



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος
Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Τεχνοοικονομική αξιολόγηση απομάκρυνσης υπολειμματικού διοξειδίου του χλωρίου από το πόσιμο νερό

Διπλωματική εργασία

της

Γκίκα Βασιλείας



Χανιά, Ιούλιος, 2025

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος
Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Τεχνοοικονομική αξιολόγηση απομάκρυνσης υπολειμματικού διοξειδίου του χλωρίου από το πόσιμο νερό

Διπλωματική εργασία

της

Γκίκα Βασιλείας

Τριμελής επιτροπή:

Γκίκας Πέτρος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Γιαννής Απόστολος

Γουρνής Δημήτριος

Περίληψη

Η απολύμανση του νερού αποτελεί αναγκαίο στάδιο στην επεξεργασία του για την προστασία της δημόσιας υγείας, καθώς στοχεύει στην εξουδετέρωση παθογόνων μικροοργανισμών. Το διοξείδιο του χλωρίου είναι ένα πολύ ισχυρό απολυμαντικό, ικανό στην εξουδετέρωση των μικροβίων. Η σημασία του είναι ιδιαίτερα έντονη στην επεξεργασία πόσιμου νερού, καθώς μετριάζει την παραγωγή επιβλαβών υποπροϊόντων που συνδέονται με την συμβατική χρήση χλωρίου. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση της καταλληλότερης χημικής μεθόδου αποχλωρίωσης, μεταξύ επιλεγμένων χημικών για την απομάκρυνση του υπολειμματικού διοξειδίου του χλωρίου από το νερό, καθώς και η εκτίμηση του κόστους εφαρμογής των μεθόδων αυτών, σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το θειώδες νάτριο, το μεταδιθειώδες νάτριο, το χλωριούχο αμμώνιο και το θειοθειικό νάτριο από τα οποία όλα είχαν την μορφή σκόνης, ενώ το θειοθειικό νάτριο χρησιμοποιήθηκε και σε μορφή ταμπλετών. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διερεύνησης έδειξαν ότι το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) πέτυχε εξαιρετικά υψηλή απόδοση αποχλωρίωσης (98,7 %), καθιστώντας το την πιο αποδοτική λύση σε επίπεδο απόδοσης. Παρόμοια υψηλή αποτελεσματικότητα παρουσίασε και το μεταδιθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), με αποχλωρίωση της τάξης του 97,4%. Το θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις καθώς, σε μορφή σκόνης είχε απόδοση από 12-87%, ενώ σε μορφή ταμπλέτας πέτυχε αποχλωρίωση άνω του 98,5 %, καταδεικνύοντας την επίδραση της μορφής του υλικού στην αποτελεσματικότητα. Αντίθετα, το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) εμφάνισε χαμηλή αποδοτικότητα (περίπου 40 %) και κρίθηκε ανεπαρκές για χρήση ως αποχλωριωτικό μέσο. Το θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου παρουσίασε εξαιρετική αποδοτικότητα στην αποχλωρίωση του διοξειδίου του χλωρίου, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση άνω του 99%, με μέσο ρυθμό αντίδρασης 0,260 mg/L/min και σταθερά ταχύτητας 0,975 1/min, καθιστώντας το ιδιαίτερα κατάλληλο για εφαρμογές με μικρό χρόνο επαφής και αυξημένες απαιτήσεις αποτελεσματικότητας. Η τεχνοοικονομική αξιολόγηση περιέλαβε τη διερεύνηση του κόστους προμήθειας του διοξειδίου του χλωρίου, καθώς και την εκτίμηση του κόστους προμήθειας των χημικών για την αποχλωρίωση του ClO_2 σε μονάδα επεξεργασίας νερού με μέγιστη δυναμικότητα 10.000 m³/d. Από την ανάλυση προέκυψε ότι το μεταδιθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) αποτελεί την πιο οικονομική επιλογή μεταξύ των αποχλωριωτικών που δοκιμάστηκαν, με ετήσιο κόστος 9.260 €/y και κατανάλωση 10.290 kg/y, συνδυάζοντας υψηλή αποδοτικότητα με σχετικά χαμηλή χρήση. Το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) ακολουθεί με ετήσιο κόστος 10.230 € και μικρότερη κατανάλωση 6820 kg/y, προσφέροντας μια ισορροπημένη επιλογή. Τέλος, το θειοθειικό νάτριο πενταϋδρικό ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), παρότι αποτελεσματικό, παρουσίασε την μεγαλύτερη ετήσια κατανάλωση (16790 kg/y), γεγονός που αυξάνει το κόστος προμήθειας (18.470 €/y) και επιβαρύνει τις απαιτήσεις σε αποθήκευση και διαχείριση. Συνολικά, το Na_2SO_3 αναδεικνύεται ως η βέλτιστη επιλογή για εφαρμογές αποχλωρίωσης, καθώς συνδυάζει υψηλή αποδοτικότητα και χαμηλό κόστος και προτείνεται για εφαρμογές όπου απαιτείται σταθερά μέγιστη αποτελεσματικότητα. Το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ προτείνεται για περιπτώσεις που απαιτείται μέγιστη αποδοτικότητα, παρά την ελαφρώς μεγαλύτερη κατανάλωση, ενώ το NH_4Cl λόγω της χαμηλής του αποτελεσματικότητας, δεν συνιστάται. Τέλος, η τεχνοοικονομική σύγκριση επιβεβαιώνει ότι η επιλογή αποχλωριωτικού πρέπει να βασίζεται τόσο στην

αποτελεσματικότητα όσο και στην βιωσιμότητα της εφαρμογής του, ώστε να διασφαλίζεται η περιβαλλοντική προστασία χωρίς υπερβολικές δαπάνες.

Abstract

Water disinfection is an essential stage in its treatment process, aiming to eliminate pathogenic microorganisms and protect public health. Chlorine dioxide is a very powerful disinfectant, capable of effectively neutralizing microbes. Its importance is particularly prominent in drinking water treatment, as it mitigates the formation of harmful by-products associated with conventional chlorine use. The aim of this thesis is to evaluate the most suitable chemical dechlorination method among selected chemicals for the removal of residual ClO_2 from water, as well as to assess the implementation cost of these methods in water treatment facilities. The chemicals used were sodium sulfite, sodium metabisulfite, ammonium chloride and sodium thiosulfate, all in powder form, while sodium thiosulfate was also tested in tablet form. The results of the experimental investigation showed that Na_2SO_3 achieved exceptionally high dechlorination efficiency (98.7 %), making it the most efficient solution in terms of performance. Similarly high effectiveness was observed with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, with dechlorination efficiency of 97.4 %. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, exhibited significant variation, as in powder form, its efficiency ranged from 12-87 %, while in table form it achieved dechlorination greater than 98.5 %, highlighting the effect of the material's form on its effectiveness. In contrast, NH_4Cl had insufficient efficiency (approximately 40 %) and was deemed inadequate for use as a dechlorinating agent. Thiosulfate in tablet form demonstrated excellent efficiency in chlorine dioxide dechlorination, achieving removal rates above 99%, with an average reaction rate of 0.260 mg/L/min and a rate constant (k) of 0.975 1/min, making it highly suitable for applications with short contact times and high performance requirements. The techno-economic evaluation included the investigation of the procurement cost of chlorine dioxide, as well as the estimation of the cost of procuring the chemicals for the dechlorination of ClO_2 in a water treatment plant with a maximum capacity of 10,000 m³/d. The analysis revealed that $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ is the most economical option among the tested dechlorinants, with an annual cost of €9,260 and consumption of 10,290 kg/y, combining high efficiency with relatively low usage. Na_2SO_3 follows, with an annual cost of €10,230 and lower consumption of 6,820 kg/y, offering a balanced option. Finally, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, despite its effectiveness, had the highest annual consumption (16,790 kg/y), which increases procurement costs (18,470 €/y) and imposes greater storage and handling requirements. Overall, Na_2SO_3 stands out as the optimal choice for dechlorination applications, combining high efficiency and low cost and is recommended for applications where consistently maximum effectiveness is required. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ is suggested for cases requiring maximum efficiency, despite slightly higher consumption, whereas NH_4Cl is not recommended due to its low performance. In conclusion, the technoeconomic comparison confirms that the choice of dechlorinating agent should be based on both effectiveness and application suitability, in order to ensure environmental protection without excessive costs.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γκίκα, για την καθοδήγηση, τη στήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ, επίσης, τους καθηγητές της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής μου, κ. Γιαννή και κ. Γουρνή, για τον χρόνο που αφιέρωσαν, τις παρατηρήσεις και τις εποικοδομητικές τους υποδείξεις. Ιδιαίτερη μνεία οφείλω στον Κωνσταντίνο Τσαμουτσόγλου, ο οποίος επέβλεπε στενά τη διπλωματική μου εργασία και με καθοδήγησε με υπομονή και προθυμία, προσφέροντάς μου χρήσιμες συμβουλές και καίρια υποστήριξη. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αδιάκοπη συμπαράσταση, την κατανόηση και την ενθάρρυνση που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Συντομογραφίες

ΕΕΛ	Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (Wastewater Treatment Plant)
ΚΥΑ	Κοινές Υπουργικές Αποφάσεις (Joint Ministerial Decision)
ΦΕΚ	Φύλο Εφημερίδας της Κυβερνήσεως (Government Gazette)
BOD ₅	Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο πέντε ημερών (Biochemical Oxygen Demand)
CNTs	Νανοσωλήνες Άνθρακα (Carbon NanoTubes)
COD	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand)
DBPs	Παραπροϊόντα Απολύμανσης (Disinfection ByProducts)
DNA	Δεσοξυριβονουκλεϊκό Οξύ (DeoxyriboNucleic Acid)
DOC	Οργανική Ύλη (Dissolved Organic Carbon)
DOF	Συστήματα Επίπλευσης Διαλυμένου Όζοντος (Dissolved Ozone Flotation)
DOM	Διαλυμένη Οργανική Ύλη (Dissolved Organic Matter)
FDA	Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων (Food and Drug Administration)
FO	Πρόσθια Όσμωση (Forward Osmosis)
GAC	Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας (Granular Activates Carbon)
HAA	Αλογονοοξικά Οξέα (Haloacetic Acids)
LD ₅₀	Θανατηφόρα Δόση (Lethal Dose)
MBR	Μέθοδος Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών (Membrane Bio-Reactor)
MCDD	Μέγιστη Δόση Απολυμαντικού Ρύπου (Maximum Contaminant Disinfectant Dose)
MRDL	Μέγιστο Επίπεδο Υπολειμματικού Απολυμαντικού (Maximum Residual Disinfectant Level)
NDMA	N-νιτροζοδιμεθυλαμίνη (N-NitrosoDiMethylAmine)
PAA	Υπεροξικό Οξύ (PerAcetic Acid)
PCB	Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PolyChlorinated Biphenyls)
PEF	Παλμικό Ηλεκτρικό Πεδίο (Pulsed Electric Fields)
RNA	Ριβονουκλεϊκό Οξύ (RiboNucleic Acid)
RO	Αντίστροφη Όσμωση (Reverse Osmosis)
TCM	Συνολική Μέτρηση Άνθρακα (Total Carbon Measurement)
TCs	Κολοβακτηριοειδοί (Total Coliforms)
THM	Τριαλογομεθάνια (TriHaloMethanes)
TOC	Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon)
TSS	Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids)

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	4
Abstract.....	6
Ευχαριστίες	7
Συντομογραφίες.....	8
Κατάλογος πινάκων	12
Κατάλογος εικόνων.....	13
Κατάλογος διαγραμμάτων.....	14
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	15
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι απολύμανσης και αποχλωρίωσης υδάτων: τεχνολογίες, κόστος και επιλογή συστήματος.....	17
2.1 Απολύμανση στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και των υγρών αποβλήτων 17	
2.2 Μέθοδοι απολύμανσης.....	23
2.2.1 Οζόνωση	24
2.2.2 Υπεριώδης ακτινοβολία	26
2.2.3 Μεμβράνες	28
2.2.4 Φωτοκατάλυση	30
2.2.5 Νανοτεχνολογία	31
2.2.6 Υπεροξικό οξύ.....	32
2.2.7 Υπέρηχοι	32
2.2.8 Ηλεκτροδιάτρηση	33
2.2.9 Χλωρίωση	34
2.3 Μέθοδοι χλωρίωσης	35
2.3.1 Χλωρίωση με υποχλωριώδες νάτριο.....	36
2.3.2 Χλωρίωση με υποχλωριώδες ασβέστιο	36
2.3.3 Χλωρίωση με χλώριο	37
2.3.4 Χλωρίωση με διοξείδιο του χλωρίου	38
2.3.4.1 Λεγεωνέλλα	41
2.4 Συγκριτική αξιολόγηση χλωρίου και διοξειδίου του χλωρίου ως απολυμαντικά 42	
2.5 Σύγκριση μεθόδων απολύμανσης	43
2.6 Σχηματισμός παραπροϊόντων	45
2.6.1 Σχηματισμός παραπροϊόντων λόγω προσθήκης διοξειδίου του χλωρίου στην απολύμανση	47
2.7 Αποχλωρίωση	48
2.8 Μέθοδοι αποχλωρίωσης	49

2.8.1	Αποχλωρίωση με αερισμό	51
2.8.2	Αποχλωρίωση με διοξείδιο του θείου	51
2.8.3	Αποχλωρίωση με θειώδες νάτριο	52
2.8.4	Αποχλωρίωση με όξινο θειώδες νάτριο.....	53
2.8.5	Αποχλωρίωση με ενεργό άνθρακα	54
2.8.6	Αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο	55
2.8.7	Αποχλωρίωση με μεταδιθειώδες νάτριο	56
2.9	Αποχλωρίωση του διοξειδίου του χλωρίου βάση ερευνών	58
2.10	Σύγκριση μεθόδων αποχλωρίωσης.....	60
2.11	Επιλογή κατάλληλης μεθόδου αποχλωρίωσης.....	62
2.12	Κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας συστήματος αποχλωρίωσης	63
2.12.1	Κόστος εγκατάστασης συστημάτων διοξειδίου του χλωρίου στο πόσιμο νερό	63
2.12.2	Κόστος λειτουργίας μεθόδων.....	63
Κεφάλαιο 3: Μεθοδολογία		66
3.1	Πειραματική διαδικασία	66
3.1.1	Χημικά.....	66
3.1.2	Σταθερότητα χημικών	66
3.1.3	Εξοπλισμός	67
3.1.4	Πειραματική διαδικασία πειράματος αποχλωρίωσης.....	68
3.1.5	Παρασκευή διαλύματος διοξειδίου του χλωρίου	68
3.1.6	Αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο	70
3.1.7	Αποχλωρίωση με μεταδιθειώδες νάτριο	71
3.1.8	Αποχλωρίωση με θειώδες νάτριο	72
3.1.9	Αποχλωρίωση με χλωριούχο αμμώνιο	73
3.1.10	Υπολογισμός ρυθμού αντίδρασης και σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης	74
3.1.11	Σταθερά ταχύτητας αντίδρασης (k).....	75
3.2	Διεξαγωγή τεχνοοικονομικής αξιολόγησης	76
3.2.1	Υπολογισμός της απαιτούμενης ημερήσιας ποσότητας διοξειδίου του χλωρίου.....	76
3.2.2	Υπολογισμός κόστους διοξειδίου του χλωρίου	77
3.2.3	Αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο	77
3.2.4	Αποχλωρίωση με θειώδες νάτριο	78
3.2.5	Αποχλωρίωση με μεταδιθειώδες νάτριο	78
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα.....		80
4.1	Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης.....	80

4.1.1	Σύγκριση αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία.....	85
4.2	Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής αξιολόγησης	88
4.2.1	Συγκριτική αξιολόγηση μέσω αποχλωρίωσης	89
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....		91
Κεφάλαιο 6: Βιβλιογραφία.....		93

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2. 1: Περιπτώσεις αναγκαιότητας απολύμανσης υγρών αποβλήτων (ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019).....	18
Πίνακας 2. 2: Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για περιορισμένη άρδευση, βιομηχανική χρήση νερού ψύξης μιας χρήσης και εμπλουτισμό υπόγειου υδροφορέα, που δεν χρησιμοποιείται για πόση και διήθηση διαμέσου κατάλληλου εδαφικού στρώματος (ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019).....	18
Πίνακας 2. 3: Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για απεριόριστη άρδευση και βιομηχανική χρήση πλην νερού ψύξης μιας χρήσης (ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019).....	20
Πίνακας 2. 4: Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για αστική και περιαστική χρήση και εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων με γεωτρήσεις	21
Πίνακας 2. 5: Μικροβιολογικές παράμετροι πόσιμου νερού (European Commission,2020; Κ.Υ.Α Υ2/2600/2001, 2001).....	22
Πίνακας 2. 6: Ενδεικτικές παράμετροι πόσιμου νερού (European Commission,2020; Κ.Υ.Α Υ2/2600/2001, 2001).....	22
Πίνακας 2. 7: Στοιχεία σχετικά με την μικροβιοκτόνα απόδοση του όζοντος για την απολύμανση διαφορετικών μικροοργανισμών (Metcalf et al., 1991).....	25
Πίνακας 2. 8: Συνοπτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των προαναφερθεισών μεθόδων απολύμανσης.....	43
Πίνακας 2. 9: Αντιπροσωπευτικά προϊόντα απολύμανσης που προκύπτουν από την χλωρίωση υγρών αποβλήτων που περιέχουν οργανικά και ορισμένα ανόργανα συστατικά (Metcalf et al., 1991).....	45
Πίνακας 2. 10: Συνοπτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των προαναφερθεισών μεθόδων αποχλωρίωσης	60
Πίνακας 2. 11: Συνοπτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της αποχλωρίωσης με θειώδη άλατα.....	60
Πίνακας 2. 12: Εκτιμώμενη συνάρτηση κόστους χλωρίωσης και συνδυασμού μεθόδων με βάση την ΕΡΑ, 1996 (ΕΡΑ, 1996).....	64
Πίνακας 4. 1: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση θειοθειικού νατρίου σε μορφή σκόνης.....	80
Πίνακας 4. 2: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση θειοθειικού νατρίου σε μορφή σκόνης δισκίου	81
Πίνακας 4. 3: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση μεταδιθειώδους νατρίου	82
Πίνακας 4. 4: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση θειώδους νάτριο	83
Πίνακας 4. 5: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση χλωριούχου αμμωνίου.....	84
Πίνακας 4. 6: Συνοπτική σύγκριση κόστους απολύμανσης και αποχλωρίωσης	89

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Οι πιο σύνθετες μέθοδοι απολύμανσης (από τα αριστερά προς τα δεξιά) χλωρίωση, οζόνωση, ακτινοβολήση UV (Γκίκας Π., 2020).....	24
Εικόνα 2: Σύστημα οζόνωσης (Enflow, 2025).....	25
Εικόνα 3: Σύστημα λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας (Chaskos, 2025).....	27
Εικόνα 4: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Lem & Muller, 2017).....	27
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας συστημάτων ώσμωσης και αντίστροφης ώσμωσης (από τα αριστερά προς τα δεξιά) (TEMAK, 2020).....	29
Εικόνα 6: Δράση μεμβρανών για την απολύμανση υγρών αποβλήτων (Sahu & Palai, 2018).....	30
Εικόνα 7: Συστήματα αντίστροφης ώσμωσης με μια, δύο και τέσσερις μεμβράνες (από τα αριστερά προς τα δεξιά) (Hydrotech, 2025).....	30
Εικόνα 8: Διαφορετικές εφαρμογές νανοσωματιδίων σε διάφορους τομείς υδατοκαλλιεργειών (Khan et al., 2024).....	32
Εικόνα 9: Συστήματα υπερήχων που χρησιμοποιούνται συνήθως για ηχοχημική επεξεργασία (Naddeo et al., 2014).....	33
Εικόνα 10: Σύστημα αυτόματης χλωρίωσης με ανακυκλοφορία νερού και συνεχή έλεγχο του υπολειμματικού χλωρίου (TEMAK, 2020).....	34
Εικόνα 11: Σχηματική άποψη της δεξαμενής χλωρίωσης πλήρους κλίμακας με ενδεικτικές διαστάσεις (Kizilaslan et al., 2019).....	35
Εικόνα 12: Ταμπλέτες υποχλωριώδους ασβεστίου (Γκίκας Π., 2020).....	37
Εικόνα 13: Σύστημα απολύμανσης με διοξείδιο του χλωρίου στην Ιεράπετρα.....	40
Εικόνα 14: Διάγραμμα που δείχνει τον σχηματισμό του πρόδρομου THM και την πλήρη αντίδραση (Gopal et al., 2007).....	47
Εικόνα 15: Ενεργός άνθρακας σε μορφή pellet.....	54
Εικόνα 16: Θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου και σε σκόνη (από αριστερά προς τα δεξιά).....	55
Εικόνα 17: Μεταδιθειώδες νάτριο σε μορφή σκόνης.....	57
Εικόνα 18: Εφαρμογές SMBS και SBS σε σύστημα RO (Maeda, 2022).....	58
Εικόνα 19: Ποσότητα υπολειμματικού ClO ₂ στο αρχικό διάλυμα.....	69
Εικόνα 20: DPD Free Chlorine Reagent Powder Pillows, 10 mL, pk/100.....	69
Εικόνα 21: Το τελικό διάλυμα, μετά την προσθήκη θειοθειικού νατρίου, γλυκερίνης και δείκτη (από τα αριστερά προς τα δεξιά), για τις ποσότητες 4,1 · 10 ³ mg/L και 2,0 · 10 ³ mg/L θειοθειικού νατρίου.....	70
Εικόνα 22: Ποσότητα υπολειμματικού ClO ₂ μετά από αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου ποσότητας 3,5 · 10 ³ mg/L.....	71
Εικόνα 23: Τελικό διάλυμα μετά την προσθήκη 6,0 · 10 ³ mg/L μεταδιθειώδους νατρίου, γλυκερίνης και δείκτη.....	72
Εικόνα 24: Τελικό διάλυμα μετά την 6,1 · 10 ³ mg/L προσθήκη θειώδους νατρίου, γλυκερίνης και δείκτη.....	73
Εικόνα 25: Χλωριούχο αμμώνιο σε μορφή σκόνης.....	74

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Συνολικό ετήσιο κόστος απολύμανσης ανά τεχνολογία και δυναμικότητα μονάδας	64
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση θειοθειικού νατρίου (σκόνη)	80
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση θειοθειικού νατρίου (ταμπλέτες)	81
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση μεταδιθειώδους νατρίου	82
Διάγραμμα 5: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση θειώδους νατρίου	83
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση χλωριούχου αμμωνίου.....	84
Διάγραμμα 7: Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής αξιολόγησης θειώδους νατρίου	88
Διάγραμμα 8: Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής αξιολόγησης θειοθειικού νατρίου.....	88
Διάγραμμα 9: Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής ανάλυσης μεταδιθειώδους νατρίου .	89

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Η εξασφάλιση πόσιμου νερού υψηλής ποιότητας αποτελεί θεμελιώδη προϋπόθεση για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και την αειφόρο ανάπτυξη. Ανάμεσα στις διαθέσιμες τεχνολογίες απολύμανσης, το ClO_2 παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με το κλασικό χλώριο, καθώς εμφανίζει υψηλή μικροβιοκτόνο δράση, ακόμη και ενάντια ανθεκτικών μικροοργανισμών και μικρότερη τάση σχηματισμού επικίνδυνων παραπροϊόντων όπως τα τριαλογονομεθάνια (THMs) και άλλες ενώσεις (von Gunten, 2003; World Health Organization, 2003). Ωστόσο, η χρήση του ClO_2 συνοδεύεται από προκλήσεις, καθώς η παραμονή υπολειμματικού ClO_2 στο επεξεργασμένο νερό ενδέχεται να προκαλέσει σχηματισμό ανόργανων παραπροϊόντων, όπως χλωρικά και χλωριώδη ιόντα, τα οποία σχετίζονται με τοξικολογικούς κινδύνους και αυστηρές περιβαλλοντικές προδιαγραφές (Bartram et al., 2007). Για τον λόγο αυτό, η αποχλωρίωση, δηλαδή η απομάκρυνση του υπολειμματικού ClO_2 , είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς συμβάλει τόσο στη διασφάλιση της ποιότητας και ασφάλειας του πόσιμου νερού όσο και στη συμμόρφωση με τα νομοθετικά όρια των παραπροϊόντων απολύμανσης.

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η τεχνοοικονομική αξιολόγηση μεθόδων απομάκρυνσης υπολειμματικού διοξειδίου του χλωρίου από το πόσιμο νερό. Η μελέτη εστιάζει σε συγκριτική διερεύνηση της αποδοτικότητας διαφόρων χημικών παραγόντων αποχλωρίωσης (θειώδες νάτριο, μεταδιθειώδες νάτριο, χλωριούχο αμμώνιο και θειοθειικό νάτριο), καθώς και στην εκτίμηση του κόστους εφαρμογής κάθε μεθόδου σε μονάδα επεξεργασίας νερού. Η προσέγγιση της επεξεργασίας περιλαμβάνει τόσο εργαστηριακά πειράματα αποχλωρίωσης όσο και ανάλυση τεχνοοικονομικών παραμέτρων, επιτρέποντας τη συνολική αξιολόγηση των εναλλακτικών επιλογών υπό πρακτικές συνθήκες λειτουργίας εγκαταστάσεων ύδρευσης.

Ο σκοπός της εργασίας είναι διττός, αφενός η ανάδειξη της πιο αποδοτικής μεθόδου αποχλωρίωσης σε τεχνικό επίπεδο, βάσει ποσοστών απομάκρυνσης του διοξειδίου του χλωρίου και κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων και αφετέρου η οικονομική αξιολόγηση της κάθε μεθόδου με στόχο την επιλογή λύσης που θα συνδυάζει υψηλή αποτελεσματικότητα και χαμηλό λειτουργικό κόστος.

Η διεθνής βιβλιογραφία περιλαμβάνει αναφορές τόσο στις μεθόδους απολύμανσης με διοξείδιο του χλωρίου όσο και στις τεχνικές αποχλωρίωσης. Σύμφωνα με τον von Gunten (2003,) το διοξείδιο του χλωρίου χαρακτηρίζεται από υψηλή μικροβιοκτόνο δράση, ωστόσο η διάσπασή του οδηγεί στον σχηματισμό χλωριωδών και χλωρικών ιόντων με τον τελευταίο να έχει τεθεί υπό αυστηρό έλεγχο λόγω τοξικολογικών ανησυχιών (von Gunten, 2003). Οι Bartram et al., ανέφεραν ότι το παραπροϊόντα απολύμανσης του διοξειδίου του χλωρίου, αν και χαμηλότερα συγκριτικά με το κλασικό χλώριο ως προς τα THMs, εξακολουθούν να προκαλούν ανησυχίες (Bartram et al., 2007). Συνεπώς, η αποχλωρίωση θεωρείται κρίσιμη διαδικασία, ώστε να περιοριστεί η συγκέντρωση αυτών των παραπροϊόντων και να διασφαλιστεί η ασφάλεια του πόσιμου νερού, εντός των θεσμοθετημένων ορίων. Για τον λόγο αυτό, η διεθνής πρακτική στρέφεται όλο και περισσότερο στην υιοθέτηση τεχνολογιών αποχλωρίωσης είτε φυσικών, όπως αερισμός, είτε χημικών, όπως θειώδη άλατα ή ενεργός άνθρακας.

