



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΜΑΣΤΕΡ

Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ο καθορισμός σχεδιαστικών παραμέτρων για βεβαρυμμένα απόβλητα από οινοποιεία

Ασπασία Σαράντη

Επιβλέπων Καθηγητής

Δρ. Αντώνης Ζορπάς

Ιούνιος, 2013

Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ο καθορισμός σχεδιαστικών παραμέτρων για βεβαρυμμένα απόβλητα από οινοποιεία

Ασπασία Σαράντη

Επιβλέπων Καθηγητής
Δρ. Αντώνης Ζορπάς

Ιούνιος, 2013

«Ο κύριος στόχος δεν είναι να ανακαλύψουμε μια λύση αλλά να δημιουργήσουμε ή να κατασκευάσουμε κάτι το οποίο να θεωρείται ικανό να βοηθήσει κάποιον ενδιαφερόμενο να λάβει μέρος στη διαδικασία λήψης της απόφασης, άλλοτε για να διαμορφώσει και άλλοτε για να μεταβάλλει τις προτιμήσεις του ή να αποφασίσει σε συμφωνία με τους τελικούς του στόχους»

Roy (1994)

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	II
SUMMARY	III
ΠΙΝΑΚΕΣ/ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ/ΕΙΚΟΝΕΣ	IV
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ.....	1
1. Η ΙΔΕΑ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ – ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1.1 <i>Η ιδέα της διατριβής.....</i>	2
1.1.2 <i>Μέθοδος προσέγγισης του ερευνητικού αντικείμενου.....</i>	4
1.2 Ο ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	7
1.2.1 <i>Η παραγωγή βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων από οινοποίηση.....</i>	7
1.2.2 <i>Προσδιορισμός επιπτώσεων από την παραγωγή υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία.....</i>	8
1.3 ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	13
1.4 Η ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	13
1.5 ΣΚΟΠΟΙ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ	17
2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΕΒΑΡΥΜΜΕΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΑ.....	17
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
2.1.1 <i>Η παραγωγή βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων από οινοποίηση - «το πρόβλημα».....</i>	18
2.1.2 <i>Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων.....</i>	22
2.1.3 <i>Οι υφιστάμενες μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων και η αδυναμία τους για την οριστική επίλυση του προβλήματος.....</i>	25
2.1.4 <i>Πολυκριτηριακή ανάλυση και λήψη αποφάσεων για την επίλυση του προβλήματος της διαχείρισης και επεξεργασίας των βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων από οινοποίηση.....</i>	29
2.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ, Η «ΛΥΣΗ» ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΕΒΑΡΥΜΜΕΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	32
2.2.1 <i>Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρόπανσης.....</i>	32
2.2.2 <i>Ομογενής φωτοκατάλυση.....</i>	35
2.2.3 <i>Ετερογενής φωτοκατάλυση</i>	37
2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΑ ΚΑΙ ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ	41
2.3.1 <i>Αντιδράσεις photo - Fenton</i>	42
2.3.2 <i>Φωτόλυση.....</i>	43
2.3.3 <i>Υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με όζον (O₃/UV και O₃/H₂O₂/UV).....</i>	44
2.3.4 <i>Ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη το Διοξείδιο του Τιτανίου.....</i>	45
2.4 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	46
2.5 Η ΚΥΠΡΙΑΚΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ	47
2.5.1 <i>Η παραγωγή οίνου στην Κύπρο.....</i>	47

2.5.2	<i>Ανασκόπηση του ισχύοντος νομοθετικού πλαισίου για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων.....</i>	48
2.5.3	<i>Όγκος παραγόμενων υγρών αποβλήτων και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά</i>	49
2.5.4	<i>Υφιστάμενες μέθοδοι διαχείρισης των υγρών αποβλήτων</i>	51
2.6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ.....		53
3.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΗΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ	53
3.1	ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ	53
3.2	ΕΡΩΤΗΜΑΤΑ ΕΜΠΕΙΡΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	53
3.3	ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΕΝΑΡΙΩΝ ΠΟΥ ΘΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΘΟΥΝ ΜΕ ΤΗΝ ΠΟΛΥΚΡΙΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	54
3.4	ΠΟΛΥΚΡΙΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΣΗΣ ...	55
3.4.1	<i>Η μέθοδος της αναλυτικής ιεράρχησης AHP.....</i>	55
3.4.2	<i>Το μαθηματικό υπόβαθρο της μεθόδου αναλυτικής ιεράρχησης AHP</i>	56
3.4.3	<i>Εγκυρότητα και συνέπεια της μεθόδου αναλυτικής ιεράρχησης AHP</i>	59
3.4.4	<i>Δυνατά σημεία και αδυναμίες της μεθόδου αναλυτικής ιεράρχησης AHP</i>	60
3.5	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΣΗΣ.....	60
3.5.1	<i>Κόστη.....</i>	63
3.5.2	<i>Οφέλη</i>	63
3.5.3	<i>Ευκαιρίες.....</i>	63
3.5.4	<i>Κίνδυνοι.....</i>	64
3.6	ΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	64
3.6.1	<i>Όρια συστήματος</i>	64
3.6.2	<i>Συλλογή και ποιότητα δεδομένων</i>	66
3.6.3	<i>Παραδοχές και περιορισμοί</i>	67
3.7	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΚΡΙΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ -ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΣΗΣ	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ		69
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	69
4.1	ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΚΡΙΤΗΡΙΩΝ	70
4.2	ΚΑΤΑ ΖΕΥΓΗ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΩΝ.....	72
4.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΛΥΚΡΙΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΣΗΣ	73
4.4.1	<i>Σειρά κατάταξης τεχνολογιών και σύγκριση εναλλακτικών σεναρίων</i>	74
4.4.2	<i>Επιλογή βέλτιστου σεναρίου.....</i>	76
4.4.3	<i>Ανάλυση ευαισθησίας για την επιλογή του βέλτιστου σεναρίου.....</i>	78
4.4	ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΡΩΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΜΠΕΙΡΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ.....		85
5.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΕΙΣΗΓΗΣΕΙΣ	85
5.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	85
5.2	ΑΔΥΝΑΜΙΕΣ – ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	87

5.3	ΕΙΣΗΓΗΣΕΙΣ.....	88
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	89
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	1
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ.....	1
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΗΡ.....	2
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΗ.....	3
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΕΝΑΡΙΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΚΟΣΤΟΥΣ, ΟΦΕΛΟΥΣ, ΕΥΚΑΙΡΙΩΝ ΚΑΙ ΚΙΝΔΥΝΩΝ.....	4
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V: ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΜΑΚΕΙΤRATIONAL PROFESSIONAL	11

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών <Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος > της Σχολής Θετικών και Εφαρμοσμένων Επιστημών, του Ανοικτού Πανεπιστημίου Κύπρου, την περίοδο Οκτωβρίου 2012 μέχρι τον Ιούνιο του 2013.

Η ανάθεση του θέματος της παρούσας διατριβής έγινε από τον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Αντώνη Ζορπά, προς τον οποίο αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες, τόσο για την υπόδειξη του θέματος όσο και για την πολύτιμη καθοδήγηση που προσέφερε καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και προς τις Λειτουργούς του Τμήματος Περιβάλλοντος κ. Καλλιρόη Χριστοφή και κ. Μαριλένα Αδαμίδου για την διάθεση δεδομένων αναφορικά με την παραγωγή και διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιεία στην Κύπρο καθώς και στον οινοποιό κ. Κώστα Τσιάκκα.

Ειλικρινείς ευχαριστίες εκφράζονται προς το σύζυγο μου κ. Παναγιώτη Ράπη για την τεράστια υπομονή, την πολύτιμη υποστήριξη και την έμπρακτη βοήθεια του στην ανεύρεση βιβλιογραφικών δεδομένων και λογισμικού καθώς και για το ενδιαφέρον του σε όλο το διάστημα, από την έναρξη έως και την ολοκλήρωση του μεταπτυχιακού προγράμματος.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπέροχη κόρη μου Γεωργία που, μαζί με τον πατέρα της αποτέλεσαν, για εμένα το ισχυρότερο κίνητρο για την έναρξη και ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, πραγματεύεται την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης, η οποία αποτελεί μια εκ των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης, ως αντιρρυπαντικής τεχνολογίας για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων.

Σκοπό της παρούσης διατριβής, αποτελεί η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής των τεχνικών της ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, όπως είναι τα απόβλητα από οινοποιεία, καθώς και ο καθορισμός των κρίσιμων σχεδιαστικών παραμέτρων που διέπουν την εφαρμογή τους. Προς το σκοπό αυτό, μελετώνται οι μέθοδοι ομογενούς φωτοκατάλυσης όπως είναι η φωτόλυση, η φωτοκατάλυση με όζον και η photo Fenton, καθώς και τεχνικές ετερογενούς φωτοκατάλυσης όπως είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση με τη χρήση καταλύτη TiO_2 .

Οι παράμετροι που διέπουν την εφαρμογή της εκάστοτε τεχνικής φωτοκατάλυσης αξιολογούνται συγκριτικά με τη χρήση πολυκριτηριακής ανάλυσης. Ταυτόχρονα, η πολυκριτηριακή ανάλυση εφαρμόζεται και για την αξιολόγηση του υβριδικού συστήματος επεξεργασίας, που συνδυάζει τη φωτοκαταλυτική οξείδωση photo Fenton, ως στάδιο προεπεξεργασίας, με την βιολογική επεξεργασία. Το μοντέλο πολυκριτηριακής ανάλυσης που χρησιμοποιείται, για την αξιολόγηση των εναλλακτικών τεχνολογιών, είναι η Αναλυτική Ιεράρχηση Επιλογών AHP, για την οποία, καθορίζονται ως βασικά κριτήρια αξιολόγησης οι κατηγορίες κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων, οι οποίες περιλαμβάνουν μια σειρά οικονομικών, περιβαλλοντικών, τεχνικών και κοινωνικών υποκριτηρίων.

Τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής έρευνας καταδεικνύουν ότι, οι μέθοδοι ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης δύναται να εφαρμοστούν ικανοποιητικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, επιφέροντας μείωση στο ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα της τάξεως του 30% με 80%. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τα ευρήματα της βιβλιογραφικής έρευνας και τα αποτελέσματα της πολυκριτηριακής ανάλυσης, η ομογενής φωτοκατάλυση photo Fenton, υπερτερεί έναντι των υπολοίπων τεχνικών φωτοκατάλυσης τόσο εξαιτίας των υψηλών ποσοστών αποδόμησης του οργανικού φορτίου που φτάνει το 80%, όσο και αναφορικά με τα οικονομικά και περιβαλλοντικά κριτήρια αξιολόγησης, δεδομένης της χρήσης ηλιακής ενέργειας για κάλυψη των ενεργειακών της αναγκών. Οι κρίσιμες παράμετροι που διέπουν την εφαρμογή της είναι η συγκέντρωση οξειδωτικού υπεροξειδίου του υδρογόνου καθώς και η συγκέντρωση του καταλύτη. Η ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου είναι η λιγότερο αποτελεσματική τεχνολογία ως προς την αποδόμηση του οργανικού φορτίου, ενώ το σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης με όζον, αποτελεί την τεχνολογία που ικανοποιεί σε μικρότερο βαθμό τα κριτήρια και υποκριτήρια του οικονομικού κόστους εξαιτίας του υψηλού κόστους συντήρησης.

Τέλος, η χρήση υβριδικού συστήματος ομογενούς φωτοκατάλυσης photo Fenton, ως στάδιο προεπεξεργασίας, και βιολογικής επεξεργασίας, αποτελεί συγκριτικά τη βέλτιστη λύση για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων, επιφέροντας μείωση στο ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα πέραν του 90%.

Summary

The present master thesis deals with the application of photocatalysis, which is an Advanced Oxidation Process, as a clean technology for wastewater treatment.

The aim of the present study is to investigate the possibility of applying the techniques of homogeneous and heterogeneous photocatalysis for the treatment of wastewater with significant organic load, such as wineries wastewater, and the definition of critical design parameters governing their application. For this reason, the methods of homogeneous photocatalysis such as photolysis, photocatalysis with ozone and photo Fenton together with heterogeneous photocatalysis techniques such as heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide as catalyst, were studied.

The parameters governing the application of each photocatalytic technique are evaluated using Multycriteria Analysis. At the same time, the multi-criteria analysis is applied for the evaluation of the hybrid treatment system, combining the photocatalytic oxidation photo Fenton, as a pretreatment step, followed by biological treatment. The multi-criteria model used for the evaluation of alternative technologies, was the Analytic Hierarchy Process AHP. As key evaluation criteria the categories of costs, benefits, opportunities and risks, were applied, each one of them included a range of economic, environmental, technical and social sub criteria.

The main results of the literature review indicated that the methods of homogeneous and heterogeneous photocatalysis can be applied satisfactorily to the treatment of wineries wastewater, resulting in reduction of total organic carbon in the range of 30% to 80%. Additionally, according to the findings of the literature research and the results of multi-criteria analysis, the homogeneous photocatalysis photo Fenton, predominates over other photocatalytic techniques both because of high rates of degradation of the organic load, reaching 80%, and in terms of economic and environmental assessment criteria, given the use of solar energy for its energy needs. Critical parameters governing the implementation of homogeneous photo Fenton are the concentration of the oxidant which is hydrogen peroxide and the concentration of the catalyst. Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide is found to be the least efficient technology for the degradation of the organic load, while the system of homogeneous photocatalysis with ozone is the technology that meets at lesser extent the criteria economic costs due to its high maintenance cost.

Finally, the use of hybrid system combining homogeneous photocatalysis photo Fenton as a pre-treatment step followed by biological treatment is found to be comparatively the optimal solution to resolve the problem of impaired wastewater treatment, resulting in more than 90% reduction of total organic load, measured as total organic carbon.

Πίνακες/ Διαγράμματα/Εικόνες

Διάγραμμα 1.1: Μεθοδολογία προσέγγισης του ερευνητικού αντικειμένου (Kothari C.R., 2009).....	6
Διάγραμμα 1.2 Εφαρμογή μοντέλου DPSIR για τον εντοπισμό των επιπτώσεων της παραγωγής υγρών αποβλήτων από οινοποιεία.....	10
Διάγραμμα 2.1: Διαδικασία οινοποίησης και παραγόμενα υγρά απόβλητα (Moldes et al., 2008, Vlyssides, Barampouti & Mai, 2005).....	19
Διάγραμμα 2.2: Παραγόμενος όγκος υγρών αποβλήτων σε κάθε στάδιο της παραγωγής κρασιού(Vlyssides, Barampouti & Mai,2005).....	21
Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων από Οινοποιεία (Mosse et al.,2011)	24
Πίνακας 2.2: Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία (Mosse et al., 2011)	27
Πίνακας 2.3: Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας (Mosse et al. 2011).....	28
Πίνακας 2.4: Πρότυπες τιμές δυναμικού αναγωγής διαφόρων οξειδωτικών σε όξινο περιβάλλον αναφορικά με τυπικό πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου –NHE (Pera-Titus et al., 2004)	33
Διάγραμμα 2.3: Ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού TiO ₂	38
Διάγραμμα 2.4: Φάσμα απορρόφησης του TiO ₂	39
Πίνακας 2.5: Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO ₂ (Πηγή: Teh & Mohamed, 2011)	39
Διάγραμμα 2.5: Ελάχιστη απαίτηση για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων οινοποιείων σύμφωνα με το Διάταγμα Κ.Α.Π.38/2007. (http://www.eng.ucy.ac.cy/winec/Conference_gr.html).....	49
Πίνακας 2.6: Ποιοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων από Κυπριακά Οινοποιεία και ισχύον Νομοθετικό Πλαίσιο(Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος)	50
Διάγραμμα 3.1: Η ιεραρχική δομή στη μέθοδο της Αναλυτικής Ιεράρχησης –AHP (Gilleard & Yat-lung, 2004)	56
Πίνακας 3.1: Η θεμελιώδης κλίμακα του Saaty (Saaty, 1990)	57
Πίνακας 3.2: Μορφή μήτρας σύγκρισης για την κατά ζεύγη αξιολόγηση στην AHP	58
Πίνακας 3.3: Τιμές παράγοντα RI για τον υπολογισμό του λόγου συνέπειας (Ozdemir, 2005)	60
Διάγραμμα 3.2: Δέντρο απόφασης για την επιλογή της βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία με τη μέθοδο AHP	62
Διάγραμμα 3.3: Ορισμός συστήματος για την αξιολόγηση με τη μέθοδο AHP	65
Πίνακας 3.4: Βάση δεδομένων πολυκριτηριακής ανάλυσης AHP	66
Πίνακας 3.5: Δεδομένα πολυκριτηριακής ανάλυσης AHP	68
Πίνακας 4.1: Βαθμονόμηση κριτηρίων και υποκριτηρίων.....	71
Πίνακας 4.2: Συντελεστές βαρύτητας των κριτηρίων και υποκριτηρίων.....	72
Διάγραμμα 4.1: Βάρη βασικών κριτηρίων αξιολόγησης των εναλλακτικών σεναρίων	74
Διάγραμμα 4.2: Ιεράρχηση εναλλακτικών τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία(distributive synthesis mode)	75
Διάγραμμα 4.3: Σύγκριση εναλλακτικών σεναρίων στη βάση των ευκαιριών, των κινδύνων, του κόστους και των ωφελειών (distributive synthesis mode)	76
Διάγραμμα 4.4: Σειρά κατάταξης τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία για την επιλογή του βέλτιστου σεναρίου (ideal synthesis mode)	77
Διάγραμμα 4.5: Σύγκριση εναλλακτικών σεναρίων ανά κριτήριο κόστους – οφέλους – ευκαιριών και κινδύνων (ideal synthesis mode).....	78
Διάγραμμα 4.6: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία του κόστους (ideal synthesis mode).....	79
Διάγραμμα 4.7: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία του οφέλους (ideal synthesis mode).....	79
Διάγραμμα 4.8: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία των ευκαιριών (ideal synthesis mode).....	80

Διάγραμμα 4.9: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία των κινδύνων (ideal synthesis mode).....	80
Διάγραμμα 4.10: Ιεράρχηση τεχνολογιών με κριτήριο το οικονομικό κόστος (distributive synthesis mode)	82
Διάγραμμα 4.11: Ιεράρχηση τεχνολογιών με κριτήριο το τεχνικό όφελος (distributive synthesis mode)....	83
Διάγραμμα 4.12: Ιεράρχηση τεχνολογιών με κριτήριο τον περιβαλλοντικό κίνδυνο στη βάση της AKZ (distributive synthesis mode)	84
Πίνακας ΠIII-1: Υπολογισμός κεφαλαιουχικού κόστους και κόστους συντήρησης του εξοπλισμού για τα εναλλακτικά σενάρια.....	2
Πίνακας ΠIII-1: Υπολογισμός λειτουργικού κόστους για τα εναλλακτικά σενάρια	3
Εικόνα ΠV-1: Ορισμός και περιγραφή του «προβλήματος» πολυκριτηριακής ανάλυσης στο λογισμικό MakeItRational Professional.....	11
Εικόνα ΠV-2:Καθορισμός εναλλακτικών σεναρίων προς αξιολόγηση.....	12
Εικόνα ΠV-3:Καθορισμός κριτηρίων και υποκριτηρίων αξιολόγησης και επιλογή μεθόδου απόδοσης των βαρών.....	13
Εικόνα ΠV-4:Βαθμονόμηση κριτηρίων και υποκριτηρίων.....	14
Εικόνα ΠV-5: Εξαγωγή αποτελεσμάτων AHP	15
Εικόνα ΠV-6: Αυτόματη εξαγωγή έκθεσης αποτελεσμάτων σε μορφή ανάλογη με τις ανάγκες του εκάστοτε χρήστη.....	16

Κεφάλαιο Πρώτο

1. Η ιδέα της Μεταπτυχιακής Διατριβής – Δομή και Μεθοδολογία

1.1 Εισαγωγή

Η επεξεργασία και διαχείριση αποβλήτων αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς στον οποίο επικεντρώνεται ένα μεγάλο μέρος της επιστημονικής έρευνας, εφόσον η απόρριψη στο περιβάλλον ανεπεξέργαστων αποβλήτων φαίνεται να λαμβάνει ανεξέλεγκτες διαστάσεις με δυσμενείς επιπτώσεις όχι μόνο για το ίδιο το περιβάλλον αλλά και για την οικονομική και κοινωνική ευημερία μιας χώρας. Η παραγωγή πάσης φύσεως αποβλήτων, εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας, γίνεται πλέον με ρυθμούς που ξεπερνούν κατά πολύ τη φυσική αφομοιωτική ικανότητα του περιβάλλοντος, γεγονός που προκαλεί υποβάθμιση της ποιότητας ζωτικής σημασίας φυσικών πόρων για τον άνθρωπο όπως είναι το νερό και ο αέρας και ταυτόχρονα αποτελεί σοβαρή απειλή για τη δημόσια υγεία. Οι ταχέως αυξανόμενοι ρυθμοί περιβαλλοντικής ρύπανσης σε συνδυασμό με την παρουσία στα απόβλητα τοξικών οργανικών ρύπων μεγάλης σταθερότητας και περιορισμένης δυνατότητας βιοαποδόμησης, οδήγησαν στην αναζήτηση ολοένα και περισσότερο αποδοτικών μεθόδων διαχείρισης και επεξεργασίας των παραγόμενων αποβλήτων. Η χρήση κλασσικών φυσικών, φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας των αποβλήτων, κρίνεται αναποτελεσματική για την οριστική επίλυση του προβλήματος της περιβαλλοντικής ρύπανσης, δεδομένης της αδυναμίας τους στο να αποδομήσουν πλήρως πολύπλοκους οργανικούς ρύπους. Για αυτό και τις τελευταίες δεκαετίες, η αναζήτηση και ανάπτυξη αντιρρυπαντικών μεθόδων, υψηλής αποδοτικότητας και ταυτόχρονα χαμηλού κόστους αποτέλεσε αντικείμενο πολλών ερευνών σχετικών με την οριστική αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Η λήψη αποφάσεων σχετικά με την επιλογή της βέλτιστης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, σε πραγματική κλίμακα, αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας, εξαιτίας της πληθώρας των παραγόντων και των κριτηρίων που επηρεάζουν το πρόβλημα της ρύπανσης. Συχνά οι περιβαλλοντικοί φορείς λήψης αποφάσεων βασίζονται σε αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών και υπολογιστικών μοντέλων για την αξιολόγηση οικολογικών κινδύνων και των επιπτώσεων στη δημόσια υγεία που συνδέονται με περιβαλλοντικούς παράγοντες. Ωστόσο, η εφαρμογή των εργαλείων αυτών γίνεται ολοένα και δυσκολότερη λόγω της εμφάνισης αναδυόμενων κινδύνων, όπως είναι η αλλαγή του κλίματος, και η νανοτεχνολογία, για τα οποία δεν υφίστανται διαθέσιμες πληροφορίες με συνέπεια οι λαμβανόμενες αποφάσεις να εμπεριέχουν σημαντικά ποσοστά αβεβαιότητας. Η πολυκριτηριακή ανάλυση αποφάσεων παρέχει μια συστηματική μεθοδολογία για το συνδυασμό των διαθέσιμων πληροφοριών και την κατηγοριοποίηση των εναλλακτικών τεχνολογιών με σκοπό την επιλογή της βέλτιστης εξ αυτών. Η εφαρμογή της πολυκριτηριακής ανάλυσης αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο που

διευκολύνει τη λήψη αποφάσεων, εφόσον λαμβάνει υπόψη όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την εφαρμογή των εναλλακτικών τεχνολογιών αντιρρύπανσης και ταυτόχρονα διασφαλίζει τη βιωσιμότητα της απόφασης (Benendetti et al., 2010).

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ), τις τελευταίες δεκαετίες προσελκύουν το ερευνητικό ενδιαφέρον, διεθνώς, εφόσον δύναται να εφαρμοστούν αποτελεσματικά είτε για την πλήρη αποικοδόμηση αποβλήτων υψηλού ρυπαντικού φορτίου είτε για την προεπεξεργασία βεβαρυμμένων αποβλήτων με σκοπό τη μετατροπή ανθεκτικών ρύπων σε ενώσεις οι οποίες εν συνεχεία ευκολότερα θα μπορούν να αποδομηθούν με τη χρήση συμβατικών βιολογικών μεθόδων (Gültekin & Ince, 2007, Stasinakis, 2008).

Η φωτοκατάλυση, ως αντιρρυπαντική τεχνολογία, αποτελεί μια εκ των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης. Η διερεύνηση της εφαρμογής της για την επεξεργασία βεβαρυμμένων αποβλήτων βρίσκεται στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος την τελευταία εικοσαετία. Πλειάδα μελετών επί του θέματος κατέδειξε ενθαρρυντικά αποτελέσματα αναφορικά με τη χρήση της μεθόδου για την επίτευξη πλήρους αποδόμησης οργανικών και ανόργανων ενώσεων τόσο σε αστικά όσο και σε βιομηχανικά βεβαρυμμένα υγρά απόβλητα (Dalrymple, Yeh & Trotz, 2007, Inamdar & Singh, 2008, Paraskeva & Diamadopoulos, 2006, Pigeot-Rémy et al., 2011, Rajesh Banu et al., 2008, Saverini et al., 2012). Χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης που καθιστούν την εφαρμογή της ελκυστική, πέρα από την πλήρη αποδόμηση «δύσκολων» ρυπαντών, είναι η μη επιλεκτική οξείδωση των διάφορων οργανικών ενώσεων, γεγονός που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλα τα είδη υγρών αποβλήτων. Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός των τεχνικών της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, ως στάδιο προ ή μετά- επεξεργασίας με μια βιολογική επεξεργασία, δύναται να μειώσει σημαντικά το λειτουργικό κόστος για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και να διευκολύνει την ασφαλή επαναχρησιμοποίηση τους (Oller, Malato & Sanchez-Perez, 2011, Oller et al., 2012).

1.1.1 Η ιδέα της διατριβής

Η ιδέα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, αφορά στην εφαρμογή μιας εκ των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης, της φωτοκατάλυσης ως τεχνολογίας για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων και συγκεκριμένα των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων.

Τα απόβλητα από οινοποιεία, με βάση την Κυπριακή Νομοθεσία, θεωρούνται βεβαρυμμένα, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε οργανικό φορτίο, το οποίο συνίσταται από σάκχαρα, αλκοόλες, οξέα, καθώς και ανθεκτικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, όπως είναι οι πολυφαινόλες. Το γεγονός αυτό, καθιστά αναποτελεσματική την εφαρμογή βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία τους.

Ο λόγος του όγκου της συνολικής παραγωγής υγρών αποβλήτων ενός οινοποιείου, προς τον όγκο του παραγόμενου κρασιού δύναται να κυμανθεί από 1,6 έως 2,0L/L(Fernandez et al.,2007), ποσότητα που μεταφράζεται σε χιλιάδες τόνους υγρών αποβλήτων. Τα εν λόγω απόβλητα χαρακτηρίζονται από μεταβλητή σύσταση ανάλογα με τον τύπο του κρασιού και τις τεχνικές οινοποίησης, καθώς και από εποχική μεταβλητότητα. Επιπλέον, το ισχυρό οργανικό τους φορτίο (BOD₅: 125-130000mg/l, COD: 320-296119mg/l) (Mosse et al.,2011),

η υψηλή αλατότητα (EC:1.5-3.5dS/m) και οι υψηλές τιμές των λόγων απορρόφησης νατρίου (SAR) και καλίου (PAR) (Arienzo et al.,2012) καθιστούν την αλόγιστη απόρριψή τους στο περιβάλλον μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα σε εθνικό, ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο.

Στην Κύπρο, η ισχύουσα νομοθετική απαίτηση για τα οινοποιεία μικρής δυναμικότητας, που αποτελούν και την πλειοψηφία των οινοποιείων, προνοεί την απόρριψη των αποβλήτων τους σε σηπτική δεξαμενή και εν συνεχεία σε στεγανοποιημένη με κατάληξη τη διάθεση τους για την άρδευση των καλλιεργειών. Νομοθετική απαίτηση για επεξεργασία των υγρών αποβλήτων σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υπάρχει μόνο για οινοποιεία μεγάλης δυναμικότητας, τα οποία και αποτελούν το 5% των συνολικών οινοποιητικών μονάδων στην Κύπρο. Δυστυχώς όμως, η θέσπιση αυστηρού νομοθετικού πλαισίου, δεν καθιστά αποτρεπτική την απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον με αποτέλεσμα αρκετά οινοποιεία να απορρίπτουν τα απόβλητά τους χωρίς επεξεργασία προκαλώντας ρύπανση στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα της περιοχής στην οποία είναι εγκατεστημένα.

Παρά το γεγονός ότι, η χρήση συμβατικών βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων αποτελεί την πλέον διαδεδομένη επιλογή για τους οινοπαραγωγούς, δεν συνδυάζεται με την επιθυμητή ποιότητα των αποβλήτων εξαιτίας της ιδιάζουσας φύσης τους, όπως είναι η εποχικότητα, το υψηλό οργανικό φορτίο, οι οσμές και οι περιεκτικότητες τους σε πολυφαινόλες. Κατά συνέπεια απαιτείται η εξεύρεση αποδοτικής τεχνολογίας για την αποτελεσματική επεξεργασία των αποβλήτων αυτών, όπως είναι η χρήση προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης, τόσο για την αποφυγή δυσμενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, καθώς και κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία. Η φωτοκατάλυση, η οποία αποτελεί την κεντρική ιδέα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, τις τελευταίες δεκαετίες βρίσκεται στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος, εφόσον δύναται να εφαρμοστεί αποτελεσματικά είτε για την πλήρη αποικοδόμηση αποβλήτων υψηλού ρυπαντικού φορτίου είτε για την προεπεξεργασία βεβαρυμμένων αποβλήτων με σκοπό τη μετατροπή ανθεκτικών ρύπων σε ενώσεις (CO₂, H₂O και ανόργανα ιόντα) οι οποίες εν συνεχεία ευκολότερα θα μπορούν να αποδομηθούν με τη χρήση συμβατικών βιολογικών μεθόδων (Souza et al.,2012)

Το σημαντικότερο στοιχείο καινοτομίας από την εκπόνηση της συγκεκριμένης διατριβής αποτελεί η μελέτη της εφαρμογής της μεθόδου της φωτοκατάλυσης σε μια κατηγορία αποβλήτων, όπως είναι τα απόβλητα των οινοποιείων, χαρακτηριστικό των οποίων αποτελεί η εποχική διακύμανση, η μεταβλητότητα στη σύσταση και η περιεκτικότητα σε ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που δύσκολα μπορούν να αποδομηθούν πλήρως με τη χρήση συμβατικών βιολογικών μεθόδων.

Παρόλο που το ενδιαφέρον της έρευνας πάνω στη φωτοκατάλυση, παρουσιάζει, διεθνώς, αυξητική τάση, στην Κύπρο λίγες μόνο εφαρμογές της έχουν μελετηθεί με έμφαση στον τομέα των φαρμάκων και των φυτοφαρμάκων, ενώ δύο μόνο μελέτες εφαρμογής της μεθόδου έχουν, μέχρι στιγμής, διεξαχθεί στον τομέα των αποβλήτων από οινοποιεία (Anastasiou et al.,2009, Ioannou et al., 2012).

Η διαπίστωση αναφορικά με την περιορισμένη εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης για την επεξεργασία βεβαρυμμένων αποβλήτων, έστρεψε τον ερευνητικό προσανατολισμό, στη μελέτη της δυνατότητας εφαρμογής επιπλέον τεχνικών φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, που δεν έχουν μέχρι στιγμής μελετηθεί εκτεταμένα στην Κύπρο, όπως είναι η φωτοκατάλυση με όζον και η ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη TiO₂. Παράλληλα, η διαπίστωση αυτή, αποτέλεσε την αιτία για

τη δημιουργία νέων δεδομένων αναφορικά με το αντικείμενο της έρευνας το οποίο, πέρα από τη διερεύνηση της εφικτότητας εφαρμογής και της απόδοσης των τεχνικών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων καθώς και των σχεδιαστικών παραμέτρων που διέπουν την εφαρμογή τους, περιλαμβάνει και τη χρήση τεχνικών πολυκριτηριακής ανάλυσης με σκοπό τον προσδιορισμό της βέλτιστης φωτοκαταλυτικής τεχνικής για την επεξεργασία των εν λόγω αποβλήτων, ώστε να καταστεί δυνατή η εφαρμογή της σε πραγματική κλίμακα.

Επιπρόσθετα, κατά την ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας διαπιστώθηκε ότι η μελέτη της εφαρμογής υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που να συνδυάζουν τη φωτοκαταλυτική οξειδωση, ως στάδιο προ ή μετά-επεξεργασίας, με την βιολογική επεξεργασία, είναι περιορισμένη, παρά το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος συνδυασμός δύναται να μειώσει το λειτουργικό κόστος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων για τους οινοπαραγωγούς. Για αυτό και στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, αποφασίστηκε η διερεύνηση της βελτιστοποίησης των εν λόγω συστημάτων με τη χρήση μοντέλων πολυκριτηριακής ανάλυσης.

Οι διαπιστώσεις αυτές, αποτέλεσαν το ερευνητικό πλαίσιο της μεταπτυχιακής διατριβής, μέσα από το οποίο προέκυψαν τα βασικά ερευνητικά ερωτήματα, πάνω στα οποία στηρίχθηκε η διεξαγωγή της και τα οποία είναι τα εξής:

- Είναι εφικτή η εφαρμογή των τεχνικών φωτοκατάλυσης για την πλήρη αποδόμηση των βεβαρυμμένων αποβλήτων των οινοποιείων και ποιες είναι οι βέλτιστες παράμετροι αποδόμησης;
- Ποια εκ των υπό μελέτη τεχνικών φωτοκατάλυσης μπορεί να τεκμηριωθεί ως η βέλτιστη τεχνική για την αποδόμηση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων;
- Η εφαρμογή μίας εκ των τεχνικών της φωτοκατάλυσης, στην προκειμένη περίπτωση είναι αποτελεσματική ή καθίσταται πιο αποτελεσματική εάν εφαρμοστεί συνδυαστικά με κάποια μέθοδο βιολογικής επεξεργασίας;

Για την προσέγγιση των πιο πάνω ερευνητικών ερωτημάτων, διεξήχθη βασική, διερευνητική έρευνα, βασισμένη στη συλλογή πρωτογενών και δευτερογενών δεδομένων. Επίκεντρο της ερευνητικής μεθοδολογίας αποτέλεσε η εφαρμογή του πολυκριτηριακού μοντέλου της Αναλυτικής Ιεράρχησης Επιλογών (AHP) για τη συγκριτική αξιολόγηση των τεχνικών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης και του υβριδικού συστήματος ομογενούς φωτοκατάλυσης και βιολογικής επεξεργασίας με σκοπό τον προσδιορισμό της βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας των βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία.

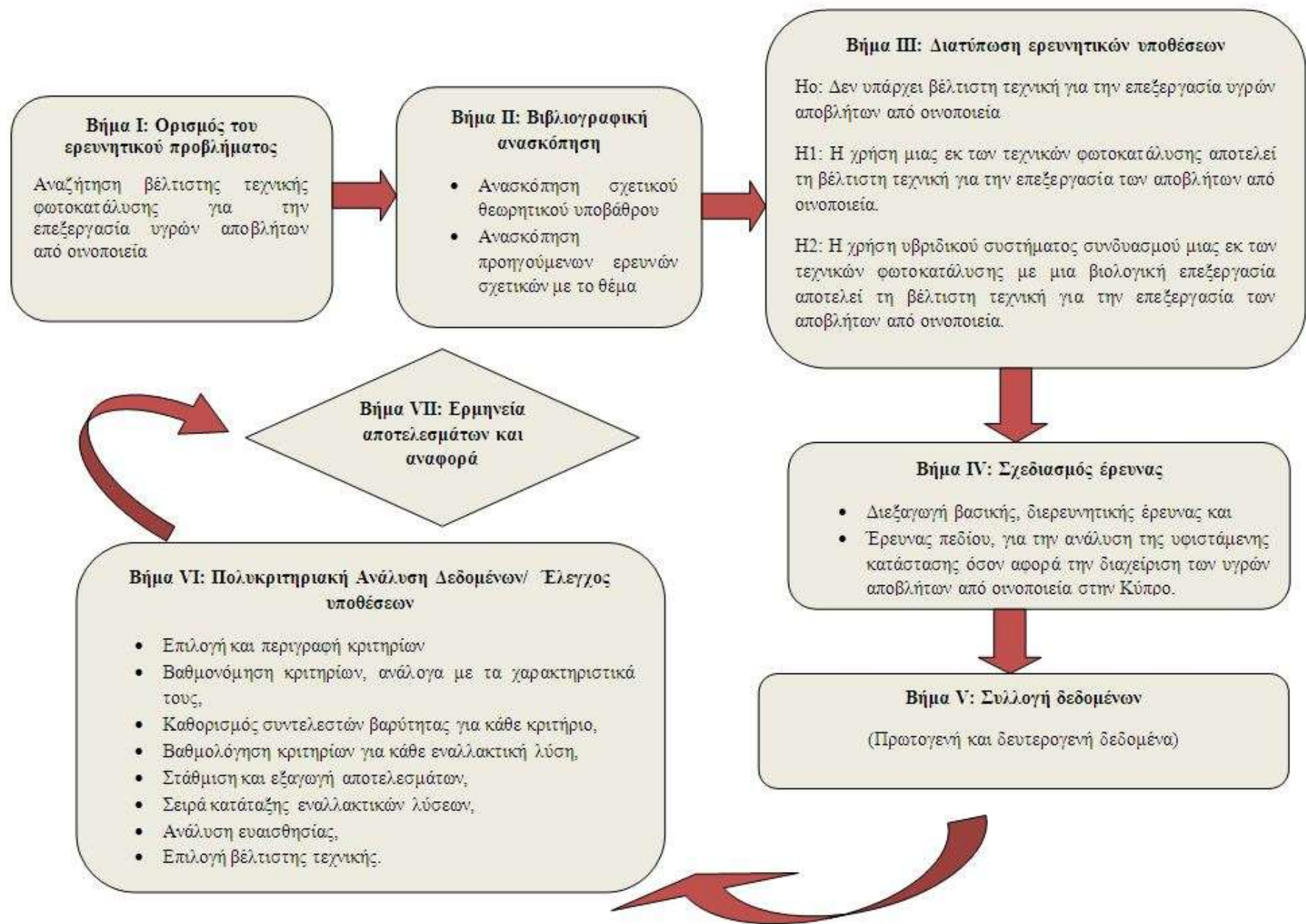
1.1.2 Μέθοδος προσέγγισης του ερευνητικού αντικειμένου

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για την προσέγγιση του ερευνητικού αντικειμένου αφορά σε μια διεργασία, διαδοχικών και αλληλοσυνδεόμενων σταδίων, με αρχή τον καθορισμό του προβλήματος που απασχολεί την έρευνα και τέλος την επεξεργασία, την παρουσίαση και τη διάχυση των εξαγόμενων αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων (Διάγραμμα 1.1).

Τον σαφή ορισμό του προβλήματος της έρευνας, ακολουθεί η διενέργεια ενδεδειγμένης βιβλιογραφικής ανασκόπησης με στόχο την ανασκόπηση του σχετικού θεωρητικού υποβάθρου συμπεριλαμβανομένων των αποτελεσμάτων προηγούμενων ερευνών επί του θέματος.

Παράλληλα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, διατυπώνονται τα ερευνητικά ερωτήματα, για τη διερεύνηση των οποίων, ορίζεται η μηδενική και οι ερευνητικές υποθέσεις. Η μηδενική υπόθεση (H_0) ορίζει ότι δεν υπάρχει βέλτιστη τεχνική επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από τα οиноποιεία και αναφέρεται στο ότι δεν υπάρχει καμία διαφορά στην αποδοτικότητα των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας και των τεχνικών φωτοκατάλυσης. Ως ερευνητική υπόθεση (H_1) αναφέρεται ότι μια εκ των τεχνικών φωτοκατάλυσης αποτελεί τη βέλτιστη τεχνική επεξεργασίας των αποβλήτων από οиноποιεία, ενώ διατυπώνεται και δεύτερη ερευνητική υπόθεση (H_2), σύμφωνα με την οποία αναφέρεται ότι ο συνδυασμός τεχνικής φωτοκατάλυσης, ως στάδιο προεπεξεργασίας, με μια βιολογική μέθοδο επεξεργασίας αποτελεί τη βέλτιστη τεχνική για επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε επίπεδο οινόβιομηχανίας.

Για τον έλεγχο των πιο πάνω υποθέσεων εφαρμόζεται το πολυκριτηριακό μοντέλο της Αναλυτικής Ιεράρχησης Επιλογών (AHP). Η επιλογή και εφαρμογή του συγκεκριμένου πολυκριτηριακού μοντέλου, στο πλαίσιο της παρούσης διατριβής, οφείλεται στην ευρεία χρήση του για την επίλυση διαφόρων προβλημάτων που σχετίζονται με τη διαχείριση περιβαλλοντικών πόρων και τη βιωσιμότητα (Kurttila et al., 2000, Nakhaei, 2012, Pophali, Chelani & Dhodapkar, 2011, Vaidya & Kumar, 2006, Whitaker, 2007, Zeng et al., 2007).



Διάγραμμα 1.1: Μεθοδολογία προσέγγισης του ερευνητικού αντικειμένου (Kothari C.R., 2009)

Παράλληλα, για την ανάλυση της υφιστάμενης κατάστασης αναφορικά με τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία στην Κύπρο και τον εντοπισμό ενδεχόμενων αδυναμιών και προβλημάτων, διενεργείται έρευνα πεδίου η οποία περιλαμβάνει επισκέψεις σε οινοποιεία της επαρχίας Λεμεσού. Για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας των δεδομένων, πραγματοποιείται τριμερής διασταύρωση των δεδομένων χρησιμοποιώντας στοιχεία από α) τη βιβλιογραφία, β) κυβερνητικές πηγές και συγκεκριμένα το Τμήμα Περιβάλλοντος του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος και γ) τα οινοποιεία.

1.2 Ο ορισμός του προβλήματος

1.2.1 Η παραγωγή βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η ραγδαία ανάπτυξη των οινοποιείων σε αγροτικές περιοχές σε συνδυασμό με τη θέσπιση ολοένα και αυστηρότερων κανονισμών για την απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον, οδήγησαν στην αύξηση του ενδιαφέροντος για την εφαρμογή αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Οι οινοβιομηχανίες, υφίστανται ισχυρές πιέσεις για την υιοθέτηση πράσινων διαδικασιών παραγωγής, τόσο από τους πελάτες τους όσο και από τις Αρμόδιες Νομοθετικές Αρχές, γεγονός που τις κατευθύνει προς την υιοθέτηση ολοκληρωμένων πρακτικών για τη διαχείριση των αποβλήτων τους, που να επιλύουν οριστικά το πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης και όχι να το μεταθέτουν (Musee, Lorenzen & Aldrich, 2007, Herath et al., 2013).

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, αποτελεί ισχυρή πρόκληση για τη διασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος, εφόσον, από τις δραστηριότητες του συγκεκριμένου τομέα, παράγονται ιδιαίτερα βεβαρυσμένα απόβλητα. Τα συγκεκριμένα απόβλητα παράγονται εποχιακά και παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα στη σύστασή τους, με τιμές από 320 έως 296119 mgCOD/L (Mosse et al., 2011), ανάλογα με το στάδιο παραγωγής τους καθώς και με τις τεχνολογίες που εφαρμόζονται, από το εκάστοτε οινοποιείο, κατά την παραγωγή κρασιού (Navarro et al., 2005, Agustina, Ang & Pareek, 2008, Andreottola, Foladori & Ziglio, 2009).

Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων, χαρακτηρίζονται ως βεβαρυσμένα, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε οργανικό φορτίο, το οποίο συνίσταται από σάκχαρα, αλκοόλες, οξέα, καθώς και ανθεκτικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, όπως είναι οι πολυφαινόλες, οι τανίνες και οι λιγνίνες, γεγονός που καθιστά αναποτελεσματική την εφαρμογή συμβατικών βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία τους (Strong and Burgess, 2008, Oller, Malato & Sanchez Perez, 2011, Mosse et al., 2011). Παρά το γεγονός ότι η εφαρμογή βιολογικών μεθόδων, όπως η αερόβια επεξεργασία και η αναερόβια χώνευση, είναι αποτελεσματική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, η υψηλή περιεκτικότητά των εν λόγω αποβλήτων σε πολυφαινόλες δυσχεραίνει την επίτευξη της πλήρους αποδόμησης τους με τη χρήση των εν λόγω μεθόδων. Επιπλέον, ο όξινος χαρακτήρας των αποβλήτων (pH: 3-4) (Oller, Malato & Sanchez Perez, 2011) σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές σε φώσφορο και άζωτο, κατά την περίοδο της συγκομιδής, δυσχεραίνουν την εφαρμογή της

αναερόβιας χώνευσης για την επεξεργασία τους, εφόσον οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται, παρουσιάζουν ευαισθησία σε διακυμάνσεις του pH και σε χαμηλότερες τιμές ($\text{pH} < 5$) αναστέλλουν τη λειτουργία τους (Malandra et al., 2003, Strong and Burgess, 2008). Σε αντίθεση με την αναερόβια χώνευση, τα πλείστα αερόβια συστήματα επεξεργασίας είναι αποδοτικά όσον αφορά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από οίνοποιεία, δεδομένου ότι διασφαλίζεται ο επαρκής αερισμός, αλλά το μεγάλο πάγιο και λειτουργικό κόστος των αερόβιων συστημάτων, καθιστά την εφαρμογή τους αποτρεπτική (Strong and Burgess, 2008).

Η ιδιάζουσα σύσταση των αποβλήτων από οίνοποιεία, με κύρια χαρακτηριστικά την υψηλή οξύτητα, το χρώμα, την υψηλή τιμή του χημικά απαιτούμενου διαλυμένου οξυγόνου (COD) και την υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες απαιτεί την ανάπτυξη και εφαρμογή αποτελεσματικών τεχνικών για την πλήρη αποδόμηση τους, εφόσον η απόρριψη στο περιβάλλον ανεπεξέργαστων αποβλήτων, δύναται να επιφέρει δυσμενείς για το περιβάλλον επιπτώσεις, όπως τη ρύπανση των υδάτων, την υποβάθμιση του εδάφους, τον ευτροφισμό, την καταστροφή της βλάστησης κλπ (Strong and Burgess, 2008).

Σήμερα, στην Κύπρο, λειτουργούν 58 μικρά τοπικά και 3 μεγάλα οίνοποιεία που είναι γεωγραφικά διασκορπισμένα. Η ισχύουσα νομοθετική απαίτηση για την πλειονότητα των οίνοποιείων, που είναι μικρής δυναμικότητας, προνοεί την απόρριψη των αποβλήτων τους σε σηπτική δεξαμενή και εν συνεχεία σε στεγανοποιημένη με κατάληξη τη διάθεση τους για την άρδευση των καλλιεργειών. Η επιτρεπόμενη χρήση των υγρών αποβλήτων για σκοπούς γεωργικής άρδευσης, αποτελεί έναν ακόμη λόγο που επιβάλλει την αναζήτηση βέλτιστων τεχνικών για την ολοκληρωμένη διαχείριση τους τόσο για την αποφυγή δυσμενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, καθώς και κινδύνων για την δημόσια υγεία.

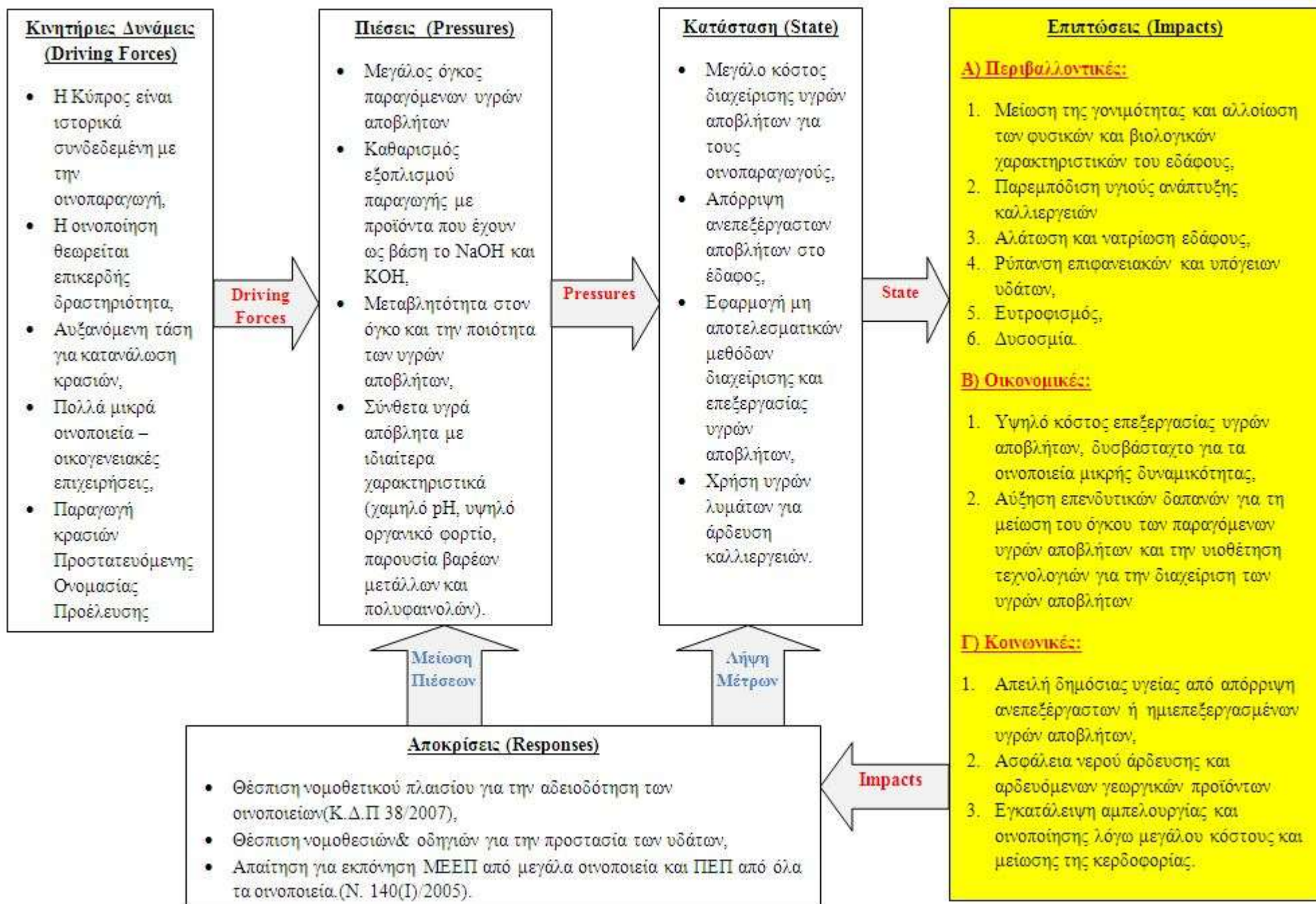
1.2.2 Προσδιορισμός επιπτώσεων από την παραγωγή υγρών αποβλήτων από τα οίνοποιεία

Για τον εντοπισμό των επιπτώσεων από την παραγωγή, διαχείριση και διάθεση των υγρών αποβλήτων των οίνοποιείων, χρησιμοποιείται το μοντέλο «Κινητήριων Δυνάμεων-Πιέσεων-Κατάστασης-Επιπτώσεων-Αποκρίσεων, DPSIR», μέσω του οποίου αναζητείται η σχέση μεταξύ αιτίας (λύματα οίνοποιείων) και αιτιατού (περιβαλλοντικές και κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις).

