωγής χαρτιού, απόβλητα από την παραγωγή χαρτοπολτού και απόβλητα βιομηχανιών που χρησιμοποιούν βαφές όπως η κλωστοϋφαντουργία, λύματα

φαρμακευτικών βιομηχανιών, της βιομηχανίας παραγωγής γεωργικών παρασκευασμάτων και τα οξαλικά, οξικά και μυρμηκικά οξύ που είναι συνηθισμένα ενδιάμεσα παράγωγα της οξείδωσης των βιομηχανικών αποβλήτων. Τα λύματα με ποσοστό μετάλλων $\leq 2\%$ μπορούν να επεξεργαστούν από την WAO (L.Y. Zou, Y. Li, and Y.T. Hung, 2007). Το ποσοστό αφαίρεσης COD πολύ συχνά δεν υπερβαίνει το 95%, ενώ το εύρος που αναμένεται ανάλογα το είδος των αποβλήτων είναι της τάξης του 50-90%, με το κατώτατο όριο να είναι εύκολα επιτεύξιμο σε διάρκεια μίας ώρας όπως αναφέρεται από τους Lin and Ho (1997) (H. Debellefontaine, J. NoeÈ l Foussard, 1999) (Lin and Ho όπως αναφέρεται στο M. Luan, G. Jing, Y. Piao, D. Liu and L. Jin, 2012).

Οι συνήθειες συνθήκες για την θερμοκρασία κυμαίνονται από τους 150°C, που θεωρούνται ήπιες, έως 320°C και για πίεση 1,5-20MPa. Ενώ ο χρόνος επεξεργασίας ποικίλει από μερικά λεπτά μέχρι και ώρες ανάλογα με τη θερμοκρασία, συνηθέστερα το εύρος κυμαίνεται στα 15-120 λεπτά για λόγους οικονομικούς. Είναι μια διεργασία η οποία παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα στην επεξεργασία οργανικών ρύπων με μεγάλη περιεκτικότητα της τάξεως των 10.000-100.000mg/L COD (M. Luan et al. (2012), Sushma, M. Kumari, A. K. Saroha, (2018). Συνολικά μπορεί να επεξεργαστεί αιωρούμενα και διαλυμένα οργανικά με εύρος 500-15.000mg/L ενώ κάτω από αυτό το εύρος η αποτελεσματικότητά της μειώνεται αισθητά λόγω της αργής ροής λυμάτων (L.Y. Zou et al. 2007). Η μέθοδος αυτή αν μπορούσε να τοποθετηθεί σε μια κλίμακα μαζί με τις άλλες μεθόδους επεξεργασίας θα βρισκόταν κάπου ανάμεσα στην αποτέφρωση και τη βιολογική επεξεργασία διότι καλύπτει ένα μέρος των ρύπων που επεξεργάζεται η πρώτη και ένα μέρος αυτών που επεξεργάζεται η δεύτερη. Δεν απαιτεί προεπεξεργασία του φορτίου εισόδου ενώ μπορεί και υποστηρίζει υψηλή οργανική φόρτιση με μεγάλες ταχύτητες ροής (M. Luan et al. 2012). Συγκεκριμένα πολλές φορές στην βιβλιογραφία αναφερόταν ότι είναι ιδανική για λύματα των οποίων η συγκέντρωση είναι πολύ μικρή για να επιδέχονται αποτέφρωση αλλά και/ή πολύ συμπυκνωμένα και τοξικά που δρουν ως δηλητήρια για τους μικροοργανισμούς στην βιολογική επεξεργασία.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η μέθοδος αυτή δεν οξειδώνει πλήρως τις οργανικές ενώσεις αλλά διασπά τις πολύπλοκες σε απλούστερες όπως σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα ή σε ενδιάμεσα προϊόντα μικρού οργανικού βάρους όπως μικρά καρβοξυλικά οξέα, ακεταλδεΰδες και αλκοόλες (καταλαμβάνουν μέχρι και το 25% του αρχικής μάζας των

οργανικών), ή στην καλύτερη των περιπτώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό αλλά υπάρχει και ένα τμήμα το οποίο είναι αδιάλυτο (S.T. Kolaczowska et al. (1999), H. Debellefontaine, J. NoeËl Foussard, (1999), L.Y. Zou et al. (2007)). Το αδιάλυτο αυτό μέρος αφορά ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο όπως το οξικό οξύ, η μεθανόλη, η αιθανόλη και η ακεταλδεΐδη. Οι χημικές ενώσεις που προαναφέρθηκαν λόγω του μικρού βάρους τους εμφανίζουν ανθεκτικότητα, δεν επιδέχονται δηλαδή εύκολα οξείδωση και στηρίζονται σε αυτή την ιδιότητάς τους παρατηρείται μείωση του συνολικού ρυθμού της αντίδρασης. Η οργανική ύλη αυτή που είναι πρακτικά αδιάλυτη, αλλά η WAO μπορεί και τις μετατρέπει σε ενώσεις διαλυτές, μη τοξικές απλούστερες των αρχικών, οι οποίες στη συνέχεια της πορείας τους δεν παράγουν επικίνδυνα παραπροϊόντα όπως οξείδια του αζώτου, διοξείδιο του θείου, υδροχλώριο, διοξίνες, φουράνια, ιπτάμενη τέφρα κ.α. (G. Crini, E. Lichtfouse, 2019) (Sushma et al. 2018). Επίσης σε κανένα στάδιο της μεθόδου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση με το περιβάλλον, είναι μια κλειστή διαδικασία ενώ δεν περιέχονται οξειδωτικοί παράγοντες, που οδηγούν συχνά στην αύξηση κόστους, εξαιτίας της ανάγκης απομάκρυνσής τους στο τέλος της επεξεργασίας, αλλά είναι και τοξικοί από τη φύση τους ή μέσω διάσπασης τους (M. Isgoren, E. Gengec and S. Veli, 2016).

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα της μεθόδου έχουμε τις υψηλές συνθήκες εκτέλεσής της, τόσο η θερμοκρασία όσο και η πίεση, επάγοντας την αύξηση της απαιτούμενης προς χρήση ενέργειας. Έτσι εκτός από κοστοβόρα διεργασία θεωρείται και επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία εννοώντας πρωτίστως για το προσωπικό που εργάζεται σε μια τέτοια μονάδα. Τόσο η θερμοκρασία αλλά κυρίως το pH των λυμάτων που εισέρχονται για επεξεργασία είναι ένας βασικός παράγοντας που θα εξασφαλίσει το ποσοστό αποδοτικότητας της μεθόδου. Συνήθως παρουσιάζει χαμηλές τιμές pH λόγω της σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων όπως καρβοξυλικά οξέα αλλά και άλλων ενώσεων που υπάρχουν στα απόβλητα όπως τα ιόντα χλωρίου. Η επιλογή των κατάλληλων υλικών κατασκευής καθώς και η συχνή συντήρηση του εξοπλισμού μπορεί να μειώσει προβλήματα, συνήθως με την μορφή ρωγμών ή σκουριάς, που δημιουργούνται από τη συνεργιστική δράση των ακραίων συνθηκών λειτουργίας αλλά και του ισχυρά όξινου περιβάλλοντος. Βέβαια όσο μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση παρουσιάζει ένα υλικό τόσο αυξάνεται και το αρχικό κόστος κατασκευής. Το τιτάνιο είναι ένα από τα υλικά με αυξημένη αντοχή σε μεγάλες συγκεντρώσεις διαβρωτικών στοιχείων όπως τα ιόντα χλωρίου (>1000mg/L) (S.T. Kolaczowska, 1999). Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι η διεργασία αυτή δεν επιτυγχάνει

την πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων και αυτός είναι ένας από τους κύριους λόγους επιλογής της ως μέθοδος προεπεξεργασίας λυμάτων ενώ στο ρεύμα εκροής του συστήματος WAO μπορούν να εμφανιστούν σε μικρές ποσότητες ύψους 0,5-25% ουσιών όπως πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και μονοξείδιο του άνθρακα ως παραπροϊόντα οξείδωσης (H. Debellefontaine et al. 1999).

4.2 Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO)

Η καταλυτική οξείδωση υγρού αέρα είναι μια αναβαθμισμένη μορφή της WAO η οποία χρησιμοποιεί πιο ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης για την οξείδωση επικίνδυνων, τοξικών και ανθεκτικών ενώσεων. Όπως η υγρή οξείδωση έτσι και η καταλυτική μπορεί να επεξεργαστεί μεγάλη ποικιλία υγρών αποβλήτων χωρίς να εμφανίζει εκλεκτικότητα. Το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιείται ξεκινά από τους 120°C και φτάνει μέχρι τους 320°C με πίεση 0,5-20MPa (W. Zhang, W. Sun, Y. Zhang, D. Yu, W. Piao, H. Wei, X. Liu, C. Sun, 2023). Ο χρόνος παραμονής μπορεί επίσης να ποικίλει με τα 60-120 λεπτά να θεωρούνται κατάλληλοι χρόνοι επεξεργασίας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της CWAO είναι ότι μπορεί να επιτευχθεί πλήρης ανοργανοποίηση των οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό.

Τα λύματα που μπορούν να επεξεργαστούν από αυτή τη μέθοδο είναι παρόμοια με του προκατόχου της με την σημαντική διαφορά ότι δεν παράγει λυματολάσπη στο τέλος της επεξεργασίας όπως η WAO. Παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα σε ροές αποβλήτων μέσης και υψηλής συγκέντρωσης σε οργανικά ($10^4 mg/L < COD < 10^5 mg/L$), ενώ θεωρείται ιδανική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων μη ικανών να αποδομηθούν βιολογικά. Μερικά παραδείγματα αποβλήτων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία αφορούν εκροές που περιέχουν υψηλές ποσότητες ρητίνης, απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής και επεξεργασίας χαρτιού και γενικά απόβλητα από τομείς που χρησιμοποιούν βαφές όπως αυτός της κλωστοϋφαντουργίας και οι εκτυπώσεις. Ακόμα αναφέρονται τα λύματα που προέρχονται από την φαρμακευτική βιομηχανία, νοσοκομειακά απόβλητα στην οποία η CWAO εμφανίζει καλή απομάκρυνση των αντιβιοτικών (J. Levec and A. Pintar, 2007), απόβλητα βιομηχανιών που επεξεργάζονται τρόφιμα, απόβλητα ελαιοτριβείων, απόβλητα βυρσοδεψείων και βιομηχανίες όπως η πετροχημική και η γεωργική που παράγουν μεγάλες ποσότητες διαλυμένων αλάτων στα απόβλητά τους. Παρά τη συχνή αναφορά των αποβλήτων λεύκανσης χαρτιού ως τοξικά και επικίνδυνα λόγω της ανθεκτικότητας τους στην

ανοργανοποίηση φαίνεται ότι βρίσκονται σε πιο ευνοϊκή κατάσταση σε σύγκριση με τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από την έκπλυση των χώρων υγειονομικής ταφής και των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν αλογόνα. Επιτυγχάνει την οξείδωση ανθεκτικών μορίων όπως το οξικό οξύ και η αμμωνία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις παραδοσιακές τεχνικές. Αυτές οι ενώσεις μαζί με τη φαινόλη θεωρούνται επίσης πρότυπες για την εργαστηριακή δοκιμή επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Κάποιοι βασικοί ρύποι που συναντώνται στα λύματα είναι ενώσεις αζώτου, η ανιλίνη, οι χρωστικές ουσίες και η αμμωνία. Μια από τις ενώσεις που περιέχουν άζωτο θεωρείται η ανιλίνη η οποία με την οξείδωσή της δημιουργεί την φαινόλη ως προϊόν και το οξικό οξύ ως παραπροϊόν ή συνηθέστερα την αμμωνία που οξειδώνεται στη συνέχεια. Τόσο τα προϊόντα της οξείδωσης όσο και τα παραπροϊόντα είναι πολύ ανθεκτικά. Η ανιλίνη αποτελεί μια διαδεδομένη αρωματική ένωση αζώτου που λειτουργεί ως ενδιάμεσο προϊόν παραγωγής προϊόντων όπως πολυμερή, φυτοφάρμακα, φαρμακευτικές και χρωστικές ουσίες. Έχει ανακαλυφθεί βέβαια ότι είναι πιο ανθεκτικός ρύπος από την φαινόλη στα υγρά απόβλητα. Οι χρωστικές από την άλλη είναι ένας μακροχρόνιος προβληματισμός της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων λόγω της μεγάλης υπολειμματικότητας του χρώματος στις εκροές που έχει συνδεθεί τόσο με την τοξικότητά τους όσο και με την οπτική δυσφορία που προκαλούν. Δεν μπορούν να επεξεργαστούν με τις παραδοσιακές βιολογικές τεχνικές από τους μικροοργανισμούς ενώ με την επίδραση συνθηκών απουσίας οξυγόνου μπορούν κάποια είδη να παράγουν επικίνδυνες ενώσεις. Με την καταλυτική οξείδωση επιτυγχάνεται απομάκρυνση χρωστικής από τα λύματα κλωστοϋφαντουργίας σε ποσοστό που αγγίζει το 90% (G. Ovejero & J. L. Sotelo & A. Rodríguez & A. Vallet & J. García, 2011). Η αμμωνία αποτελεί μια ακόμα ισχυρά τοξική ένωση που όπως είναι αντιληπτό δεν επιδέχεται, επίσης, βιολογική επεξεργασία για την απομάκρυνσή της. Η CWAO ωστόσο εμφανίζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσής της μέσω της μετατροπής της σε μοριακό άζωτο. Μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση έως και περίπου 99%. Ιδανική για απόβλητα μολυσμένα με πετρέλαιο.