Η σημασία των θειωδών ενώσεων ως αποτελεσματικών μέσων αποχλωρίωσης υπογραμμίζεται χάρη στην ταχεία και πλήρη αναγωγή του υπολειμματικού διοξειδίου του χλωρίου σε χλωριώδη ιόντα, τα οποία θεωρούνται λιγότερο επικίνδυνα (Metcalf et al., 1991). Σημαντική, επίσης, είναι η ανάγκη αξιολόγησης των μεθόδων αποχλωρίωσης όχι μόνο ως προς την αποδοτικότητα, αλλά και ως προς το κόστος και τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις, ώστε να επιλέγονται λύσεις που να εξασφαλίζουν την ποιότητα του νερού χωρίς υπερβολικό οικονομικό βάρος. Παράλληλα, η

τεχνοοικονομική διάσταση αναδεικνύεται ιδιαίτερα σημαντική, καθώς οι οργανισμοί ύδρευσης καλούνται να διαχειριστούν όχι μόνο την ποιότητα νερού, αλλά και τον προϋπολογισμό των εγκαταστάσεών τους (Ibanez et al., 2007).

Η παρούσα εργασία αντλεί στοιχεία και συγκρίνει τα αποτελέσματά της με τη διεθνή εμπειρία, προκειμένου να αποτυπωθεί η θέση της κάθε μεθόδου στο πλαίσιο πραγματικών συνθηκών λειτουργίας. Μέσω της ανάλυσης αυτής, προσδοκά να προσφέρει μια τεκμηριωμένη πρόταση για την καταλληλότερη μέθοδο αποχλωρίωσης, συνυπολογίζοντας παράγοντες όπως η απόδοση, η σταθερότητα των χημικών ουσιών, το κόστος και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Συνεπώς, η εργασία τοποθετείται στο κρίσιμο πεδίο διαχείρισης του πόσιμου νερού, εστιάζοντας σε μια πρόκληση που αποκτά συνεχώς μεγαλύτερη σημασία στο πλαίσιο των ολοένα αυστηρότερων προδιαγραφών ποιότητας νερού και των αρχών βιώσιμης ανάπτυξης (EPA, 2016; World Health Organization, 2003).

Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι απολύμανσης και αποχλωρίωσης υδάτων: τεχνολογίες, κόστος και επιλογή συστήματος

2.1 Απολύμανση στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και των υγρών αποβλήτων

Τα ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα λύματα περιέχουν ευρύ φάσμα παθογόνων μικροοργανισμών που ενέχουν κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Ως εκ τούτου, η απολύμανση αστικών λυμάτων είναι υποχρεωτική για την απομάκρυνση αυτών των παθογόνων παραγόντων, προκειμένου να αποφευχθεί η εξάπλωση υδατογενών ασθενειών στους μεταγενέστερους χρήστες και στο περιβάλλον (Abou-Elala et al., 2012). Αποτελεί, λοιπόν, μια διαδικασία απομάκρυνσης παθογόνων μικροοργανισμών, όπως ιοί και βακτηρίδια, πριν την αναπαραγωγή και την ανάπτυξή τους (Crini & Lichtfouse, 2018).

Ανάλογη σημασία έχει και η απολύμανση στο πλαίσιο της επεξεργασίας του πόσιμου νερού, καθώς διασφαλίζει την προστασία της δημόσιας υγείας από παθογόνους οργανισμούς που ενδέχεται να υπάρχουν στο νερό ύδρευσης. Εφαρμόζονται διεργασίες όπως καθίζηση, διήθηση και χημική απολύμανση, προκειμένου να αφαιρεθούν πρωτίστως ορατά και διαλυμένα σωματίδια και στην συνέχεια να αδρανοποιηθούν μικροοργανισμοί πριν την διανομή προς κατανάλωση (National Research Council, 1987; World Health Organization, 2003).

Η απολύμανση, μάλιστα, είναι ένα από τα πιο σημαντικά στάδια στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται σε αυτά (Crini & Lichtfouse, 2018). Στοχεύει στην αδρανοποίηση των μικροοργανισμών και στην μερική θανάτωσή τους, έτσι ώστε η διάθεση των εκρών, μιας ΕΕΛ, να μην δημιουργούν κινδύνους στα οικοσυστήματα και την δημόσια υγεία (Amin et al., 2013; Metcalf et al., 1991). Αναφερόμαστε σε μερική θανάτωση, καθώς η καταστροφή των μικροοργανισμών υπόκειται στην μέθοδο της αποστείρωσης (Χρυσικόπουλος, 2022).

Αντίθετα, στην επεξεργασία πόσιμου νερού, η απολύμανση συνδυάζεται συνήθως με πλήρως ελεγχόμενη χλωρίωση ή άλλες μεθόδους (όζον, UV), με στόχο την επίτευξη ελάχιστου υπολείμματος (π.χ. ελεύθερο χλώριο $\geq 0,5$ mg/L μετά από 30 λεπτά ή υπόλοιπο 0,2-0,5 mg/L κατά τη διανομή σύμφωνα με τις Οδηγίες του WHO και EU) για την αποτροπή αναζωογόνησης στο δίκτυο και τη διασφάλιση δημόσιας υγείας (World Health Organization, 2003; European Commission, 2020).

Η αναγκαιότητα της απολύμανσης υγρών αποβλήτων, πριν την διάθεσή τους στους επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες, αξιολογείται κατά περίπτωση. Δεν είναι απαραίτητη σε όλα τα υγρά απόβλητα, αλλά εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά υδάτινου αποδέκτη, καθώς και από τις ιδιότητες και την προέλευση των ίδιων των αποβλήτων (Crini & Lichtfouse, 2018).

Αντίθετα, στην περίπτωση του πόσιμου νερού, η απολύμανση θεωρείται αναγκαία, ακόμη και σε προστατευόμενες πηγές υδροδότησης, ώστε να διασφαλίζεται η μη ανίχνευση *E. Coli* σε δείγμα 100 ml και η συμμόρφωση με πρότυπα ποιότητας

(National Research Council, 1987; World Health Organization, 2003; European Commission, 2020).

Πίνακας 2. 1: Περιπτώσεις αναγκαιότητας απολύμανσης υγρών αποβλήτων (ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019)

Περιπτώσεις	Περιγραφή
Περιβαλλοντική προστασία	Απολύμανση πριν από την απόρριψη των λυμάτων στο περιβάλλον για την προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων και την αποφυγή μόλυνσης
Αστική επεξεργασία λυμάτων	Κατεργασία λυμάτων που συλλέγονται από αστικές περιοχές για την μείωση παθογόνων μικροοργανισμών και ρύπων πριν από την διάθεσή τους
Βιομηχανική επεξεργασία	Διαχείριση υγρών αποβλήτων από βιομηχανικές μονάδες ώστε να αποτραπεί η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με τοξικές ή παθογόνες ουσίες
Χρήση ανακυκλωμένου νερού	Απολύμανση επεξεργασμένων λυμάτων που προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση, όπως άρδευση ή άλλες μη πόσιμες εφαρμογές
Έκτακτες ανάγκες	Κατά την διαχείριση υγρών αποβλήτων μετά από φυσικές καταστροφές, όπου υπάρχει αυξημένος κίνδυνος μικροβιολογικής μόλυνσης

Στην φύση, τα υδάτινα οικοσυστήματα διαθέτουν την ικανότητα αυτοκαθαρισμού. Αυτό το φυσικό φαινόμενο συμβάλλει στην διατήρηση της καλής ποιότητας του νερού αλλά και στην αποκατάσταση των ανθρωπογενών παραγόντων πίεσης (Perujo et al., 2024). Είναι ζωτικής σημασίας για την διατήρηση της σταθερότητας των οικοσυστημάτων, καθώς αντιστέκεται στην συνεχή εισροή οργανικών ενώσεων, οι οποίες μεταφέρονται από τις παρακείμενες χερσαίες περιοχές μέσω των υδάτινων ρευμάτων, αλλά και από την καθίζηση σωματιδίων στο νερό (Ostroumon, 2004). Ωστόσο, η αύξηση του πληθυσμού και η ταχεία εκβιομηχάνιση έχει περιορίσει αυτή τη φυσική διαδικασία, καθιστώντας επιτακτική την απολύμανση των υγρών αποβλήτων πριν από την απόρριψή τους στο περιβάλλον, και ιδίως στον υδροφόρο ορίζοντα (Amin et al., 2013).

Συνεπώς, η ασφαλής επαναχρησιμοποίηση του νερού βασίζεται καίρια στην απολύμανση των λυμάτων. Όμως, τα παραπροϊόντα που προκύπτουν από τη διαδικασία απολύμανσης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ενδέχεται να επιβαρύνουν τα υδάτινα οικοσυστήματα και να υποβαθμίσουν την ποιότητα του πόσιμου νερού σε κατάντη περιοχές. Δεδομένου ότι πολλοί ανόργανοι και οργανικοί μικρορυπαντές μπορούν να αντιδράσουν με τα απολυμαντικά, κρίνεται αναγκαία η αξιολόγηση εναλλακτικών συστημάτων απολύμανσης, όπως η αντικατάσταση του χλωρίου ή η επιπλέον επεξεργασία για την αφαίρεση του ελεύθερου χλωρίου, ώστε να μειωθούν οι αρνητικές επιπτώσεις και να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (Amin et al., 2013; Ibanez et al., 2007).

Πίνακας 2. 2: Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για περιορισμένη άρδευση, βιομηχανική χρήση νερού ψύξης μιας χρήσης και εμπλουτισμό υπόγειου υδροφορέα, που δεν χρησιμοποιείται για πόση και διήθηση διαμέσου κατάλληλου εδαφικού στρώματος (ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019)

Τύπος επαναχρησιμοποίησης	<i>Escherichia coli</i> (EC/100 ml)	BOD ₅ (mg/l)	SS (mg/l)	Θολότητα (NTU)	Κατ ελάχιστον απαιτούμενη επεξεργασία	Ελάχιστη συχνότητα δειγματοληψιών και αναλύσεων νερού προς επαναχρησιμοποίηση
<p>Περιορισμένη άρδευση Περιοχές όπου δεν αναμένεται πρόσβαση του κοινού, καλλιέργειες ζωοτροφών, βιομηχανικές καλλιέργειες, λιβάδια, δένδρα (μη συμπεριλαμβανομένων των οπωροφόρων), με την προϋπόθεση ότι κατά τη συλλογή οι καρποί δεν βρίσκονται σε επαφή με το έδαφος, καλλιέργειες σπόρων και καλλιέργειες που παράγουν προϊόντα τα οποία υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία πριν την κατανάλωσή τους. Άρδευση με καταιονισμό δεν θα εφαρμόζεται</p> <p>Βιομηχανική χρήση Νερό ψύξης μιας χρήσης</p> <p>Τροφοδότηση υπόγειων υδροφορέων που δεν εμπίπτουν στις διατάξεις του άρθρου 7 του ΠΔ 51/2-3-2007, (με την επιφύλαξη των παραγράφων 4 και 5 του άρθρου 5 της παρούσας), με διήθηση διαμέσου εδαφικού στρώματος με επαρκές πάχος και κατάλληλα χαρακτηριστικά ⁽⁶⁾</p>	≤ 200 διάμεση τιμή	Σύμφωνά με τις επιταγές της ΚΥΑ 5673/400/1997	Σύμφωνά με τις επιταγές της ΚΥΑ 5673/400/1997	-	Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία ^{(α), (β)} Απολύμανση ^(γ)	<p>BOD₅ SS, N, P: σύμφωνα με τις επιταγές της ΚΥΑ 5673/400/5.3.97 (ΦΕΚ 192/Β/14.3.97)</p> <p>EC: μια ανά εβδομάδα</p> <p>Υπολειμματικό χλώριο: συνεχώς (εφόσον εφαρμόζεται χλωρίωση)</p>

(α) Οι προτεινόμενες μέθοδοι δευτεροβάθμιας επεξεργασίας περιλαμβάνουν διάφορους τύπους του συστήματος ενεργού ιλύος, βιολογικά φίλτρα και περιστρεφόμενους βιολογικούς δίσκους. Άλλα συστήματα με αντίστοιχη ποιότητα εκροής (BOD₅/SS σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της ΚΥΑ 5673/400/5-3-97 ΦΕΚ 192/Β/14-3-97) είναι αποδεκτά κατόπιν επαρκούς τεκμηρίωσης. Οι συγκεντρώσεις αζώτου στην εκροή πρέπει να διατηρούνται χαμηλότερα από 45 mg/L, με εξαίρεση τις περιπτώσεις όπου υπάρχει μεγάλης διάρκειας αποθήκευση των υγρών αποβλήτων σε ταμειυτήρες, γίνεται άρδευση ευπρόσβλητων στη νιτρορρύπανση ζωνών ή γίνεται εμπλουτισμός του υπόγειου υδροφορέα. Στις περιπτώσεις αυτές οι μέσες συγκεντρώσεις αζώτου πρέπει να μην υπερβαίνουν τα 15 mg/L.

(β) Στην περίπτωση κοινοτικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων οικισμών με πληθυσμό μικρότερο από 2000 ισοδύναμους κατοίκους και οικιακών ιδιωτικών συστημάτων επεξεργασίας επιτρέπονται οι τύποι επαναχρησιμοποίησης του Πίνακα 2.2 μετά από εφαρμογή μεθόδων επεξεργασίας, που δεν επιτυγχάνουν για τα BOD₅/SS τα όρια της ΚΥΑ 5673/400/5-3-97 (ΦΕΚ 192/Β/14-3-97), με την προϋπόθεση ότι τεκμηριωμένα εξασφαλίζεται η μη επαφή κοινού και γεωργών με τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Στις περιπτώσεις των κοινοτικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας ως μέγιστη διάμεση τιμή *Escherichia coli* τίθενται τα 1000 EC/100mL.

(γ) Χλωρίωση, οζόνωση, χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) ή άλλου είδους μέθοδοι καταστροφής ή συγκράτησης παθογόνων, που εξασφαλίζουν στην εκροή την απαιτούμενη διάμεση συγκράτησης *Escherichia coli*. Σε κάθε περίπτωση και στο βαθμό που η επεξεργασία συνίσταται στην ελάχιστη απαιτούμενη κατά την εφαρμογή της χλωρίωσης θα εξασφαλίζεται γινόμενο υπολειμματικού χλωρίου επί χρόνο επαφής (C·t) μεγαλύτερο ή ίσο από 30 mg·min/L, εμβολοειδής ροή (λόγος μήκους ροής/πλάτος μεγαλύτερο ή ίσο από 40) και ελάχιστος χρόνος επαφής 30 min, ενώ για απολύμανση με UV θα εξασφαλίζεται ελάχιστη δόση 70 mWsec/cm² στο τέλος της ζωής των λαμπτήρων και για τον σχεδιασμό του συστήματος UV δεν θα λαμβάνεται τιμή διαπερατότητας μεγαλύτερη από 50%. Θα πρέπει με κατάλληλη μελέτη, που συμπεριλαμβάνεται στη μελέτη σχεδιασμού και εφαρμογής να τεκμηριώνεται η

επάρκεια, η αποτελεσματικότητα και κυρίως, η ευχέρεια ελέγχου της αποτελεσματικότητας απολύμανσης.

(δ) Θα πρέπει με κατάλληλη μελέτη να τεκμηριώνεται η επάρκεια του εδαφικού συστήματος να επιτυγχάνει συγκράτηση οργανικών.

Πίνακας 2. 3: Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για απεριόριστη άρδευση και βιομηχανική χρήση πλην νερού ψύξης μιας χρήσης (ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019)

Τύπος επαναχρησιμοποίησης	<i>Escherichia coli</i> (EC/100 ml)	BOD ₅ (mg/l)	SS (mg/l)	Θολότητα (NTU)	Κατ ελάχιστον απαιτούμενη επεξεργασία	Ελάχιστη συχνότητα δειγματοληψιών και αναλύσεων νερού προς επαναχρησιμοποίηση
<p>Απεριόριστη άρδευση Όλες οι καλλιέργειες όπως οπωροφόρα δένδρα, λαχανικά, αμπέλια ή καλλιέργειες των οποίων τα προϊόντα καταναλώνονται ωμά, θερμοκήπια. Η απεριόριστη άρδευση επιτρέπει την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων εφαρμογής της άρδευσης συμπεριλαμβανομένου του καταιονισμού.</p> <p>Βιομηχανική χρήση πλην νερού ψύξης μιας χρήσης επανακυκλοφορούμενο νερό ψύξης, νερό για λέβητες, νερό διεργασιών κλπ⁽¹⁾</p>	<p>≤ 5 για το 80% των δειγμάτων και ≤ 50 για το 95 % των δειγμάτων</p>	<p>≤ 10 για το 80% των δειγμάτων</p>	<p>≤ 10 για το 80% των δειγμάτων</p>	<p>≤ 2 διάμεση τιμή</p>	<p>Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία⁽²⁾ η από Τριτοβάθμια επεξεργασία⁽³⁾ και Απολύμανση⁽⁴⁾</p>	<p>BOD₅, SS, N, P: σύμφωνα με τις επιταγές της ΚΥΑ 5673/400/5.3.97 (ΦΕΚ 192/Β/14.3.97)</p> <p>Θολότητα και διαπερατότητα: για ανακτημένο νερό από εγκαταστάσεις επεξεργασίας με ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 50000 κατοίκους τέσσερις ανά εβδομάδα και δύο ανά εβδομάδα στις υπόλοιπες περιπτώσεις</p> <p>EC: για ανακτημένο νερό από εγκαταστάσεις επεξεργασίας με ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 50000 κατοίκους τέσσερις ανά εβδομάδα και δύο ανά εβδομάδα στις υπόλοιπες περιπτώσεις. Κατ εξαίρεση για νησιωτικές περιοχές με τεκμηριωμένη έλλειψη κατάλληλης εργαστηριακής υποδομής μία ανά εβδομάδα</p> <p>Υπολειμματικό Cl₂ συνεχώς (εφόσον εφαρμόζεται χλωρίωση)</p>

(ε) Όπως η σημείωση (α) του Πίνακα 2.2 στην περίπτωση άρδευσης σε περιοχές που έχουν χαρακτηριστεί ως ευπρόσβλητες λόγω νιτρορύπανσης απαιτείται απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτροποίησης-απονιτροποίησης, ώστε οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και ολικού αζώτου να είναι μικρότερος από 2 mg/L και 15 mg/L αντίστοιχα.

(στ) Κατάλληλο σύστημα που να επιτυγχάνει τα αναφερόμενα στον Πίνακα 2.3 όρια για το BOD₅, τα SS και τη θολότητα. Ενδεικτικά, κατ' ελάχιστον προσθήκη κατάλληλου κροκιδωτικού (π.χ. θεικού αργιλίου) σε δόση μεγαλύτερη από 10 mg/L και απευθείας διύλισης σε διυλιστήριο άμμου με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: βάθος διυλιστικού μέσου (L) ≥ 1,40 m, διάμετρο κόκκων άμμου (De) ≈ 1 mm, συντελεστή ομοιομορφίας κόκκων άμμου (u) 1,45-1,60 και επιφανειακή φόρτιση ≤ 8 m³/m²/h για κανονικές συνθήκες λειτουργίες.

(ζ) Χλωρίωση, οζόνωση, χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) ή άλλου είδους μέθοδος καταστροφής ή συγκράτησης παθογόνων, που εξασφαλίζουν στην εκροή την απαιτούμενη συγκέντρωση *Escherichia coli* για το 80% των δειγμάτων. Σε κάθε περίπτωση κατά την εφαρμογή της χλωρίωσης θα εξασφαλίζεται συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου ≥ 2 mg/L, εμβολοειδούς ροής (λόγος μήκους ροής/πλάτος μεγαλύτερο ή ίσο από 40) και ελάχιστος χρόνος επαφής 60 min, ενώ η αναγκαιότητα αποχλωρίωσης πριν από την επαναχρησιμοποίηση θα εξετάζεται κατά περίπτωση.

Για απολύμανση με UV θα εξασφαλίζεται ελάχιστη δόση 60 mWsec/cm² στο τέλος της ζωής των λαμπτήρων και για τον σχεδιασμό του συστήματος UV δεν θα λαμβάνεται τιμή διαπερατότητας μεγαλύτερη του 70%. Θα πρέπει με κατάλληλη μελέτη, που συμπεριλαμβάνεται στη μελέτη σχεδιασμού και εφαρμογής να τεκμηριώνεται η επάρκεια, η αποτελεσματικότητα και κυρίως, η ευχέρεια ελέγχου της αποτελεσματικότητας της απολύμανσης.

(η) Για νερό βιομηχανικών διεργασιών θα εφαρμόζονται από την ενδιαφερόμενη βιομηχανία τα εκάστοτε απαιτούμενα πρόσθετα προχωρημένα συστήματα επεξεργασίας για απομάκρυνση ιόντων και άλλων διαλυμένων ενώσεων ή/και στοιχείων.

Πίνακας 2. 4: Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για αστική και περιαστική χρήση και εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων με γεωτρήσεις

Τύπος επαναχρησιμοποίησης	Ολικά κολοβακτηριδία (TC/100 ml)	BOD ₅ (mg/l)	SS (mg/l)	Θολότητα (NTU)	Κατ ελάχιστον απαιτούμενη επεξεργασία	Ελάχιστη συχνότητα δειγματοληψιών και αναλύσεων νερού προς επαναχρησιμοποίηση
<p>Αστική χρήση Μεγάλες εκτάσεις (νεκροταφεία, πρανή αυτοκινητόδρομων, γήπεδα γκολφ, δημόσια πάρκα), εγκαταστάσεις αναψυχής, κατάσβεση πυρκαϊών, συμπύκνωση εδραίων, καθαρισμός οδών και πεζοδρόμων, διακοσμητικά συντριβάνια Πότισμα με καταιονισμό απαγορεύεται.</p> <p>Εμπλουτισμός υπόγειων υδροφορέων που δεν εμπίπτουν στις διατάξεις του άρθρου 7 του ΠΔ 51/2-3-2007 (ΦΕΚ54Α/8-3-2007), με γεωτρήσεις</p> <p>Περιαστικό πράσινο συμπεριλαμβανομένων των αλσών και δασών^(α)</p>	<p>≤ 2 για το 80% των δειγμάτων και ≤ 20 για το 95 % των δειγμάτων</p>	<p>≤ 10 για το 80% των δειγμάτων</p>	<p>≤ 2 για το 80% των δειγμάτων</p>	<p>≤ 2 διάμεση τιμή</p>	<p>Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία^(θ) ακολουθούμενη από Προχωρημένη επεξεργασία^(ι) και Απολύμανση^(κ)</p>	<p>BOD₅, SS, N, P: σύμφωνα με τις επιταγές της ΚΥΑ 5673/400/5.3.97 (ΦΕΚ 192/Β/14.3.97)</p> <p>Θολότητα και διαπερατότητα: για ανακτημένο νερό από εγκαταστάσεις επεξεργασίας με ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 50000 κατοίκους τέσσερις ανά εβδομάδα και δύο ανά εβδομάδα στις υπόλοιπες περιπτώσεις</p> <p>TC: για ανακτημένο νερό από εγκαταστάσεις επεξεργασίας με ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο από 50000 κατοίκους επτά ανά εβδομάδα και τρεις ανά εβδομάδα στις υπόλοιπες περιπτώσεις Κατ εξαίρεση για νησιωτικές περιοχές με τεκμηριωμένη έλλειψη κατάλληλης εργαστηριακής υποδομής δύο ανά εβδομάδα</p> <p>Υπολειμματικό Cl₂ συνεχώς (εφόσον εφαρμόζεται χλωρίωση)</p>

(θ) Όπως η σημείωση (α) του Πίνακα 2.2 με την πρόσθετη απαίτηση να επιτυγχάνεται απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτροποίησης-απονιτροποίησης, ώστε οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και ολικού αζώτου να είναι μικρότερες από 2 mg/L και 15 mg/L αντίστοιχα.

(ι) Κατάλληλο σύστημα μεμβρανών (συνιστάται τουλάχιστον υπερδιήθηση) ή ισοδύναμο σύστημα επεξεργασίας που να επιτυγχάνει τα αναφερόμενα στον Πίνακα 2.4 όρια για το BOD₅, τα SS και τη θολότητα. Στην περίπτωση χρήσης βιολογικών αντιδραστήρων μεμβράνης είναι δυνατή η συγχώνευση της δευτεροβάθμιας και προχωρημένης επεξεργασίας.

(κ) Χλωρίωση, οζόνωση, χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) ή άλλου είδους μέθοδος καταστροφής ή συγκράτησης παθογόνων, που εξασφαλίζουν στην εκροή την απαιτούμενη συγκέντρωση ολικών κολοβακτηριδίων για το 80% των δειγμάτων. Σε κάθε περίπτωση κατά την εφαρμογή της χλωρίωσης θα εξασφαλίζεται συγκέντρωση

υπολειμματικού χλωρίου ≥ 2 mg/L, εμβολοειδής ροή (λόγος μήκους ροής/πλάτος μεγαλύτερο ή ίσο από 40) και ελάχιστος χρόνος επαφής 60 min, ενώ η αναγκαιότητα αποχλωρίωσης πριν από την επαναχρησιμοποίηση θα εξετάζεται κατά περίπτωση. Για απολύμανση με UV θα εξασφαλίζεται ελάχιστη δόση 60 mWsec/cm² στο τέλος της ζωής των λαμπτήρων και για τον σχεδιασμό του συστήματος UV δεν θα λαμβάνεται τιμή διαπερατότητας μεγαλύτερη από 70%. Θα πρέπει με κατάλληλη μελέτη, που συμπεριλαμβάνεται στη μελέτη σχεδιασμού και εφαρμογής να τεκμηριώνεται η επάρκεια, η αποτελεσματικότητα και κυρίως, η ευχέρεια ελέγχου της αποτελεσματικότητας της απολύμανσης.