Το μοντέλο DPSIR, αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1990 για τη διάρθρωση και την οργάνωση των δεικτών αειφορίας, με ουσιαστικό τρόπο. Έκτοτε, αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο που εφαρμόζεται σε πλήθος ερευνητικών προγραμμάτων στόχο την υποστήριξη της λήψης αποφάσεων για την αντιμετώπιση των προσδιοριζόμενων επιπτώσεων (Edwards et al., 2007, Rounsevell, Dawson and Harrison, 2010). Επιπρόσθετα, η χρησιμότητα της εφαρμογής του εν λόγω μοντέλου, έγκειται στο γεγονός ότι παρέχει μια σαφή δομή με βάση την οποία δύναται να αναλυθούν οι περιβαλλοντικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις με στόχο την αξιολόγηση της προόδου ή της έλλειψης προόδου σε μια σειρά από τομείς πολιτικής (Rounsevell, Dawson and Harrison, 2010).

Η εφαρμογή του μοντέλου DPSIR (Drivers-Pressures-State-Impacts-Responses), στην παρούσα διατριβή, αποσκοπεί στην αποτίμηση των περιβαλλοντικών και

κοινωνικοοικονομικών επιπτώσεων που δύναται να προκύψουν λόγω της αναποτελεσματικής διαχείρισης υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις επί μέρους διεργασίες της οινοποίησης (Διάγραμμα 4). Το μοντέλο DPSIR περιλαμβάνει (α)τις κινητήριες δυνάμεις(**D**) που ωθούν τον άνθρωπο, μέσω της οινοποιητικής δραστηριότητας, στο να ασκεί πιέσεις(**P**) προς το περιβάλλον, (β)την κατάσταση που δημιουργείται από την παραγωγή υγρών αποβλήτων(**S**), (γ)την αποτίμηση των περιβαλλοντικών και κοινωνικοοικονομικών επιπτώσεων(**I**) εξαιτίας των ασκούμενων πιέσεων και (δ)τους τρόπους αντίδρασης(**R**) των οινοπαραγωγών και του Κράτους για αντιμετώπιση των αρνητικών επιπτώσεων(Wei et al.,2009).



Διάγραμμα 1.2 Εφαρμογή μοντέλου DPSIR για τον εντοπισμό των επιπτώσεων της παραγωγής υγρών αποβλήτων από οινοποιεία

(Α) Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις:

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη διάθεση στο έδαφος των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων είναι τόσο βραχυπρόθεσμες και σχετίζονται με την αλλοίωση της δομής του εδάφους και την επίδραση στη γονιμότητα του, όσο και μακροπρόθεσμες.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μακροχρόνια εφαρμογή των αποβλήτων των οινοποιείων στο έδαφος, επηρεάζει σημαντικά τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, τους μικροοργανισμούς του εδάφους, αναστέλλοντας την ανάπτυξη τους, καθώς και στον κύκλο του άνθρακα (Mosse et al., 2012). Η διάθεση των εν λόγω αποβλήτων στο έδαφος, έχει ως συνέπεια την απόθεση σε αυτό οργανικής ύλης. Παρά το γεγονός ότι, η εναπόθεση διαλυτού οργανικού άνθρακα δύναται να επιφέρει στην αύξηση της γονιμότητας του εδάφους, η αυξημένη συγκέντρωση οργανικής ύλης μπορεί να οδηγήσει σε απόφραξη των πόρων του εδάφους, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του. Επιπλέον, η παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων στα υγρά απόβλητα, σε συνδυασμό με το όξινο pH αναστέλλει τη μικροβιακή δραστηριότητα στο έδαφος (Strong and Burgess, 2008, Mosse et al., 2012). Δεδομένου ότι η ύπαρξη μικροοργανισμών στο έδαφος είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της γονιμότητας του εδάφους και της υγιούς ανάπτυξης των φυτών, η διάθεση των εν λόγω αποβλήτων μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στο περιβάλλον υποδοχής, εάν δεν έχουν πρώτα υποστεί κατάλληλη διαχείριση (Mosse et al., 2012).

Μελέτες αναφέρουν τη φυτοτοξική επίδραση των συγκεκριμένων αποβλήτων σε φυτά και μικροοργανισμούς του εδάφους, εξαιτίας της περιεκτικότητας τους σε πολυφαινόλες, και ανόργανα συστατικά (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) (Arienzo, Christen & Quale, 2009, Mosse et al., 2010, Arienzo et al., 2012) καθώς και σε βαρέα μέταλλα (Zn, Fe, Cu), των οποίων οι συγκεντρώσεις δύναται να υπερβαίνουν τα επιτρεπόμενα από τη νομοθεσία αποδεκτά όρια (Andreottola et al., 2007, Mosse et al., 2012). Παράλληλα, φυτοτοξική καταδεικνύεται να είναι η χρήση στις καλλιέργειες της παραγόμενης, κατά τη διαδικασία οινοποίησης, οινολάσπης εφόσον παρά το γεγονός ότι είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για τα φυτά (π.χ. φώσφορο, κάλιο και μαγνήσιο), το χαμηλό pH και η υψηλή αναλογία C/N, δεν ευνοεί την ανάπτυξη των καλλιεργειών (Moldes et al., 2008).

Πέρα από τη φυτοτοξική δράση, η παρουσία θρεπτικών συστατικών (π.χ. φώσφορος, άζωτο, κάλιο) στα απόβλητα και η συσσώρευση τους σε υδάτινους αποδέκτες, λόγω ανεξέλεγκτης απόρριψης των αποβλήτων σε αυτούς, θα οδηγήσει σε ευτροφισμό και σχηματισμό άλγεων με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του νερού, τη μεταβολή της χλωρίδας και πανίδας των νερών, καθώς και τη μείωση της αισθητικής του περιβάλλοντος (Strong and Burgess, 2008).

Επιπρόσθετα, η παρουσία ιόντων νατρίου, καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου στα απόβλητα των οινοποιείων, έχει ως αποτέλεσμα την αλάτωση και νατρίωση των εδαφών στα οποία απορρίπτονται (Strong and Burgess, 2008). Η συσσώρευση αλάτων στο έδαφος, αποτελεί μία από τις σοβαρότερες απειλές για τα οικοσυστήματα, εφόσον τα άλατα παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των φυτών, περιορίζοντας την απορρόφηση θρεπτικών ουσιών με αποτέλεσμα τη μείωση της γονιμότητας του (Arienzo et al., 2012). Παράλληλα, η παρουσία ιόντων νατρίου στα απόβλητα των οινοποιείων συνεπάγεται τη νατρίωση του εδάφους με αποτέλεσμα την καταστροφή της δομής του, το οποίο, εξαιτίας της έλλειψης οξυγόνου, καθίσταται ανίκανο να διατηρεί την ανάπτυξη των φυτών ή την πανίδα (Strong and Burgess, 2008, Mosse et al., 2010, Arienzo et al., 2012). Όσον αφορά τα ιόντα καλίου, που αποτελούν τα κύρια ανόργανα

συστατικά των αποβλήτων των οινοποιείων, παρά το γεγονός ότι η παρουσία τους στο έδαφος συνδέεται με αύξηση της απόδοσης του εδάφους και κατ' επέκταση των καλλιεργειών, ενδεχόμενη συσσώρευση του στο έδαφος μπορεί να μειώσει την παραγωγικότητα του(Arienzo et al.,2012).

Το υψηλό οργανικό φορτίο των αποβλήτων, καθιστά την απόρριψη τους στο νερό ιδιαίτερα επικίνδυνη για τους υδρόβιους οργανισμούς και τα ψάρια, εφόσον προκαλεί μείωση του οξυγόνου(Strong and Burgess, 2008).

Η εναπόθεση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων σε ανοικτές δεξαμενές για φυσική εξάτμιση, αποτελεί μια πρακτική που είναι ιδιαίτερα ελκυστική για τους οινοπαραγωγούς, εξαιτίας του χαμηλού της κόστους. Παρόλα αυτά είναι ιδιαίτερα επιβαρυντική για το περιβάλλον, εξαιτίας της παραγωγής δύσοσμων πτητικών οργανικών οξέων(π.χ βουτυρικό, βαλερικό, προπιονικό) κατά την αποσύνθεση των συστατικών των αποβλήτων(αιθανόλης, γλυκερόλης κλπ) από αναερόβιους μικροοργανισμούς(Bories, Sire and Colin, 2002, Bories et al.,2007, Guilot et al., 2007, Strong and Burgess, 2008).

(B) Οικονομικές Επιπτώσεις:

Η διαχείριση και διάθεση των υγρών αποβλήτων, αποτελεί ένα σημαντικό κόστος για τους οινοπαραγωγούς(Mosse et al.,2011). Κατά συνέπεια, τα οινοποιεία αναζητούν χαμηλού κόστους λύσεις για τη διαχείριση των παραγόμενων λυμάτων με την πιο συνήθη πρακτική που εφαρμόζεται να είναι αυτή της διάθεσης τους για σκοπούς άρδευσης γεωργικών εκτάσεων.

(Γ) Κοινωνικές Επιπτώσεις:

Παρά το γεγονός ότι η επεξεργασία και διάθεση των εν λόγω λυμάτων στο έδαφος είναι ευεργετική για περιοχές με περιορισμένα υδατικά αποθέματα, όπως είναι η Κύπρος, ανησυχίες υπάρχουν όσον αφορά τις ρυπογόνες ουσίες στα υγρά απόβλητα και τις επιδράσεις τους στο έδαφος, στην ανάπτυξη των καλλιεργειών και στην υγεία των καταναλωτών των αρδευόμενων προϊόντων. Το όξινο pH, το υψηλό οργανικό φορτίο καθώς και η παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων(Pb, Ni, Cd, Cr, Zn, Cu) στα απόβλητα, δεν συνάδουν πάντοτε με τις απαιτήσεις της ορθής γεωργικής πρακτικής, αναφορικά με την ποιότητα του νερού άρδευσης(Bustamante et al.,2005).

Επιπρόσθετα, η απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία σε πηγές όπου υπάρχει χλωριωμένο νερό, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή γνωστών καρκινογόνων παραπροϊόντων, όπως είναι το τριαλλομεθάνιο (THMs) εξαιτίας των υψηλών επιπέδων BOD στα εν λόγω απόβλητα, της τάξεως των 5000 ppm (Agustina, Ang & Pareek, 2008).

Ως εκ τούτου, η απόρριψη στο περιβάλλον ανεπεξέργαστων αποβλήτων από οινοποιεία, πέρα από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αποτελεί απειλή και για τη δημόσια υγεία.

1.3 Αναγκαιότητα διεξαγωγής της έρευνας

Οι βασικοί άξονες που τεκμηριώνουν την ανάγκη της εκπόνησης της παρούσας διατριβής συνοψίζονται ως εξής:

- Η περιορισμένη εφαρμογή Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης και ιδιαίτερα των μεθόδων φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία βεβαρυσμένων αποβλήτων από βιομηχανίες τροφίμων, όπως είναι τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων,
- Οι υφιστάμενες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων και κυρίως οι βιολογικές δεν επιλύουν οριστικά το πρόβλημα της ρύπανσης αλλά το μεταθέτουν,
- Τα πλείστα οινοποιεία είναι μικρές οικογενειακές επιχειρήσεις που δεν διαθέτουν την οικονομική δυνατότητα για επενδύσεις αναφορικά με τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων τους και αναζητούν λύσεις με όσο το δυνατό χαμηλότερο κόστος με αποτέλεσμα στις πλείστες περιπτώσεις να επιλέγουν να απορρίπτουν τα απόβλητα τους ανεπεξέργαστα στο έδαφος, προκαλώντας ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Επιπλέον το γεγονός ότι η πλειοψηφία των οινοποιείων είναι γεωγραφικά διεσπαρμένα καθιστά τον έλεγχο της διαχείρισης των αποβλήτων τους από το Κράτος δύσκολο.
- Σε αντίθεση με τα ολοένα και αυστηρότερα νομοθετικά μέτρα που λαμβάνονται διεθνώς για την επεξεργασία και διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων το υφιστάμενο νομοθετικό καθεστώς που διέπει τα εν λόγω απόβλητα στην Κύπρο, είναι αδύνατο να περιορίσει την απόρριψη ανεπεξέργαστων αποβλήτων, με συνεπαγόμενες δυσμενείς συνέπειες όχι μόνο για το περιβάλλον, αλλά και για τη δημόσια υγεία εφόσον επιτρέπει τη χρήση τους για σκοπούς άρδευσης χωρίς να υποχρεώνει τους οινοπαραγωγούς να προβαίνουν σε ελέγχους καταλληλότητας των αποβλήτων τους για σκοπούς άρδευσης,
- Η εφαρμογή της πολυκριτηριακής ανάλυσης για επιλογή της βέλτιστης τεχνικής επεξεργασίας στην περίπτωση των αποβλήτων από οινοποιεία δεν απαντάται στη σχετική βιβλιογραφία, γεγονός που ενισχύει τη σημαντικότητα της εφαρμογής της.

1.4 Η δομή της διατριβής

Η δομή της παρούσης μεταπτυχιακής διατριβής συνίσταται σε πέντε κεφάλαια.

Στο πρώτο, εισαγωγικό, κεφάλαιο αναλύεται η ιδέα επί της οποίας στηρίζεται η εκπόνηση της παρούσης διατριβής, η μεθοδολογία προσέγγισης του ερευνητικού αντικειμένου καθώς και η δομή της διατριβής. Επιπρόσθετα, καθορίζεται το προς διερεύνηση πρόβλημα ενώ παράλληλα προσδιορίζονται οι περιβαλλοντικές και κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις από την απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, με τη χρήση του μοντέλου «Κινητήριων Δυνάμεων – Πιέσεων – Κατάστασης – Επιπτώσεων – Απόκρισης» (DPSIR), που τεκμηριώνουν την αναγκαιότητα λήψης μέτρων για την οριστική επίλυση του προβλήματος. Στο πλαίσιο αυτό παρατίθενται οι βασικοί άξονες που τεκμηριώνουν την αναγκαιότητα για τη διεξαγωγή της παρούσης έρευνας σε συνδυασμό με τους σκοπούς και

τους στόχους που εξυπηρετούνται από την εκπόνηση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής.

Το δεύτερο κεφάλαιο, καλύπτει το θεωρητικό υπόβαθρο που διέπει την πολυκριτηριακή ανάλυση, ως εργαλείο λήψης αποφάσεων για την επίλυση σύνθετων περιβαλλοντικών προβλημάτων καθώς και το θεωρητικό πλαίσιο που διέπει την παραγωγή και επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, σε συνδυασμό με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους. Στο πλαίσιο αυτό ανασκοπούνται οι υφιστάμενες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία και διερευνάται η δυνατότητα εφαρμογής αναδυόμενων τεχνολογιών αντιρρύπανσης, όπως είναι η φωτοκατάλυση, με σκοπό την απόβληση των επιπτώσεων της ανεξέλεγκτης απόρριψης ή της αναποτελεσματικής διαχείρισης των βεβαρυμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία και την οριστική επίλυση του προβλήματος. Βασικό στοιχείο του κεφαλαίου αποτελεί ο ορισμός των κρίσιμων σχεδιαστικών παραμέτρων που διέπουν την εφαρμογή των μεθόδων ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Παράλληλα, αναλύεται η δυνατότητα εφαρμογής υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας, που να συνδυάζουν τη φωτοκατάλυση ως στάδιο προεπεξεργασίας με μια βιολογική διεργασία, με σκοπό τη μείωση του λειτουργικού κόστους επεξεργασίας για τις μονάδες οινοποίησης. Στο ίδιο κεφάλαιο, παρουσιάζεται το καθεστώς που διέπει την παραγωγή και επεξεργασία υγρών αποβλήτων από τα Κυπριακά οινοποιεία καθώς και το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μεθοδολογία και το μαθηματικό υπόβαθρο της Αναλυτικής Ιεράρχησης Επιλογών AHP η οποία εφαρμόζεται με σκοπό την προσέγγιση των ερευνητικών ερωτημάτων και τη διατύπωση απαντήσεων, αναφορικά με την επιλογή της βέλτιστης τεχνικής για την διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Στο πλαίσιο αυτό, ορίζονται τα εναλλακτικά σενάρια που αξιολογούνται με την πολυκριτηριακή ανάλυση καθώς και τα κριτήρια και υποκριτήρια της αναλυτικής ιεράρχησης των επιλογών. Παράλληλα, ορίζεται σαφώς το προς ανάλυση σύστημα και η βάση των δεδομένων που χρησιμοποιούνται στο πλαίσιο της πολυκριτηριακής ανάλυσης.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή μεθόδου της αναλυτικής ιεράρχησης επιλογών, τόσο για τη συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης όσο και για την επιλογή της βέλτιστης τεχνολογίας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Την επιλογή του βέλτιστου σεναρίου, ακολουθεί η διεξαγωγή ανάλυσης ευαισθησίας, για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την εφαρμογή της πολυκριτηριακής ανάλυσης.

Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα από τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την εφαρμογή της πολυκριτηριακής ανάλυσης και τα οποία αποτελούν τις απαντήσεις για τα αρχικά ερευνητικά ερωτήματα, ενώ αναφέρονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

1.5 Σκοποί και στόχοι

Σκοπός της παρούσης διατριβής, είναι η διερεύνηση των δυνατοτήτων της εφαρμογής της φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, όπως είναι τα υγρά απόβλητα από οινοποιεία.

Προς το σκοπό αυτό, μελετώνται οι μέθοδοι ομογενούς φωτοκατάλυσης όπως είναι η φωτόλυση, η φωτοκατάλυση με όζον και η photo Fenton, καθώς και τεχνικές ετερογενούς φωτοκατάλυσης όπως είναι η ετερογενής photo Fenton και η φωτοκατάλυση με τη χρήση καταλύτη TiO_2 .

Τα βασικά ερευνητικά ερωτήματα στα οποία καλείται να δώσει απαντήσεις η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή αφορούν στη διερεύνηση της εφικτότητας της εφαρμογής των τεχνικών φωτοκατάλυσης για την επίτευξη πλήρους αποδόμησης του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων και στον εντοπισμό των κρίσιμων παραμέτρων σε κάθε τεχνική φωτοκατάλυσης, στη συγκριτική αξιολόγηση των τεχνικών φωτοκατάλυσης καθώς και στον προσδιορισμό της βέλτιστης τεχνολογίας για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας των βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Από τα βασικά ερευνητικά ερωτήματα, απορρέουν και οι δύο υποθέσεις έρευνας σύμφωνα με τις οποίες, μια εκ των τεχνικών φωτοκατάλυσης αποτελεί τη βέλτιστη τεχνική επεξεργασίας των αποβλήτων από οινοποιεία (H1), ενώ ο συνδυασμός τεχνικής φωτοκατάλυσης, ως στάδιο προεπεξεργασίας, με μια βιολογική μέθοδο επεξεργασίας αποτελεί τη βέλτιστη τεχνική για επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε επίπεδο οινοβιομηχανίας (H2)

Για την απόδοση απαντήσεων στα βασικά ερευνητικά ερωτήματα και κατ' επέκταση για τον έλεγχο των υποθέσεων, εφαρμόζεται βιβλιογραφική έρευνα σε συνδυασμό με έρευνα πεδίου για την εκτίμηση της υφιστάμενης κατάστασης αναφορικά με το υπό μελέτη πρόβλημα στην Κυπριακή πραγματικότητα. Τα δεδομένα που συλλέγονται τόσο από τη βιβλιογραφική έρευνα όσο και από την έρευνα πεδίου, αναλύονται και αξιολογούνται πολυκριτηριακά, με την εφαρμογή του πολυκριτηριακού μοντέλου της Αναλυτικής Ιεράρχησης Επιλογών AHP.

Συγκεκριμένα, για τη διερεύνηση της εφικτότητας της εφαρμογής των φωτοκαταλυτικών τεχνικών για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, χρησιμοποιούνται στοιχεία από τη διεθνή βιβλιογραφία, ενώ σε κάθε περίπτωση, εντοπίζονται οι κρίσιμες παράμετροι σχεδιασμού που επηρεάζουν την εφαρμογή της εκάστοτε μεθόδου στην επίτευξη πλήρους αποδόμησης του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Οι παράμετροι που διέπουν την εφαρμογή της εκάστοτε τεχνολογίας φωτοκατάλυσης αξιολογούνται συγκριτικά με τη χρήση του μοντέλου AHP. Ταυτόχρονα, η πολυκριτηριακή ανάλυση εφαρμόζεται και για την αξιολόγηση του υβριδικού συστήματος επεξεργασίας, που συνδυάζει τη φωτοκαταλυτική οξειδωση, ως στάδιο προεπεξεργασίας, με την βιολογική επεξεργασία.

Κατά την εφαρμογή της πολυκριτηριακής ανάλυσης των εναλλακτικών τεχνολογιών, τα βασικά κριτήρια αξιολόγησης αποτυπώνονται μέσω τεσσάρων κύριων κατηγοριών: του κόστους, του οφέλους, των ευκαιριών και των κινδύνων. Η εκάστοτε κύρια κατηγορία κριτηρίων, περιλαμβάνει μια σειρά οικονομικών, περιβαλλοντικών, τεχνικών και κοινωνικών υποκριτηρίων, βάση των οποίων διενεργείται η ανάλυση των εναλλακτικών τεχνολογιών, με στόχο τόσο τη συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης, όσο και τον προσδιορισμό της βέλτιστης τεχνολογίας για την επίτευξη πλήρους ανοργανοποίησης των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων

Τα προσδοκώμενα αποτελέσματα από την βιβλιογραφική έρευνα και την εφαρμογή της πολυκριτηριακής ανάλυσης, αφορούν στην τεκμηρίωση της δυνατότητας εφαρμογής μιας εκ των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης για την αποδόμηση ενός σημαντικού ποσοστού του υψηλού οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία ενώ, αναμένεται και η επιβεβαίωση της ερευνητικής υπόθεσης H2, σύμφωνα με την οποία το υβριδικό σύστημα

φωτοκατάλυσης – βιολογικής επεξεργασίας, αποτελεί τη βέλτιστη λύση για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία.

Κεφάλαιο Δεύτερο

2. Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία

2.1 Εισαγωγή

Με στόχο την απόδοση απαντήσεων στα βασικά ερευνητικά ερωτήματα, ανασκοπείται εκτενώς το θεωρητικό υπόβαθρο που διέπει το πρόβλημα που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή και αφορά στην παραγωγή και επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία.

Προς το σκοπό αυτό, οι βασικοί άξονες που κατευθύνουν την πορεία της έρευνας περιλαμβάνουν την ανάλυση των σταδίων παραγωγής υγρών αποβλήτων σε κάθε επιμέρους διεργασία της παραγωγής οίνου σε συνδυασμό με τους παραγόμενους όγκους και τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Επιπρόσθετα, περιλαμβάνουν την επισκόπηση των υφιστάμενων μεθόδων επεξεργασίας και διαχείρισης των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων καθώς και τον εντοπισμό των μειονεκτημάτων και των αδυναμιών τους στην επίτευξη πλήρους ανοργανοποίησης αποβλήτων και κατά συνέπεια στην επίλυση του προβλήματος.

Με γνώμονα την ολιστική προσέγγιση του θέματος της επιλογής της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων, όπως αυτά των οινοποιείων, επιλέγεται η εφαρμογή πολυκριτηριακής ανάλυσης, το θεωρητικό πλαίσιο της οποίας αποτελεί αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου

Σε συνδυασμό με τα πιο πάνω, στο παρόν κεφάλαιο, εξετάζεται η δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκατάλυσης ως αντιρρυπαντικής τεχνολογίας στην περίπτωση των οινοποιείων και καθορίζονται οι κρίσιμες παράμετροι σχεδιασμού, για τις διεργασίες ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης, όπως αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Παράλληλα, αναλύεται η δυνατότητα εφαρμογής υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας, που να συνδυάζουν τη φωτοκατάλυση ως στάδιο προεπεξεργασίας με μια βιολογική διεργασία, στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, με σκοπό τη μείωση του λειτουργικού κόστους επεξεργασίας για τις μονάδες οινοποίησης.

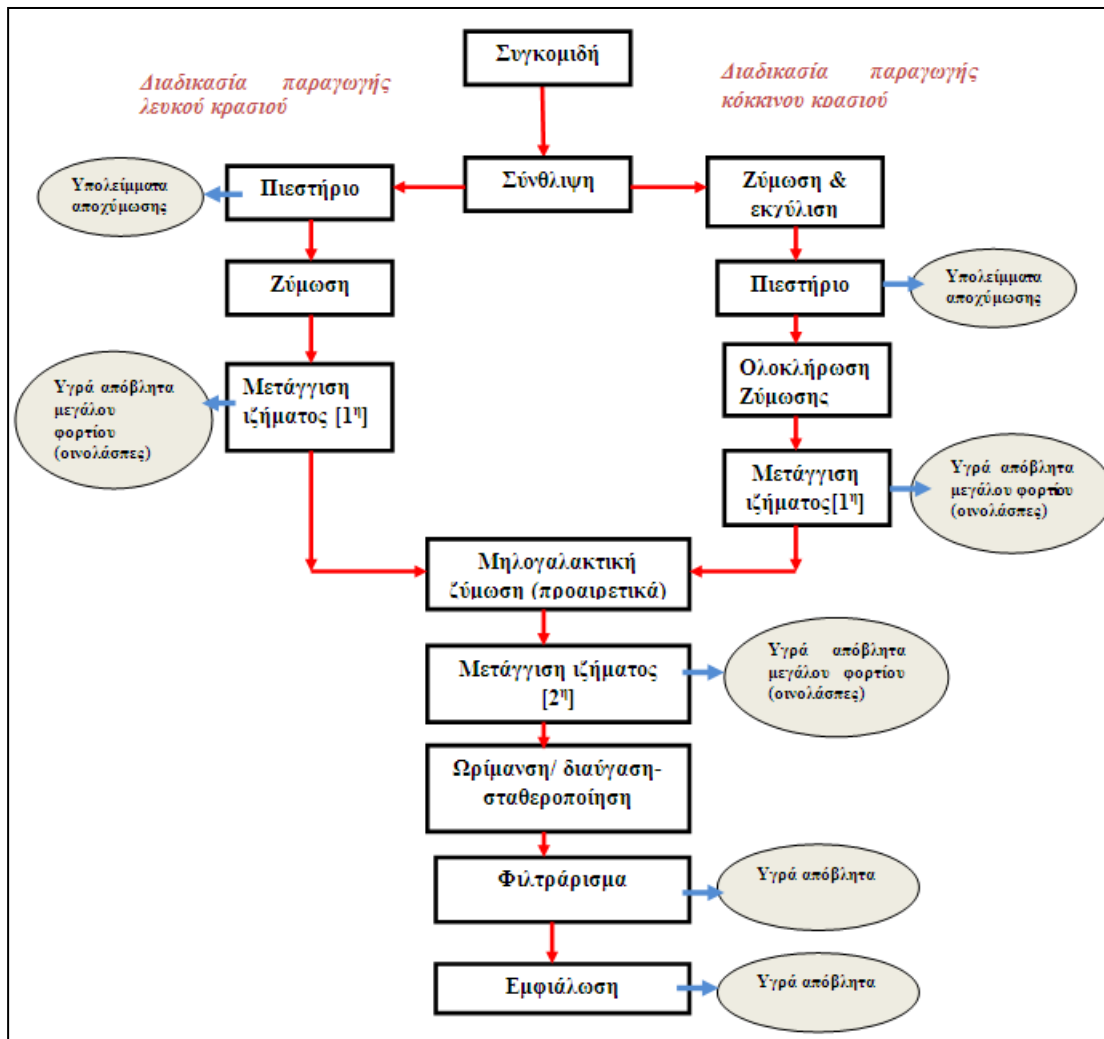
Εν κατακλείδι, το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την ανάλυση της επικρατούσας κατάστασης αναφορικά με την παραγωγή και διαχείριση των υγρών αποβλήτων από τα Κυπριακά οινοποιεία, συμπεριλαμβανομένου του ισχύοντος νομοθετικού καθεστώτος που διέπει τη διαχείριση των εν λόγω αποβλήτων, στους παραγόμενους όγκους και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, σε Εθνικό επίπεδο καθώς και στις υφιστάμενες μεθόδους επεξεργασίας που εφαρμόζονται.

2.1.1 Η παραγωγή βεβαρυμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία - «το πρόβλημα»

Κατά τη διεξαγωγή των επιμέρους διεργασιών της παραγωγής κρασιού, παράγονται υγρά και στερεά απόβλητα, των οποίων τόσο ο όγκος όσο και το ρυπαντικό φορτίο χαρακτηρίζονται από υψηλή μεταβλητότητα με την πάροδο του έτους, δεδομένου ότι ο κύκλος εργασιών των οινοποιείων είναι εποχικός. Εκτιμάται ότι, ο συνολικός όγκος των παραγόμενων υγρών αποβλήτων ξεπερνά κατά 0,7 έως 1,2 φορές τη συνολική παραγωγή κρασιού, ενώ η ποσότητα και η σύσταση τους εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος του κρασιού που παράγεται (ερυθρό ή λευκό), την παραγωγική διαδικασία και τον όγκο των δεξαμενών που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία παραγωγής(Vlyssides et al.,2005, Andreottola et al.,2009). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι, ο λόγος του όγκου των παραγόμενων υγρών αποβλήτων προς τον όγκο του παραγόμενου κρασιού δύναται να κυμανθεί από 1,6 έως 2,0L/L(Fernandez et al.,2007), ποσότητα που μεταφράζεται σε χιλιάδες τόνους υγρών αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα από την παραγωγή κρασιού, προέρχονται από διάφορες δραστηριότητες, όπως είναι οι μεταγγίσεις, ο καθαρισμός του θλιπτηρίου, του πιεστηρίου, των φίλτρων και των δαπέδων, τα ξεπλύματα των δεξαμενών καθίζησης και μεταγγίσεων, η παστερίωση και το πλύσιμο φιαλών στο εμφιαλωτήριο(Vlyssides, Barampouti & Mai,2005, Ndeke et al.,2007, Strong and Burgess,2008, Andreottola et al.,2009).

Τα βασικά στάδια της οινοποιητικής διαδικασίας περιλαμβάνουν την παραλαβή και σύνθλιψη των σταφυλιών, τη ζύμωση, τη μετάγγιση, την ωρίμανση και σταθεροποίηση, το φιλτράρισμα και την εμφιάλωση(Vlyssides, Barampouti & Mai, 2005, Ndeke et al.,2007, Strong and Bugess,2008)(Διάγραμμα 2.1).



Διάγραμμα 2.1: Διαδικασία οινοποίησης και παραγόμενα υγρά απόβλητα (Moldes et al., 2008, Vlyssides, Barampouti & Mai, 2005)

Η παραγωγή υγρών αποβλήτων σε κάθε επί μέρους διεργασία της παραγωγικής διαδικασίας συνίσταται στα ακόλουθα στάδια (Moldes et al., 2008, Vlyssides, Barampouti & Mai, 2005):

- **Στάδιο 1- Παραλαβή σταφυλιών:** Η παραλαβή των σταφυλιών, από τα οινοποιεία, πραγματοποιείται σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο, η οποία συνήθως ξεκινά περί τα μέσα Αυγούστου και δύναται να ολοκληρωθεί έως τις αρχές Νοεμβρίου. Στο στάδιο αυτό, υγρά απόβλητα παράγονται κατά το μηχανικό πλύσιμο των σταφυλιών καθώς και κατά τον καθαρισμό των δαπέδων.
- **Στάδιο 2- Σύνθλιψη:** Στο στάδιο αυτό συνθλίβονται οι ρόγες των σταφυλιών και παράγεται το γλεύκος. Ακολούθως το λαμβανόμενο από το πιεστήριο γλεύκος οδηγείται στις δεξαμενές ζύμωσης για την παραγωγή λευκών κρασιών, ενώ τα εξερχόμενα από το πιεστήριο στέμφυλα που αποτελούνται από το φλοιό και τα κουκούτσια των σταφυλιών οδηγούνται εκ νέου στο πιεστήριο εφόσον περιέχουν σημαντική ποσότητα γλεύκους η οποία εξάγεται με πίεση. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα, σε αυτό το στάδιο, οφείλονται στις διαδικασίες καθαρισμού του εξοπλισμού παραγωγής και του παρασκευαστηρίου καθώς και στις απώλειες

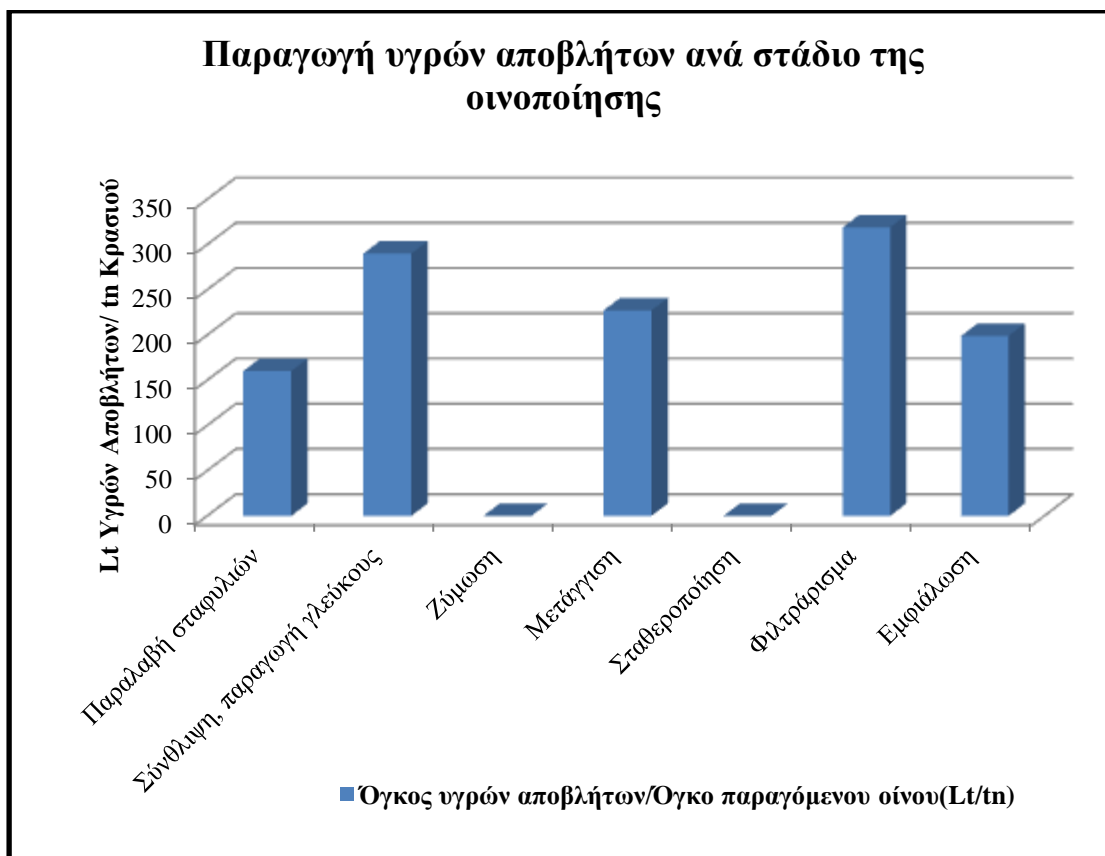
ποσότητας μούστου κατά τη μεταφορά του στις δεξαμενές ζύμωσης. Επιπλέον, υγρά απόβλητα παράγονται κατά τον καθαρισμό των δεξαμενών ζύμωσης και ο όγκος τους εξαρτάται από το μέγεθος των εν λόγω δεξαμενών.

- **Στάδιο 3- Ζύμωση:** Η διαδικασία της ζύμωσης διαρκεί περί τις 15 ημέρες και στο διάστημα αυτό ένζυμα, τα οποία παράγονται από τους σακχαρομύκητες των σταφυλιών, Με την επίδραση ενζύμων που παράγονται από ειδικούς σακχαρομύκητες οι οποίοι βρίσκονται σε αφθονία επί των σταφυλιών κατά την εποχή της ωριμότητάς τους, ξεκινά η ζύμωση κατά την οποία σημειώνεται αύξηση της θερμοκρασίας του γλεύκους, έκλυση διοξειδίου του άνθρακα και παραγωγή οινοπνεύματος με ταυτόχρονη κατανάλωση των σακχάρων (γλυκόζης και φρουκτόζης) του γλεύκος. Κατά τη διεργασία λαμβάνεται πρόνοια για τήρηση της θερμοκρασίας μεταξύ 25°C και 30°C, εφόσον σε μικρότερες θερμοκρασίες η ζύμωση επιβραδύνεται, ενώ σε μεγαλύτερες υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης άλλων ανεπιθύμητων μικροοργανισμών καθώς και αναστολή της ζύμωσης. Στο στάδιο αυτό δεν παράγονται υγρά απόβλητα.
- **Στάδιο 4- Μετάγγιση:** Με το πέρας της ζύμωσης, ακολουθεί μετάγγιση από τις δεξαμενές ζύμωσης σε καθαρές οινοδεξαμενές, με σκοπό το διαχωρισμό του υπερκείμενου κρασιού από την οινολάσπη, που καθιζάνει στις δεξαμενές ζύμωσης, για περεταίρω σταθεροποίηση. Η οινολάσπη συνίσταται από πλειάδα συστατικών, όπως σακχαρομύκητες, αδιάλυτες πρωτεϊνικές ύλες, χρωστικές και όξινα άλατα από τα βαρέλια σε κενές δεξαμενές, για περεταίρω σταθεροποίηση. Ο διαχωρισμός της οινολάσπης από το κρασί, μέσω τις διαδικασίας της μετάγγισης γίνεται σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους. Η πρώτη μετάγγιση γίνεται αμέσως μετά την ολοκλήρωση της ζύμωσης, ενώ οι επόμενες δύο μεταγγίσεις, λαμβάνουν χώρα κατά τη χειμερινή περίοδο έως την άνοιξη. Τα παραγόμενα απόβλητα στο παρόν στάδιο οφείλονται στον καθαρισμό των δεξαμενών ζύμωσης και των οινοδεξαμενών σταθεροποίησης, σε υπολείμματα χυμού στην αντλία μεταφοράς στον καθαρισμό του παρασκευαστηρίου, καθώς και σε απώλειες οίνου κατά τη μετάγγιση.
- **Στάδιο 5-Ωρίμανση και σταθεροποίηση:** Η διαδικασία αυτή διαρκεί περί τις 15 ημέρες και αποσκοπεί στη μείωση των κρυστάλλων του όξινου τρυγικού καλίου στο κρασί. Στο στάδιο αυτό δεν παράγονται υγρά απόβλητα.
- **Στάδιο 6-Φιλτράρισμα:** Το φιλτράρισμα του παραγόμενου κρασιού, αποσκοπεί στη βελτίωση της ποιότητας του, με την κατακράτηση των αιωρούμενων μεγάλων σωματιδίων, που επηρεάζουν τη διαύγεια του καθώς και με την αφαίρεση μικροοργανισμών ώστε να αποφευχθεί το ενδεχόμενο εκ νέου ζύμωσης και κατ'επέκταση αλλοίωσης της γεύσης του κρασιού. Τα παραγόμενα απόβλητα στο παρόν στάδιο οφείλονται στον καθαρισμό των δεξαμενών σταθεροποίησης και των δεξαμενών μεταφοράς μετά το φιλτράρισμα, σε υπολείμματα χυμού στην αντλία μεταφοράς στον καθαρισμό του παρασκευαστηρίου, καθώς και σε απώλειες οίνου κατά τη μεταφορά του.
- **Στάδιο 7-Παστερίωση:** Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 65-70°C και αποσκοπεί στην καταστροφή των υφιστάμενων μικροοργανισμών ώστε να επιτευχθεί σταθεροποίηση της ποιότητας του παραγόμενου κρασιού. Στο στάδιο αυτό δεν παράγονται υγρά απόβλητα.
- **Στάδιο 8-Ψύξη:** Η ψύξη του κρασιού σε θερμοκρασίες από -3 έως -6°C διαρκεί από 3 μέχρι 6 ημέρες και αποσκοπεί στη σταθεροποίηση του κρασιού, πριν την εμφιάλωση. Στο στάδιο αυτό δεν παράγονται υγρά απόβλητα.
- **Στάδιο 9-Εμφιάλωση και πώληση:** Το παραγόμενο κρασί δύναται να πωληθεί είτε χύμα σε βαρέλια είτε εμφιαλωμένο. Το στάδιο αυτό διαρκεί ένα εξάμηνο και κατά τη

διάρκεια του τα παραγόμενα υγρά αποβλήτα προέρχονται από τον καθαρισμό των δεξαμενών, σε υπολείμματα χυμού στην αντλία μεταφοράς στον καθαρισμό του εμφιαλωτηρίου, στο πλύσιμο των κενών φιαλών πριν από την εμφιάλωση, καθώς και σε απώλειες οίνου κατά την εμφιάλωση.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία(Vlyssides et al.,2005), οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα των παραγόμενων υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία είναι:

1. Το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα στο οινοποιείο σε κάθε χρονική περίοδο. Για παράδειγμα, κατά την εξέταση της ετήσιας κατανομής του όγκου των παραγόμενων υγρών αποβλήτων σε οινοποιεία, τα μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής αποβλήτων καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των μηνών του Σεπτεμβρίου και του Δεκεμβρίου. Κατά τους μήνες αυτούς στα οινοποιεία διενεργείται πλύσιμο και απολύμανση στα μηχανήματα και τον εξοπλισμό παραγωγής. Αντιθέτως, κατά την περίοδο της οινοποίησης (Ιανουάριος-Ιούλιος), ο όγκος των παραγόμενων υγρών αποβλήτων είναι πολύ μικρότερος. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της οινοποίησης, ο μεγαλύτερος όγκος των παραγόμενων υγρών αποβλήτων παράγεται κατά τις διεργασίες της σύνθλιψης και του φιλτραρίσματος. Κατά τη διεξαγωγή των εν λόγω διεργασιών παράγονται υγρά αποβλήτα με το μεγαλύτερο ρυπαντικό φορτίο, σε σχέση με το φορτίο των αποβλήτων που παράγονται σε άλλα στάδια της παραγωγής κρασιού.



Διάγραμμα 2.2: Παραγόμενος όγκος υγρών αποβλήτων σε κάθε στάδιο της παραγωγής κρασιού(Vlyssides, Barampouti & Mai,2005)

2. Το μέγεθος των οινοδεξαμενών, για τα στάδια που χρησιμοποιούνται δεξαμενές. Η εξάρτηση του ειδικού όγκου των παραγόμενων υγρών αποβλήτων από το μέγεθος των οινοδεξαμενών δίνεται από τη σχέση:

Ειδικός όγκος παραγόμενων αποβλήτων(l/hl) = $71,58 \times V^{-0.328373}$ όπου V είναι ο όγκος της δεξαμενής σε m^3 (Vlyssides, Barampouti & Mai,2005).

2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων

Παρόλο που η παραγωγή κρασιού, φαινομενικά, δεν θεωρείται ρυπογόνος, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων υγρών αποβλήτων, από τις επί μέρους διεργασίες που συνδέονται με την οινοποίηση, όπως είναι το υψηλό οργανικό φορτίο και το χαμηλό pH, σε συνδυασμό με την ποιοτική και ποσοτική μεταβλητότητα που εμφανίζουν, ανάλογα με το χρόνο και το χώρο στον οποίο παράγονται, καθιστούν την ανεξέλεγκτη απόρριψη τους στο περιβάλλον ως σοβαρή απειλή.

Η ακριβής σύσταση των παραγόμενων υγρών αποβλήτων δεν είναι γνωστή και δύναται να διαφοροποιείται τόσο εντός όσο και μεταξύ των διαφόρων οινοποιείων. Δεδομένης της δυναμικής φύσης που χαρακτηρίζει την παραγωγή κρασιού, ο όγκος και η σύσταση, των υγρών αποβλήτων δύναται να μεταβάλλεται ανάλογα με τον εξοπλισμό οινοποίησης, τις διεργασίες και τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται από το εκάστοτε οινοποιείο καθώς και από τον όγκο του νερού που χρησιμοποιείται (Mosse et al.,2011). Παράλληλα, ενώ στη βιβλιογραφία υπάρχει μια συνέπεια αναφορικά με τις πηγές προέλευσης και τη σύσταση των υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία, οι ακριβείς τιμές αναφορικά με τον όγκο τους διαφέρουν δραματικά μεταξύ των οινοποιείων. Για παράδειγμα, η Ισπανική βιομηχανία κρασιού παράγει έξι φορές μεγαλύτερο όγκο αποβλήτων σε σχέση με τις Ιταλικές και Γαλλικές βιομηχανίες (Bustamante et al.,2005). Τα στοιχεία αυτά, στο σύνολό τους, αναδεικνύουν το σύνθετο χαρακτήρα των λυμάτων και την πρόκληση που παρουσιάζεται στα οινοποιεία, για την αποτελεσματική διαχείρισή τους.

Διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, αναφορικά με τον προσδιορισμό της σύστασης των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, καταδεικνύουν την υψηλή περιεκτικότητα τους σε οργανικό φορτίο, αποτελούμενο κυρίως από σάκχαρα, οργανικά οξέα (οξικό, τρυγικό, προπιονικό), εστέρες και πολυφαινολικές ενώσεις (Benitez et al.,1999, Vlyssides, Barampouti & Mai,2005, Fernandez et al.,2007, Strong and Burgess,2008, Andreottola, Foladori & Zigliio, 2009, Mosse et al.,2011) (Πίνακας 2.1).

Η παρουσία οργανικής ύλης στα απόβλητα, οφείλεται σε υπολείμματα χυμού σταφυλιού και κρασιού, κατά τις επιμέρους διεργασίες της οινοποίησης για αυτό και το 90% του οργανικού φορτίου αποτελείται από αιθανόλη και σάκχαρα (γλυκόζη και φρουκτόζη) (Arienzo, Christen & Quale, 2009, Mosse et al.,2011). Δυστυχώς, στη βιβλιογραφία, δεν υπάρχουν μελέτες για το είδος των οργανικών ενώσεων που απαντώνται στα υγρά απόβλητα, διότι ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση τους απαιτούν την εφαρμογή χρονοβόρων αναλυτικών μεθόδων καθώς και σημαντική εμπειρία από πλευράς αναλυτή. Συνεπώς, η πλειοψηφία των μελετών αναφέρεται σε συνολικό οργανικό φορτίο εκφραζόμενο ως βιοχημικά απαιτούμενο

οξυγόνο(BOD), χημικά απαιτούμενο οξυγόνο(COD), και ολικό οργανικό άνθρακα(TOC)(Mosse et al.,2011).

Έρευνες σχετικά με το διαχωρισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου(COD) σε επιμέρους κλάσματα, απέδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό(71,4%-85%) του είναι άμεσα βιοδιασπώμενο ενώ η συγκέντρωση του βραδέως βιοδιασπώμενου κλάσματος κυμαίνεται περί του 2,9% έως 9,4% του συνολικού COD(Quale et al., 2008, Andreottola, Foladori & Ziglio, 2009). Τα συστατικά των λυμάτων που τείνουν να αποικοδομούνται ευκολότερα είναι τα σάκχαρα και οι αλκοόλες, σε αντίθεση με τις φαινόλες και τανίνες, οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, που μπορεί να φτάνει τις 25000mg/L(Arienzo, Christen& Quale, 2009).

Ένας μεγάλος αριθμός φαινολικών ενώσεων συναντάται στο κρασί, γεγονός που οφείλεται στη σύνθλιψη της φλούδας, της σάρκας και των κουκουτσιών των σταφυλιών, κατά την οινοποίηση (Louli, Ragousis & Magoulas, 2004, Lafka, Sinanoglou & Lazos, 2007, Makris, Boskou, & Andrikopoulos, 2007). Η συγκέντρωση πολυφαινολικών ενώσεων στα υγρά απόβλητα από οινοποιεία είναι μικρή, σε σχέση με υγρά απόβλητα από άλλες βιομηχανίες τροφίμων όπως είναι τα λύματα των ελαιουργείων(Mosse et al.,2011), αλλά ως ένα μεγάλο βαθμό καθορίζει τον τρόπο επεξεργασίας των αποβλήτων όπως και τις επιπτώσεις που δύναται να παρουσιαστούν από την απόρριψη ανεπεξέργαστων αποβλήτων στο περιβάλλον(Strong and Burgess,2008). Επιπλέον, η παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων, φέρεται να ευθύνεται για την φυτοτοξική δράση (Arienzo, Christen& Quale, 2009) και για την ανθεκτικότητα των εν λόγω λυμάτων στη βιοαποικοδόμηση(Strong and Burgess,2008). Η συγκέντρωσή τους στα απόβλητα των οινοποιείων, παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με το είδος του κρασιού που παράγεται, με το κόκκινο κρασί να παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις(1450mg/L) σε σχέση με το λευκό κρασί(280mg/L) (Vlyssides, Barampouti & Mai, 2005), γεγονός που οφείλεται στην αφαίρεση της φλούδας των σταφυλιών, μετά τη σύνθλιψη κατά την παρασκευή του λευκού κρασιού.