Με τη χρήση καταλύτη τα υγρά απόβλητα επιδέχονται υψηλότερά ποσοστά οξείδωσης των οργανικών ενώσεων με ταχύτερες αντιδράσεις, σε συνθήκες πιο ήπιες χωρίς την παραγωγή δευτερογενών ρύπων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του αρχικού κεφαλαίου που χρειάζεται η μέθοδος για να είναι αποτελεσματική. Πραγματοποιεί οξείδωση

των σύνθετων οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους σε ενώσεις απλούστερες και μικρότερου βάρους ή μπορούν να οξειδωθούν απευθείας σε διοξείδιο και νερό. Έτσι επιτυγχάνεται η μετατροπή των ενώσεων σε βιοαποικοδομήσιμες μορφές που μειώνουν την τοξικότητα του μίγματος αλλά και μπορούν πλέον να επεξεργαστούν από βιολογικές μεθόδους. Η μερική οξείδωση προς ενδιάμεσα προϊόντα είναι προτιμητέα σε σύγκριση με την πλήρη λόγω του ότι είναι πιο οικονομική λόγω της λιγότερης ενέργειας που χρειάζεται για την εκτέλεση των αντιδράσεων. Ενώσεις αζώτου είναι ικανές προς πλήρη οξείδωση σε μοριακό άζωτο (D. Ma et al. 2021). Ενώσεις όπως η φαινόλη οξειδώνεται σε μικρού μοριακού βάρους καρβοξυλικά οξέα που είναι λιγότερο τοξικά και περισσότερο ικανά προς βιολογική επεξεργασία. Η συνθήκες λειτουργίας του συστήματος όπως και στην WAO πρέπει να είναι ελεγχόμενες. Η θερμοκρασία που βρέθηκε ως ιδανική είναι η 160°C για την μετατροπή των ενώσεων σε βιοαποδομήσιμες μορφές. Η αύξηση της θερμοκρασίας σίγουρα αυξάνει και την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος αλλά αυξάνει ταυτόχρονα και το κόστος λειτουργίας, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα πάνω στον καταλύτη και συγκεκριμένα στην επιφάνεια του που υπάρχουν ενεργά κέντρα που ελκύουν τις ενώσεις. Η εφαρμοζόμενη πίεση στο σύστημα θα πρέπει να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ρύπων ώστε να οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού οξείδωσης των ενώσεων. Γενικά όσο αυξάνεται η πίεση τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός οξείδωσης. Το pH από την άλλη επηρεάζει τόσο την ικανότητα προσρόφησης της επιφάνειας του καταλύτη όσο και την επιλεκτικότητα των ενώσεων που προσροφώνται από αυτόν αλλά και αυτών που παράγονται από την αντίδραση. Οι τιμές pH που ιδανικά θα πρέπει να αποφεύγονται είναι αυτές κοντά στο ουδέτερο, ενώ οι ακραίες τιμές (είτε όξινες ή βασικές) φαίνεται να είναι αποδεκτές.

Η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη είναι το πιο σημαντικό κομμάτι της μεθόδου. Θα πρέπει ο καταλύτης να είναι φθηνός, με πολλά ενεργά σημεία απορρόφησης, ανθεκτικός στις όξινες συνθήκες να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς να χάνει την αποτελεσματικότητά του. Όπως αναφέρθηκε έχει τον κύριο λόγο στην CWAO γιατί όσο περισσότερες ποσότητες αποβλήτων εισέρχονται στο σύστημα τόσο πιο πολύ αυξάνει την ικανότητά του να τα απορροφήσει. Ανάλογα με την ανάγκη μπορεί να επιλεγεί ο κατάλληλος καταλύτης για την απλή μετατροπή των τοξικών ρύπων σε απλούστερων μη επικίνδυνων ή την πλήρη ανοργανοποίησή τους (J. Levec, A. Pintar, 2007). Έχει αναφερθεί ότι το κόστος λειτουργίας της καταλυτικής μεθόδου είναι περίπου το μισό σε σχέση με την

μη καταλυτική λόγω της εξοικονόμησης ενέργειας και του μειωμένου χρόνου παραμονής των λυμάτων στο σύστημα που προσφέρει ο καταλύτης (Luck, 1996, Levec and Pintar, 2007), (K. Du, M. He, M. Lian and Y. Li, 2016). Οι ομογενείς καταλύτες δρουν επιλεκτικά εμφανίζουν υψηλά αποτελέσματα οξειδωσης, ειδικά στις αρωματικές ενώσεις, λόγω του αργού ρυθμού των αντιδράσεων. Είναι πιο προσιτοί λόγω του μικρού κόστους καθώς επίσης και της ευκολίας που προσφέρουν στην διαχείρισή τους αλλά και κατά την φάση του σχεδιασμού. Στους ετερογενείς καταλύτες τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση ως καταλύτες ενώ εμφανίζουν αρκετά υψηλή σταθερότητα και αντοχή στη διάλυση και την έκπλυση. Τα οξειδία μετάλλων που ανήκουν στους ετερογενείς καταλύτες είναι η πιο προσιτή εκδοχή των ευγενών μετάλλων όσον αφορά το κόστος αλλά και πιο ανθεκτικά στην δηλητηρίαση. Η αποδοτικότητά τους, σε σύγκριση με τους άλλους καταλύτες της ίδιας κατηγορίας, είναι μικρότερη και χρήζει βελτίωσης (G. Jing, M. Luan, and T. Chen, 2012). Ένα ακόμη πολύ σημαντικό πλεονέκτημα των ετερογενών είναι η απουσία πρόσθετου σταδίου απομάκρυνσης του διαλυμένου καταλύτη από την εκροή του επεξεργασμένου μίγματος.

Όσο αφορά τα μειονεκτήματα της μεθόδου, Η υψηλή πίεση ευνοεί την δημιουργία ενός ισχυρά οξειδωτικού περιβάλλοντος, στο οποίο εκτελούνται οι αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την υπεροξείδωση των ενώσεων που περιέχουν μέταλλα. Αυτό το περιβάλλον, λοιπόν, ευνοεί και άλλα είδη οργανικών ενώσεων όπως αυτά των αζωτούχων που μετατρέπονται σε νιτρικό άλας και όχι μοριακού αζώτου, προκαλώντας την απενεργοποίηση του καταλύτη. θα πρέπει να τα προσεγγίσουμε χωρίζοντας την σε CWAO με χρήση ομογενών καταλυτών και CWAO με χρήση ετερογενών καταλυτών (Sushma, 2018). Εκτός από την υπεροξείδωση που των μεταλλικών ενώσεων πρέπει να ληφθεί υπόψιν η δημιουργία περισσότερων ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση του pH του συστήματος το οποίο προκαλεί διάβρωση στον εξοπλισμό αλλά και το φαινόμενο έκπλυσης του καταλύτη. Όπως είναι αντιληπτό η απόδοση της μεθόδου εξαρτάται από τον καταλύτη, άρα θα πρέπει να ελέγχεται η ποσότητά του ανάλογα το φορτίο λυμάτων. Η πρώτη κατηγορία μπορεί όπως αναφερθήκαμε να έχει οικονομικές πρώτες ύλες, δηλαδή τους καταλύτες, αλλά συνολικά το κόστος λειτουργίας είναι πολύ υψηλό λόγω της αναγκαιότητας απομάκρυνσης τους στο τέλος της CWAO. Προβλήματα όπως η έκπλυση, δηλητηρίαση καταλύτη από μονοξείδιο του άνθρακα, μπλοκάρισμα των ενεργών κέντρων του καταλύτη από την εναπόθεση οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Ευγενή μέταλλα ακριβά και

ευάλωτα στην δηλητηρίαση από αλογόνα, φώσφορο και θείο. Ένας από τους σημαντικότερους περιορισμούς στην εφαρμογή των στερεών καταλυτών είναι η σχετικά γρήγορη απενεργοποίηση σε συνθήκες αντίδρασης της CWAΟ. Οι ετερογενείς καταλύτες απενεργοποιούνται στην CWAΟ κυρίως λόγω δηλητηρίασης, εναπόθεσης κοκ και έκπλυσης μετάλλων. Οι καταλύτες οξειδίων μετάλλων είναι συνήθως ευάλωτοι στην έκπλυση μετάλλων σε όξινες συνθήκες. Η κύρια αιτία απενεργοποίησης του καταλύτη στην ετερογενή CWAΟ οργανικών ενώσεων είναι οι ανθρακούχες εναποθέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες περιορίζουν την πρόσβαση του αντιδρώντος και του διαλυμένου οξυγόνου στα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

4.3 Φωτοχημική Οξείδωση

Στις φωτοχημικές ΠΟΜΑ ανήκουν οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει η υπεριώδης ακτινοβολία με την προσφορά επιπλέον ενέργειας στο σύστημα για την ενίσχυση των αντιδράσεων οξείδωσης. Υπάρχουν τρία είδη φωτοχημικών αντιδράσεων: α) η αντίδραση του όζοντος με την υπεριώδη ακτινοβολία (O_3/UV), β) η αντίδραση Photo-Fenton και γ) η αντίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2/UV) στην οποία αναφερόμαστε.

Η φωτοχημική οξείδωση χρησιμοποιείται κυρίως ως τεχνολογία απολύμανσης εξαιτίας της ύπαρξης της ακτινοβολίας UV. Αλλά, μπορεί να απομακρύνει και οργανικούς ρύπους από τι μίγμα των αποβλήτων βιομηχανικών διεργασιών και φυτοφαρμάκων, ενώ έχει παρουσιάσει αξιόλογα αποτελέσματα στην επεξεργασία λυμάτων βαφών για την επαναχρησιμοποίησή τους. Δεν αναφερόμαστε φυσικά μόνο στην απομάκρυνση των χρωστικών από τα λύματα αλλά στην πλήρη ανοργανοποίηση τους (Sari Vilhunen and Mika Sillanpää, 2010). Αποτελεί, όπως και οι υπόλοιπες αναφερόμενες τεχνολογίες, μια αποδοτική και περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική των παραδοσιακών βιολογικών μεθόδων απορρύπανσης η οποία είναι ικανή να καλύψει κάποια από τα “κενά” των προκατόχων της.

Στις φωτοχημικές διεργασίες η ύπαρξη ακτινοβολίας ενισχύει συνήθως των ρυθμό των αντιδράσεων οξείδωσης, εξαιτίας της παραγωγής ιδιαίτερα δραστικών ριζών ($OH\cdot$). Το υψηλό δυναμικό οξείδωσής τους τις καθιστά πολύ δραστικές, προσδίδοντάς τους την ικανότητα οξείδωσης μιας πληθώρας οργανικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, το υπεροξείδιο του υδρογόνου οδηγείται σε διάσπαση από την παρουσία της ακτινοβολίας UV και σχηματίζοντας στη συνέχεια τις ρίζες υδροξυλίου. Είναι ένα οξειδωτικό που

χρησιμοποιείται συχνά, εν μέρει λόγω της υψηλής θερμική σταθερότητάς του, για την απομάκρυνση μικρών συγκεντρώσεων ρύπων όπως νιτρώδη, χλώριο, θειώδη και έχει απολυμαντική δράση. Η εύρεση και απόκτησή του είναι εύκολη και οικονομική στο εμπόριο, ενώ μπορεί να αποθηκευτεί και μεταφερθεί εύκολα χωρίς μεγάλη επικινδυνότητα, όταν ακολουθούνται τα απαραίτητα μέτρα. Η πολύ υψηλή διαλυτότητά του στο νερό ενισχύει τον σχηματισμό δυο ρίζων υδροξυλίου ανά μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου. Από την οξειδωτική αντίδραση των ριζών με τη διαλυμένη οργανική ύλη παράγονται αρχικά ενδιάμεσα αβλαβή προϊόντα και τελικά σχηματίζονται διοξείδιο του άνθρακα, νερό και άλατα μετάλλων. Όπως διαπιστώνεται είναι μια διεργασία που δεν παράγει επικίνδυνα ή/και τοξικά παραπροϊόντα, όπως λυματολάσπη η οποία χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας, ενώ αποτελεί μια αυτόματη, προσιτή διαδικασία με μη εντατικό έλεγχο. Με την αύξηση της παρεχόμενης ποσότητας υπεροξειδίου επιτυγχάνεται μείωση του χρόνου οξείδωσης λόγω της παρουσίας περισσότερων πηγών OH^- . Εκτός, βέβαια, από την παρουσία H_2O_2 σημαντική κρίνεται επίσης η ρύθμιση του pH, καθώς η αντίδραση φαίνεται να εξαρτάται ιδιαίτερα από αυτό. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι ο ρυθμός της φωτόλυσης αυξάνεται σε αλκαλικές συνθήκες (Gaukhar Balbayeva, Azat Yerkinova, Vassilis J. Inglezakis and Stavros G. Pouloupoulos, 2018).