(λ) Στις περιπτώσεις δασών είναι δυνατή η κατά περίπτωση, μετά από τεκμηρίωση, εφαρμογή των απαιτήσεων του Πίνακα 2.3 ή του Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2. 5: Μικροβιολογικές παράμετροι πόσιμου νερού (European Commission, 2020; Κ.Υ.Α Υ2/2600/2001, 2001)

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή (αριθμός/100 mL)
Escherichia coli (E. coli)	0
Εντερόκοκκοι	0

Πίνακας 2. 6: Ενδεικτικές παράμετροι πόσιμου νερού (European Commission, 2020; Κ.Υ.Α Υ2/2600/2001, 2001)

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα	Σημειώσεις
Αργίλιο	200	μg/L	
Αμμώνιο	0,50	mg/L	
Χλωριούχα	250	mg/L	Το νερό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό
Χρώμα	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Αγωγιμότητα	2500	μS cm ⁻¹ στου 20 °C	Το νερό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου	$\geq 6,5$ και $\leq 9,5$	Μονάδες pH	Το νερό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό και για το στάσιμο νερό που τοποθετείται σε φιάλες ή δοχεία, η κατώτατη τιμή μπορεί να μειώνεται σε 4,5 μονάδες pH
Σίδηρος	200	μg/L	
Μαγγάνιο	50	μg/L	
Οσμή	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Οξειδωσιμότητα	5,0	mg/L O ₂	Η παράμετρος αυτή δεν χρειάζεται να μετράται εφόσον αναλύεται η παράμετρος ολικού οργανικού άνθρακα
Θειικά	250	mg/L	Το νερό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό
Νάτριο	200	mg/L	
Γεύση	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Αριθμός αποικιών σε 22 °C και 37 °C	Άνευ ασυνήθους μεταβολής		

Κολοβακτηριοειδή	0	Αριθμός/100 mL	Για νερό που τοποθετείται σε φιάλες ή δοχεία, η μονάδα είναι: αριθμός/250 ml.
TOC	Άνευ ασυνήθους μεταβολής		Η παράμετρος αυτή δεν χρειάζεται να μετράται για παροχές κάτω των 10.000 m ³ ημερησίως.
Υπολειμματικό χλώριο		mg/L	Σύμφωνα με την παρ.1 του άρθρου 10
Θολότητα	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		Σε περίπτωση επεξεργασίας επιφανειακών υδάτων, τα κράτη μέλη επιδιώκουν παραμετρική τιμή που δεν υπερβαίνει την 1,0 NTU (νεφελομετρική μονάδα θολότητας) στο νερό που προέρχεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας

2.2 Μέθοδοι απολύμανσης

Για τη διατήρηση και βιώσιμη χρήση των υδάτινων πόρων, διερευνώνται συνεχώς καινοτόμες μέθοδοι επεξεργασίας του πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων (Amin et al., 2013). Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, το απολυμαντικό πρέπει να αδρανοποιεί ένα ευρύ φάσμα βακτηρίων και ιών σε μια ποικιλία ποιοτήτων νερού και λυμάτων (Lem & Muller, 2017)

Στις πιο συνήθεις μεθόδους απολύμανσης εντοπίζεται η οζόνωση, η υπεριώδης ακτινοβολία και η χλωρίωση, καθώς τα απολυμαντικά αυτά, παρέχουν ασφαλή διάθεση του νερού και των αστικών αποβλήτων (Abou-Elala et al., 2012). Έχει διαπιστωθεί, όμως, ότι το χλώριο αντιδρά με τη φυσική οργανική ύλη που υπάρχει στο νερό και τα λύματα για να παράξει διάφορα DBPs (Naddeo et al., 2014). Αυτό το μειονέκτημα έχει τονίσει την ανάγκη διερεύνησης εναλλακτικών απολυμαντικών και νέων τεχνολογιών επεξεργασίας (Gopal et al., 2007). Οι εναλλακτικές αυτές μέθοδοι αφορούν την προσθήκη μεμβρανών, την χρήση υπεροξικού οξέος, τους υπέρηχους, την ηλεκτροδιάτρηση, την νανοτεχνολογία, την φωτοκατάλυση ή ακόμη και τον συνδυασμό κάποιων από τις παραπάνω μεθόδους (Ezugbe & Rathilal, 2020; Fazal et al., 2015; Gopal et al., 2007; Metcalf et al., 1991; Naddeo et al., 2014).



Εικόνα 1: Οι πιο σύνηθες μέθοδοι απολύμανσης (από τα αριστερά προς τα δεξιά) χλωρίωση, οζόνωση, ακτινοβόληση UV (Γκίκας Π., 2020)

Να σημειωθεί πως οι βακτηριοκτόνες επιδράσεις των απολυμαντικών αυτών μέσω των εξαρτώνται από το pH, τον χρόνο επαφής, το οργανικό περιεχόμενο και τη θερμοκρασία των λυμάτων (Pescod, 1992).

Εξίσου σημαντικό είναι το απολυμαντικό να θεωρείται ασφαλές ως προς τη διαχείριση και εφαρμογή του, ενώ η ισχύς ή η συγκέντρωσή του στα επεξεργασμένα νερά θα πρέπει να είναι μετρήσιμη. Το τελευταίο αυτό κριτήριο αφορά κυρίως τις μεθόδους απολύμανσης με όζον και υπεριώδη ακτινοβολία. Σε κάθε περίπτωση η απόδοση των απολυμαντικών αλλά και η μέθοδος απολύμανσης επηρεάζονται από τον τύπο, την φύση και την κατάσταση των μικροοργανισμών (Metcalf et al., 1991).

Το κριτήριο, όμως, για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου απολύμανσης, δεν περιορίζεται μόνο στην ικανότητά της μεθόδου αυτής να απολυμαίνει τα λύματα έτσι ώστε να πληρούν τις συνιστώμενες μικροβιολογικές και χημικές κατευθυντήριες γραμμές με βάση τα νομοθετικά κριτήρια ανάλογα με την χρήση του απολυμασμένου νερού. Εξίσου σημαντικό είναι η μέθοδος να χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος λειτουργίας και να απαιτεί ελάχιστες απαιτήσεις όσον αφορά τη συντήρηση και τη λειτουργική της διαχείριση (Pescod, 1992).

2.2.1 Οζόνωση

Το όζον, ή αλλιώς γνωστό ως ενεργό οξυγόνο λόγω του τρίτου ατόμου οξυγόνου στο μόριό του, είναι ένα πολύ δραστικό και ισχυρά αποδοτικό απολυμαντικό (Χρυσικόπουλος, 2022). Η χρήση του ως απολυμαντικό δεν έχει επιβλαβή κατάλοιπα που πρέπει να απομακρυνθούν μετά από οζονισμό, επειδή το όζον αποσυντίθεται πολύ γρήγορα (Abou-Elala et al., 2012). Έτσι, μειώνεται η ανάγκη για πρόσθετα βήματα επεξεργασίας για την αφαίρεση ή την εξουδετέρωση των υποπροϊόντων απολύμανσης, απλοποιώντας τη συνολική διαδικασία επεξεργασίας (Amin et al., 2013). Τόσο σε υγρή όσο και σε στερεή μορφή, είναι εξαιρετικά ασταθές και διασπάται εκρηκτικά προς αέριο οξυγόνο, ενώ σε υγροποιημένη μορφή, καθώς εκρήγνυται όταν τα αέρια που εκλύει ξεπερνούν το 30% κατά βάρος, είναι αδύνατη η αποθήκευσή του. Συνεπώς, απαιτείται η επιτόπια παρασκευή του στις μονάδες απολύμανσης (Χρυσικόπουλος, 2022).

Για την παρασκευή του, χρησιμοποιούνται συσκευές παρασκευής όζοντος, συχνότητας 600-1200 Hz και τάσης 6-20 kV, οι οποίες επιλέγονται ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας επεξεργασίας. Κατά την παρασκευή του όζοντος, όμως, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στα ηλεκτρόδια της συσκευής, καθώς εκείνα είναι ευαίσθητα στην υγρασία και σε μεγάλες θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόδια καταστρέφονται και το όζον μετατρέπεται σε οξυγόνο (EPA, 1999). Κατά την έκθεσή του σε οξυγόνο, σχηματίζεται μια ιδιαίτερα έντονη οσμή, χάρη στην οποία, η παρουσία όζοντος, συνήθως, μπορεί να ανιχνευτεί πριν να αναπτυχθούν προβλήματα για την υγεία (Χρυσικόπουλος, 2022). Μετά την παραγωγή του, το όζον θα πρέπει να

χρησιμοποιηθεί άμεσα, καθώς ο χρόνος ζωής του υπολογίζεται στα 30 λεπτά, όπου μετά το πέρας αυτού του χρόνου, μετατρέπεται σε οξυγόνο (EPA, 1999).



Εικόνα 2: Σύστημα οζόνωσης (Enflow, 2025)

Το όζον, μπορεί να εξουδετερώσει ιούς πιο γρήγορα από το χλώριο, με αποτέλεσμα να θεωρείται εναλλακτική λύση για την χλωρίωση, ειδικά όταν απαιτείται αποχλωρίωση. Στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων συμβάλλει στον έλεγχο των οσμών και στην προχωρημένη επεξεργασία τους για την απομάκρυνση διαλυτών δύσκολα διασπάσιμων οργανικών ενώσεων αντί της διεργασίας προσρόφησης σε άνθρακα (Metcalf et al., 1991). Ωστόσο, η λειτουργία ενός συστήματος οζονισμού συνοδεύεται από πολύπλοκες απαιτήσεις εξοπλισμού, υψηλό κόστος κεφαλαίου και ανησυχίες για την ασφάλεια λόγω της αντιδραστικής φύσης του όζοντος. Στις μέρες μας, φαίνεται να εφαρμόζονται αρκετά συχνά τα DOF, καθώς είναι πολύ αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη μέθοδος για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (Amin et al., 2013).

Πίνακας 2. 7: Στοιχεία σχετικά με την μικροβιοκτόνα απόδοση του όζοντος για την απολύμανση διαφορετικών μικροοργανισμών (Metcalf et al., 1991)

Συστατικό	Επίδραση
BOC, COD, TOC	Οργανικές ενώσεις που περιλαμβάνουν το BOC και COD μπορεί να έχουν απαίτηση σε όζον. Ο βαθμός παρεμπόδισης εξαρτάται από τις λειτουργικές τους ομάδες και από τη χημική τους δομή
Χουμικά οξέα	Επηρεάζουν τον ρυθμό διάσπασης όζοντος αλλά και την απαίτηση σε όζον
Λίπη και έλαια	Μπορεί να έχουν απαίτηση σε όζον
TSS	Αυξάνουν την απαίτηση σε όζον και προφυλάσσουν τα ενσωματωμένα βακτήρια
Αλκαλικότητα	Ελάχιστη ή καθόλου επίδραση
Σκληρότητα	Ελάχιστη ή καθόλου επίδραση
Αμωνία	Μηδενική ή ελάχιστη επίδραση, μπορεί να αντιδράσει υψηλό pH

Νιτρώδη	Οξειδώνονται από το όζον
Νιτρικά	Μπορούν να μειώσουν την αποδοτικότητα του όζοντος
Σίδηρος	Οξειδώνεται από το όζον
Μαγγάνιο	Οξειδώνεται από το όζον
pH	Επηρεάζει το ρυθμό διάσπασης του όζοντος
Βιομηχανικές εκροές	Εξαρτάται από τα περιεχόμενα συστατικά τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε ημερήσιες και εποχιακές μεταβολές στην απαίτηση σε όζον

Οι Amin et al., 2013, εξέτασαν την αποτελεσματικότητα του οζονισμού σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα, εφαρμόζοντας δόσεις όζοντος 5,8 και 10 mg/L με χρόνους επαφής 5, 10 και 15 λεπτών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μικροβιακή μείωση κυμάνθηκε από 2,00 έως 4,06 log₁₀ για τα κολοβακτηριοειδή και από 2,41 έως 4,65 log₁₀ για την *E. coli*. Παράλληλα, η κυτταριτοξικότητα απομακρύνθηκε εντελώς, καταδεικνύοντας την απολυμαντική αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Ωστόσο, παρατηρήθηκε αύξηση των φλεγμονωδών ιδιοτήτων των λυμάτων, πιθανώς λόγω των παραπροϊόντων του οζονισμού, γεγονός που αναδεικνύει την ανάγκη περαιτέρω μελέτης για την αποτελεσματική διαχείριση αυτών των παραπροϊόντων (Amin et al., 2013).

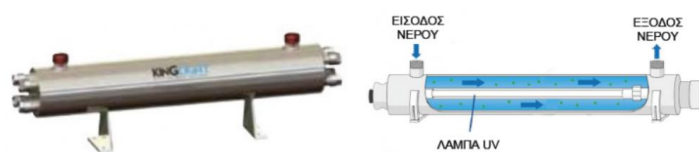
Σε άλλη έρευνα, οι von Gunten et al. (2003) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του οζονισμού στην απολύμανση πόσιμου νερού, με έμφαση σε πρωτόζωα όπως *Giardia lamblia* και *Cryptosporidium parvum*. Χρησιμοποιώντας δόσεις όζοντος 2 mg/L σε θερμοκρασίες 5-30 °C και pH 8, διαπίστωσαν ότι απαιτείται υψηλότερη δόση όζοντος σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης ($\approx 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) των πρωτόζωων. Αντίθετα, τα βακτήρια εμφάνισαν μικρότερη ενεργειακή απαίτηση ($35\text{-}50 \text{ kJ mol}^{-1}$). Παράλληλα, μελετήθηκε ο σχηματισμός βρωμικού (BrO_3^-) ως κύριο παραπροϊόν σε νερά με βρώμιο. Η συγκέντρωση BrO_3^- ξεπερνούσε το όριο των 10 µg/L όταν το Br^- ήταν $>50 \text{ µg/L}$. Προτάθηκαν μέθοδοι ελέγχου, όπως μείωση του pH ή η προσθήκη αμμωνίας, μείωσης έως 50 %. Επίσης, το ιωδικό (IO_3^-) δεν θεωρήθηκε επικίνδυνο, καθώς μεταβολίζεται φυσικά. Η μελέτη υπογράμμισε την ανάγκη βελτιστοποίησης των συνθηκών, ώστε να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ αποτελεσματικότητας και ελαχιστοποίησης παραπροϊόντων (von Gunten, 2003).

2.2.2 Υπεριώδης ακτινοβολία

Η αυξημένη ευαισθητοποίηση σχετικά με τα μειονεκτήματα των χημικών μολυσματικών ουσιών και συγκεκριμένα του χλωρίου, είχε ως αποτέλεσμα την αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης (Lem & Muller, 2017).

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, με μήκη κύματος μικρότερα από εκείνα του ορατού φωτός αλλά μεγαλύτερα από αυτά των ακτινών Χ. Στο φάσμα αυτό, οι συχνότητες των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων δεν είναι ορατές από τον άνθρωπο, ενώ γίνονται αντιληπτές από ορισμένα είδη εντόμων και πουλιών. Αυτές οι συχνότητες ξεπερνούν εκείνες που το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται ως ιώδες χρώμα, γεγονός που εξηγεί τον όρο 'υπεριώδεις' (Lem & Muller, 2017). Αποτελεί περισσότερο ένα φυσικό παρά χημικό μέσο απολύμανσης του νερού και των λυμάτων χωρίς τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με την χημική

μόλυνση (Lem & Muller, 2017). Είναι μια καθαρή και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος απολύμανσης (Abou-Elala et al., 2012; Ibanez et al., 2007).

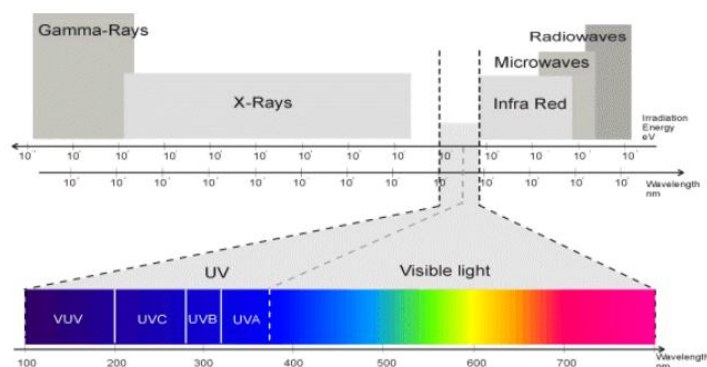


Εικόνα 3: Σύστημα λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας (Chaskos, 2025)

Σε αντίθεση με τις χημικές προσεγγίσεις για την απολύμανση των λυμάτων, η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί ταχεία αδρανοποίηση δυνητικά επιβλαβών μικροβίων, καθώς διαπερνά το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών και απορροφάται από τα νουκλεϊκά οξέα, με αποτέλεσμα την διακοπή της αναπαραγωγής και τον θάνατο του κυττάρου (Lem & Muller, 2017; Metcalf et al., 1991). Οι μικροοργανισμοί, λοιπόν, αδρανοποιούνται από το υπεριώδες φως ως αποτέλεσμα της φωτοχημικής βλάβης στα νουκλεϊκά οξέα (Lem & Muller, 2017).

Η υψηλή ενέργεια που σχετίζεται με την υπεριώδη ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος απορροφάται από το κυτταρικό RNA και το DNA. Αυτή η απορρόφηση της ενέργειας UV δημιουργεί διμερή, με τον σχηματισμό πολυάριθμων διμερών στο DNA των ουσιών και των ιών, να εμποδίζει την αντιγραφή και να οδηγεί σε κυτταρικό θάνατο (Lem & Muller, 2017).

Τα συστήματα απολύμανσης με υπεριώδη ακτινοβολία ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες με βάση τις εσωτερικές παραμέτρους λειτουργίας της λυχνίας UV: συστήματα χαμηλής-πίεσης χαμηλής-έντασης, χαμηλής-πίεσης υψηλής έντασης και συστήματα μέτριας-πίεσης υψηλής έντασης, με τα μικροβιοκτόνα μήκη κύματος να βρίσκονται στην φασματική περιοχή από 200-300 nm (Εικόνα 4) (Lem & Muller, 2017; Metcalf et al., 1991).



Εικόνα 4: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Lem & Muller, 2017)

Οι UV λυχνίες χαμηλής-πίεσης και χαμηλής-έντασης παράγουν κυρίως μονοχρωματική ακτινοβολία με μήκος κύματος 254 nm (Metcalf et al., 1991). Η μικροβιοκτόνος αποτελεσματικότητα στους λαμπτήρες αυτούς σε μήκος κύματος 254 nm συσχετίζεται με το φάσμα απορρόφησης για το νουκλεϊκό οξύ που κορυφώνεται στα 260 nm (Lem & Muller, 2017). Καθώς τα νουκλεϊκά οξέα είναι κύριοι στόχοι στα βακτήρια κατά τη διάρκεια της τυποποιημένης απολύμανσης με υπεριώδη ακτινοβολία (254 nm), οι ρυθμοί αδρανοποίησης εξαρτώνται, επίσης, από την επισκευή του βακτηριακού DNA. Παρά τα υψηλά ποσοστά αδρανοποίησης που προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία, τα αρχικά βακτήρια των υγρών αποβλήτων φαίνεται να εκφράζουν ενισχυμένη ανθεκτικότητα έναντι της ακτινοβολίας (Amin et al., 2013).

Να σημειωθεί ακόμα, πως στην ΕΕΛ, ενώ ο θάλαμος απολύμανσης UV σχεδιάζεται για να επιτυγχάνει την μέγιστη απενεργοποίηση παθογόνων, η απολύμανση των λυμάτων με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να επηρεαστεί από την εξασθένηση της υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς περνά μέσα από σωματίδια για να φτάσει σε ενσωματωμένους και προστατευμένους μικροοργανισμούς (Amin et al., 2013; Mkilima et al., 2024).

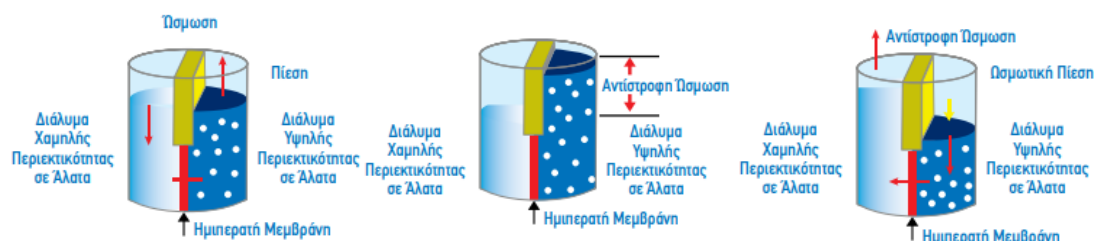
Άλλο ένα μειονέκτημα της απολύμανσης UV είναι η μειωμένη αποτελεσματικότητα της μεθόδου σε παρουσία αιωρούμενων στερεών στα λύματα, καθώς τα στερεά αυτά μπορούν να απορροφήσουν ή να διασκορπίσουν την UV ακτινοβολία, εμποδίζοντας την διείσδυσή της στους μικροοργανισμούς που ενδέχεται να βρίσκονται ενσωματωμένοι ή προστατευμένοι μέσα στα σωματίδια. Αυτή η παρεμπόδιση οδηγεί σε μειωμένη αδρανοποίηση των μικροβίων, καθιστώντας την απολύμανση λιγότερο αποτελεσματική (Amin et al., 2013).

Οι Jarvis et al., 2019, διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα των UV-LED στην απολύμανση πόσιμου νερού, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια πλήρους κλίμακας με πραγματικά επεξεργασμένα νερά. Ως δείκτης επιλέχθηκε ο MS2 βακτηριοφάγος, surrogate για το *Cryptosporidium*. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε δύο επίπεδα υπεριώδους διαπερατότητας (UVT₂₇₅ 90 % και 97 %) και σε τρεις εντάσεις ρεύματος (240, 350 και 525 mA). Η μείωση MS2 κυμάνθηκε από 0,5-3,9 log₁₀, ανάλογα με τις συνθήκες. Σε UVT₂₇₅ 97 % και 350 mA επιτεύχθηκε 2-log μείωση με δόση UV 9,2 mJ/cm². Ο UV-LED αντιδραστήρας ήταν τουλάχιστον εξίσου αποτελεσματικός με τους συμβατικούς υδραργυρικούς. Η υδραυλική ροή και η κατανομή ακτινοβολίας επηρέασαν την απόδοση, ιδιαίτερα σε υψηλή UVT. η μελέτη καταδεικνύει τη δυνατότητα εφαρμογής UV-LED σε δίκτυα ύδρευσης. Ωστόσο, η υψηλή ενεργειακή απαίτηση και το κόστος αποτελούν περιορισμούς (Jarvis et al., 2019).

2.2.3 Μεμβράνες

Η τεχνολογία MBR έχει αναδειχθεί ως μια από τις προτιμώμενες επιλογές για την ανάκτηση νερού από διαφορετικά ρεύματα λυμάτων για επαναχρησιμοποίηση (Ezugbe & Rathilal, 2020). Ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών μπορεί να εφαρμοστεί στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, στην απομάκρυνση ρύπων πόσιμου νερού και σε πληθώρα βιομηχανιών (Amin et al., 2013). Η εφαρμογή της τεχνολογίας MBR για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων έχει επίσης, κερδίσει προσοχή λόγω της αξιοπιστίας της διαδικασίας (Fazal et al., 2015). Πρόκειται για μια διεργασία

διαχωρισμού στην οποία συνδυάζεται η διαύγαση και η διήθηση της ενεργοποιημένης ιλύος, έτσι ώστε λόγω διαφοράς πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης, να πραγματοποιείται φίλτραση και απομάκρυνση σωματιδίων από το διερχόμενο υγρό (Ezugbe & Rathilal, 2020; Fazal et al., 2015).



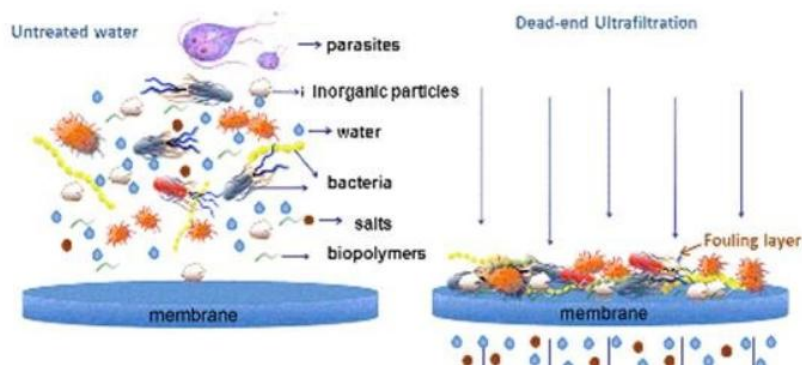
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας συστημάτων ώσμωσης και αντίστροφης ώσμωσης (από τα αριστερά προς τα δεξιά) (TEMAK, 2020)

Όσον αφορά την διεργασία διήθησης, εκείνη χωρίζεται στην μικροδιήθηση, την υπερδιήθηση και την νανοδιήθηση. Στην πρώτη χρησιμοποιείται φίλτρο με μέγεθος πόρων 10-0,1 μm και μεμβράνες χαμηλής πίεσης 0,2-5 bar. Διαχωρίζονται βακτήρια, ιοί, αιωρούμενα στερεά και ουσίες υπεύθυνες για την θολερότητα των αποβλήτων. Στην υπερδιήθηση φιλτράρονται λιπίδια και πρωτεΐνες σε μέγεθος πόρων 0,1-0,01 μm και πίεση χαμηλότερη των 1-10 bar. Τέλος, στην νανοδιήθηση το μέγεθος πόρων είναι 0,01-0,001 μm και η πίεση των μεμβρανών 5-10 bar και χρησιμεύει στην απομάκρυνση ουσιών με μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 100-500 g, όπως είναι οι οργανικές ενώσεις (Selatle et al., 2018).

Όσον αφορά την διεργασία διαύγασης, εκείνη χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με στόχο την επαναχρησιμοποίηση του νερού και την αφαίρεση βαρέων μετάλλων, ασβεστίου, ιχνοστοιχείων και άλλων ουσιών. Προκαλεί τον διαχωρισμό του νερού από τις ακαθαρσίες μέσω της πίεσης από την ώθηση του νερού σε μια αντίστροφη μεμβράνη (Ezugbe & Rathilal, 2020).

Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι εκείνο που καθορίζει το μέγεθος των σωματιδίων και των μικροοργανισμών που θα διαπεράσουν την μεμβράνη. Συγκεκριμένα, οι μεμβράνες μικρού πόρου είναι χρήσιμες στην απομάκρυνση πρωτεϊνών, πρωτόζων, βακτηρίων, ιών, αιωρούμενων στερεών και λιπαρών οξέων (Ezugbe & Rathilal, 2020; Fazal et al., 2015).

Σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να ενσωματώνονται νανοϋλικά, όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), σε μεμβράνες για να βελτιώσουν την υδροφιλικότητα, να αυξήσουν την διαπερατότητα του νερού και να μειώσουν τις πιθανότητες εμφάνισης ρύπων και μικροοργανισμών στις μεμβράνες (Qu et al., 2013).



Εικόνα 6: Δράση μεμβρανών για την απολύμανση υγρών αποβλήτων (Sahu & Palai, 2018)

Για την σωστή λειτουργία των μεμβρανών, όμως, απαιτείται και ο κατάλληλος καθαρισμός τους. Αυτός μπορεί να επιτευχθεί είτε με φυσικές είτε με χημικές μεθόδους. Όσον αφορά τον φυσικό καθαρισμό, η διαδικασία μπορεί να γίνει είτε με αντιστροφή της ροής του υγρού για έκπλυση, είτε με διακοπή της διάχυσης, ενώ η μεμβράνη συνεχίζει να καθαρίζεται από φυσαλίδες αέρα, είτε με το συνδυασμό των δύο αυτών τεχνικών. Όσον αφορά τον χημικό καθαρισμό, χρησιμοποιείται κυρίως υποχλωριώδες νάτριο μαζί με ανόργανα ή οργανικά οξέα, χωρίς να απαιτείται αφαίρεση της μεμβράνης από την δεξαμενή. Αυτή η μέθοδος είναι πιο αργή από τον φυσικό καθαρισμό και λόγω του ότι χρησιμοποιεί χημικά, τα οποία θα δημιουργήσουν χημικά απόβλητα, είναι πιθανό να οδηγήσει σε φθορά της μεμβράνης (Wang et al., 2014).