Πέρα από το πολύπλοκο οργανικό κλάσμα, στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων συναντάται και μια σειρά από ανόργανα συστατικά(Πίνακας 2.1) τα οποία σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται από τα προϊόντα και τα μέσα που χρησιμοποιούνται κατά τις διεργασίες καθαρισμού στο εκάστοτε οινοποιείο(Vlyssides, Barampouti & Mai, 2005, Arvanitoyannis, Ladas& Mavromatis,2006, Strong and Burgess,2008, Andreottola et al.,2009, Mosse et al.,2011). Τα κύρια ανόργανα συστατικά των λυμάτων, είναι τα ιόντα νατρίου και καλίου. Αναφορικά με τα ιόντα νατρίου, οι συγκεντρώσεις τους στα λύματα είναι πιο αυξημένες, στις μονάδες οινοποίησης που χρησιμοποιούν καθαριστικά με βάση το υδροξείδιο του νατρίου(NaOH), ενώ στις πλείστες μελέτες αναφέρονται υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων καλίου έως 1000μg/ L, (Arienzo, Christen& Quale, 2009) εξαιτίας της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων των εν λόγω ιόντων στο χυμό των σταφυλιών. Ο λόγος των ιόντων καλίου προς τα ιόντα νατρίου(K:Na), στα συγκεκριμένα απόβλητα, εκτιμάται ότι είναι 3:1(Arienzo, Christen& Quale, 2009). Εκτός από τα ιόντα νατρίου και καλίου, στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων συναντώνται μικρότερες ποσότητες άλλων ιόντων (π.χ ασβεστίου και μαγνησίου), λόγω της φυσικής παρουσίας τους στο χυμό σταφυλιού(Mosse et al.,2011).

Τόσο τα ανόργανα όσο και τα οργανικά συστατικά των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων δημιουργούν ανησυχίες αναφορικά με τη διαχείριση και την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων, διότι παρόλο που τα ανόργανα συστατικά δύναται να αφαιρεθούν ή να μειωθούν αποτελεσματικά με τη χρήση φυσικοχημικών μεθόδων, το πολύπλοκο οργανικό κλάσμα

μπορεί να τύχει επεξεργασίας με την εφαρμογή μιας σειράς μεθόδων των οποίων η αποτελεσματικότητα ποικίλει.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων από Οινοποιεία (Mosse et al.,2011)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	Μέση Τιμή
COD	mg/L	320	296119	15553
BOD5	mg/L	125	130000	8858
TOC	mg/L	400	2500	1349
pH		3	12	5
Αγωγιμότητα	μs/cm	800	3100	1925
Ολικά Στερεά	mg/L	1602	79635	11168
Ολικά Πτητικά Στερεά	mg/L	661	54952	7980
Αιωρούμενα Στερεά	mg/L	0	30300	760
Οργανικά Συστατικά:				
Ολικά Σάκχαρα	g/L	0	13	3
Μαλτόζη	g/L	0	13,2	7,2
Γλυκόζη	g/L	0	2,7	0,8
Φρουκτόζη	g/L	0	1,5	0,8
Κιτρικό Οξύ	mg/L	0	2	1
Τρυγικό Οξύ	mg/L	0	530	209
Μηλικό Οξύ	mg/L	0	70	25
Γαλακτικό Οξύ	mg/L	0	350	177
Βαλερικό Οξύ	mg/L	0	8	2
Εξανοϊκό οξύ	mg/L	0	5	1
Οκτανοϊκό οξύ	mg/L	0	2	1
Δεκανοϊκό οξύ	mg/L	1	7	3
Οξικό Οξύ	mg/L	0	663	179
Προπιονικό Οξύ	mg/L	0	67	13
n-Βουτυρικό Οξύ	mg/L	0	67	10
Ολικές Πολυφαινόλες	mg/L	0	1450	292
Αιθανόλη	g/L	1	5	2
Μεθανόλη	mg/L	0	15	2
Γλυκερόλη	mg/L	140	320	218
Οργανικός Άνθρακας	mg/L	0	9	2
Ανόργανα Συστατικά :				
Ολικό Άζωτο(TKN)	mg/L	0	415	110
Φώσφορος	mg/L	3	188	52
Νάτριο	mg/L	7	470	204
Κάλιο	mg/L	29	353	201
Ασβέστιο	mg/L	26	2203	286
Μαγνήσιο	mg/L	16	87	33
Σίδηρος	mg/L	1	77	12
Μαγγάνιο	μg/L	<200	1740	310
Χαλκός	μg/L	<200	3260	790
Ψευδάργυρος	μg/L	90	1400	580
Χρόμιο	μg/L	<200	720	150
Κάδμιο	μg/L	50	80	60
Μόλυβδος	μg/L	550	1340	1090
Νικέλιο	μg/L	<200	650	120

2.1.3 Οι υφιστάμενες μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων και η αδυναμία τους για την οριστική επίλυση του προβλήματος

Η παρουσία υψηλού οργανικού φορτίου και ανόργανων ενώσεων στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων, σε συνδυασμό με τη χωροχρονική μεταβλητότητα τους μεταξύ των οινοποιείων, καθιστούν την εφαρμογή αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας μεγάλη πρόκληση τόσο για τις μικρές μονάδες οινοποίησης όσο και για τις μεγάλες οινοβιομηχανίες. Ένας μεγάλος αριθμός φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων έχει αναπτυχθεί και εφαρμόζεται από τις μονάδες οινοποίησης με σκοπό την επίτευξη σημαντικής μείωσης των συγκεντρώσεων των οργανικών και ανόργανων καθώς και των στερεών (Mosse et al., 2011).

Τυπικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων στην οινοβιομηχανία είναι:

- ❖ Απευθείας διάθεση στην γη.
- ❖ Φυσικοχημική επεξεργασία
- ❖ Βιολογικές μέθοδοι
- ❖ Αναερόβια χώνευση
- ❖ Αναερόβια Φίλτρα
- ❖ Λιμνοδεξαμενές

Οι πιο διαδεδομένες πρακτικές που εφαρμόζονται από τα οινοποιεία με σκοπό την μείωση των επιπέδων του BOD στα υγρά απόβλητα είναι, η χρήση σηπτικών δεξαμενών ή λιμνοδεξαμενών (Christen et al., 2010) καθώς και η χρήση συστημάτων βιοαντιδραστήρων. Παρά την ευρεία εφαρμογή των εν λόγω πρακτικών, στις πλείστες περιπτώσεις εμφανίζουν μειονεκτήματα, όπως για παράδειγμα η απόρριψη των υγρών αποβλήτων σε λιμνοδεξαμενές, δεν είναι ικανή να μειώσει την τιμή του BOD, σε αποδεκτά επίπεδα ενώ ταυτόχρονα δημιουργεί προβλήματα έντονης δυσοσμίας (Agustina, Ang & Pareek, 2008).

Ορισμένα από τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου επεξεργασίας των αποβλήτων από τις μονάδες οινοπαραγωγής είναι (α) η οικονομική απαίτηση τόσο για την αρχική δαπάνη από την εφαρμογή της εκάστοτε αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, όσο και για το μετέπειτα λειτουργικό κόστος, (β) η μεγιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας για την αποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων, (γ) η ευκολία στη χρήση της τεχνολογίας και στη συντήρηση του εξοπλισμού, (δ) το μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και (ε) την ικανότητα της εφαρμοζόμενης τεχνολογίας να ικανοποιεί τις απαιτήσεις της κείμενης νομοθεσίας για την τελική διάθεση των αποβλήτων των οινοποιείων (Strong & Burgess, 2008, Andreottola, Foladori & Ziglio, 2009).

Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν αρκετές μέθοδοι που παρουσιάζουν σημαντικά αποτελέσματα στην αποδόμηση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, το υψηλό κεφαλαιουχικό τους καθιστά την εφαρμογή τους αποτρεπτική, ιδιαίτερα από τα μικρά οινοποιεία που αποτελούν την πλειοψηφία των οινοποιείων τόσο στην Κύπρο, όσο και διεθνώς.

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων θεωρούνται κατάλληλες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, εξαιτίας του ότι η πλειονότητα των οργανικών συστατικών στο ρεύμα αποβλήτων είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμα (Πίνακας

2.2). Έρευνες κατέδειξαν ότι το 71,4% με 85% των εν λόγω αποβλήτων είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο, γεγονός που καθιστά εφικτή την επεξεργασία τους με μια εκ των βιολογικών μεθόδων (Andreottola et al., 2001, Andreottola, Foladori & Zigglio, 2008). Παρόλα αυτά, μία από τις μεγαλύτερες δυσκολίες που αντιμετωπίζουν βιολογικά συστήματα επεξεργασίας είναι η μεταβλητή φύση τόσο της ποσότητας, όσο και της σύνθεσης των λυμάτων. Αυτή η μεταβλητότητα σημαίνει ότι οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας πρέπει να είναι σε θέση να χειριστούν τις διακυμάνσεις της εισροής στη σύνθεση και τον όγκο, και να επιτρέπουν ανάλογα την εκκίνηση και τη διακοπή των δραστηριοτήτων, τους ανάλογα, γεγονός που αποτελεί μεγάλη πρόκληση, για τους ερευνητές που ασχολούνται με τα βιολογικά συστήματα.

Η πλειοψηφία των οινοποιείων, διεθνώς, διαχειρίζεται τα υγρά απόβλητα με την εφαρμογή μιας εκ των αερόβιων μεθόδων επεξεργασίας. Τα αερόβια συστήματα επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται συνήθως λόγω της υψηλής τους αποτελεσματικότητας και της απλότητας στη χρήση. Επιπλέον, πρόκειται για καλά εδραιωμένες τεχνολογίες, γεγονός που απλοποιεί την αντιμετώπιση προβλημάτων. Παρά το γεγονός ότι η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική (μείωση COD κατά 65-95%), η εφαρμογή της χαρακτηρίζεται από υψηλό λειτουργικό κόστος και ταυτόχρονα οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων όγκων ιλύος (μικροβιακής βιομάζας) που με τη σειρά της απαιτεί περεταίρω διαχείριση (Mosteo, Ormad & Ovelleiro, 2007).

Οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR), θεωρείται σήμερα μια πολλά υποσχόμενη αερόβια τεχνολογία για την επεξεργασία λυμάτων από οινοποιεία, διότι παρουσιάζει χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, πλήρη απομάκρυνση των ολικών στερεών και υψηλή απόδοση αναφορικά με τη μείωση της αρχικής τιμής του COD (Guglielmi et al., 2009, Valderama et al., 2012).

Πέρα από τα αερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα αναερόβια συστήματα θεωρούνται επίσης κατάλληλα για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε οργανικό φορτίο (Tomczak, Gornlaezyk & Medrzycka, 2008). Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αναερόβια χώνευση δύναται να χρησιμοποιηθεί ως στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, εφόσον δεν απαιτεί την προσθήκη θρεπτικών συστατικών (π.χ αμμωνίας, ουρίας και φωσφορικού οξέος), δεδομένου ότι για τα αναερόβια συστήματα ο λόγος COD/N/P πρέπει να είναι ίσος με 800/5/1, συνθήκη που ικανοποιείται στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία (Andreottola, Foladori & Zigglio, 2009).

Παρόλο που το υψηλό οργανικό φορτίο των εν λόγω λυμάτων σε συνδυασμό με το λόγο COD/N/P, προϋποθέτει την επιτυχή εφαρμογή ενός αναερόβιου συστήματος επεξεργασίας, αρκετά προβλήματα έχουν παρουσιαστεί στην εφαρμογή των αναερόβιων διαδικασιών λόγω του εποχιακού χαρακτήρα, του μεταβλητού όγκου και της σύστασης των αποβλήτων. Επιπρόσθετα, παρουσιάζονται δυσκολίες στον έλεγχο της διαδικασίας παρακολούθησης, γεγονός που απαιτεί την εργοδότηση εξειδικευμένου προσωπικού, πράγμα οικονομικά ασύμφορο για την πλειοψηφία των οινοποιείων που αποτελείται από μικρές οικογενειακές επιχειρήσεις (Oliveira & Duarte, 2007).

Πίνακας 2.2: Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία (Mosse et al., 2011)

(I) Αερόβιες μέθοδοι επεξεργασίας				
Μέθοδος επεξεργασίας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	% Μείωσης COD	Δυνατότητες εφαρμογής
Λίμνες αερισμού	Εύκολη διαχείριση. Ευρέως διαδεδομένη διεργασία.	Ενεργοβόρα διεργασία. Δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική με τη διαχείριση μεγάλων όγκων αποβλήτων κατά την περίοδο της οινοποίησης	91%	Σε όλα τα οινοποιεία
Αερόβια επεξεργασία ενεργούς ιλύος	Εύκολη διαχείριση. Ευρέως διαδεδομένη διεργασία.	Ενεργοβόρα διεργασία. Απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών συστατικών (N, P)	98%	Σε οινοποιεία μεγάλης και μεσαίας δυναμικότητας
Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (SBR)	Ευρέως διαδεδομένη διεργασία. Χαμηλό κεφαλαιουχικό κόστος επένδυσης. Απλός χειρισμός	Απαιτείται η κατασκευή δεξαμενών αποθήκευσης αποβλήτων για την περιοδική τροφοδοσία του συστήματος	>90%	Σε οινοποιεία μεγάλης και μεσαίας δυναμικότητας
Βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR)	Μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Χαμηλή παραγωγή λάσπης. Βελτιωμένη ποιότητα επεξεργασμένου αποβλήτου	Υψηλό κόστος εγκατάστασης. Ρύπανση των μεμβρανών.	>97%	Σε οινοποιεία μεγάλης δυναμικότητας.
Αντιδραστήρες ενεργούς ιλύος - Jet-loop activated sludge	Υψηλή απόδοση της διεργασίας. Χαμηλές ενεργειακές ανάγκες.	Περιορισμένος αριθμός εφαρμογών σε βιομηχανική κλίμακα	94%-98%	Σε όλα τα οινοποιεία
Βιοαντιδραστήρες μικροφουσαλίδων (Air micro bubble)	Υψηλή βιολογική διάσπαση.	Περιορισμένος αριθμός εφαρμογών σε βιομηχανική κλίμακα	>90%	Σε όλα τα οινοποιεία
(II) Αναερόβιες μέθοδοι επεξεργασίας				
Μέθοδος επεξεργασίας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	% Μείωσης COD	Δυνατότητες εφαρμογής
Αναερόβιος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (ASBR)	Υπάρχει δυνατότητα παγίδευσης του παραγόμενου βιοαερίου	Περιοδική εισροή λυμάτων στον αντιδραστήρα	>98%	Σε οινοποιεία μεγάλης και μεσαίας δυναμικότητας
Up flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)	Χαμηλή παραγωγή λάσπης	Σχετικά υψηλό κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού	80%-98%	Σε οινοποιεία μεγάλης και μεσαίας δυναμικότητας
Αναερόβια χώνευση	Χαμηλό κόστος	Μεγάλοι χρόνοι εκκίνησης της λειτουργίας του εξοπλισμού	65%-95%	Σε όλα τα οινοποιεία

Παρά το γεγονός ότι, σε όλες σχεδόν τις διεργασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων προηγείται μια φυσικοχημική επεξεργασία, κυρίως για την κατακράτηση στερεών και αλάτων, η συσσώρευση των οποίων στον εξοπλισμό δύναται να προκαλέσει προβλήματα δυσλειτουργίας, η πρακτική εφαρμογή τους απουσιάζει από τα οινοποιεία και κυρίως τα

οινοποιεία μικρής δυναμικότητας εφόσον παρουσιάζει μειονεκτήματα, όπως το υψηλό ενεργειακό και λειτουργικό κόστος, καθώς και την παραγωγή άλμης που με τη σειρά της απαιτεί επιπλέον διαχείριση (Πίνακας 2-3).

Κατά συνέπεια, το ζήτημα της υψηλής συγκέντρωσης ιόντων νατρίου και καλίου στα λύματα των οινοποιείων, στις πλείστες περιπτώσεις, να παραμελείται από τους οινοπαραγωγούς παρά τις δυσμενείς επιπτώσεις από την απόρριψη των λυμάτων τους στο έδαφος.

Πίνακας 2.3: Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας (Mosse et al. 2011)

Μέθοδος επεξεργασίας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Εφαρμογή
Ηλεκτροδιάλυση	Ανάκτηση πολύτιμων προϊόντων (π.χ τρυγικό οξύ)	Απαιτείται ειδικός εξοπλισμός/ υψηλό κόστος	Μόνο σε περιπτώσεις που απαιτείται η ανάκτηση προϊόντων.
Αντίστροφη ώσμωση	Διεργασία υψηλής απόδοσης στην απομάκρυνση όλων των ιόντων	Υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Απαιτείται προεπεξεργασία του ρεύματος εισροής. Απαιτείται η παρακολούθηση της λειτουργίας του εξοπλισμού από ειδικευμένο προσωπικό.	Από οινοποιεία μεγάλης δυναμικότητας, μόνο σε περίπτωση που απαιτείται η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων.
Ιοντοανταλλαγή	Σχετικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Σημαντική μείωση των επιπέδων των Na^+ , K^+ .	Απαιτείται αναγέννηση των ρητινών με τη χρήση ισχυρών οξέων. Δεν έχει αποδειχθεί η καταλληλότητα της τεχνολογίας στην περίπτωση των οινοποιείων.	Από οινοποιεία μεγάλης δυναμικότητας, μόνο σε περίπτωση που απαιτείται η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων.

Η χρήση των υγροβιότοπων ως μέσο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι ελκυστική, δεδομένου ότι πρόκειται για μια μεθοδολογία χαμηλού κόστους, με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, που δεν επηρεάζεται από τυχόν διακυμάνσεις στον όγκο του ρεύματος εισροής των λυμάτων (Mosse et al., 2011).

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στους υγροβιότοπους, βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων υδρόβιων φυτών να απορροφούν μεγάλη ποσότητα των θρεπτικών ουσιών από τα λύματα.

Τα αποτελέσματα από τη χρήση υγροβιότοπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία είναι αρκετά ενθαρρυντικά εφόσον καταδεικνύουν ότι μπορούν να μειώσουν αποτελεσματικά τα επίπεδα του COD (77 - 88%) (Mulidzi 2007).

Η αποτελεσματικότητα ενός υγροβιότοπου, στην περίπτωση των οινοποιείων, εξαρτάται από τον όγκο των λυμάτων και το ρυθμό εισροής του ρεύματος αποβλήτου στον υγροβιότοπο. Ωστόσο, με κατάλληλο σχεδιασμό, οι υγροβιότοποι μπορεί να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε οινοποιεία όλων των μεγεθών (Mulidzi 2007, Strong & Burgess, 2008, Serrano et al., 2011, Grimser et al., 2012).

2.1.4 Πολυκριτηριακή ανάλυση και λήψη αποφάσεων για την επίλυση του προβλήματος της διαχείρισης και επεξεργασίας των βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία

Η λήψη αποφάσεων για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία, εφόσον στις πλείστες περιπτώσεις το περιβαλλοντικό όφελος έρχεται σε αντιδιαστολή με το οικονομικό κέρδος καθώς και με μακροχρόνια εδραιωμένες κοινωνικοπολιτικές αντιλήψεις. Η επιλογή των κατάλληλων στρατηγικών διαχείρισης και επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων συνεπάγεται τη λήψη αποφάσεων με βάση πρόσθετα κριτήρια, όπως την κατανομή του κόστους, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις για τον επηρεαζόμενο πληθυσμό, την ασφάλεια, τον οικολογικό κίνδυνο και τις ανθρώπινες αξίες. Ορισμένα από αυτά τα κριτήρια δεν μπορούν εύκολα να συμπυκνωθούν σε μια νομισματική αξία, εν μέρει επειδή περιβαλλοντικές ανησυχίες αφορούν συχνά ηθικές και δεοντολογικές αρχές που δεν μπορούν να συνδέονται με οποιαδήποτε οικονομική χρήση ή αξία (Kiker et al., 2005).

Για αυτό και η πολυκριτηριακή ανάλυση, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα χρήσιμο εργαλείο λήψης αποφάσεων για την επίλυση σύνθετων περιβαλλοντικών προβλημάτων, εφόσον επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ εναλλακτικών σεναρίων. Η εφαρμογή μεθόδων πολυκριτηριακής ανάλυσης λήψης αποφάσεων παρέχει μια σημαντική βελτίωση στη διαδικασία λήψης αποφάσεων και ταυτόχρονα ενισχύει τη δημόσια αποδοχή των προτεινόμενων αποφάσεων (Huang, Keisler & Linkov, 2011). Βασικό στοιχείο της πολυκριτηριακής προσέγγισης, αποτελεί το ότι η τελική απόφαση λαμβάνεται κατόπιν εξέτασης όλων των επί μέρους παραγόντων που σχετίζονται με το πρόβλημα, γεγονός που διασφαλίζει την βιωσιμότητα της τελικής απόφασης και την καθιστά ανιχνεύσιμη και διαφανή (Bottero, Comino & Riggio, 2011).

Η πολυκριτηριακή ανάλυση αποφάσεων (MCDA) αποτελεί μια συστηματική μεθοδολογία αξιολόγησης και κατηγοριοποίησης των διαθέσιμων εναλλακτικών σεναρίων, τα οποία εξετάζονται στο πλαίσιο της λήψης απόφασης και η οποία χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιήσει τις προτιμήσεις των ενδιαφερομένων μερών σχετικά με τους διάφορους παράγοντες, προκειμένου να συγκρίνει εναλλακτικές πορείες δράσης (Huang, Keisler & Linkov, 2011).

Μελέτες αναφέρουν την εφαρμογή των πολυκριτηριακών τεχνικών λήψης αποφάσεων για τη βελτιστοποίηση της επιλογής πολιτικής σχετικά με την αποκατάσταση περιοχών με υψηλά επίπεδα ρύπανσης, για τη μείωση της ρύπανσης υδάτινων οικοσυστημάτων, τη βελτιστοποίηση μεθόδων διαχείρισης υδάτινων και άλλων φυσικών πόρων καθώς και για την επιλογή βέλτιστων τεχνικών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και στερεών απορριμμάτων (Kiker et al., 2005, Aragonés-Beltrán et al., 2009, Bottero, Comino & Riggio, 2011, Karimi et al., 2011, Pophali, Chelani & Dhodapkar, 2011, Huang, Keisler & Linkov, 2011, Nakhaei, 2012, Kajanous et al., 2012).

Μέσω της πολυκριτηριακής προσέγγισης, επιτρέπεται η σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού παραγόντων διατηρώντας παράλληλα τις απόψεις και τις προτιμήσεις του εκάστοτε λήπτη της απόφασης. Η βασική επιδίωξη από τη χρήση των πολυκριτηριακών τεχνικών λήψης απόφασης είναι η επίτευξη συμβιβασμού ανάμεσα στις επιθυμίες και τους αλληλοσυγκρουόμενους στόχους όλων των επηρεαζόμενων, από την τελική απόφαση, μερών

(Kiker et al., 2005). Στο πλαίσιο αυτό ο λήπτης της απόφασης καλείται να επιλέξει τον στόχο ή τους στόχους τους οποίους επιθυμεί να μεγιστοποιήσει όπως και τις απώλειες που προτίθεται να αποδεχτεί αναφορικά με τους υπόλοιπους στόχους.

Σήμερα, ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων πολυκριτηριακής ανάλυσης έχει αναπτυχθεί και εφαρμόζεται για την επίλυση πολυδιάστατων προβλημάτων, όπως είναι αυτά τη περιβαλλοντικής ρύπανσης και της διαχείρισης υγρών αποβλήτων (Kholghi 2001, Kiker et al., 2005, Zeng, et al., 2007, Aragonés-Beltrán, et al., 2009, Benedetti et al., 2010, Bottero, Comino & Riggio, 2011, Karimi et al., 2011, Pophali, Chelani & Dhodapkar, 2011, Kalavrouziotis et. al., 2011, Nakhaei, 2012). Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται τον προσδιορισμό της βέλτιστης λύσης, για την ιεραρχική κατάταξη των διαθέσιμων εναλλακτικών πρακτικών, για την επίλυση προβλημάτων που εξετάζουν είτε ένα πεπερασμένο σύνολο επιλογών είτε ένα σύνολο απείρου αριθμών επιλογών. Κοινό στοιχείο των εν λόγω τεχνικών αποτελεί η επιλογή συγκεκριμένων κριτηρίων αξιολόγησης των εναλλακτικών σεναρίων, ο καθορισμός συντελεστών βαρύτητας για τα διάφορα κριτήρια, καθώς και η απαίτηση για άσκηση κρίσης, ενώ η βασική τους διαφορά αφορά στον τρόπο συνδυασμού των διαφόρων στοιχείων που λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία της αξιολόγησης.

Σημαντικό πλεονέκτημα των πολυκριτηριακών μεθόδων ανάλυσης αποτελεί το γεγονός ότι έχουν ως αφετηρία τους τη διαπίστωση ότι η κοινωνική ευημερία είναι πολυδιάστατη και για την επίτευξη της απαιτείται η ικανοποίηση κοινωνικών, οικονομικών και περιβαλλοντικών στόχων, που στις πλείστες περιπτώσεις είναι αλληλοσυγκρουόμενοι και πολλές φορές αμοιβαίως αποκλειόμενοι. Η επιλογή των στόχων και των κριτηρίων που μπορεί να πάρει η οποιαδήποτε ομάδα ληπτών αποφάσεων είναι ανοιχτή στην ανάλυση και την αλλαγή εάν κριθούν ακατάλληλοι.

Επιπρόσθετα, τα εξαγόμενα αποτελέσματα και ο καθορισμός συντελεστών βαρύτητας για τα κριτήρια αξιολόγησης γίνεται με τη χρήση σαφώς καθορισμένων αναλυτικών τεχνικών και οι λαμβανόμενες πληροφορίες δύναται να διασταυρωθούν για σκοπούς ελέγχου με άλλες πηγές και να διαμορφωθούν ανάλογα, εάν αυτό είναι αναγκαίο.

Τέλος, η πολυκριτηριακή διαδικασία ανάλυσης, επιτρέπει την αξιολόγηση μη μετρήσιμων μεγεθών όπως είναι οι περιβαλλοντικές και κοινωνικές επιπτώσεις.

Παρόλα όμως τα πλεονεκτήματα τους οι πολυκριτηριακές μέθοδοι ανάλυσης χαρακτηρίζονται από έντονη υποκειμενικότητα, εφόσον ο λήπτης απόφασης έχει την ευθύνη για την απόδοση συντελεστών βαρύτητας μεταξύ των κριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων βάση των οποίων θα ληφθεί η τελική απόφαση. Παράλληλα, το αποτέλεσμα από την εφαρμογή της εν λόγω ανάλυσης, στην πραγματικότητα, δεν αποτελεί τη βέλτιστη λύση αλλά αποτελεί μια λύση συμβιβασμού μεταξύ αλληλοσυγκρουόμενων στόχων.

Η ύπαρξη διαφόρων τεχνικών πολυκριτηριακής ανάλυσης, αποτελεί επίσης ένα πρόβλημα που συχνά καλούνται να αντιμετωπίσουν οι λήπτες αποφάσεων οι οποίοι θα πρέπει να επιλέξουν την καταλληλότερη τεχνική μεταξύ πολλών εφικτών εναλλακτικών λύσεων. Συνήθη κριτήρια που χρησιμοποιούνται για την επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής πολυκριτηριακής ανάλυσης αφορούν στην αξιοπιστία και την εγκυρότητα της εκάστοτε τεχνικής, στην ύπαρξη διαθέσιμου λογισμικού αξιολόγησης των κριτηρίων, στη συμβατότητα της τεχνικής με άλλες μεθόδους αξιολόγησης κλπ. (Athawale & Chakraborty, 2011).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχουν τρεις κύριες προσεγγίσεις πολυκριτηριακής ανάλυσης στις οποίες δύναται να ταξινομηθούν οι πολυκριτηριακές τεχνικές ως εξής:

- 1) **Πολυκριτηριακή ιεράρχηση επιλογών.** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τεχνικές πολυκριτηριακής ανάλυσης η οποίες εφαρμόζονται για την επίλυση προβλημάτων που εξετάζουν ένα πεπερασμένο σύνολο διακριτών επιλογών.
- 2) **Πολυκριτηριακός μαθηματικός προγραμματισμός.** Οι τεχνικές της εν λόγω κατηγορίας εφαρμόζονται σε προβλήματα με συνεχές σύνολο άπειρου αριθμού επιλογών.
- 3) **Πολυκριτηριακή θεωρία χρησιμότητας** οι πολυκριτηριακές μέθοδοι της κατηγορίας αυτής έχουν ως βάση τους την αναγωγή ενός προβλήματος πολλαπλών κριτηρίων σε μονοκριτηριακό και εφαρμόζονται σε προβλήματα με συνεχές και διακριτό σύνολο επιλογών.

Οι εν λόγω προσεγγίσεις μοιράζονται κοινά μαθηματικά στοιχεία, όπως είναι οι τιμές που τίθενται για τα κριτήρια που διέπουν το εκάστοτε εναλλακτικό σενάριο καθώς και ο καθορισμός τιμών βαρύτητας ανάλογα με τη σημαντικότητα των κριτηρίων, ενώ διαφέρουν σημαντικά ως προς τις λεπτομέρειες για το πώς οι τιμές αυτές έχουν τεθεί (Huang, Keisler & Linkov, 2011).

Μερικές από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές πολυκριτηριακής ανάλυσης είναι οι ακόλουθες (Athawale & Chakraborty, 2011). :

- Simple Additive Weighting (SAW) method,
- Weighted Product Method (WPM),
- Analytic Hierarchy Process (AHP),
- Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) method,
- Graph Theory and Matrix Approach (GTMA),
- ELECTRE II,
- PROMETHEE
- Grey Relational Analysis (GRA),

Κατά την τελευταία δεκαετία το ενδιαφέρον για την εφαρμογή πολυκριτηριακών μεθόδων για τη λήψη αποφάσεων είναι ιδιαίτερα αυξημένο, γεγονός που οδήγησε στην ανάπτυξη καλύτερα δομημένων εργαλείων ανάλυσης με πληρέστερες βάσεις δεδομένων.

Ο προσδιορισμός της βέλτιστης μεθόδου για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, με σκοπό την εφαρμογή σε επίπεδο βιομηχανίας, συνιστά ένα πρόβλημα πολυκριτηριακής ανάλυσης. Ορισμένα βασικά κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για την τελική λήψη απόφασης, στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι (Oller, Malato & Sanchez-Perez, 2011):

- Η ποιότητα και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εν λόγω αποβλήτων,
- Η αποδοτικότητα του συστήματος επεξεργασίας,
- Η αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων τεχνολογιών αναφορικά με την επίτευξη πλήρους αποδόμησης των λυμάτων,
- Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής, για τον καθορισμό της περιβαλλοντικής συμβατότητας των προς αξιολόγηση τεχνολογιών,

- Η οικονομική βιωσιμότητα του συστήματος επεξεργασίας, ως συνάρτηση του πάγιου και λειτουργικού κόστους εφαρμογής,
- Η ποιότητα και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ρεύματος εκροής από το σύστημα επεξεργασίας,
- Τυχόν κοινωνικές επιπτώσεις από τη λειτουργία του συστήματος επεξεργασία (π.χ οσμές, θόρυβος).

2.2 Αντιδράσεις φωτοκατάλυσης, η «λύση» για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων

2.2.1 Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

Η αναζήτηση νέων τεχνολογιών με σκοπό τη βελτίωση της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, αποτελεί μια αδιάκοπη διεργασία με απώτερο στόχο την ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνολογιών που να συνδυάζουν αυξημένη απόδοση στην αποδόμηση των αποβλήτων, χαμηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος και χαμηλή ενεργειακή ζήτηση.

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ), αφορούν στην χημική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και παρουσιάζουν αξιόλογα αποτελέσματα αναφορικά με την αποδόμηση ενός σημαντικού αριθμού διαφορετικών ρυπαντών στο νερό καθώς και σε υγρά απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών (Paraskeva & Diamantopoulos, 2006, Darlymple, Yeh & Trotz, 2007, Gultekin & Ince, 2007, Inamdar & Singh, 2008, Banu et al., 2008, Katsumata et al., 2008 Remy et al., 2011, Saverin et al., 2012). Πρόκειται για αναδύομενες διεργασίες χημικής οξείδωσης, οι οποίες εφαρμόζονται για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων και βασίζονται στη χρήση ενός συνδυασμού χημικών οξειδωτικών για την αποδόμηση σύνθετων οργανικών μορίων, που δύναται να διαταράξουν την ισορροπία του οικοσυστήματος, σε απλούστερα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά μόρια (Contreras et al., 2002).

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ), έχουν ως βάση τους, το σχηματισμό ιδιαίτερα δραστικών ενδιάμεσων ειδών, τα οποία λόγω της ισχυρής τους δραστηριότητας μπορούν να οξειδώνουν μια πλειάδα οργανικών ρύπων (Sonntag, 2008, Wang & Xu, 2011).

Οι ΠΟΜΑ, περιλαμβάνουν μια σειρά διαφορετικών τεχνικών όπως είναι η ετερογενής και ομογενής φωτοκατάλυση, οι αντιδράσεις κατάλυσης και φωτοκατάλυσης με σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων (αντιδράσεις Fenton και photo-Fenton), οι υπέρηχοι, η κατάλυση και φωτοκατάλυση παρουσία όζοντος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (O_3/H_2O_2 και $O_3/H_2O_2/UV$), η φωτόλυση, οι μέθοδοι ηλεκτροχημικής οξείδωσης κλπ Κοινό χαρακτηριστικό των τεχνικών ΠΟΜΑ, αποτελεί ο σχηματισμός ισχυρά οξειδωτικών ενδιάμεσων προϊόντων, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$). Οι ρίζες υδροξυλίου, είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα (Πίνακας 2.4) τα οποία έχουν τη δυνατότητα να οξειδώνουν, μη επιλεκτικά, ένα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων 10^9 φορές ταχύτερα, σε σχέση με το όζον (Pera-Titus et al., 2004, Sonntag, 2008, Castellote & Bengtsson, 2011, Wang & Xu, 2011).

Πίνακας 2.4: Πρότυπες τιμές δυναμικού αναγωγής διαφόρων οξειδωτικών σε όξινο περιβάλλον αναφορικά με τυπικό πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου –NHE (Pera-Titus et al., 2004)

Οξειδωτικό μέσο	Δυναμικό Οξείδωσης (E^0 (V))
Φθόριο (F_2)	3,03
Ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$)	2,80
Ατομικό οξυγόνο (O)	2,42
Όζον (O_3)	2,07
Υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2)	1,77
Υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$)	1,67
Υποχλωριώδες οξύ ($HClO$)	1,49
Χλώριο (Cl_2)	1,36
Βρώμιο (Br_2)	1,09

Οι μηχανισμοί που διέπουν τις τεχνικές ΠΟΜΑ, παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες λόγω της συμμετοχής των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου κατά τις αντίστοιχες αντιδράσεις. Οι σχηματιζόμενες ρίζες υδροξυλίου είναι εξαιρετικά ασταθείς για αυτό και αναγεννώνται κατά τη διεξαγωγή χημικών, φωτοχημικών και ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, ενώ αντιδρούν λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας (Pera-Titus et al., 2004). Το σχηματισμό των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, ακολουθεί η έναρξη αλυσιδωτών αντιδράσεων, που καταλήγουν στην οξείδωση των ρύπων και την παραγωγή απλούστερων μορίων (π.χ CO_2 , H_2O) και ανόργανων αλάτων.

Για να είναι εφικτή και εφαρμόσιμη μια τεχνική οξείδωσης των ρύπων, θα πρέπει να είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή, γεγονός που συνδέεται με τη σταθερότητα των παραγόμενων προϊόντων καθώς και οικονομικά συμφέρουσα, γεγονός που συνδέεται με την ταχύτητα των αντιδράσεων οξείδωσης και κατά συνέπεια με την κινητική. Η κινητική των αντιδράσεων στις τεχνικές ΠΟΜΑ, είναι πρώτης τάξης, ως προς τη συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου και ως προς τη συγκέντρωση των ρύπων με τις τιμές της σταθεράς των εν λόγω αντιδράσεων να κυμαίνονται από 10^6 έως $10^9 M^{-1}S^{-1}$ (Contreras et al., 2002).

Ο μηχανισμός με τον οποίο δρουν οι σχηματιζόμενες ρίζες υδροξυλίου για την οξείδωση των οργανικών ρύπων διαφέρει ανάλογα με τη φύση του ρύπου. Για παράδειγμα κατά την προσβολή των αλκανίων και των αλκοολών από τη ρίζα υδροξυλίου, αφαιρείται ένα άτομο υδρογόνου και παράγεται νερό, ενώ κατά την προσβολή των αρωματικών ενώσεων, η ρίζα υδροξυλίου δύναται να προσκολληθεί σε ένα μόριο της αρωματικής ένωσης (Pera-Titus et al., 2004). Επιπρόσθετα, ο μηχανισμός με τον οποίο σχηματίζονται εξαρτάται από την εκάστοτε τεχνική ΠΟΜΑ, που χρησιμοποιείται (Sonntag, 2008).

Οι τεχνικές ΠΟΜΑ, δύναται να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες, τις φωτοχημικές και τις μη φωτοχημικές (Castellote & Bengtson, 2011). Ως φωτοχημικές, χαρακτηρίζονται οι τεχνικές κατά τις οποίες η παρουσία ηλιακής ή υπεριώδους ακτινοβολίας, παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου. Οι φωτοχημικές τεχνικές ΠΟΜΑ, καλούνται και τεχνικές φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, εξαιτίας του συνδυασμού της ηλιακής ή της υπεριώδους ακτινοβολίας είτε με ένα ημιαγωγό είτε με ένα χημικό στοιχείο ή ένωση, το οποίο δρα ως καταλύτης επιταχύνοντας την οξείδωση των οργανικών ενώσεων.

Τέλος, οι τεχνικές ΠΟΜΑ μπορεί να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τη φάση στην οποία συμβαίνει η αντίδραση σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Κατά τον τρόπο αυτό, χαρακτηρίζονται ως ομογενείς ή ετερογενείς.

Βασικό προτέρημα των ΠΟΜΑ, αποτελεί το γεγονός ότι η εφαρμογή τους αποσκοπεί στην οριστική επίλυση του προβλήματος της περιβαλλοντικής ρύπανσης, πράγμα που δεν είναι εφικτό με τη χρήση συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, μέσω των οποίων απλά μετατοπίζεται το πρόβλημα της ρύπανσης από τη μια φάση στην άλλη, χωρίς να επιλύεται οριστικά (Thu, Karkmaz and Puzenat, 2005). Επιπρόσθετα, οι ΠΟΜΑ έχουν τη δυνατότητα να εφαρμοστούν αποτελεσματικά για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων και την αποδόμηση πολύπλοκων οργανικών ρύπων, μεγάλου μοριακού βάρους, σε αντίθεση με τις βιολογικές μεθόδους που κρίνονται αναποτελεσματικές στην επίτευξη πλήρους αποδόμησης των πολύπλοκων ρύπων (Katsumata et al., 2008).

Ταυτόχρονα, η δυνατότητα συνδυασμού των τεχνικών ΠΟΜΑ, με μια βιολογική μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ως στάδιο προεπεξεργασίας, παρέχει τη δυνατότητα σχηματισμού προϊόντων τα οποία εν συνεχεία θα μπορούν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα με τη χρήση μιας βιολογικής διεργασίας, μειώνει την τοξικότητα των υγρών αποβλήτων και επιπλέον καθιστά τη βιολογική διεργασία οικονομικότερη λόγω της μείωσης της παραγόμενης λάσπης (Oller et al., 2007, Mandal et al., 2010).

Πέρα από τη μείωση της τοξικότητας και τη βελτίωση της ικανότητας βιοαποικοδόμησης των υγρών αποβλήτων, η εφαρμογή των ΠΟΜΑ, συνδέεται και με την απομάκρυνση οσμών και χρώματος από τα υγρά απόβλητα (Mandal et al., 2010)

Σε αντίθεση με της συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, κατά την εφαρμογή των οποίων δύναται να παραχθούν επικίνδυνες τοξικές ενώσεις (π.χ οργανοχλωριωμένες ενώσεις), οι ΠΟΜΑ και ιδιαίτερα οι μέθοδοι φωτοκατάλυσης, είναι φιλικές προς το περιβάλλον εφόσον δύναται να συνδυαστούν με την ηλιακή ακτινοβολία, η οποία είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας ενώ ταυτόχρονα οι ημιαγωγοί (πχ TiO_2 , ZnO) ή οι χημικές ενώσεις (πχ H_2O_2), που καταλύουν τις αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, δεν καταναλώνονται ως αντιδρώντα (Munoz et al., 2006, Agüera and Blanco, 2012).

Παράλληλα, ένα ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα των ΠΟΜΑ σχετίζεται με την ικανότητα τους να αδρανοποιούν ένα μεγάλο εύρος οργανικών και ανόργανων ουσιών, εξαιτίας της μη εκλεκτικής δράσης των ριζών υδροξυλίου. Κατά συνέπεια, είναι εφικτή η εφαρμογή των τεχνικών ΠΟΜΑ για την επεξεργασία όλων σχεδόν των ειδών των υγρών αποβλήτων (Thu, Karkmaz & Puzenat, 2005, Primo, Rivero & Ortiz, 2008, Stasinakis, 2008).

Παρόλα αυτά, το υψηλό κόστος των μεθόδων ΠΟΜΑ, συγκριτικά με τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, καθώς και η απαίτηση για χρήση τεχνητού φωτός (UV), καθιστά την εφαρμογή τους σε βιομηχανικό επίπεδο, αποτρεπτική (Contreras et al., 2002). Για αυτό και οι πλείστες εφαρμογές των ΠΟΜΑ, που απαντώνται στη βιβλιογραφία αφορούν στην διεξαγωγή εργαστηριακών δοκιμών ή στην πιλοτική εφαρμογή τους σε επίπεδο βιομηχανίας. Ωστόσο, ερευνητικές μελέτες καταδεικνύουν ότι το λειτουργικό κόστος των ΠΟΜΑ, δύναται να μειωθεί σημαντικά εάν συνδυαστεί με τη χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, ως πηγής ενέργειας. Ταυτόχρονα, μείωση του λειτουργικού κόστους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων για τις βιομηχανίες μπορεί να επέλθει από το συνδυασμό μιας εκ των τεχνικών ΠΟΜΑ, ως στάδιο προεπεξεργασίας μιας βιολογικής διεργασίας, ιδιαίτερα στην περίπτωση υγρών αποβλήτων αυξημένου οργανικού φορτίου και υψηλής τοξικότητας. Η χρήση τέτοιων υβριδικών συστημάτων θεωρείται ως η πλέον κατάλληλη για εφαρμογή σε βεβαρυμμένα υγρά

απόβλητα, ιδιαίτερα όταν το βασικό ζητούμενο, πέρα από την περιβαλλοντική προστασία, είναι η μείωση του κόστους επεξεργασίας (Oller, Malato & Sanchez Perez, 2011).

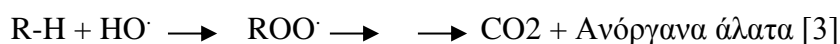
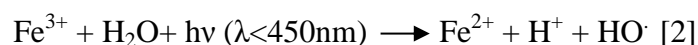
Οι αντιδράσεις φωτοκατάλυσης, αποτελούν ένα υποσύνολο των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης και βασίζονται στην παρουσία ενός καταλύτη και πηγής φωτός για το σχηματισμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου και κατά συνέπεια την έναρξη της οξείδωσης (Thu, Karkmaz & Puzenat, 2005).

Οι φωτοκαταλυτικές τεχνικές οξείδωσης μπορούν να χαρακτηριστούν ως ομογενείς ή ετερογενείς, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη τον οποίο χρησιμοποιούν και ο οποίος επιταχύνει τις αντιδράσεις σχηματισμού ριζών υδροξυλίου.

2.2.2 Ομογενής φωτοκατάλυση

Οι φωτοαναγωγικές αντιδράσεις μεταβατικών μετάλλων (αντιδράσεις photo-Fenton), ο συνδυασμός υπεροξειδίου του υδρογόνου με υπεριώδη ακτινοβολία (H_2O_2/UV) και όζοντος με υπεροξείδιο του υδρογόνου και υπεριώδη ακτινοβολία ($O_3/H_2O_2/UV$), αποτελούν τις πιο διαδεδομένες διεργασίες ομογενούς φωτοκατάλυσης, οι οποίες μελετώνται στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής.

Οι διεργασίες photo-Fenton, αφορούν στη χρήση ενός μίγματος υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων δισθενούς σιδήρου (αντιδραστήριο Fenton), το οποίο παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός, δύναται να οξειδώσει αποδοτικά ένα ευρύ φάσμα οργανικών αποβλήτων (Gernjak et al., 2003, Bautista et al., 2008, Cortez et al., 2011, Yousaf, 2012). Οι πρώτες παρατηρήσεις αναφορικά με τη δραστηριότητα του εν λόγω μίγματος έγιναν το 1894 και τέσσερις δεκαετίες μετά αναγνωρίστηκε η μεγάλη χρησιμότητα του όταν αποδείχθηκε ότι το παραγόμενο οξειδωτικό μέσο από την εν λόγω αντίδραση [1] είναι οι ρίζες υδροξυλίου (Sonntag, 2008).



Ο μηχανισμός οξείδωσης των οργανικών ενώσεων από τις ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται κατά τις αντιδράσεις Fenton [1] – [3], είναι αρκετά πολύπλοκος και η εφαρμογή του για την αποδόμηση υγρών αποβλήτων απαιτεί τη βελτιστοποίηση των συγκεντρώσεων του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του δισθενούς σιδήρου.

Τα πλεονεκτήματα από την εφαρμογή της διεργασίας photo-Fenton, αφορούν στην απλότητα εφαρμογής της μεθόδου καθώς και στην παρουσία σιδήρου, ο οποίος πέραν του ότι είναι μη τοξικός, αποτελεί ένα από τα στοιχεία τα οποία απαντώνται σε αφθονία στη φύση. Επιπρόσθετα, η εν λόγω διεργασία χρησιμοποιεί ως οξειδωτικό το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο είναι εύχρηστο και περιβαλλοντικά ασφαλές, ενώ η δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας, ως πηγής φωτός, την καθιστά ως τη μοναδική διεργασία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με σχετικά χαμηλό κόστος και ταυτόχρονα με το μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα (Mosteo et al., 2006, Munoz et al., 2006, Munoz et al., 2007, Mosteo, Ormad & Ovelleiro, 2007, Souza et al., 2012).

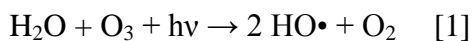
Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέ

κτημα της διεργασίας photo-Fenton, αποτελεί το γεγονός ότι η δραστηριότητα του μίγματος υπεροξειδίου του υδρογόνου/δισθενούς σιδήρου μειώνεται με την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή. Επιπρόσθετα, η εν λόγω διεργασία υπόκειται περιορισμούς στην τιμή του pH στην οποία διεξάγεται η αντίδραση. Συγκεκριμένα, η photo-Fenton, διεξάγεται σε pH μικρότερο του τέσσερα, λόγω του ότι σε μεγαλύτερες τιμές ο τρισθενής σίδηρος καθιζάνει ως υδροξείδιο του σιδήρου, το οποίο έχει πολύ μικρή καταλυτική δράση (Souza et al., 2012). Για να είναι εφικτή η εφαρμογή της διεργασίας photo-Fenton σε υγρά απόβλητα με τιμές pH μεγαλύτερες του τέσσερα, γίνεται προσθήκη κατάλληλων υποκαταστατών (π.χ οξαλικών οξέων), με τους οποίους ο Fe^{3+} σχηματίζει σύμπλοκα μόρια και περιορίζεται η καθίζηση του υδροξειδίου του σιδήρου (Monteagudo et al., 2012).

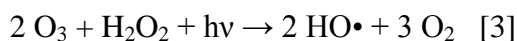
Επιπρόσθετα, ένα ακόμα μειονέκτημα που παρουσιάζεται κατά την εφαρμογή της ομογενούς διεργασίας photo-Fenton, αφορά στην απομάκρυνση του σιδήρου, μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας, ώστε να αποτραπεί η παρουσία του στα υγρά απόβλητα και κατ' επέκταση η περεταίρω περιβαλλοντική επιβάρυνση (Mosteo et al., 2006, Mosteo, Ormad & Ovelleiro, 2007). Ως εκ τούτου, το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε στην ανάπτυξη και εφαρμογή της ετερογενούς photo-Fenton, κατά την οποία χρησιμοποιείται στερεός καταλύτης. Στην ετερογενή photo-Fenton, χρησιμοποιούνται οξείδια του σιδήρου, τα οποία με την ολοκλήρωση της οξειδωτικής διεργασίας, παραμένουν στη στερεή φάση. Η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς διεργασίας photo-Fenton, επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του καταλύτη (π.χ το πορώδες), το pH, το χρόνο της αντίδρασης, την σύσταση των προς επεξεργασία υγρών αποβλήτων κλπ (Mosteo et al., 2006).

Πέρα από τη διεργασία photo - Fenton, ένα ακόμα σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης που μελετάται είναι το σύστημα συνδυασμού όζοντος και υπεριώδους ακτινοβολίας (O_3/UV). Το εν λόγω σύστημα O_3/UV , θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την οξείδωση τοξικών ουσιών στο νερό.

Η αντίδραση φωτοδιάσπασης του όζοντος οδηγεί στο σχηματισμό δύο ριζών υδροξυλίου [1], οι οποίες δεν αντιδρούν, αλλά σχηματίζουν υπεροξείδιο του υδρογόνου [2].



Κατά συνέπεια, το σύστημα O_3/UV , περιλαμβάνει τρία στοιχεία τα οποία συνεισφέρουν στο σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου: το όζον, την υπεριώδη ακτινοβολία και το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Επιπρόσθετα, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στο σύστημα O_3/UV ($H_2O_2/O_3/UV$), επιταχύνει τη διάσπαση του όζοντος και κατ' επέκταση αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Για την οξείδωση ρύπων που δεν απορροφούν στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στο σύστημα O_3/UV [3] δύναται να επιφέρει σημαντική μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα.