Σε όλες τις μεθόδους υπάρχουν κάποια σημεία στα οποία υστερούν. Σε αυτή την φωτοχημική μέθοδο, ένα από τα αδύναμα σημεία είναι ο συνεχόμενος ανασυνδυασμός των ριζών υδροξυλίου, ο οποίος αναγκάζει την παραγωγή ενός OH^- ανά φωτόνιο που απορροφάται στο μήκος των 200-300nm. Ο ανασυνδυασμός επίσης επιβραδύνει των ρυθμό των αντιδράσεων, μειώνοντας έτσι την ικανότητα επεξεργασίας υψηλής περιεκτικότητας αποβλήτων ($>2000\text{mg/L}$) άρα και ρύπων όπως χλωριωμένες αρωματικές και ανόργανες ενώσεις (Marta I. Litter, 2005). Στη συνέχεια έχουμε περιορισμούς με την επικράτηση υψηλών τιμών pH. Στις συνθήκες αυτές κάποιες ενώσεις όπως τα ανθρακικά και τα διττανθρακικά, που σχηματίζονται ως προϊόντα της αντίδρασης οξείδωσης ή υπάρχουν προγενέστερα στο νερό, λειτουργούν ως δεσμευτές OH^- . Αυτό οδηγεί στην μείωση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου αλλά ευνοεί και τον ανταγωνισμό μεταξύ των αντιδράσεων με αποτέλεσμα από τον ανασυνδυασμό των ριζών να υδροξυλίου να προκύπτει συχνά ο οξειδωτικός παράγοντας H_2O_2 . Η μείωση που αναφέρθηκε παρατηρείται συχνά σε μεγάλα μήκη ($\lambda=300\text{nm}$), μπορεί βέβαια να αντιμετωπιστεί με την αύξηση της ποσότητας του οξειδωτικού παράγοντα. Τέλος, σε μικρότερα μήκη κύματος ($\lambda=254\text{nm}$) η απορρόφηση

της ακτινοβολίας είναι αποθαρρυντική και αντιμετωπίζεται επίσης με αύξηση του οξειδωτικού, ενώ ταυτόχρονα απαραίτητη είναι η επίβλεψη της εξάντλησης του αντιδραστηρίου.

4.4 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση περιλαμβάνει τη διάσπαση των ρύπων μακροσκελών μορίων σε μικρότερες ενώσεις. Από αυτή τη μέθοδο στηρίχθηκαν στην συνέχεια οι αντιδράσεις Φωτο-Fenton για την χρήση του ηλιακού φωτός και των λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας για την επεξεργασία ρυπαντών. Παρά το γεγονός ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση χωρίζεται σε ετερογενής και ομογενής φαίνεται να προτιμάται η πρώτη ως μέθοδος αντιρρύπανσης.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των μεθόδων επεξεργασίας με ακτινοβολία είναι η απουσία εξωτερικών οξειδωτικών παραγόντων στο σύστημα τα οποία έχουν μεγάλη περίοδο παραμονής στο μίγμα των λυμάτων και λόγω του ισχυρού οξειδωτικού χαρακτήρα τους προκαλούν προβλήματα διάβρωσης στα συστήματα μεμβρανών που χρησιμοποιούνται ως μετεπεξεργασία των ροών εκροής. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση χρησιμοποιεί το οξυγόνο ως οξειδωτικό παράγοντα λειτουργώντας σε φυσιολογικές συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας (Jayaraj Iyyappan, Baburao Gaddala, R. Gnanasekaran, M. Gopinath, D. Yuvraj and Vinay Kumar, 2024). Αξίζει να σημειωθεί ότι θεωρείται μια μέθοδος η οποία μπορεί να περιορίσει τις ποσότητες ρύπων που δέχονται οι μέθοδοι διήθησης, δηλαδή οι μεμβράνες, των εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Η ευκολία χρήσης της και πολύ συχνά η απουσία υλός προσδίδουν δύο επιπλέον λόγους για την προτίμηση αυτής της μεθόδου επεξεργασίας (Hang Liu, Chengyin Wang and Guoxiu Wang). Ο προβληματισμός που αφορά την πηγή και το κατάλληλο εύρος ακτινοβολίας έχει μελετηθεί αρκετά προωθώντας την χρήση διαφόρων πηγών όπως λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), λαμπτήρες LED ακόμα και τη χρήση φυσικού ηλιακού φωτός. Οι απλοί λαμπτήρες UV προσφέρονται ως οικονομική πηγή σε σύγκριση με τους λαμπτήρες LED. Αλλά η σημαντική διαφορά των δεύτερων έναντι των πρώτων έγκειται στην μεγάλη διάρκεια ζωής τους, άρα και στην μείωση του κόστους λειτουργίας του συστήματος λόγω της μείωσης της συχνότητας αντικατάστασής τους. Η φυσική ακτινοβολία του συστήματος από την άλλη προσφέρει μια περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική πηγή ενέργειας, η οποία βέβαια

περιλαμβάνει και τις ανάλογες τεχνικές σχεδιασμού που θα αναλυθούν στην συνέχεια (Holger Gulyas, 2014), (Roman V. Prihod'ko and NelyM. Sobolev, 2013).

Ο συνηθέστερος φωτοκαταλύτης που λαμβάνει μέρος σε αυτή την αντιρρυπαντική μέθοδο είναι η τιτανία ή το διοξείδιο του τιτανίου, με χημικό τύπο TiO_2 . Η προτίμησή του ως φωτοκαταλύτης βασίζεται στην ευκολία πρόσβασης και απόκτησής του, αφού είναι μια ουσία που προέρχεται από ορυκτά και διατίθεται στις βιομηχανίες παραγωγής καλλυντικών, φαρμάκων ακόμα και τροφίμων λόγω του γεγονότος ότι προσδίδει ένα χαρακτηριστικό λευκό χρώμα (site Unilever). Ακόμη ένα πλεονέκτημα που παρουσιάζει έναντι άλλων ουσιών είναι η μεγάλη αντίσταση στην αλλοίωση κατά την έκθεση του σε ακτινοβολία, δηλαδή έχει υψηλή φωτοσταθερότητα. Αυτή του η αντίσταση στην διάβρωση από το φως το καθιστά ικανό να επαναχρησιμοποιηθεί. Το είδος των ρύπων καθώς και η ποσότητα του φωτοκαταλύτη είναι σημαντικές παράμετροι. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι μεγάλοι μοριακού βάρους ενώσεις διασπώνται σε μικρότερες, των οποίων ο χρόνος ανοργανοποίησης είναι μικρότερος. Περισσότερη μείωση μπορούμε να επιτύχουμε και με την αύξηση της ποσότητας του φωτοκαταλύτη στο διάλυμα των λυμάτων. Η αύξηση αυτή επάγει την αύξηση της επιφάνειας προσκόλλησης των ενώσεων και άρα στην επιφάνεια που απορροφά την ακτινοβολία οδηγώντας στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Το pH επηρεάζει το φορτίο επιφανείας του φωτοκαταλύτη που του προσδίδει την ικανότητα προσκόλλησης των ενώσεων (Jayaraj Iyyappan, Baburao Gaddala, R. Gnanasekaran, M. Gopinath, D. Yuvaraj, Vinay Kumar, 2024). Επειδή αποτέλεσε προκάτοχο των μεθόδων ακτινοβόλησης είναι ικανή για την πλήρη αποδόμηση των οργανικών ουσιών, χωρίς την παραγωγή δευτερογενών ρύπων.

Είναι σημαντικό να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι οι προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι δεν είναι ικανές να διαχειριστούν μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά με τις βιολογικές για την επίτευξη του στοχευμένου ποσοστού επεξεργασίας. Έτσι, λοιπόν, και η ετερογενής φωτοκατάλυση ανήκει στις μεθόδους διαχείρισης προεπεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (Holger Gulyas, 2014). Ο περιορισμός χρήσης της συγκεκριμένης μεθόδου δεν επικεντρώθηκε μόνο στο φάσμα των εν δυνάμει επεξεργασμένων λυμάτων αλλά και στις συνθήκες λειτουργίας. Η ακτινοβόληση του συστήματος είναι ένας από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες αν σκεφτεί κανείς ότι το πρώτο συνθετικό της μεθόδου είναι το “φως”. Συγκεκριμένα, γίνονται αναφορές για τον

χρόνο ζωής των λαμπτήρων που χρησιμοποιούνται ως πηγές υπεριώδους ή/και ορατής ακτινοβολίας. Η ανάγκη για συχνή αλλαγή των UV αλλά και το μεγάλο κόστος αγοράς των LED λαμπτήρων έχει περιορίσει αρκετά την εφαρμογή τους σε μικρού δυναμικού εγκαταστάσεις. Εκτός από τις παραπάνω παραμέτρους περιορισμού συχνές αναφορές γίνονται και για το μικρό ποσοστό μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε υπεριώδη ακτινοβολία που καλύπτει ένα 13% όπως περιγράφεται από τους Levine LH, Richards JT, Coutts JL, Soler R, Maxik F and Wheeler RM (2011). Για την εξάλειψη του ανωτέρου προβληματισμού μελετήθηκαν ανοικτά συστήματα με φυσική ακτινοβολία. Ωστόσο προέκυψαν προβλήματα που σχετίζονται με την ανάγκη μεγάλων εκτάσεων για την ομαλή λειτουργία της μεθόδου, καθώς και με την έντονη εξάτμιση του νερού η οποία συνδέεται με τις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι γνωστό ότι βοηθάει στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων, αλλά όταν η θερμοκρασία ξεπερνά τους 80°C τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων αρχίζουν και επανασυνδέονται εντονότερα. Ενώ η ικανότητα των οργανικών ενώσεων να προσκολλώνται στην επιφάνεια των φωτοκαταλυτών μειώνεται. Ένα ακόμη μειονέκτημα που έχει αναφερθεί και αφορά τους ανοικτούς αντιδραστήρες είναι η επιμόλυνση των λυμάτων με περιττώματα πτηνών ή άγριων ζώων και σκόνη.

4.5 Φωτο-Οζονόλυση

Η μέθοδος της φωτο-οζονόλυσης δεν αποτελεί ιδιαίτερα καινούργια στον τομέα των αντιρρυπαντικών μεθόδων καθώς η δεύτερη παράμετρος λειτουργίας της (το όζον) φαίνεται να εντοπίζεται περίπου έναν αιώνα πριν σε διαδικασίες απολύμανσης. Άρα αποτελεί μια τεχνική η οποία χρησιμοποιείται κυρίως από μονάδες επεξεργασίας πόσιμου νερού βρύσης, εμφιαλωμένου νερού, σε συστήματα αποχετεύσεων και γενικότερα για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών που υπάρχουν στο νερό και θέτουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Επίσης η μέθοδος αυτή αναφέρθηκε από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency- EPA) ως μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους για την τήρηση του κανόνα «Long Term 1: Enhanced Surface Water Treatment» που αφορά τεχνολογίες αντιμετώπισης ρύπων σε επιφανειακά ύδατα (Ben Couch, 2021).

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί το όζον ως οξειδωτικό παράγοντα και την υπεριώδη ακτινοβολία ως καταλύτη της αντίδρασης διάσπασης του όζοντος. Αρχικά, όσο αφορά το όζον γνωρίζουμε ότι αποτελεί έναν από τους

πιο ισχυρούς και ευρέως διαδεδομένους απολυμαντικούς παράγοντες του εμπορίου. Χρησιμοποιείται, όπως θα αναλύσουμε και στη συνέχεια, πολύ συχνά στις προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας (AOP's), συνήθως συνδυαστικά με την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Με την διάσπασή του προς ρίζες υδροξυλίου επιτυγχάνεται η δημιουργία πολλών “επιθετικών” μορίων τα οποία μπορούν και αντιδρούν με περισσότερα μόρια άρα και ενισχύουν την οξειδωτική αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Επίσης η τεχνολογία αυτή απευθύνεται και σε διαλύματα επίμονων οργανικών ενώσεων που δεν επιδέχονται πλήρη ανοργανοποίηση αλλά μπορούν να αποδομηθούν μερικώς. Ένα παράδειγμα αποτελεί η οδηγία του διευθυντή της Διεθνούς Έκθεσης Όζοντος (IOA), Paul Overbeck, ο οποίος συμβούλεψε τις επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας να χρησιμοποιήσουν την μέθοδο O₃/UV στην απολύμανση νερών που περιείχαν κρυπτοσπορίδιο ως μέτρο μετάβασης του Κανονισμού Long Term 2 της EPA. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη τιμή απομάκρυνσης των οργανικών ουσιών, η οποία είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί χωρίς την αναβάθμιση του υπάρχοντος εξοπλισμού με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Η υπεριώδης ακτινοβολία μεμονωμένα χρησιμοποιείται επίσης σε πολλούς κλάδους λόγω της απολυμαντικής της ιδιότητας αλλά και ως μέθοδος προετοιμασίας των προς επεξεργασία οργανικών ρύπων κάνοντάς τους πιο ευαίσθητους πριν την εισαγωγή του όζοντος στο σύστημα. Τα μικρού μήκους ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι αποτελεσματικά τόσο για την διάσπαση του όζοντος όσο και στην διάσπαση των δεσμών του μικροβιακού DNA. Η ακτινοβολία είναι επίσης ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τον βαθμό απόδοσης, καθώς υπάρχει μια συγκεκριμένη μέση τιμή ισχύς ανάλογη με την δοσολογία του όζοντος στο διάλυμα που μπορεί να μεγιστοποιήσει την απόδοση (Yaneth Bustos-Terrones et al., 2016).