Εικόνα 7: Συστήματα αντίστροφης ώσμωσης με μια, δύο και τέσσερις μεμβράνες (από τα αριστερά προς τα δεξιά) (Hydrotech, 2025)

2.2.4 Φωτοκατάλυση

Μια σχετικά καινοτόμα τεχνική στις συμβατικές τεχνολογίες απολύμανσης αποτελεί η φωτοκατάλυση, ο συνδυασμός, δηλαδή, κάποιου καταλύτη όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) με τεχνητή (υπεριώδη ή ορατή) ή φυσική ακτινοβολία ηλιακού φωτός (Naddeo et al., 2014). Κατά την φωτοκατάλυση οι οργανικές ενώσεις διασπώνται με την βοήθεια του φωτός, μειώνοντας, έτσι, τους οργανικούς ρύπους στο νερό (Zhang et al., 2016). Το διοξείδιο του τιτανίου μάλιστα, χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία νερού, καθώς μπορεί να καταστρέψει οργανικούς ρύπους και

παθογόνους μικροοργανισμούς μέσω φωτοκατάλυσης, χρησιμοποιώντας την υπεριώδη ακτινοβολία (Qu et al., 2013).

2.2.5 Νανοτεχνολογία

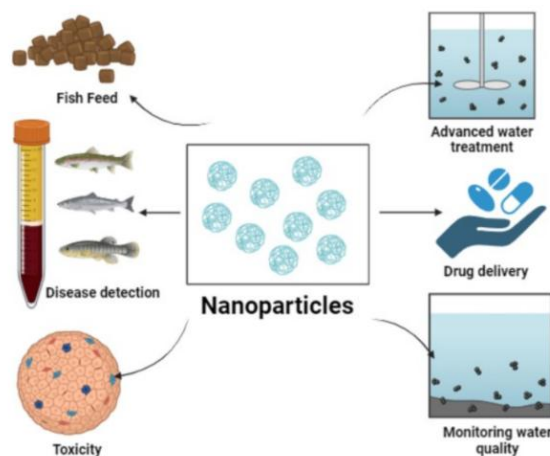
Η νανοτεχνολογία έχει ευρεία εφαρμογή στον γεωργικό, περιβαλλοντικό και βιομηχανικό τομέα (Amin et al., 2013). Έχει μεγάλες δυνατότητες στην προώθηση της επεξεργασίας νερού και λυμάτων, για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας, καθώς και για την αύξηση της παροχής νερού μέσω της ασφαλούς χρήσης μη συμβατικών πηγών νερού. Προσφέρει λύσεις υψηλής απόδοσης με οικονομικό και περιβαλλοντικά βιώσιμο τρόπο. Τα νανοϋλικά, ορίζονται συνήθως ως υλικά μικρότερα των 100 nm σε τουλάχιστον μία διάσταση. Τα υλικά αυτά, όπως οι CNTs ή νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων, χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση ρύπων, καθώς παρουσιάζουν υψηλή επιφάνεια, χημική σταθερότητα και μπορούν να απορροφήσουν οργανικούς ρύπους, βαρέα μέταλλα, οργανικές ενώσεις και μικροοργανισμούς από το νερό πιο αποτελεσματικά από συμβατικά υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας (Qu et al., 2013; Santhosh et al., 2016; Zhang et al., 2016). Παράλληλα, για απολύμανση, μπορεί να χρησιμοποιηθούν νανοσωματίδια όπως το ασήμι (Ag), καθώς διαθέτει αντιμικροβιακές ιδιότητες για την εξουδετέρωση βακτηρίων και άλλων παθογόνων οργανισμών, μειώνοντας τον κίνδυνο μικροβιακής μόλυνσης (Santhosh et al., 2016; Zhang et al., 2016).

Άλλα νανοσωματίδια, όπως τα νανοσωματίδια τιτανίου (TiO_2) και οξειδίου του σιδήρου χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση ρύπων από τα υδατικά περιβάλλοντα. Τα νανοσωματίδια αυτά μπορούν να προσφέρουν οξείδωση υψηλής απόδοσης που οδηγεί σε αποστείρωση και απολύμανση των υδάτων μέσω της παραγωγής ενεργών ριζών, όπως υδροξυλίου (OH^\cdot) και υπεροξειδίου (O_2^\cdot), καταστρέφοντας την κυτταρική δομή των μικροοργανισμών (Khan et al., 2024).

Η νανοτεχνολογία, πέρα από την βελτίωση της ποιότητας νερού, φαίνεται να εφαρμόζεται και σε διάφορους άλλους τομείς υδατοκαλλιέργειας και επεξεργασίας τροφίμων, που συνοπτικά εμφανίζεται στην 'Εικόνα 8'. Αναλυτικότερα, πέρα από τα παραπάνω, αναφερόμαστε:

- Στην ανάπτυξη και αναπαραγωγή των ψαριών, όπου τα νανοσωματίδια συμβάλλουν στην αύξηση της απόδοσης της τροφής και στην βελτίωση της απορρόφησης θρεπτικών συστατικών στα ψάρια, ενισχύοντας την συνολική ανάπτυξή τους.
- Στην συσκευασία και συντήρηση τροφίμων, καθώς νανοϋλικά προστίθενται σε υλικά συσκευασίας, αυξάνοντας την ανθεκτικότητα και την προστασία από το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, επιμηκύνοντας την διάρκεια ζωής των τροφίμων
- Στην παρακολούθηση περιβαλλοντικών παραμέτρων, όπου τα νανοσωματίδια φέρουν επανάσταση στον τομέα αυτό, προσφέροντας δυνατότητες ταχείας, ευαίσθητης και πολυπαραμετρικής ανάλυσης. Οι δυνατότητες παρακολούθησης σε πραγματικό χρόνο και η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας, τους καθιστούν ένα πολύτιμο εργαλείο για την διασφάλιση καθαρών και ασφαλών πηγών νερού. Ωστόσο, για την

αντιμετώπιση ζητημάτων ασφαλείας, την βελτίωση της απόδοσης του αισθητήρα και την παροχή τυποποιημένων πρωτοκόλλων, απαιτείται συνεχής έρευνα και ανάπτυξη (Khan et al., 2024).



Εικόνα 8: Διαφορετικές εφαρμογές νανοσωματιδίων σε διάφορους τομείς υδατοκαλλιεργειών (Khan et al., 2024)

Τα τελευταία χρόνια, έρχονται στο φως στοιχεία για την ύπαρξη σοβαρών επιπτώσεων, σε διάφορα στοιχεία του περιβάλλοντος, όπως δηλαδή στον αέρα, το νερό και το έδαφος, αλλά και πιθανές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, με αποτέλεσμα οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας, ενώ έχουν πολλές δυνατότητες, να απαιτούν περαιτέρω καινοτομία για την διασφάλιση της δημόσιας υγείας (Amin et al., 2013; Khan et al., 2024).

2.2.6 Υπεροξικό οξύ

Το PAA, που παράγεται από οξικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου, χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό και ως μέσο αποστείρωσης στα νοσοκομεία. Έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία ανθεκτικών βακτηρίων σε ακατέργαστα νοσοκομειακά λύματα πριν από την απόρριψη των νοσοκομειακών λυμάτων στο σύστημα συλλογής αστικών λυμάτων για να αποφευχθεί η ύπαρξη σημειακής πηγής ρύπανσης. Το ενδιαφέρον στην χρήση του υπεροξικού οξέως ως απολυμαντικό υγρών αποβλήτων, απορρέει από την ανησυχία για θέματα ασφαλείας και στο ότι δεν παράγει επιβλαβή υποπροϊόντα που μειώνουν την ανάγκη για προεπεξεργασία (Amarasiri et al., 2024; Metcalf et al., 1991). Να αναφερθεί ότι στην έκθεση της U.S. EPA (1999), το PAA αναφέρεται ανάμεσα σε πέντε πιθανά απολυμαντικά για εφαρμογή σε υπερχειλίσεις από παντορροϊκό αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 1999).

2.2.7 Υπέρηχοι

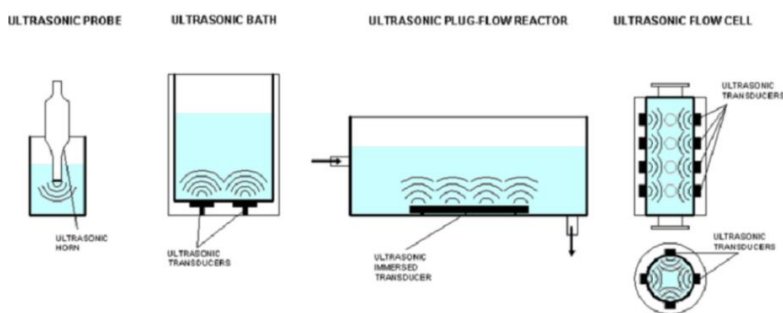
Η επιστήμη των υπερήχων περιλαμβάνει την μελέτη του σχηματισμού, της πρόσκρουσης και των εφαρμογών ηχητικών κυμάτων που συμβαίνουν σε συχνότητες

υψηλότερες των 20 kHz. Ο υπέρηχος έχει μελετηθεί σε σχέση με την φυσική, χημική, ιατρική και περιβαλλοντική μηχανική με την τελευταία να περιλαμβάνει:

- την υποβάθμιση και απομάκρυνση συμβατικών κι αναδυόμενων ρύπων στα λύματα
- την απολύμανση πόσιμου νερού και υδάτων
- τα στερεά απόβλητα
- την ιλύ
- την επεξεργασία πριν από την αναερόβια χώνευση
- την προεπεξεργασία στραγγισμάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής

Ουσιαστικά, οι υπέρηχοι σχετίζονται με την παραγωγή μικροφουσαλίδων, λόγω αρνητικής πίεσης του υγρού, που το έναυσμα για την δημιουργία τους είναι είτε οι ήδη υπάρχουσες φυσαλίδες πολύ μικρού μεγέθους είτε η ύπαρξη τριβής μεταξύ των σωματιδίων που υπάρχουν στο υγρό. Οι φυσαλίδες αυτές θα εξελιχθούν και θα αποκτήσουν υψηλές ταχύτητες και μεγαλύτερο μέγεθος, έως ότου φτάσουν στο κρίσιμο μέγεθος και είτε θα εκραγούν προς το εσωτερικό τους είτε θα καταρρεύσουν, περνώντας από την αέρια στην υγρή φάση, απελευθερώνοντας μεγάλη ενεργειακή ποσότητα.

Η λειτουργία των υπερήχων χωρίζεται στην διάσπαση και στην θανάτωση (ή απενεργοποίηση) των βακτηρίων. Με την πρώτη μέθοδο, τα βακτηριακά συσσωματώματα διαχωρίζονται σε περισσότερα μεμονωμένα βακτήρια μέσα στο εναιώρημα, ενώ στην δεύτερη μέθοδο, μειώνεται η ικανότητα των βακτηρίων να αναπαράγονται. Έτσι, καθώς το αποτέλεσμα των υπερήχων είναι μια ισορροπία μεταξύ διαχωρισμού και απενεργοποίησης των βακτηρίων στο διάλυμα, η αποδοτικότητα της απολύμανσης επηρεάζεται σημαντικά από την διάρκεια και την ένταση της ακτινοβολίας, καθώς και από την διαμόρφωση του αντιδραστήρα (Naddeo et al., 2014).



Εικόνα 9: Συστήματα υπερήχων που χρησιμοποιούνται συνήθως για ηχοχημική επεξεργασία (Naddeo et al., 2014)

2.2.8 Ηλεκτροδιάτρηση

Η μέθοδος της ηλεκτροδιάτρησης, δηλαδή, του PEF, έχει εισέλθει σε διάφορα πεδία εφαρμογής, με την πιο υποσχόμενη να είναι εκείνη της απολύμανσης νοσοκομειακών λυμάτων. Τα λύματα αυτά περιέχουν τόσο παθογόνα όσο και βακτήρια ανθεκτικά στα

αντιβιοτικά. Σε πείραμα που εφαρμόστηκαν 10 παλμοί διάρκειας 600 ns και ισχύος 100 kV/cm, ο ρυθμός αδρανοποίησης υπολογίστηκε σε $3,5 \pm 0,8 \log \text{ CFU}$, μονάδων σχηματισμού αποικιών του βακτηρίου *Pseudomonas putida*. Τα αποτελέσματα αυτά, παρέμειναν σταθερά για 30 κύκλους δοκιμών, αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα της μεθόδου (Amin et al., 2013).

2.2.9 Χλωρίωση

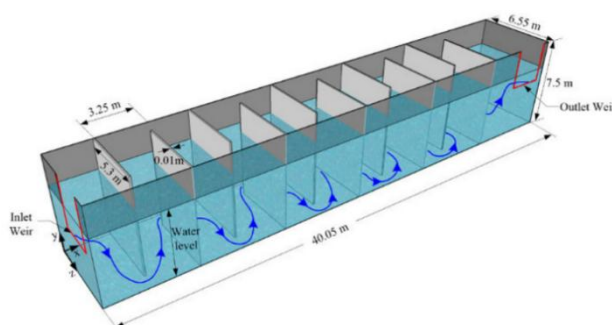
Το χλώριο είναι το πιο άφθονο στοιχείο αλογόνου στη γη και παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη διαφόρων ζωντανών οργανισμών, ενώ παράλληλα αποτελεί αποδεδειγμένο και αξιόπιστο μέσο απολύμανσης (Ju et al., 2024; World Chlorine Council, 2013). Η χλωρίωση είναι μια διαδικασία απολύμανσης που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία νερού και λυμάτων για τον έλεγχο της ποσότητας μικροβιακής μόλυνσης στο νερό. Η διαδικασία χλωρίωσης χρησιμοποιείται συχνά ως εναλλακτική λύση στη διαδικασία επεξεργασίας λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους, της υψηλής απόδοσης και της ευκολίας χρήσης (Ibanez et al., 2007; Sari et al., 2022). Μάλιστα, παραμένει η πιο οικονομική μέθοδος απολύμανσης (συγκριτικά με τον οζονισμό και την ακτινοβολήση UV), καθιστώντας την ιδιαίτερα σημαντική για τα αναπτυσσόμενα έθνη. Τα απολυμαντικά με βάση το χλώριο είναι τα μόνα που προσφέρουν υπολειμματική προστασία κατά της μικροβιακής επαναμόλυνσης (World Chlorine Council, 2013). Ωστόσο, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα υπολείμματα χλωρίου μπορεί να είναι τοξικά για την υδρόβια ζωή, καθιστώντας απαραίτητη την διαδικασία της αποχλωρίωσης (EPA, 1999). Επιπλέον, όλες οι μορφές χλωρίου είναι ιδιαίτερα διαβρωτικές και τοξικές, γεγονός που καθιστά την αποθήκευση, τη μεταφορά και τον χειρισμό τους επικίνδυνες διαδικασίες (Abou-Elala et al., 2012).



Εικόνα 10: Σύστημα αυτόματης χλωρίωσης με ανακυκλοφορία νερού και συνεχή έλεγχο του υπολειμματικού χλωρίου (TEMAK, 2020)

Παρά το γεγονός ότι αποτελεί συμβατικό απολυμαντικό, η χλωρίωση των λυμάτων οδηγεί στο σχηματισμό μεταλλαξιογόνων/καρκινογόνων DBPs που προέρχονται από την αντίδραση του χλωρίου με οργανικές ενώσεις στα λύματα. Επομένως, θα πρέπει να γίνεται αποχλωρίωση ακολουθούμενη από χλωρίωση ή να χρησιμοποιείται εναλλακτικό ασφαλές απολυμαντικό (Amin et al., 2013). Η δοσολογία του χλωρίου ποικίλει ανάλογα με τη ζήτηση του ίδιου του χλωρίου, τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και τις απαιτήσεις απόρριψης, αλλά δόσεις 5 έως 15 mg/L είναι κοινές (EPA, 1999; Pescod, 1992). Άλλοι παράγοντες που εξασφαλίζουν τις βέλτιστες συνθήκες

απολύμανσης περιλαμβάνουν την θερμοκρασία, την αλκαλικότητα και την περιεκτικότητα σε άζωτο (EPA, 1999).



Εικόνα 11: Σχηματική άποψη της δεξαμενής χλωρίωσης πλήρους κλίμακας με ενδεικτικές διαστάσεις (Kizilaslan et al., 2019)

Να αναφερθεί ότι σύμφωνα με την ΚΥΑ 145116/2011 (ΦΕΚ Β' 254), η χλωρίωση θεωρείται αποδοτική μέθοδος απολύμανσης, όταν το χλώριο αναμειγνύεται επαρκώς με τα υγρά απόβλητα και παραμένει σε επαφή μαζί τους για τουλάχιστον 20 λεπτά. Ακόμα, για την εξασφάλιση της αποτελεσματικότητας, το υπολειμματικό χλώριο πρέπει να είναι τουλάχιστον 0,5 mg/L αμέσως μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας απολύμανσης.

2.3 Μέθοδοι χλωρίωσης

Η χλωρίωση αποτελεί μία από τις βασικές μεθόδους απολύμανσης για την επεξεργασία υδάτων και λυμάτων. Τα χημικά που χρησιμοποιούνται για την μέθοδο αυτή είναι ενώσεις υποχλωριώδους άλατος, όπως το υποχλωριώδες νάτριο και ασβέστιο, υγρό ή αέριο χλώριο και διοξείδιο του χλωρίου, με τα χημικά αυτά να αναλύονται εκτενέστερα στην συνέχεια (Amin et al., 2013; Metcalf et al., 1991).

Το κόστος των συστημάτων απολύμανσης χλωρίου εξαρτάται από τον κατασκευαστή, την τοποθεσία, τη δυναμικότητα της μονάδας και τα χαρακτηριστικά των λυμάτων που πρόκειται να απολυμανθούν. Οι ενώσεις υποχλωριώδους άλατος, για παράδειγμα, τείνουν να είναι ακριβότερες από το αέριο χλώριο. Από την άλλη αρκετές, μεγάλες πόλεις έχουν στραφεί σε υποχλωριώδη, παρά το κόστος, προκειμένου να αποφευχθεί η μεταφορά χλωρίου μέσω κατοικημένων περιοχών. Εκτός από το κόστος που προκύπτει από τη διαδικασία χλωρίωσης, ορισμένοι δήμοι θα πρέπει, επίσης, να εξετάσουν το κόστος εισαγωγής της διαδικασίας αποχλωρίωσης. Το συνολικό κόστος της χλωρίωσης θα αυξηθεί κατά περίπου 30 έως 50% με την προσθήκη της αποχλωρίωσης (EPA, 1999).

2.3.1 Χλωρίωση με υποχλωριώδες νάτριο

Το υποχλωριώδες νάτριο, με χημικό τύπο NaOCl, διατίθεται μόνο σε υγρή μορφή και μπορεί είτε να παραχθεί επιτόπια είτε να προμηθευτεί σε μη συσκευασμένες παρτίδες περιεκτικότητας 12-15% διαθέσιμου χλωρίου. Αποθηκεύεται σε δροσερή τοποθεσία σε δεξαμενές αποθήκευσης από χάλυβα ή υαλοβάμβακα με επένδυση από καουτσούκ, καθώς επηρεάζεται από την έκθεση στον ήλιο και την θερμότητα (EPA, 1999; Metcalf et al., 1991).

Η χλωρίωση με NaOCl χρησιμοποιείται αρκετά συχνά, λόγω της σταθερότητάς του και της εύκολης αποθήκευσής του, σε σύγκριση με το χλώριο σε αέρια μορφή. Είναι αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων, εξασφαλίζοντας ασφάλεια για την επαναχρησιμοποίησή τους, κυρίως στην άρδευση. Να αναφερθεί, όμως, ότι η χρήση υπερβολικών δόσεων NaOCl μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία παραπροϊόντων απολύμανσης, τα οποία είναι δυνητικά επιβλαβή τόσο για την υγεία όσο και για το περιβάλλον (Kesar & Bhatti, 2022).

Οι Kesar & Bhatti, 2022, χρησιμοποίησαν διάφορες συγκεντρώσεις NaOCl (0,5-3 ppm) και χρόνους επαφής (15, 30, 60 λεπτά) για την εκτίμηση της βέλτιστης δόσης και χρόνου επαφής για την καταστροφή TCs. Οι αρχικές συγκεντρώσεις ολικών κολοβακτηριδίων στα λύματα κυμαίνονταν από 10^5 - 10^7 MPN/100 mL, ενώ μετά την επεξεργασία μειώθηκαν σε 10^4 - 10^6 MPN/100 mL. Εντοπίστηκε ότι η βέλτιστη δόση για αποδοτική απολύμανση (3-log απομάκρυνση βακτηρίων) ήταν 1,5 ppm για 15 λεπτά επαφής, καθιστώντας τα λύματα ασφαλή για επαναχρησιμοποίηση. Μεγαλύτερες δόσεις, όπως 2,5 ή 3 ppm, πέτυχαν πλήρη απολύμανση (100% αφαίρεση) των βακτηρίων σε 15 λεπτά (Kesar & Bhatti, 2022).

Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης με NaOCl επηρεάζεται από τις εποχές, καθώς σε χαμηλή θερμοκρασία η απολύμανση είναι πιο αποτελεσματική, ενώ σε ζεστές και υγρές συνθήκες, η αποτελεσματικότητα μειώνεται λόγω της αυξημένης βακτηριακής ανάπτυξης. Κρίσιμο ρόλο, όμως, παίζει και το pH, καθώς η χλωρίωση φαίνεται να λειτουργεί καλύτερα σε όξινο περιβάλλον. Σε χαμηλό pH (<7,5), το υποχλωριώδες οξύ (HOCl), που είναι το κύριο ενεργό συστατικό, είναι πιο δραστικό στην απολύμανση, ενώ σε υψηλότερο pH (>7,5), τα ιόντα υποχλωρίτη (OCl⁻) είναι λιγότερο δραστικά (Kesar & Bhatti, 2022).

2.3.2 Χλωρίωση με υποχλωριώδες ασβέστιο

Το υποχλωριώδες ασβέστιο, με χημικό τύπο $(\text{Ca}(\text{ClO})_2)$, αποτελεί την συνηθέστερη επιλογή για χρήση σε μικρές εγκαταστάσεις, τόσο για τις οξειδωτικές όσο και για τις βακτηριοκτόνες ιδιότητές του. Διατίθεται στο εμπόριο σε ξηρή και υγρή μορφή, ως μια υπόλευκη σκόνη ή ως κόκκοι, πεπιεσμένες ταμπλέτες ή πελλέτες. Σε σύγκριση με άλλους υποχλωριωτές, όπως το νάτριο, το υποχλωριώδες ασβέστιο είναι πιο σταθερό σε ξηρές συνθήκες. Αποστέλλεται σε βαρέλια ή βυτιοφόρα και αποθηκεύεται με μεγάλη προσοχή. Χρησιμοποιείται εκτενώς για τριτογενή επεξεργασία μολυσμένου νερού καθώς και σε πισίνες, λόγω του κόστους του, της υψηλής απόδοσης και της οξειδωτικής του ικανότητάς. Είναι πιο ακριβό από το ενεργό χλώριο και η απολυμαντική του ικανότητα μειώνεται με τον χρόνο παραμονής, καθιστώντας το πιο δύσκολο στην διαχείριση. Έχει την τάση να κρυσταλλώνει, προκαλώντας φραγή σε

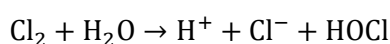
δοσομετρικές αντλίες, σωληνώσεις και βαλβίδες (Akshaya et al., 2025; EPA, 1999; Metcalf et al., 1991).



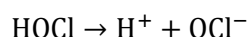
Εικόνα 12: Ταμπλέτες υποχλωριώδους ασβεστίου (Γκίκας Π., 2020)

2.3.3 Χλωρίωση με χλώριο

Το χλώριο (Cl_2), που αποτελεί το συνηθέστερο χημικό απολυμαντικό παγκοσμίως, μπορεί να βρεθεί σε υγρή ή αέρια μορφή. Είναι μέτρια διαλυτό στο νερό, με μέγιστη διαλυτότητα 1% στους 10 °C. Προμηθεύεται ως υγροποιημένο αέριο υπό υψηλή πίεση σε δοχεία των οποίων το μέγεθος ποικίλει ανάλογα με το σχήμα τους και μεταφέρεται σε σιδηροδρομικά βαγόνια και βυτιοφόρα φορτηγά (EPA, 1999; Metcalf et al., 1991). Η επιλογή του μεγέθους του δοχείου εξαρτάται από την ανάλυση του ρυθμού κατανάλωσης του χλωρίου, το κόστος του, τις απαιτήσεις της ΕΕΛ και την αξιοπιστία της προμήθειας. Όταν το αέριο χλώριο είναι διαλυμένο στο νερό, υδρολύεται σε υποχλωριώδες οξύ σύμφωνα με την αντίδραση:



Ενώ ο ιοντισμός του υποχλωριώδους οξέως σε υποχλωριώδες ιόν γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση (Metcalf et al., 1991):

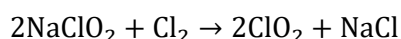


Το Cl_2 , είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως απολυμαντικό στον 21^ο αιώνα λόγω των σημαντικών χαρακτηριστικών του, όπως η υψηλή τοξικότητα στους μικροοργανισμούς, η υψηλή αποσμητική ικανότητα, η σταθερή χρήση και το λογικό κόστος. Συγκεκριμένα, το διαθέσιμο χλώριο και η τιμή πολλαπλασιασμού του χρόνου ($\text{C} \cdot \text{T}$) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως δείκτες για την προσεκτική παρακολούθηση της διαδικασίας απολύμανσης και την πρόληψη της βιορύπανσης λόγω μικροοργανισμών για την τήρηση των προτύπων ποιότητας του νερού. Ωστόσο, η χρήση του Cl_2 ως απολυμαντικού έχει αρνητικές παρενέργειες, με πολλές μελέτες να έχουν προειδοποιήσει για την περιβαλλοντική τοξικότητα των DBPs που σχηματίζονται από αντιδράσεις με οργανικές/ανόργανες ουσίες στη διαδικασία απολύμανσης Cl_2 (Oh & Jang, 2016).

2.3.4 Χλωρίωση με διοξείδιο του χλωρίου

Το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) είναι δυνητικά ένα ισχυρό οξειδωτικό με περιβαλλοντικά συμβατή εφαρμογή σε διάφορους τομείς που σχετίζονται με τον έλεγχο της ρύπανσης, συνήθως για την απολύμανση του νερού, και η συνεχής παραγωγή του αποτελεί βασικό παράγοντα για την επιτυχή εφαρμογή του (Amin et al., 2013). Έχει ίση ή μεγαλύτερη απολυμαντική ισχύ σε σύγκριση με εκείνη του Cl_2 , είναι πιο αποτελεσματικό στην απενεργοποίηση των ιών από το Cl_2 και δεν παράγει επιβλαβή DBPs όταν αντιδρά με οργανικές ουσίες (Oh & Jang, 2016). Καθώς είναι ασταθές και διασπάται γρήγορα, παράγεται επιτόπιο πριν την εφαρμογή του, μέσω της ανάμιξης και της αντίδρασης ενός διαλύματος χλωρίου στο νερό με ένα διάλυμα χλωριώδους νατρίου (NaClO_2), το οποίο προμηθεύεται και αποθηκεύεται σε υγρή μορφή σε διατάξεις αποθήκευσης με ψύξη.

Η αντίδραση διαλύματος χλωρίου με διάλυμα χλωριώδους νατρίου γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Για την αύξηση του ρυθμού αντίδρασης και με σκοπό να ληφθεί η υψηλότερη απόδοση διοξειδίου του χλωρίου, προτείνεται μια μικρή περίσσεια χλωρίου. Έτσι, από το διάλυμα που απορρίπτεται, περιέχεται μερικώς διοξείδιο του χλωρίου, ενώ το υπόλοιπο τμήμα είναι διαλυτό χλώριο ως υποχλωριώδες οξύ (Metcalf et al., 1991).