2.2.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση

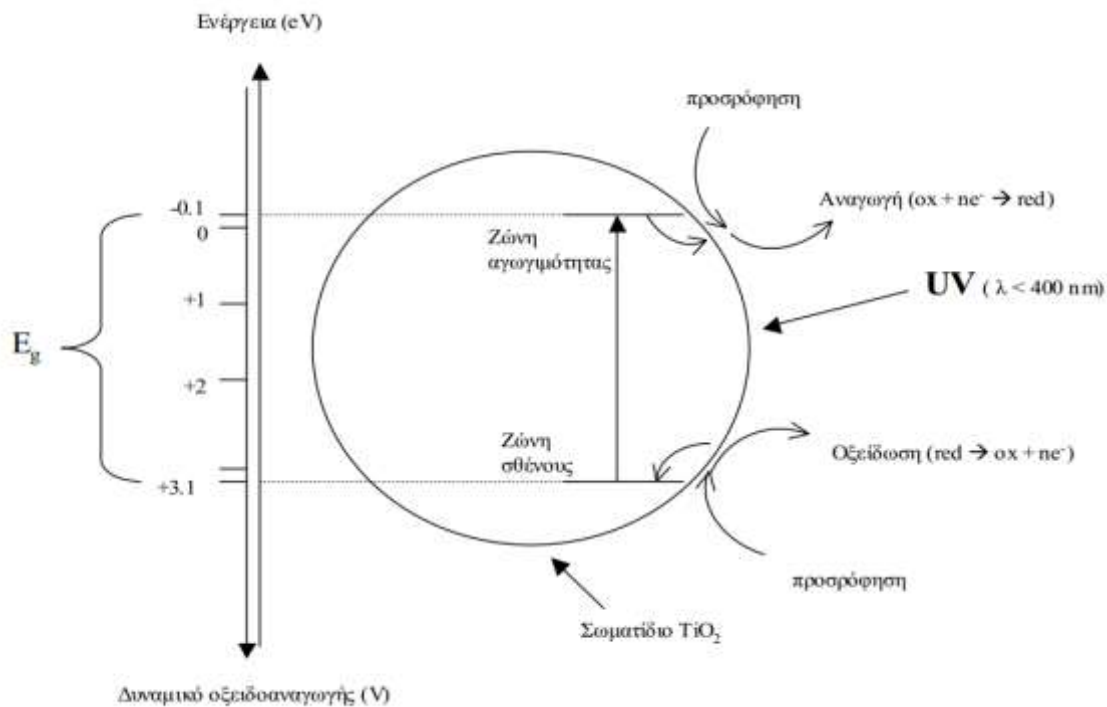
Η ετερογενής φωτοκατάλυση, αποτελεί μια μέθοδο που ουσιαστικά «αντιγράφει» την αφομοιωτική ικανότητα αυτοκαθαρισμού της φύσης, εφόσον εφαρμόζεται για την αποδόμηση αποβλήτων με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και την παρουσία του ηλιακού φωτός, ενώ η παρουσία του φωτοκαταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία αποδόμησης (Herman, 1999).

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση, το απόβλητο, έρχεται σε επαφή με ένα στερεό φωτοκαταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και υπό την επίδραση ηλιακού ή τεχνητού φωτός γίνεται η επιτυγχάνεται η πλήρης αποδόμηση του αποβλήτου (Ibrahim and Halim, 2008).

Το ρόλο του στερεού φωτοκαταλύτη στις αντιδράσεις ετερογενούς φωτοκατάλυσης παίζει ένας ημιαγωγός, ο οποίος δεν καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ένας ημιαγωγός για να θεωρείται καλός φωτοκαταλύτης είναι τα εξής (Navarro et al., 2005):

- Να είναι φωτοενεργός, δηλαδή να ενεργοποιείται υπό την παρουσία πηγής φωτός και να είναι φωτοσταθερός,
- Να αξιοποιεί φως τόσο στο ορατό όσο και στο υπεριώδες τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος
- Να είναι βιολογικά και χημικά αδρανής
- Να έχει σχετικά χαμηλό κόστος και να είναι διαθέσιμος στο εμπόριο,
- Να μην είναι τοξικός.

Η ικανότητα των ημιαγωγών να δρουν ως φωτοκαταλύτες, οφείλεται στην ηλεκτρονιακή τους δομή, η οποία περιλαμβάνει δύο ενεργειακές ζώνες, τη ζώνη σθένους, η οποία είναι πληρωμένη με ηλεκτρόνια και τη ζώνη αγωγιμότητας, η οποία είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Μεταξύ των δύο αυτών ζωνών, υπάρχει το ενεργειακό χάσμα. Κατά την πρόσπτωση φωτονίων, ενέργειας μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος, στην επιφάνεια του ημιαγωγού, τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα στη ζώνη σθένους να δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη (Friedman, Mendive & Bahnemann, 2010). Οι θετικά φορτισμένες οπές είναι ισχυρά οξειδωτικά, σε αντίθεση με τα ηλεκτρόνια που είναι ισχυρά αναγωγικά. Οι οπές αντιδρούν με τα μόρια του νερού, που προσροφώνται στην επιφάνεια του ημιαγωγού – φωτοκαταλύτη, κατά την επαφή του με το υγρό απόβλητο και τα οξειδώνουν, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (Διάγραμμα 2.3).

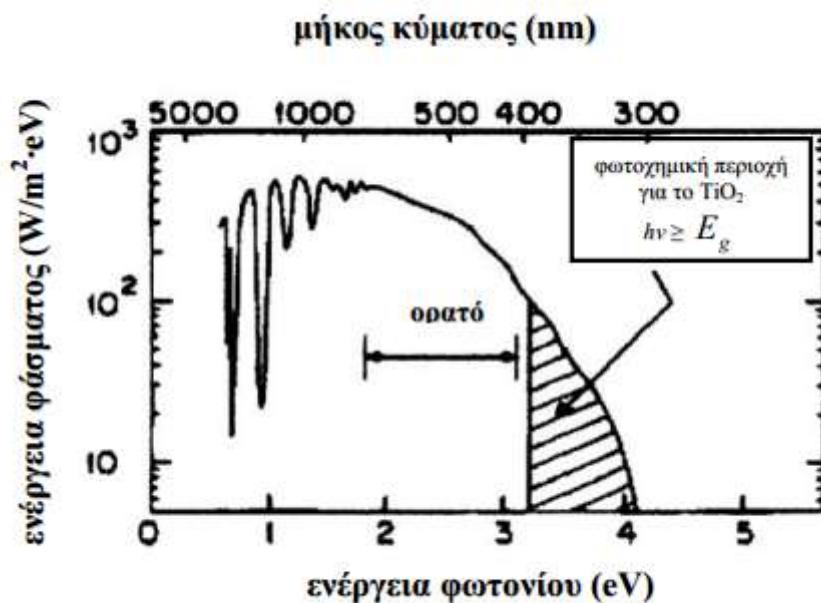


Διάγραμμα 2.3: Ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), θεωρούνται οι καταλληλότεροι ημιαγωγοί για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων εξαιτίας της υψηλής τους δραστηριότητας. Πέρα από τη μεγάλη δραστηριότητα του, το διοξείδιο του τιτανίου, δικαιολογημένα αποτελεί τον πλέον διαδεδομένο φωτοκαταλύτη εφόσον δεν είναι τοξικό, έχει σχετικά χαμηλό κόστος και είναι εμπορικά διαθέσιμο, ενώ ταυτόχρονα έχει την ικανότητα να οξειδώνει ένα μεγάλο εύρος αέριων και υγρών ρύπων (The & Mohamed, 2011). Ταυτόχρονα, η υψηλή οξειδωτική δραστηριότητα του διοξειδίου του τιτανίου, το καθιστά κατάλληλο για την αποδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξεως των 0,01 με 10ppm (Castellote and Bengtsson, 2011).

Το διοξείδιο του τιτανίου, το οποίο μελετάται στο πλαίσιο της παρούσης διατριβής, απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές, το ρουτίλιο, την ανατάση και τον μπρουκίτη. Το ρουτίλιο και η ανατάση, ανήκουν στο τετράγωνο κρυσταλλικό σύστημα, ενώ ο μπρουκίτης στο ορθορομβικό. Σε αντίθεση με τη δομή της ανατάσης, που είναι σταθερότερη σε χαμηλές θερμοκρασίες, η δομή του ρουτιλίου είναι σταθερότερη σε υψηλές θερμοκρασίας. Για αυτό και η δομή της ανατάσης, θεωρείται πιο ενεργή φωτοκαταλυτικά, σε σχέση με αυτή του ρουτιλίου (Bacsá and Kiwi, 1998, Castellote and Bengtsson, 2011).

Παρόλες τις δυνατότητες που παρουσιάζει η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου, σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι παρουσιάζει μεγάλο ενεργειακό χάσμα ($E_g=3,2 \text{ eV}$) και ως εκ τούτου απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους, με τυπικές τιμές μήκους κύματος μικρότερες των 388nm (Διάγραμμα 2.4). Κατά συνέπεια, είναι εφικτή η εκμετάλλευση μόνο ενός μικρού ποσοστού (3-5%) της ηλιακής ακτινοβολίας (Castellote & Bengtsson, 2011).



Διάγραμμα 2.4: Φάσμα απορρόφησης του TiO₂

Για την μεγαλύτερη αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας, το ερευνητικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην βελτιστοποίηση του καταλύτη με την προσθήκη προσμίξεων μετάλλων (Fe, Co, Cu, V), αμετάλλων (C, F, N₂, S), ευγενών μετάλλων (Ag) ή και στοιχείων μεταπτώσεως (Castellote & Bengtsson, 2011).

Στον Πίνακα 2.5 παρατίθεται ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης υγρού αποβλήτου παρουσία καταλύτη TiO₂.

Πίνακας 2.5: Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂ (Πηγή: Teh & Mohamed, 2011)

Διεργασία	Αντίδραση
Φωτοδιέγερση TiO ₂ και παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων – οπών ($h\nu > E_g$). Δημιουργία οπών στην επιφάνεια του καταλύτη. Αντίδραση οπών με τα μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη. Μετάβαση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη. Το μοριακό οξυγόνο δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων.	$TiO_2 \rightarrow e^- + h^+$ $TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO^\cdot + h^+$
Φωτοοξείδωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, για το σχηματισμό επιπλέον ριζών υδροξυλίου. Οξείδωση οργανικού αποβλήτου (S_{ad}) από τις HO^\cdot στην επιφάνεια του TiO ₂	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$ $O_2^- + 3HO_2 \rightarrow HO^\cdot + 3O_2 + H_2O + e^-$ $2HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$ $H_2O_2 + TiO_2(e^-) \rightarrow TiO_2 + HO^\cdot + HO^\cdot$ $HO_2^- + S_{ad} \rightarrow \text{ενδιάμεσα προϊόντα}$
	TiO ₂ /hν

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως (Herzhan, 1999):

- Η υψηλή χημική σταθερότητα του TiO₂ σε υδατικά μέσα, για ένα μεγάλο εύρος τιμών pH (0 < pH < 14),
- Το χαμηλό κόστος του τιτανίου και των παρελκόμενων αντιδραστηρίων,
- Την ικανότητα εφαρμογής του συστήματος ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων,
- Την επίτευξη πλήρους ανοργανοποίησης πολλών οργανικών ρύπων καθώς και τοξικών ρύπων που δύναται να αναστείλουν την βιολογική επεξεργασία και
- Την ικανότητα συνδυασμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με άλλες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με σκοπό, την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων και ταυτόχρονη μείωση του κόστους επεξεργασίας των αποβλήτων.

2.3 Εφαρμογές φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία και κρίσιμες παράμετροι σχεδιασμού

Οι συνηθέστερες πρακτικές που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση σύνθετου οργανικού φορτίου από τα υγρά απόβλητα, αφορούν στην εφαρμογή διεργασιών χημικής και βιολογικής οξειδωσης, με τη χημική οξειδωση να υπερτερεί έναντι της βιολογικής, δεδομένου ότι δύναται να οξειδώνουν πολύπλοκους οργανικούς ρύπους, που δεν είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι, όπως είναι οι πολυφαινόλες στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων (Mosse et al., 2011). Αναφορικά με το οργανικό περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, η περιεκτικότητα του σε πολυφαινόλες, τανίνες, και λγνίνες καθιστά αναποτελεσματική την αποδόμηση του με την εφαρμογή αποκλειστικά χημικών ή βιολογικών μεθόδων. Ειδικότερα η παρουσία των τανινών μπορεί να αναστείλει τη μικροβιακή χώνευση (Arienzo, Christen & Quale, 2009).

Έρευνες, κατέδειξαν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα αναφορικά με τις δυνατότητες εφαρμογής των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης και συγκεκριμένα των διεργασιών φωτοκαταλυτικής οξειδωσης για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία (Souza et al., 2012, Mosse et al., 2011, Navarro et al., 2005, Agustina, Ang & Pareek, 2008, Mosteo et al., 2006, Mosteo, Ormad & Ovelleiro 2007, Ormad et al., 2006, Anastasiou et al., 2009, Ioannou et al., 2012). Η εφαρμογή των εν λόγω τεχνικών, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, μπορεί να αποτελέσει οριστική λύση για την πλήρη αποδόμηση των αποβλήτων των οινοποιείων, εφόσον βασίζεται στη συνδυασμένη χρήση οξειδωτικών χημικών και πηγής φωτός για τη διάσπαση των σύνθετων οργανικών μορίων (Navarro et al., 2005).

Η τεχνική photo-Fenton, αποτελεί μια εκ των μεθόδων της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, της οποίας η χρήση για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία έχει διερευνηθεί εκτεταμένα (Mosteo et al., 2006, Ormad et al., 2006, Monteagudo, et al., 2012). Επιπρόσθετα οι Mosteo, Ormad & Ovelleiro (2007), μελέτησαν τη δυνατότητα εφαρμογής της εν λόγω τεχνικής, ως στάδιο προεπεξεργασίας, στην περίπτωση των αποβλήτων από οινοποιεία, με ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παράλληλα, ο συνδυασμός μιας βιολογική επεξεργασία που ακολουθείται από μια ΠΟΜΑ έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός, δεδομένου ότι η αερόβια επεξεργασία απομακρύνει την πλειοψηφία των οργανικών ενώσεων του αποβλήτου και η επακόλουθη διεργασία Fenton αφαιρεί την πλειοψηφία των πολυφαινολικών ενώσεων με αποτέλεσμα την επίτευξη της πλήρους αποδόμησης του (Mosse et al., 2011). Η φωτόλυση και η ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη το TiO_2 , αποτελούν τεχνικές ΠΟΜΑ των οποίων επίσης μελετήθηκε πειραματικά η δυνατότητα εφαρμογής για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης, ο ρυθμός της φωτοδιάσπασης του οργανικού υλικού στα υγρά απόβλητα μειώθηκε με την αύξηση καταλύτη (TiO_2), υποδηλώνοντας ότι η παρουσία ενός καταλύτη μπορεί να παρέχει σκιά, και επομένως να δρα ανασταλτικά και να επηρεάζει τη φωτοαποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων (Agustina, Ang & Pareek, 2008).

Η φωτοκατάλυση υπό την παρουσία όζοντος θεωρείται μια εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος φωτοχημικής οξειδωσης. Η φωτοκατάλυση με όζον, υπό την παρουσία του

διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) μειώνει αποτελεσματικά την περιεκτικότητα πολυφαινολικών στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων (Mosse et al., 2011). Περαιτέρω μελέτες που εξέτασαν το συνδυασμό του όζοντος με υπεριώδη ακτινοβολία και υπεροξείδιο του υδρογόνου κατέδειξαν αυξημένη απόδοση αναφορικά με την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (Perez et al., 2009, Lucas, Perez & Li Puma, 2010, Taylor et al., 2012). Παρόλα αυτά το υψηλό κόστος της εφαρμογής της εν λόγω τεχνικής καθιστά την πραγματοποίησή της σε βιομηχανική κλίμακα αποτρεπτική.

2.3.1 Αντιδράσεις photo - Fenton

Η δυνατότητα εφαρμογής της ομογενούς και ετερογενούς photo-Fenton, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, μελετήθηκε εκτεταμένα, με σκοπό τον προσδιορισμό των κρίσιμων παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των συγκεκριμένων διεργασιών (Ormad et al., 2006, Mosteo et al., 2006, Mosteo, Ormad & Ovelleiro, 2007, Anastasiou et al., 2009, Souza et al., 2012, Ioannou et al., 2012). Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η πλειονότητα των εν λόγω μελετών διεξάγεται σε εργαστηριακή κλίμακα και λίγες εξ αυτών έχουν εφαρμοστεί πιλοτικά σε πραγματική κλίμακα.

Η εφαρμογή της ομογενούς photo-Fenton, σε συνθετικά δείγματα παρόμοιας φύσης με αυτή των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, μελετήθηκε από τους Ormad et al., οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εν λόγω διεργασία δύναται να εφαρμοστεί επιτυχώς για την αποδόμηση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων με απόδοση 55%, σε συνθετικά δείγματα κρασιού και 95% σε συνθετικά δείγματα από χυμούς σταφυλιών. Στη συγκεκριμένη μελέτη ως δείκτης μέτρησης της απόδοσης της διεργασίας ορίστηκε το ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα και οι παράμετροι που χαρακτηρίστηκαν ως κρίσιμες για την αποδόμηση της οργανικής ύλης στα δείγματα ήταν οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου [H_2O_2] και του σιδήρου [Fe^{2+}] (Ormad et al., 2006). Εντούτοις όμως, παρατηρώντας της σημαντική διαφορά στην απόδοση της διεργασίας στα διαφορετικά δείγματα αποβλήτων, συμπεραίνεται ότι η αρχική σύσταση των αποβλήτων αποτελεί ένα ακόμα παράγοντα με σημαντική επίδραση στην τελική απόδοση της διεργασίας, που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό.

Σε παρόμοια αποτελέσματα, αναφορικά με τον καθορισμό των κρίσιμων παραμέτρων που διέπουν την εφαρμογή της ομογενούς photo-Fenton, σε απόβλητα οινοποιείων κατέληξε και η έρευνα των Souza et al., οι οποίοι αναφέρουν την επίτευξη ποσοστού ανοργανοποίησης 60% από την εφαρμογή της διεργασίας σε πραγματικά απόβλητα οινοποιείου. Πέραν των συγκεντρώσεων του [H_2O_2] και του [Fe^{2+}], ως κρίσιμη παράμετρος αναφέρεται και η τιμή του pH, η οποία θα πρέπει να είναι ίση με 2,8 (Souza et al., 2012).

Πιλοτική μελέτη της εφαρμογής της ομογενούς photo-Fenton, σε οινοποιείο στην Κύπρο κατέδειξε την εξάρτηση της απόδοσης της διεργασίας από τον παράγοντα χρόνο με το ποσοστό αποδόμησης του οργανικού φορτίου να αυξάνει με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας, φτάνοντας σε τιμές μείωσης της αρχικής τιμής του COD ή του BOD κατά 80% μετά από 4 ώρες αντίδρασης. Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι η εφαρμογή της photo-Fenton, ως στάδιο μετεπεξεργασίας του ρεύματος εκροής από ένα συμβατικό βιολογικό σύστημα επεξεργασίας, στην περίπτωση των αποβλήτων των οινοποιείων, οδηγεί σε μείωση της

αρχικής τιμής του ολικού οργανικού άνθρακα κατά 95%. Δεδομένου ότι τα συστήματα Fenton χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό κόστος και απλότητα στην εφαρμογή και λειτουργία, συγκριτικά με άλλες διεργασίες ΠΟΜΑ, ένα τέτοιο σύστημα δύναται να αποτελέσει μια ικανοποιητική λύση για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων (Anastasiou et al., 2009).

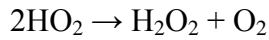
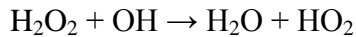
Αξιόλογο ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (61%), στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων, αναφέρεται σε έρευνα των Monteagudo et al, με εφαρμογή της ομογενούς photo Fenton, χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτη το οξαλικό οξύ ($H_2C_2O_4$), με σκοπό την ενίσχυση της ικανότητας απορρόφησης των φωτονίων από το H_2O_2 , σε μήκη κύματος έως και 450nm, ώστε να είναι εφικτή η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας ως πηγής φωτός. Στο πλαίσιο αυτό, η θερμοκρασία, καθώς και η αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 και του οξαλικού οξέος, ορίστηκαν ως οι κρίσιμότερες παράμετροι με βέλτιστες τιμές για τις συγκεντρώσεις του H_2O_2 και οξαλικού οξέος να είναι ίσες με 260mg/l και 80mg/l αντίστοιχα, ενώ η επίτευξη του μέγιστου ποσοστού ανοργανοποίησης, υπό τις βέλτιστες συνθήκες έγινε σε χρόνο 360 λεπτών (Monteagudo et al., 2012).

Οι Mosteo et al., μελέτησαν, εργαστηριακά, τη δυνατότητα εφαρμογής της ετερογενούς photo-Fenton, χρησιμοποιώντας ως πηγή ακτινοβολίας φυσικό ηλιακό φως, για την επεξεργασία σύνθετου δείγματος, που παρασκευάστηκε εργαστηριακά, με ποιοτικά χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά των λυμάτων των οινοποιείων (COD:5000 – 10000mg O_2/L , TOC:1500 – 3000mg C/L, pH:3,5) με στόχο τον προσδιορισμό των κρίσιμων παραμέτρων που επηρεάζουν την μείωση του οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατέδειξαν τη μείωση του οργανικού φορτίου κατά 50%, υποδεικνύοντας την αδυναμία της μεθόδου να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Εντούτοις όμως, φαίνεται ότι η ετερογενής photo-Fenton, μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά ως στάδιο προεπεξεργασίας των λυμάτων των οινοποιείων, ακολουθούμενη από αερόβια επεξεργασία. Οι κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την εφαρμογή της ετερογενούς photo Fenton, για την επεξεργασία των λυμάτων των οινοποιείων είναι ο χρόνος της αντίδρασης, το πορώδες του καταλύτη, που στην προκειμένη περίπτωση ήταν ένα κράμα μετάλλων ((Fe: 4.58 %, Al:12.42 %, Ti:0.41% κλπ) καθώς και η συγκέντρωση του οξειδωτικού H_2O_2 . Στην ίδια έρευνα αναφέρεται ότι παράμετροι όπως η συγκέντρωση του καταλύτη και η αρχική συγκέντρωση του οργανικού φορτίου, δεν επηρεάζουν σημαντικά το ποσοστό αποδόμησης των αποβλήτων (Mosteo et al., 2006, Mosteo et al., 2008).

Τα ίδια χαμηλά ποσοστά απόδοσης, της ετερογενούς διεργασίας photo-Fenton, σε συνθετικά και πραγματικά απόβλητα οινοποιείου, παρουσιάζονται και από τους Navarro et al., οι οποίοι αναφέρουν μείωση της αρχικής τιμής του COD, της τάξεως του 32,9% και 59,8%, στα πραγματικά και συνθετικά δείγματα αποβλήτων αντίστοιχα (Navarro et al., 2005).

2.3.2 Φωτόλυση

Ως φωτόλυση, νοείται η παραγωγή ριζών υδροξυλίου, ως συνέπεια της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας στο απόβλητο. Η προσθήκη H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου, επιταχύνει την αποδόμηση των υγρών αποβλήτων μέσω της φωτόλυσης, εξαιτίας της αύξησης στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου, σύμφωνα με το μηχανισμό (Navarro et al., 2005):



Η εφαρμογή συστήματος φωτόλυσης ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), μελετήθηκε εργαστηριακά σε πραγματικά και συνθετικά δείγματα αποβλήτων από οινοποιεία, από τους Navarro et al, οι οποίοι διατηρώντας τη συγκέντρωση του H_2O_2 ίση με 10ml/l, διαπίστωσαν σημαντική μείωση της αρχικής τιμής του COD, της τάξεως του 45,6% και 67,5%, στα πραγματικά και συνθετικά δείγματα αποβλήτων αντίστοιχα(Navarro et al., 2005).

Οι Augustina, Ang & Pareek, μελέτησαν συγκριτικά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων τόσο με φωτόλυση όσο και με ετερογενή φωτοκατάλυση, με σκοπό τον καθορισμό των κρίσιμων παραμέτρων που διέπουν την εφαρμογή των εν λόγω διεργασιών. Αναφορικά με την εφαρμογή της φωτόλυσης στην περίπτωση των αποβλήτων από οινοποιεία, τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας, κρίθηκαν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά εφόσον κατέδειξαν μείωση της αρχικής τιμής του COD κατά 84% (Augustina, Ang & Pareek, 2008).

2.3.3 Υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με όζον (O_3/UV και $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Η χρήση του όζοντος, υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας, για την οξείδωση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων μελετήθηκε το 1999, από τους Benitez et al., οι οποίοι απέδειξαν ότι το $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αποδόμησης της οργανικής ύλης στα απόβλητα από 20% σε 30%, σε σχέση με τον οζονισμό καθώς και την απομάκρυνση των αρωματικών ουσιών στο απόβλητο κατά 60-67%(Benitez et al., 1999). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ισχυρή οξειδωτική δράση του όζοντος καθώς και στην ενίσχυση της ικανότητας του να διασπάται προς παραγωγή ριζών υδροξυλίου, λιγότερο εκλεκτικών και πιο δραστικών από αυτό στα υγρά απόβλητα, λόγω της παρουσίας υπεριώδους ακτινοβολίας.

Το 2007, οι Gimeno et al., διερεύνησαν την αποδόμηση των αποβλήτων των οινοποιείων εφαρμόζοντας ένα σύστημα συνδυασμού της υπεριώδους ακτινοβολίας και του όζοντος, υπό την παρουσία του TiO_2 . Ο συνδυασμός αυτό είχε ως στόχο την αρχική προσρόφηση του αποβλήτου στην επιφάνεια του TiO_2 , για την αφαίρεση του 15%-20% του αρχικού COD και στη συνέχεια την επίτευξη πλήρους ανοργανοποίησης υπό την επίδραση O_3/UV . Στο συγκεκριμένο σύστημα, η τιμή του pH και η συγκέντρωση του TiO_2 ήταν οι κρίσιμες παράμετροι σχεδιασμού για τις οποίες οι βέλτιστες τιμές προσδιορίστηκαν ίσες με 3 και 1,5g/l αντίστοιχα(Gimeno et al., 2007).

Η αποτελεσματικότητα των διαφόρων διεργασιών με όζον(O_3 , O_3/UV και $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) για την επεξεργασία των λυμάτων οινοποιείου διερευνήθηκε σε πιλοτική κλίμακα, από τους Lucas, Perez & Li Puma, οι οποίοι διαπίστωσαν ότι, στο φυσικό pH των λυμάτων (≈ 4), η αποτελεσματικότητα της κάθε διεργασίας ακολουθούσε την αλληλουχία: $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3/\text{UV} > \text{O}_3$. Δοκιμές σε ουδέτερο και αλκαλικό pH του αποβλήτου έδειξαν ότι το ποσοστό μείωσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και στις τρεις περιπτώσεις αυξανόταν με την αύξηση της τιμής του pH. Οι τρεις διεργασίες παρουσίασαν ιδιαίτερα υψηλό ρυθμό κατανάλωσης του όζοντος (70-95%)

ενώ ο ταχύτερος ρυθμός αποδόμησης, στο φυσικό pH των αποβλήτων, παρατηρήθηκε στο σύστημα $O_3/UV/H_2O_2$ με τη βέλτιστη δόση οξειδωτικού να δίνεται από τη σχέση $COD/H_2O_2=2$. Επιπρόσθετα το σύστημα $O_3/UV/H_2O_2$ σε σύγκριση με το σύστημα O_3 και O_3/UV αποτελεί την οικονομικότερη διεργασία ΠΟΜΑ για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία (Lucas, Perez & Li Puma, 2010).

2.3.4 Ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη το Διοξείδιο του Τιτανίου

Για την αποτελεσματική εφαρμογή συστήματος ετερογενούς φωτοκατάλυσης, στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, θα πρέπει να διασφαλίζεται η ύπαρξη πηγής φωτός, κατάλληλου μήκους κύματος για να μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό, η παρουσία κατάλληλου ημιαγωγού-καταλύτη και η παρουσία ισχυρού οξειδωτικού, όπως για παράδειγμα O_2 , αέρα, ή H_2O_2 με σκοπό την επίτευξη καλύτερης μεταφοράς μάζας μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη και του διαλύματος των αποβλήτων.

Ο ρυθμός ροής του οξειδωτικού μέσου, αποτελεί μια εκ των παραμέτρων που επηρεάζει την απόδοση της εφαρμογής της φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO_2 , για την επεξεργασία των αποβλήτων των οινοποιείων. Σύμφωνα με τους Augustina, Ang & Pareek, αύξηση του ρυθμού ροής του οξειδωτικού (O_2 ή αέρας), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης οξείδωσης, η οποία λαμβάνει τη μέγιστη της τιμή όταν ο ρυθμός ροής του οξειδωτικού είναι ίσος με 6L/min. Για μεγαλύτερες τιμές, η μέση ταχύτητα της αντίδρασης οξείδωσης των αποβλήτων μειώνεται εξαιτίας της παρουσίας φυσαλίδων που μειώνουν τη διεπιφάνεια οξειδωτικού αερίου-αποβλήτου (Augustina, Ang & Pareek, 2008).

Πέρα από το ρυθμό ροής του οξειδωτικού μέσου, άλλες κρίσιμες παράμετροι για την αποτελεσματική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων με την ετερογενή φωτοκατάλυση ($TiO_2/O_2/UV$), είναι η συγκέντρωση του καταλύτη (TiO_2) και η τιμή του pH.

Μελέτες έδειξαν ότι η αποδόμηση των αποβλήτων των οινοποιείων μπορεί να επέλθει απουσία καταλύτη, δηλαδή με την εφαρμογή φωτόλυσης, ενώ ταυτόχρονα αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 , δύναται να μειώσει τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης (Navarro et al., 2005, Augustina, Ang & Pareek, 2008). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη, τα σωματίδια του καταλύτη δημιουργούν «σκίαση», παρεμποδίζοντας την απευθείας επίδραση της ακτινοβολίας στο απόβλητο. Για αυτό και αξιολογώντας συγκριτικά την εφαρμογή των διεργασιών φωτόλυσης και φωτοκατάλυσης στην περίπτωση των αποβλήτων των οινοποιείων αποδεικνύεται ότι φωτόλυση αποτελεί αποδοτικότερη μέθοδο επεξεργασίας σε σχέση με την ετερογενή φωτοκατάλυση (Augustina, Ang & Pareek, 2008), παρόλο που η προσθήκη καταλύτη (TiO_2) μειώνει σημαντικά την απαιτούμενη συγκέντρωση H_2O_2 (Navarro et al., 2005).

Η βέλτιστη τιμή του pH της αντίδρασης ετερογενούς φωτοκατάλυσης, αποτελεί μια ακόμη κρίσιμη παράμετρο σχεδιασμού, σύμφωνα με τους Augustina, Ang & Pareek, οι οποίοι παρατήρησαν ότι αύξηση του pH από το 4 στο 6,5 είχε ως συνέπεια την αύξηση του ρυθμού αποδόμησης των αποβλήτων, ενώ για τιμές πέραν του 6,5 παρατηρούταν απότομη μείωση στο ρυθμό αποδόμησης των αποβλήτων. Σύμφωνα με την ίδια έρευνα, για τιμές pH μεγαλύτερες του 10, ο ρυθμός αποδόμησης παρουσίαζε ξανά αύξηση, εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου, ενώ οι όξινες συνθήκες ($pH < 2$) δεν ευνοούν την

αποδόμηση των πολυφαινολών με την εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης(Augustina, Ang & Pareek, 2008).

Το 2012, οι Souza et al., μελέτησαν τη δυνατότητα εφαρμογής ετερογενούς φωτοκατάλυσης ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), αναφέροντας ως κρίσιμες παραμέτρους τη συγκέντρωση του TiO_2 , για την οποία η βέλτιστη τιμή είναι ίση με 200mg/l για την εσωτερική διάμετρο του φωτοαντιδραστήρα, η οποία είναι ίση με 46,4mm. Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζονται ως βέλτιστες εφόσον διασφαλίζουν την 100% απορρόφηση των φωτονίων του ηλιακού φωτός(Souza et al., 2012).

2.4 Υβριδικά συστήματα επεξεργασίας

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η εφαρμογή των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης, θεωρείται άκρως ανταγωνιστική για την απομάκρυνση ρύπων υψηλής χημικής σταθερότητας και χαμηλής ικανότητας βιοδιάσπασης. Εντούτοις όμως, βασικό μειονέκτημα από την εφαρμογή των εν λόγω τεχνολογιών αποτελεί το γεγονός ότι απαιτούν συνήθως υψηλό κόστος για την επίτευξη πλήρους ανοργανοποίησης των αποβλήτων(Jorda et al.,2011, Oller, Malato & Sanchez-Perez, 2011).

Πρόσφατες έρευνες, σε χώρες της Μεσογείου, σχετικά με την επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση μη βιοδιασπώμενων λυμάτων, αναφέρουν ότι, ο συνδυασμός των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης, ως στάδιο προεπεξεργασίας ενός μεγάλου φάσματος βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων, μεταξύ αυτών και των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, με μια βιολογική διεργασία, δύναται να μειώσει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, εξαιτίας της ενίσχυσης της ικανότητας βιοδιάσπασης τους(Mandal et al., 2010, Oller, Malato & Sanchez-Perez, 2011).

Παρόλα αυτά, η χρήση μεθόδων χημικής οξειδωσης, όπως η φωτοκατάλυση, ως στάδιο προεπεξεργασίας, σε συνδυασμό με τη βιολογική επεξεργασία, δύναται να έχει ασήμαντα έως και αρνητικά αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται, στο σχηματισμό σταθερών ενδιάμεσων, λιγότερο βιοαποικοδομήσιμων σε σχέση με τα αρχικά μόρια, στην κακή επιλογή των συνθηκών προεπεξεργασίας (χρόνος επαφής, θερμοκρασία, συγκέντρωση καταλύτη κλπ) η οποία μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ενός προϊόντος εκροής με μικρή μεταβολική αξία για τους μικροοργανισμούς της επακόλουθης βιολογικής διεργασίας ή στη χρήση οξειδωτικών/ καταλυτών που είναι τοξικοί για τους μικροοργανισμούς της βιολογικής διεργασίας(Oller, Malato & Sanchez-Perez, 2011). Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στα οποία υπάρχουν φαινολικές ενώσεις, υπάρχει μια βέλτιστη δοσολογία του όζοντος σε χρόνο 3-5 λεπτά της επεξεργασίας η οποία επιτρέπει να επιτευχθεί η μέγιστη αύξηση στη βιοαποικοδομησιμότητα και ταυτόχρονη μείωση της αρχικής τιμής του COD στο μισό της αρχικής τιμής. Περαιτέρω οζονοποίηση δεν συμβάλλει στην αύξηση της βιοδιασπασιμότητας και είναι σαφώς μειονεκτική(Amat et al., 2003)

Βασικός στόχος της εφαρμογής υβριδικών συστημάτων, είναι η επίτευξη οικονομικά εφικτών και περιβαλλοντικά φιλικών λύσεων για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων. Έρευνες απέδειξαν ότι η εφαρμογή ετερογενούς (TiO_2/UV) ή ομογενούς φωτοκατάλυσης photo Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ως στάδιο προεπεξεργασίας σε βεβαρυμμένα υγρά απόβλητα ενισχύει σημαντικά την ικανότητα βιοαποικοδόμησης του αποβλήτου διευκολύνοντας κατά

τον τρόπο αυτό την μετέπειτα αερόβια επεξεργασία και ταυτόχρονα μειώνοντας το κόστος της με τη μείωση των υδραυλικών χρόνων παραμονής. Συγκριτικά με την ετερογενή φωτοκατάλυση, η ομογενής photo-Fenton, αποδεικνύεται αποτελεσματικότερη στη μείωση του αρχικού οργανικού φορτίου των αποβλήτων και στην ενίσχυση της βιοδιασπασιμότητας, ακόμα και για μικρές συγκεντρώσεις $[Fe^{3+}]$ της τάξεως των 20mg/l(Oller et al., 2007).

Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, παρόλο που υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός μελετών όσον αφορά την επεξεργασία τους είτε με την εφαρμογή βιολογικών μεθόδων είτε με την εφαρμογή ΠΟΜΑ, πολύ λίγες διαθέσιμες πληροφορίες υπάρχουν για την εφαρμογή υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας(Benitez et al., 2003, Souza et al., 2012).

Οι Benitez et al., μελέτησαν την χημική οξείδωση παρουσία όζοντος, ως στάδιο προεπεξεργασίας, ακολουθούμενη από αερόβια επεξεργασία ενεργούς ιλύος. Η εφαρμογή του συγκεκριμένου συστήματος επεξεργασίας, είχε ως αποτέλεσμα τόσο την απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα, όσο και τη βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της παραγόμενης ιλύος (Benitez et al, 2003).

Η βιωσιμότητα της εφαρμογής ενός υβριδικού συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, με τη διεργασία photo-Fenton, να χρησιμοποιείται ως στάδιο προεπεξεργασίας των αποβλήτων με σκοπό τη μείωση του οργανικού φορτίου και την ενίσχυση της βιοδιασπασιμότητας, διερευνήθηκε από τους Souza et al. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας κατέδειξαν τη σημαντική συνεισφορά της διεργασίας photo-Fenton στην ενίσχυση της βιοδιασπασιμότητας των λυμάτων εξαιτίας της ταχύτατης αποδόμησης των πολυφαινόλων και ταυτόχρονα της αύξησης των καρβοξυλικών μορίων χαμηλού μοριακού βάρους και κατά συνέπεια την αύξηση του λόγου BOD_5/COD , ο οποίος αποτελεί ένδειξη της αύξησης της βιοαποικοδομησιμότητας των αποβλήτων(Souza et al., 2012).

2.5 Η Κυπριακή πραγματικότητα

2.5.1 Η παραγωγή οίνου στην Κύπρο

Ιστορικά, η Κύπρος είναι συνυφασμένη με την παραγωγή κρασιού, εφόσον η αμπελοκαλλιέργεια και η οινοποίηση στο νησί χρονολογείται από το 5.000 έως το 4.000πΧ. Η Κύπρος ήταν από τις πρώτες χώρες της Ανατολικής Μεσογείου που ανέπτυξε τον τομέα της παραγωγής κρασιού και που διέδωσε στην Ευρώπη πολλά φημισμένα κρασιά(Vrontis and Paliwoda,2008). Σήμερα, η καλλιέργεια αμπελιών στην Κύπρο καταλαμβάνει έκταση 23.500 εκταρίων και η ετήσια παραγωγή σταφυλιών εκτιμάται μεταξύ 120.000 και 140.000 τόνων. Η συγκεκριμένη ποσότητα μεταφράζεται σε 90.000 με 100.000 τόνους εμφιαλωμένου και χύμα κρασιού(Vrontis et al.,2011).

Η Κυπριακή κυβέρνηση, από το 1980, ενθάρρυνε, με την παροχή μέτρων, τη λειτουργία μικρών οινοποιητικών μονάδων, δυναμικότητας 50000-300000 φιαλών ανά έτος, σε κοινότητες πλησίον των περιοχών καλλιέργειας σταφυλιού(Vrontis et al.,2011). Τα μέτρα αυτά είχαν ως αποτέλεσμα σήμερα, να λειτουργούν στο νησί 58 μικρά οινοποιεία γεωγραφικά διασκορπισμένα, παρόλο που η βιομηχανία παραγωγής κρασιού ελέγχεται από

τέσσερις κύριες εταιρείες (ΚΕΟ, ΕΤΚΟ, ΣΟΔΑΠ και ΛΟΕΛ), οι οποίες κατέχουν το 75,5% της αγοράς. Τα μικρά τοπικά οινοποιεία κατέχουν μερίδιο αγοράς 8.5%(Vrontis and Paliwoda,2008).

Τα τελευταία χρόνια, η αυξανόμενη τάση για κατανάλωση κρασιών υψηλής ποιότητας, συνεπάγεται την ταυτόχρονη αύξηση της ποσότητας των αποβλήτων που παράγονται από τα οινοποιεία, εφόσον σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο όγκος των παραγόμενων αποβλήτων ξεπερνά το 20% της συνολικής ποσότητας του παραγόμενου κρασιού(Arvanitoyannis, Ladas & Mavromatis, 2006).

Τα Κυπριακά οινοποιεία, υπό το φως της παγκοσμιοποίησης, επιδιώκουν την ανάπτυξη και υιοθέτηση σύγχρονων διαδικασιών παραγωγής με στόχο την αύξηση της ανταγωνιστικότητας των προϊόντων τους τόσο σε ποιότητα όσο και σε τιμή(Vrontis and Paliwoda,2008). Παρόλα αυτά, το γεγονός ότι, τα πλείστα οινοποιεία είναι μικρής δυναμικότητας οικογενειακές επιχειρήσεις, διασκορπισμένα σε διάφορες περιοχές του νησιού, που δεν διαθέτουν την απαραίτητη υποδομή αλλά ούτε και την οικονομική δυνατότητα να διαχειριστούν κατάλληλα τα παραγόμενα απόβλητα από τις μονάδες τους αυξάνει τον κίνδυνο της απόρριψης στο περιβάλλον ανεπεξέργαστων αποβλήτων, επιφέροντας δυσμενείς βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους(Mosse et al.,2012). Για αυτό και η αναζήτηση αποδοτικών μεθόδων διαχείρισης των υγρών αποβλήτων, χαμηλού κόστους, αποτελεί ύψιστη προτεραιότητα τόσο για τους οινοπαραγωγούς όσο και για τους εμπλεκόμενους αρμόδιους φορείς του κράτους(Mosse et al.,2011).

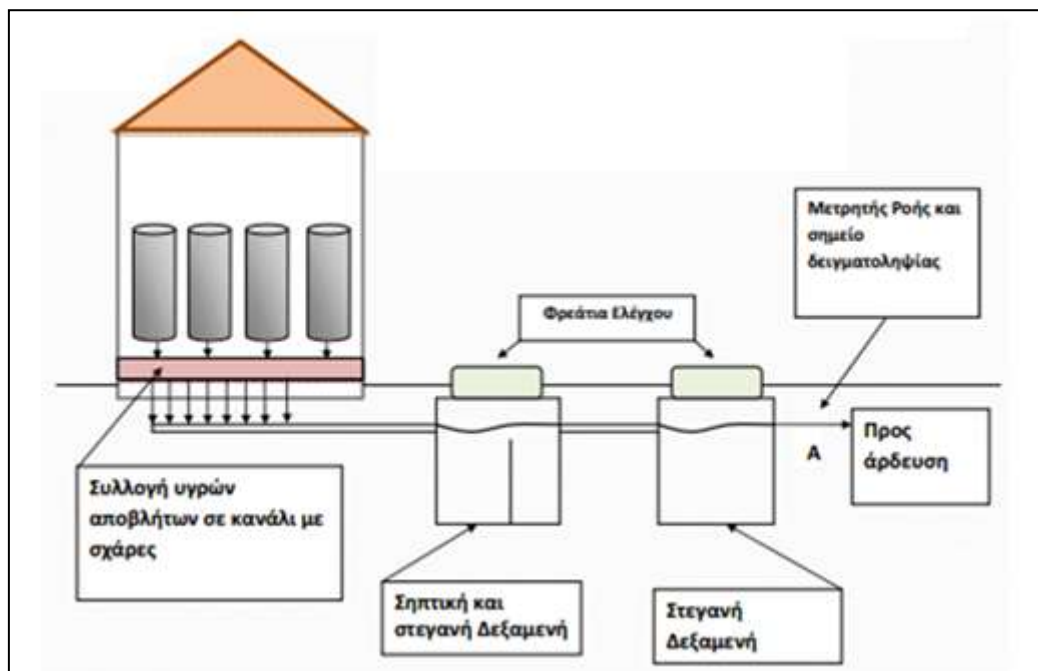
2.5.2 Ανασκόπηση του ισχύοντος νομοθετικού πλαισίου για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων

Το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τους όρους αδειοδότησης των οινοποιείων στην Κύπρο, αναφορικά με τη διαχείριση των στερεών και των υγρών αποβλήτων της παραγωγικής διαδικασίας, καλύπτεται από τους Περί Ελέγχου της Ρύπανσης των Νερών Νόμους του 2002 έως και το 2009. Ο Νόμος Ν.106(Ι)/2002 αποτελεί το βασικό νόμο για τον έλεγχο της ρύπανσης των νερών και του εδάφους από βιομηχανικές και άλλες δραστηριότητες. Ο Νόμος αυτός μαζί με τους τροποποιητικούς Νόμους (Αρ. 106(Ι)/2002, 160(Ι)/2005, 76(Ι)/2006, 22(Ι)/2007, 11(Ι)/2008, 53(Ι)/2008, 68(Ι)/2009 και 78(Ι)/2009) αναφέρονται ως «οι Περί Ελέγχου της Ρύπανσης των Νερών Νόμοι του 2002 μέχρι 2009»(Τμήμα Περιβάλλοντος, <http://www.moa.gov.cy/moa/environment/environment.nsf>).

Ειδικά για τον έλεγχο και την προστασία των νερών από τα απόβλητα των οινοποιείων, ισχύει το Διάταγμα Κ.Δ.Π.38/2007, του 2006, των Περί Ελέγχου της Ρύπανσης των Νερών Νόμων (Γενικοί Όροι Απόρριψης Αποβλήτων από Οινοποιεία), σύμφωνα με το οποίο απαγορεύεται η λειτουργία οποιασδήποτε εγκατάστασης που προκαλεί ή δύναται να προκαλέσει ρύπανση στα νερά ή στο έδαφος, χωρίς προηγουμένως ο φορέας εκμετάλλευσης της εγκατάστασης να έχει εξασφαλίσει άδεια απόρριψης αποβλήτων. Ως εκ τούτου, υπάρχει νομοθετική υποχρέωση, σύμφωνα με την οποία τα οινοποιεία θα πρέπει να υποβάλουν αίτηση στην Αρμόδια Αρχή, που είναι το Τμήμα Περιβάλλοντος, του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, με σκοπό την εξασφάλιση Άδειας Απόρριψης

Αποβλήτων, έτσι ώστε να τους δοθούν κατάλληλοι όροι αναφορικά με τη διαχείριση των αποβλήτων τους.

Επιπλέον, σύμφωνα με το ισχύον εθνικό νομοθετικό καθεστώς, τα οινοποιεία στην Κύπρο, δύναται να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη δυναμικότητα τους. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται τα οινοποιεία που παραλαμβάνουν ποσότητα σταφυλιών πέραν των 1000τόνων/έτος και στα οποία επιβάλλεται η επεξεργασία των υγρών τους αποβλήτων σε αδειοδοτημένο σταθμό επεξεργασίας ο οποίος είτε θα ανήκει στο φορέα εκμετάλλευσης του οινοποιείου, ο οποίος και θα φέρει την αποκλειστική ευθύνη για την ομαλή και απρόσκοπτη λειτουργία του, είτε θα ανήκει σε ανεξάρτητο φορέα. Στη δεύτερη κατηγορία, εντάσσονται τα οινοποιεία που παραλαμβάνουν έως και 1000τόνους σταφυλιών ανά έτος και για τα οποία, σύμφωνα με το Διάταγμα Κ.Δ.Π.38/2007, η ελάχιστη απαίτηση για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων που ισχύει αφορά στη διοχέτευση των αποβλήτων σε σηπτική, στεγανοποιημένη δεξαμενή, για κατακράτηση των στερεών και στη συνέχεια σε άλλη στεγανοποιημένη δεξαμενή, από την οποία, δεδομένου ότι πληρούν τις απαιτήσεις του Κώδικα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής Κ.Δ.Π.263/2007, μπορούν να διατεθούν για σκοπούς άρδευσης(Διάγραμμα 2.5).



Διάγραμμα 2.5: Ελάχιστη απαίτηση για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων οινοποιείων σύμφωνα με το Διάταγμα Κ.Δ.Π.38/2007.
(http://www.eng.ucy.ac.cy/winec/Conference_gr.html)

2.5.3 Όγκος παραγόμενων υγρών αποβλήτων και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Τόσο οι όγκοι όσο και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων υγρών αποβλήτων των οινοποιείων στην Κύπρο, ποικίλουν ανάλογα με τη δυναμικότητα της μονάδας παραγωγής

και τις εφαρμοζόμενες πρακτικές οινοποίησης και καθαρισμού του εξοπλισμού και των χώρων παραγωγής από την εκάστοτε μονάδα. Επιπρόσθετα, ο εποχικός χαρακτήρας της διαδικασίας της οινοποίησης, αποτελεί ίσως το σημαντικότερο παράγοντα για τη διακύμανση του όγκου και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων, με τους μεγαλύτερους όγκους να παράγονται την περίοδο οινοποίησης η οποία ξεκινά περί τα μέσα Αυγούστου και ολοκληρώνεται περί τα τέλη Οκτωβρίου.

Σε Εθνικό επίπεδο δεν τηρούνται επίσημα στοιχεία αναφορικά με τη συνολική ετήσια παραγωγή υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Μετά από έρευνα πεδίου, που διενεργήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, εκτιμάται ότι, ένα μικρομεσαίο οινοποιείο δυναμικότητας παραγωγής 100.000-120.000 φιαλών/έτος και ετήσιας παραλαβής σταφυλιών περί τους 180τόνους παράγει 70-85 τόνους υγρών αποβλήτων την περίοδο της οινοποίησης και εμφιάλωσης (Αύγουστος - Νοέμβριος).

Τυπικές τιμές των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων από Κυπριακά οινοποιεία, σύμφωνα με στοιχεία του Τμήματος Περιβάλλοντος του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με τις προδιαγραφές ποιότητας του ανακυκλωμένου νερού, σύμφωνα με το ισχύον Εθνικό Νομοθετικό Πλαίσιο, παρατίθενται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6: Ποιοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων από Κυπριακά Οινοποιεία και ισχύον Νομοθετικό Πλαίσιο(Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος)

Παράμετρος	Τιμή	Προδιαγραφές ποιότητας ανακυκλωμένου νερού για σκοπούς άρδευσης Κ.Δ.Π 269/2005	Προδιαγραφές ποιότητας ανακυκλωμένου νερού από σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων 91/271/ΕΟΚ
pH	4-6,5		
Θερμοκρασία	Περιβάλλοντος		
Χρώμα	Κόκκινο-καφέ		
Οσμή	Έντονη-ξινή		
BOD5 (mg/L)	240-8100	10 – 70 ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας	25
COD (mg/L)	5640-11670		125
Αιωρούμενα Στερεά(mg/L)	700-1800	10 – 45 ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας	
Λίπη και Έλαια(mg/L)	2-11		
Ολικός Φώσφορος(mg/L)	3-13,5		1-2
Ολικά Στερεά(mg/L)	3900-7700		35-60
Ολικό Άζωτο(mg/L)	9-18		10-15

2.5.4 Υφιστάμενες μέθοδοι διαχείρισης των υγρών αποβλήτων

Ο τομέας της οινοποίησης στην Κύπρο, κατά κύριο λόγο, ελέγχεται από τις τέσσερις μεγάλες οινοβιομηχανίες (ΚΕΟ, ΕΤΚΟ, ΣΟΔΑΠ, ΛΟΕΛ), εκ των οποίων μόνο οι τρεις διαθέτουν μονάδες βιολογικού καθαρισμού για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά τις διεργασίες οινοποίησης.