Ο συνδυασμός της υπεριώδους ακτινοβολίας με το όζον έχει κριθεί ως η πιο ιδανική τεχνική, συγκριτικά με την χρήση τους μεμονωμένα. Αυτό αιτιολογείται αρχικά από το γεγονός ότι το οξειδωτικό δυναμικό της μεθόδου αυξάνεται με αποτέλεσμα να γίνεται πιο αποτελεσματική στην διαδικασία της απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων. Η ακτινοβολία UV ενισχύει την αντίδραση παραγωγής των ριζών υδροξυλίου λόγω της επιτάχυνσης της αντίδρασης διάσπασης του όζοντος. Τα μόρια όζοντος, επίσης, αποτελούν ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες οι οποίοι δρουν αθροιστικά με τις παραγόμενες ρίζες OH⁻. Ο συνδυασμός αυτός είναι υπεύθυνος για την οξείδωση τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων ρύπων αλλά και λιγότερο δραστικών ή και ανθεκτικών (οξέα, αλκοόλες,

αμινοξέα, λιπαρά οξέα) οι οποίοι μπορεί να μην ήταν πρωτεύοντος σημασίας σε κάποια άλλη μέθοδο και έτσι να παραλείπονταν (Ikemizu et al (1987b), όπως αναφέρθηκε από το άρθρο του Ben Couch). Με αυτό τον τρόπο παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά αποδόσεων της συνολικής διεργασίας, αλλά και μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικής ύλης. Από το οποίο οι ερευνητές εξήγαγαν το συμπέρασμα ότι με την αύξηση της ποσότητας όζοντος στο σύστημα μπορούν να αυξήσουν τα παραπάνω ποσοστά και το ίδιο ισχύει με την αύξηση της ισχύος της υπεριώδους ακτινοβολίας (Yaneth Bustos-Terrones et al., 2016).

Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δεν υποστηρίζεται από τους δύο παράγοντες που προαναφέρθηκαν αλλά και από παράγοντες όπως το pH. Είναι ένας παράγοντας που με την αύξησή του ευνοεί την αντίδραση διάσπασης του όζοντος δηλαδή προκαλεί την επιτάχυνσή της. Ένας γενικός κανόνας που προωθεί την επιτυχία της διαδικασίας αφορά την ισορροπία των επιπέδων όζοντος, υπεριώδους ακτινοβολίας και pH. Όταν ένας από τους παράγοντες βρίσκεται σε ανισορροπία τότε επηρεάζεται η κινητική και εν συνεχεία η απόδοση των αντιδράσεων οξειδωσης. Για παράδειγμα, όταν βρισκόμαστε κάτω από την ιδανική τιμή ισχύος UV τότε στο διάλυμα υπάρχει με την μορφή διαλυμένου υπολειμματικού όζοντος, το οποίο είναι λιγότερο δραστικό με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η οξειδωτική διεργασία. Αντίθετα, όταν η συνιστώμενη ισχύς ξεπεραστεί τότε εν μέρει παρατηρείται μια σταθερότητα στην απόδοση των αντιδράσεων οξειδωσης, αλλά η ενεργειακή απόδοση του συστήματος θεωρείται μη ωφέλιμη. Κάποιοι άλλοι παράγοντες, που στην ξένη βιβλιογραφία εμφανίζονται συχνά ως scavengers, επηρεάζοντας την απόδοση αρνητικά είναι ενώσεις όπως τα διττανθρακικά, ανθρακικά και άλλα ανόργανα στοιχεία καθώς και η φυσική οργανική ύλη τα οποία λειτουργούν ως παράγοντες δέσμευσης των ριζών υδροξυλίου (Susan J. Masten and Simon H.R. Davies, 1994).

4.6 Fenton

Αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους οξειδωσης αλλά και γενικότερα επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η οξειδωση του οργανικού μέρους των αποβλήτων επιτυγχάνεται με την δράση οξειδωτικού παράγοντα, υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται από την αντίδραση του παράγοντα με τον δισθενή σίδηρο δημιουργεί ένα ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον που ευνοεί τη διάσπαση τόσο των έμμονων

ρύπων (POP's) όσο και των ανθεκτικών σε οξείδωση ρύπων σε διαλυτές όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό (M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, and D. Meng, 2019).

Η τελική απόδοση απομάκρυνσης οργανικών ρύπων της Fenton έχει μεγάλη εξάρτηση από τις συνθήκες λειτουργίας της όπως το pH, η ποσότητες των λυμάτων εισροής και ιδιαίτερα των ρύπων στην εισροή και οι ποσότητες του αντιδραστηρίου. Το των λυμάτων κυμαίνεται σε ένα εύρος 2-4 και αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα της μεθόδου (M. Zhang et al. 2019), (A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P. Senthil Kumar, G. Rangasamy, R.V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, 2022). Το όξινο περιβάλλον ευνοεί την δημιουργία και γενικά την ύπαρξη των ριζών υδροξυλίου ως οξειδωτικούς παράγοντες που όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως αποτελούν έναν από τους πιο ισχυρούς. Οι συνθήκες αυτές φαίνεται να είναι πολύ ευνοϊκές για δύο λόγους: πρώτον, ωφελείτε η δημιουργία ιόντων τρισθενούς σιδήρου τα οποία καθιζάνουν και παρασύρουν μαζί τους και άλλες ενώσεις που βρίσκονται σε αιώρηση στο μίγμα των λυμάτων άρα γίνεται πιο εύκολη η συλλογή και απομάκρυνσή τους και δεύτερον σε συνθήκες πολύ όξινου διαλύματος κάποιοι παθογόνοι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στα απόβλητα απενεργοποιούνται με κάποια από αυτά τα παραδείγματα να είναι ο ιός της ηπατίτιδας A και ο ιός του SARS-CoV-2 όπως αναφέρεται από τους S. Ziembowicz και M. Kida (2022). Έχει καλές αποδόσεις απομάκρυνσης που σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές στην θερμοκρασία και την πίεση την καθιστούν μια σίγουρη μέθοδο αντιρρύπανσης. Η προτεινόμενη θερμοκρασία είναι της τάξεως των 20°C - 40°C με τους 25°C να θεωρείται ιδανική για την οξείδωση πληθώρας ουσιών ενώ η πίεση είναι ίση με την ατμοσφαιρική. Ένας ακόμα λόγος που την κατατάσσει σε μια από τις καλύτερες τεχνικές επεξεργασίας είναι οι σχετικά γρήγοροι ρυθμοί αντιδράσεων που μπορούν να διαρκέσουν μερικά λεπτά και στην χειρότερη των περιπτώσεων αρκετές ώρες. Βέβαια, ο χρόνος μπορεί να μειωθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο μια τέτοια αύξηση στο σύστημα συνεπάγεται και αύξηση ενεργειακού ισοζυγίου δηλαδή αύξηση λειτουργικού κόστους. Η αρχική συγκέντρωση των προς επεξεργασία ρύπων είναι ιδανικό να είναι μικρή. Αποτελεί μια οικονομική διεργασία καθώς ο εξοπλισμός που είναι απαραίτητος δεν είναι περίτεχνος ή ακριβός και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται υπάρχουν σε μεγάλη διαθεσιμότητα στην αγορά αλλά και επαναχρησιμοποιούνται με κυκλική επανατροφοδότηση του συστήματος. Τα τελικά και ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται κατά την επεξεργασία καθώς και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται δεν είναι τοξικά ή τις περισσότερες φορές δεν μετασχηματίζονται σε

δευτερογενείς ρύπους. Είναι γενικά εύκολα στην αποθήκευση και την μεταφορά ενώ δεν προκαλούν προβλήματα ασφαλείας της ανθρώπινης υγείας ή του περιβάλλοντος.

Οι ρίζες υδροξυλίου που είναι ένα από τα πιο δραστικά αντιδραστήρια δεν εμφανίζουν επιλεκτικότητα στη δράση τους, λόγω του υψηλού βαθμού αντιδραστικότητάς τους, άρα όταν έρχονται σε επαφή με μακρομόρια τα οξειδώνουν άμεσα σε ενδιάμεσα προϊόντα, μικρότερα από τα αρχικά, όπως οι αλκοόλες, τα καρβοξυλικά οξέα και οι αλδεΐδες. Ενώ στη συνέχεια έχουμε την πλήρη οξείδωση των προϊόντων αυτών σε ενώσεις αβλαβείς και μη τοξικές όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Λόγω της απουσίας επιλεκτικού οξειδωτικού παράγοντα η επιλογή των υγρών αποβλήτων που θα επεξεργαστεί γίνεται ευκολότερη. Άρα κάποια παραδείγματα από την πληθώρα λυμάτων που μπορεί να διαχειριστεί είναι τα απόβλητα από την παραγωγή αλλά και την επεξεργασία χαρτιού και χαρτοπολτού, λύματα ελαιοτριβείου, απόβλητα της φαρμακευτικής βιομηχανίας, απόβλητα βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας για την αφαίρεση χρωστικών ή/και βαφών, γεωργικά λύματα, απόβλητα από την επεξεργασία φελλού και ξύλου, λύματα στραγγιστηριών καθώς και υγρά απόβλητα πολύ επιβαρυσμένων βιομηχανιών όπως είναι αυτά των νοσοκομείων και της επεξεργασίας τροφίμων και ποτών. Η τελευταία χωρίζει τα απόβλητά της σε κατηγορίες όπως θρεπτικά συστατικά, λάδια και γράσο και γενική οργανική ύλη. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία αυτού του τύπου αποβλήτων θα πρέπει να γίνει με απόλυτη αφού το σύστημα διαχείρισης λυμάτων σε αυτού του τύπου βιομηχανίες χρησιμοποιεί ένα κυκλικό μοτίβο που επαναχρησιμοποιεί το νερό. Γίνεται, λοιπόν, επανατροφοδότηση του νερό που θεωρητικά αποσύρεται από άλλες βιομηχανίες στο σύστημα ερχόμενο σε επαφή με τις πρώτες ύλες (J. Gao, T. Qin, S. Wacławek, X. Duan, Y. Huang, H. Liu and D. D Dionysiou, 2023).

Η παρουσία μετάλλων προμηνύει συνήθως και την δημιουργία λάσπης του μετάλλου, η οποία όπως είναι κατανοητό χρειάζεται ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας πριν την έξοδο του επεξεργασμένου μίγματος λυμάτων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το στάδιο αναγωγής του τρισθενούς ιόντος σιδήρου σε δισθενές είναι αρκετές χιλιάδες φορές πιο αργή αντίδραση σε σύγκριση με την αντίδραση οξείδωσης του δισθενούς σε τρισθενούς σιδήρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση τρισθενούς σιδήρου ο οποίος αρχίζει να κατακρημνίζεται όταν αυξάνει η τιμή του pH (τιμές μεγαλύτερες του pH=3) και δημιουργείται η λάσπη σιδήρου (M. Zhang, et al. 2019). Ο διαχωρισμός της λάσπης αλλά

και η διαδικασία ανάκτησής της από το μίγμα λυμάτων είναι δύσκολη διεργασία που οδηγεί συνήθως στην απώλεια μεγάλου ποσοστού ενώσεων σιδήρου αλλά και της ιδιότητας που έχουν να δρουν ως καταλύτης στις αντιδράσεις. Το κόστος διαχείρισης σιδηρούχου λάσπης μπορεί να κυμαίνεται από 35% μέχρι 50% του συνολικού κόστους λειτουργίας και συχνά το κυριότερο της Fenton (S. Ziembowicz, M. Kida, 2022), (P. Veetil Nidheesh, C. Couras, A. V. Karim, and H. Nadais, 2022). Για να επιτευχθεί βέβαια το επιθυμητό εύρος pH, το οποίο είναι πολύ περιορισμένο, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν χημικά παρασκευάσματα για την διατήρηση των απαιτούμενων συνθηκών οξύτητας. Αυτό σε συνδυασμό με την έλλειψη σταθερότητας που παρουσιάζουν τα αντιδραστήρια υδροξειδίου του υδρογόνου και το διάλυμα ιόντων σιδήρου οδηγεί σε αύξηση των εξόδων απλά και μόνο για την προετοιμασία της μεθόδου. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί και ο ανθρώπινος παράγοντας, καθώς η διαχείριση, δηλαδή η αποθήκευση, μεταφορά και χρήση, ουσιών όπως το H_2O_2 πρέπει να γίνεται με την απαραίτητη προσοχή καθώς η συμπυκνωμένη του μορφή είναι άκρως τοξική και εκρηκτική (A. Saravanan, et al. 2022).

4.7 Photo-Fenton

Είναι μια από τις παραλλαγές της κλασικής αντίδρασης Fenton, η οποία βέβαια χρησιμοποιεί και κάποιες από τις αντιδράσεις της για την αποδόμηση των ρύπων, χρησιμοποιώντας βέβαια την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ως κύρια πηγή ενέργειας για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων. Έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών για την αποτελεσματική εξάλειψη των ανθεκτικών οργανικών ρύπων αλλά κυρίως για τις μειωμένες ποσότητες λάσπης σιδήρου που παράγεται σε σύγκριση με την συμβατική μέθοδο Fenton.

Η μέθοδος λειτουργεί με την εφαρμογή ηλιακής ή υπεριώδους ακτινοβολίας στο μίγμα των λυμάτων. Η ακτινοβολία παρέχει στο σύστημα των αντιδράσεων ενέργεια που αυξάνει τον ρυθμό αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή άρα και μειώνει την κατακρήμνιση του πρώτου δηλαδή την ποσότητα ιλύος σιδήρου. Η ενέργεια που προσφέρεται από την ηλιακή ακτινοβολία είναι προτιμητέα λόγω του μικρού κόστους λειτουργίας (είναι πρακτικά δωρεάν) σε σχέση με την υπεριώδη αλλά και της φιλικότητας που προσφέρει ως πράσινη μορφή ενέργειας. Ωστόσο η υπεριώδης ακτινοβολία παρουσιάζει υψηλή απολυμαντική δράση κατά των παθογόνων μικροοργανισμών. Τόσο η ηλιακή ακτινοβολία όσο και η υπεριώδης, που αποτελεί κομμάτι της προαναφερθείσας αλλά παρέχεται με τεχνητά μέσα

στο σύστημα, οδηγούν σε σημαντική αύξηση της οξειδωτικής ικανότητας των αντιδραστηρίων με αποτέλεσμα την αύξηση της αποτελεσματικότητας της συνολικής μεθόδου αντιρρύπανσης. Το αποτελεί pH και σε αυτή τη μέθοδο σημαντική παράμετρο, όπως και στην αρχική αντίδραση Fenton. Το εύρος λειτουργίας είναι επίσης 2-3 για να εμποδίζεται η κατακρήμνιση των ιόντων σιδήρου προσδίδοντάς τους σταθερότητα, ενώ αυξάνουν και τη δραστηριότητα τους αλλά και για να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός ενώσεων που απενεργοποιούν τους καταλύτες που συμμετέχουν στις αντιδράσεις (Arjunan Baburonnusami et al. 2013). Αυξάνοντας λοιπόν την δραστηριότητα των οξειδωτικών παραγόντων (κυρίως των ριζών υδροξυλίου) αλλά και την παραγωγή τους, λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας, επιτυγχάνεται εξοικονόμηση στην χρήση καταλυτών άρα και στο κεφάλαιο λειτουργίας.