Επιπλέον, το γεγονός ότι έχει προταθεί MRDL 0,8 mg/L για το υπολειμματικό διοξείδιο του χλωρίου, μπορεί να απαιτήσει από τις μονάδες να βελτιστοποιήσουν περαιτέρω τις διεργασίες επεξεργασίας τους (Korn et al., 2002).

Χρησιμοποιείται ως μέσο απολύμανσης για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης, ιδίως σε περιπτώσεις που απαιτούνται υψηλά επίπεδα απολύμανσης χωρίς τη δημιουργία υποπροϊόντων επιβλαβών για την υγεία. Κατά τη χρήση του, εφαρμόζεται παραμετρική τιμή 0,70 mg/L, ενώ είναι επιθυμητή η επίτευξη χαμηλότερης τιμής χωρίς να διακυβεύεται η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης (ΚΥΑ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 27829/2023; ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019).

Η χρήση του διοξειδίου του χλωρίου μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή χλωρικών και χλωριωδών αλάτων, τα οποία επίσης υπόκεινται σε συγκεκριμένα όρια συγκέντρωσης, με την παραμετρική τιμή για τα χλωρικά να είναι 0,25 mg/L. Αυτές οι παράμετροι παρακολουθούνται μόνο όταν εφαρμόζονται οι συγκεκριμένες μέθοδοι απολύμανσης (ΚΥΑ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 27829/2023; ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019).

Στο πλαίσιο της επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, η χρήση διοξειδίου του χλωρίου για απολύμανση συμβάλει στην εξασφάλιση της απαιτούμενης συγκέντρωσης *Escherichia coli*, ενώ η αναγκαιότητα αποχλωρίωσης πριν από την επαναχρησιμοποίηση εξετάζεται κατά περίπτωση. Σε αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να εξασφαλίζεται συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου ≥ 2 mg/L και ελάχιστος χρόνος επαφής 60 λεπτά (ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019; ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2020/2184).

Οι ευρωπαϊκές και ελληνικές νομοθεσίες παρέχουν πλαίσιο για τη χρήση και παρακολούθηση των μεθόδων απολύμανσης με διοξείδιο του χλωρίου, προκειμένου

να διασφαλιστεί η δημόσια υγεία, η επαναχρησιμοποίηση των υδάτων και η αποφυγή υπέρβασης των ορίων των παραμέτρων (ΚΥΑ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 27829/2023; ΚΥΑ 145116/2011, Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019; ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2020/2184).

Οι Oh & Jang, 2016, εξέτασαν την χρήση του διοξειδίου του χλωρίου ως εναλλακτικό απολυμαντικό σε μεμβράνες RO για την αφαλάτωση θαλασσινού νερού. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθεί η επίδραση του ClO₂ σε σύγκριση με το παραδοσιακό Cl₂ ως απολυμαντικά, καθώς το Cl₂ μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση των μεμβρανών και σχηματισμό καρκινογόνων παραπροϊόντων. Οι μεμβράνες εκτέθηκαν σε διαλύματα ClO₂ και Cl₂ και η απόδοση των συστημάτων RO αξιολογήθηκε με βάση την ροή διήθησης και τις χημικές αλλοιώσεις στις μεμβράνες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το χλώριο μείωσε σημαντικά την απόδοση λόγω χημικής υποβάθμισης των μεμβρανών και κατέστρεψε αμιδικές ομάδες της πολυαμιδικής ομάδας, ενώ το διοξείδιο του χλωρίου αύξησε ελαφρώς την ροή διήθησης, χωρίς να επηρεάσει την δομή της μεμβράνης και μείωσε τις αρνητικές επιπτώσεις τις χλωρίωσης, αποκαθιστώντας εν μέρη την λειτουργία της μεμβράνης (Oh & Jang, 2016).

Άξιο αναφοράς είναι ότι στο εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών (DepLab) κατασκευάστηκε ένα σύστημα απολύμανσης με διοξείδιο του χλωρίου που τοποθετήθηκε στο γενικό νοσοκομείο Ιεράπετρας. Η γεννήτρια διοξειδίου του χλωρίου, που δέχεται παροχή 11,4 m³/h, λειτουργεί με την χημική αντίδραση υδροχλωρικού οξέος και χλωριώδους νατρίου, συγκεντρώσεως 9,0% και 7,5% αντίστοιχα, παράγοντας υδατίνο διάλυμα ClO₂ σε συγκέντρωση έως 2 g/L.



Τα αντιδραστήρια τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα μέσω περισταλτικών αντλιών και η ροή τους παρακολουθείται από αισθητήρες ή μετρητές ροής. Το παραγόμενο διάλυμα αναμειγνύεται με νερό και αποθηκεύεται πριν τη δοσομέτρησή του στο δίκτυο, μέσω αντλίας μεμβράνης.

Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται, καθώς το ClO₂ παράγεται αρχικά σε αέρια μορφή, η οποία είναι ιδιαίτερα δραστική και εν δυνάμει επικίνδυνη. Η αποχλωρίωση και σταθεροποίηση του επιτυγχάνεται μέσω της διάλυσής του σε νερό, εντός του ίδιου του συστήματος παραγωγής και δοσομέτρησης.

Η συσκευή διαθέτει ελεγκτή με οθόνη αφής για ρύθμιση παραμέτρων και παρακολούθηση λειτουργίας. Συστήματα ασφαλείας ανιχνεύουν αποκλίσεις στις αναλογίες ή έλλειψη νερού, σταματώντας αυτόματα την λειτουργία. Ο διακόπτης έκτακτης ανάγκης παρέχει πρόσθετη ασφάλεια για άμεση διακοπή.



Εικόνα 13: Σύστημα απολύμανσης με διοξείδιο του χλωρίου στην Ιεράπετρα

Η γεννήτρια διοξειδίου του χλωρίου αποτελείται από τα εξής εξαρτήματα:

- Αντλίες αναρρόφησης: δύο αντλίες με φίλτρα, βαλβίδες αντεπιστροφής και αισθητήρες στάθμης. Διαθέτουν προσαρμογείς για εμπορικά δοχεία, περιορίζοντας τις διαβρωτικές εκπομπές.
- Περισταλτικές αντλίες δοσομέτρησης: δύο αντλίες ακριβείας, αυτό-αναρροφητικές και χωρίς βαλβίδες, για σταθερή δοσομέτρηση. Εξοπλισμένες με βαλβίδες αντεπιστροφής.
- Αισθητήρες ροής: δύο αισθητήρες που ανιχνεύουν την ελάχιστη ροή αντιδραστηρίων, συνδεδεμένοι με ελεγκτή.
- Μετρητές ροής: παρακολουθούν και ελέγχουν την ποσότητα ροής για ακρίβεια στην δοσομέτρηση.
- Συστήματα βαθμονόμησης: επιτρέπουν πειραματικό έλεγχο της απόδοσης των αντλιών, με δεδομένα που αποστέλλονται στον ελεγκτή.
- Σωλήνες δοσομέτρησης: χρωματικοί σωλήνες (πορτοκαλί για ClO_2 και μωβ για NaClO_2) για εύκολη και ασφαλή σύνδεση.
- Αντιδραστήρας: στατική ανάμειξη αντιδραστηρίων, με δομή που εξασφαλίζει την ποιότητα και ανθεκτικότητα.
- Μηχανικό φίλτρο τροφοδοσίας νερού: συγκρατεί ακαθαρσίες και ξεπλένεται εύκολα χωρίς ανταλλακτικά.
- Μειωτής πίεσης τροφοδοσίας νερού: σταθεροποιεί την πίεση εισαγωγής νερού, με μανόμετρο για έλεγχο.
- Ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες: διαχειρίζονται την εισροή νερού και την μεταφορά του διαλύματος στις δεξαμενές.
- Δεξαμενές: δύο δεξαμενές (ωρίμανσης και αποθήκευσης) με φλοτέρ για συνεχή παρακολούθηση στάθμης.
- Αντλία δοσομέτρησης: μεμβράνης, με δυνατότητα αυτόματης ή χειροκίνητης ρύθμισης ανάλογα με την ροή νερού.
- Πολυλειτουργική βαλβίδα: προστατεύει το σύστημα από πτώση ή υπερβολική πίεση, επιστρέφοντας το διάλυμα στη δεξαμενή.

- Απορροφητής ClO_2 : εξουδετερώνει ατμούς ClO_2 στο νερό, απαιτεί μόνο περιοδική αλλαγή απορροφητικής ουσίας.
- Injector μακρού τύπου: επιτρέπει την σωστή ανάμειξη ClO_2 στο νερό, αποφεύγοντας διάβρωση και κλιμάκωση.
- Ελεγκτής: οθόνη αφής για παρακολούθηση και ρύθμιση παραμέτρων λειτουργίας.
- Πόρτα: ανθεκτική, με ελαστική σφράγιση και γυάλινο παράθυρο για οπτική επιθεώρηση, προστατευμένη με κλειδαριά.

2.3.4.1 Λεγεωνέλλα

Η *Legionella pneumophila* είναι βακτήριο που απαντάται σε φυσικά και ανθρωπογενή υδάτινα περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων των δικτύων παροχής νερού και των συστημάτων θέρμανσης (Almonacid Garrido et al., 2024). Αναπτύσσεται κυρίως σε θερμοκρασίες 25-50°C και ευδοκίμει σε βιοφίλμ στις σωληνώσεις και τις δεξαμενές νερού (NAKANISHI et al., 2024). Έχει ανιχνευτεί, επίσης, σε νοσοκομεία, ξενοδοχεία, κοινόχρηστα υδρομασάζ, ανεξάρτητους υγραντήρες δωματίου και βιομηχανικά συστήματα κοπής μετάλλων (Moreno et al., 1997; World Health Organization, 1990).

Οι μολύνσεις από τη *Legionella* προκαλούνται μέσω της εισπνοής μολυσμένων αερολυμάτων και μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρές πνευμονικές λοιμώξεις, όπως η νόσος των λεγεωνάριων (Benabbou et al., 2024). Υψηλότερα ποσοστά ανίχνευσης σημειώνονται σε εγκαταστάσεις παλαιότερης κατασκευής και σε περιοχές με κακή συντήρηση, ιδιαίτερα στις περιφερειακές περιοχές αστικών δικτύων (Almonacid Garrido et al., 2024).

Παράγοντες όπως η εποχικότητα, επηρεάζουν την εξάπλωση του βακτηρίου, με την άνοιξη να παρουσιάζει υψηλότερη συχνότητα ανίχνευσης λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών. Παράλληλα, η παρουσία διαβρωμένων σωληνώσεων και η ανεπαρκής απολύμανση ενισχύουν την επιβίωση και διάδοσή της (Almonacid Garrido et al., 2024; NAKANISHI et al., 2024). Σημεία του δικτύου με στάσιμα νερά, όπως βρύσες σε αχρηστία και τυφλά σημεία, δυσχεραίνουν την απολύμανση και αυξάνουν τον κίνδυνο επαναμόλυνσης (EPA, 2016).

Η αποτροπή της ανάπτυξης της *Legionella* βασίζεται σε στρατηγικές όπως:

- Θερμική απολύμανση: η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού στους 70°C και η κυκλοφορία του σε όλο το δίκτυο για 2-3 ημέρες μπορεί να εξαλείψει αποτελεσματικά το βακτήριο (Almonacid Garrido et al., 2024).
- Χημική απολύμανση: η χρήση χλωρίου και μονοχλωραμίνης είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Το χλώριο είναι αποτελεσματικό αλλά περιορίζεται από τον σχηματισμό βιοφίλμ, ενώ η μονοχλωραμίνη είναι πιο σταθερή και δρα σε μεγαλύτερες αποστάσεις στο δίκτυο (Benabbou et al., 2024; NAKANISHI et al., 2024). Η υπερχλωρίωση σοκ με συγκεντρώσεις 20-50 mg/L μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απολύμανση έκτακτης ανάγκης, ενώ η συνεχής χλωρίωση διατηρεί υπολειμματικό χλώριο 0,5-1,0 mg/L για πρόληψη (Tso, 2014).
- Ακτινοβολία UV: με την χρήση UV-C254, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρη απολύμανση χωρίς την ανάγκη χημικών (NAKANISHI et al., 2024).

- Φωτοκατάλυση: με την χρήση οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), παράγονται αντιδραστικά είδη οξυγόνου που εξαλείφουν τη *Legionella*, αν και απαιτείται επεξεργασία για την απομάκρυνση των καταλοίπων (NAKANISHI et al., 2024).
- Ηλιακή απολύμανση: έκθεση του νερού στο ηλιακό φως μπορεί να εξαλείψει το 99,99% των βακτηρίων, μια οικονομική μέθοδος για περιοχές με υψηλή ηλιοφάνεια (NAKANISHI et al., 2024).
- Μικροδιήθηση: μεμβράνες μικροδιήθησης απομακρύνουν πλήρως το βακτήριο από το νερό (NAKANISHI et al., 2024).
- Ιοντισμός χαλκού-αργύρου: αυτή η μέθοδος βασίζεται στην απελευθέρωση ιόντων χαλκού και αργύρου στο νερό, που παρεμποδίζουν την ανάπτυξη της *Legionella* (Bartram et al., 2007).
- Διοξειδίο του χλωρίου: είναι ενεργό σε υψηλές θερμοκρασίες και διεισδύει στα βιοφίλμ, ενώ απαιτεί συγκεντρώσεις 0,4-0,7 mg/L για την μείωση της *Legionella* (Marchesi et al., 2013).

Οι αθλητικές εγκαταστάσεις και οι δημόσιοι χώροι, λόγω της συχνής παραγωγής αερολυμάτων, απαιτούν αυστηρότερη παρακολούθηση και μέτρα. Η εφαρμογή συνδυαστικών στρατηγικών απολύμανσης και φιλτραρίσματος έχει δείξει μείωση της ανίχνευσης της *Legionella* κατά 55% σε συστήματα ζεστού νερού νοσοκομειακών εγκαταστάσεων (Almonacid Garrido et al., 2024; Benabbou et al., 2024; NAKANISHI et al., 2024).

Η έρευνα για την *Legionella* συνεχίζεται, με στόχο την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς της σε αστικά περιβάλλοντα και την ανάπτυξη αποτελεσματικότερων, οικονομικών και περιβαλλοντικά φιλικών τεχνολογιών απολύμανσης (Almonacid Garrido et al., 2024; Epa, 2016). Παράλληλα, εξετάζεται η επίδραση της διάβρωσης και της αλληλεπίδρασης της *Legionella* με άλλους μικροοργανισμούς, όπως αμοιβάδες, που μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα των μεθόδων απολύμανσης (Kilvington & Price, 1990).

2.4 Συγκριτική αξιολόγηση χλωρίου και διοξειδίου του χλωρίου ως απολυμαντικά

Το ClO₂ προτιμάται συχνά έναντι του Cl₂ ως απολυμαντικό μέσο, λόγω της ανώτερης απόδοσης και ασφάλειάς του σε διάφορες εφαρμογές απολύμανσης πόσιμου νερού, αλλά και στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η υπεροχή του βασίζεται σε μια σειρά παραγόντων που αφορούν την αποτελεσματικότητα, τα παραπροϊόντα και την χημική συμπεριφορά του.

Αρχικά, το ClO₂ παρουσιάζει ευρύτερο φάσμα δράσης και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απέναντι σε βακτήρια, ιούς και μύκητες, συμπεριλαμβανομένων ανθεκτικών παθογόνων όπως *Mycobacterium* και ο ιός της γρίπης H1N1, ενώ παραμένει δραστικό ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 20-30 mg/L. Επιπλέον, σε αντίθεση με το χλώριο, το οποίο παράγει επικίνδυνα παραπροϊόντα όπως THMs και HAAs με πιθανή καρκινογόνα δράση, το ClO₂ σχηματίζει κυρίως χλωρίτες και χλωρικά, ενώσεις με σαφώς χαμηλότερη τοξικότητα (Hua & Reckhow, 2007; Jefri et al., 2022; Jiang et al., 2024).

Σημαντικό πλεονέκτημά του αποτελεί η σταθερή απολυμαντική δράση σε ευρύ φάσμα pH, σε αντίθεση με το χλώριο, του οποίου η αποτελεσματικότητα μειώνεται αισθητά σε αλκαλικό περιβάλλον. Επιπρόσθετα, το ClO₂ εμφανίζει περιορισμένη αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις, μειώνοντας έτσι τον σχηματισμό τοξικών παραπροϊόντων και διατηρώντας υψηλά επίπεδα απόδοσης ακόμη και παρουσία βιολογικών υλών (Hua & Reckhow, 2007; Jefri et al., 2022; Jiang et al., 2024).

Από πλευράς οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, το ClO₂ δεν αλλοιώνει την γεύση ή την οσμή του νερού, σε αντίθεση με το χλώριο που προκαλεί έντονες χλωριούχες γεύσεις, ενώ είναι ασφαλές για ανθρώπινη κατανάλωση σε συγκεντρώσεις έως και 50 mg/L. Η ικανότητά του να αδρανοποιεί ιούς όπως ο ιός της ηπατίτιδας Α και ο SARS-CoV-2, μέσω καταστροφής του καψιδίου και του ιικού RNA, επιβεβαιώνει την αποτελεσματικότητά του σε περιπτώσεις ιογενών επιμολύνσεων. Τέλος, σε ύδατα με υψηλή περιεκτικότητα σε βρώμιο, το ClO₂, σχηματίζει αισθητά λιγότερα βρωμιωμένα παραπροϊόντα σε σύγκριση με το χλώριο, περιορίζοντας τους συναφείς κινδύνους για την δημόσια υγεία (Hua & Reckhow, 2007; Jefri et al., 2022; Jiang et al., 2024).

Συνολικά, το ClO₂ αποτελεί μια πιο αποτελεσματική, ασφαλή και περιβαλλοντικά συμβατή λύση απολύμανσης έναντι του παραδοσιακού χλωρίου.

2.5 Σύγκριση μεθόδων απολύμανσης

Κάθε μία από τις προαναφερθείσες μεθόδους απολύμανσης παρουσιάζουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής και τις συνθήκες λειτουργίας. Στον 'Πίνακα 2.7', συνοψίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά κάθε μεθόδου, διευκολύνοντας στην σύγκριση κι επιλογή της καταλληλότερης λύσης με βάση παράγοντες όπως η αποτελεσματικότητα, το κόστος, η φιλικότητα προς το περιβάλλον και η ευκολία εφαρμογής.

Πίνακας 2. 8: Συνοπτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των προαναφερθεισών μεθόδων απολύμανσης

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Βιβλιογραφία
Οζόνωση	Αποτελεσματικότερο από την χλωρίωση Μικρός χρόνος επαφής (10-30 λεπτά) Δεν αφήνει επικίνδυνα υπολείμματα Επιτόπια κατασκευή Αύξηση διαλυμένου οξυγόνου	Ανθεκτικότητα μερικών ιών, σπορίων στην δοσολογία που χορηγείται το όζον Πολύπλοκος εξοπλισμός Μεγάλη διαβρωτική ικανότητα του όζοντος Διαφυγή αερίων	(Abou-Elala et al., 2012; Amin et al., 2013; EPA, 1999; Metcalf et al., 1991)

	Δεν αφήνει περιθώρια αναγέννησης στους μικροοργανισμούς	Απαιτεί υψηλό κεφάλαιο και κατανάλωση ενέργειας	
Ακτινοβολήση UV	Ισχυρή αδρανοποίηση μικροοργανισμών Χωρίς επικίνδυνα παραπροϊόντα Φιλική προς τους εργαζόμενους Αυτοματοποιημένος εξοπλισμός Δεν έχει δυσάρεστες οσμές Μικρός χρόνος επαφής (20-30 λεπτά)	Τακτική συντήρηση λαμπτήρων Μειωμένη αποτελεσματικότητα σε ιούς, σπόρια, σε χαμηλές δόσεις Μειωμένη αποτελεσματικότητα με την ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων (συγκεντρώσεις >30 mg/L) Αναγέννηση μικροοργανισμών	(Abou-Elela et al., 2012; Amin et al., 2013; Lem & Muller, 2017; Metcalf et al., 1991; Mkilima et al., 2024)
Νανοτεχνολογία	Όσον αφορά την παρακολούθηση ποιότητας του νερού παρέχει άμεση και σε πραγματικό χρόνο ενημέρωση Αποτελεσματική στην αφαίρεση βαρέων μετάλλων και ρύπων	Αβεβαιότητα για τις μακροπρόθεσμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις Απαιτεί αρχικό υψηλό κόστος εγκατάστασης	(Amin et al., 2013; Khan et al., 2024; Qu et al., 2013; Santhosh et al., 2016; Zhang et al., 2016)
Υπεροξικό οξύ	Ισχυρό απολυμαντικό με ταχεία δράση Δεν δημιουργεί επικίνδυνα υποπροϊόντα	Υψηλό κόστος λειτουργίας Χρήζει προσεκτικής διαχείρισης λόγω της ισχυρής οξειδωτικής δράσης	(Amarasiri et al., 2024; EPA, 1999; Metcalf et al., 1991)
Μεμβράνες	Μικρό κόστος εγκατάστασης Χαμηλό κόστος λειτουργίας Ευελιξία στην επιλογή τύπου μεμβρανών	Εύκολη δημιουργία αποφράξεων Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από την κατάσταση της μεμβράνης	(Ezugbe & Rathilal, 2020; Fazal et al., 2015; Qu et al., 2013; Wang et al., 2014)
Φωτοκατάλυση	Χωρίς επικίνδυνα παραπροϊόντα Ισχυρή οξείδωση με TiO_2 και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του	Υψηλό κόστος λειτουργίας Χαμηλός χρόνος οξείδωσης με την χρήση TiO_2	(Naddeo et al., 2014; Qu et al., 2013; Zhang et al., 2016)

	Μέγιστη αποτελεσματικότητα μεθόδου υπό κατάλληλες συνθήκες		
Υπέρηχοι	Χαμηλό κόστος εγκατάστασης Υψηλή απόδοση Οξειδώνει οργανική ύλη Χωρίς συμβατικά υποπροϊόντα Υψηλή ενέργεια/απόδοση σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους	Υψηλή ενεργειακή κατανάλωση Αύξηση θολερότητας Τακτική συντήρηση Μη ολοκληρωμένη έρευνα Δεν παρέχει προστασία από επαναμολύνσεις	(Naddeo et al., 2014)
Ηλεκτροδιάτρηση	Φιλικό προς το περιβάλλον Υψηλή απολυμαντική αποτελεσματικότητα	Εξαρτάται από τις ιδιότητες του νερού για την βέλτιστη αποτελεσματικότητα (θερμοκρασία και pH)	(Amin et al., 2013)
Χλωρίωση	Οικονομική μέθοδος Υπολειμματική δράση για έλεγχο μικροοργανισμών Αποτελεσματικότητα οξειδωσης οργανικών/ανόργανων ενώσεων Εξάλειψη δυσάρεστων οσμών	Δημιουργία παραπροϊόντων Μεγάλη τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς Απαιτεί προσοχή κατά την αποθήκευση, αποστολή και διαχείρισή του Αντίσταση ορισμένων μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα την αύξηση της δόσης χλωρίου	(Abou-Elela et al., 2012; Amin et al., 2013; EPA, 1999; Ju et al., 2024; Kesar & Bhatti, 2022; Pescod, 1992; Sari et al., 2022)

2.6 Σχηματισμός παραπροϊόντων

Από την χρήση οξειδωτικών μέσων, όπως είναι το χλώριο και το όζον, σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, φαίνεται πως προκύπτουν DBPs, που μπορεί να υποβαθμίσουν τα υδάτινα οικοσυστήματα και την ποιότητα του πόσιμου νερού στα κατάντη (Amin et al., 2013). Από τα προϊόντα αυτά, πιο συχνά και με την μεγαλύτερη συγκέντρωση συναντώνται τα THM και τα HAA, ενώ, εκτός από αυτά παράγονται και άλλα παραπροϊόντα, με τα κυριότερα να παρουσιάζονται στον 'Πίνακα 2.8' (Metcalf et al., 1991).

Πίνακας 2. 9: Αντιπροσωπευτικά προϊόντα απολύμανσης που προκύπτουν από την χλωρίωση υγρών αποβλήτων που περιέχουν οργανικά και ορισμένα ανόργανα συστατικά (Metcalf et al., 1991)

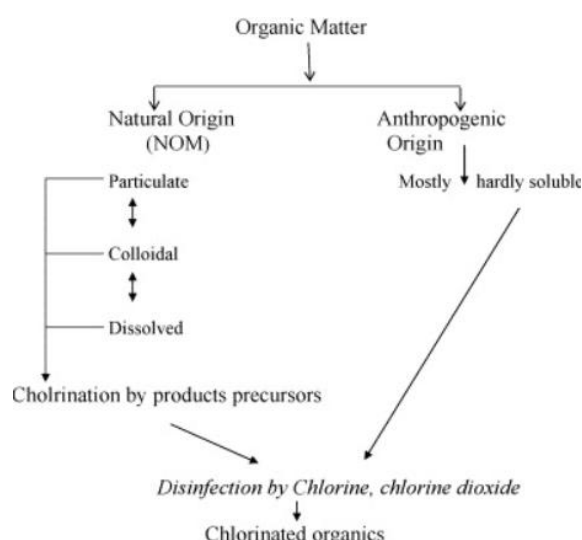
Υπολείμματα απολυμαντικών	Αλογομένα οργανικά παραπροϊόντα
Ελεύθερο χλώριο	Τριαλογονομεθάνια (THMs)
Υποχλωριώδες οξύ	Χλωροφόρμιο
Υποχλωριώδες ιόν	Βρωμοδιχλωρομεθάνιο (BDCM)
Χλωραμίνες	Διβρωμοχλωρομεθάνιο (DBCM)
Μονοχλωραμίνη	Βρωμοφόρμιο
Διχλωραμίνη	Ολικά τριαλογονομεθάνια
Τριχλωραμίνη	Αλογονοξικά οξέα (HAAs)
Διοξειδίο του χλωρίου	Μονοχλωροξικό οξύ
Ανόργανα παραπροϊόντα	Διχλωροξικό οξύ (DCA)
Χλωρικά ιόντα	Τριχλωροξικό οξύ (TCA)
Χλωριώδη ιόντα	Μονοβρωμοξικό οξύ
Βρωμικά ιόντα	Διβρωμοξικό οξύ
Ιωδικά ιόντα	Ολικά αλογονοξικά οξέα
Υπεροξειδίο του υδρογόνου	Αλογονοακετονιτρίλια
Αμμωνία	Χλωροακετονιτρίλιο (CAN)
Οργανικά παραπροϊόντα οξείδωσης	Διχλωροακετονιτρίλιο (DCAN)
Αλδεΐδες	Τριχλωροακετονιτρίλιο (TCAN)
Φορμαλδεΐδη	Βρωμοχλωροακετονιτρίλιο (BCAN)
Ακεταλδεΐδη	Διβρωμοακετονιτρίλιο (DCAN)
Χλωροακεταλδεΐδη	Ολικά αλογονοακετονιτρίλια
Διχλωροακεταλδεΐδη	Αλογονομένες κετόνες
Τριχλωροακεταλδεΐδη (ένυδρη χλωράλη)	1,1- Διχλωροπροπανόνη
Γλυοξάλη (επίσης μεθυλογλυοξάλη)	1,1,1- Τριχλωροπροπανόνη
Εξανάλη	Ολικές αλογονομένες κετόνες
Επτανάλη	Χλωροφαινόλες
Καρβοξυλικά οξέα	2-Χλωροφαινόλη
Εξανικό οξύ	2,4-Διχλωροφαινόλη
Επτανικό οξύ	2,4,6-Τριχλωροφαινόλη
Οξαλικό οξύ	Χλωροπικρίνη
Αφομοιώσιμος οργανικός άνθρακας	Ένυδρη χλωράλη
Νιτροζαμίνες	Κυανοχλωρίδιο
N-νιτροζοδιμεθυλαμίνη (NDMA)	N-οργανοχλωραμίνες
	(MX)3-χλωρο-4-(διχλωρομεθυλ)- 5υδροξυ-2(5H)-φουρανόνη

Μεταξύ άλλων παραπροϊόντων που μπορεί να εμφανιστούν στις εκροές υγρών αποβλήτων που απολυμάνθηκαν είναι η NDMA, η οποία αποτελεί μέρος των νιτροζαμινών, ενώσεις γνωστές ως δραστικά καρκινογόνα (Metcalf et al., 1991).