Στα πλείστα οινοποιεία της χώρας, τα παραγόμενα υγρά απόβλητα δεν υπόκεινται σε καμιά επεξεργασία, γεγονός που οφείλεται στο χαλαρό νομοθετικό πλαίσιο που διέπει την επεξεργασία και διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων (Κ.Δ.Π.38/2007) σύμφωνα με τις πρόνοιες του οποίου οινοποιεία με ετήσια παραλαβή σταφυλιών μικρότερη των 1000 τόνων, δεν υποχρεούνται να επεξεργάζονται τα απόβλητα αρκεί να τα διοχετεύουν σε στεγανοποιημένη σηπτική δεξαμενή και εν συνεχεία σε άλλη στεγανοποιημένη δεξαμενή, από την οποία, θα μπορούν να χρησιμοποιούνται για σκοπούς άρδευσης.

Υβριδικό σύστημα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων λειτουργεί τα τελευταία χρόνια σε οινοποιείο μεσαίας δυναμικότητας, σε κοινότητα της επαρχίας Λεμεσού, στο οποίο υπάρχει μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που βασίζεται στη βιολογική επεξεργασία με χρήση μεμβρανών που ακολουθείται από τεχνολογία προηγμένης χημικής οξειδωσης με χρήση ηλιακού φωτός (photo-Fenton). Η μονάδα βιολογικής επεξεργασίας συνίσταται από το διαμέρισμα προαερισμού, στο οποίο γίνεται οξειδωση των οργανικών ενώσεων μέσω αερισμού και στο διαμέρισμα μεμβρανών το οποίο γίνεται ο διαχωρισμός του καθαρού προϊόντος και της ενεργούς ιλύος. Η επακόλουθη μονάδα ηλιακής χημικής οξειδωσης photo-Fenton, χρησιμοποιεί ηλιακό συλλέκτη τύπου CPC (compound parabolic collectors) και έχει σχεδιαστεί κατά τρόπο ώστε να μπορεί να επεξεργάζεται μέρος ή το σύνολο του προϊόντος εκροής από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού.

Πιλοτικό υβριδικό σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μονάδα βιολογικής οξειδωσης (SBR) και φίλτρα άμμου σε συνδυασμό με ετερογενή φωτοχημική οξειδωση (photo-Fenton), λειτούργησε και σε οινοποιείο της επαρχίας Πάφου. Το εν λόγω σύστημα λειτούργησε ιδιαίτερα αποτελεσματικά επιτυγχάνοντας 95% μείωση της αρχικής τιμής του COD των υγρών αποβλήτων (Anastasiou et al., 2009).

2.6 Συμπεράσματα

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, αποτελεί ισχυρή πρόκληση, εφόσον η ανεξέλεγκτη απόρριψη τους στο περιβάλλον ή η χρήση τους για σκοπούς άρδευσης χωρίς καμιά προεπεξεργασία, συνδέεται με δυσμενείς περιβαλλοντικές και κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις. Συνεπώς, η επιλογή της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας των εν λόγω αποβλήτων, συνιστά ένα πρόβλημα πολυκριτηριακής ανάλυσης

Παράγοντες όπως το υψηλό οργανικό φορτίο, η μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες καθώς ο εποχικός χαρακτήρας των αποβλήτων των οινοποιείων, που συνεπάγεται μεταβλητότητα στη σύσταση και στον όγκο τους, καθιστούν δύσκολη την επεξεργασία του και ταυτόχρονα την εφαρμογή συμβατικών βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας αναποτελεσματική. Τα ευρήματα της βιβλιογραφικής έρευνας απαντούν στα ερευνητικά ερωτήματα της παρούσης διατριβής, αναφορικά με το κατά πόσον υπάρχει βέλτιστη τεχνολογία επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, εφόσον καταδεικνύουν ότι οι μέθοδοι ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης, δύναται να εφαρμοστούν αποτελεσματικά για την αποικοδόμηση ενός σημαντικού ποσοστού του υψηλού οργανικού φορτίου. Επιπρόσθετα, η εφαρμογή τους, ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν τη βιολογική επεξεργασία, φαίνεται να αποτελεί μια δόκιμη λύση για την επίτευξη της πλήρους ανοργανοποίησης των συγκεκριμένων αποβλήτων.

Η ομογενής διεργασία photo Fenton, υπερτερεί έναντι των υπολοίπων τεχνικών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, εφόσον πέραν των υψηλών ποσοστών αποδόμησης του οργανικού φορτίου, έχει τη δυνατότητα χρήσης του ηλιακού φωτός ως πηγής ακτινοβολίας, γεγονός που την καθιστά οικονομικότερη και περιβαλλοντικά φιλικότερη τεχνολογία. Οι κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την εφαρμογή της photo Fenton, είναι το pH της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου [H₂O₂] και η συγκέντρωση του σιδήρου.

Αξιόλογα ποσοστά αποδόμησης του οργανικού φορτίου παρουσιάζουν και οι λοιπές διεργασίες ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης, με την ετερογενή φωτοκατάλυση με καταλύτη TiO₂ να είναι η λιγότερο αποτελεσματική. Στην προκειμένη περίπτωση οι κρίσιμες παράμετροι είναι το pH της διεργασίας, ο ρυθμός ροής του οξειδωτικού μέσου, το οποίο μπορεί να είναι το οξυγόνο ή αέρας και η συγκέντρωση του καταλύτη, η οποία όσο αυξάνεται επηρεάζει αρνητικά την ταχύτητα αποδόμησης του αποβλήτου.

Παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα αναφορικά με τις αποδόσεις των διεργασιών φωτοκατάλυσης στην αποδόμηση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων των οινοποιείων, σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η πλειονότητα των εν λόγω μελετών διεξάγεται σε εργαστηριακή κλίμακα, με τη χρήση συνθετικών δειγμάτων που προσομοιάζουν με τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων. Το γεγονός αυτό εμπεριέχει τον κίνδυνο της αναφοράς μεγαλύτερων τιμών απόδοσης για την εκάστοτε διεργασία, λόγω της απουσίας ενδιάμεσων προϊόντων που παράγονται κατά την αποδόμηση πραγματικών αποβλήτων από οινοποιεία και τα οποία επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των διεργασιών.

Κατά την ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας, ελλείψεις εντοπίζονται αναφορικά με τη μελέτη της παραγωγής και της επίδρασης των ενδιάμεσων προϊόντων στην απόδοση των διεργασιών φωτοκατάλυσης στις μελέτες που διεξήχθησαν σε πιλοτική κλίμακα καθώς και αναφορικά με την οικονομική διάσταση της εφαρμογής των τεχνικών φωτοκατάλυσης τόσο ως μεμονωμένο σύστημα επεξεργασίας όσο και ως τεχνολογία προεπεξεργασίας των αποβλήτων πριν τη βιολογική επεξεργασία, παρόλο που η συγκεκριμένη παράμετρος είναι κρίσιμη για την εφαρμογή της εκάστοτε τεχνολογίας σε βιομηχανική κλίμακα.

Αναφορικά με τη διαχείριση και επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από τα Κυπριακά οινοποιεία, τα ευρήματα είναι απογοητευτικά εφόσον καταδεικνύουν ότι στα πλείστα οινοποιεία τα υγρά απόβλητα δεν υφίστανται καμία επεξεργασία και χρησιμοποιούνται από

τους οινοπαραγωγούς για σκοπούς άρδευσης των αμπελώνων. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ανεπαρκές Εθνικό νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία και το ελλιπές σύστημα ελέγχου, το οποίο ευνοεί την ανεξέλεγκτη διάθεση των ανεπεξέργαστων αποβλήτων στο περιβάλλον.

Κεφάλαιο Τρίτο

3. Μεθοδολογία επιλογής της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων

3.1 Σκοπός και στόχοι

Εξετάζοντας τις επιπτώσεις από την απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία στο περιβάλλον ή από τη χρήση τους για σκοπούς άρδευσης χωρίς οποιαδήποτε προεπεξεργασία, συμπεραίνεται ότι η επιλογή της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συνιστά ένα πολυκριτηριακό πρόβλημα.

Σκοπό τη εφαρμογής της πολυκριτηριακής ανάλυσης, αποτελεί η αξιολόγηση των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης καθώς και των υβριδικών συστημάτων που συνδυάζουν τη φωτοκατάλυση, ως στάδιο προεπεξεργασίας των αποβλήτων με την αερόβια επεξεργασία, στη βάση οικονομικών, περιβαλλοντικών, τεχνικών και κοινωνικών κριτηρίων. Προς το σκοπό αυτό, εφαρμόζεται το μοντέλο της Αναλυτικής Ιεράρχησης (AHP) για την κατά ζεύγη σύγκριση των υποψηφίων τεχνολογιών και τελικώς την επιλογή της βέλτιστης εξ αυτών.

Οι επιμέρους στόχοι που εξυπηρετούνται από την εφαρμογή του πολυκριτηριακού μοντέλου της AHP περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό της πιο βιώσιμης μεθόδου για την επεξεργασία των βεβαρυμένων υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία. Ως εκ τούτου, περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό της τεχνολογίας με το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος σε συνδυασμό με το υψηλότερο ποσοστό αποδόμησης του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων, ώστε να καθίσταται ελκυστική προς υιοθέτηση σε βιομηχανική κλίμακα και ταυτόχρονα να ικανοποιούν τις νομοθετικές απαιτήσεις για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων. Επιπρόσθετα, περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό της τεχνολογίας με το μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, ώστε να διασφαλίζεται η προστασία του περιβάλλοντος και να επιτυγχάνεται η κοινωνική της αποδοχή.

3.2 Ερωτήματα εμπειρικής έρευνας

Τα ερευνητικά ερωτήματα στα οποία καλείται να δώσει απαντήσει η εφαρμογή της πολυκριτηριακής ανάλυσης, βάση των οποίων επιλέγονται τα κριτήρια αξιολόγησης των υποψηφίων τεχνολογιών επεξεργασίας, είναι τα εξής:

1. Ποια μέθοδος φωτοκατάλυσης είναι η οικονομικά βιωσιμότερη στη βάση της ανάλυσης κόστους - αποτελεσματικότητας; Στο πλαίσιο αυτό αναζητείται η μέθοδος με το συγκριτικά χαμηλότερο κόστος και ταυτόχρονα την καλύτερη δυνατή απόδοση, λαμβάνοντας ως δείκτη το ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα TOC του αποβλήτου,
2. Ποια εκ των υπό αξιολόγηση τεχνικών φωτοκατάλυσης κρίνεται ως περιβαλλοντικά φιλικότερη, στη βάση της Ανάλυσης του Κύκλου Ζωής των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης και της μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων στο έδαφος ή της χρήσης τους για σκοπούς άρδευσης, ώστε η εφαρμογή της να συνεπάγεται περιβαλλοντικό και κοινωνικό όφελος;
3. Η εφαρμογή μίας εκ των τεχνικών της φωτοκατάλυσης, στην προκειμένη περίπτωση είναι η βέλτιστη λύση για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας των βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων των οινοποιείων ή καθίσταται βέλτιστη εάν εφαρμοστεί συνδυαστικά με την βιολογική επεξεργασία;

3.3 Ορισμός εναλλακτικών σεναρίων που θα αξιολογηθούν με την πολυκριτηριακή ανάλυση

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, τα εναλλακτικά σενάρια που εξετάζονται είναι:

- Η φωτόλυση με οξειδωτικό μέσο το H_2O_2 ($H_2O_2/h\nu$),
- Η διεργασία ομογενούς φωτοκατάλυσης photo Fenton, υπό την επίδραση ηλιακού φωτός ($Fe^{2+}/H_2O_2/h\nu$),
- Η ομογενής φωτοκατάλυσης $O_3/H_2O_2/UV$,
- Η ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη το TiO_2 , υπό την επίδραση ηλιακού φωτός ($TiO_2/H_2O_2/h\nu$),
- Το υβριδικό σύστημα επεξεργασίας με εφαρμογή της ομογενούς photo Fenton, ως μέθοδο προεπεξεργασίας ακολουθούμενη από βιολογική επεξεργασία ($Fe^{2+}/H_2O_2/h\nu$ -Βιολ.)

Τα συγκεκριμένα εναλλακτικά σενάρια επιλέχθηκαν ώστε να τύχουν πολυκριτηριακής αξιολόγησης, εφόσον σύμφωνα με τα ευρήματα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης η εφαρμογή τους δύναται να επιφέρει σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου στα οργανικά απόβλητα των οινοποιείων και ενισχύει σημαντικά την ικανότητα των αποβλήτων προς βιοαποικοδόμηση.

3.4 Πολυκριτηριακή Ανάλυση με τη Μέθοδο της Αναλυτικής Ιεράρχησης

3.4.1 Η μέθοδος της αναλυτικής ιεράρχησης AHP

Η μέθοδος της αναλυτικής ιεράρχησης (Analytic Hierarchy Process - AHP), είναι ένα από τα πιο ευρέως εφαρμοσμένα εργαλεία ανάλυσης πολλαπλών κριτηρίων. Η AHP, αποτελεί μια εκ των πλέον διαδεδομένων τεχνικών πολυκριτηριακής ανάλυσης η οποία αναπτύχθηκε από τον Thomas Saaty την περίοδο 1971 με 1975 (Britain & Avenue, 1987). Εκτοτε, εφαρμόζεται για την επίλυση προβλημάτων σε διάφορους τομείς, με σκοπό την επιλογή βέλτιστης λύσης, την αξιολόγηση εναλλακτικών λύσεων, την ανάλυση κόστους – οφέλους, τη διαμόρφωση στρατηγικών πολιτικής, το σχεδιασμό και την ανάπτυξη, τη διατύπωση προβλέψεων, την κατανομή πόρων κλπ (Vaidya & Kumar, 2006). Επιπρόσθετα, η μέθοδος AHP, έχει αναγνωριστεί από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα ως ένα σταθερό και ευέλικτο εργαλείο πολυκριτηριακής ανάλυσης, το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για την επίλυση πολύπλοκων προβλημάτων λήψης απόφασης (Bottero, Comino & Riggio, 2011).

Η ιδιαιτερότητα της εν λόγω τεχνικής, που καθιστά την εφαρμογή της ελκυστική στους λήπτες αποφάσεων, αφορά στην δυνατότητα συνδυασμού της με άλλες μεθόδους ανάλυσης, όπως για παράδειγμα τον γραμμικό προγραμματισμό (Vaidya & Kumar, 2006). Επιπρόσθετα, η AHP, δεν απαιτεί συνέπεια από μέρους του λήπτη απόφασης, στη βαθμολόγηση των κριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων, εφόσον ο βαθμός συνέπειας υπολογίζεται και γνωστοποιείται στον εκάστοτε λήπτη απόφασης μέσω του δείκτη συνέπειας (Consistency Index), σύμφωνα με τον οποίοι θα αποφασίσει κατά πόσο η βαθμολογία είναι αξιόπιστη ή όχι.

Η μέθοδος AHP, έχει σχεδιαστεί για να δομήσει μια διαδικασία λήψης αποφάσεων σε ένα σενάριο το οποίο επηρεάζεται από πολλούς ανεξάρτητους παράγοντες. Κατά την ανάλυση, ένα πολύπλοκο πρόβλημα μπορεί να διαιρεθεί σε πολλά υπο-προβλήματα που οργανώνονται ιεραρχικά σε διάφορα επίπεδα, όπου κάθε επίπεδο υποδηλώνει μια σειρά από κριτήρια που σχετίζονται με το εκάστοτε υπο-πρόβλημα. Το ανώτατο επίπεδο της ιεραρχίας υποδηλώνει το στόχο που θα πρέπει να επιτευχθεί για την επίλυση του προβλήματος και τα ενδιάμεσα επίπεδα υποδηλώνουν τα κριτήρια που επηρεάζουν τον επιθυμητό στόχο. Στη βάση της ιεραρχίας παρατίθενται τα εναλλακτικά σενάρια μέσω των οποίων δύναται να επέλθει η επίτευξη του στόχου. Η μέθοδος AHP επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση τόσο μεταξύ των κριτηρίων όσο και μεταξύ των εναλλακτικών σεναρίων (Bottero, Comino & Riggio, 2011).

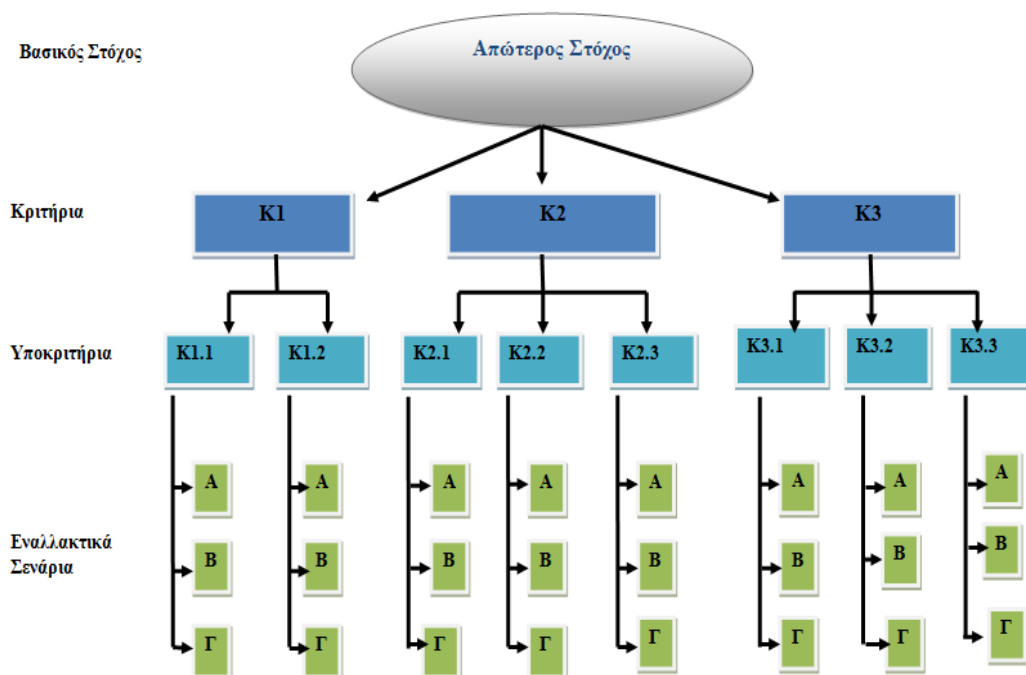
Η ανάλυση AHP, βασίζεται σε τρεις θεμελιώδεις αρχές: (α) την αποδόμηση του προβλήματος σε υπο-προβλήματα (β) την κατά ζεύγη σύγκριση των κριτηρίων και των διαφόρων εναλλακτικών σεναρίων και (γ) τη σύνθεση των προτιμήσεων (Bottero, Comino & Riggio, 2011). Η μέθοδος AHP, διεκπεραιώνεται μέσω τεσσάρων βημάτων ως εξής:

1. Αποδόμηση του προβλήματος σε υπο-προβλήματα και κατασκευή ιεραρχικής δομής,
2. Η κατά ζεύγη σύγκριση μεταξύ των στοιχείων απόφασης και η σύνθεση προτιμήσεων,
3. Ο υπολογισμός των σχετικών βαρών με σκοπό την εκτίμηση προτεραιοτήτων για τα στοιχεία του προβλήματος,

4. Η σύνθεση των προτιμήσεων για τα εναλλακτικά σενάρια επίλυσης του προβλήματος.

3.4.2 Το μαθηματικό υπόβαθρο της μεθόδου αναλυτικής ιεράρχησης AHP

Το πρώτο βήμα της ανάλυσης συνίσταται στη διαίρεση του προβλήματος σε διάφορα επίπεδα κατά τρόπο που να σχηματίζουν μια ιεραρχική δομή. Η ιεραρχική δομή αντιπροσωπεύει ένα μοντέλο συσχετίσεων ανάμεσα στον κύριο στόχο, που επιθυμείται να επιτευχθεί, τα κριτήρια και υποκριτήρια που αποτελούν τα αντικείμενα του προβλήματος και τα εναλλακτικά σενάρια (Διάγραμμα 3.1).



Διάγραμμα 3.1: Η ιεραρχική δομή στη μέθοδο της Αναλυτικής Ιεράρχησης –AHP (Gilleard & Yat-lung, 2004)

Η αποδόμηση του προβλήματος, κατά τον τρόπο αυτό, διευκολύνει την επίλυση σύνθετων πολυδιάστατων προβλημάτων στα οποία είναι δύσκολο να συγκριθούν τα εναλλακτικά σενάρια με τον απευθείας στόχο. Ο αριθμός των επιπέδων καθώς και ο βαθμός λεπτομέρειας της ιεραρχίας καθορίζεται τόσο από τη φύση του προβλήματος όσο και από τον λήπτη απόφασης.

Το δεύτερο βήμα της μεθόδου AHP, το ποίο αποτελεί και το βασικότερο στοιχείο της, είναι η κατά ζεύγη σύγκριση των στοιχείων κάθε επιπέδου της ιεραρχικής δομής, δηλαδή των κριτηρίων των υποκριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων, που διέπουν το πρόβλημα, με βάση το βαθμό προτίμησης αναφορικά με τον στόχο του επιπέδου της κορυφής. Προς το σκοπό αυτό κατασκευάζονται μήτρες συγκρίσεως για τη σύγκριση των στοιχείων του ενός επιπέδου της ιεραρχίας με τα στοιχεία του αμέσως ανώτερου επιπέδου κ.ο.κ. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη σύγκριση όλων των εναλλακτικών σεναρίων με όλα τα κριτήρια και

υποκριτήρια που σχετίζονται με τον γενικό στόχο. Τα στοιχεία εισόδου στις μήτρες σύγκρισης, τα οποία εκπροσωπούν την έκφραση των προτιμήσεων του λήπτη απόφασης, προκύπτουν από τη θεμελιώδη κλίμακα του Saaty, η οποία είναι μια ποιοτική κλίμακα που περιλαμβάνει τιμές από το 1 έως το 9. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιούνται από του λήπτες αποφάσεων με σκοπό τη συγκριτική αξιολόγηση ως ίσης (1), μέτρια ισχυρής (3), ισχυρής (5), πολύ ισχυρής (7) και πάρα πολύ ισχυρής (9) σπουδαιότητας (Πίνακας) (Britain & Avenue, 1987, Saaty, 1990, Karimi et al., 2011, Bottero, Comino & Riggio, 2011).

Πίνακας 3.1: Η θεμελιώδης κλίμακα του Saaty (Saaty, 1990)

Τιμή	Ορισμός	Ερμηνεία
1	Ίσης σπουδαιότητας	Τα συγκρινόμενα κριτήρια ή εναλλακτικά σενάρια είναι ίσης σπουδαιότητας.
3	Μέτρια ισχυρής σπουδαιότητας	Το ένα κριτήριο ή εναλλακτικό σενάριο είναι λίγο πιο σπουδαίο σε σχέση με το άλλο.
5	Ισχυρής σπουδαιότητας	Το ένα κριτήριο ή εναλλακτικό σενάριο είναι αρκετά πιο σπουδαίο σε σχέση με το άλλο.
7	Πολύ ισχυρής σπουδαιότητας	Το ένα κριτήριο ή εναλλακτικό σενάριο είναι πολύ πιο σπουδαίο σε σχέση με το άλλο.
9	Πάρα πολύ ισχυρής σπουδαιότητας	Το ένα κριτήριο ή εναλλακτικό σενάριο είναι απόλυτα πιο σπουδαίο σε σχέση με το άλλο.
2,4,6,8	Ενδιάμεσες τιμές	Οι ενδιάμεσες τιμές εκφράζουν ενδιάμεσες προτιμήσεις. Χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται συμβιβασμός
1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/7, 1/8, 1/9	Αν ένα κριτήριο ή ένα εναλλακτικό σενάριο συγκρινόμενο με ένα δεύτερο κριτήριο ή εναλλακτικό σενάριο αντιστοιχεί σε μια τιμή, τότε το δεύτερο κριτήριο ή εναλλακτικό σενάριο, έχει την αντίστροφη τιμή εάν συγκριθεί με το πρώτο.	

Με βάση την κλίμακα προτιμήσεων του Saaty, το σύνολο των πιθανών διαβαθμίσεων της προτίμησης είναι $P = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/7, 1/8, 1/9\}$. Συνεπώς, η κλίμακα που προτάθηκε από τον Saaty, αποτελεί τη μαθηματική προσέγγιση των προτιμήσεων και της σπουδαιότητας των κριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων, που αποδίδεται από το λήπτη απόφασης. Παρόλα αυτά, σε περίπτωση που υπάρχει μια ακριβής μέτρηση αναφορικά με την προτίμηση ενός κριτηρίου, ή εναλλακτικού σεναρίου έναντι κάποιου άλλου, τότε υπάρχει δυνατότητα στη χρήση της ακριβούς μέτρησης.

Οι μήτρες για τις κατά ζεύγη συγκρίσεις οι οποίες έχουν τη μορφή πίνακα διαστάσεων $n \times n$, ως εξής (Πίνακας 3.2):

Πίνακας 3.2: Μορφή μήτρας σύγκρισης για την κατά ζεύγη αξιολόγηση στην AHP

Κριτήρια	K1	K2	K3
K1	α_{11}	α_{12}	α_{13}
K2	α_{21}	α_{22}	α_{23}
K3	α_{31}	α_{32}	α_{33}
Kn	α_{n1}	α_{n2}	α_{n3}

Τα α_{ij} αντιπροσωπεύουν τη σύγκριση του ζεύγους των στοιχείων i και j ενός επιπέδου της ιεραρχικής δομής. Για τις τιμές α_{ij} ισχύουν οι εξής προϋποθέσεις (Saaty, 1990):

- $\alpha_{ij} > 1$, εάν το στοιχείο i είναι μεγαλύτερης προτίμησης σε σχέση με το j
- $\alpha_{ij} < 1$, εάν το στοιχείο i είναι μικρότερης προτίμησης σε σχέση με το j
- $\alpha_{ij} = 1$ εάν τα δύο στοιχεία είναι ίσης προτίμησης
- $\alpha_{ij} = 1/\alpha_{ji}$, για κάθε i, j

Το τρίτο βήμα της μεθόδου AHP, αφορά στην παραγωγή των σχετικών βαρών (weights) για τα στοιχεία ενός επιπέδου της ιεραρχικής δομής με τα στοιχεία του αμέσως επόμενου επιπέδου, τα οποία παράγονται από τους πίνακες σύγκρισης με τη μέθοδο του ιδιοδιανύσματος. Η φιλοσοφία του Saaty για τον υπολογισμό των σχετικών βαρών με τη μέθοδο του ιδιοδιανύσματος, βασίζεται στο ότι στην πραγματικότητα, ο λήπτης απόφασης δεν γνωρίζει τις ακριβείς τιμές των βαρών προτίμησης ενός κριτηρίου ή ενός εναλλακτικού σεναρίου έναντι κάποιου άλλου για αυτό και χρησιμοποιείται το εκτιμώμενο διάνυσμα w , με σκοπό την προσέγγιση των πραγματικών σχετικών βαρών.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η σύγκριση κατά ζεύγη απεικονίζεται σε μορφή τετραγωνικού πίνακα A διαστάσεων $n \times n$, όπου A_1, A_2, \dots , είναι τα στοιχεία των επιπέδων της ιεραρχικής δομής και w_1, w_2, \dots, w_n , είναι τα βάρη:

$$A = \begin{array}{c|cccc} & A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ \hline A_1 & w_1/w_1 & w_1/w_2 & \dots & w_1/w_n \\ A_2 & w_2/w_1 & w_2/w_2 & \dots & w_2/w_n \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ A_n & w_n/w_1 & w_n/w_2 & \dots & w_n/w_n \end{array}$$

Για τον υπολογισμό του ιδιοδιανύσματος ακολουθείται μια επαναληπτική διαδικασία, άλγεβρας πινάκων σύμφωνα με την οποία:

- 1) Ο πίνακας με τις τιμές των βαρών που αντικατοπτρίζουν τις προτιμήσεις μεταξύ των εναλλακτικών σεναρίων ή των κριτηρίων, τετραγωνοποιείται και τα στοιχεία του νέου πίνακα που προκύπτει αθροίζονται κατά σειρά,
- 2) Υπολογίζονται τα κανονικοποιημένα βάρη, από τη διαίρεση του πιο πάνω αθροίσματος με το άθροισμα των στοιχείων όλου του πίνακα, ώστε το τελικό

άθροισμα των βαρών να είναι ίσο με 1. Από τη διαδικασία της κανονικοποίησης προκύπτει το ιδιοδιάνυσμα, το οποίο ουσιαστικά εκφράζει μια προσέγγιση των προτιμήσεων,

- 3) Ο πίνακας υψώνεται εκ νέου στο τετράγωνο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται από την αρχή και ολοκληρώνεται όταν η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών προσεγγίσεων των βαρών (w) είναι μηδενική.

Τέλος στο τέταρτο βήμα της AHP, γίνεται η σύνθεση των προτιμήσεων για τα εναλλακτικά σενάρια που αποτελούν τη λύση του προβλήματος. Η σύνθεση των προτιμήσεων, γίνεται με τη χρήση και πάλι άλγεβρας πινάκων και επιτυγχάνεται με τον πολλαπλασιασμό μεταξύ των πινάκων με τα σχετικά βάρη, για τα στοιχεία από το κατώτερο επίπεδο της πυραμίδας με το ανώτερο επίπεδο.

3.4.3 Εγκυρότητα και συνέπεια της μεθόδου αναλυτικής ιεράρχησης AHP

Το γεγονός ότι η μέθοδος AHP, βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στις προτιμήσεις του λήπτη απόφασης, συνεπάγεται την εμφάνιση ασυνέπειας μεταξύ των προτιμήσεων. Ο βαθμός συνέπειας σχετίζεται άμεσα με την εγκυρότητα της μεθόδου (Ozdemir, 2005).

Κάποιοι παράγοντες που συνεισφέρουν στην ασυνέπεια της μεθόδου μπορεί να οφείλονται στην έλλειψη πληρότητας των πληροφοριών σχετικά με το πρόβλημα, σε ελλείψεις στο σχεδιασμό της δομής του προβλήματος, σε τυχαία σφάλματα, στον λήπτη απόφασης λόγω έλλειψης αντικειμενικότητας ή ελλιπούς συγκέντρωσης και στην περιορισμένη κλίμακα διαβάθμισης των προτιμήσεων.

Για να διασφαλίζεται η συνέπεια στην κατά ζεύγη σύγκριση, απαιτείται η ισχύς των πιο κάτω ιδιοτήτων:

1. Αν $a_{ij} > 1$ και $a_{jk} > 1$, τότε $a_{ik} > 1$
2. $a_{ij} \times a_{jk} = a_{ik}$ για κάθε i, j, k

Τυχόν λανθασμένη εκτίμηση των προτιμήσεων από πλευράς του λήπτη απόφασης, συνεπάγεται παραβίαση της πρώτης ιδιότητας, ενώ η περιορισμένη κλίμακα διαβάθμισης των προτιμήσεων, σύμφωνα με την οποία στις προτιμήσεις μπορούν να δοθούν τιμές από 1 μέχρι 9, δύναται να οδηγήσει σε παραβίαση της δεύτερης ιδιότητας.

Κατά την εφαρμογή της ανάλυσης AHP, υπολογίζεται ο δείκτης συνέπειας (CI, consistency index) με σκοπό την εκτίμηση τυχόν ανακολουθιών στους πίνακες των κατά ζεύγη συγκρίσεων γεγονός που θα πρέπει να οδηγήσει το λήπτη απόφασης στην αναθεώρηση των αρχικών του εκτιμήσεων αναφορικά με τις διατυπωμένες προτιμήσεις μεταξύ των στοιχείων. Ο δείκτης συνέπειας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$CI = (\lambda_{\max} - n) / (n - 1)$$

όπου λ_{\max} είναι η μέγιστη ιδιοτιμή του πίνακα και n είναι η διάσταση του πίνακα.

Από το δείκτη συνέπειας δύναται να υπολογιστεί και ο λόγος συνέπειας (CR, consistency ratio), σύμφωνα με τη σχέση:

$$CR = (CI/RI) \times 100$$

Ο παράγοντας RI (random index), αποτελεί μια μέση τιμή δεικτών συνέπειας που υπολογίζεται από το λογισμικό προσημείωσης, με τυχαίο τρόπο (Ozdemir, 2005). Οι τιμές του RI, κυμαίνονται ανάλογα με το μέγεθος του πίνακα συγκρίσεων και είναι οι εξής:

Πίνακας 3.3: Τιμές παράγοντα RI για τον υπολογισμό του λόγου συνέπειας (Ozdemir, 2005)

Μέγεθος πίνακα	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RI	0	0	0.52	0.89	1.11	1.25	1.35	1.45	1.45	1.49

Για να θεωρείται ένας πίνακας συνεπής και κατά συνέπεια αποδεκτός θα πρέπει οι τιμές του CR, να είναι μικρότερες του 10% (Ozdemir, 2005).

3.4.4 Δυνατά σημεία και αδυναμίες της μεθόδου αναλυτικής ιεράρχησης AHP

Η μέθοδος αναλυτικής ιεράρχησης, χαρακτηρίζεται από μια σειρά πλεονεκτημάτων, με το κυριότερο από αυτά να είναι το γεγονός ότι πρόκειται για μια απλή και ταυτόχρονα αποτελεσματική τεχνική μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η σύνδεση των κριτηρίων με τις διαθέσιμες εναλλακτικές λύσεις, με σκοπό την επίλυση πολυδιάστατων προβλημάτων.

Η μέθοδος AHP, δύναται να χρησιμοποιηθεί για την ιεράρχηση τόσο υλικών όσο και άυλων κριτηρίων (tangible and intangible criteria), γεγονός που επιτρέπει τη χρήση της για την ποσοτικοποίηση ακόμα και μη μετρήσιμων μεγεθών, όπως για παράδειγμα η αποτελεσματικότητα μιας πολιτικής. Παράλληλα, για την κατά ζεύγη σύγκριση των κριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων που διέπουν ένα πρόβλημα, χρησιμοποιείται η απλή κλίμακα του Saaty, η οποία διευκολύνει το λήπτη απόφασης κατά την κρίση του.

Επιπρόσθετα, η ύπαρξη λογισμικών συμβατών με το μαθηματικό υπόβαθρο της AHP καθώς η δυνατότητα συνδυασμού των αποτελεσμάτων της με άλλες μεθόδους όπως για παράδειγμα με το γραμμικό προγραμματισμό και την ανάλυση κόστους οφέλους, καθιστούν την εφαρμογή της ελκυστική για την επίλυση, πάσης φύσεως πολύπλοκων προβλημάτων.

Παρόλα αυτά η AHP, χαρακτηρίζεται από υποκειμενικότητα εφόσον οι κατά ζεύγη συγκρίσεις των κριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων βασίζονται κατά κύριο λόγο στην άποψη του λήπτη απόφασης.

Τέλος, μια σημαντική αδυναμία της AHP, είναι η εμφάνιση του φαινομένου της αντίστροφης κατάταξης, βάση του οποίου σε περίπτωση που επιθυμείται η προσθήκη ενός νέου κριτηρίου ή νέου εναλλακτικού σεναρίου στη λίστα των επιλογών, η κατάταξη των υφιστάμενων κριτηρίων – εναλλακτικών σεναρίων που δεν σχετίζονται με τη νέα προσθήκη, δύναται να αναστραφεί (rank reversal).

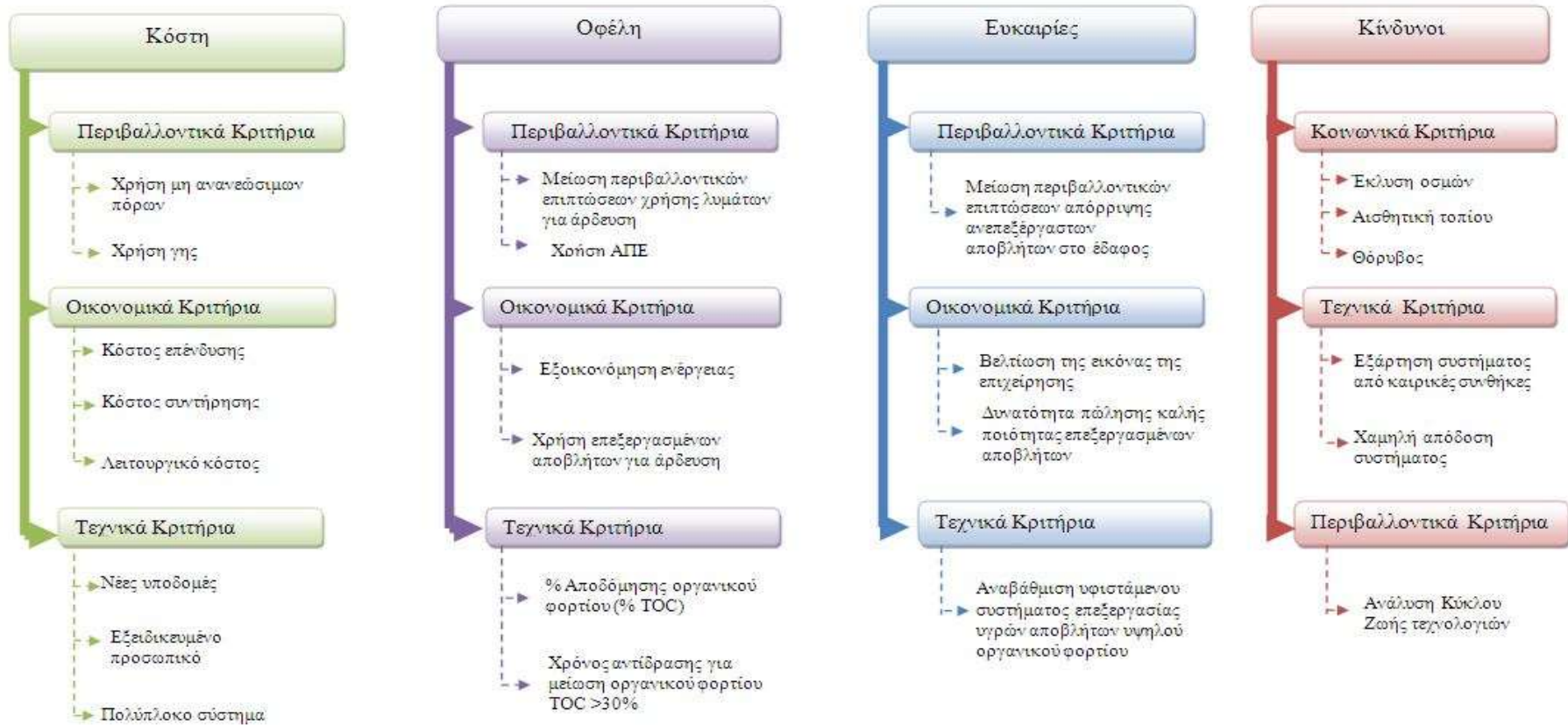
3.5 Κριτήρια Αναλυτικής Ιεράρχησης

Τα κριτήρια που θα χρησιμοποιηθούν στην Αναλυτική Ιεράρχηση(AHP), για την αξιολόγηση των εναλλακτικών σεναρίων πηγάζουν από τις συνιστώσες της αειφόρου ανάπτυξης και ταξινομούνται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες ως εξής (Διάγραμμα 3.2):

- Οφέλη,
- Ευκαιρίες,
- Κόστη και
- Κίνδυνοι.

Οι πιο πάνω κατηγορίες αποτελούν τα κύρια κριτήρια για την επιλογή της βιωσιμότερης, εκ των εναλλακτικών αντιρρυπαντικών τεχνολογιών, για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Τηρώντας τις αρχές της μεθόδου AHP, αναφορικά με τη διαίρεση του προβλήματος σε επιμέρους κριτήρια και υποκριτήρια, κάθε βασική κατηγορία συνίσταται από υποκριτήρια τα οποία είναι περιβαλλοντικά, οικονομικά και τεχνικά (Bottero, Comino & Riggio, 2011).

Επιλογή βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία



Διάγραμμα 3.2: Δέντρο απόφασης για την επιλογή της βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία με τη μέθοδο ΑHP

3.5.1 Κόστη

Τα κόστη που συνδέονται με την εφαρμογή μιας τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, πέρα από οικονομικά, υπό την κλασσική έννοια του όρου, δύναται να είναι περιβαλλοντικά και τεχνικά.

Σε επίπεδο βιομηχανίας, θέματα τα οποία σχετίζονται με το κόστος εφαρμογής των υποψήφιων τεχνολογιών, αποτελούν βασικό κριτήριο λήψης αποφάσεων. Στη βάση αυτή ως υποκριτήρια αξιολόγησης, ορίζονται το κεφαλαιουχικό κόστος της επένδυσης, οι απαιτούμενες δαπάνες συντήρησης του εξοπλισμού και το λειτουργικό κόστος για το οποίο λαμβάνεται υπόψη και το επιπλέον κόστος που απαιτείται για διαχείριση του καταλύτη.

Ως υποκριτήρια των περιβαλλοντικών κριτηρίων της κατηγορίας αυτής ορίζονται το κόστος από την εκμετάλλευση μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων καθώς και το περιβαλλοντικό κόστος που προκύπτει τη χρήση γης για την εγκατάσταση των υποψήφιων τεχνολογιών.

Όσον αφορά τα τεχνικά κριτήρια στην κατηγορία του κόστους, σε αυτά περιλαμβάνονται υποκριτήρια όπως η πολυπλοκότητα της εφαρμογής της κάθε τεχνολογίας αναφορικά με την ευκολία στη χρήση και την ύπαρξη αυτοματισμών ελέγχου των επιμέρους διεργασιών, η απαίτηση για πρόσληψη εξειδικευμένου προσωπικού όπως και η ανάγκη για κατασκευή νέων υποδομών.

3.5.2 Οφέλη

Η κατηγορία αυτή ορίστηκε με σκοπό τη συγκριτική αξιολόγηση των εναλλακτικών τεχνολογιών μέσω των ωφελειών που δύναται να προκύψουν από την εφαρμογή του εκάστοτε σεναρίου.

Στην εν λόγω κατηγορία, περιλαμβάνονται επί μέρους κριτήρια αξιολόγησης τα οποία είναι περιβαλλοντικά, οικονομικά και τεχνικά.

Αναφορικά με τα περιβαλλοντικά κριτήρια, ως υποκριτήρια ορίζονται η συμβατότητα της εκάστοτε τεχνολογίας με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με στόχο την προστασία των φυσικών πόρων, καθώς και η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση του ρεύματος εκροής από το σύστημα επεξεργασίας για σκοπούς άρδευσης.

Στα οικονομικά κριτήρια της κατηγορίας των ωφελειών εμπίπτει το υποκριτήριο της εξοικονόμησης ενέργειας από συμβατικές πηγές και η εξοικονόμηση νερού άρδευσης μέσω της χρήσης επεξεργασμένων αποβλήτων προς το σκοπό αυτό.

Στα τεχνικά κριτήρια εμπίπτουν τα υποκριτήρια της απόδοσης των εναλλακτικών τεχνολογιών αναφορικά με το ποσοστό αποδόμησης τους οργανικού φορτίου των αποβλήτων, μετρούμενο ως ποσοστό μείωσης του TOC καθώς και του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη μείωσης του ποσοστού του ολικού οργανικού άνθρακα πέραν του 30%.

3.5.3 Ευκαιρίες

Η εφαρμογή βιώσιμων τεχνολογιών αντιρρύπανσης, σε κάθε περίπτωση, συνδέεται με τη δημιουργία ευκαιριών στους τομείς εφαρμογής τους. Στην προκειμένη περίπτωση οι ευκαιρίες αυτές είναι περιβαλλοντικές, οικονομικές και τεχνικές.

Ως περιβαλλοντικό κριτήριο στην κατηγορία αυτή ορίζεται η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων στο έδαφος.

Αναφορικά με τις οικονομικές ευκαιρίες που δύναται να προκύψουν αυτές συνδέονται με τη βελτίωση της εικόνας της επιχείρησης-οινοβιομηχανίας από την εφαρμογή περιβαλλοντικά φιλικών τεχνολογιών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων τους, όπως είναι οι τεχνολογίες φωτοκατάλυσης οι οποίες αποτελούν τα εναλλακτικά σενάρια. Επιπρόσθετα, η δυνατότητα πώλησης καλής ποιότητας ανακυκλωμένου νερού, από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, για σκοπούς άρδευσης αποτελεί ένα ακόμα υποκριτήριο αξιολόγησης στην εν λόγω κατηγορία.

Τα τεχνικά υποκριτήρια της κατηγορίας των ευκαιριών σχετίζονται με την αναβάθμιση του υφιστάμενου συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, όπως στην περίπτωση των οινοποιείων.

3.5.4 Κίνδυνοι

Στην κατηγορία των κινδύνων και κατ' επέκταση του ρίσκου που ενδεχομένως να πρέπει να αναλάβει μια οινοβιομηχανία από την εφαρμογή της εκάστοτε αντιρρυπαντικής τεχνολογίας.

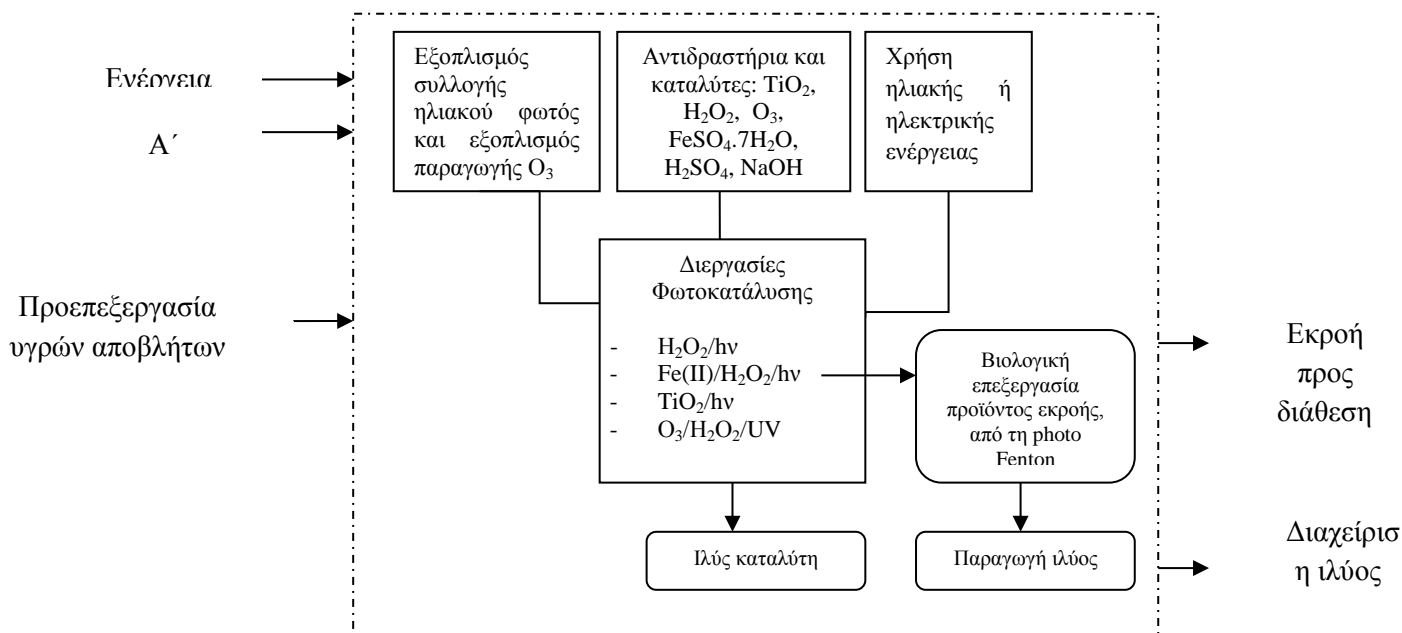
Αναφορικά με τη συγκριτική αξιολόγηση των κινδύνων των υπό εξέταση τεχνολογιών, τα κοινωνικά υποκριτήρια που χρησιμοποιούνται αφορούν στην έκλυση οσμών, στις αρνητικές επιπτώσεις στην αισθητική του τοπίου και στο θόρυβο.

Στην ίδια κατηγορία, ως περιβαλλοντικό υποκριτήριο χρησιμοποιούνται τα δεδομένα αναφορικά με την ανάλυση του κύκλου ζωής της εκάστοτε τεχνολογίας, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφία (Munoz et al., 2006), ενώ ως τεχνικά υποκριτήρια χρησιμοποιούνται η χαμηλή απόδοση του εκάστοτε συστήματος ανάλογα με το ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα καθώς και ο βαθμός στον οποίο επηρεάζεται το εκάστοτε σύστημα από τις μεταβολές στις καιρικές συνθήκες.

3.6 Ορισμός Συστήματος Ανάλυσης

3.6.1 Όρια συστήματος

Για τη συγκριτική αξιολόγηση των εναλλακτικών σεναρίων το «σύστημα» που θα μελετηθεί στη βάση της μεθόδου της Αναλυτικής Ιεράρχησης (AHP) απεικονίζεται στο Διάγραμμα 3.3 και περιλαμβάνεται εντός του πλαισίου των διακεκομμένων γραμμών



Διάγραμμα 3.3: Ορισμός συστήματος για την αξιολόγηση με τη μέθοδο AHP

Οι διεργασίες που περιλαμβάνονται στο προς ανάλυση σύστημα, αφορούν στην κατά ζεύγη αξιολόγηση των εναλλακτικών τεχνολογιών αναφορικά με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούν, συμπεριλαμβανομένων των καταλυτών και των βασικών αντιδραστηρίων καθώς και των πηγών ενέργειας που καταναλώνουν η οποία δύναται να προέρχεται είτε από τον ήλιο (π.χ H₂O₂/hv, Fe(II)/H₂O₂/hv και TiO₂/hv) είτε από το δίκτυο ηλεκτροπαραγωγής (π.χ O₃/H₂O₂/UV). Επιπλέον διεργασίες που εμπίπτουν εντός των ορίων του συστήματος αφορούν στην βιολογική επεξεργασία του ρεύματος εκροής από τη διεργασία photo Fenton καθώς και στην παραγωγή ιλύος τόσο από τις διεργασίες φωτοκατάλυσης (Fe(II)/H₂O₂/hv και TiO₂/hv) όσο και μετά τη βιολογική επεξεργασία.

Αναφορικά με τον εξοπλισμό που απαιτείται για τη διεκπεραίωση των υπό αξιολόγηση τεχνολογιών, εντός του συστήματος εμπίπτει ο εξοπλισμός συλλογής ηλιακού φωτός και η γεννήτρια παραγωγής όζοντος. Ως εξοπλισμός συλλογής ηλιακού φωτός, θεωρείται σύνθετος ηλιακός συλλέκτης (Compound Parabolic Collector - CPC) (Lucas et al., 2009). Ο εν λόγω εξοπλισμός λαμβάνεται υπόψη, εφόσον συνεισφέρει σημαντικά στη διαμόρφωση του κόστους επένδυσης των τεχνολογιών.