Παρά την μερική οξείδωση που προσφέρεται από την Photo-Fenton η ποικιλία των αποβλήτων που επιλέχθηκαν για επεξεργασία θεωρούνται από τα πιο τοξικά και δύσκολα αποδομήσιμα. Παρά την μέτρια απόδοση που προσφέρει, μέσα από μελέτες φαίνεται να είναι αρκετά αποδοτική στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την φαρμακευτική βιομηχανία αλλά και από νοσοκομειακά λύματα. Συγκεκριμένα οι Yolanda Segura, Ana Cruz del 'Alamo, Macarena Munoz, Silvia 'Alvarez-Torrellas, Juan García, Jose A. Casas, Zahara M. De Pedro and Fernando Martínez (2021) χρησιμοποίησαν τρεις μεθόδους επεξεργασίας νοσοκομειακών λυμάτων, την ενισχυμένη μέθοδο Fenton (Intensified Fenton), την CWAO και την Photo-Fenton, για την επεξεργασία 79 φαρμακευτικών ουσιών από ένα νοσοκομείο της Μαδρίτης, στην Ισπανία, τον Απρίλιο του 2015. Τα απόβλητα αυτά χωρίζονται σε τρεις παροχές εξόδου, με την πρώτη να περιλαμβάνει λύματα από τομείς όπως η πρωτοβάθμια περίθαλψη, το ακτινολογικό τμήμα και οι εγκαταστάσεις υγιεινής. Οι υπόλοιπες δύο, περιλαμβάνουν τα υγρά απόβλητα των κλινικών εργαστηρίων, των μονάδων εντατικής θεραπείας, του τμήματος ανατομίας, από την αποστείρωση του ιατρικού εξοπλισμού και από το φαρμακείο του νοσοκομείου. Η Photo-Fenton παρουσίασε πολύ ικανοποιητική απομάκρυνση του αρχικού φορτίου λυμάτων κατά 94,5%. Η πλειονότητα των φαρμακευτικών ενώσεων απομακρύνθηκε με ποσοστό που έφτανε το 98%, εκτός από τα αντιφλεγμονώδη και τα αναλγητικά που το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν λίγο χαμηλότερο από το 90% που παρουσίαζαν οι άλλες ενώσεις. Τα αντιβιοτικά εμφάνισαν πλήρη ποσοστό απομάκρυνσης. Εκτός από τα νοσοκομειακά και φαρμακευτικά λύματα, έχουν χρησιμοποιηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα, κυρίως, υγρά

απόβλητα από διυλιστήρια, βιομηχανίες που χρησιμοποιούν εντομοκτόνα όπως για παράδειγμα εργοστάσια επεξεργασίας φρούτων, κλωστοϋφαντουργεία, υγρά από την στράγγιση των χώρων υγειονομικής ταφής (J. Carbajo, J.E. Silveira, G. Pliego, J.A. Zazo, J.A. Casas, 2021), (Hermosilla et al., 2009 όπως αναφέρθηκε από τους Joˆao Peres Ribeiro et al. 2021). Ενώ δεν μπορεί να παραληφθεί η επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες φαρμακευτικών ουσιών, προϊόντων προσωπικής υγιεινής και φροντίδας, όπως αντηλιακά, ορμόνες, στεροειδή κ.α. (Isabel Oller and Sixto Malato, 2021). Οι συγκεντρώσεις COD των λυμάτων που εμφανίζονται στις μελέτες, αναφέρονται σε αστικά λύματα από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (WWTP), και παρατηρούνται τιμές ύψους 100-200mg/L (Juan José Rueda-Márquez, Irina Levchuk, Manuel Manzano and Mika Sillanpää, 2020).

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι κατά ένα μέρος παρόμοια με αυτά της συμβατικής αντίδρασης Fenton. Η αλλαγή στο pH που οδηγεί σε συσσώρευση ιόντων τρισθενούς σιδήρου αναστέλλουν την διεργασία, ενώ το εύρος του είναι περιορισμένο δημιουργώντας προβλήματα. Για τον φωτισμό με τεχνητά μέσα, δηλαδή όταν χρησιμοποιείται υπεριώδης ακτινοβολία, για την οξείδωση αλλά και απολύμανση του μίγματος αυξάνεται το κόστος λειτουργίας. Ο εξοπλισμός UV ενέχει πολλές δυσκολίες όπως το γεγονός ότι είναι ακριβός με μικρή διάρκεια ζωής, υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και υψηλή πιθανότητα πρόκλησης περιβαλλοντικής ρύπανσης. Από την άλλη όταν ο φωτισμός γίνεται με φυσικά μέσα όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η ενέργεια που προσφέρεται είναι δύσκολο να αξιοποιηθεί πλήρως (προβλήματα μεταβλητότητας και περιορισμένης διαθεσιμότητας λόγω εποχής και τοποθεσίας κυρίως) άρα το ποσοστό απόδοσης της Photo-Fenton μειώνεται (A. Babuponnusami et al. 2013), (J. P. Ribeiro et al. 2021). Έτσι, για να καλυφθούν οι ενεργειακές ανάγκες του συστήματος αυξάνεται το κόστος λειτουργίας αλλά και το κόστος κατασκευής του αντιδραστήρα ώστε να αυξηθεί η απόδοσή του, ενώ παράλληλα με το χρηματικό ποσό αυξάνεται και η δυσκολία διαχείρισης ενός τέτοιου συστήματος (M. Zhang et al. 2019), (Y. Lin et al. 2023). Η μέθοδος Photo-Fenton φαίνεται να παρουσιάζει κάποια προβλήματα σε σχέση με τον εξοπλισμό που επηρεάζουν την απόδοσή της ωστόσο για να μπορέσει να παρουσιαστεί μια ολοκληρωμένη άποψη θα πρέπει να μελετηθούν οι ρύποι περισσότερο σε πραγματικές συνθήκες πέρα από τις εργαστηριακές, οι οποίες είναι εξίσου σημαντικές για τον προσδιορισμό των λειτουργικών παραμέτρων της αντίδρασης.

4.8 Electro-Fenton

Η αντιρρυπαντική μέθοδος Electro-Fenton ανήκει στις προηγμένες ηλεκτροχημικές διεργασίες οξείδωσης (EAOP) και ήταν μάλιστα η πρώτη που βασίστηκε στο αντιδραστήριο Fenton. Αναπτύχθηκε ώστε να ανακαμφθούν κάποιες από τις βασικές δυσκολίες και κομμάτια που υστερεί η κλασσική μέθοδος Fenton, όπως τα ακριβά αντιδραστήρια, η υψηλή παραγωγή σιδηρούχου ιλύος, η επικινδυνότητα αποθήκευσης και μεταφοράς του υπεροξειδίου του υδρογόνου και γενικά να βελτιστοποιηθεί η απόδοση απομάκρυνσης και ανοργανοποίησης των τοξικών ουσιών (Ignasi Sire's et al, 2018).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν γνωρίσει μεγάλη αποδοχή στον χώρο της επεξεργασίας λυμάτων. Αυτό οφείλεται, κυρίως, στην περιβαλλοντικά φιλική τους φύση, αφού δεν χρησιμοποιούν επικίνδυνες ενώσεις για την ενίσχυση της δραστηρότητάς τους αλλά εξαρτώνται από παράγοντες του αρχικού διαλύματος όπως η πυκνότητά του, το pH, η θερμοκρασία, η ταχύτητα του ρεύματος παροχής, τα υλικά και η κατασκευή των πλακών ηλεκτροδίων είναι κάποιοι από αυτούς. Επιπρόσθετα ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι η ευκολία που προσφέρει η μέθοδος στη χρήση της εξαιτίας της αυτοματοποίησής της και της χαμηλής ενεργειακής της χρήσης (ηλεκτρική ή/και ηλιακή) (Ganiyu et al., 2020 όπως αναφέρθηκαν από τους Puthiya Veetil Nidheesh, Soliu O. Ganiyu, Carlos A. Martínez Huitle, Emmanuel Mousset, Hugo Olvera-Vargas, Clément Trelu, Minghua Zhou and Mehmet A. Oturan, 2023). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγεται *in situ* στην κάθοδο των ηλεκτροδίων μέσω της αναγωγής του οξυγόνου αποφεύγοντας έτσι την ανάγκη προμήθευσης και διαχείρισης του καθώς αποτελεί μια επικίνδυνη ένωση όταν βρίσκεται σε συμπυκνωμένη κατάσταση (Huanqi He and Zhi Zhou, 2017) (Meng-hui Zhang et al. 2019). Τα ιόντα δισθενούς σιδήρου παράγονται συνεχώς κατά την άνοδο με την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου με αποτέλεσμα αυτή η μη διακοπτόμενη αναγέννηση των δισθενών ιόντων να παρεμποδίζουν την δημιουργία λάσπης σιδήρου. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της διάταξης ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου έγκειται στο γεγονός ότι μειώνεται η ανάγκη και το κόστος για την απομάκρυνση της ιλύος ενώ από την άλλη μειώνεται η ανάγκη παροχής ενέργειας στο σύστημα για την προώθηση των αντιδράσεων παραγωγής δραστικών ριζών, από την κλασσική διάταξη Fenton. Η ύπαρξη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα είναι επίσης μια από της παραμέτρους που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν καθώς αυτοί αυξάνουν την αγωγιμότητα του μίγματος λυμάτων άρα γίνεται πιο αποτελεσματική η μέθοδος. Μια ακόμη παράμετρος είναι η διοχέτευση αρκετής ποσότητας οξυγόνου στα λύματα. Μια επαρκής

ποσότητα παροχής ευνοεί την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα άρα και τις αντιδράσεις παραγωγής υπεροξειδίου. Η πυκνότητα των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων που αναφέρθηκε αρχικά είναι επίσης σημαντική. Μια υψηλή πυκνότητα ροής εισόδου συνεπάγει και την αύξηση της παραγωγής ριζών υδροξυλίου, οι οποίες στη συνέχεια θα προσροφηθούν φυσικά στα ηλεκτρόδια ανόδου. Ακολουθεί η τροφοδοσία των αντιδράσεων αναγωγής σιδήρου που αρχίζουν και επιταχύνουν την διαδικασία αποδόμησης των ενώσεων. Η μείωση του χρόνου επεξεργασία σημάνει και την μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας για τη λειτουργία του συστήματος. Οι τιμές pH που εμφανίζουν καλύτερη απόδοση είναι κοντά στην τιμή τρία όπως και στις προηγούμενες μεθόδους που αναφέρθηκαν. Βέβαια η τιμή του φαίνεται να παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στην βιβλιογραφία, υπάρχουν αναφορές από πολύ όξινα έως βασικά διαλύματα, το οποίο οι συγγραφείς φαίνεται να αποδίδουν στις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας και κατασκευής των ηλεκτροχημικών διατάξεων, στους ποικίλους όγκους λυμάτων, στα διαφορετικά αντιδραστήρια αλλά και χρόνους παραμονής τους (Huanqi He et al. 2017). Το όξινο περιβάλλον, βέβαια, είναι ευρέως αποδεκτό λόγω της σημαντικής εξοικονόμησης αντιδραστηρίων που προσφέρονται από την ύπαρξη μεγαλύτερων ποσοτήτων ελεύθερων πρωτονίων ικανά να συμμετάσχουν στην αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου σε υπεροξείδιο. Η θερμοκρασία δεν αποτελεί κύριας σημασίας συγκριτικά με τους άλλους παράγοντες. Η μέθοδος έχει αναφερθεί ότι μπορεί να λειτουργήσει και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Βέβαια το συνηθέστερο εύρος που αναφέρεται είναι από 20°C-40°C (Ignasi Sire's and Enric Brillas, 2018).