Τα DBPs προέρχονται από την αντίδραση του χλωρίου με οργανικές ενώσεις στα λύματα και χρήζουν ιδιαίτερης σημασίας, καθώς ορισμένες από αυτές τις ουσίες έχουν αποδειχθεί καρκινογόνες σε ανθρώπους και ζώα, ενώ άλλες μπορεί να προκαλέσουν χρωμοσωμικές διαταραχές (Amin et al., 2013; Metcalf et al., 1991).

Τα τριαλογονομεθάνια, καθώς και άλλα παραπροϊόντα, σχηματίζονται ως αποτέλεσμα μιας σειράς αντιδράσεων μεταξύ του ελεύθερου χλωρίου και των χουμικών οξέων (humic acids), οδηγώντας στον σχηματισμό μονών μορίων άνθρακα, που συχνά χαρακτηρίζονται ως HCX_3 , όπου X αντιπροσωπεύει ένα άτομο χλωρίου (Cl^{\cdot}) ή βρωμίου (Br^{\cdot}) (Metcalf et al., 1991).

Ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων αυτών, μπορεί να εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Αρχικά, ο τύπος και η συγκέντρωση πρόδρομων οργανικών ενώσεων επηρεάζουν τόσο τον ρυθμό της αντίδρασης, όσο και την έκταση ολοκλήρωσής της, ενώ η συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου θεωρείται απαραίτητη για τον σχηματισμό των THM υπό την παρουσία δεσμευμένου χλωρίου. Επίσης, σε περίπτωση που υπάρχουν βρωμιούχα ιόντα, τότε εκείνα οξειδώνονται από ελεύθερο χλώριο προς βρώμιο, το οποίο με την σειρά του ενώνεται με οργανικές πρόδρομες ενώσεις προς τον σχηματισμό THM. Τέλος, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας και του pH προκαλείται και αύξηση των THM (Metcalf et al., 1991).



Εικόνα 14: Διάγραμμα που δείχνει τον σχηματισμό του πρόδρομου THM και την πλήρη αντίδραση (Gopal et al., 2007)

Καθώς η ανίχνευση των παραπροϊόντων από χλωριομένα υγρά απόβλητα, είναι αδύνατη, έχουν προταθεί δοκιμές τοξικότητας για τον έλεγχο των τοξικών χημικών ουσιών που μπορεί να περιέχονται στα επεξεργασμένα υγρά (Amin et al., 2013).

2.6.1 Σχηματισμός παραπροϊόντων λόγω προσθήκης διοξειδίου του χλωρίου στην απολύμανση

Εξετάζοντας τα πλεονεκτήματα της χρήσης του διοξειδίου του χλωρίου ως απολυμαντικού, είναι επιθυμητό να βρεθούν τρόποι απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων του (Katz & Narkis, 2001).

Το διοξείδιο του χλωρίου είναι ένα ισχυρό απολυμαντικό που θεωρείται αποτελεσματικό στη θανάτωση βακτηρίων και στην απενεργοποίηση ιών. Αν και η χρήση του ως απολυμαντικό ελαχιστοποιεί τον σχηματισμό THMs, HAAs και άλλων

χλωριωμένων οργανικών ενώσεων, παρουσιάζει άλλα πιθανά ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, όπως χλωριώδοι και χλωρικά ιόντα, με τα τελευταία να πιθανολογείται ότι προκαλούν αναιμία σε ορισμένα ζώα (Katz & Narkis, 2001; Schmidt et al., 2000; Shin, 2011).

Ο σχηματισμός χλωρίτη και χλωρικού οξέος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατανάλωση διοξειδίου του χλωρίου, καθώς περίπου το 68% και το 9% του διοξειδίου του χλωρίου που καταναλώνεται γίνεται, αντίστοιχα χλωρίτης και χλωρικό άλας. Όταν εφαρμόζεται διοξείδιο του χλωρίου στην τελική απολύμανση, πριν από τη διανομή νερού, η απαιτούμενη δόση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ενισχύοντας την απομάκρυνση των ρύπων σε κάθε βήμα της ΕΕΛ (Sorlini et al., 2014).

2.7 Αποχλωρίωση

Κατά την χλωρίωση, η δόση χλωρίου που προστίθεται ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την οργανική περιεκτικότητα του προς επεξεργασία νερού. Μάλιστα, στις διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων, το χλώριο συχνά χορηγείται πέρα από τη θεωρητική δόση που απαιτείται για να διασφαλιστεί ότι η διαδικασία απολύμανσης ικανοποιεί τις βιομηχανικές ανάγκες. Λόγω της διαδικασίας απολύμανσης του προκύπτοντος νερού που παράγει σταθερά υπολείμματα χλωρίου, τα υψηλά επίπεδα υπολειμμάτων χλωρίου προκαλούν ιδιαίτερη οσμή που παράγεται από το χλώριο και παρεμβαίνουν στο αναπνευστικό σύστημα όταν εισπνέονται σε μεγάλες ποσότητες. Το νερό που προκύπτει παράγει πάντα υπολείμματα χλωρίου και υποπροϊόντα που είναι τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς και προκαλούν το θάνατο οργανισμών, με αποτέλεσμα την βλάβη του υδάτινου οικοσυστήματος και την απώλεια της ποικιλότητας των ειδών (EPA, 1999; Sari et al., 2022). Αυτό συμβαίνει διότι ορισμένα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, παρεμποδίζουν την διεργασία της χλωρίωσης και αντιδρούν με το χλώριο, σχηματίζοντας τοξικές ενώσεις, που μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιδράσεις στις ωφέλιμες χρήσεις του νερού που γίνεται η διάθεση (Abou-Elala et al., 2012). Έτσι, η επεξεργασμένη εκροή των λυμάτων που διατίθεται σε υδάτινους αποδέκτες χρειάζεται να υποστεί μια επεξεργασία αφαίρεσης της ποσότητας ελεύθερου διαθέσιμου χλωρίου της (Metcalf et al., 1991).

Η διαδικασία αυτή ονομάζεται αποχλωρίωση και αποτελεί μέθοδο απομάκρυνσης των ελεύθερων και συνδυασμένων υπολειμμάτων χλωρίου για τη μείωση της υπολειμματικής τοξικότητας μετά τη χλωρίωση και πριν από την απόρριψη (ένα όριο για το υπολειμματικό χλώριο στα λύματα είναι $<0,01$ ppm). Η τοξικότητα αυτή αποδίδεται στον σχηματισμό χλωραμινών κατά την χλωρίωση οργανικών αζωτούχων ενώσεων ή/και αμμωνίας σε λύματα. Η τοξικότητα των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων στα λύματα πρέπει να εξαλειφθεί ή να μετατραπεί σε μη τοξικές μορφές μέσω των διεργασιών επεξεργασίας λυμάτων πριν το νερό εισέλθει στο περιβάλλον. Αν δεν παρακολουθούνται σε τακτική βάση αυτές οι ενώσεις, μπορεί να προκαλέσουν κινδύνους για την υγεία ή επιβλαβείς επιπτώσεις για το περιβάλλον. Ο στόχος της διαδικασίας αποχλωρίωσης είναι να μειώσει όλα τα οξειδωτικά που παράγονται από χλώριο σε μια μη αντιδραστική μορφή αλογονιδίου μέσω μιας χημικής αντίδρασης. Αυτά τα συστήματα (χλωρίωσης/αποχλωρίωσης) είναι πιο περίπλοκα στη λειτουργία και τη συντήρηση από τα συστήματα χλωρίωσης (Dutta et al., 2022; EPA, 1999; Sari et al., 2022).

Όσον αφορά την ποιότητα του πόσιμου νερού, εκείνη ρυθμίζεται από την ΚΥΑ ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ. 38295/2007 (ΦΕΚ 630/Β/2007), η οποία ενσωματώνει την Ευρωπαϊκή Οδηγία 98/83/ΕΚ. Αναφέρει πως η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου πρέπει να διατηρείται εντός αποδεκτών ορίων (συνήθως 0,1-0,5 mg/L) για την διασφάλιση της μικροβιολογικής ποιότητας. Αν το υπολειμματικό χλώριο υπερβαίνει τα όρια ή το νερό προορίζεται για χρήσεις που απαιτούν χαμηλή περιεκτικότητα σε χλώριο, όπως για βιομηχανική χρήση, εφαρμόζεται αποχλωρίωση με φυσικούς ή χημικούς μεθόδους. Καθώς όμως η χλωρίωση μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό THMs και άλλων παραπροϊόντων, τα οποία είναι καρκινογόνα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, οι ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές για THMs καθορίζεται στα 100 mg/L.

Όσον αφορά την επεξεργασία αστικών λυμάτων και την διάθεσή τους, εκείνη ρυθμίζεται από την ΚΥΑ 5673/400/1997 (ΦΕΚ 192/Β/1997), η οποία ενσωματώνει την Ευρωπαϊκή Οδηγία 91/271/ΕΟΚ. Αναφέρει πως η χλωρίωση χρησιμοποιείται συχνά για την απολύμανση των επεξεργασμένων λυμάτων, πριν από την απόρριψή τους σε φυσικούς αποδέκτες για την προστασία της δημόσιας υγείας. Ωστόσο, το υπολειμματικό χλώριο στα λύματα μπορεί να είναι τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς και να επηρεάσει αρνητικά τα οικοσυστήματα. Η αποχλωρίωση εφαρμόζεται για την εξάλειψη του υπολειμματικού χλωρίου από τα λύματα πριν την απόρριψη, ειδικά σε ευαίσθητους αποδέκτες, όπως σε περιοχές Natura 2000 και κλειστά υδάτινα οικοσυστήματα. Η νομοθεσία προβλέπει ότι η συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου στα επεξεργασμένα λύματα που απορρίπτονται δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,1-0,2 mg/L, ανάλογα με τον αποδέκτη.

Έρευνες έχουν αποδείξει ότι τα χλωριωμένα λύματα είναι πιο τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς συγκριτικά με τα χλωριωμένα, καθώς και ότι τα λύματα που έχουν υποβληθεί σε αποχλωρίωση είναι λιγότερο βλαβερά για την υδρόβια ζωή. Η διαδικασία αποχλωρίωσης στις ΕΕΛ περιλαμβάνει την προσθήκη τετρασθενών ενώσεων θείου (SO₂) ή/και υδατικών διαλυμάτων με θειώδη άλατα, που λειτουργούν ως αναγωγικοί παράγοντες. Για να μειωθεί ο κίνδυνος για το περιβάλλον και την ανθρώπινη έκθεση σε PCB, οι περιοχές που έχουν μολυνθεί με PCB πρέπει να αποκατασταθούν (Dutta et al., 2022).

Ωστόσο, οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις της απόρριψης αποχλωριωμένων ενώσεων στο περιβάλλον είναι ακόμα άγνωστες (EPA, 1999). Η συσσώρευση στοιχείων σχετικά με την τοξικότητα του υπολειμματικού χλωρίου στα λύματα έχει οδηγήσει στην εφαρμογή ισχυρότερων κανονισμών ή κατευθυντήριων γραμμών για την ελαχιστοποίηση της απόρριψης υπολειμματικού χλωρίου στο τελικό ρεύμα λυμάτων (Sari et al., 2022).

2.8 Μέθοδοι αποχλωρίωσης

Το μεγαλύτερο μέρος του χλωρίου που εφαρμόζεται πριν από την τελική διάθεση χάνεται εντελώς λόγω των διαδικασιών με τους αναγωγικούς παράγοντες στο νερό. Κατά την διάρκεια της χλωρίωσης, η DOM δημιουργεί ποικίλα DBPs, τα οποία προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική και οικολογική ανησυχία, καθώς είναι καρκινογόνα, κυτταροτοξικά και γονιδοτοξικά. Η απόρριψη χλωριωμένων λυμάτων στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τα υδρόβια ασπόνδυλα,

συμπεριλαμβανομένων των ψαριών για 450 m κάτω από το σημείο απελευθέρωσης λυμάτων (Dutta et al., 2022).

Οι παράγοντες αποχλωρίωσης χρησιμοποιούνται για τη μείωση των επιπτώσεων του χλωρίου στην υδρόβια ζωή. Ως αποτέλεσμα, επιλέγεται ένας παράγοντας ο οποίος να είναι λιγότερο επιβλαβής για τους υδρόβιους οργανισμούς. Η επιλογή των μεθόδων και των ενώσεων αποχλωρίωσης θα επηρεάσει την απομάκρυνση των υπολειμμάτων χλωρίου (Sari et al., 2022).

Να σημειωθεί ότι οι παράγοντες αυτοί, συχνά χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγαλύτερες δόσεις, κάτι που μπορεί να προκαλέσει εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου κατά μήκος της ροής και να επηρεάσει το pH. Το νερό μπορεί να αποχλωριωθεί χωρίς να γίνει απαραίτητα απολύμανση, αλλά παραμένει αναγκαία η χρήση ενός απολυμαντικού για την αποφυγή της ανάπτυξης βακτηρίων και για την αντιμετώπιση πιθανών προβλημάτων που μπορεί να δημιουργήσει η περίσσεια άνθρακα στο νερό, η οποία συμβάλλει στην μείωση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου. Η διαδικασία της αποχλωρίωσης εφαρμόζεται τόσο σε συστήματα επεξεργασίας πόσιμου νερού όσο και στην επεξεργασία αστικών λυμάτων, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η παρουσία υπολειμματικού χλωρίου πριν από την διάθεση ή την κατανάλωση (Dutta et al., 2022).

Οι χημικές μέθοδοι αποχλωρίωσης χρησιμοποιούνται ευρέως για την αφαίρεση του υπολειμματικού χλωρίου από το νερό μετά την χλωρίωση, ώστε να περιοριστεί η τοξικότητα του χλωρίου. Έρευνες έχουν δείξει ότι το θείο συμβάλλει στην μείωση των διοξίνων στα επεξεργασμένα λύματα, έχοντας συνεργιστική δράση τόσο στην παραγωγή αερίου χλωρίου όσο και στον σχηματισμό χλωρίου που δεσμεύεται στην τέφρα. Κατά την διαδικασία αυτή, το τετραδύναμο θείο οξειδώνεται σε εξασθενείς ενώσεις θείου (Dutta et al., 2022).

Η διαδικασία της αποχλωρίωσης, λοιπόν, μπορεί να επιτευχθεί με αντίδραση του υπολειμματικού χλωρίου με κάποιο αντιδραστήριο αναγωγής όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2), το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3), το όξινο θειώδες νάτριο (NaHSO_3), το θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το μεταδιθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ή μέσω προσρόφησης του ενεργού άνθρακα. Μάλιστα, η αποσύνθεση των PCB μέσω χημικών μεθόδων έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική, με ποσοστά αποκατάστασης που κυμαίνονται από 78% έως 99%. Πρόκειται για μια ισχυρή μέθοδο που περιλαμβάνει την προσθήκη αντιδραστικών ριζών και την αποδόμηση των PCB μέσω διεργασιών οξείδωσης/αναγωγής (Dutta et al., 2022; Metcalf et al., 1991).

Από τις παραπάνω μεθόδους αποχλωρίωσης, το διοξείδιο του θείου φαίνεται να χρησιμοποιείται πιο συχνά για την απομάκρυνση του αμμωνιακού азώτου, ενώ, το μεταδιθειώδες νάτριο και το όξινο θειώδες νάτριο χρησιμοποιούνται κυρίως σε μικρές εγκαταστάσεις, αν και η χρήση τους είναι πιο απαιτητική όσον αφορά τον έλεγχο (EPA, 2000; Metcalf et al., 1991).

Όσον αφορά το υπεροξείδιο του υδρογόνου, παρά την αποτελεσματικότητά του, δεν χρησιμοποιείται συχνά λόγω των κινδύνων που συνδέονται με τον χειρισμό του, ενώ η προσρόφηση άνθρακα, παρά το γεγονός ότι είναι επίσης, μια αποτελεσματική

μέθοδος αποχλωρίωσης, είναι δαπανηρή και χρησιμοποιείται κυρίως όταν είναι επιθυμητή η ολική αποχλωρίωση (EPA, 2000).

Η αποχλωρίωση των χλωριωμένων εκροών ολοκληρώνεται κυρίως, με την χρήση διοξειδίου του θείου, ενώ όταν χρησιμοποιείται κοκκώδης ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση της υπολειμματικής οργανικής ύλης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο άνθρακας για την αποχλωρίωση των χλωριωμένων εκροών (Metcalf et al., 1991).

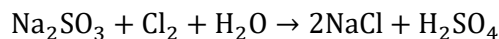
Να αναφερθεί, όμως, ότι πέρα από τις χημικές μεθόδους, χρησιμοποιούνται και φυσικοί μέθοδοι, οι οποίοι, βέβαια, δεν προτιμώνται λόγω της χαμηλής αποτελεσματικότητάς τους και της αναξιопιστίας τους (Bagchi & Kelley Jr, 1991; Roque et al., 2023).

2.8.1 Αποχλωρίωση με αερισμό

Ο αερισμός είναι μια φυσική μέθοδος αποχλωρίωσης, η οποία, ωστόσο, μπορεί να αφαιρέσει μόνο ένα μικρό μέρος του συνδυασμένου χλωρίου (όπως, δηλαδή, χλωραμίνες) και είναι αποτελεσματική για την πλήρη απομάκρυνση του ελεύθερου χλωρίου (όπως το υποχλωριώδες οξύ και το υποχλωριώδες ιόν). Αυτό περιορίζει την χρησιμότητα του αερισμού σε περιπτώσεις που απαιτείται ολική αποχλωρίωση (Bagchi & Kelley Jr, 1991; Roque et al., 2023).

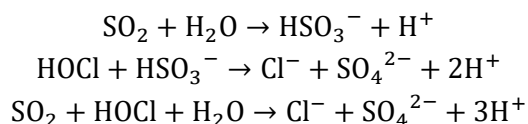
2.8.2 Αποχλωρίωση με διοξείδιο του θείου

Το διοξείδιο του θείου (SO₂) είναι μια συχνά χρησιμοποιούμενη ουσία αποχλωρίωσης, λόγω της σταθερότητάς του και της μη εύφλεκτης φύσης του, τόσο στην αέρια όσο και στην υγρή μορφή. Παρέχεται ως υγροποιημένο αέριο υπό πίεση σε δοχεία 100 ή 150 λιβρών (45,36 ή 68,04 κιλών) και κυλίνδρους ενός τόνου (EPA, 2000). Είναι διαβρωτικό, με χαρακτηριστική έντονη οσμή και ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό, καθιστώντας το αποτελεσματικό στη διάλυση, σε σύγκριση με το χλώριο. Μάλιστα, όταν διαλύεται στο νερό, αντιδρά και σχηματίζειθειώδες οξύ (H₂SO₃), το οποίο δρα ως ισχυρό αναγωγικό μέσο και στην συνέχεια διασπάται για να σχηματίσει ιόντα (HSO₃⁻). Τα ιόντα αυτά αντιδρούν τόσο με το ελεύθερο όσο και με το δεσμευμένο χλώριο οδηγώντας στην δημιουργία χλωριούχων καιθειικών ιόντων (Dutta et al., 2022; Metcalf et al., 1991). Μπορεί να μειώσει την γονοτοξικότητα δευτερογενών λυμάτων χλωριωμένων με αμμωνία και άλλες ενώσεις αζώτου και όπως με άλλες τετραδύναμες ενώσεις θείου, το θείο οξειδώνεται από χλώριο ή χλωραμίνη για να σχηματίσειθειικά άλατα (Dutta et al., 2022):

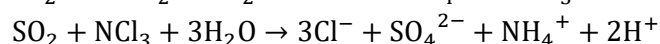
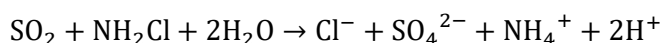


Απομακρύνει αποτελεσματικά το ελεύθερο χλώριο, την μονοχλωρίνη, τη διχλωρίνη, το τριχλωριούχο άζωτο και τις πολύ-η-χλωροενώσεις.

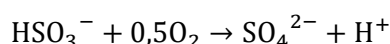
Οι αντιδράσεις μεταξύ διοξειδίου του θείου και του ελεύθερου χλωρίου:



Οι αντιδράσεις μεταξύ διοξειδίου του θείου και της μονοχλωραμίνης, της διχλωραμίνης και του τριχλωριούχου αζώτου (Metcalf et al., 1991):



Η σχετικά αργή αντίδραση μεταξύ περίσσειας του διοξειδίου του θείου και του διαλυμένου οξυγόνου:



Από την αντίδραση αυτή προκύπτει η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου που περιέχεται στα απόβλητα, η αύξηση στο μετρούμενο BOD₅ και COD καθώς και η πιθανή μείωση της τιμής pH. Αυτές οι αλλαγές μπορεί να δυσκολέψουν την σωστή διαχείριση του συστήματος αποχλωρίωσης (Metcalf et al., 1991).

Έχει διαπιστωθεί ότι χρειάζονται περίπου 1,0-1,2 mg/L διοξείδιο του θείου για την αποχλωρίωση 1,0 mg/ L υπολειμματικού χλωρίου. Δεδομένου ότι το ελεύθερο χλώριο και οι ανόργανες χλωραμίνες αντιδρούν γρήγορα με το θείο, ένας σύντομος χρόνος επαφής ενός έως πέντε λεπτών θεωρείται επαρκής. Ωστόσο, η πλήρης ανάμειξη στο σημείο εφαρμογής είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική αποχλωρίωση. Χρειάζεται, επίσης, να αναφερθεί ότι η χρήση πλεονάζουσας ποσότητας διοξειδίου του θείου πρέπει να αποφεύγεται, όχι μόνο για να αποφευχθεί η άσκοπη κατανάλωση χημικών αλλά και επειδή η υπερβολική δόση διοξειδίου του θείου αυξάνει την ανάγκη για οξυγόνο (EPA, 2000).

Σε συστήματα ελέγχου, ο ρυθμός ροής του διοξειδίου του θείου ρυθμίζεται ώστε να επιτυγχάνεται άμεσα η αποχλωρίωση. Ωστόσο, ο έλεγχος ανάδρασης δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας που δεν διαθέτουν ανιχνεύσιμα επίπεδα υπολειμματικού χλωρίου (Dutta et al., 2022).

2.8.3 Αποχλωρίωση με θειώδες νάτριο

Το θειώδες νάτριο (Na₂SO₃) είναι μια ανόργανη ένωση που χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία, κυρίως ως συντηρητικό τροφίμων και ως αντιοξειδωτικό. Είναι λευκή, άοσμη σκόνη με αλμυρή θειώδη γεύση, μοριακό βάρος 126,04 g/mol και υψηλή διαλυτότητα στο νερό (250 g/L στους 20 °C). Καθώς είναι ισχυρός αναγωγικός παράγοντας, το θειώδες νάτριο βοηθά στην πρόληψη της οξείδωσης, προστατεύοντας τρόφιμα και προϊόντα από την αποχρωμάτωση και την φθορά. Όταν απελευθερώνεται στο περιβάλλον, οξειδώνεται σε θειικό άλας, το οποίο είναι απαραίτητο για τα φυτά και τους μικροοργανισμούς, καθώς χρησιμοποιείται ως θρεπτικό συστατικό (Clough, 2014).

Το θειώδες νάτριο δεν είναι καθαυτό 'περιβαλλοντικός' ρύπος και αναγνωρίζεται γενικά ως ασφαλές από την EPA όταν χρησιμοποιείται ως χημικό συντηρητικό με τις ορθές πρακτικές παραγωγής. Ωστόσο, ορισμένα άτομα είναι ευαίσθητα στα θειώδη και μπορεί να παρουσιάσουν αλλεργικές αντιδράσεις, απαιτώντας ιδιαίτερη προσοχή στην κατανάλωση τροφίμων ή ποτών που περιέχουν αυτό το πρόσθετο (EPA, 1999). Η χρόνια έκθεση σε συγκεντρώσεις θειώδους νατρίου μπορεί να προκαλέσει ήπιο

ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος. Το επίπεδο οξείας τοξικότητας του θειώδους νατρίου είναι χαμηλό και η LD₅₀ διαφέρει ανάλογα με το ζώο και την μέθοδο χορήγησης. Στους ανθρώπους, η ένωση μπορεί να ερεθίσει το δέρμα, τα μάτια και τους πνεύμονες, αλλά στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιείται στα τρόφιμα δεν είναι τοξική.

Οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον είναι γενικά περιορισμένες, αλλά σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις το θειώδες νάτριο μπορεί να είναι τοξικό για υδρόβιους οργανισμούς, όπως για παράδειγμα για τα ψάρια *Gambusia affinis* και τα χρυσόψαρα. Βέβαια, ο FDA έχει κατατάξει το θειώδες νάτριο ως ασφαλές για χρήση στην βιομηχανία τροφίμων, εκτός από συγκεκριμένες εξαιρέσεις, όπως η απαγόρευση χρήσης του σε κρέατα και τρόφιμα που αποτελούν πηγή βιταμίνης B1 (Clough, 2014).

2.8.4 Αποχλωρίωση με όξινο θειώδες νάτριο

Το όξινο θειώδες νάτριο, με χημικό τύπο NaHSO₃ και pH≈3, χρησιμοποιείται ευρέως ως ισχυρός αναγωγικός παράγοντας για την αποχλωρίωση. Παρασκευάζεται με την διέλευση αερίου SO₂ με υψηλή περιεκτικότητα σε οξύ, μέσα από ένα αλκαλικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Το NaHSO₃ είναι διαθέσιμο είτε ως διάλυμα (-40% SO₂), το οποίο έχει περιορισμένη σταθερότητα στον χρόνο, είτε ως στερεή σκόνη. Το NaHSO₃, όταν διατίθεται σε μορφή δισκίου, έχει διάρκεια ζωής περίπου ενός έτους και μπορεί να μειώσει το διαλυμένο οξυγόνο όταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες. Βέβαια, η απελευθέρωση SO₂, καθιστά το NaHSO₃ ερεθιστικό για το δέρμα, τους βλεννογόνους και την αναπνευστική οδό. Τα αραιωμένα διαλύματα όξινου θειώδους νατρίου έχουν διάρκεια ζωής που κυμαίνεται από περίπου 30 ημέρες (σε συγκέντρωση 20%) έως περίπου 3 ημέρες (σε συγκέντρωση 2%). Η θεωρητική δόση NaHSO₃ που απαιτείται είναι περίπου 1,5 mg/L για κάθε 1,0 mg/L χλωρίου (Cl₂) (Dutta et al., 2022; El-Manharawy & Hafez, 2000).