Από το σύστημα εξαιρείται, η επιπλέον υποδομή που απαιτείται για την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης σε πραγματική κλίμακα, εφόσον τα πλείστα διαθέσιμα δεδομένα αφορούν εργαστηριακές εφαρμογές. Επιπρόσθετα, εξαιρούνται οι διεργασίες προ ή μετεπεξεργασίας του ρεύματος εισροής και εκροής προς και από τις διεργασίες φωτοκατάλυσης αντίστοιχα, πλην της βιολογικής διεργασίας που έπεται της φωτοκατάλυσης photo Fenton, η οποία εξετάζεται στο πλαίσιο της συγκριτικής αξιολόγησης ενός υβριδικού συστήματος σε σχέση με μια μεμονωμένη διεργασία φωτοκατάλυσης. Παράλληλα εξαιρούνται οι διεργασίες διαχείρισης της παραγόμενης λάσπης, τόσο από τις διεργασίες φωτοκατάλυσης όσο και από τη βιολογική επεξεργασία.

3.6.2 Συλλογή και ποιότητα δεδομένων

Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση πολυκριτηριακή AHP, την ανάλυση κύκλου ζωής των διεργασιών και την ανάλυση του κόστους των υπό αξιολόγηση τεχνολογιών προέρχονται από βιβλιογραφικές πηγές. Σε περιπτώσεις ελλিপών ή ανεπαρκών δεδομένων, οι υποθέσεις που υιοθετούνται στο πλαίσιο της παρούσης διατριβής, αναφέρονται και επεξηγούνται. Στον Πίνακα 3.4 παρατίθενται τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την υλοποίηση της διαδικασίας AHP, σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες πηγές.

Πίνακας 3.4: Βάση δεδομένων πολυκριτηριακής ανάλυσης AHP

	Δεδομένα	Πηγή Αναφοράς
Οικονομικά κριτήρια	Κόστος επένδυσης για σύνθετο παραβολικό ηλιακό συλλέκτη CPC	Jorda J.S.L et al., 2011
	Κόστος επένδυσης για γεννήτρια παραγωγής O ₃	Στοιχεία προμηθευτή OZOMAX
	Λειτουργικό κόστος συστήματος O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Lucas, Perez & Li Puma, 2010 Peres et al., 2009
	Κόστος καταλύτη TiO ₂ P25	Στοιχεία προμηθευτή Degussa
	Κόστη καταλύτη FeSO ₄ .7H ₂ O και αντιδραστηρίων H ₂ O ₂ , KOH, HNO ₃	Στοιχεία προμηθευτή DICSA και PANREAC
	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας προς βιομηχανίες	Lucas, Perez & Li Puma, 2010
Περιβαλλοντικά κριτήρια	Ανάλυση κύκλου ζωής διεργασιών φωτοκατάλυσης	Chong et al., 2010 Munoz et al., 2005 Munoz et al., 2006 Garcia-Montano et al., 2006 Ortiz, 2003
Τεχνικά κριτήρια	Παράμετροι και απόδοση διεργασίας photo Fenton και υβριδικού συστήματος photo Fenton-SBR, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία	Mosteo et al., 2007, Molinos-Senante et al., 2012
	Παράμετροι και απόδοση διεργασίας TiO ₂ , για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία	Navarro et al, 2005 Munoz et al., 2006
	Παράμετροι και απόδοση διεργασίας O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία	Lucas, Perez & Li Puma, 2010
	Παράμετροι και απόδοση διεργασίας φωτόλυσης με H ₂ O ₂ , για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία	Navarro et al, 2005
	Απαιτήσεις για επιπλέον προσωπικό	Υπόθεση

Κοινωνικά κριτήρια	Εκπομπές θορύβου	Υπόθεση
	Έκλυση οσμών	Υπόθεση
	Επιπτώσεις στην αισθητική του τοπίου	Υπόθεση

3.6.3 Παραδοχές και περιορισμοί

Για την αξιολόγηση των εναλλακτικών σεναρίων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από οινόποιεα, με τη μέθοδο AHP, γίνονται οι πιο κάτω παραδοχές:

- 1) Το ποσοστό μείωσης του TOC, χρησιμοποιείται ως δείκτης για την απόδοση της εκάστοτε διεργασίας και κατ'επέκταση τον βαθμό υπεροχής της έναντι των υπολοίπων για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, εφόσον εκφράζει το ποσοστό μείωσης του οργανικού φορτίου του αποβλήτου,
- 2) Όταν το ποσοστό μείωσης του TOC ξεπεράσει το 30%, θεωρείται πλήρης αποδόμηση του πολυφαινολικού περιεχομένου των αποβλήτων,
- 3) Η βιολογική διεργασία που ακολουθεί τη διεργασία photo Fenton, γίνεται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (SBR),
- 4) Η συγκέντρωση του καταλύτη στο απόβλητο μετά το πέρας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, είναι πολύ μικρή και κατά συνέπεια δεν είναι επιβλαβής για το υδατικό περιβάλλον,
- 5) Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, κατά τη διεργασία photo Fenton καταναλώνεται πλήρως και δεν επηρεάζει τη βιομάζα στον βιολογικό αντιδραστήρα,
- 6) Η συλλογή ηλιακής ακτινοβολίας γίνεται με χρήση σύνθετου παραβολικού συλλέκτη (CPC) συνολικής επιφάνειας 100m²,
- 7) Ο καταλύτης TiO₂, βρίσκεται υπό μορφή αιωρήματος και χρησιμοποιείται για 10 διαδοχικές φορές, ενώ με ρύθμιση του pH στην τιμή 7, επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του από το απόβλητο (Munoz et al., 2006),
- 8) Στην ομογενή photo Fenton, ο καταλύτης Fe²⁺, δεν επαναχρησιμοποιείται, αλλά διαχωρίζεται από το απόβλητο με αύξηση του pH στην τιμή 7, όπου και καθιζάνει ως υδροξείδιο του σιδήρου,
- 9) Ο χρόνος ωφέλιμης ζωής του εξοπλισμού για τα εναλλακτικά σενάρια ορίζεται ίσος με 15 χρόνια,
- 10) Ο όγκος των αποβλήτων που θα επεξεργάζεται το εκάστοτε σύστημα είναι 4m³/ημέρα και οι εργάσιμες ημέρες για τον εξοπλισμό είναι 300 ανά έτος,
- 11) Απαιτείται αντικατάσταση των λαμπτήρων UV κάθε 8000 ώρες λειτουργίας,
- 12) Θεωρείται ότι κάθε χρόνο απαιτείται επένδυση για τη συντήρηση του εξοπλισμού ίση με 2% επί του ετήσιου κεφαλαιουχικού κόστους ανά m³ αποβλήτου,
- 13) Θεωρείται ότι στο παρόν στάδιο το υφιστάμενο σύστημα επεξεργασίας των αποβλήτων περιλαμβάνει τη διοχέτευση τους σε σιπτική, στεγανοποιημένη δεξαμενή, για κατακράτηση των στερεών και στη συνέχεια σε άλλη στεγανοποιημένη δεξαμενή.

3.7 Δεδομένα Πολυκριτηριακής Ανάλυσης -Διαδικασίας Αναλυτικής Ιεράρχησης

Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται στο πλαίσιο της πολυκριτηριακής ανάλυσης για την αξιολόγηση των εναλλακτικών σεναρίων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, με τη μέθοδο AHP, συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5. Τα αναλυτικά στοιχεία αναφορικά με τα δεδομένα του Πίνακα, παρατίθενται στα Παραρτήματα II και III της παρούσης διατριβής.

Πίνακας 3.5: Δεδομένα πολυκριτηριακής ανάλυσης AHP

	Εναλλακτικά Σενάρια					
	H ₂ O ₂ /hv	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /hv	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv-βιολογική	
Οικονομικά Δεδομένα						
Κόστος επένδυσης (Ευρώ/m ³ /έτος)	7,28	7,28	1,00	7,28	8,03	
Λειτουργικό κόστος (Ευρώ/m ³)	0,68	6,83	11,01	23,18	7,00	
Κόστος συντήρησης εξοπλισμού (Ευρώ/m ³ /έτος)	0,15	0,15	21,02	0,15	0,16	
Εξοικονόμηση ενέργειας	Χρήση ηλιακής ενέργειας	Χρήση ηλιακής ενέργειας	----	Χρήση ηλιακής ενέργειας	Χρήση ηλιακής ενέργειας	
Περιβαλλοντικά Δεδομένα						
Χρήση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας	√	√	X	√	√	
Ανάλυση Κύκλου Ζωής	Παγκόσμια υπερθέρμανση (kg CO ₂)	0,68	0,684	662	1.2	0,684
	Καταστροφή του όζοντος (kg eq CFC-11)	1,3E-08	1,33E-08	1,7E-04	8,9E-08	1,33E-08
	Φωτοχημικός σχηματισμός όζοντος (kg eq C ₂ H ₄)	8,29E-04	8,33E-04	0,24	1,11E-03	8,33E-04
	Οξίνιση (kg eq SO ₂)	0,0065	0,0065	4,21	0,01	0,0065
	Ευτροφισμός (kg eq PO ₄ ³⁻)	2,88E-04	2,88E-04	0,024	3,7E-04	2,88E-04
	Τοξικότητα στον άνθρωπο (kg eq 1,4 dichlorobenzene)	0,019	0,019	151,2	0,048	0,019

	Οικοτοξικότητα (kg eq 1,4 dichlorobenzene)	4,9E-04	5,2E-04	10,5	0,084	5,2E-04
Τεχνικά Δεδομένα						
	Μέγιστο % αποδόμησης οργανικού φορτίου (% μείωση TOC)	30	80	64	30	>90
Παράμετροι για την επίτευξη των μέγιστων αποδόσεων						
	Αρχική συγκέντρωση καταλύτη g/m ³ αποβλήτου)		250		1000	250
	Βέλτιστη ροή O ₃ (g/min)			0.1		
	Αρχική συγκέντρωση H ₂ O ₂ (L/m ³ αποβλήτου)	2.5	10		2.5	10
	Προσθήκη επιπλέον H ₂ O ₂ (L/m ³ αποβλήτου)		15			15
	pH διεργασίας	4	≤3	10	4	
	Χρόνος μείωσης TOC>30% (min)	80	60	175	80	

Κεφάλαιο Τέταρτο

4. Αποτελέσματα

Η εφαρμογή της μεθοδολογίας της Αναλυτικής Ιεράρχησης, γίνεται με τη χρήση του λογισμικού MakeItRational Professional, ημερομηνίας έκδοσης 28/04/2012, της εταιρείας Make It Rational (www.makeitrational.com). Συνοπτική αναφορά στο περιβάλλον εργασίας του εν λόγω λογισμικού, παρατίθεται στο Παράρτημα V, της παρούσης διατριβής.

Η διεκπεραίωση των επιμέρους βημάτων της μεθόδου AHP, μέσω του εν λόγω λογισμικού γίνεται σε τέσσερα διαδοχικά και αλληλοσυνδεόμενα βήματα, εκ των οποίων το πρώτο αφορά στον καθορισμό των υπό αξιολόγηση εναλλακτικών σεναρίων ενώ, το δεύτερο αφορά στον καθορισμό των κριτηρίων και των υποκριτηρίων βάση των οποίων θα γίνει η συγκριτική αξιολόγηση των εναλλακτικών σεναρίων. Το τρίτο βήμα αφορά στην βαθμονόμηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων καθώς και τον καθορισμό συντελεστών βαρύτητας, ανάλογα με τον βαθμό στον οποίο αυτά επηρεάζουν την τελική λήψη απόφασης και το τέταρτο βήμα αφορά στην εξαγωγή των αποτελεσμάτων και στην επιλογή του βέλτιστου σεναρίου.

Σημαντικό στοιχείο του λογισμικού αποτελεί ο υπολογισμός του λόγου συνέπειας (CR), στο στάδιο της βαθμονόμησης των κριτηρίων και των υποκριτηρίων, για την εκτίμηση τυχόν ανακολουθιών στις τιμές των κατά ζεύγη συγκρίσεων γεγονός που απαιτεί την αναθεώρηση των αρχικών εκτιμήσεων αναφορικά με τις διατυπωμένες προτιμήσεις μεταξύ των στοιχείων.

Παράλληλα, με την εξαγωγή των τελικών αποτελεσμάτων, στο τελευταίο στάδιο της διεργασίας, γίνεται ανάλυση ευαισθησίας για να διαπιστωθεί κατά πόσον μια ενδεχόμενη

μεταβολή στην βαθμονόμηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων, δύναται να επηρεάσει το τελικό αποτέλεσμα αναφορικά με την σειρά κατάταξης των εναλλακτικών σεναρίων και την επιλογή της βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία.

4.1 Βαθμονόμηση Κριτηρίων και Υποκριτηρίων

Μέσω της βαθμονόμησης των κριτηρίων και των υποκριτηρίων, επιτυγχάνεται ο καθορισμός του βαθμού συμμετοχής και επηρεασμού του εκάστοτε κριτηρίου και υποκριτηρίου στη λήψη της τελικής απόφασης. Τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Για τη βαθμονόμηση των κριτηρίων και υποκριτηρίων, εφαρμόζεται η κλίμακα από 1 έως 9, σύμφωνα με την οποία το 1 αντιστοιχεί στο χειρότερο ή στο μικρότερης σπουδαιότητας σενάριο και το 9 στο καλύτερο ή στο σπουδαιότερο σενάριο. Η βαθμονόμηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων γίνεται κατά τρόπο ώστε να μεγιστοποιούνται τα οφέλη και οι ευκαιρίες και να ελαχιστοποιούνται τα κόστη και οι κίνδυνοι.

Πίνακας 4.1: Βαθμονόμηση κριτηρίων και υποκριτηρίων

Σκοπός: Επιλογή της βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία									
Κατηγορία /Κριτήρια	Βαθμονόμηση	Υποκριτήρια	Βαθμονόμηση	Υποκριτήρια	Βαθμονόμηση υποκριτηρίων ανά εναλλακτικό σενάριο				
					H ₂ O ₂ /hv	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /hv	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv-βιολογική
Κόστη	9	Περιβαλλοντικά	7	Χρήση μη ανανεώσιμων πόρων	9	9	1	9	7
				Χρήση γης	3	3	7	3	2
		Οικονομικά	9	Κόστος επένδυσης	5	5	7	5	3
				Κόστος συντήρησης	7	7	1	7	5
				Λειτουργικό κόστος	5	6	4	3	6
		Τεχνικά	9	Νέες υποδομές	3	3	5	3	1
				Εξειδικευμένο προσωπικό	5	5	5	5	3
Πολυπλοκότητα συστήματος	5			5	5	5	5		
Οφέλη	9	Περιβαλλοντικά	7	Μείωση επιπτώσεων από τη χρήση των λυμάτων για άρδευση	5	5	5	5	9
				Χρήση ΑΠΕ	9	9	1	9	7
		Οικονομικά	7	Εξοικονόμηση ενέργειας	7	7	1	7	5
				Εκμετάλλευση επεξεργασμένων αποβλήτων για άρδευση	5	5	5	5	9
		Τεχνικά	9	% Αποδόμησης οργανικού φορτίου	3	8	6	3	9
				Χρόνος αντίδρασης για μείωση TOC>30%	3	5	2	2	8
Ευκαιρίες	7	Περιβαλλοντικά	7	Μείωση επιπτώσεων απόρριψης ανεπεξεργαστων αποβλήτων στο έδαφος	7	7	7	7	7
				Βελτίωση της εικόνας της επιχείρησης	5	5	5	5	5
		Οικονομικά	7	Πώληση καλής ποιότητας επεξεργασμένων αποβλήτων	4	5	4	4	7
				Τεχνικά	7	7	7	7	9
Κίνδυνοι	7	Κοινωνικά	7	Έκλυση οσμών	5	5	5	5	5
				Επιπτώσεις στην αισθητική του τοπίου	2	2	5	2	1
				Θόρυβος	3	3	3	3	2
		Τεχνικά	7	Εξάρτηση συστήματος από καιρικές συνθήκες	1	1	9	1	3
				Χαμηλή απόδοση συστήματος	2	7	5	3	9
		Περιβαλλοντικά	5	Ανάλυση κύκλου ζωής τεχνολογιών	5	5	1	4	5

4.2 Κατά ζεύγη συγκριτική αξιολόγηση κριτηρίων και υποκριτηρίων και καθορισμός βαρών

Σύμφωνα με τη βασική αρχή που διέπει την εφαρμογή της μεθόδου της AHP, γίνεται κατά ζεύγη συγκριτική αξιολόγηση των υποκριτηρίων κάθε κατηγορίας κριτηρίων, με σκοπό τον καθορισμό των συντελεστών βαρύτητας (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.2: Συντελεστές βαρύτητας των κριτηρίων και υποκριτηρίων

Κριτήρια	Υποκριτήρια	Βαρύτητα στην κατηγορία (%)	Συνολική βαρύτητα (%)
Κόστη		28,1	28,1
Περιβαλλοντικά		28,0	7,9
	Χρήση μη ανανεώσιμων πόρων	75,0	5,9
	Χρήση γης	25,0	2,0
Οικονομικά		36,0	10,1
	Κόστος επένδυσης	9,5	1,0
	Κόστος συντήρησης	25,0	2,5
	Λειτουργικό κόστος	65,5	6,6
Τεχνικά		36,0	10,1
	Νέες υποδομές	73,3	7,4
	Εξειδικευμένο προσωπικό	13,0	1,3
	Πολυπλοκότητα συστήματος	13,7	1,4
Οφέλη		28,1	28,1
Περιβαλλοντικά		30,4	8,6
	Μείωση επιπτώσεων από τη χρήση των λυμάτων για άρδευση	50,0	4,3
	Χρήση ΑΠΕ	50,0	4,3
Οικονομικά		30,4	8,6
	Εξοικονόμηση ενέργειας	83,3	7,1
	Εκμετάλλευση αποβλήτων για άρδευση	16,7	1,4
Τεχνικά		39,1	11,0
	% Αποδόμησης οργανικού φορτίου	87,5	9,6
	Χρόνος αντίδρασης για μείωση TOC>30%	12,5	1,4
Ευκαιρίες		21,9	21,9
Περιβαλλοντικά	Μείωση επιπτώσεων απόρριψης ανεπεξέργαστων αποβλήτων στο έδαφος	33,3	7,3
Οικονομικά		33,3	7,3
	Βελτίωση της εικόνας της επιχείρησης	25,0	1,8
	Πώληση καλής ποιότητας επεξεργασμένων αποβλήτων	75,0	5,5
Τεχνικά	Αναβάθμιση υφιστάμενου συστήματος	33,3	7,3
Κίνδυνοι		21,9	21,9
Κοινωνικά		36,8	8,1
	Έκλυση οσμών	65,5	5,3
	Επιπτώσεις στην αισθητική του τοπίου	9,5	0,8
	Θόρυβος	25,0	2,0
Τεχνικά		36,8	8,1
	Εξάρτηση συστήματος από καιρικές συνθήκες	66,7	5,4
	Χαμηλή απόδοση συστήματος	33,3	2,7
Περιβαλλοντικά		26,3	5,8
	Ανάλυση κύκλου ζωής τεχνολογιών	14,3	0,8

Από τη βαθμονόμηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων καθώς και από την ανά ζεύγη συγκριτική αξιολόγηση προκύπτει ότι, τα κόστη και τα οφέλη αποτελούν τα βασικά κριτήρια επιλογής με συνολική βαρύτητα 28,1%, ακολουθούμενα από τις ευκαιρίες και τους κινδύνους με συνολική βαρύτητα 21,9%. Υποκριτήρια όπως το λειτουργικό κόστος των εξεταζόμενων τεχνολογιών, το ποσοστό αποδόμησης του οργανικού φορτίου του αποβλήτου και η εξοικονόμηση ενέργειας, παίζουν επίσης καθοριστικό ρόλο στην τελική λήψη απόφασης, έχοντας συνολική βαρύτητα 6,6%, 9,6% και 7,1% αντίστοιχα.

4.3 Αποτελέσματα Πολυκριτηριακής Ανάλυσης με τη μέθοδο της Αναλυτικής Ιεράρχησης

Έπειτα από την βαθμονόμηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων αξιολόγησης των εναλλακτικών σεναρίων και της ανά ζεύγη σύγκρισης για τον καθορισμό των βαρών, τα δεδομένα εισάγονται στο λογισμικό MakeItRational Professional, με σκοπό την ιεραρχική κατάταξη των υπό αξιολόγηση τεχνολογιών και την επιλογή της βέλτιστης εξ αυτών.

Η απεικόνιση του αποτελέσματος της τελικής κατάταξης των εναλλακτικών σεναρίων, δίδεται υπό μορφή ραβδογράμματος, στο οποίο παρατίθενται οι υπό αξιολόγηση τεχνολογίες (άξονας-y) σε συνδυασμό με τη συνολική χρησιμότητα (alternative utility) της εκάστοτε τεχνολογίας (άξονας-x). Η συνολική χρησιμότητα εκφράζει η συνολική βαθμολογία που καταλαμβάνει το κάθε σενάριο αναφορικά με την ικανοποίηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων. Το σενάριο με τη μεγαλύτερη συνολική χρησιμότητα, βρίσκεται στην κορυφή της ιεραρχικής κατάταξης των τεχνολογιών και εκφράζει το βέλτιστο σενάριο.

Κατά την εξαγωγή του τελικού αποτελέσματος αναφορικά με την ιεράρχηση και την τελική κατάταξη των εναλλακτικών τεχνολογιών, εφαρμόζεται η «κατανεμημένη σύνθεση των προτεραιοτήτων» (distributive mode) σύμφωνα με την οποία το λογισμικό κανονικοποιεί τα βάρη από τις εναλλακτικές λύσεις κάτω από κάθε κριτήριο και κατανέμει το συνολικό βάρος ενός κριτηρίου μεταξύ των εναλλακτικών λύσεων διαιρώντας έτσι το συνολικό βάρος σε αναλογίες που αντιστοιχούν στις σχετικές προτεραιότητες των εναλλακτικών λύσεων. Η κανονικοποίηση εφαρμόζεται σε όλα τα επίπεδα της ιεραρχίας μέχρι τον τελικό στόχο, που είναι η επιλογή της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινόποιεα. Η κατανεμημένη σύνθεση των προτεραιοτήτων ευνοεί τις εναλλακτικές λύσεις που είναι καλύτερες σε σχέση με άλλες εναλλακτικές λύσεις για σημαντικά κριτήρια (Forman & Selly, 2001, Saaty & Vargas, 2012).

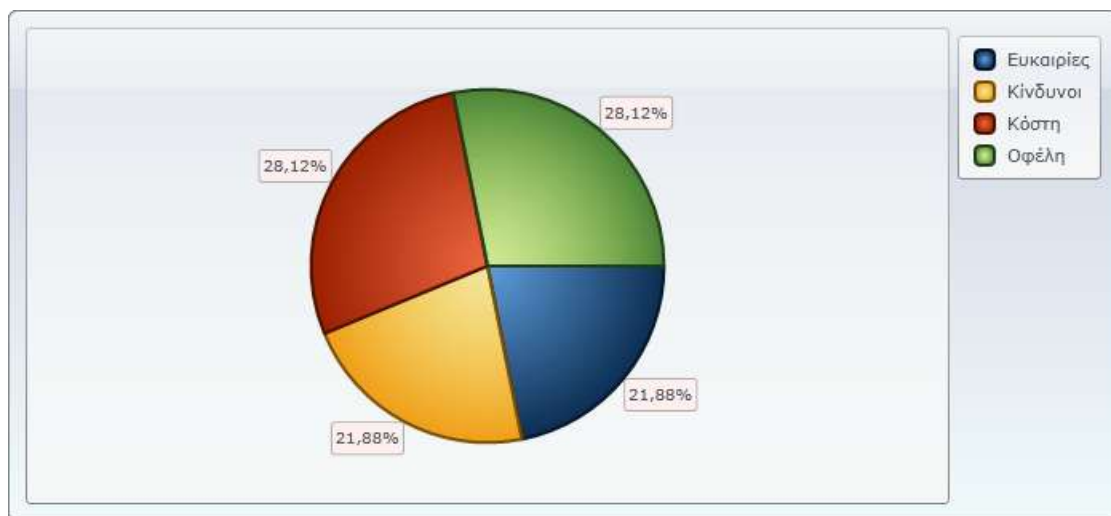
Στη φάση της επιλογής του βέλτιστου σεναρίου, για την αποφυγή της εμφάνισης του φαινομένου της αναστροφής της κατάταξης (rank reversal), των υφιστάμενων εναλλακτικών σεναρίων, σε περίπτωση προσθήκης ενός νέου κριτηρίου ή νέου εναλλακτικού σεναρίου στη λίστα των επιλογών, στο στάδιο της εξαγωγής των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιείται η «ιδανική σύνθεση των προτεραιοτήτων» (ideal mode of synthesis). Κατά τον τρόπο αυτό οι βαθμοί που αποδίδονται στα εναλλακτικά σενάρια, για κάθε κριτήριο, διαιρούνται με τη μέγιστη τιμή του κριτηρίου σε ένα σύνολο κριτηρίων αντί να γίνεται κανονικοποίηση των τιμών σε ολόκληρο το σύνολο. Συνεπώς, η πλέον προτιμώμενη εναλλακτική λύση λαμβάνει

την τιμή της μονάδας. Στην περίπτωση αυτή, οι βαθμολογίες των εναλλακτικών σεναρίων δεν αλληλοεξαρτώνται και η ενδεχόμενη εισαγωγή νέου εναλλακτικού σεναρίου, θα εξετάζεται σε σχέση μόνο με την εναλλακτική που εμφανίζει την υψηλότερη κατάταξη για το εν λόγω κριτήριο. Η «ιδανική σύνθεση των προτεραιοτήτων» χρησιμοποιείται όταν ο λήπτης απόφασης αναζητεί την εναλλακτική με την υψηλότερη κατάταξη χωρίς να τον ενδιαφέρουν οι άλλες λύσεις ή όταν πολλές εναλλακτικές λύσεις έχουν ίσες ή παρόμοιες τιμές στα περισσότερα κριτήρια, γεγονός που στην προκειμένη περίπτωση συμβαίνει με τις τεχνολογίες της ομογενούς photo-Fenton και του υβριδικού συστήματος photo Fenton – βιολογικής επεξεργασίας (Forman & Selly, 2001, Saaty & Vargas, 2012).

4.4.1 Σειρά κατάταξης τεχνολογιών και σύγκριση εναλλακτικών σεναρίων

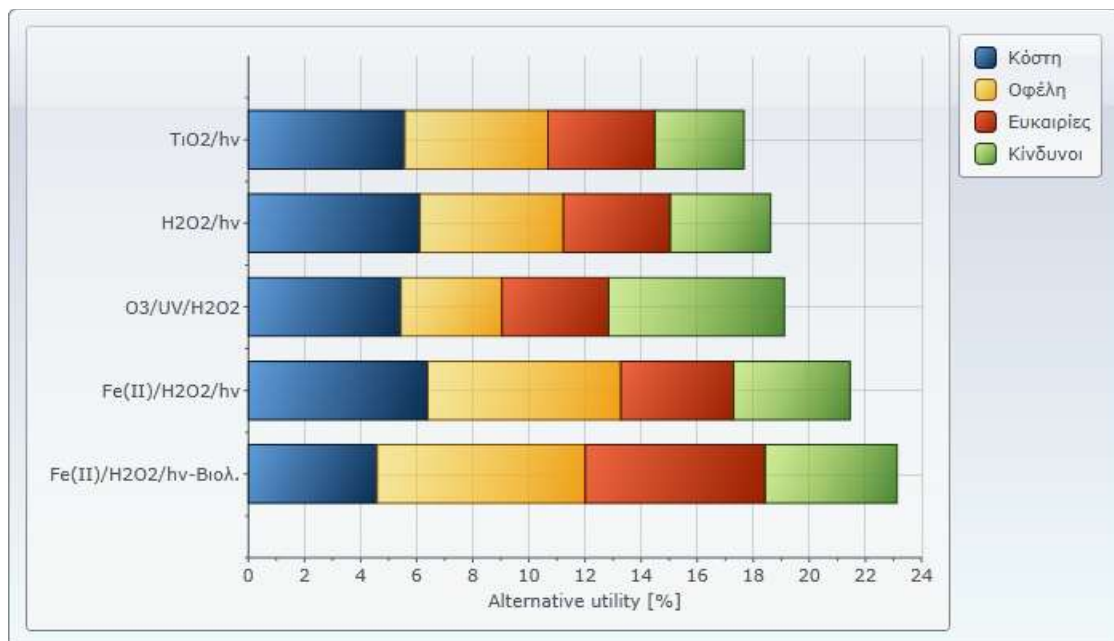
Για την εξαγωγή αποτελεσμάτων αναφορικά με τη σειρά κατάταξης των εναλλακτικών τεχνολογιών, εφαρμόζεται η «κατανεμημένη σύνθεση των προτεραιοτήτων» (distributive mode)

Τα βάρη των κύριων κριτηρίων αξιολόγησης απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.1



Διάγραμμα 4.1: Βάρη βασικών κριτηρίων αξιολόγησης των εναλλακτικών σεναρίων

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου AHP, με τη βοήθεια του λογισμικού MakeItRational Professional, καταδεικνύουν ότι στη βάση των κριτηρίων κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων, το υβριδικό σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης-βιολογικής επεξεργασίας (Fe(II)/H₂O₂/hv-Βιολ.) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συνολική χρησιμότητα, ακολουθούμενο από την ομογενή φωτοκατάλυση photo-Fenton (Fe(II)/H₂O₂/hv), την ομογενή φωτοκατάλυση με όζον υπό την παρουσία υπεριώδους φωτός (O₃/H₂O₂/UV), την ομογενή φωτόλυση (H₂O₂/hv) και τέλος την ετερογενή φωτοκατάλυση με καταλύτη το TiO₂ (TiO₂/H₂O₂/hv) (Διάγραμμα 4.2).



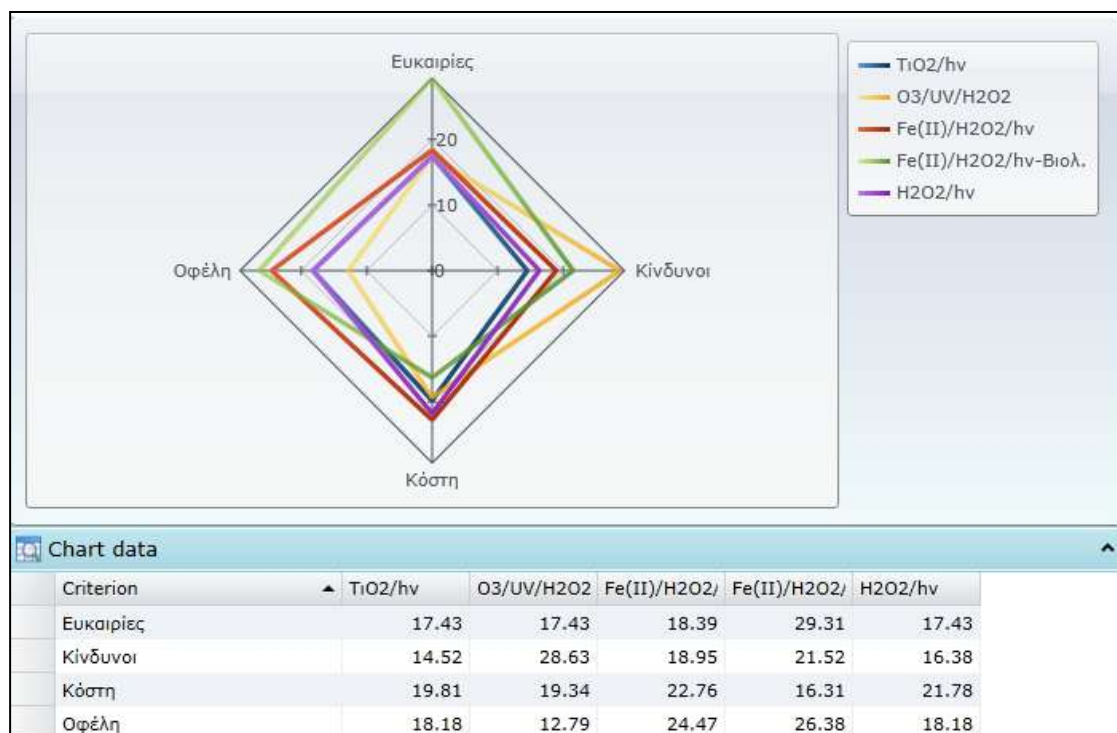
Διάγραμμα 4.2: Ιεράρχηση εναλλακτικών τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οינוποιεία(distributive synthesis mode)

Το υβριδικό σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης - βιολογικής επεξεργασίας, καταλαμβάνει την πρώτη θέση στην κατάταξη των τεχνολογιών, έχοντας συγκεντρώσει συνολικό ποσοστό ικανοποίησης των κριτηρίων και των υποκριτηρίων αξιολόγησης ίσο με 23,12%. Αναφορικά με τα επιμέρους κριτήρια, το εν λόγω σύστημα ικανοποιεί τα υποκριτήρια των κατηγοριών κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων κατά 4,59%, 7,42%, 6,41% και 4,71% αντίστοιχα.

Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζει και η ομογενής φωτοκατάλυση photo Fenton, η οποία ικανοποιεί συνολικά τα κριτήρια και υποκριτήρια αξιολόγησης κατά 21,45%, ενώ το σύστημα ετερογενούς φωτοκατάλυσης (TiO₂/H₂O₂/hv), αποτελεί την τεχνολογία που ικανοποιεί σε μικρότερο βαθμό τα κριτήρια και υποκριτήρια αξιολόγησης συγκεντρώνοντας συνολικό ποσοστό ικανοποίησης ίσο με 17,68%.

Οι τεχνολογίες της ομογενούς φωτοκατάλυσης με όζον (O₃/H₂O₂/UV) και της φωτόλυσης (H₂O₂/hv), παρουσιάζουν μέτρια ποσοστά ικανοποίησης των κριτηρίων και υποκριτηρίων αξιολόγησης 19,11% και 18,63% αντίστοιχα.

Η σύγκριση των υπό αξιολόγηση εναλλακτικών σεναρίων για τα κριτήρια κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων παρατίθεται υπό μορφή αραχνοειδούς διαγράμματος στο οποίο φαίνεται η συνολική βαθμολογία που καταλαμβάνει η εκάστοτε τεχνολογία για κάθε κατηγορία κριτηρίων ξεχωριστά (Διάγραμμα 4.3).

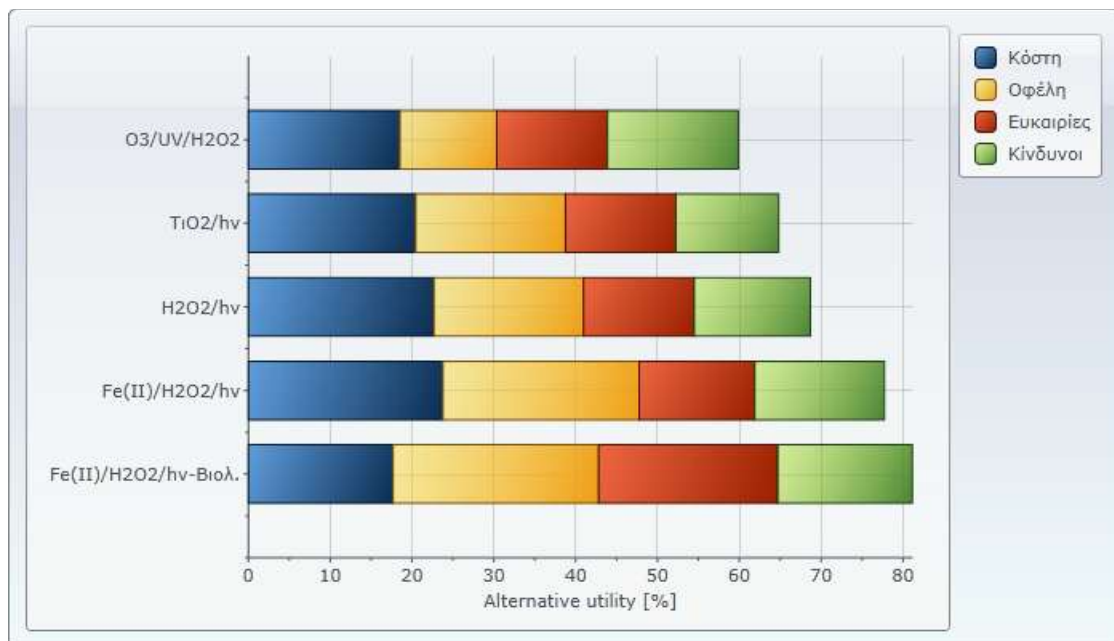


Διάγραμμα 4.3: Σύγκριση εναλλακτικών σεναρίων στη βάση των ευκαιριών, των κινδύνων, του κόστους και των ωφελειών (distributive synthesis mode)

4.4.2 Επιλογή βέλτιστου σεναρίου

Για την επιλογή του βέλτιστου σεναρίου, εφαρμόζεται η «ιδανική σύνθεση των προτεραιοτήτων» (ideal mode of synthesis)

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου AHP, με τη βοήθεια του λογισμικού MakeItRational Professional, καταδεικνύουν ότι στη βάση των κριτηρίων κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων, το υβριδικό σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης-βιολογικής επεξεργασίας (Fe(II)/H₂O₂/hv-Βιολ.) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συνολική χρησιμότητα, ακολουθούμενο από την ομογενή φωτοκατάλυση photo-Fenton (Fe(II)/H₂O₂/hv), την ετερογενή φωτοκατάλυση με καταλύτη το TiO₂ (TiO₂/H₂O₂/hv), την ομογενή φωτόλυση (H₂O₂/hv) και τέλος την ομογενή φωτοκατάλυση με όζον υπό την παρουσία υπεριώδους φωτός (O₃/H₂O₂/UV) (Διάγραμμα 4.4).



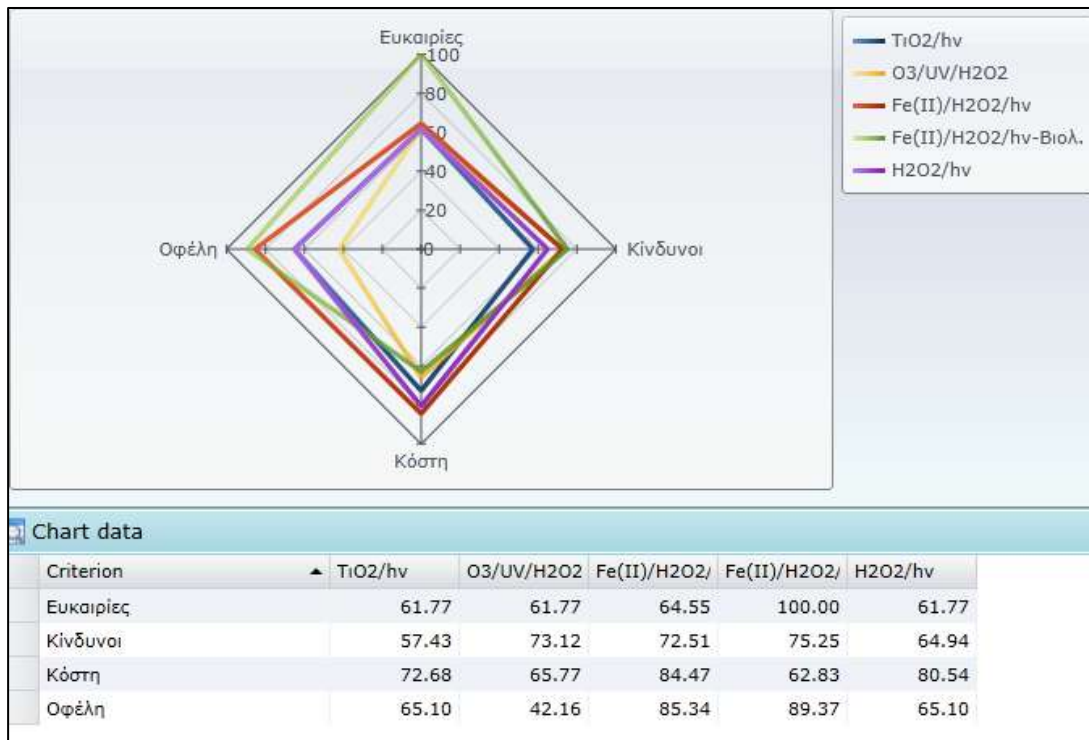
Διάγραμμα 4.4: Σειρά κατάταξης τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οينوποιεία για την επιλογή του βέλτιστου σεναρίου (ideal synthesis mode)

Το υβριδικό σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης - βιολογικής επεξεργασίας, αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οينوποιεία, εφόσον καταλαμβάνει την πρώτη θέση στην κατάταξη των τεχνολογιών, έχοντας συγκεντρώσει συνολικό ποσοστό ικανοποίησης των κριτηρίων και των υποκριτηρίων αξιολόγησης ίσο με 81.14%. Αναφορικά με τα επιμέρους κριτήρια, το εν λόγω σύστημα ικανοποιεί τα υποκριτήρια των κατηγοριών κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων κατά 17.67%, 25.14%, 21.87% και 16.46% αντίστοιχα.

Παραπλήσια αποτελέσματα παρουσιάζει και η ομογενής φωτοκατάλυση photo Fenton, η οποία ικανοποιεί συνολικά τα κριτήρια και υποκριτήρια αξιολόγησης κατά 77,74%, ενώ το σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης με όζον (O₃/H₂O₂/UV), αποτελεί την τεχνολογία που ικανοποιεί σε μικρότερο βαθμό τα κριτήρια και υποκριτήρια αξιολόγησης συγκεντρώνοντας συνολικό ποσοστό ικανοποίησης ίσο με 59,86%.

Οι τεχνολογίες της φωτόλυσης (H₂O₂/hv) και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (TiO₂/H₂O₂/hv), παρουσιάζουν μέτρια ποσοστά ικανοποίησης των κριτηρίων και υποκριτηρίων αξιολόγησης 68,68% και 64,83% αντίστοιχα.

Η σύγκριση των υπό αξιολόγηση εναλλακτικών σεναρίων για τα κριτήρια κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων παρατίθεται υπό μορφή αραχνοειδούς διαγράμματος στο οποίο φαίνεται η συνολική βαθμολογία που καταλαμβάνει η εκάστοτε τεχνολογία για κάθε κατηγορία κριτηρίων ξεχωριστά (Διάγραμμα 4.5).



Διάγραμμα 4.5: Σύγκριση εναλλακτικών σεναρίων ανά κριτήριο κόστους – οφέλους – ευκαιριών και κινδύνων (ideal synthesis mode)

Τα αναλυτικά αποτελέσματα για τα κριτήρια οφέλους, κόστους, ευκαιριών και κινδύνων παρατίθενται στο Παράρτημα IV, της παρούσης διατριβής.

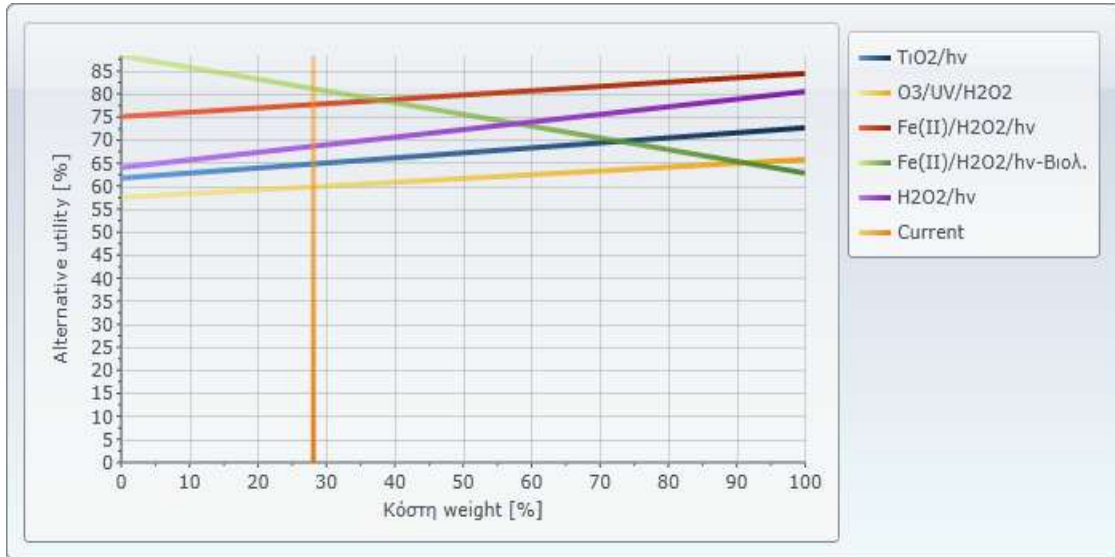
4.4.3 Ανάλυση ευαισθησίας για την επιλογή του βέλτιστου σεναρίου

Η ανάλυση ευαισθησίας, αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την εφαρμογή της AHP, εφόσον καταδεικνύει ενδεχόμενη μεταβολή στην τελική κατάταξη των εναλλακτικών σεναρίων, σε περίπτωση που αλλάξει η βαρύτητα ενός εκ των κριτηρίων αξιολόγησης. Συνεπώς, μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας διαπιστώνεται ο βαθμός στον οποίο η αλλαγή στην βαθμονόμηση των κριτηρίων δύναται να επηρεάσει την τελική απόφαση.

Προς το σκοπό αυτό για κάθε ένα από τα βασικά κριτήρια αξιολόγησης (κόστη-οφέλη-ευκαιρίες-κίνδυνοι) πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας (Διαγράμματα 4.6 έως 4.9).

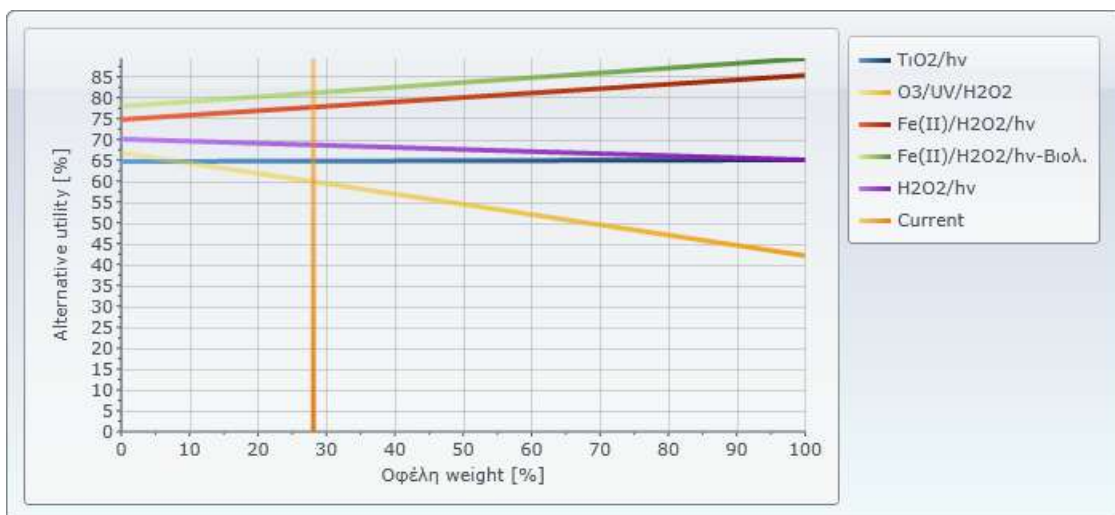
Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας των εναλλακτικών σεναρίων στην κατηγορία του κόστους, προκύπτει ότι η ενδεχόμενη μικρή αλλαγή στην βαθμονόμηση των κριτηρίων και κατ' επέκταση στην κατανομή των βαρών, αναμένεται να επηρεάσει την τελική κατάταξη των υπό αξιολόγηση τεχνολογιών. Για να επέλθει αλλαγή στην τελική κατάταξη των τεχνολογιών θα πρέπει η βαρύτητα του κριτηρίου του κόστους να αυξηθεί κατά 6,9%. Στην περίπτωση αυτή, η ομογενής photo Fenton, θα κυριαρχήσει έναντι του

υβριδικού συστήματος ομογενούς φωτοκατάλυσης – βιολογικής επεξεργασίας (Διάγραμμα 4.6).



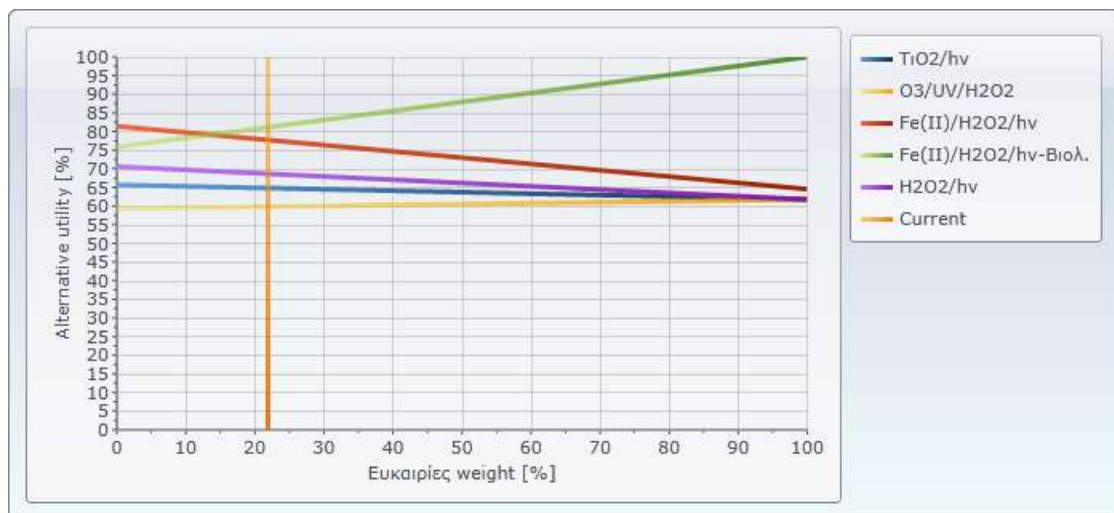
Διάγραμμα 4.6: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία του κόστους (ideal synthesis mode)

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας στην κατηγορία του οφέλους, παρατηρείται η οποιαδήποτε μεταβολή στη βαρύτητα του κριτηρίου, δεν επηρεάζει την τελική ιεράρχηση των εναλλακτικών σεναρίων, με αποτέλεσμα το υβριδικό σύστημα ομογενούς photo Fenton – βιολογικής επεξεργασίας να κυριαρχεί έναντι των υπολοίπων σε κάθε περίπτωση (Διάγραμμα 4.7).