Όπως και οι προκάτοχοί της, έτσι και η Electro-Fenton δεν εμφανίζει επιλεκτικότητα στην αποδόμηση ενώσεων και την επιλογή λυμάτων. Μπορεί να επεξεργαστεί με μεγαλύτερη ευκολία από την Photo-Fenton τα υγρά απόβλητα των φαρμακοβιομηχανιών, νοσοκομείων, χαρτοποιίας, φυτοφαρμακοβιομηχανιών, εργοστασίων βαφών, απόβλητα από την επεξεργασία φωτογραφικού υλικού, αστικών λυμάτων που εμφανίζουν μεγάλη ποικιλότητα ενώσεων από προϊόντα προσωπικής υγιεινής, αντιβιοτικά μέχρι και υπολείμματα νοικοκυριού από την διαδικασία του μαγειρέματος. Είναι μια πολύ έξυπνα σχεδιασμένη μέθοδος έτσι ώστε τα ηλεκτρόδια ανόδου να λειτουργούν ως ηλεκτρόδια αποδόμησης των ρύπων μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων ή με δραστικές ρίζες οξυγόνου (ROS), ιδιαίτερα αποτελεσματικά στις κορεσμένους αρωματικούς, ενώ τα ηλεκτρόδια καθόδου με την παραγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου δρα ανασταλτικά στην κατακρήμνιση των σιδηρούχων ιόντων (Chencheng Dong, Wenzhang Fang, Qiuying

Yi, Jinlong Zhang, 2022) (Arjunan Babuponnusami, Karuppan Muthukumar, 2014). Η απομάκρυνση COD συχνά αγγίζει το 80% και πολλές φορές το υπερβαίνει. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί στην επεξεργασία χρωστικών στα λύματα μια δυσκολία απομάκρυνσης, το COD δεν ξεπερνά το 70%, το οποίο οφείλεται στην μεγάλη υπολειμματικότητα τους. Η επεξεργασία των οποίων μπορεί να διαρκέσει μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες. Ένα από τα παραδείγματα που μελετήθηκαν αφορούσαν λύματα από ένα εργοστάσιο παραγωγής χαρτιού και επεξεργασία χαρτοπολτού στο οποίο επιτεύχθηκε απομάκρυνση COD ίση με 91,7% σε χρονικό διάστημα 20 λεπτών από τους A. Altin, S. Altin, O. Yildirim (2017). Ενώ από την επεξεργασία λυμάτων φωτογραφικού υλικού με TOC που υπολογίστηκε ότι έφτανε 150-750mg/L και COD ίσο με 2000-7000mg/L χρειάστηκε χρόνος ίσος με 360 λεπτά από τους N. Bensalah, A. Bedoui, S. Chellam, and A. Abdel-Wahab (2013) για την εμφάνιση TOC απομάκρυνσης 85% με 90%.

Ο χρόνος επεξεργασίας είναι σημαντικό πλεονέκτημα για όποιες μεθόδους κατάφεραν να τον περιορίσουν στην τάξη λεπτών βέβαια δεν είναι ο κύριος προβληματισμός της Electro-Fenton καθώς θεωρείται μια ταχύτατη διεργασία. Ως μια ηλεκτροχημική μέθοδος επεξεργασίας; παρουσιάζει ανάγκες υψηλής κατανάλωσης ηλεκτρική ενέργεια για να μπορέσει να παράξει τις ρίζες υδροξυλίου, η οποία ενέργεια στην σημερινή εποχή μετάβασης που διανύουμε παρουσιάζει μεγάλες μεταπτώσεις στην τιμή (Yimin Lin, Junlian Qiao, Yuankui Sun and Hongyu Dong, 2023). Οι υπόλοιπες παράμετροι λειτουργίας όπως το pH, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, η πυκνότητα του ρεύματος, η αγωγιμότητα που εν μέρει συνδέεται με τον ηλεκτρολύτη, η διάταξη των ηλεκτροδίων και το παραγόμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι τα βασικά υστερήματα που τονίζονται. Ξεκινώντας από το pH, πρέπει να αναφερθεί ότι όταν η μέθοδος λειτουργεί στο εύρος του βασικού pH πολλές από τις αντιδράσεις Fenton δεν πραγματοποιούνται. Μια από αυτές τις αντιδράσεις είναι η παραγωγή ριζών υδροξυλίου από τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία είναι μια από αυτές που μειώνουν την απόδοση του ρεύματος λυμάτων. Επίσης το πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι προηγούμενες διεργασίες, κλασική μέθοδος Fenton και Photo-Fenton, με το περιορισμένο εύρος pH που αναγκάζει τον χειριστή να παρέμβει με αντιδραστήρια για την συνεχή ρύθμισή του ισχύει και σε αυτή. Η ρύθμιση δεν σταματά με την επεξεργασία των ρύπων- στόχων αλλά συνεχίζεται και μετά κατά την απόρριψη, λόγω του όξινου τοξικού διαλύματος που προκύπτει. Όσον αφορά τους ηλεκτρολύτες, θα πρέπει η ποσότητα η οποία επιλέγεται για να συμμετάσχει στην αύξηση της αγωγιμότητας να είναι

πρωτίστως πειραματικά προσδιορισμένη. Όταν η ποσότητα του ηλεκτρολύτη δεν είναι αρκετή περιορίζουν την αγωγιμότητα του διαλύματος λυμάτων, ενώ αντίθετα όταν υπάρχει περίσσεια ηλεκτρολυτών μπορεί να προκληθεί διάβρωση των ηλεκτροδίων και μείωση στην δραστικότητα των αντιδραστηρίων Fenton (H. He et al. 2017). Από την άλλη η πυκνότητα του ρεύματος στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι όταν είναι υψηλή οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού αποδόμησης των ενώσεων άρα μειώνει το χρόνο της μεθόδου, αλλά σε πολύ συμπυκνωμένα ρεύματα το πλεονέκτημα του χρόνου ανατρέπεται. Σε αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιείται αραίωση γιατί η διαχείριση λιγότερο συμπυκνωμένου ρεύματος έχει συχνά καλύτερες αποδόσεις. Η χαμηλή συγκέντρωση ευνοεί την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου διότι το διαλυμένο οξυγόνο που χρησιμοποιείται από το υπεροξείδιο για την παραγωγή τους έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό με αποτέλεσμα η αντίδραση να είναι πολύ αργή. Το επόμενο μειονέκτημα της μεθόδου αναφερόταν στην διάταξη των ηλεκτροδίων, η οποία αφορά τόσο τα υλικά κατασκευής της όσο και τις αποστάσεις μεταξύ τους. Το υλικό επικάλυψης των ηλεκτροδίων βρίσκεται στην κορυφή των προβληματισμών των ερευνητών. Με την ανακάλυψη της ηλεκτροχημικής Fenton δημιουργήθηκε και η ανάγκη για εύρεση/ ανακάλυψη υλικών φθηνών, ανθεκτικών, με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και φυσικά υψηλότερων αποδόσεων. Μελετήθηκαν υλικά όπως η πλατίνα (Pt) που διαθέτει εξαιρετική αγωγιμότητα και υψηλή σταθερότητα αλλά το μειονέκτημά της είναι ότι έχει υψηλό κόστος απόκτησης. Μετά την πλατίνα μελετήθηκε το διαμάντι με πρόσμιξη βορίου (BDD) το οποίο διαθέτει μεγαλύτερη ευαισθησία και χαμηλότερο όριο ανίχνευσης των χαμηλά συμπυκνωμένων ρευμάτων. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν για τα ηλεκτρόδια ανόδου, κυρίως, στα ηλεκτρόδια καθόδου ένα ευρέος χρησιμοποιήσιμο υλικό είναι ο άνθρακας. Είναι ένα φθινό, εύκολα προσβάσιμο υλικό και πολύ υψηλά αποτελέσματα στην αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου. Πέρα από το υλικό, η απόσταση των ηλεκτροδίων καθορίζει το τελικό κόστος και ρυθμίζει το δυναμικό. Όταν μειώνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων μειώνεται και η αντίσταση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα ροής του ρεύματος. Αντίθετα όσο αυξάνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων, τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα αναγκάζονται να μετακινηθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις, αυξάνοντας το χρόνο μεταφοράς των ιόντων σιδήρου στην κάθοδο, άρα μειώνεται ο ρυθμός αναγέννησης του καταλύτη μειώνοντας έτσι την απόδοση του συστήματος. Η θερμοκρασία, όπως αναφέρθηκε, δεν χρήζει ιδιαίτερης σημασίας στην μέθοδο αυτή αλλά όταν ξεπερνάτε το όριο των 40°C, εξαιτίας των εξώθερμων αντιδράσεων,

το σύστημα θα πρέπει να υποβληθεί σε μια μέθοδο ψύξης για να αποφευχθούν προβλήματα που σχετίζονται με την υπερβολική αύξηση αποσύνθεσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τέλος, σημαντικό είναι να αναφερθεί η παραγωγή ιλύος από την μέθοδο Electro Fenton. Σίγουρα η ποσότητα της παραγόμενης λάσπης είναι μικρότερη από τις δύο προηγούμενες μεθόδους αλλά αυτό δεν σηματοδοτεί την απουσία διεργασίας απομάκρυνσής της. Αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα όταν το υπεροξείδιο προστίθεται εξωτερικά στο σύστημα και τα ιόντα σιδήρου παράγονται μέσω μιας θυσιαστικής ανόδου, της οποίας το υλικό συχνά οδηγεί στην μείωση της αναγέννησης του καταλύτη. Τα ιόντα σιδήρου που παράγονται ηλεκτροχημικά αυξάνονται με το πέρας του χρόνου ηλεκτρόλυσης και στη συνέχεια συσσωρεύονται και καθιζάνουν. Όταν αυτά προστίθενται εξωτερικά μπορεί να ελεγχθεί ο ρυθμός παραγωγής τους άρα και να μειωθεί η καθιζάνουσα ποσότητα.

4.9 Supercritical Water Oxidation (SCWO)

Οι μοναδικές μέθοδοι ικανές να επεξεργαστούν, σε κλειστό σύστημα, καταστρέφοντας πλήρως τοξικά υγρά απόβλητα και οργανικής σύστασης ιλύ είναι η οξειδωση πέρα από το υπερκρίσιμο σημείο του νερού και η αποτέφρωση. Είναι μια μέθοδος που έχει δεχθεί την αποδοχή του κοινού περισσότερο από την αποτέφρωση, ενώ είναι ικανή να επεξεργαστεί λύματα υψηλής συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ($COD > 20.000 \text{ mg/L}$).

Η λειτουργία του συστήματος σε συνθήκες θερμοκρασίας που ξεπερνά τους 374°C και υψηλή πίεση οδηγεί ($>22,1 \text{ MPa}$) στην παραγωγή υγρών, αερίων και τέφρας τα οποία είναι αναλώσιμα. Υπό την επιβολή τέτοιων ακραίων συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού αλλάζουν. Η πυκνότητα στο εύρος των 300°C και 400°C μειώνεται με αποτέλεσμα να διαχέεται εντονότερα άρα και η οργανική μάζα να μεταφέρεται γρηγορότερα στο σύστημα καθιστώντας το έναν ακόμα πιο ισχυρό διαλύτη. Λόγω της σχεδόν ανύπαρκτης διηλεκτρικής σταθεράς που εμφανίζει υπό αυτές τις συνθήκες οι διεργασίες πραγματοποιούνται σε μια ενιαία φάση λόγω της εξαιρετικής αναμειξιμότητας που εμφανίζουν πολλά από τα αέρια που συμμετέχουν, ακόμη και αν υπό φυσιολογικές συνθήκες είναι δύσκολα αναμειξίμα. Επίσης ο σχηματισμός των οργανικών στοιχείων της λάσπης, που προέρχεται από βιολογική επεξεργασία, σε άλατα μπορεί να γίνει αυτόνομα όταν η συγκέντρωσή τους είναι της τάξεως του 5%, με τη χρήση οξυγόνου ως οξειδωτικού παράγοντα (Abdullah Shanableh and Earnest F. Gloyna, 1991) (Li et al., 2021 όπως αναφέρθηκε από τους Yanhui Li et al.). Μπορεί να θεωρηθεί μια άμεση διαδικασία αφού η

οξειδωση που επιτυγχάνεται έχει αναφερθεί ότι είναι της τάξεως του λεπτού. Ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης αγγίζει το 99% και συντελεστή οξειδωσης ο οποίος φτάνει το ποσοστό του 100% (Yanhui Li et al. 2024). Η υψηλή θερμοκρασία επωφελεί την διεργασία αφαιρώντας μόρια ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες αφού σπάει την ενέργεια ενεργοποίησής τους. Ακόμη τα μόρια διεγείρονται αυξάνοντας την ταχύτητά τους και αναγκάζονται να προσκρούσουν μεταξύ τους και με τις οξειδωτικές ρίζες αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητά τους.

Από τις προηγούμενες μεθόδους που αναφέρθηκαν και χρησιμοποιούν ακραίες συνθήκες λειτουργίας για την απορρόπηση των λυμάτων το βασικό πρόβλημα που αντιμετώπισαν οι ερευνητές σχετίζεται με την ανθεκτικότητα των υλικών του συστήματος. Συνήθως σε τέτοιου ύψους θερμοκρασίες και πιέσεις ο εξοπλισμός αντιμετωπίζει προβλήματα διάβρωσης και συσσώρευσης αλάτων. Τα ιόντα μετάλλων αυξάνουν την διαλυτότητά τους με την αύξηση της πίεσης οδηγούμενα σε κατάσταση διάβρωσης, η οποία βέβαια αποφεύγεται με τη χρήση κάποιων πρόσθετων ουσιών που βέβαια αυξάνουν επίσης το κόστος λειτουργίας (Watanabe et al. 2003b and Fuji et al. 2014 όπως αναφέρονται από τους Yanhui Li et al). Τα ανόργανα άλατα παρουσιάζουν διπλάσια και τετραπλάσια μείωση στην διαλυτότητα, συγκριτικά με υγρά σε κανονικές συνθήκες. Η μειωμένη διαλυτότητα προκαλεί συσσώρευση και καθίζηση των ανόργανων αλάτων στις σωληνώσεις και γενικά στο σύστημα το οποίο σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει στην διακοπή λειτουργίας των εγκαταστάσεων λόγω έμφραξης (Yanhui Li et al. 2024). Η ανάγκη του συστήματος για υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις όπως είναι κατανοητό αυξάνει το αρχικό λειτουργικό κεφάλαιο, αλλά το σημαντικότερο είναι μαζί με το κόστος η αύξηση της επικινδυνότητας της μεθόδου ειδικά για του χειριστές της. Η αύξηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση προκαλεί μείωση της πυκνότητας του νερού η οποία με τη σειρά της σημάνει την μείωση των αντιδρώντων στο σύστημα άρα και της αποδοτικότητάς του. Μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις η αύξηση του χρόνου αντίδρασης να ευνοεί την παραγωγή αντιδρώντων αλλά στην προκειμένη περίπτωση προκαλεί ακριβώς το αντίθετο. Πιστεύεται ότι αυτό μπορεί να οφείλεται στην αντίδραση του οξυγόνου με μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις οι οποίες στη συνέχεια θα παράγουν λιγότερο δραστικές οξειδωτικές ρίζες. Η άλλη εκδοχή είναι ότι η αύξηση του χρόνου μπορεί να οδηγήσει στην συμπύκνωση των μακρομορίων που αναφέρθηκαν προηγουμένως ή/και στην αύξηση της ανθεκτικότητας

κάποιων ενώσεων στις υψηλές θερμοκρασίες άρα και στην μείωση της ικανότητας αποδόμησής τους υπό αυτές τις συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάσθηκαν σε θεωρητικό επίπεδο διαφορετικές προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και παραπροϊόντων αυτών. Διαφαίνεται ότι υπάρχουν ποικίλες και αποτελεσματικές μέθοδοι για την εξουδετέρωση ρύπων σε υγρά απόβλητα. Όμως, από την παραπάνω ανάλυση των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων τις κάθε μεθόδου συμπεραίνεται ότι κάθε μέθοδος παρουσιάζει βέλτιστη απόδοση που εξαρτάτε με την φύση των ρύπων και τη συγκέντρωσή τους.