Στις πρακτικές εφαρμογές, είναι δύσκολο να παρακολουθείται συνεχώς η ισχύς του NaHSO₃, με αποτέλεσμα, συνήθως προστίθεται σε ελαφρώς μεγαλύτερη δόση (2,0 mg/L ανά 1,0 mg/L χλωρίου). Στο εργαστήριο, η αντίδραση μεταξύ NaHSO₃ και περίσσειας χλωρίου είναι σχεδόν άμεση, αλλά σε μεγαλύτερες κλίμακες απαιτείται περισσότερος χρόνος για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, λόγω της ανάγκης ανάμιξης μέσα σε μεγάλες ποσότητες νερού, όπου υπάρχουν πολυάριθμα άλλα ιόντα και μόρια (El-Manharawy & Hafez, 2000).

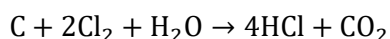
Για αποτελεσματική ανάμιξη και πλήρη ομογενοποίηση, η αντίδραση απαιτεί περίπου 10-30 λεπτά ανάλογα με τον όγκο του νερού. Συνήθως, η αποχλωρίωση πραγματοποιείται σε μια δεξαμενή ανάμειξης με κατάλληλη χωρητικότητα, εξοπλισμένη με ισχυρές αντλίες ή αναμικτήρες για σωστή ανάμιξη και εξασφάλιση του απαιτούμενου χρόνου επαφής. Η δεξαμενή αυτή πρέπει να είναι κλεισμένη και να διαθέτει προστατευμένους αεραγωγούς, ώστε να αποφεύγεται η πιθανή μόλυνση του επεξεργασμένου νερού. Επίσης, συνιστάται οι αντλίες κυκλοφορίας κλειστού κυκλώματος αντί για στιγμιαίους αναμικτήρες (El-Manharawy & Hafez, 2000).

Αν το νερό τροφοδοσίας περιέχει υψηλά επίπεδα διττανθρακικών ή ανθρακικών, η διαδικασία οξίνισης απελευθερώνει σημαντικές ποσότητες CO₂ και θερμότητας, οι οποίες χρειάζεται να απομακρύνονται μέσω κατάλληλου φυσητήρα κενού και

συστήματος ψύξης. Η δεξαμενή ανάμειξης, που τοποθετείται συνήθως μεταξύ του φίλτρου φυσιγγίου και της αντλίας RO, βοηθά στην ρύθμιση του pH και επιτρέπει την προσθήκη άλλων χημικών. Τα διαλύματα πρέπει να φιλτράρονται πριν προστεθούν στην δεξαμενή, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται επιθετικά οξέα ή άλλες ουσίες. Αν προστεθεί ανεξέλεγκτα πλεονάζουσα δόση NaHSO_3 , αυτό μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία αδιάλυτων υπολειμμάτων, όπως αναγωγικά προϊόντα μονοπυριτικού οξέος ή ιόντων φωσφορικών, τα οποία προκαλούν συσσώρευση και απόφραξη στις μεμβράνες του συστήματος RO (El-Manharawy & Hafez, 2000).

2.8.5 Αποχλωρίωση με ενεργό άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας αναφέρεται στην EPA ως εναλλακτική μέθοδος αποχλωρίωσης, παρά το υψηλό του κόστος σε σχέση με άλλες μεθόδους (EPA, 2000). Μέσω της οξειδωσης της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα απομακρύνονται το υπολειμματικό χλώριο ή η χλωραμίνη, με την αντίδραση μεταξύ του ελεύθερου χλωρίου και του άνθρακα να είναι διαφορετική από εκείνη της προσρόφησης οργανικών ενώσεων:



Μελέτες έδειξαν ότι η διαδικασία αυτή καταναλώνει έως και 12 γραμμάρια άνθρακα για κάθε 71 γραμμάρια χλωρίου. Η κατανάλωση αυτή σχετίζεται με την διάσπαση των πόρων του GAC πριν από την προσρόφηση του χλωρίου, με την περιεκτικότητα του νερού σε μέταλλα, όπως τα ιόντα νατρίου (Na^+) και θειικού (SO_4^{2-}), να μην μεταβάλλεται.



Εικόνα 15: Ενεργός άνθρακας σε μορφή pellet

Σε αντίθεση με τις μεθόδους που χρησιμοποιούν ενώσεις θείου και απομακρύνουν, επίσης, διαλυμένο οξυγόνο, η οξύτητα του νερού δεν επηρεάζεται. Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μορφή σκόνης, υδαρούς πολτού ή σε στήλες GAC. Αν και οι στήλες GAC είναι χρήσιμες για την αποχλωρίωση, έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση της χλωραμίνης, γεγονός που επηρεάζει τις εφαρμογές τους όταν απαιτείται ηλεκτροχημικά ενεργός άνθρακας (Dutta et al., 2022).

2.8.6 Αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο

Το θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) είναι ένας κοινός αποχλωριωτικός παράγοντας που χρησιμοποιείται ευρέως για την εξουδετέρωση του χλωρίου σε δείγματα νερού και λυμάτων. Σε σύγκριση με άλλες ενώσεις θείου, εκείνη είναι η λιγότερο τοξική και η διαθεσιμότητά του σε μορφή δισκίου, καθιστά το θειοθειικό νάτριο να έχει διάρκεια ζωής περίπου ενός έτους (Dutta et al., 2022; Gan et al., 2016; Sari et al., 2022).



Εικόνα 16: Θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου και σε σκόνη (από αριστερά προς τα δεξιά)

Είναι ένας από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους παράγοντες αποχλωρίωσης, αλλά η εφαρμογή του σε πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι περιορισμένη. Αυτό συμβαίνει διότι η αντίδρασή του με το υπολειμματικό χλώριο φαίνεται ότι είναι σταδιακή, προκαλώντας δυσκολίες στην ομοιόμορφη ανάμιξη. Χρειάζεται μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης, καθώς μετατρέπεται πρώτα σε τετραθειονικό και έπειτα σε θειικό άλας, εξού και η περιορισμένη χρήση του στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας (Dutta et al., 2022). Παρόλο που ως παράγοντας αποχλωρίωσης έχει καλές δυνατότητες στις προσπάθειες χειρισμού αποβλήτων που περιέχουν χλώριο σε υψηλές συγκεντρώσεις, η αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου εξαρτάται από το pH, καθώς η στοιχειομετρική αντίδραση εμφανίζεται μόνο σε $\text{pH}=2$, γεγονός που καθιστά αδύνατο τον ακριβή υπολογισμό της απαιτούμενης ποσότητας στις εφαρμογές επεξεργασίας λυμάτων (Metcalf et al., 1991; Sari et al., 2022).

Ωστόσο, οι Murray et al., 2017, έκριναν την χρήση του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ απαραίτητη για την ακρίβεια των μικροβιολογικών αναλύσεων, καθώς το χλώριο μπορεί να συνεχίσει να εξαλείφει βακτήρια κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, οδηγώντας σε ψευδώς αρνητικά αποτελέσματα. Στην έρευνα χρησιμοποιήθηκαν δείγματα νερού που περιείχαν *E. Coli* σε συγκεντρώσεις 10^4 - 10^8 CFU/100 mL και είχαν υποβληθεί σε χλωρίωση με συγκεντρώσεις υπολειπόμενου χλωρίου από 0,0-0,6 mg/L, καθώς και θειοθειικό νάτριο πριν την ανάλυση. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντικά υψηλότερες καταμετρήσεις βακτηρίων στα δείγματα που αποχλωριώθηκαν, με ψευδώς αρνητικά αποτελέσματα να εμφανίζονται στο 87,5% των μη αποχλωριωμένων δειγμάτων. Σε ένα δείγμα με αρχική συγκέντρωση $1,45 \times 10^4$ CFU/100 mL, τα δείγματα με θειοθειικό νάτριο έδειξαν επίπεδα *E. coli* 2.000 CFU/100 mL, ενώ στα δείγματα χωρίς αποχλωρίωση τα βακτήρια δεν ανιχνεύθηκαν. Ομοίως, σε δείγματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις *E. coli* (10^6 - 10^8 CFU/100 mL), οι καταμετρήσεις βακτηρίων κυμάνθηκαν

από 60-16.000 CFU/100 mL μετά την αποχλωρίωση, ενώ στα μη αποχλωριωμένα δείγματα τα βακτήρια είτε δεν ανιχνεύθηκαν είτε ανιχνεύτηκαν σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα. Οι δοκιμές πεδίου σε δίκτυα ύδρευσης της υποσαχάριας Αφρικής επιβεβαίωσαν τα εργαστηριακά ευρήματα, δείχνοντας ότι τα μη αποχλωριωμένα δείγματα παρήγαγαν ψευδώς αρνητικά αποτελέσματα στο 87,5% των περιπτώσεων, ενώ η απουσία αποχλωρίωσης μπορεί να προκαλέσει λανθασμένη αξιολόγηση της ασφάλειας του πόσιμου νερού. Αποδείχθηκε, λοιπόν, ότι η αποχλωρίωση είναι κρίσιμη για την ακρίβεια των μικροβιολογικών αναλύσεων, ενώ η απουσία της οδηγεί σε υποεκτίμηση της συγκέντρωσης βακτηρίων και μπορεί να προκαλέσει λανθασμένη αξιολόγηση της ασφάλειας του πόσιμου νερού, με δυνητικές συνέπειες για τη δημόσια υγεία (Murray et al., 2017).

Σε μεταγενέστερη έρευνα, οι Sari et al., 2022, διεξήγαγαν πείραμα σε δείγματα λυμάτων, που προήλθαν από βιομηχανία nata de coco, για τον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης αποχλωριωτικού και της τιμής pH, με σκοπό την καλύτερη μείωση των επιπέδων χλωρίου. Τα δείγματα είχαν αρχική συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου $50 \pm 0,2879$ mg/L, όγκο 50 ml και η θερμοκρασία κατά την διάρκεια των πειραμάτων διατηρήθηκε στους 25 °C. Το θειοθειικό νάτριο προστέθηκε σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (1x, 1,5x, 2x), σε διαφορετικά επίπεδα pH (6, 7, 9), και οι αντιδράσεις παρακολουθήθηκαν για 180 λεπτά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αποτελεσματικότητα του θειοθειικού νατρίου ήταν μεγαλύτερη στις όξινες συνθήκες (pH 6), όπου τα υπολειμματικά επίπεδα χλωρίου μειώθηκαν κάτω από 0,5 mg/L, πληρώντας τα περιβαλλοντικά πρότυπα. Η βέλτιστη συγκέντρωση ήταν η μεγαλύτερη, καθώς μείωσε τα επίπεδα χλωρίου από 50 ppm σε 0,4 ppm σε 180 λεπτά. Στις ουδέτερες (pH 7) και αλκαλικές (pH 9) συνθήκες, η αποχλωρίωση ήταν λιγότερο αποτελεσματική, με τα επίπεδα χλωρίου να παραμένουν πάνω από 0,5 mg/L. Επιπλέον, η κινητική ανάλυση έδειξε ότι η αντίδραση ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης για όλες τις στοιχειομετρικές αναλογίες, με τον ρυθμό αντίδρασης να μειώνεται ελαφρώς καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση του θειοθειικού νατρίου (Sari et al., 2022).

Τέλος, οι Gan et al., 2016, χρησιμοποίησαν το θειοθειικό νάτριο (0,01 N) μαζί με ιωδιούχο κάλιο (100 mg/L) ως τιτλοδότες, ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση των οξειδωτικών παραγόντων στο προς μελέτη δείγμα. Στο πείραμα αυτό, εξετάστηκαν τα παραπροϊόντα απολύμανσης που προκύπτουν κατά την χρήση μεικτών διαλυμάτων διοξειδίου του χλωρίου και χλωρίου στην διαδικασία επεξεργασίας νερού με ιωδιομετρική μέθοδο, για την ανίχνευση χλωριώδους και χλωρικού ιόντος, καθώς και του υπολειμματικού χλωρίου. Το αρχικό δείγμα, ποσότητας 10 mL, ρυθμίστηκε σε pH=7 πριν την προσθήκη KI, ενώ πραγματοποιήθηκε και επιπλέον οξίνιση σε pH<0,5 για την αντίδραση του χλωρικού ιόντος. Καταγράφηκαν σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου ανάλογα με το πρωτόκολλο επεξεργασίας, με υπολειμματικές τιμές που κυμαίνονταν από 18,5-24,9 mg/L για διαφορετικά δείγματα μετά από 24 ώρες χλωρίωσης (Gan et al., 2016).

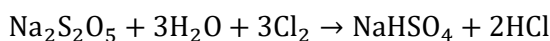
2.8.7 Αποχλωρίωση με μεταδιθειώδες νάτριο

Το μεταδιθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), που διατίθεται σε μορφή κρυστάλλων, σκόνης ή διαλύματος, χρησιμοποιείται στην χημική αποχλωρίωση, λόγω των ισχυρών αναγωγικών ιδιοτήτων του.

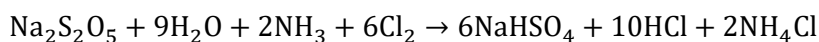


Εικόνα 17: Μεταδιθειώδες νάτριο σε μορφή σκόνης

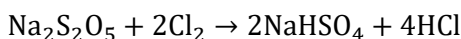
Η ασφαλής αποθήκευση, μεταφορά και χρήση του απαιτούν προσοχή, καθώς τείνει να απελευθερώνει SO_2 όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα, ο οποίος περιέχει διοξείδιο του άνθρακα. Για την απομάκρυνση του ελεύθερου χλωρίου, το μεταδιθειώδες νάτριο αντιδρά με το χλώριο παράγοντας θειικό νάτριο (NaHSO_4) και υδροχλωρικό οξύ (HCl), επηρεάζοντας έτσι το pH του επεξεργασμένου νερού (Dutta et al., 2022; Maeda, 2022):



Ενώ για την απομάκρυνση των χλωραμινών, η αντίδραση περιλαμβάνει την παραγωγή επιπλέον αμμωνιακών και χλωριωμένων παραπροϊόντων:



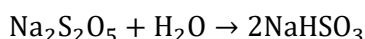
Η αποχλωρίωση είναι άμεση, και γι' αυτό είναι σημαντικό να προστεθούν επαρκείς ποσότητες $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ για την πλήρη απομάκρυνση του χλωρίου ή των χλωραμινών:



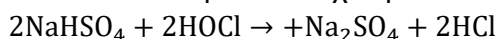
Ενδεικτικά, 1,38 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ αφαιρεί 1,0 mg χλωρίου, ενώ 1,86 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ αφαιρεί 1,0 mg χλωραμινών.

Ωστόσο, επειδή η δόση χλωρίου ή χλωραμινών μπορεί να ποικίλλει σε ένα σύστημα νερού, το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ δεν είναι πάντα ιδανικό, καθώς οι απαραίτητες ποσότητες μπορεί να αλλάζουν. Αν προστεθεί υπερβολική δόση, αυξάνεται ο κίνδυνος μικροβιακής μόλυνσης, ενώ αν προστεθεί λίγη, δεν αφαιρείται όλο το χλώριο ή οι χλωραμίνες.

Όταν αντιδρά με το νερό, σχηματίζει όξινο θειώδες νάτριο (SBS):

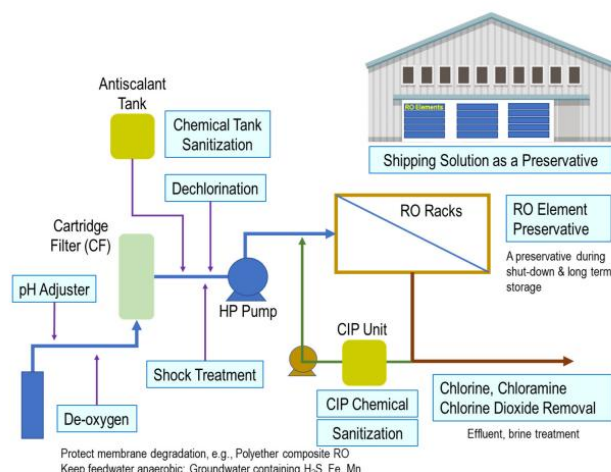


το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με υποχλωριώδες οξύ για να σχηματίσει υποπροϊόντα απαλλαγμένα από ελεύθερα χλώρια (Maeda, 2022):



Όλα αυτά τα υποπροϊόντα απομακρύνονται εύκολα από σύστημα RO, για το οποίο κάνει αναφορά ο Maeda Y., 2022. Αναφέρει την χρήση του μεταδιθειώδους νατρίου (SMBS) σε διεργασίες μονάδων RO, υποστηρίζοντας ότι το SBS μπορεί να θεωρηθεί βασική χημική ουσία για τις διεργασίες αυτές, καθώς χρησιμοποιείται τόσο για την αφαίρεση του υπολειμματικού χλωρίου από τις μεμβράνες πριν από την είσοδο στη

μονάδα RO όσο και στην αποξυγόνωση. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί ανεπιθύμητες ενέργειες, όπως για παράδειγμα, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, π.χ. βαρέα μέταλλα, διαλυμένο οξυγόνο κ.λπ., το SBS αποικοδομεί τις μεμβράνες RO ή ενεργοποιεί τη βιορύπανση κατά την υπερδοσολογία. Λόγω της ανάγκης, λοιπόν, να διασφαλιστεί η πλήρης αποχλωρίωση, ο Maeda Y., προτείνει η δοσολογία να είναι μεταξύ 2,0-3,0 ppm SMBS ανά 1,0 ppm χλωρίου με χρόνο αντίδρασης τουλάχιστον 20 δευτερόλεπτα, για την απομάκρυνση του χλωρίου πριν από την είσοδο στο σύστημα μεμβρανών και την αποφυγή οξειδωσής τους (Maeda, 2022).



Εικόνα 18: Εφαρμογές SMBS και SBS σε σύστημα RO (Maeda, 2022)

Να αναφερθεί, όμως ότι η παρατεταμένη ή έντονη έκθεση στο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα στο στόμα και τον οισοφάγο λόγω της αυξημένης τοξικότητάς του (Dutta et al., 2022).

2.9 Αποχλωρίωση του διοξειδίου του χλωρίου βάση ερευνών

Οι Katz A. & Narkis N., 2001, μελέτησαν την χρήση ιόντων σιδήρου (Fe^{+2}) ως αναγωγικό μέσω για την απομάκρυνση των χλωριωδών (Cl^{+2}) και των χλωρικών (Cl^{+3}) ιόντων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ιόντα σιδήρου μπορούν να μειώσουν αποτελεσματικά τα χλωριώδη ιόντα σε αβλαβή ιόντα χλωρίου (Cl^-), με την πλήρη απομάκρυνση των χλωριωδών να επιτυγχάνεται σε δόσεις $\text{Fe}^{+2} \geq 11,58 \text{ mg/L}$, ενώ η αναλογία κατανάλωσης Fe^{+2} προς απομάκρυνση ClO_2^- βρέθηκε να είναι $3,42 \text{ mg Fe}^{+2}/\text{mg ClO}_2^-$, κοντά στη θεωρητική τιμή $3,31 \text{ mg Fe}^{+2}/\text{mg ClO}_2^-$. Παράλληλα, η συγκέντρωση των χλωρικών ιόντων παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε αξιόπιστη για την απομάκρυνση των χλωριωδών ιόντων από το πόσιμο νερό, καθώς μειώνει τον κίνδυνο τοξικών παραπροϊόντων, καθιστώντας το ασφαλές για τους καταναλωτές και φιλικό προς το περιβάλλον (Katz & Narkis, 2001).

Σε μεταγενέστερη έρευνα, ο Shin H.S., 2011, προτείνει την ταυτόχρονη απομάκρυνση χλωρίτη, διαλυμένου σιδήρου και χουμικών ενώσεων με την χρήση ενός πτητικού μείγματος που περιέχει σιδηρούχο σίδηρο Fe(II) και αλουμίνιο Al(III) σε αναλογία 1:5. Το μείγμα αυτό έρχεται να αντιμετωπίσει τα προβλήματα που προκύπτουν από τον Fe(II) , ο οποίος ενώ έχει αποδειχθεί αποτελεσματικός στη μείωση του χλωρίτη, αφήνει

υπολειμματική συγκέντρωση διαλυμένου σιδήρου, ειδικά σε ασθενώς όξινες συνθήκες (pH=6). Στο pH αυτό, η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe μετά την επεξεργασία με Fe(II) έφτασε τα 0,673 mg/L σε pH 7 και 0,004 mg/L σε pH 8. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι το μείγμα αυτό αφαιρεί αποτελεσματικά τον χλωρίτη και τον χλωρικό, ενώ περιορίζει τα επικίνδυνα χλωριωμένα υποπροϊόντα, όπως τα THMs. Σε δοκιμές 48 ωρών, η συγκέντρωση των συνολικών THMs μετά την χρήση του μείγματος Fe(II)-Al(III) ήταν 0,025 mg/L, σε σύγκριση με 0,121 mg/L για το Al(III) μόνο και 0,114 mg/L για το Fe(II) μόνο. Επιπλέον, η χρήση του μείγματος βελτίωσε σημαντικά την θολότητα του νερού, με τιμές μεταξύ 0,2-0,8 NTU, σε σχέση με 0,6-1,8 NTU για μεμονωμένη χρήση Fe(II) ή Al(III). Η έρευνα καταδεικνύει ότι το μείγμα Fe(II)-Al(III) είναι εξαιρετικά αποτελεσματικό στην ταυτόχρονη απομάκρυνση χλωρικών, διαλυμένου σιδήρου και οργανικών ενώσεων, προσφέροντας μια ολοκληρωμένη λύση για την επεξεργασία νερού (Shin, 2011).

Σε άλλη έρευνα, των Schmidt W. et al. (2000), καταδείχθηκε ότι ο σχηματισμός χλωρίτη εξαρτάται από την DOC που διαλύεται στο νερό (3,7-4,8 mg/L), καθώς και από την ποσότητα υπολειμματικού διοξειδίου του χλωρίου μετά την απολύμανση του πόσιμου νερού. Μάλιστα, με τον συνδυασμό οζονισμού (δόση όζοντος 2,4 mg/L, χρόνος επαφής 1 ώρα) και ενεργού άνθρακα (GAC, δόση 20-500 mg/L), μειώνονται περαιτέρω τα επίπεδα οργανικής ύλης, με την τιμή του DOC να φτάνει κάτω από 0,3 mg/L. Αυτή η μείωση της οργανικής ύλης οδήγησε σε μείωση της ζήτησης διοξειδίου του χλωρίου σε υπολείμματα μόλις 0,05 mg/L ClO₂ μετά από 0,5 ώρα. Ωστόσο, υψηλότερα υπολείμματα διοξειδίου του χλωρίου μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένο σχηματισμό χλωρίτη (έως 450 μg/L μετά από 48 ώρες) και χλωρικού άλατος, ειδικά σε νερά με χαμηλό DOC. Το πείραμα έδειξε ότι η χρήση MCDD, με δόση ClO₂ στα 0,4 mg/L, διατήρησε τα επίπεδα χλωρίτη σε χαμηλότερα επίπεδα, ανεξαρτήτως της οργανικής ύλης στο νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συνδυασμός όζοντος και ενεργού άνθρακα είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην μείωση των παραπροϊόντων απολύμανσης, καθώς τα συνολικά THMs μειώθηκαν από 120 μg/L (με χρήση μόνο ενεργού άνθρακα) σε 40 μg/L όταν εφαρμόστηκε όζον πριν από την διήθηση με ενεργό άνθρακα, μετά από 48 ώρες. Η εφαρμογή της MCDD μειώνει σημαντικά τα υπολείμματα ClO₂ και τα υποπροϊόντα απολύμανσης, χωρίς να επηρεάζεται η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης του νερού (Schmidt et al., 2000).

Οι Sorlini et al., 2014, μελέτησαν μια διαδικασία προ-οξειδωσης του διοξειδίου του χλωρίου με χλωριώδες νάτριο (0,3 mg/L) για την επεξεργασία ακατέργαστου νερού. Εντοπίστηκε, λοιπόν, ότι ο συνδυασμός των αντιδραστηρίων αυτών προκαλεί χαμηλότερη παραγωγή χλωρίτη και χλωρικού οξέος, αποτελεσματικότερα από την αντίστροφη διαδικασία. Η συγκεκριμένη διεργασία παρουσίασε μειωμένη κατανάλωση σε διοξείδιο του χλωρίου, με τιμές που κυμαίνονταν στα 3,6 mg ClO₂/L μετά από 2910 λεπτά επαφής, σε σύγκριση με άλλες διαδικασίες προ-οξειδωσης, που έφταναν έως και 5 mg ClO₂/L. Επιπλέον, η παραγωγή χλωρίτη και χλωρικού ήταν χαμηλότερη, με συγκεντρώσεις 700 μg/L για τον χλωρίτη και κάτω από το όριο του ΠΟΥ (700 μg/L) για το χλωρικό. Η διαδικασία παρουσίασε μειωμένες συγκεντρώσεις παραπροϊόντων απολύμανσης, όπως τα THMs, που παρέμειναν κάτω από το νομοθετικό όριο των 30 μg/L, με τιμές 27,8 μg/L στα 2880 λεπτά επαφής. Τέλος, η προσθήκη θειικού αργιλίου στην διαδικασία πήξης μείωσε την κατανάλωση ClO₂ κατά 10%, ενώ η χρήση PAC μείωσε την κατανάλωση διοξειδίου του χλωρίου κατά 50% και τα παραπροϊόντα κατά 20-40% (Sorlini et al., 2014).

2.10 Σύγκριση μεθόδων αποχλωρίωσης

Κάθε μία από τις προαναφερθείσες μεθόδους αποχλωρίωσης παρουσιάζουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής και τις συνθήκες λειτουργίας. Στους πίνακες που ακολουθούν, 'Πίνακας 2.10' και 'Πίνακας 2.11', συνοψίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά κάθε μεθόδου, διευκολύνοντας στην σύγκριση κι επιλογή της καταλληλότερης λύσης με βάση παράγοντες όπως η αποτελεσματικότητα, το κόστος, η φιλικότητα προς το περιβάλλον και η ευκολία εφαρμογής.