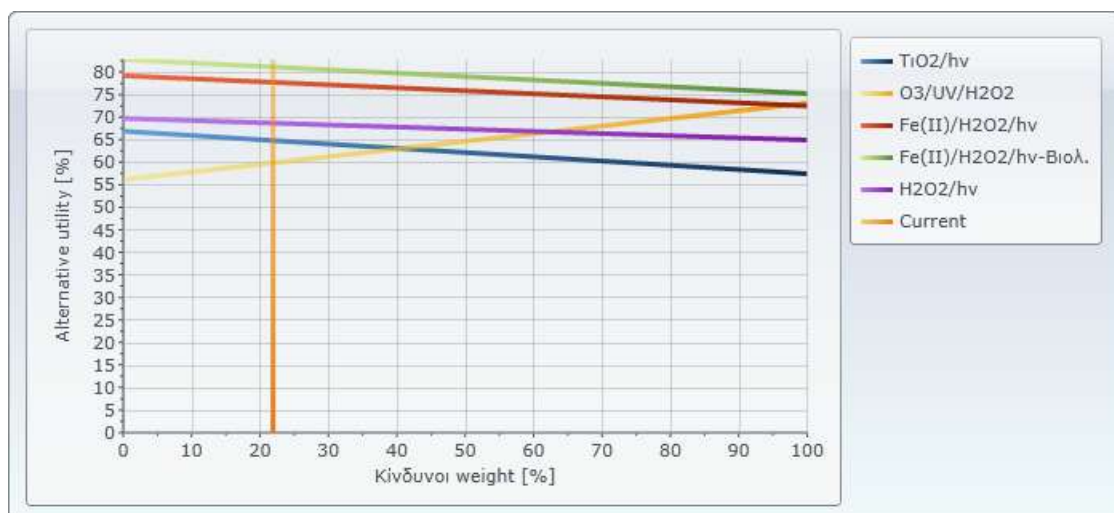
Διάγραμμα 4.7: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία του οφέλους (ideal synthesis mode)

Στην κατηγορία των ευκαιριών, τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, καταδεικνύουν ότι ενδεχόμενη μεταβολή στην τελική κατάταξη των εναλλακτικών σεναρίων, θα μπορούσε να επέλθει μόνο σε περίπτωση μείωσης στη βαρύτητα του κριτηρίου πέραν του 2%, ενώ η τελική κατάταξη παραμένει ανεπηρέαστη σε περίπτωση αύξηση της βαρύτητας (Διάγραμμα 4.8).



Διάγραμμα 4.8: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία των ευκαιριών (ideal synthesis mode)

Τέλος, από την εξέταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης ευαισθησίας στην κατηγορία των κινδύνων, προκύπτει ότι η τελική ιεράρχηση των υπό αξιολόγηση τεχνολογιών, παραμένει ανεπηρέαστη από οποιαδήποτε μεταβολή στη βαρύτητα του εν λόγω κριτηρίου αξιολόγησης (Διάγραμμα 4.9).



Διάγραμμα 4.9: Ανάλυση ευαισθησίας εναλλακτικών σεναρίων για την κατηγορία των κινδύνων (ideal synthesis mode)

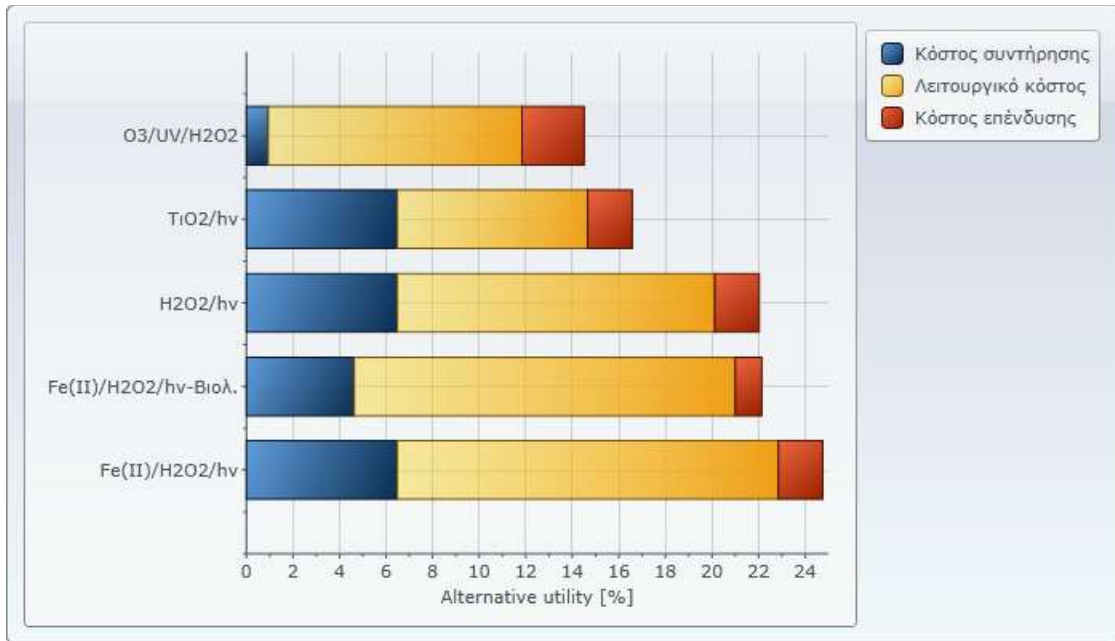
4.4 Απαντήσεις στα ερωτήματα της εμπειρικής έρευνας

Τα ερωτήματα επί των οποίων στηρίχθηκε η διεξαγωγή της πολυκριτηριακής ανάλυσης, αφορούσαν στον προσδιορισμό της βιωσιμότερης μεθόδου επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, στη βάση οικονομικών, περιβαλλοντικών, τεχνικών και κοινωνικών κριτηρίων, με απώτερο σκοπό την οριστική επίλυση του προβλήματος. Συγκεκριμένα τα τρία βασικά ερωτήματα της εμπειρικής έρευνας ήταν τα εξής:

1. Ποια μέθοδος φωτοκατάλυσης είναι η οικονομικά βιωσιμότερη στη βάση της ανάλυσης κόστους - αποτελεσματικότητας;
2. Ποια εκ των υπό αξιολόγηση τεχνικών φωτοκατάλυσης κρίνεται ως περιβαλλοντικά φιλικότερη;
3. Η εφαρμογή μίας εκ των τεχνικών της φωτοκατάλυσης, στην προκειμένη περίπτωση είναι η βέλτιστη λύση για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας των βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων των οινοποιείων ή καθίσταται βέλτιστη εάν εφαρμοστεί συνδυαστικά με την βιολογική επεξεργασία;

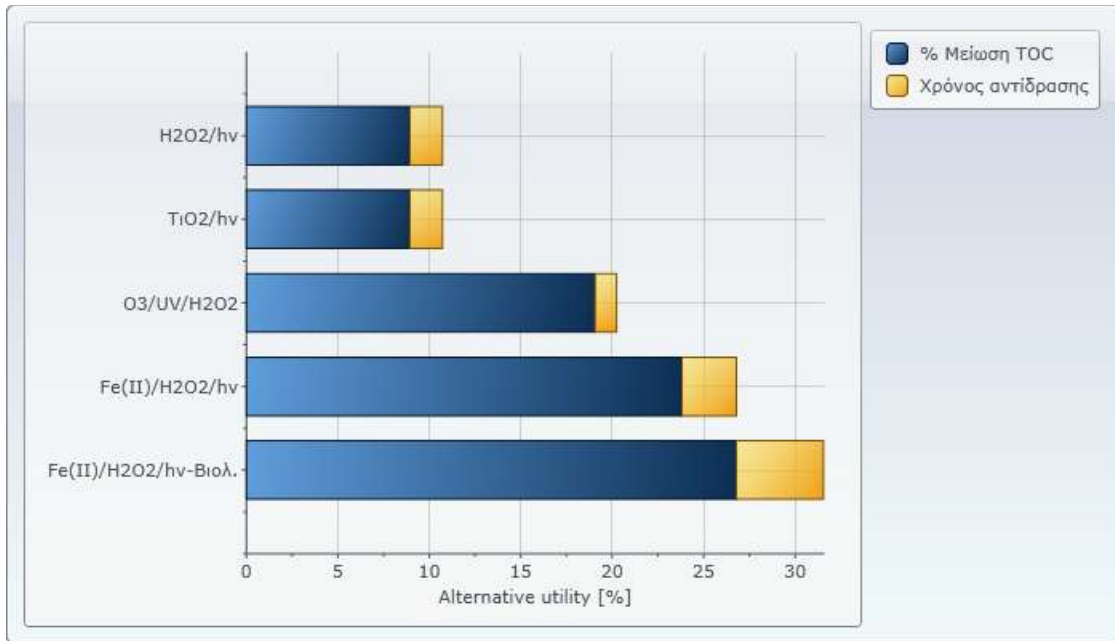
Προς απάντηση των πιο πάνω ερωτημάτων, καθορίστηκαν οι τέσσερις κατηγορίες βασικών κριτηρίων (κόστη – οφέλη – ευκαιρίες – κίνδυνοι), οι οποίες περιελάμβαναν μια σειρά οικονομικών, περιβαλλοντικών, τεχνικών και κοινωνικών υποκριτηρίων για την αξιολόγηση των εναλλακτικών τεχνολογιών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της πολυκριτηριακής μεθόδου AHP, η οικονομικά βιωσιμότερη τεχνολογία φωτοκατάλυσης στη βάση της ανάλυσης κόστους – αποτελεσματικότητας, είναι αυτή της ομογενούς φωτοκατάλυσης photo Fenton. Αναφορικά με τα οικονομικά κριτήρια αξιολόγησης, η ομογενής photo Fenton υπερτερεί έναντι των εναλλακτικών τεχνολογιών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης στου οικονομικούς δείκτες του λειτουργικού κόστους και του κόστους συντήρησης, δεδομένης της χρήσης ηλιακής ενέργειας για κάλυψη των ενεργειακών της αναγκών. Το μεγαλύτερο οικονομικό κόστος για την εφαρμογή της εν λόγω τεχνολογίας προέρχεται από το κόστος επένδυσης και οφείλεται στην εγκατάσταση σύνθετου παραβολικού συλλέκτη ηλιακής ακτινοβολίας. Το σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης με όζον ($O_3/H_2O_2/UV$), αποτελεί την τεχνολογία που ικανοποιεί σε μικρότερο βαθμό τα κριτήρια και υποκριτήρια του οικονομικού κόστους εξαιτίας του υψηλού κόστους συντήρησης (Διάγραμμα 4.10).



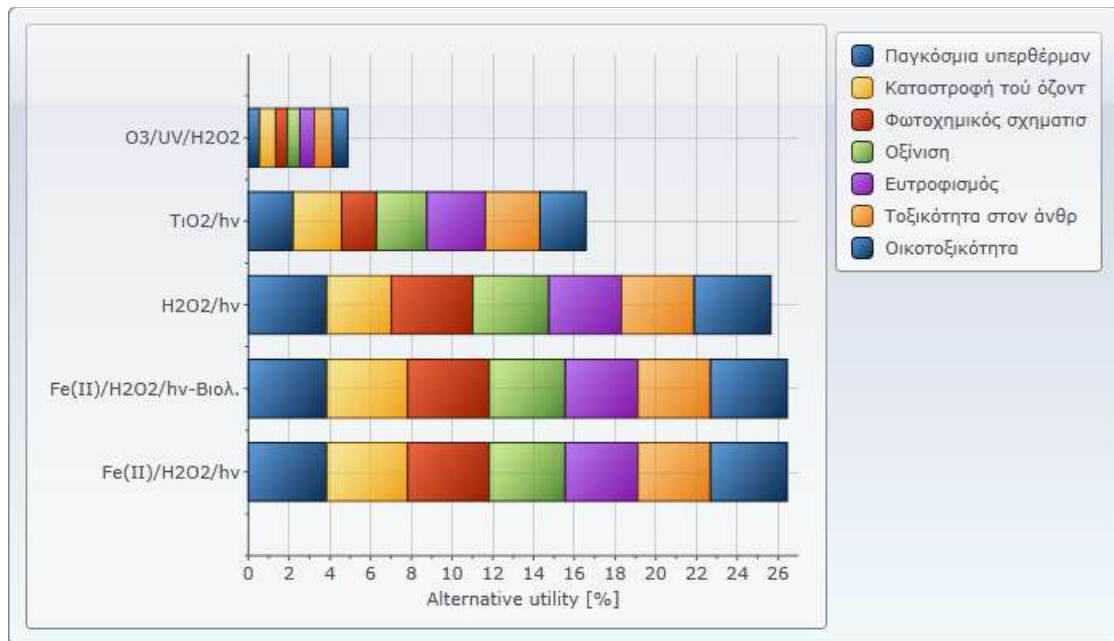
Διάγραμμα 4.10: Ιεράρχηση τεχνολογιών με κριτήριο το οικονομικό κόστος (distributive synthesis mode)

Στο πλαίσιο της ανάλυσης κόστους αποτελεσματικότητας, των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης, η ομογενής φωτοκατάλυση photo Fenton, υπερέχει των τεχνολογιών ομογενούς φωτοκατάλυσης με όζον, φωτόλυσης και ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO_2 , παρουσιάζοντας σημαντικά καλύτερα αποτελέσματα ιδιαίτερα ως προς τη φωτόλυση και την ετερογενή φωτοκατάλυση (Διάγραμμα 4.11).



Διάγραμμα 4.11: Ιεράρχηση τεχνολογιών με κριτήριο το τεχνικό όφελος (distributive synthesis mode)

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της περιβαλλοντικά φιλικότερης τεχνολογίας φωτοκατάλυσης, χρησιμοποιείται ως δείκτης η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής των υπό αξιολόγηση τεχνολογιών. Από την εισαγωγή και επεξεργασία των δεδομένων της ΑΚΖ, στο λογισμικό της ΑΗΡ, προκύπτει ότι η ομογενής φωτοκατάλυση photo Fenton, κυριαρχεί έναντι των υπολοίπων τεχνολογιών, ενώ το σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης με όζον (O₃/H₂O₂/UV), αποτελεί την τεχνολογία με το μεγαλύτερο δείκτη περιβαλλοντικής επιβάρυνσης (Διάγραμμα 4.12).



Διάγραμμα 4.12: Ιεράρχηση τεχνολογιών με κριτήριο τον περιβαλλοντικό κίνδυνο στη βάση της AKZ (distributive synthesis mode)

Τέλος, όσον αφορά την βέλτιστη τεχνολογία για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας βεβαρυσμένων υγρών αποβλήτων από οينوποιεία, τα αποτελέσματα της πολυκριτηριακής ανάλυσης AHP, καταδεικνύουν ότι αυτή εκπροσωπείται από το υβριδικό σύστημα επεξεργασίας, σύμφωνα με το οποίο η ομογενής φωτοκατάλυση photo – Fenton, χρησιμοποιείται ως στάδιο προεπεξεργασίας και εν συνεχεία τα απόβλητα υφίστανται βιολογική επεξεργασία σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου SBR.

Κεφάλαιο Πέμπτο

5. Συζήτηση – Συμπεράσματα – Εισηγήσεις

5.1 Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσης μεταπτυχιακής διατριβής αποτέλεσε η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Στο πλαίσιο αυτό, διερευνήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής των τεχνικών ομογενούς φωτοκατάλυσης, όπως είναι η photo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$), η φωτόλυση υπό την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ($\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$) και η φωτοκατάλυση με όζον υπό την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και υπεριώδους ακτινοβολίας ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) καθώς και τεχνικών ετερογενούς φωτοκατάλυσης όπως είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη του διοξειδίου του τιτανίου ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$). Οι παράμετροι που διέπουν την εφαρμογή της εκάστοτε τεχνικής φωτοκατάλυσης αξιολογήθηκαν συγκριτικά με τη χρήση πολυκριτηριακής μεθόδου της Αναλυτικής Ιεράρχησης Επιλογών AHP. Ταυτόχρονα, η πολυκριτηριακή ανάλυση εφαρμόστηκε και για την αξιολόγηση του υβριδικού συστήματος επεξεργασίας, που συνδυάζει τη φωτοκαταλυτική οξείδωση, ως στάδιο προεπεξεργασίας, με την βιολογική επεξεργασία. Για σκοπούς πολυκριτηριακής ανάλυσης, ως βασικά κριτήρια αξιολόγησης χρησιμοποιήθηκαν οι κατηγορίες κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων, για τις οποίες καθορίστηκε μια σειρά οικονομικών, περιβαλλοντικών, τεχνικών και κοινωνικών υποκριτηρίων

Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων, χαρακτηρίζονται ως βεβαρυμμένα, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε οργανικό φορτίο καθώς και ανθεκτικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, όπως πολυφαινόλες, τανίνες και λιγνίνες, γεγονός που καθιστά αναποτελεσματική την εφαρμογή συμβατικών βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία τους. Επιπρόσθετα, ο όξινος χαρακτήρας των αποβλήτων σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές σε φώσφορο και άζωτο, κατά την περίοδο της συγκομιδής, δυσχεραίνουν την εφαρμογή μεθόδων όπως την αναερόβια χώνευση ενώ παρόλο που τα πλείστα αερόβια συστήματα επεξεργασίας είναι αποδοτικά όσον αφορά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, το υψηλό απαιτούμενο πάγιο και λειτουργικό κόστος των αερόβιων συστημάτων, καθιστά την εφαρμογή τους αποτρεπτική σε πραγματική κλίμακα.

Τόσο τα ευρήματα της βιβλιογραφικής έρευνας όσο και τα αποτελέσματα την εφαρμογής πολυκριτηριακής ανάλυσης, απαντούν στα βασικά ερευνητικά ερωτήματα και στις υποθέσεις έρευνας, αναφορικά με το κατά πόσο υφίσταται βέλτιστη τεχνολογία για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων.

Συγκεκριμένα, τα ευρήματα της βιβλιογραφικής έρευνας, κατέδειξαν ότι οι μέθοδοι ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης, εφαρμόζονται αποτελεσματικά για την αποικοδόμηση ενός σημαντικού ποσοστού του υψηλού οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων από οινοποιεία. Σύμφωνα με αυτά, η εφαρμογή των μεθόδων της φωτόλυσης ($\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$), της photo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$) και της φωτοκατάλυσης με όζον ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),

επιφέρει μείωση του TOC σε ποσοστό 30%, 80% και 64% αντίστοιχα, ενώ η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη το TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$) επιφέρει μείωση του TOC κατά 30%. Παράλληλα τα αποτελέσματα από την εφαρμογή πολυκριτηριακής ανάλυσης με τη μέθοδο της Αναλυτικής Ιεράρχησης Επιλογών AHP, κατέδειξαν ότι, η εφαρμογή της ομογενούς φωτοκατάλυσης photo Fenton, ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν τη βιολογική επεξεργασία SBR, αποτελεί τη βέλτιστη λύση για την επίτευξη της πλήρους ανοργανοποίησης των συγκεκριμένων αποβλήτων, επιτυγχάνοντας συνολικά μείωση του TOC πέραν του 90%. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου AHP, κατέδειξαν ότι στη βάση των κριτηρίων κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων, το υβριδικό σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης-βιολογικής επεξεργασίας ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2/h\nu$ -Βιολ.) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συνολική χρησιμότητα, ακολουθούμενο από την ομογενή φωτοκατάλυση photo-Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2/h\nu$), την ομογενή φωτοκατάλυση με όζον υπό την παρουσία υπεριώδους φωτός ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), την ομογενή φωτόλυση ($\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$) και τέλος την ετερογενή φωτοκατάλυση με καταλύτη το TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$).

Η ομογενής διεργασία photo Fenton, υπερτερεί έναντι των υπολοίπων τεχνικών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από οινοποιεία, εφόσον πέραν των υψηλών ποσοστών αποδόμησης του οργανικού φορτίου, αποτελεί την οικονομικά βιωσιμότερη τεχνολογία φωτοκατάλυσης στη βάση της ανάλυσης κόστους – αποτελεσματικότητας, δεδομένης της χρήσης ηλιακής ενέργειας για κάλυψη των ενεργειακών της αναγκών. Παράλληλα, η ομογενής photo Fenton αποτελεί την περιβαλλοντικά φιλικότερη τεχνολογία φωτοκατάλυσης στη βάση της AKZ. Το μεγαλύτερο οικονομικό κόστος για την εφαρμογή της εν λόγω τεχνολογίας προέρχεται από το κόστος επένδυσης και οφείλεται στην εγκατάσταση σύνθετου παραβολικού συλλέκτη ηλιακής ακτινοβολίας CPC, ενώ οι κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την εφαρμογή της, είναι το pH της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξειδωτικής το οποίο είναι μικρότερο από 3, η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου [H_2O_2] και η συγκέντρωση του σιδήρου.

Συγκριτικά με τις μεθόδους ομογενούς φωτοκατάλυσης, η ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτη το TiO_2 , παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά μείωσης του TOC. Στην προκειμένη περίπτωση οι κρίσιμες παράμετροι είναι το pH της διεργασίας, ο ρυθμός ροής του οξειδωτικού μέσου, το οποίο μπορεί να είναι το οξυγόνο ή αέρας και η συγκέντρωση του καταλύτη, η οποία όσο αυξάνεται επηρεάζει αρνητικά την ταχύτητα αποδόμησης του αποβλήτου. Η αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 , μειώνει τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης αποδόμησης γεγονός που οφείλεται στο φαινόμενο της «σκίασης», από τα σωματίδια του καταλύτη τα οποία παρεμποδίζουν την απευθείας επίδραση της ακτινοβολίας στο απόβλητο.

Το σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης με όζον ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), αποτελεί την τεχνολογία που ικανοποιεί σε μικρότερο βαθμό τα κριτήρια και υποκριτήρια του οικονομικού κόστους εξαιτίας του υψηλού κόστους συντήρησης το οποίο οφείλεται στην περιοδική αλλαγή των λαμπών UV. Η τιμή του pH καθώς και η συγκέντρωση του H_2O_2 , αποτελούν τις κρίσιμες παραμέτρους που επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος, με το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης του COD και TOC να παρατηρείται σε αλκαλικές συνθήκες για pH ίσο με 10 και βέλτιστη συγκέντρωση οξειδωτικού να δίνεται από τη σχέση $\text{COD}/\text{H}_2\text{O}_2=2$.

Σε συνδυασμό με τα πιο πάνω, τα αποτελέσματα της πολυκριτηριακής ανάλυσης AHP, κατέδειξαν ότι η χρήση υβριδικού συστήματος φωτοκατάλυσης photo Fenton, ως στάδιο προεπεξεργασίας, και βιολογικής επεξεργασίας, αποτελεί συγκριτικά τη βέλτιστη λύση για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων,

εφόσον η φωτοκαταλυτική οξείδωση συνεισφέρει στην ενίσχυση της βιοδιασπασιμότητας των αποβλήτων εξαιτίας της ταχύτερης αποδόμησης των πολυφαινολών και ταυτόχρονα της αύξησης των καρβοξυλικών μορίων χαμηλού μοριακού βάρους και κατά συνέπεια στην αύξηση του λόγου BOD₅/COD.

Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με τα ευρήματα από την ανασκόπηση της ευρύτερης βιβλιογραφίας, σύμφωνα με τα οποία η εφαρμογή υβριδικών συστημάτων αποτελεί τη λύση για την επίτευξη πλήρους ανοργανοποίησης τόσο βιομηχανικών όσο και αστικών βεβαρυμένων υγρών αποβλήτων (Oller, Malato & Sanchez Perez, 2011, Ahmed, Rasul & Martens 2011, Klammerth et al., 2009, Klammerth et al., 2010, Zapata et al., 2010).

5.2 Αδυναμίες – περιορισμοί έρευνας

Η σημαντικότερη αδυναμία που εντοπίστηκε κατά τη διεξαγωγή και ολοκλήρωση της παρούσης έρευνας, σχετίζεται με το γεγονός ότι τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την πολυκριτηριακή ανάλυση με τη μέθοδο AHP, προέρχονταν από τη βιβλιογραφία και όχι από πιλοτική εφαρμογή των τεχνικών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε πραγματική κλίμακα, σύμφωνα με την Κυπριακή πραγματικότητα. Παρόλο που τα δεδομένα ελήφθησαν από πιλοτικές εφαρμογές των διεργασιών σε άλλες χώρες με παρόμοιες κλιματολογικές συνθήκες με την Κύπρο, όπως είναι η Ισπανία, το γεγονός αυτό εμπεριέχει τον κίνδυνο της αναφοράς μεγαλύτερων τιμών απόδοσης αναφορικά με την αποδόμηση των αποβλήτων υγρών αποβλήτων από τα οινοποιεία, εφόσον οι πρακτικές οινοποίησης και κατ'επέκταση παραγωγής και διαχείρισης των υγρών αποβλήτων διαφέρουν σημαντικά από χώρα σε χώρα. Για αυτό και για την ενίσχυση της αξιοπιστίας των ευρημάτων της έρευνας, εφαρμόστηκε η τριμερής διασταύρωση των δεδομένων της βιβλιογραφίας με εθνικές κυβερνητικές πηγές, όπως το Τμήμα Περιβάλλοντος και το οινοποιείο Τσιάκκα που ήδη εφαρμόζει την ομογενή φωτοκατάλυση photo Fenton, ως στάδιο μετεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Επιπρόσθετα, η εφαρμογή της πολυκριτηριακής μεθόδου AHP, χαρακτηρίζεται από υποκειμενικότητα εφόσον οι κατά ζεύγη συγκρίσεις των κριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων βασίζονται κατά κύριο λόγο στην άποψη του λήπτη απόφασης. Συνεπώς, η επίδραση του ερευνητή στα ευρήματα της έρευνας είναι μεγάλη. Για τη διασφάλιση της συνέπειας της μεθόδου, στο στάδιο της βαθμονόμησης των κριτηρίων, των υποκριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων, ως δείκτης συνέπειας χρησιμοποιήθηκε ο λόγος συνέπειας (CR), για τον οποίο οι αποδεκτές τιμές ήταν μικρότερες του 10%. Ταυτόχρονα, διενεργήθηκε ανάλυση ευαισθησίας για να διαπιστωθεί κατά πόσον μια ενδεχόμενη μεταβολή στην βαθμονόμηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων, δύναται να επηρεάσει το τελικό αποτέλεσμα αναφορικά με την σειρά κατάταξης των εναλλακτικών σεναρίων και την επιλογή της βέλτιστης τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία.

5.3 Εισηγήσεις

Βασική επιδίωξη της έρευνας που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσης μεταπτυχιακής διατριβής, πέρα από τη διερεύνηση της εφικτότητας εφαρμογής των τεχνικών ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων και τον προσδιορισμό των σχεδιαστικών παραμέτρων που διέπουν την εφαρμογή τους, ήταν η εφαρμογή πολυκριτηριακής ανάλυσης για τον προσδιορισμό της βέλτιστης φωτοκαταλυτικής τεχνικής για την επεξεργασία των εν λόγω αποβλήτων, ώστε να καταστεί δυνατή η εφαρμογή της σε πραγματική κλίμακα.

Η εφαρμογή πολυκριτηριακής ανάλυσης αποσκοπούσε στην κάλυψη ενός σημαντικού κενού στην ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία επί του θέματος, αναφορικά με άλλες διαστάσεις, πέρα από την τεχνική, που επηρεάζουν την εφαρμογή των μεθόδων φωτοκατάλυσης σε επίπεδο βιομηχανίας, όπως είναι η οικονομική, η κοινωνική και η περιβαλλοντική διάσταση.

Για την επιβεβαίωση και τον εμπλουτισμό των ευρημάτων της παρούσης έρευνας, προτείνεται η εις βάθος μελέτη της εφαρμογής των υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που να συνδυάζουν τη φωτοκαταλυτική οξειδωση, ως στάδιο προεπεξεργασίας, με την βιολογική επεξεργασία, ώστε να καταστεί δυνατή και ταυτόχρονα βιώσιμη η εφαρμογή τους σε πραγματική κλίμακα. Σύμφωνα με τα ευρήματα της μεταπτυχιακής διατριβής, η εφαρμογή των εν λόγω συστημάτων δύναται να αποτελέσει τη λύση για την οριστική επίλυση του προβλήματος της επεξεργασίας βεβαρυμμένων υγρών αποβλήτων, τόσο από οινοποιεία όσο και από άλλες πηγές. Συνεπώς, προτείνεται, για σκοπούς μελλοντικής έρευνας, η πιλοτική εφαρμογή και μελέτη υβριδικού συστήματος ομογενούς photo Fenton, ως στάδιο προεπεξεργασίας ακολουθούμενου από βιολογική διεργασία και η διεξαγωγή πολυκριτηριακής ανάλυσης και ανάλυσης κόστους – οφέλους (Molinos-senante, Hernández-sancho & Sala-garrido 2010, Molinos-senante, Hernández-sancho and Sala-garrido, 2011). Με την ενσωμάτωση της εκτίμησης του κόστους – οφέλους στη διαδικασία λήψης αποφάσεων, δύναται να μεταβληθεί σημαντικά η ανταγωνιστικότητα των τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που παρουσιάζουν πολύ μικρότερες αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις αλλά στο παρόν στάδιο παρουσιάζουν υψηλό κόστος εφαρμογής.

Βιβλιογραφία

- Agustina, T.E., Ang, H.M. & Pareek, V.K., 2008. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic / photolytic reactor. *The Lamp*, 135(September 2006), pp.151-156.
- Ahmed, S., Rasul, M.G. & Martens, W.N., 2011. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater : A Review. *Water*, pp.3-29.
- Amat, A.M., Arques, A., Beneyto, H., Garcia, A., Miranda, A.M. & Sequi, S., 2003. Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. *Chemosphere*, 53(1), pp.79–86. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12892669> [Accessed March 3, 2013].
- Anastasiou, N., Monou, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D., 2009. Monitoring of the quality of winery influents / effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe (II) photo-oxidation. *DES*, 248(1-3), pp.836-842. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.006>.
- Andreottola, G., Cadonna, M., Foladori, P., Gatti, G., Lorenzi, F., & Nardelli, P. 2007. Heavy metal removal from winery wastewater in the case of restrictive discharge regulation. doi:10.2166/wst.2007.479
- .Andreottola, G., Foladori, P. & Ziglio, G., 2009. Biological treatment of winery wastewater : an overview. *Water*, (iii).
- Andreottola, G., Foladori, P., Nardelli, P., & Denicolo, A, 2001. Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. , (4), pp.71-80.
- Aragones-Beltran P, Mendoza-Roca J A, Bes-Pia A, Garcia- Melon M & Parra-Ruiz E., 2009. Application of multicriteria decision analysis to jar-test results for chemicals selection in the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Journal of hazardous materials*, 164(1), pp.288–95. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18829168> [Accessed January 21, 2013].
- Arienzo, M., Christen, E.W. & Quayle, W.C., 2009. Phytotoxicity testing of winery wastewater for constructed wetland treatment. *Water*, 169, pp.94-99.
- Arienzo, M., Christen, E. W., Jayawardane, N. S., & Quayle, W. C. 2012. Geoderma The relative effects of sodium and potassium on soil hydraulic conductivity and implications for winery wastewater management. *Geoderma*, 173-174, pp.303-310. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.012>.
- Arvanitoyannis, I.S., Ladas, D. & Mavromatis, A., 2006. Review Wine waste treatment methodology. *International Journal of Food Science and Technology*, pp.1117-1151.
- Athawale, V.M. & Chakraborty, S., 2011. A comparative study on the ranking performance of some multi-criteria decision-making methods for industrial robot selection. *International Journal of Industrial Engineering Computations*, 2(4), pp.831–850.

Available at: http://www.growingscience.com/ijiec/Vol2/IJIEC_2011_22.pdf [Accessed January 9, 2013].

- Agüera, A. & Blanco, J., 2012. Applied Catalysis B : Environmental Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. *Photochemistry and Photobiology*, 128, pp.119- 125.
- Bacsa, R.R. & Kiwi, J., 1998. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Applied Catalysis*, 16, pp.19-29.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J., 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Chemical Technology*, 1338(April), pp.1323-1338.
- Benedetti, L., Baets, B. D., Nopens, I., Vanrolleghem, P. A., & Carlo, M., 2010. Environmental Modelling & Software Multi-criteria analysis of wastewater treatment plant design and control scenarios under uncertainty. *Environmental Modelling and Software*, 25(5), pp.616-621. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.06.003>.
- Benitez, F. J., Heredia, J. B., Real, F. J., & Acero, J. L., 1999. Journal of Environmental Science and Health , Part A : Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering Purification kinetics of winery wastes by ozonation , anaerobic digestion and ozonation plus anaerobic digestion. , (November 2012), pp.37-41.
- Benitez Javier, F, Real FJ, Acero JL, Garcia J, Sanchez M, 2003. Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes. *Journal of Hazardous Materials*, 101(2), pp.203–218. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389403001754> [Accessed March 3, 2013].
- Bories, A., Sire, Y & Colin, T., 2002. Odorous compounds treatment of winery and distillery effluents during natural evaporation in ponds. , pp.129-136.
- Bottero, M., Comino, E. & Riggio, V., 2011. Environmental Modelling & Software Application of the Analytic Hierarchy Process and the Analytic Network Process for the assessment of different wastewater treatment systems. *Environmental Modelling and Software*, 26(10), pp.1211-1224. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.04.002>.
- Britain, G. & Avenue, E., 1987. The Analytic Hierarchy Process – What and How it is used. , 9(3), pp.161-176.
- Bustamante, M. A., Paredes, C., Moral, R., Pe, A., & Pe, M. D., 2001. Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components. *Main*, pp.145-152.
- Castellote, M. & Bengtsson, N., 2011. Principles of TiO₂ Photocatalysis. *Construction*.

- Chong Nan, M., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), pp.2997-3027. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- Christen, E. W., Quayle, W. C., Marcoux, M. A., Arienzo, M., & Jayawardane, N. S., 2010. Winery wastewater treatment using the land filter technique. *Journal of Environmental Management*, 91(8), pp.1665-1673. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.006>.
- Contreras, S., Pascual, E., Esplugas, S., Gim, J., & Rodri, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, pp.1034-1042.
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., & Mota, M., 2011. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.749-755. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.035>.
- Dalrymple, O.K., Yeh, D.H. & Trotz, M.A., 2007. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Chemical Technology*, 134(September 2006), pp.121-134.
- Edwards R.C. et al., 2007. Applying DPSIR to sustainable development Applying DPSIR to sustainable. *International Journal Of Sustainable Development*, (December 2012), pp.37-41.
- Fernandez B. Seijo, I., Roca, E., Tarenzi, L., & Lema, J. M., 2007. Characterization, management and treatment of wastewater from white wine production. doi:10.2166/wst.2007.480
- Forman, H.E & Selly M, 2001. Decision by objectives: How to convince others that you are right. ISBN 981-02-4142-9
- Friedmann, D., Mendive, C. & Bahnemann, D., 2010. Applied Catalysis B : Environmental TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. "*Applied Catalysis B, Environmental*," 99(3-4), pp.398-406. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>.
- Garcia-Montano J., Dom, X., & Garcia, A., 2006. Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.061
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., & Fern, A. R., 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. , 50, pp.71-78.
- Gilleard, J.D. & Yat-lung, P.W., 2004. Benchmarking facility management: applying analytic hierarchy process. *Facilities*, 22(1/2), pp.19-25. Available at: <http://www.emeraldinsight.com/10.1108/02632770410517915> [Accessed November 12, 2012].
- Gimeno O., Rivas, J.F, Beltran, J.F & Corbajio, M., 2007, Photocatalytic Ozonation of Winery Wastewaters. *Evolution*, 2(2).

- Grismer, M. E., Carr, M. A., Shepherd, H. L., Carr, A., Grismer, E., & Shepherd, L., 2012. All use subject to JSTOR Terms and Conditions Evaluation Treatment of Constructed Performance Wastewater Wetland for Winery. *Water*, 75(5), pp. 412-421.
- Guglielmi, G., Andreottola, G., Foladori, P., & Ziglio, G., 2009. Membrane bioreactors for winery wastewater treatment : case-studies at full scale. pp. 1201-1208.
- Guillot, J.-michel, Sire, Yannick & Couderc, M., 2007. Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification. *Microbiology*, 41, pp.2987 - 2995.
- Gültekin, I. & Ince, N.H., 2007. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of environmental management*, 85(4), pp.816–32. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17768001> [Accessed December 11, 2012].
- Hancock, F.E., 1999. Catalytic strategies for industrial water re-use. *Catalysis Today*, 53, pp.3-9.
- Herath, I., Green, S., Singh, R., Horne, D., Zijpp, S. V. D., & Clothier, B., 2013. Water footprinting of agricultural products : a hydrological assessment for the water footprint of New Zealand ' s wines. *Journal of Cleaner Production*, 41, pp.232-243. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.024>.
- Herrmann, J.-marie, 1999. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, pp.115-129.
- Huang, I.B., Keisler, J. & Linkov, I., 2011. Multi-criteria decision analysis in environmental sciences: ten years of applications and trends. *The Science of the total environment*, 409(19), pp.3578–94. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21764422> [Accessed October 29, 2012].
- Ibrahim, U. & Halim, A., 2008. Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide : A review of fundamentals , progress and problems. *Photochemistry and Photobiology*, 9, pp.1-12.
- Inamdar, J. & Singh, S.K., 2008. Photocatalytic Detoxification Method for Zero Effluent Discharge in Dairy Industry : Effect of Operational Parameters. , pp.160–164.
- Ioannou, L., Velegraki, T., Michael, C., Mantzavinos, D., & Fatta-kassinou, D., 2012. Sunlight , iron and radicals to tackle the resistant leftovers of biotreated. Society. Society. doi:10.1039/c2pp25192b
- Jordá, L. S.-juanes, Martín, M. M. B., Gómez, E. O., Reina, A. C., Sánchez, I. M. R., López, J. L. C., & Pérez, J. A. S., 2011. Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time : The keys for increasing plant efficiency. , 186, pp.1924-1929.
- Kajanus, M., Leskinen, P., Kurttila, M., & Kangas, J., 2012. Forest Policy and Economics Making use of MCDS methods in SWOT analysis — Lessons learnt in strategic natural

- resources management. *Forest Policy and Economics*, 20, pp.1-9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.forpol.2012.03.005>.
- Kalavrouziotis I.K., Filintas A.T., Koukoulakis P.H., Hatzopoulos J.N., 2011. Application of multicriteria analysis in the management and planning of treated municipal wastewater and sludge reuse in agriculture and land development : The case of Sparta's wastewater treatment plant, Greece, 20(2), pp.287–295.
- Karimi, A. R., Mehrdadi, N., Hashemian, S. J., Bidhendi, G. R. N., & Moghaddam, R. T., 2011. Selection of wastewater treatment process based on the analytical hierarchy process and fuzzy analytical hierarchy process methods. *Alternatives*, 8(2), pp.267-280.
- Katsumata, H., Sada, M., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., & Yobiko, Y., 2008. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Environmental Chemistry*, 137, pp.225-230.
- Kholghi, M., 2001. Multi-Criterion Decision-Making Tools for Wastewater Planning Management. , 3, pp.281–286.
- Kiker, G. A., Bridges, A. T. S., Varghese, A. A., & Thomas, P., 2005. Application of Multicriteria Decision Analysis in Environmental Decision Making. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1(2), pp.95-108.
- Klamerth, N., Miranda, N., Malato, S., Agu, A., Maldonado, M. I., & Coronado, J. M. (2009). Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂, 144, 124-130. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.024
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M. I., & Ferna, A. R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Catalysis Today*, 44, 545-554. doi:10.1016/j.watres.2009.09.059
- Kothari C.R. 2009. Research Methodology: Methods and Techniques. 2nd edition, New Age International.
- Kurttila, M., Pesonen, M., Kangas, J., & Kajanus, M., 2000. Utilizing the analytic hierarchy process Ž AHP . in SWOT analysis a hybrid method and its application to a. *Forest Policy and Economics*, pp.41-52.
- Lafka, T.I., Sinanoglou, V. & Lazos, E.S., 2007. Food Chemistry On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chemistry*, 104, pp.1206-1214.
- Louli, V., Ragousis N., & Magoulas, K., 2004. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products. *Bioresource Technology*, 92, pp.201-208.
- Lucas, M.S. Peres, J.A. & Li, G., 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃ / UV and O₃ / UV / H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Water*, 72, pp.235-241.

- Lucas, M. S. Mosteo, R., Maldonado, S., Malato, S. & Peres J.A., 2009. Solar photochemical treatment of winery wastewater in a CPC reactor, *J. Agric. Food Chem.*, 57, 11242-11248
- MakeItRational Professional, 2012, AHP computer software. Available from: <http://www.maiketrational.com>. [28 April 2012]
- Makris, D.P., Boskou, G. & Andrikopoulos, N.K., 2007. ARTICLE IN PRESS Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. *Water*, 20, pp.125-132.
- Malandra, L., Wolfaardt, G., Zietsman, A., & Viljoen-bloom, M., 2003. Microbiology of a biological contactor for winery wastewater treatment. *Africa*, 37, pp.4125-4134.
- Mandal T. Maitya, S., Dasgupta, D., Datta, S., 2010, Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination* 250, pp. 87-94 <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.04.012>,
- Moldes, A.B., Di, F. & Va, M., 2008. Negative effect of discharging vinification lees on soils. *Bioresource Technology*, 99, pp.5991-5996.
- Molinos-senante, M., Garrido-baserba, M., Reif, R., Hernández-sancho, F., & Poch, M, 2012. Science of the Total Environment Assessment of wastewater treatment plant design for small communities: Environmental and economic aspects. *Science of the Total Environment, The*, 427-428, pp.11-18. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.023>.
- Molinos-Senante, M., Hernández-Sancho, F. & Sala-Garrido, R., 2011. Costebenefit analysis of water-reuse projects for environmental purposes: A case study for Spanish wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 92(12), pp.3091-3097. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.023>.
- Molinos-Senante, M., Hernández-Sancho, F. & Sala-Garrido, R., 2010. Science of the Total Environment Economic feasibility study for wastewater treatment: A cost – benefit analysis. *Science of the Total Environment, The*, 408(20), pp.4396-4402. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.014>.
- Monteagudo, J. M., Durán, A., Corral, J. M., Carnicer, A., Frades, J. M., & Alonso, M. A., 2012. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, pp.281-288. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.080>.
- Mosse, K. P. M., Patti, A. F., Christen, E. W., & Cavagnaro, T. R., 2010. Winery wastewater inhibits seed germination and vegetative growth of common crop species. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), pp.63-70. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.069>.
- Mosse, Kim P M., Patti, A.F., Christen E.W & Cavagnaro, T.R., 2011. Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Statistics*.

- Mosse, K. P. M., Patti, A. F., Smernik, R. J., Christen, E. W., & Cavagnaro, T. R., 2012. Physicochemical and microbiological effects of long- and short-term winery wastewater application to soils. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, pp.219-228. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.071>.
- Mosteo, R., Ovelleiro, L., Ã, R. M., Mozas, E., & Sarasa, J., 2006. Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. , 40, pp.1561 - 1568. doi:10.1016/j.watres.2006.02.008
- Mosteo, R., Ormad, M P & Ovelleiro, J.L., 2007. Photo-Fenton processes assisted by solar light used as preliminary step to biological treatment applied to winery wastewaters.
- Mosteo R., Sarasa, J., Ormad, M.P & Ovelleiro, J.L., 2008. Sequential solar photo Fenton-biological system for the treatment of winery wastewaters. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 7333-7338.
- Mulidzi, A. R., 2007. Winery wastewater treatment by constructed wetlands and the use of treated wastewater for cash crop production. *Water Science & Technology*, 56(2), p.103. Available at: <http://www.iwaponline.com/wst/05602/wst056020103.htm> [Accessed February 2, 2013].
- Munoz I Rieradevall, J., Torrades, F., & Dome, X., 2006. Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Chemosphere*. doi:10.1016/j.solener.2005.02.014
- Muñoz, I., Peral, J., Ayllón, A.J., Malato, S., Martin, M.J., Perrot, J.Y., Vincent, M. & Domènech, X., 2007. Life-Cycle Assessment of a Coupled Advanced Oxidation-Biological Process for Wastewater Treatment: Comparison with Granular Activated Carbon Adsorption. *Environmental Engineering Science*, 24(5), pp.638–651. Available at: <http://www.liebertonline.com/doi/abs/10.1089/ees.2006.0134> [Accessed March 13, 2013].
- Musee, N., Lorenzen, L. & Aldrich, C., 2007. Cellar waste minimization in the wine industry : a systems approach. *Journal of Cleaner Production*, 15.
- Nakhaei, M., 2012. Evaluation of Wastewater Treatment Technologies Applying Fuzzy Analytic Hierarchy Process and Gray Relational Analysis. *Environment*, pp.283-286.
- Navarro, P., Sarasa, J., Sierra, D., Esteban, S., & Ovelleiro, J. L., 2005. Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation. *Chemical Engineering*, pp.113-120.
- Oller, I. Fernandez-Ibanez, P., Maldonado I. M., Perez-Estrada L., Gernjak W., Pulgarin, C., Passarinho C. P. & Malato, S., 2007. Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pre-treatment option for biotreatment. , 33(3), pp.407- 420.
- Oller, I., Malato, S & Sánchez-pérez, J.A., 2011. Science of the Total Environment Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Science of the Total Environment*, The, 409(20), pp.4141-4166. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>.

- Oller, I., Klammerth, N., Agu, A., & Rodri, E. M, 2012. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. , 7, pp.4-11. doi:10.1016/j.watres.2012.11.002
- Oliveira, M. & Duarte, E., 2007. Winery Wastewater Treatment - Evaluation of the Air Micro-Bubble Bioreactor Performance.
- Ormad, Maria P, Mosteo, Rosa & Ibarz, C., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Test*, 66, pp.58-63.
- Ortiz, I.M., 2003. Life Cycle Assessment as a tool for green chemistry: Application to Kraft Pulp industrial wastewater treatment by different Advanced Oxidation Processes, pp.1-125.
- Ozdemir, 2005. Validity and inconsistency in the analytic hierarchy process. *Applied Mathematics and Computation* 161(2005), pp 707-720.
- Paraskeva, P. & Diamadopoulou, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment : a review. , 1485(December 2005), pp.1475–1485.
- Pera-Titus, M., Garcia –Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J. & Espuglas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4), pp.219–256. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303004533> [Accessed January 29, 2013].
- Peres, A., Yan, B., Li, G., & Lucas, M. S., 2009. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. *Water Research*, 43(6), pp.1523-1532. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.036>.
- Pigeot-Rémy, S., Simonet, F., Errazuriz-Cerda, E., Lazzaroni, J.C, Atlan, D. & Guillard, c., 2011. Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3-4), pp.390–398. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337311001044> [Accessed November 15, 2012].
- Pophali, G.R., Chelani, A.B. & Dhodapkar, R.S., 2011. Expert Systems with Applications Optimal selection of full scale tannery effluent treatment alternative using integrated AHP and GRA approach. *Expert Systems With Applications*, 38(9), pp.10889-10895. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eswa.2011.02.129>.
- Primo O, Rivero M.J. & Ortiz I., 2008 Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials* V.153, pp. 834-842 Available from www.ncbi.nlm.nih.gov
- Quayle, W. C., Fattore, A., Zandona, R., & Christen, E. W. (n.d.). Evaluation of Organic Matter Concentration in Winery Wastewater : A case study from Australia. *Carbon*, 1-12.
- Rajesh Banu, J. et al., 2008. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy*, 82(9), pp.812–819. Available at:

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X08000479> [Accessed January 2, 2013].
- Rounsevell, M.D.A, Dawson T.P & Harisson P.A, 2010. A Conceptual Framework to Assess the Effects of Environmental Change on Ecosystem Services Framework for Ecosystem Service Provision. *Biodiversity & Conservation*, pp.2823-2842
- Saaty, T.L., 1990. How to make a decision: The analytic hierarchy process. *European Journal of Operational Research*, 48(1), pp.9–26. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0377221790900571>.
- Saaty, T.L & Vargas, L.G, 2012. Models, methods concepts and applications of the Analytic Hierarchy Process. 2nd Edition, e-ISBN 978-1-4614-3597-6.
- Saverini, M., Catanzaro, I., Sciandrello, G., Avellone, G., Indelicato, S., Marci, G, & Palmisano, L.. 2012. Genotoxicity of citrus wastewater in prokaryotic and eukaryotic cells and efficiency of heterogeneous photocatalysis by TiO(2). *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology*, 108, pp.8–15. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22257631> [Accessed January 2, 2013].
- Serrano, L., Varga, D. D., Ruiz, I., & Soto, M., 2011. Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. *Ecological Engineering*, 37(5), pp.744-753. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.06.038>.
- Sonntag, C.V., 2008. Advanced oxidation processes : mechanistic aspects. , pp.1015-1021.
- Souza B.S., Moreira, F.C, Dezotti, W.C.M, Villar, J.P.V., 2012. Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. *Catalysis Today*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.037>.
- Stasinakis, A.S., 2008. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. , 10(3), pp.376–385.
- Strong, P.J. & Burgess, J.E., 2008. Treatment Methods for Wine-Related and Distillery Wastewaters: A Review. *Bioremediation Journal*, 12(2), pp.70–87. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10889860802060063> [Accessed January 6, 2013].
- Taylor, P., Benitez, F. J., Heredia, J. B., Real, F. J., & Acero, J. L. (n.d.). Journal of Environmental Science and Health , Part A: Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering Purification kinetics of winery wastes by ozonation , anaerobic digestion and ozonation plus anaerobic digestion, (November 2012), 37-41.
- Teh, C.M. & Mohamed, A.R., 2011. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions : A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), pp.1648-1660. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.181>.
- Thu, H.B.U.I., Karkmaz, M. & Puzenat, E., 2005. From the fundamentals of photocatalysis to its applications in environment protection and in solar purification. , 31(4), pp.449- 461.