Όσον αφορά υγρά απόβλητα όπου η συγκέντρωση των οργανικών είναι έως 200mg/L οι μέθοδοι της φωτοκατάλυσης και φωτο-οζονόλυσης καθώς και της φωτοχημικής οξείδωσης είναι βέλτιστες. Όσον αφορά για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις ρύπων που κυμαίνονται από 500-2.000mg/L οι διάφοροι μέθοδοι Φέντον, φωτο-Φέντον και ηλεκτρο-Φέντον είναι βέλτιστες. Για συγκεντρώσεις ρύπων από 5.000-10.000mg/L και πάνω η οξείδωση σε συνθήκες πέρα του κρίσιμου σημείου του νερού είναι βέλτιστη. Ενώ για συγκεντρώσεις οργανικής ουσίας 250.000mg/L και πάνω πρέπει να χρησιμοποιηθεί η διαδικασία της αποτέφρωσης.

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν αλλά και για την βελτιστοποίηση των μεθόδων προτείνεται η συνδυαστική τους χρήση, η οποία είτε προτιμηθεί από τον διαχειριστή είτε όχι θα πρέπει να είναι στηριζόμενη τόσο στους επιθυμητούς στόχους επεξεργασίας όσο και στα χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Συνοψίζοντας, οι προηγμένες μέθοδοι επεξεργασίας αποτελούν ένα ισχυρό εργαλείο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και λασπών, προσφέροντας υψηλή αποδοτικότητα και ευελιξία. Ωστόσο, η εφαρμογή τους χρήζει προσεκτικό σχεδιασμό και αξιολόγηση των παραμέτρων λειτουργίας τους για την εξασφάλιση της βέλτιστης απόδοσης και οικονομίας.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ν. 3054/85. Τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα και εξάλειψη πολυχλωροδιαφαινυλίων και πολυχλωροτριφαινυλίων σε συμμόρφωση προς τις οδηγίες 78/319/ΕΟΚ και 76/403/ΕΟΚ των Συμβουλίων της 20.3.1978 και 6.4.1976. Εφημερίδα της Κυβέρνησης (ΦΕΚ 665/Β/1-11-85). Προσπελάστηκε από: <https://www.elinyae.gr/en/node/37707>
2. Λέκκα Α.Θ. (2013). Επεξεργασία υγρών αποβλήτων περιγραφή και λειτουργία μονάδας επεξεργασίας λυμάτων Ιωαννίνων. (Πτυχιακή Εργασία). Ανακτήθηκε από Ιδρυματικό Καταθετήριο της Βιβλιοθήκης και Κέντρου Πληροφόρησης του ΕΛ.ΜΕ.ΠΑ <http://hdl.handle.net/20.500.12688/4512>
3. Πλάκας Κ.Β και Καραμπέλας Α.Ι. (2013). 9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟ ΔΙΑΤΑΞΗ ELECTRO-FENTON: ΤΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΤΗΣ ΔΙΚΛΟΦΕΝΑΚΗΣ. Αθήνα (Εργαστήριο Φυσικών Πόρων και Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας, Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης). Διαθέσιμο στο: <https://www.researchgate.net/publication/309673218>
4. Ρήγα Α. (2009). *Συγκριτική μελέτη προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης σε αραιά διαλύματα βαφών*. (Διδακτορική Διατριβή). Ανακτήθηκε από το Ιδρυματικό Αποθετήριο του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας <http://hdl.handle.net/11615/43261>
5. Μπακαλίδου Α. (2010). Το Υπέρθερμο νερό. (Μεταπτυχιακή Εργασία). Ανακτήθηκε από διαδικτυακή βιβλιοθήκη «ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ». Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης <https://www.gcex.gr/?p=2745>
6. Ζουμπούλης, Α. Ι., Πελέκα, Ε. Ν., & Τριανταφυλλίδης, Κ. Σ. (2015). *Πράσινη Χημεία και Τεχνολογία στη Βιώσιμη Ανάπτυξη*. ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΩΝ (ΣΕΑΒ). Διαθέσιμο στο: <http://dx.doi.org/10.57713/kallipos-784>

ΕΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Babu Ponnusami, A., Sinha, S., Ashokan, H., v Paul, M., Hariharan, S. P., Arun, J., Gopinath, K. P., Hoang Le, Q., & Pugazhendhi, A. (2023). Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques. In *Environmental Research* (Vol. 237). Academic Press Inc. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116944>
2. Choudri, B. S., Al-Awadhi, T., Charabi, Y., & Al-Nasiri, N. (2020). Wastewater treatment, reuse, and disposal-associated effects on environment and health. In *Water Environment Research* (Vol. 92, Issue 10, pp. 1595–1602). John Wiley and Sons Inc. Available at: <https://doi.org/10.1002/wer.1406>
3. Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 17, Issue 1, pp. 145–155). Springer Verlag. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
4. Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
5. El-Sayed Abdel-Raouf, M., Elsayed Abdel-Raouf, M., Maysour, N. E., Kamal Farag, R., Mahmoud Abdul-Raheim, A.-R., & Author, C. (2019). International Journal of Environment & Agricultural Science Wastewater Treatment Methodologies, Review Article. In *Int J Environ & Agri Sci, an open access journal* (Vol. 2019). Available at: <https://www.researchgate.net/publication/332183222>
6. Giannakis, S., Rtimi, S., & Pulgarin, C. (2017). Light-assisted advanced oxidation processes for the elimination of chemical and microbiological pollution of wastewaters in developed and developing countries. In *Molecules* (Vol. 22, Issue 7). MDPI AG. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules22071070>
7. Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), pp.553–597. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5)

8. Hu, Z. and Z. Hu, D. Grasso, (2005). WATER ANALYSIS | Chemical Oxygen Demand, In *Encyclopedia of Analytical Science* (Second Edition, pp. 325-330), Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00663-4>
9. Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Picard, P., & Surampalli, R. Y. (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. In *Science of the Total Environment* (Vols. 470–471, pp. 58–75). Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.034>
10. Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 44, Issue 23, pp. 2577–2641). Available at: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
11. Pons, M. N., Louis, P., & Vignati, D. (2020). Effect of lockdown on wastewater characteristics: A comparison of two large urban areas. *Water Science and Technology*, 82(12), 2813–2822. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.520>
12. Pons, M. N., Spanjers, H., Baetens, D., Nowak, O., Gillot, S., Nouwen, J., & Schuttinga, N. (2004). *European Water Management Online*. Available at: <http://www.ensic.inpl-nancy.fr/COSTWWTP>
13. Sathya, K., Nagarajan, K., Carlin Geor Malar, G., Rajalakshmi, S., & Raja Lakshmi, P. (2022). A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. In *Applied Water Science* (Vol. 12, Issue 4). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>
14. Volcke, E. I. P., Solon, K., Comeau, Y., & Henze, M. (2020). Wastewater characteristics. In *Biological Wastewater Treatment* (pp. 77–110). IWA Publishing. Available at: https://doi.org/10.2166/9781789062304_0075
15. *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. (n.d.).
16. Cabeza, P., Queiroz, J.P.S., Bermejo, M.D., Martín, A., Mato, F., Cocero, M.J. (2014). Reactors for Supercritical Water Oxidation Processes. In: Fang, Z., Xu, C. (eds) Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries. Biofuels and Biorefineries, vol 2. Springer, Dordrecht. Available at: https://doi.org/10.1007/978-94-017-8923-3_7

17. Erez, M. P., Torrades, F., Dom, X., & ! E Peral, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. In *Water Research* (Vol. 36).
18. Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 49–87). Elsevier Inc. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
19. Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 2, Issue 1, pp. 557–572). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
20. J H Festos, B. H. (1894). *OXIDATION OF TARTARIC ACID IN PRESEXCE OF IRON. 899 LXXZIL.-Oxictutioiz of Tcxriaric Acid iia prcseizce of Jrolz.*
21. Lin, Y., Qiao, J., Sun, Y., & Dong, H. (2025). The profound review of Fenton process: What's the next step? In *Journal of Environmental Sciences (China)* (Vol. 147, pp. 114–130). Chinese Academy of Sciences. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.10.005>
22. Lu, H. F., Chen, H. F., Kao, C. L., Chao, I., & Chen, H. Y. (2018). A computational study of the Fenton reaction in different pH ranges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(35), 22890–22901. Available at: <https://doi.org/10.1039/C8CP04381G>
23. Machulek, A., H., F., Gozzi, F., O., V., C., L., & F. Moraes, J. E. (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. In *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. InTech. Available at: <https://doi.org/10.5772/30995>
24. Oturan, N., & Oturan, M. A. (2018). Electro-fenton process: Background, new developments, and applications. In *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (pp. 193–221). Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>
25. Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M. M., & Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 316). Academic Press. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>

26. Ribeiro, J. P., Gomes, H. G. M. F., Sarinho, L., Marques, C. C., & Nunes, M. I. (2022). Synergies of metallic catalysts in the Fenton and photo-Fenton processes applied to the treatment of pulp bleaching wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 181. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109159>
27. Ribeiro, J. P., & Nunes, M. I. (2021). Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. In *Environmental Research* (Vol. 197). Academic Press Inc. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
28. Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 4, Issue 1, pp. 762–787). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
29. Zhang, M. hui, Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. In *Science of the Total Environment* (Vol. 670, pp. 110–121). Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>
30. Dhanjai, Sinha, A., Zhao, H., Chen, J., & Mugo, S. M. (2019). Water analysis | determination of chemical oxygen demand. In *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 258–270). Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14517-2>
31. Gulyas, H. (2016). Solar Heterogeneous Photocatalytic Oxidation for Water and Wastewater Treatment: Problems and Challenges. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 4(2). Available at: <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000108>
32. Iyyappan, J., Gaddala, B., Gnanasekaran, R., Gopinath, M., Yuvaraj, D., & Kumar, V. (2024). Critical review on wastewater treatment using photo catalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100599>
33. Liu, H., Wang, C., & Wang, G. (2020). Photocatalytic Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Recent Advances and Perspective. In *Chemistry - An*

- Asian Journal* (Vol. 15, Issue 20, pp. 3239–3253). John Wiley and Sons Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1002/asia.202000895>
34. Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., & Yang, L. (2021). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. In *Chemosphere* (Vol. 275). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>
 35. Mahy, J. G., Wolfs, C., Mertes, A., Vreuls, C., Drot, S., Smeets, S., Dircks, S., Boergers, A., Tuerk, J., & Lambert, S. D. (2019). Advanced photocatalytic oxidation processes for micropollutant elimination from municipal and industrial water. *Journal of Environmental Management*, 250. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109561>
 36. Prihod'ko, R. v., & Soboleva, N. M. (2013). Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment. In *Journal of Chemistry*. Available at: <https://doi.org/10.1155/2013/168701>
 37. Salem, I. A., Shaltout, M. H., & Zaki, A. B. (2020). Homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation of some azo dyes using copper(II) ions. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 227. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117618>
 38. Suri, R. P. S., Liu, J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Perram, D. L., & Mullins, M. E. (n.d.). *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*.
 39. Zhang, Y., Zhou, B., Chen, H., & Yuan, R. (2023). Heterogeneous photocatalytic oxidation for the removal of organophosphorus pollutants from aqueous solutions: A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 856). Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159048>
 40. Alshamsi, H., & Sahib, I. (2015). Photo-ozonolysis of azure B, C and methylene blue dyes: Optimization and kinetic study. In *Article in International Journal of Chemical Sciences*. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/282052966>
 41. Bertagna Silva, D., Cruz-Alcalde, A., Sans, C., Giménez, J., & Esplugas, S. (2019). Performance and kinetic modelling of photolytic and photocatalytic ozonation for enhanced micropollutants removal in municipal wastewaters. *Applied Catalysis B:*