- Tomczak, R., Gornlaezyk, J. & Medrzycka, K., 2008. Anaerobic Treatment of Distillery. *In Practice*, 5, pp.11-20.
- Vaidya, O.S. & Kumar, S., 2006. Analytic hierarchy process : An overview of applications. *European Journal Of Operational Research*, 169, pp.1-29.
- Valderrama, C., Ribera, G., Bahí, N., Rovira, M., Giménez, T., Nomen, R., & Lluch, S., 2012. Winery wastewater treatment for water reuse purpose : Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR) A comparative case study. *DES*, 306, 1-7. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.desal.2012.08.016
- Vlyssides, A.G., Barampouti, E.M. & Mai, S., 1986. Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries. , pp.53-60.
- Vrontis, D., 2011. Wine marketing : A framework for consumer-centred planning. *Quality*, 18(February 2010), pp.245-263.
- Vrontis, D. & Paliwoda, S.J., 2008. Branding and the Cyprus wine. *Management*, 16(3), pp.145 - 159.
- Wang, J.L. & Xu, L.E.J.I.N., 2011. Critical Reviews in Environmental Science and Technology Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical and Application Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical. *Science*, (November 2012), pp.37-41.
- Wei, Y., Davitson, B., Chen, D. & White, R., 2009. Agriculture, Ecosystems and Environment Balancing the economic , social and environmental dimensions of agro-ecosystems : An integrated modeling approach. *Environment*, 131, pp.263-273.
- Whitaker, R., 2007. Validation examples of the Analytic Hierarchy Process and Analytic Network Process. *Mathematical and Computer Modelling*, 46, pp.840-859.
- Yousaf, S., 2012. Solar Assisted photo Fenton for cost effective degradation of textile effluents in comparison to AOPs. 14(4), pp.477-486.
- Zapata, A., Malato, S., Sã, J. A., Oller, I., & Maldonado, M. I., 2010. Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton / biological system for remediation of pesticide-contaminated water. *Catalysis Today*, 151(1-2), pp.79-85. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.034>.
- Zeng, G., Jiang, R., Huang, G., Xu, M., & Li, J., 2007. Optimization of wastewater treatment alternative selection by hierarchy grey relational analysis. *Journal of Environmental Management*, 82, pp.250-259. doi:10.1016/j.jenvman.2005.12.024

Παραρτήματα

Παράρτημα Ι: Ακρωνύμια και συμβολισμοί

AHP: Αναλυτική Ιεράρχηση Επιλογών – Analytic Hierarchy Process

AKZ: Ανάλυση Κύκλου Ζωής

BOD: Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο- Biological Oxygen Demand

C.I: Δείκτης Συνέπειας στην Αναλυτική Ιεράρχηση Επιλογών AHP- Consistency Index

COD: Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο- Chemical Oxygen Demand

C.R: Λόγος Συνέπειας στην Αναλυτική Ιεράρχηση Επιλογών AHP - Consistency Ratio

DPSIR: Μοντέλο «Κινητήριων Δυνάμεων – Πιέσεων – Κατάστασης – Επιπτώσεων – Απόκρισης»

TOC: Ολικός οργανικός άνθρακας-Total Organic Carbon

O₃: Όζον

pH: Παράμετρος που εκφράζει το βαθμό οξύτητας ή αλκαλικότητας

ΠΟΜΑ: Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης – Advanced Oxidation Processes

R.I: Μέση τιμή δεικτών συνέπειας – Random Index

U.V: Υπεριώδης ακτινοβολία

Παράρτημα II: Οικονομικά δεδομένα ανάλυσης ΑΗΡ

Πίνακας ΠΙΙ-1: Υπολογισμός κεφαλαιουχικού κόστους και κόστους συντήρησης του εξοπλισμού για τα εναλλακτικά σενάρια

Κεφαλαιουχικό Κόστος (Ευρώ)	Εναλλακτικά σενάρια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οινοποιεία					Πηγή δεδομένων
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv	H ₂ O ₂ /hv	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /hv	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv-Βιολ.	
Σύνθετος Παραβολικός Συλλέκτης CPC 100m ²		131.000	131.000	131.000	131.000	Jorda LS et al., 2011
Αντιδραστήρας Bubble Column Reactor	15.000					Υπόθεση
Γεννήτρια παραγωγής O ₃ (0,68gO ₃ /min)	3.050					Ozomax 8 Vtt, Lucas, Peres&Li Puma, 2010
Βιολογικός αντιδραστήρας SBR					13.500	Molinos et al., 2012
ΣΥΝΟΛΟ	18.050	131.000	131.000	131.000	144.500	
Ωφέλιμη ζωή εξοπλισμού (έτη)	15	15	15	15	15	Υπόθεση
Κόστος ανά έτος (Ευρώ)	1.203	8.733	8.733	8.733	9.633	
Όγκος αποβλήτων (m ³ /day)	4	4	4	4	4	Υπόθεση
Ημέρες που θα χρησιμοποιείται ο εξοπλισμός (days/year)	300	300	300	300	300	Υπόθεση
Ετήσιο Κεφαλαιουχικό Κόστος ανά m ³ αποβλήτου(Ευρώ/m ³ /έτος)	1,00	7,28	7,28	7,28	8,03	Lucas, Peres&Li Puma, 2010
Κόστος Συντήρησης ανά m ³ αποβλήτου(Ευρώ/m ³ /έτος)*	0,020	0,146	0,146	0,146	0,161	
Κόστος αντικατάστασης UV Lamps (Ευρώ)**	20,00					
ΣΥΝΟΛΟ(Ευρώ/m³/έτος)	21,02	7,42	7,42	7,42	8,19	

*Θεωρείται ότι κάθε χρόνο απαιτείται 2% επένδυση για συντήρηση του εξοπλισμού (Jorda LS et al., 2011)

** Απαιτείται αντικατάσταση των UV Lamps κάθε 8000 ώρες λειτουργίας (Lucas, Peres & Li Puma, 2010)

Παράρτημα III: Οικονομικά δεδομένα ανάλυσης ΑΗ

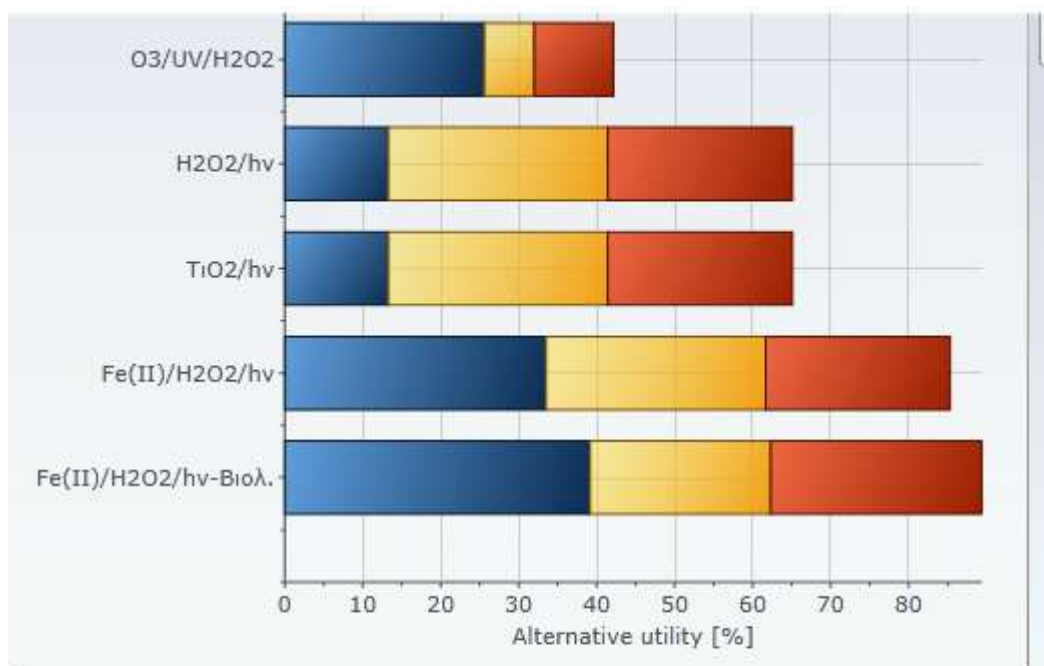
Πίνακας ΠIII-1: Υπολογισμός λειτουργικού κόστους για τα εναλλακτικά σενάρια

	Εναλλακτικά σενάρια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από οιοποιεία					Πηγή δεδομένων
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv	H ₂ O ₂ /hv	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /hv	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /hv-Βιολ.	
Μοναδιαίο κόστος αντιδραστηρίων(Ευρώ)						
Κόστος προμήθειας O ₂ (Ευρώ/kg O ₂)	0,03					Lucas, Peres&Li Puma, 2010
30% (v/v) H ₂ O ₂ (Ευρώ/L)		0,27	0,27	0,27	0,27	PANREAC
Καταλύτης FeSO ₄ .7H ₂ O ₂ (Ευρώ/kg)		0,30			0,30	DICSA
Καταλύτης TiO ₂ (Ευρώ/kg)				22,50		DEGUSSA
KOH (ρύθμιση pH)(Ευρώ/kg)	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	DICSA
HNO ₃ 65% (v/v)(Ευρώ/L)	0,80	0,80	0,80		0,80	DICSA
Τεχνικά χαρακτηριστικά						
Ώρες λειτουργίας	5	24	1,33	24	24	
% Αποδόμηση οργανικού φορτίου (% μείωση TOC)	64	80	30	30	90	Lucas, Peres&Li Puma, 2010,
Ροή O ₃ (g/min)	0,10					Mosteo et al, 2007,
Προσθήκη H ₂ O ₂ (L/m ³)	2,0	25	2,5	2,5	15	Navarro et al., 2005,
Καταλύτης FeSO ₄ .7H ₂ O ₂ (kg/m ³)		0,25			0,25	
Καταλύτης TiO ₂ (kg/m ³)				1		
Συνολικό κόστος κατανάλωσης αντιδραστηρίων (Ευρώ/m ³ αποβλήτου)	4,44	6,83	0,68	23,18	7,00	
Κόστος κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή O ₃ και τη λειτουργία του UV(Ευρώ/m ³ αποβλήτου)	6,57					Lucas, Peres&Li Puma, 2010
Λειτουργικό κόστος (Ευρώ/m³ αποβλήτου)	11,01	6,83	0,68	23,18	7,00	

Παράρτημα IV: Αποτελέσματα αξιολόγησης εναλλακτικών σεναρίων για τα κριτήρια κόστους, οφέλους, ευκαιριών και κινδύνων

Α) Οφέλη

- Σειρά κατάταξης εναλλακτικών τεχνολογιών στην κατηγορία του οφέλους:



Alternative	Total	Τεχνικά κριτή	Οικονομικά κ	Περιβαλλοντι
Fe(II)/H2O2/hv-Βιολ.	89.37	39.13	23.19	27.05
Fe(II)/H2O2/hv	85.34	33.49	28.18	23.67
TiO2/hv	65.10	13.25	28.18	23.67
H2O2/hv	65.10	13.25	28.18	23.67
O3/UV/H2O2	42.16	25.57	6.44	10.14

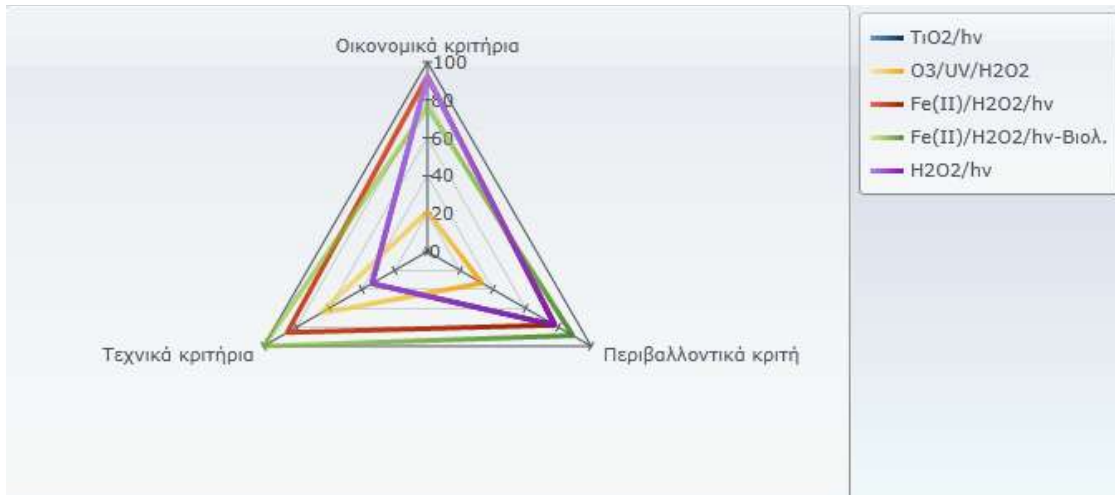


Chart data

Criterion	TiO2/hv	O3/UV/H2O2	Fe(II)/H2O2/	Fe(II)/H2O2/	H2O2/hv
Οικονομικά κριτήρια	92.59	21.16	92.59	76.19	92.59
Περιβαλλοντικά κριτήρια	77.78	33.33	77.78	88.89	77.78
Τεχνικά κριτήρια	33.85	65.35	85.59	100.00	33.85

- Ανάλυση ευαισθησίας στην κατηγορία των ωφελειών:

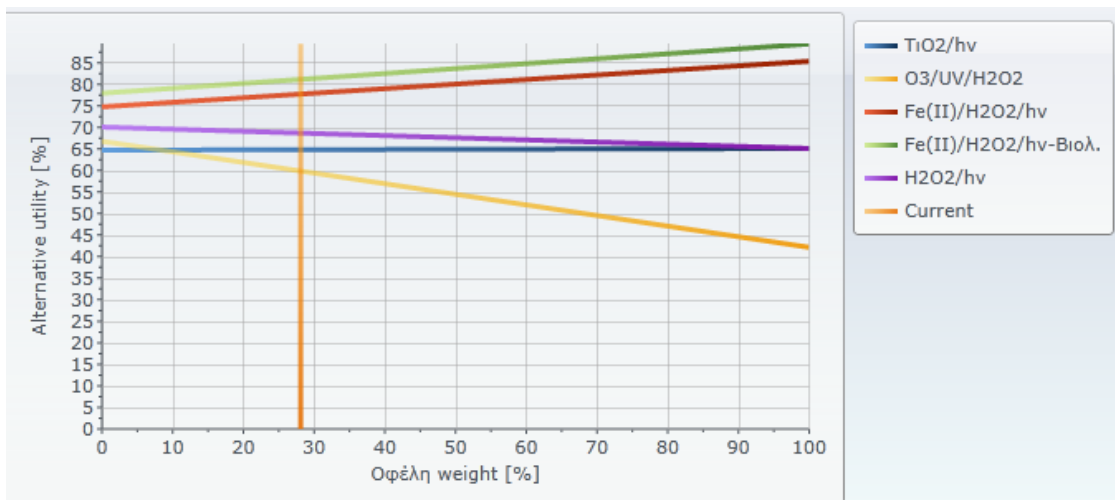


Chart data

Alternative	Min 0	Current	Max 100	Utility
TiO2/hv	64.72	64.83	65.10	0,00*Οφέλη + 64,7
O3/UV/H2O2	66.79	59.86	42.16	-0,25*Οφέλη + 66,8
Fe(II)/H2O2/hv	74.77	77.74	85.34	0,11*Οφέλη + 74,8
Fe(II)/H2O2/hv-Biol.	77.93	81.14	89.37	0,11*Οφέλη + 77,9
H2O2/hv	70.08	68.68	65.10	-0,05*Οφέλη + 70,1

B) Κόστη

- Σειρά κατάταξης εναλλακτικών τεχνολογιών στην κατηγορία του κόστους:

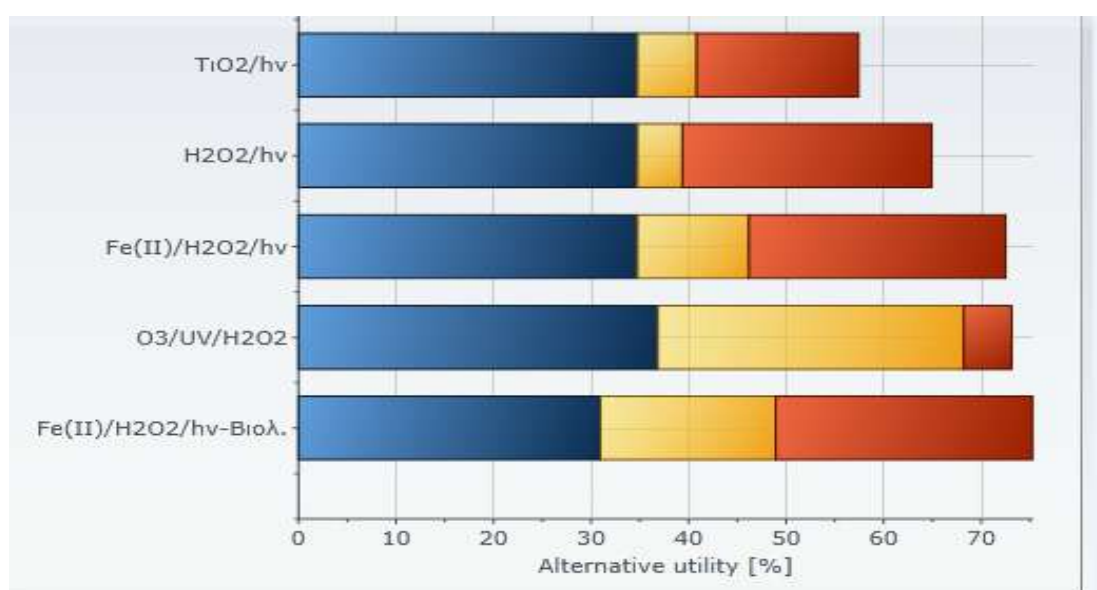


Chart data

Total	Alternative	Κοινωνικά κρ	Τεχνικά κριτ	Περιβαλλοντ
75.25	Fe(II)/H2O2/hv-Βιολ.	30.96	17.97	26.32
73.12	O3/UV/H2O2	36.84	31.38	4.90
72.51	Fe(II)/H2O2/hv	34.73	11.46	26.32
64.94	H2O2/hv	34.73	4.64	25.56
57.43	TiO2/hv	34.73	6.10	16.60



Chart data

Criterion	TiO2/hv	O3/UV/H2O2	Fe(II)/H2O2/hv	Fe(II)/H2O2/hv-Βιολ.	H2O2/hv
Οικονομικά κριτήρια	64.54	56.76	97.28	87.41	86.36
Περιβαλλοντικά κριτήρια	85.71	33.33	85.71	65.48	85.71
Τεχνικά κριτήρια	70.69	100.00	70.69	36.20	70.69

- Ανάλυση ευαισθησίας στην κατηγορία του κόστους:

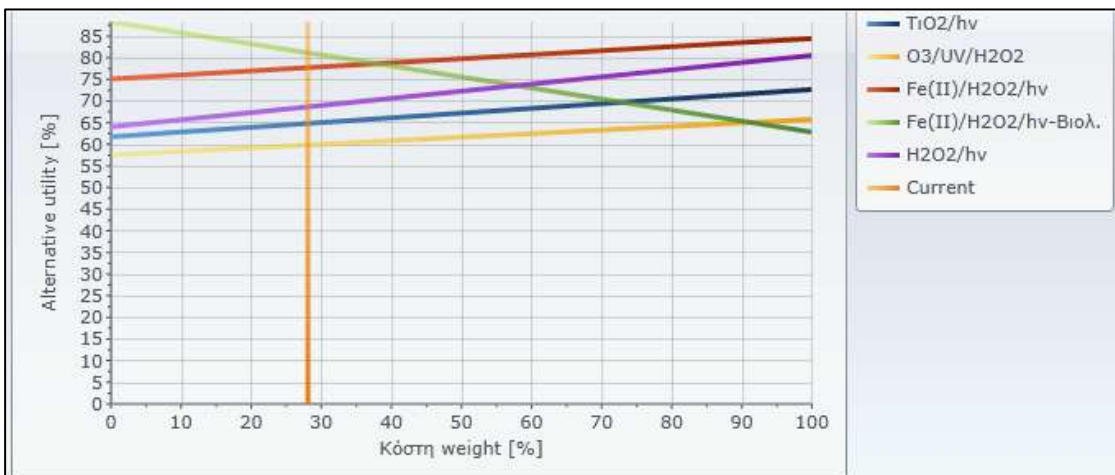


Chart data

Alternative	Min 0	Current	Max 100	Utility
TiO2/hv	61.75	64.83	72.68	0,11*Κόστη + 61,8
O3/UV/H2O2	57.55	59.86	65.77	0,08*Κόστη + 57,5
Fe(II)/H2O2/hv	75.11	77.74	84.47	0,09*Κόστη + 75,1
Fe(II)/H2O2/hv-Βιολ.	88.31	81.15	62.83	-0,25*Κόστη + 88,3
H2O2/hv	64.04	68.68	80.54	0,17*Κόστη + 64,0

Γ) Ευκαιρίες

- Σειρά κατάταξης εναλλακτικών τεχνολογιών στην κατηγορία των ευκαιριών:

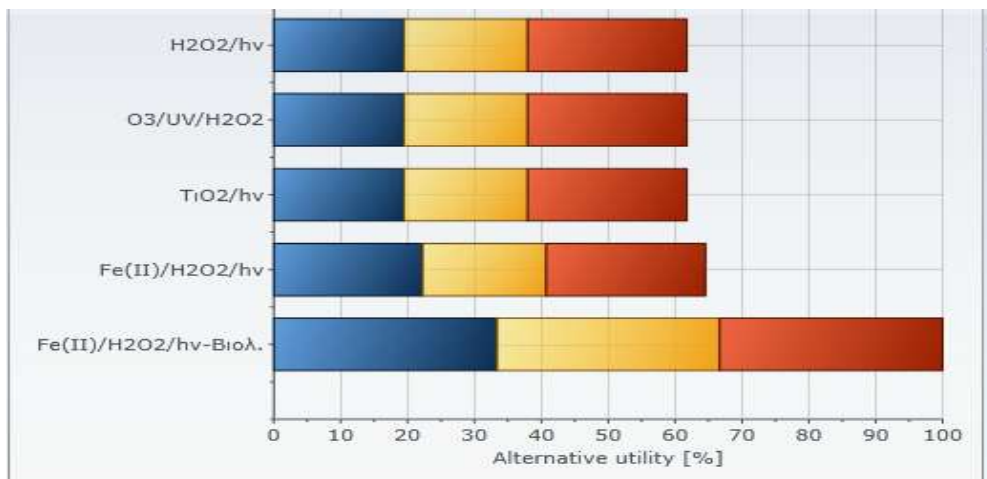


Chart data				
Alternative	Total	Οικονομικά κ	Τεχνικά κριτή	Περιβαλλοντι
Fe(II)/H2O2/hv-Bιολ.	100.00	33.33	33.33	33.33
Fe(II)/H2O2/hv	64.55	22.22	18.52	23.81
TiO2/hv	61.77	19.44	18.52	23.81
O3/UV/H2O2	61.77	19.44	18.52	23.81
H2O2/hv	61.77	19.44	18.52	23.81

- Ανάλυση ευαισθησίας στην κατηγορία των ευκαιριών:

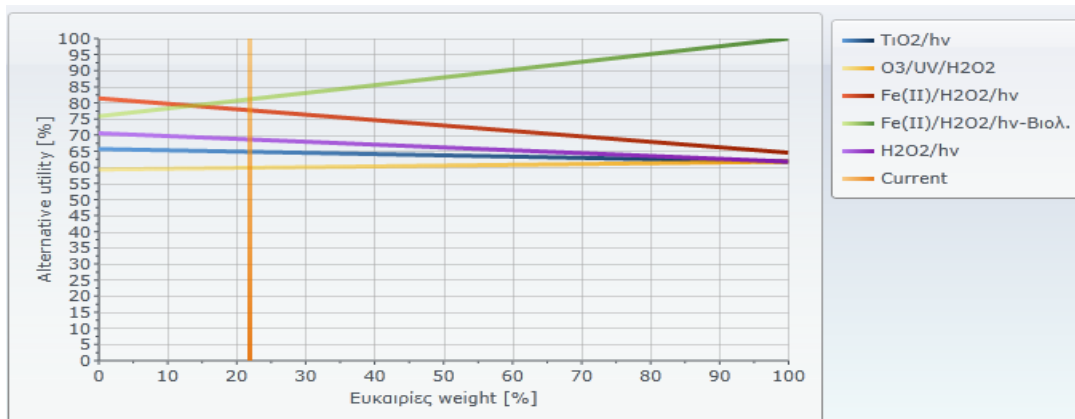


Chart data

Alternative	Min 0	Current	Max 100	Utility
TiO2/hv	65.68	64.83	61.77	-0,04*Eukaίριες + 65,7
O3/UV/H2O2	59.33	59.86	61.77	0,02*Eukaίριες + 59,3
Fe(II)/H2O2/hv	81.44	77.74	64.55	-0,17*Eukaίριες + 81,4
Fe(II)/H2O2/hv-Bιολ.	75.87	81.15	100.00	0,24*Eukaίριες + 75,9
H2O2/hv	70.61	68.68	61.77	-0,09*Eukaίριες + 70,6

Δ) Κίνδυνοι

- Σειρά κατάταξης εναλλακτικών τεχνολογιών στην κατηγορία των κινδύνων:

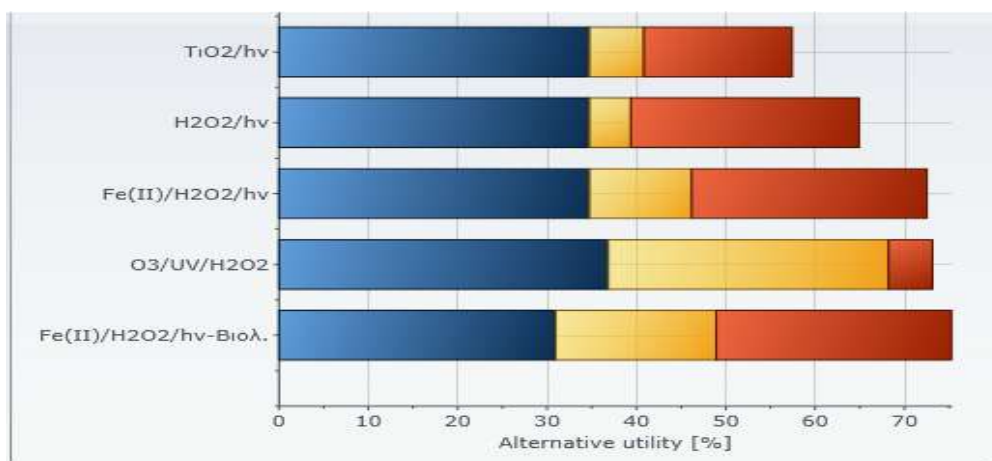
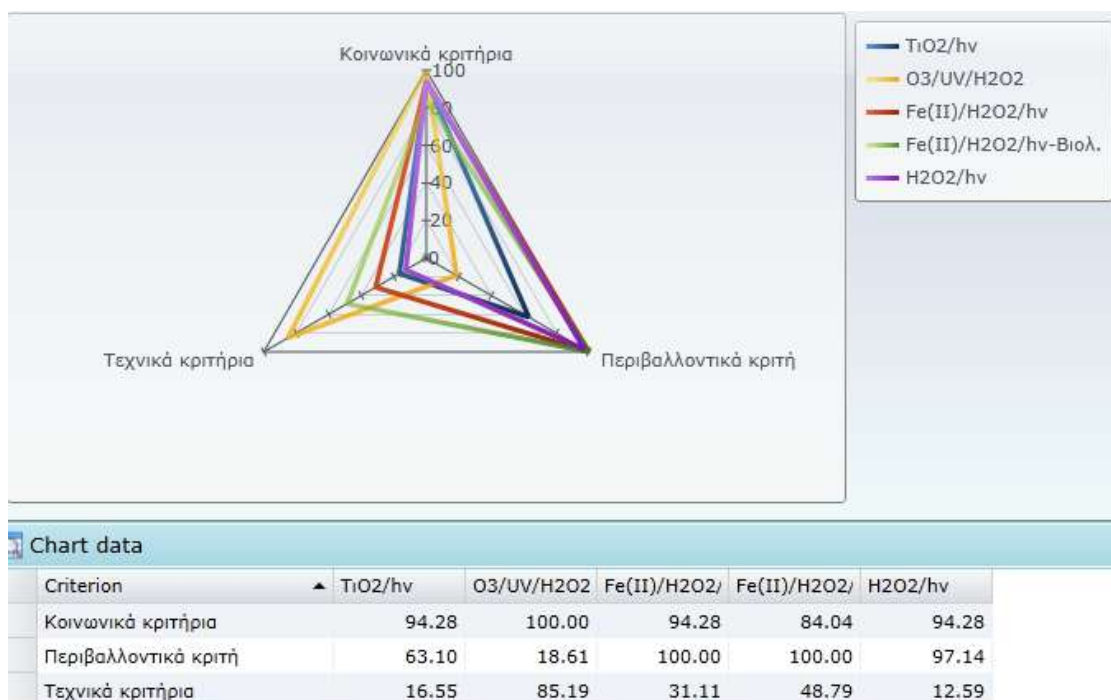


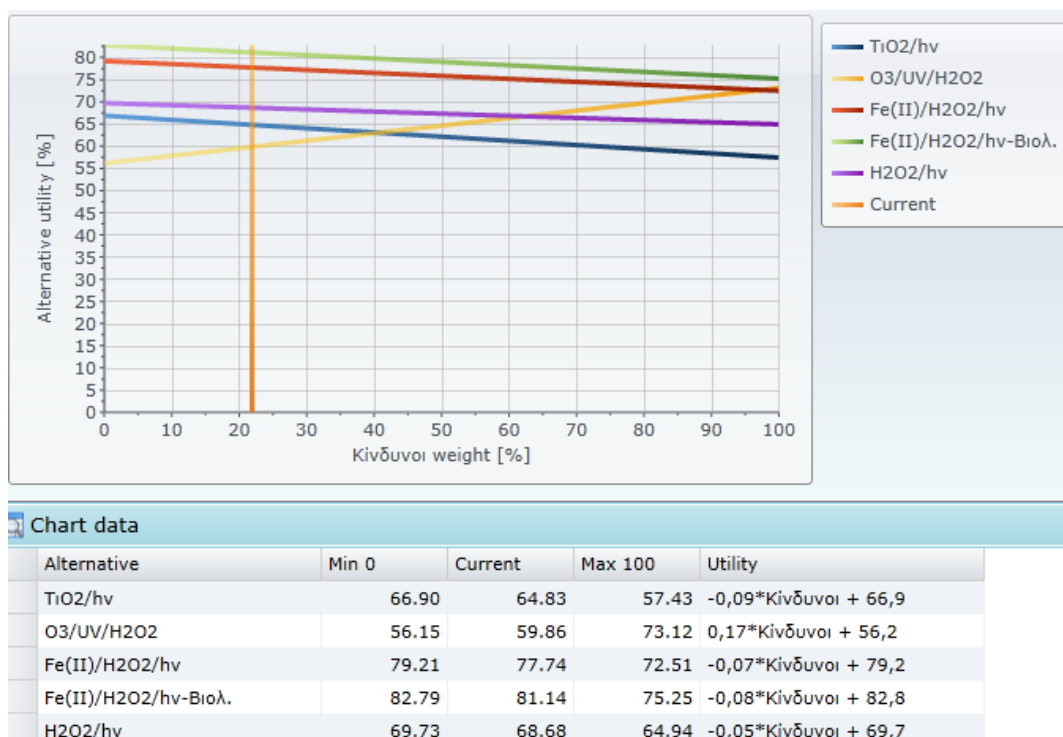
Chart data

Total	Alternative	Κοινωνικά κρ	Τεχνικά κριτ	Περιβαλλοντι
75.25	Fe(II)/H2O2/hv-Bιολ.	30.96	17.97	26.32
73.12	O3/UV/H2O2	36.84	31.38	4.90
72.51	Fe(II)/H2O2/hv	34.73	11.46	26.32
64.94	H2O2/hv	34.73	4.64	25.56
57.43	TiO2/hv	34.73	6.10	16.60

- Σύγκριση εναλλακτικών σεναρίων στην κατηγορία των κινδύνων:



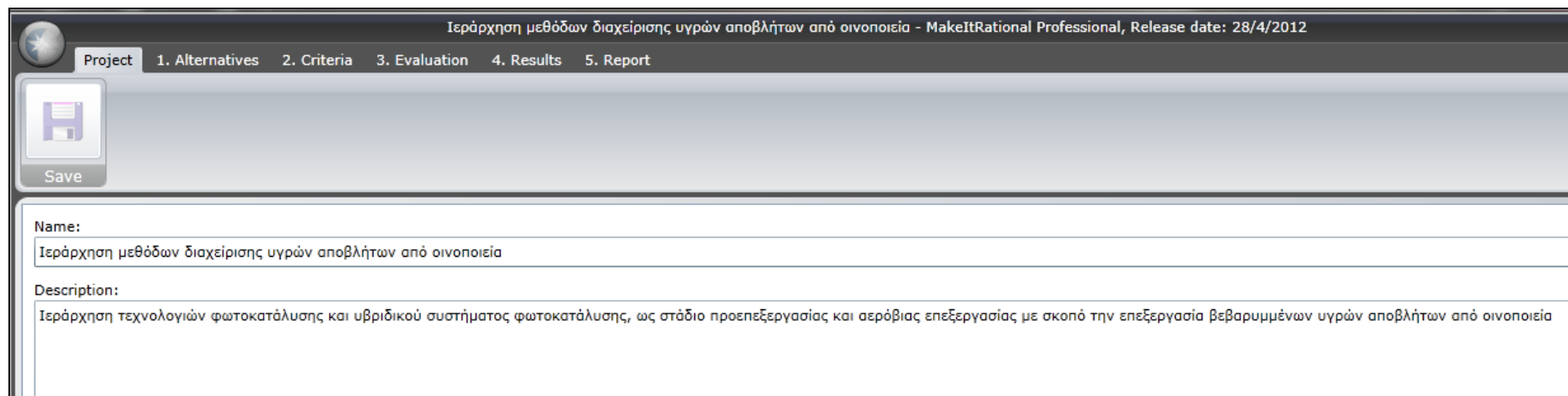
- Ανάλυση ευαισθησίας στην κατηγορία των κινδύνων:



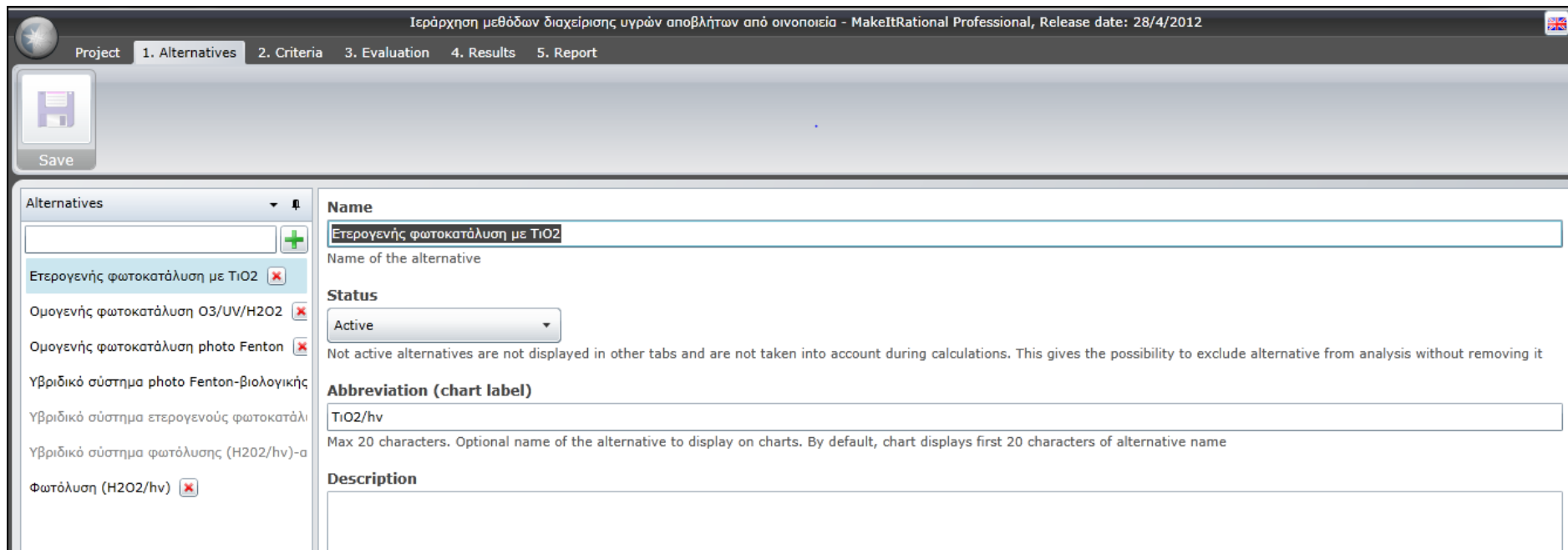
Παράρτημα V: Το περιβάλλον εργασίας του λογισμικού MakeItRational Professional

Στο Παράρτημα V, παρουσιάζεται συνοπτικά το περιβάλλον εργασίας του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε για τη πολυκριτηριακή ανάλυση AHP, MakeItRational Professional (www.makeitrational.com).

Η πολυκριτηριακή ανάλυση AHP με τη βοήθεια του συγκεκριμένου λογισμικού, διεκπεραιώνεται μέσω 5 διαδοχικών και αλληλοσυνδεδεμένων διεργασιών, με αρχή τον ορισμό του προβλήματος και των εναλλακτικών σεναρίων προς αξιολόγηση (Εικόνες 1 και 2).



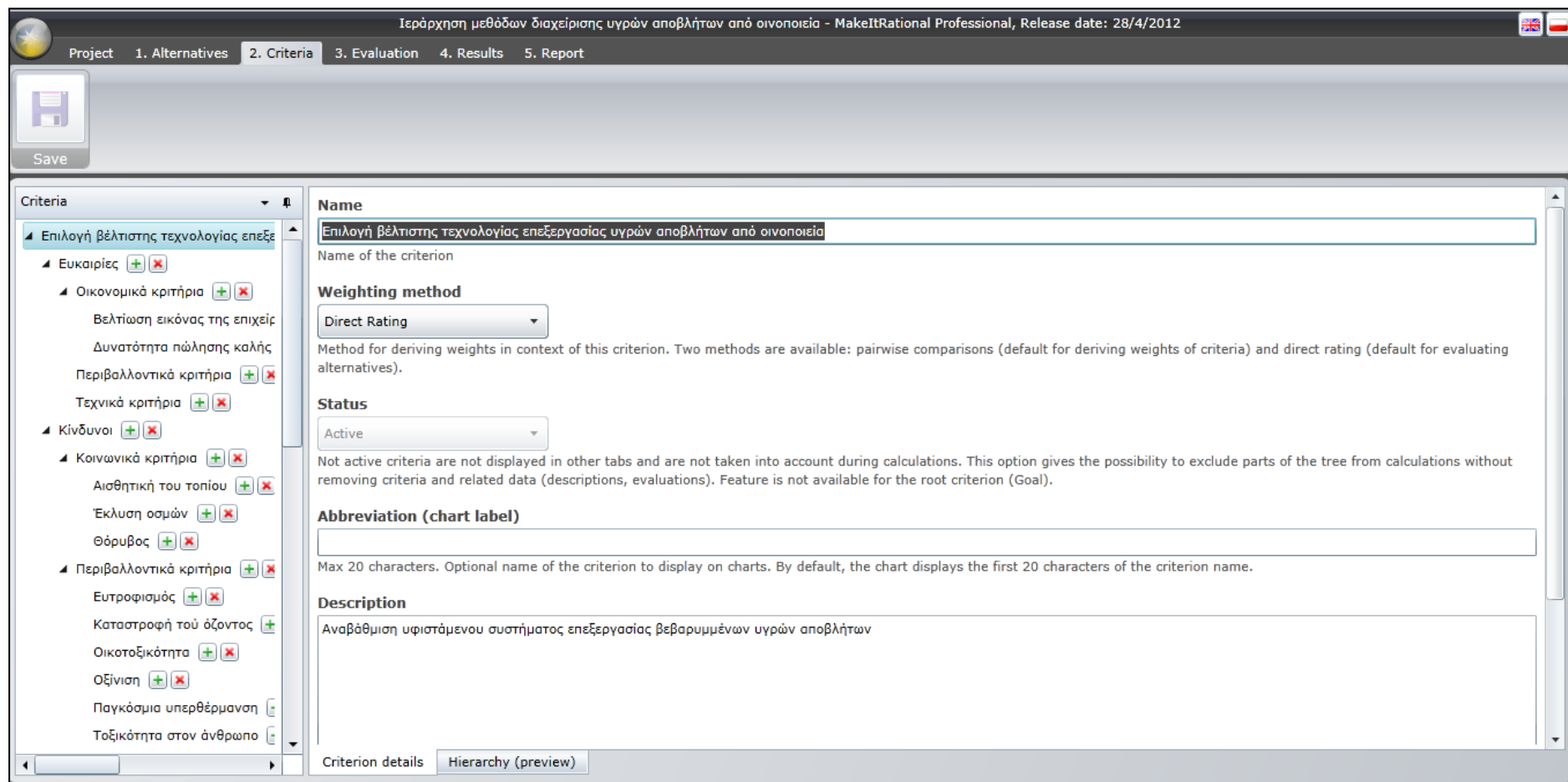
Εικόνα ΠV-1: Ορισμός και περιγραφή του «προβλήματος» πολυκριτηριακής ανάλυσης στο λογισμικό MakeItRational Professional



Εικόνα ΠV-2:Καθορισμός εναλλακτικών σεναρίων προς αξιολόγηση

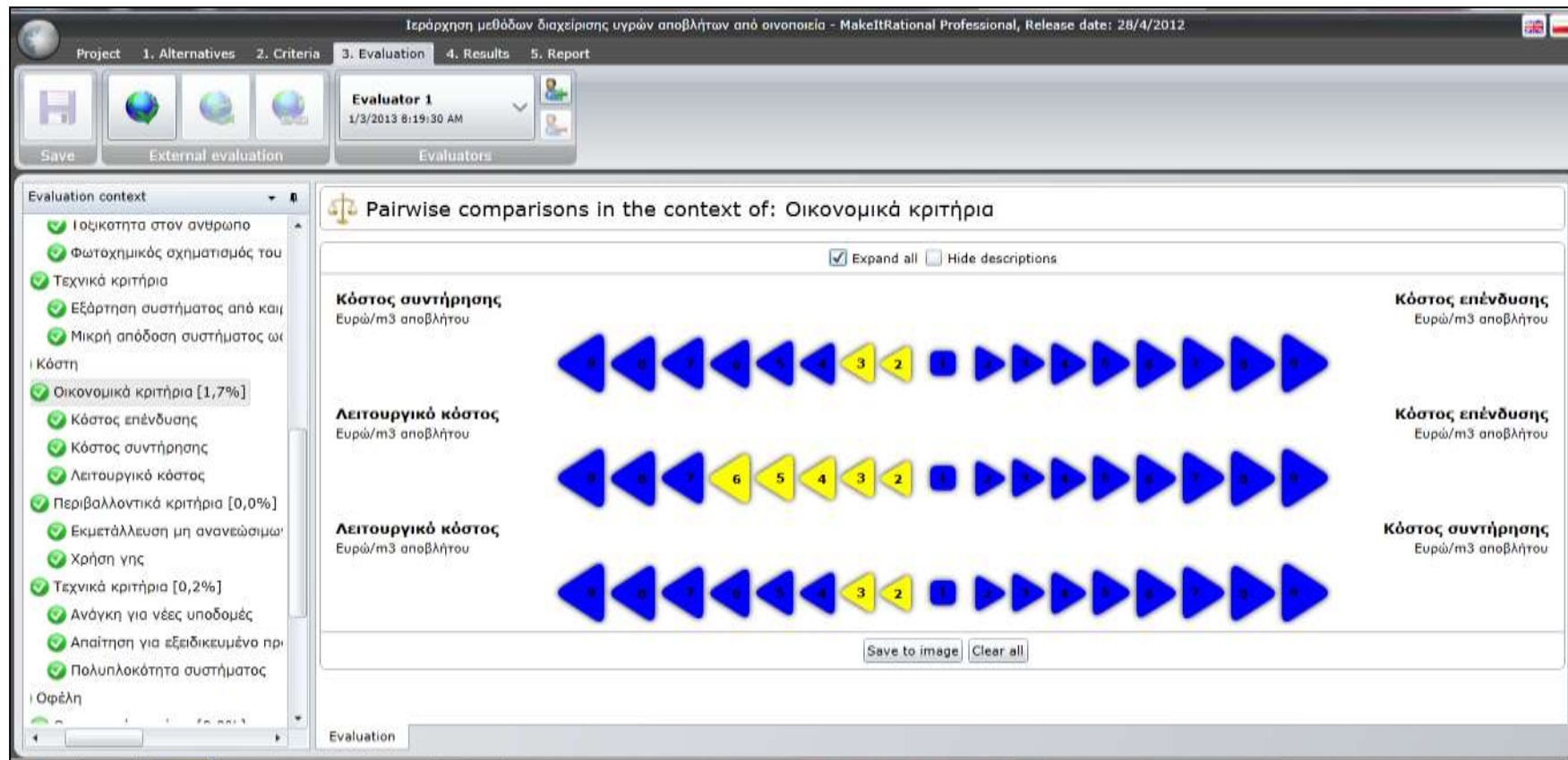
Ακολούθως, καθορίζονται από τον χρήστη τα κριτήρια και υποκριτήρια της πολυκριτηριακής ανάλυσης και ταυτόχρονα επιλέγεται από το χρήστη η μέθοδος με την οποία θα γίνει η βαθμονόμηση των κριτηρίων στο επόμενο βήμα της διαδικασίας (Εικόνα 3). Για τη βαθμονόμηση των κριτηρίων και υποκριτηρίων το λογισμικό παρέχει τη δυνατότητα είτε να δώσει απευθείας τιμές, μέσω της επιλογής *Direct Rating* στο σημείο

που απαιτείται ο καθορισμός *Weighting method*, είτε να προβεί σε κατά ζεύγη σύγκριση με βάση την κλίμακα του Saaty, μέσω της επιλογής *Pair wise Comparison*.



Εικόνα ΠV-3:Καθορισμός κριτηρίων και υποκριτηρίων αξιολόγησης και επιλογή μεθόδου απόδοσης των βαρών.

Στο επόμενο βήμα της διεργασίας, πραγματοποιείται η βαθμονόμηση των κριτηρίων και των υποκριτηρίων από το χρήστη και η συγκριτική αξιολόγηση των εναλλακτικών σεναρίων με βάση τα καθοριζόμενα κριτήρια (Εικόνα 4).



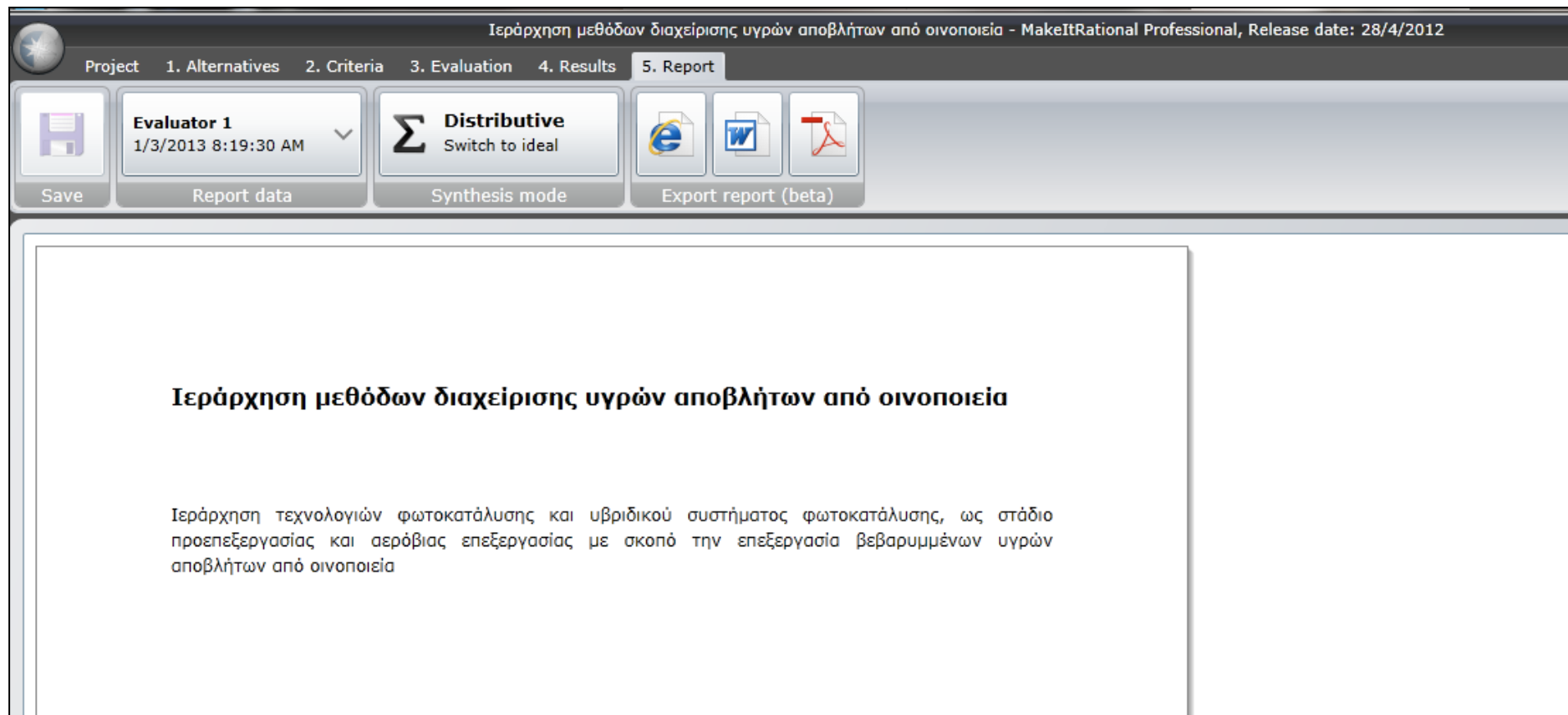
Εικόνα ΠV-4:Βαθμονόμηση κριτηρίων και υποκριτηρίων

Κατά την κατά ζεύγη σύγκριση των κριτηρίων, των υποκριτηρίων και των εναλλακτικών σεναρίων, γίνεται αυτόματα υπολογισμός από το λογισμικό της τιμής του λόγου συνέπειας (CR), ο οποίος θα πρέπει να είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερος από 10%, ώστε να διασφαλίζεται η συνέπεια της μεθόδου.

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας αξιολόγησης από το χρήστη, εξάγονται αυτόματα τα αποτελέσματα της διαδικασίας της αναλυτικής ιεράρχησης επιλογών και λαμβάνεται η τελική έκθεση αποτελεσμάτων σε μορφή ανάλογη με τις ανάγκες του εκάστοτε χρήστη (Εικόνες 5 και 6).



Εικόνα ΠV-5: Εξαγωγή αποτελεσμάτων AHP



Εικόνα ΠV-6: Αυτόματη εξαγωγή έκθεσης αποτελεσμάτων σε μορφή ανάλογη με τις ανάγκες του εκάστοτε χρήστη