- Environmental*, 249, 211–217. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.072>
42. Bustos, Y., Vaca, M., López, R., Bandala, E., Torres, L., & Rojas-Valencia, N. (2014). Disinfection of Primary Municipal Wastewater Effluents Using Continuous UV and Ozone Treatment. *Journal of Water Resource and Protection*, 06(01), 16–21. Available at: <https://doi.org/10.4236/jwarp.2014.61003>
43. Bustos-Terrones, Y., Rangel-Peraza, J. G., Sanhouse, A., Bandala, E. R., & Torres, L. G. (2016). Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O₃ and O₃/UV in a pilot plant. *Physics and Chemistry of the Earth*, 91, 61–67. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2015.12.006>
44. Chávez, A. M., Rey, A., Beltrán, F. J., & Álvarez, P. M. (2016). Solar photo-ozonation: A novel treatment method for the degradation of water pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 36–43. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.050>
45. Kang, W., Chen, S., Yu, H., Xu, T., Wu, S., Wang, X., Lu, N., Quan, X., & Liang, H. (2021). Photocatalytic ozonation of organic pollutants in wastewater using a flowing through reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 405. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124277>
46. Lu, H., Li, Q., & Feng, W. (2022). Application Progress of O₃/UV Advanced Oxidation Technology in the Treatment of Organic Pollutants in Water. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 14, Issue 3). MDPI. Available at: <https://doi.org/10.3390/su14031556>
47. Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. In *Water Research* (Vol. 139, pp. 118–131). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
48. Susan J. Masten and Simon H.R. Davies (1994). *The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewater*. In American Chemical Society. (Vol. 28 No. 4 pp. 180A-185A). Environ. Sci. Technol. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

49. Xiao, J., Xie, Y., & Cao, H. (2015). Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. In *Chemosphere* (Vol. 121, pp. 1–17). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.072>
50. Balbayeva, G., Yerkinova, A., Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2018). Photochemical Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 301(1). Available at: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/301/1/012099>
51. Topudurti, K., S. Tay, and E. Monschein. *HANDBOOK ON ADVANCED PHOTOCHEMICAL OXIDATION PROCESSES*. EPA/625/R-98/004, (1999). Available at: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=30004S7Z.txt>
52. Litter, M. I. (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In *Environmental Photochemistry Part II* (pp. 325–366). Springer-Verlag. Available at: <https://doi.org/10.1007/b138188>
53. Vilhunen, S., & Sillanpää, M. (2010). Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: A mini-review. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 9, Issue 4, pp. 323–330). Available at: <https://doi.org/10.1007/s11157-010-9216-5>
54. Bermejo, M. D., & Cocero, M. J. (2006). Supercritical water oxidation: A technical review. In *AIChE Journal* (Vol. 52, Issue 11, pp. 3933–3951). John Wiley and Sons Inc. Available at: <https://doi.org/10.1002/aic.10993>
55. Favre, H. A., Powell, W. H., and International Union of Pure and Applied Chemistry. (2014). *Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013*. Royal Society of Chemistry. Available at: <https://doi.org/10.1039/9781849733069>
56. Jiang, Z., Li, Y., Wang, S., Cui, C., Yang, C., & Li, J. (2020). Review on mechanisms and kinetics for supercritical water oxidation processes. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 10, Issue 14). MDPI AG. Available at: <https://doi.org/10.3390/app10144937>
57. Li, Y., Duan, Y., Wang, S., Zhang, F., Li, J., Dai, Z., Li, Z., Zhang, Y., & Wang, Y. (2024). Supercritical water oxidation for the treatment and utilization of organic wastes: Factor effects, reaction enhancement, and novel process. In *Environmental*

- Research* (Vol. 251). Academic Press Inc. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118571>
58. Marrone, P. A. (2013). Supercritical water oxidation - Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. In *Journal of Supercritical Fluids* (Vol. 79, pp. 283–288). Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.020>
59. Shanableh, A., & Gloyna, E. F. (1991). SUPERCRITICAL WATER OXIDATION-WASTEWATERS AND SLUDGES. In *Waf. Sci. Tech* (Vol. 23). Available at: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/23/1-3/389/112543/389.pdf>
60. Wei, N., Xu, D., Hao, B., Guo, S., Guo, Y., & Wang, S. (2021). Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation. In *Water Research* (Vol. 190). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116634>
61. Xu, C. (n.d.). *Biofuels and Biorefineries to Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries*. Available at: <http://www.springer.com/series/11687>
62. Yan, Z., Örmeci, B., Han, Y., & Zhang, J. (2020). Supercritical water oxidation for treatment of wastewater sludge and recalcitrant organic contaminants. *Environmental Technology and Innovation*, 18. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100728>
63. Yang, J., Wang, S., Li, Y., Zhang, Y., & Xu, D. (2019). Novel design concept for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of industrial and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 233, 131–140. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.142>
64. Zhang, S., Zhang, Z., Zhao, R., Gu, J., Liu, J., Örmeci, B., & Zhang, J. (2017). A Review of Challenges and Recent Progress in Supercritical Water Oxidation of Wastewater. In *Chemical Engineering Communications* (Vol. 204, Issue 2, pp. 265–282). Taylor and Francis Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1262359>
65. Arena, F., di Chio, R., Gumina, B., Spadaro, L., & Trunfio, G. (2015). Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters. In *Inorganica Chimica Acta* (Vol. 431, pp. 101–109). Elsevier S.A. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.017>

66. Brunner, G. (2014). Process Components and Processes. In *Supercritical Fluid Science and Technology* (Vol. 5, pp. 621–647). Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00013-3>
67. Chai, Y., Zhang, Y., Tan, Y., Li, Z., Wei, H., Sun, C., Jin, H., Mu, Z., & Ma, L. (2023). Life cycle assessment of high concentration organic wastewater treatment by catalytic wet air oxidation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 56, 80–88. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.07.030>
68. Hii, K., Baroutian, S., Parthasarathy, R., Gapes, D. J., & Eshtiaghi, N. (2014). A review of wet air oxidation and Thermal Hydrolysis technologies in sludge treatment. In *Bioresource Technology* (Vol. 155, pp. 289–299). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.066>
69. Hu, L., Guo, N., Hu, M., Yan, Z., Gao, R., Ma, J., Hu, Y., & Peng, L. (2020). Wet air oxidation (WAO) on sludge treatment and its first industrial application in China. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 512(1). Available at: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/512/1/012036>
70. Jing, G., Luan, M., & Chen, T. (2016). Progress of catalytic wet air oxidation technology. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 9, pp. S1208–S1213). Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.01.001>
71. Levec, J., & Pintar, A. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today*, 124(3–4), 172–184. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.035>
72. Luan, M., Jing, G., Piao, Y., Liu, D., & Jin, L. (2017). Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 10, pp. S769–S776). Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.003>
73. Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. In *Catalysis Today* (Vol. 53).
74. Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., & Yang, L. (2021). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. In *Chemosphere* (Vol. 275). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>

75. Schaschke, & Carl. (n.d.). *A Dictionary of Chemical Engineering*. Available at: www.Oxfordreference.com
76. Segura, Y., Cruz del Álamo, A., Munoz, M., Álvarez-Torrellas, S., García, J., Casas, J. A., de Pedro, Z. M., & Martínez, F. (2021). A comparative study among catalytic wet air oxidation, Fenton, and Photo-Fenton technologies for the on-site treatment of hospital wastewater. *Journal of Environmental Management*, 290. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112624>
77. Sun, W., Lv, H., Ma, L., Tan, X., Jin, C., Wu, H., Chen, L., Liu, M., Wei, H., & Sun, C. (2022). Use of catalytic wet air oxidation (CWAO) for pretreatment of high-salinity high-organic wastewater. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 120, 105–114. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.06.027>
78. Sushma, Kumari, M., & Saroha, A. K. (2018). Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 228, pp. 169–188). Academic Press. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.003>
79. *3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE AGRICULTURE AND ENVIRONMENT PROCEEDINGS BOOK*. Editor Mithat DIREK. Available at: www.3rdicsae.org
80. Durdević, D., Trstenjak, M., & Hulenčić, I. (2020). Sewage sludge thermal treatment technology selection by utilizing the analytical hierarchy process. *Water (Switzerland)*, 12(5). Available at: <https://doi.org/10.3390/W12051255>
81. Epa, U. (n.d.). *Community Guide to Incineration What Is Incineration?* Available at: <https://clu-in.org/>
82. *EUROPEAN COMMISSION Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration*. (2006).
83. Fytili, D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 12, Issue 1, pp. 116–140). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>
84. Kasina, M., Wendorff-Belon, M., Kowalski, P. R., & Michalik, M. (2019). Characterization of incineration residues from wastewater treatment plant in Polish city: a future waste based source of valuable elements? *Journal of Material Cycles and*

- Waste Management*, 21(4), 885–896. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00845-1>
85. Kwapinski, W., Kolinovic, I., & Leahy, J. J. (2021). Sewage Sludge Thermal Treatment Technologies with a Focus on Phosphorus Recovery: A Review. *Waste and Biomass Valorization*, 12(11), 5837–5852. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01280-2>
86. Makarichi, L., Jutidamrongphan, W., & Techato, K. anan. (2018). The evolution of waste-to-energy incineration: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 91, pp. 812–821). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.088>
87. Ngo, P. L., Udugama, I. A., Gernaey, K. v., Young, B. R., & Baroutian, S. (2021). Mechanisms, status, and challenges of thermal hydrolysis and advanced thermal hydrolysis processes in sewage sludge treatment. In *Chemosphere* (Vol. 281). Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130890>
88. Romero, L., Oulego, P., Collado, S., & Díaz, M. (2023). Advanced thermal hydrolysis for biopolymer production from waste activated sludge: Kinetics and fingerprints. *Journal of Environmental Management*, 342. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118243>
89. Y Tebbutt, T. H. (1995). *Incineration of wastewater sludges*.
90. Yang, X., Song, G., Xiao, Y., Ji, Z., & Wang, C. (2022). Characteristics of pyrolytic wastewater incineration and effects on NO_x emissions of shenmu coal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108041>
91. Agustina, T. E., Ang, H. M., & Vareek, V. K. (2005). A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 6, Issue 4, pp. 264–273). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003>
92. Cardoso, J. C., Bessegato, G. G., & Boldrin Zanoni, M. V. (2016). Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Research*, 98, 39–46. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>

93. Chávez, A. M., Rey, A., Beltrán, F. J., & Álvarez, P. M. (2016). Solar photo-ozonation: A novel treatment method for the degradation of water pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 36–43. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.050>
94. Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 44, Issue 23, pp. 2577–2641). Available at: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
95. Santiago-Morales, J., Gómez, M. J., Herrera, S., Fernández-Alba, A. R., García-Calvo, E., & Rosal, R. (2012). Oxidative and photochemical processes for the removal of galaxolide and tonalide from wastewater. *Water Research*, 46(14), 4435–4447. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.051>
96. Atallah Aljuboury, D., Abdul Aziz, H., Dada, A., & Aziz, A. H. (2017). Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies A review Article in Global Nest Journal · Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies-A review. In *Global NEST Journal* (Vol. 19, Issue X). <https://www.researchgate.net/publication/319645013>
97. Lee, J., Cho, W. C., Poo, K. M., Choi, S., Kim, T. N., Son, E. B., Choi, Y. J., Kim, Y. M., & Chae, K. J. (2020). Refractory oil wastewater treatment by dissolved air flotation, electrochemical advanced oxidation process, and magnetic biochar integrated system. *Journal of Water Process Engineering*, 36. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101358>
98. Senthilkannan Muthu Ali Khadir Editors, S. (n.d.-a). *Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater Volume 1*. Available at: <https://link.springer.com/bookseries/16490>
99. Senthilkannan Muthu Ali Khadir Editors, S. (n.d.-b). *Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater Volume 2*. Available at: <https://link.springer.com/bookseries/16490>
100. Shah Editor, M. P. (n.d.). *Advanced and Innovative Approaches of Environmental Biotechnology in Industrial Wastewater Treatment*.

101. Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 263, pp. 442–453). Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
102. Cataldo, F. (2018). Successful landfill leachate wastewater treatment using the sequence of ozonation, adsorption on charcoal and photo-ozonolysis. *European Chemical Bulletin*, 7(9), 260–266. Available at: <https://doi.org/10.17628/ecb.2018.7.260-266>
103. Kovacic, M., Kusic, H., Loncaric Bozic, A., & Dionysiou, D. D. (2019). Advanced Oxidation Processes. In *Encyclopedia of Water* (pp. 1–15). Wiley. Available at: <https://doi.org/10.1002/9781119300762.wsts0064>
104. BABU Pachwarya, R., & Mina, U. (2021). *Advanced and Traditional Methods of Wastewater Treatment*. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/350516003>
105. Høiby, L., Clauson-Kaas, J., Wenzel, H., Larsen, H. F., Jacobsen, B. N., & Dalgaard, O. (2008). Sustainability assessment of advanced wastewater treatment technologies. *Water Science and Technology*, 58(5), 963–968. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2008.450>
106. Mahdi, M. H., Mohammed, T. J., & Al-Najar, J. A. (2021). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treatment of antibiotics in wastewater: A review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 779(1). Available at: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/779/1/012109>
107. Marrone, P. A. (n.d.). *Supercritical Water Oxidation-Current Status of Full-scale Commercial Activity for Waste Destruction*.
108. Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P., & Surampalli, R. Y. (2021). Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 753. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
109. Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. v., Harshana, T., Gayathri, N., & Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and

future outlook. *Chemosphere*, 308. Available at:
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>

110. Top, S., Akgün, M., Kıpçak, E., & Bilgili, M. S. (2020). Treatment of hospital wastewater by supercritical water oxidation process. *Water Research*, 185. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116279>
111. Zahmatkesh, S., Klemeš, J. J., Bokhari, A., Wang, C., Sillanpaa, M., Amesho, K. T. T., & Vithanage, M. (2023). Various advanced wastewater treatment methods to remove microplastics and prevent transmission of SARS-CoV-2 to airborne microplastics. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 20, Issue 2, pp. 2229–2246). Institute for Ionics. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04654-2>