Πίνακας 2. 10: Συνοπτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των προαναφερθεισών μεθόδων αποχλωρίωσης

Μέθοδος αποχλωρίωσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Βιβλιογραφία
Θειώδη άλατα	Υψηλή αποτελεσματικότητα αφαίρεσης υπολειμμάτων χλωρίου Οικονομική επιλογή για μεγάλες εγκαταστάσεις Εύκολη εφαρμογή	Υπερβολική δόση μπορεί να μειώσει το διαλυμένο οξυγόνο και το pH στα λύματα Κίνδυνος για χειριστές λόγω τοξικότητας	(Bagchi & Kelley Jr, 1991; EPA, 2000)
Ενεργός άνθρακας	Αποτελεσματική για την πλήρη απομάκρυνση χλωρίου και οργανικών ενώσεων Δεν παράγει υποπροϊόντα	Υψηλό κόστος εγκατάστασης και συντήρησης Περιορισμένη διάρκεια ζωής του μέσου Απαιτείται αντικατάσταση/αναγέννηση του υλικού	(EPA, 2000; Katz & Narkis, 2001; Roque et al., 2023)
Αερισμός	Χαμηλό κόστος Ασφαλής μέθοδος	Δεν απομακρύνει πλήρως το υπολειμματικό χλώριο Ακατάλληλη για υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου	(Bagchi & Kelley Jr, 1991)
Υπεροξειδίο του υδρογόνου	Εύκολη εφαρμογή Χρήσιμη για μικρές εγκαταστάσεις	Δεν απομακρύνει χλωραμίνες Ασταθές και μπορεί να υποβαθμιστεί με την πάροδο του χρόνου	(Bagchi & Kelley Jr, 1991; EPA, 2000)

Πίνακας 2. 11: Συνοπτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της αποχλωρίωσης με θειώδη άλατα

Μέθοδος αποχλωρίωσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Βιβλιογραφία
----------------------	---------------	---------------	--------------

Διοξειδίο του θείου	Σταθερό και μη εύφλεκτο σε υγρή και αέρια φάση Γρήγορη αποχλωρίωση με χαμηλή δόση Ιδανικό για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητας	Απαιτεί ειδικό εξοπλισμό για ασφαλή χρήση Τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις Μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο pH και εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό	(Dutta et al., 2022)
Θειοθειικό νάτριο	Αποτελεσματικό στην μείωση υπολειμμάτων χλωρίου Φιλικό για τους υδρόβιους οργανισμούς Γρήγορη δράση σε σωστές δόσεις (<1)	Απαιτείται σωστή δοσολογία Η μείωση εξαρτάται από το pH και την θερμοκρασία	(Murray et al., 2017; Sari et al., 2022)
Μεταδιθειώδες νάτριο	Κατάλληλο για χρήση σε συστήματα αντίστροφης ώσμωσης Εύκολος χειρισμός και μεταφορά σε μορφή σκόνης Αποτελεσματική αφαίρεση υπολειμματικού χλωρίου και οξειδωτικών κατάλοιπων	Μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των μεμβρανών παρουσία βαρέων μετάλλων Υπερδοσολογία μπορεί να προκαλέσει ανάπτυξη βακτηρίων, οδηγώντας σε βιοεπίστρωση Σύντομη διάρκεια ζωής, λόγω αλληλεπίδρασης με οξυγόνο	(Dutta et al., 2022; Maeda, 2022)
Θειώδες νάτριο	Ταχύτητα δράσης σε οργανικά απόβλητα Αποτελεσματικό σε παρουσία ανόργανων ρύπων Ιδανικό για DBP ανάλυση Οικονομική μέθοδος	Επηρεάζεται από οργανικούς ρύπους Παράγει λάθη σε ανάλυση αναδυόμενων παραπροϊόντων απολύμανσης Μπορεί να απαιτεί μεγάλη δόση σε υγρά με υψηλή χημική ζήτηση	(EPA, 1999; Moore et al., 2021)
Όξινο θειώδες νάτριο	Γρήγορη και πλήρης απομάκρυνση υπολειμματικού χλωρίου Ιδανικό για εφαρμογές σε συστήματα με λεπτά φίλτρα	Μειωμένη σταθερότητα σε διαλύματα με παρατεταμένη αποθήκευση Υπερβολική δόση μπορεί να οδηγήσει σε βιολογική ρύπανση λόγω μείωσης οξυγόνου	(Dutta et al., 2022; Maeda, 2022)

	Χρησιμοποιείται ευρέως ως συντηρητικό και ως παράγοντας αποθήκευσης σε χημικές διεργασίες	Επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία βαρέων μετάλλων	
--	---	---	--

2.11 Επιλογή κατάλληλης μεθόδου αποχλωρίωσης

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αποχλωρίωσης βασίζεται σε μια σειρά από κριτήρια που περιλαμβάνουν οικονομικούς, τεχνικούς, περιβαλλοντικούς και λειτουργικούς παράγοντες. Αναλυτικότερα, τα κριτήρια αυτά σχετίζονται με:

- Το κόστος εγκατάστασης και συντήρησης

Αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες στην επιλογή της μεθόδου, με το κριτήριο αυτό να αναλύεται περαιτέρω στην επόμενη ενότητα (Bagchi & Kelley Jr, 1991; Moore et al., 2021; Sari et al., 2022).

- Την ασφάλεια και ευκολία χρήσης

Το διοξείδιο του θείου απαιτεί αυστηρά μέτρα ασφαλείας, όπως ανιχνευτές διαρροής και εξειδικευμένο εξοπλισμό, λόγω της τοξικότητάς του. Αντίθετα, το μεταδιθειώδες νάτριο είναι πιο εύκολο και ασφαλές στην χρήση, κάτι που το καθιστά δημοφιλέστερη επιλογή σε μικρές και μεσαίες εγκαταστάσεις (Bagchi & Kelley Jr, 1991).

- Τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την χρήση χημικών είναι ένα κρίσιμο κριτήριο. Η υπερδοσολογία θειωδών αλάτων μπορεί να επηρεάσει αρνητικά το περιβάλλον, μειώνοντας το διαλυμένο οξυγόνο και το pH των απορριπτόμενων λυμάτων. Η κατάλληλη παρακολούθηση και ρύθμιση της δόσης είναι απαραίτητες για την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων (EPA, 2000; Moore et al., 2021; Murray et al., 2017).

- Τις απαιτήσεις απόδοσης

Σε περιπτώσεις που απαιτείται πλήρης απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου, όπως για ευαίσθητους υδάτινους αποδέκτες, οι μέθοδοι που βασίζονται σε θειώδη άλατα ή ο ενεργός άνθρακας είναι προτιμότερες. Ο ενεργός άνθρακας είναι ιδιαίτερα αποδοτικός, αλλά πιο δαπανηρός (EPA, 2000).

- Την διαχείριση υπολειμμάτων

Μέθοδοι όπως ο ενεργός άνθρακας απαιτούν διαχείριση του χρησιμοποιημένου μέσου, γεγονός που αυξάνει την πολυπλοκότητα και το κόστος λειτουργίας. Αυτή η απαίτηση καθιστά τις μεθόδους αυτές λιγότερο ελκυστικές για εγκαταστάσεις με περιορισμένους πόρους (EPA, 2000).

- Αποτελεσματικότητα αποχλωρίωσης

Η ικανότητα της μεθόδου να μειώνει τα υπολείμματα χλωρίου κάτω από αποδεκτά όρια (συνήθως 0,5 ppm), για την διασφάλιση της συμμόρφωσης με κανονισμούς και την προστασία του περιβάλλοντος (Moore et al., 2021; Sari et al., 2022).

- Την κλίμακα και εφαρμογή

Οι μικρότερες εγκαταστάσεις προτιμούν διαλύματα, όπως μεταδιθειώδες νάτριο, λόγω της ευκολίας της χρήσης τους. Αντίθετα, οι μεγαλύτερες εγκαταστάσεις χρησιμοποιούν διοξείδιο του θείου για μέγιστη οικονομική απόδοση και αποτελεσματικότητα (Bagchi & Kelley Jr, 1991).

2.12 Κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας συστήματος αποχλωρίωσης

Η αποχλωρίωση αποτελεί κρίσιμο στάδιο στην επεξεργασία πόσιμου νερού και λυμάτων, διασφαλίζοντας ότι τα υπολείμματα χλωρίου και τα παραπροϊόντα απολύμανσης μειώνονται σε ασφαλή επίπεδα πριν την απόρριψη ή χρήση του νερού. Ωστόσο, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αποχλωρίωσης επηρεάζεται από παράγοντες που αναλύονται στην υπό-ενότητα '1.11', με κυριότερους το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της κάθε τεχνολογίας. Κάθε μέθοδος αποχλωρίωσης παρουσιάζει διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σε επίπεδο δαπανών και απαιτήσεων (Dore et al., 2013; EPA, 1996).

2.12.1 Κόστος εγκατάστασης συστημάτων διοξειδίου του χλωρίου στο πόσιμο νερό

Το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) είναι μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση για την απολύμανση του νερού, ιδιαίτερα σε μικρά και αγροτικά συστήματα. Σύμφωνα με μελέτες, το κόστος εγκατάστασης συστημάτων ClO_2 μπορεί να είναι υψηλότερο σε σύγκριση με την παραδοσιακή χλωρίωση λόγω της ανάγκης για εξειδικευμένο εξοπλισμό και ασφαλή συστήματα παραγωγής και εφαρμογής. Ωστόσο, η χρήση του διοξειδίου του χλωρίου μπορεί να είναι πιο οικονομικά αποδοτική σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, όπως σε συστήματα που απαιτούν υψηλή ποιότητα νερού χωρίς την παρουσία παραπροϊόντων απολύμανσης (Dore et al., 2013; EPA, 1996).

2.12.2 Κόστος λειτουργίας μεθόδων

Αναλυτικότερα, τα θειώδη άλατα αποτελούν την πιο οικονομική επιλογή, ειδικά για μεγάλες εγκαταστάσεις. Το κόστος κατανάλωσης χλωρίου εκτιμάται μεταξύ 1-5 mg/L, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του νερού. Η προσθήκη δευτερευόντων συστημάτων (όπως θειώδες νάτριο για αποχλωρίωση) αυξάνει το λειτουργικό κόστος. Περαιτέρω βελτιστοποιήσεις, όπως για μείωση υπολειμματικού χλωρίου από 2-3 mg/L σε 0,5-1 mg/L, μπορούν να μειώσουν το κόστος χημικών κατά >30%, διατηρώντας παράλληλα υπολειμματικό χλώριο εντός ορίων ασφαλείας (<0,5 mg/L σύμφωνα με την Οδηγία 2020/2184). Το διοξείδιο του θείου έχει σχετικά χαμηλό κόστος εγκατάστασης, καθώς χρησιμοποιεί εξοπλισμό παρόμοιο με αυτόν της χλωρίωσης, διευκολύνοντας την ενσωμάτωσή του σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις. Το συνολικό κόστος εξαρτάται από την μορφή του χημικού (ξηρή μορφή ή διάλυμα) αλλά και τον τρόπο παράδοσης (σε σακιά ή δεξαμενές) (Bagchi and Kelley Jr, 1991; EPA, 1999; ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2020/2184)

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους αποχλωρίωσης, ειδικά σε εφαρμογές όπου απαιτείται πλήρης απομάκρυνση χλωρίου και

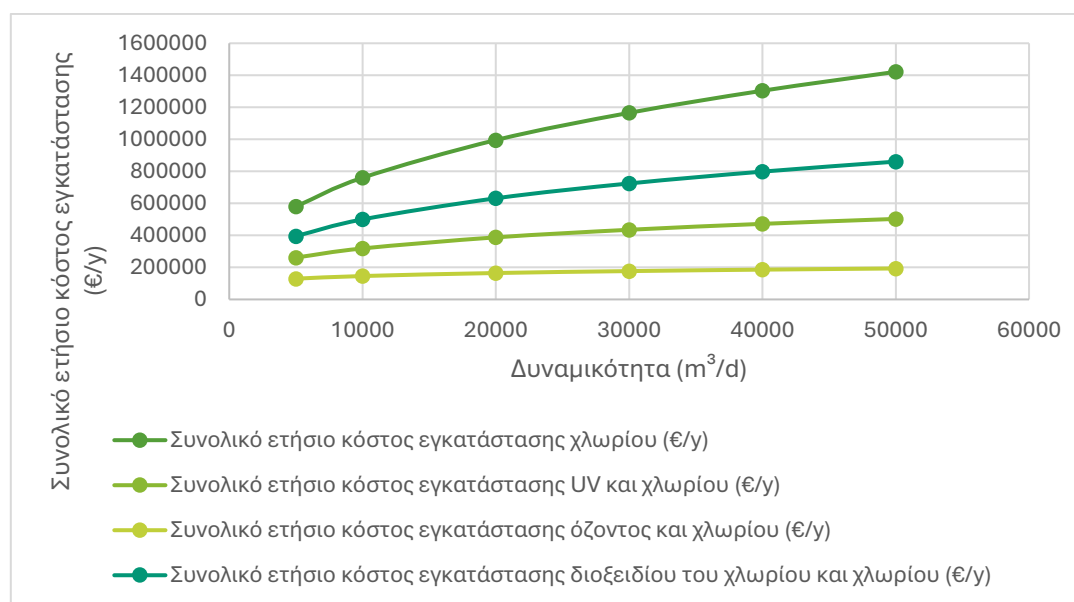
παραπροϊόντων του. Ωστόσο, το υψηλό κόστος είναι ένα από τα βασικά του μειονεκτήματα, καθώς η εγκατάσταση απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό για την τοποθέτηση φίλτρων ενεργού άνθρακα. Επιπλέον, το κόστος λειτουργίας αυξάνεται σημαντικά με την χρήση, καθώς η απόδοση του υλικού μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, καθιστώντας απαραίτητη την συχνή αντικατάσταση ή αναγέννησή του. Αυτό καθιστά τη μέθοδο λιγότερο οικονομικά βιώσιμη μακροπρόθεσμα, ειδικά για συστήματα με υψηλές απαιτήσεις (EPA, 2000).

Η τεχνολογία UV είναι, σύμφωνα με έρευνες, πιο οικονομικά αποδοτική σε μικρά συστήματα σε σύγκριση με την χλωρίωση, με κόστος περίπου 0,07 €/m² για εγκαταστάσεις χωρητικότητας 100 m³/d (Dore et al., 2013; EPA, 1996).

Πίνακας 2. 12: Εκτιμώμενη συνάρτηση κόστους χλωρίωσης και συνδυασμού μεθόδων με βάση την EPA, 1996 (EPA, 1996)

Τύπος απολύμανσης	Συνάρτηση κόστους
Μόνο χλώριο	$y = 52,627 \cdot x^{-0,611}$
UV & υπολειμματικό χλώριο	$y = 57,988 \cdot x^{-0,716}$
Διοξειδίο του χλωρίου & υπολειμματικό χλώριο	$y = 55,512 \cdot x^{-0,6623}$
Όζον & υπολειμματικό χλώριο	$y = 73,357 \cdot x^{-0,826}$

Οι συναρτήσεις του 'Πίνακα 2.12' προσαρμόστηκαν με βάση δεδομένα της EPA.



Διάγραμμα 1: Συνολικό ετήσιο κόστος απολύμανσης ανά τεχνολογία και δυναμικότητα μονάδας

Το 'Διάγραμμα 1' βασίζεται στις εξισώσεις κόστους που προέρχονται από τα δεδομένα του 'Πίνακα 2.12' για τέσσερις τύπους απολύμανσης, εγκαταστάσεις χλωρίωσης, UV-χλωρίωσης, διοξειδίου του χλωρίου-χλωρίωσης και όζοντος-χλωρίωσης. Οι εξισώσεις

αυτές εκφράζουν το κόστος εγκατάστασης (€/m^3) ως συνάρτηση της δυναμικότητας της μονάδας (m^3/d) και χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του αρχικού επενδυτικού κόστους. Το ετήσιο λειτουργικό κόστος και το κόστος συντήρησης εκτιμήθηκε ενδεικτικά στο 10 % του ημερήσιου κόστους εγκατάστασης, επί 365 ημέρες (€/y). Παρατηρείται ότι με την αύξηση της δυναμικότητας της μονάδας, αυξάνεται και το συνολικό ετήσιο κόστος, αλλά με μειωμένο ρυθμό. Αυτό υποδεικνύει ότι οι μεγαλύτερες μονάδες, παρότι κοστίζουν περισσότερο συνολικά, το κόστος ανά κυβικό μέτρο που επεξεργάζονται είναι μικρότερο.

Κεφάλαιο 3: Μεθοδολογία

3.1 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την παρασκευή πρότυπου διαλύματος ClO_2 και την προσθήκη διαφορετικών αποχλωριωτικών ουσιών σε ελεγχόμενες ποσότητες, με στόχο τη μελέτη της αποδοτικότητάς τους στην απομάκρυνση του υπολειμματικού ClO_2 από το νερό. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν υπό σταθερές εργαστηριακές συνθήκες, με παρακολούθηση της συγκέντρωσης του ClO_2 πριν και μετά την αποχλωρίωση μέσω φασματοφωτομετρικών μετρήσεων. Εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές χημικές ουσίες: το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3), το μεταδιθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), το θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) και το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl), σε διάφορες μορφές και δοσολογίες. Κατά την αξιολόγηση, λήφθηκαν υπόψη τόσο η αποδοτικότητα της αποχλωρίωσης όσο και η απαιτούμενη δόση κάθε ουσίας, ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την απολυμαντικότητα και την πρακτικότητα καθεμίας στην επεξεργασία νερού.

3.1.1 Χημικά

Για την επιλογή των χημικών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα, λήφθηκαν υπόψη η αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου, η χημική τους σταθερότητα και η ευρεία χρήση τους σε σχετικές επιστημονικές μελέτες.

Τα άλατα νατρίου, συμπεριλαμβανομένου του θειοθειικού νατρίου, του θειώδους νατρίου, μεταδιθειώδους νατρίου και του χλωριούχου αμμωνίου, ήταν διαθέσιμα στο εμπόριο, ενώ το διοξείδιο του χλωρίου παρασκευάστηκε επιτόπια, με την ανάμειξη HCl και NaCl . Για το θειοθειικό νάτριο χρησιμοποιήθηκαν δύο μορφές, σε σκόνη και σε μορφή ταμπλετών, ενώ τα υπόλοιπα χημικά, εκτός των HCl και NaCl που ήταν υγρά, ήταν σε μορφή σκόνης.

3.1.2 Σταθερότητα χημικών

- Θειοθειικό νάτριο: είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ουδέτερες ή ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες, ενώ σε όξινο περιβάλλον αποσυντίθεται, απελευθερώνοντας διοξείδιο του θείου. Η σταθερότητά του μειώνεται σημαντικά με την παρουσία θερμότητας ή φως, ενώ σε υδατικά διαλύματα παραμένει σταθερό για περίπου 1-2 εβδομάδες υπό ιδανικές συνθήκες (Usa, 2013).
- Μεταδιθειώδες νάτριο: είναι σταθερό σε ξηρό και δροσερό περιβάλλον, ενώ αποσυντίθεται ταχέως παρουσία υγρασίας ή οξέων, απελευθερώνοντας διοξείδιο του θείου. Λειτουργεί ως ισχυρό αναγωγικό μέσο και αντιδρά επικίνδυνα με οξειδωτικά, γεγονός που καθιστά απαραίτητη της αποθήκευσή του σε καλά σφραγισμένα δοχεία. Σε υδατικά διαλύματα, έχει χρόνο ζωής 2-3 ημέρες, ανάλογα με το pH και την παρουσία αέρα (New Jersey Department of Health and Senior Services, 2005).
- Θειώδες νάτριο: είναι γενικά σταθερό υπό κανονικές συνθήκες, αλλά είναι επιρρεπές σε οξείδωση όταν εκτεθεί στον αέρα, σχηματίζοντας θειικό νάτριο.

Η ταχύτητα αυτής της οξειδωσης αυξάνεται παρουσία μεταλλικών ιόντων ή ακτινοβολίας UV. Είναι από τους πιο διαδεδομένους παράγοντες αποχλωρίωσης, καθώς αντιδρά γρήγορα με διοξείδιο του χλωρίου και το υπολειμματικό χλώριο, σχηματίζοντας θειώδες οξύ. Λόγω της σταθερότητάς του σε όξινες συνθήκες και της ταχύτατης δράσης του, είναι κατάλληλο για εφαρμογές άμεσης αποχλωρίωσης. Παράλληλα, η αποθήκευσή του μπορεί να αλλοιώσει την ακρίβεια στις μετρήσεις υποπροϊόντων απολύμανσης. Σε υδατικό διάλυμα, μπορεί να παραμείνει ενεργό για 1-3 ημέρες πριν ξεκινήσει η αποδόμησή του (Hillbrothers, 2007; SOLVAY, 2011).

- Χλωριούχο αμμώνιο: είναι σταθερό σε ξηρή μορφή και σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο, όταν θερμανθεί πάνω από 340 °C, αποσυντίθεται σε αέρια αμμωνία και υδροχλωρικό οξύ, με την αντίδραση να είναι αναστρέψιμη υπό πίεση. Σε υδατικό διάλυμα, είναι σχετικά σταθερό αλλά μπορεί να υδρολυθεί, δημιουργώντας ελαφρώς όξινο pH. Διατηρείται σταθερό για περίπου 1 εβδομάδα εφόσον είναι προστατευμένο από υψηλές θερμοκρασίες. Για να είναι αποτελεσματικό, όμως, απαιτείται μεγάλη περίσσεια, ενώ δεν είναι πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός δράσης του (Hillbrothers, 2010).
- Διοξείδιο του χλωρίου: είναι ιδιαίτερα ασταθές και μπορεί να αποσυντεθεί εκρηκτικά αν συγκεντρωθεί σε υψηλές πυκνότητες ή εκτεθεί σε φως και θερμότητα. Στην διαλυμένη μορφή του (σε νερό), έχει χρόνο ζωής που ξεπερνά τις 8-12 ώρες και σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ σε ψυχρό περιβάλλον (4 °C) μπορεί να διατηρηθεί έως και 48 ώρες (Medir & Giralt, 1982; Moore et al., 2021).

3.1.3 Εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα, αποτελεί βασικό παράγοντα για την επιτυχία και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Στην παρούσα ενότητα, περιγράφονται αναλυτικά τα εργαλεία και οι συσκευές που αξιοποιήθηκαν, καθώς και τα κριτήρια επιλογής τους.

- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR1900-02L: για τον προσδιορισμό υπολειμματικής ποσότητας ClO_2 , με τις δοκιμές να πραγματοποιούνται σε εύρος μήκους κύματος μεταξύ 340 και 800 nm
- Εργαστηριακός ηλεκτρικός ζυγός: ζυγαριά ακριβείας για τον προσδιορισμό των ποσοτήτων των χημικών σε στερεή μορφή
- Σπάτουλα-κουτάλι: μακρόστενο μεταλλικό έλασμα που χρησιμοποιείται για την μεταφορά στερεών χημικών ουσιών σε μικρές ποσότητες
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000 μL : εργαλείο ακριβείας για την μεταφορά συγκεκριμένων όγκων υγρών
- Γυάλινη ογκομετρική φιάλη 100 ml: χρησιμοποιείται για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων. Έχει σχήμα απιοειδές με επίπεδο πυθμένα και φέρει μακρύ λαιμό, στον οποίο προσαρμόζεται πώμα
- Γυάλινο δοχείο 500 ml: χρησιμεύει στην ανάμειξη και αποθήκευση μεγαλύτερων ποσοτήτων υγρών. Η χωρητικότητά του το καθιστά κατάλληλο για την δημιουργία διαλυμάτων και την εκτέλεση πειραμάτων που απαιτούν μεγαλύτερους όγκους.

3.1.4 Πειραματική διαδικασία πειράματος αποχλωρίωσης

Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων πέντε χημικών, καθώς και την συστηματική παρακολούθηση των επιπέδων του διοξειδίου του χλωρίου κατά την διάρκεια της αποχλωρίωσης. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε ήταν η 'Μέθοδος Hach 8021', η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολειμματικού χλωρίου στο νερό. Η μέθοδος βασίζεται στην χρήση του δείκτη DPD, ο οποίος αντιδρά άμεσα με το ελεύθερο χλώριο και σχηματίζει ροζ χρωματισμό. Η ένταση του χρώματος που προκύπτει είναι ανάλογη της συγκέντρωσης χλωρίου στο δείγμα και μετρείται φωτομετρικά σε μήκος κύματος 530 nm (DPD Method 1 Method 8021, 2014).

Ακολούθησαν συγκεκριμένα βήματα για την παρασκευή διαλύματος ClO_2 , την μέτρηση της αρχικής του συγκέντρωσης και του ποσοστού αποχλωρίωσης που προκαλείται από την προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων αλάτων νατρίου, όπως το θειοθειικό νάτριο (σε μορφή σκόνης και ταμπλετών), το θειώδες νάτριο, το μεταδιθειώδες νάτριο αλλά και το χλωριούχο αμμώνιο (σε μορφή σκόνης).

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του χλωρίου πραγματοποιείται με την βοήθεια φορητού φασματοφωτόμετρου DR1900-02L. Η διαδικασία περιλάμβανε τον μηδενισμό του οργάνου με δείγμα ClO_2 και έπειτα γινόταν προσθήκη του εκάστοτε αντιδραστήριου, ανάδευση για 20 s, και μετά από 30 s ηρεμίας, η μέτρηση επαναλαμβανόταν, ώστε να υπολογιστεί η υπολειμματική ποσότητα ClO_2 .

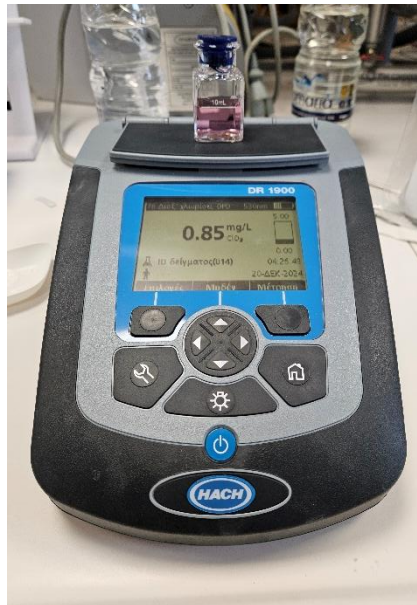
Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν αναλύθηκαν προκειμένου να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα της αποχλωρίωσης για κάθε χημική ουσία, παρέχοντας κρίσιμες πληροφορίες για την επιλογή της πλέον κατάλληλης μεθόδου.

Οι συνθήκες που επικράτησαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν συνθήκες $\text{pH}=7-8$ και θερμοκρασίας $20\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.5 Παρασκευή διαλύματος διοξειδίου του χλωρίου

Για τον κάθε αποχλωριωτικό παράγοντα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ClO_2 που παρασκευάζονταν επιτόπου.

Για την παρασκευή του διαλύματος ClO_2 , που χρησιμοποιείται στο πείραμα του θειοθειικού νατρίου σε μορφή σκόνης, αναμείχθηκαν, σε γυάλινο δοχείο, 500 ml νερού με 2 ml HCl και 2 ml NaCl. Από το διάλυμα αυτό, αφού αφεθεί πρώτα σε ηρεμία για 5 min, λήφθηκε ένα δείγμα 10 ml, το οποίο τοποθετήθηκε σε φασματοφωτόμετρο, ώστε να οριστεί η αρχική τιμή της συγκέντρωσης ClO_2 σε 0,00 mg/L. Έπειτα, στο διάλυμα αυτό, προστίθενται 4 σταγόνες γλυκερίνης και ένας δείκτης (DPD Free Chlorine Reagent Powder Pillows, 10 mL, pk/100), που θα προκαλέσει την αλλαγή του χρώματός του σε ροζ. Το διάλυμα θα ανακινηθεί για 20 s και θα αφεθεί σε ηρεμία για 30 s, όπου θα τοποθετηθεί ξανά στο φασματοφωτόμετρο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ClO_2 σε 0,85 mg/L (Εικόνα 19).



Εικόνα 19: Ποσότητα υπολειμματικού ClO_2 στο αρχικό διάλυμα

Όσον αφορά την παρασκευή διαλύματος ClO_2 , που χρησιμοποιείται στο πείραμα του θειοθειικού νατρίου σε μορφή δισκίων, αναμείχθηκαν, σε γυάλινο δοχείο, 500 ml νερού με 2 ml HCl και 2 ml NaCl. Από το διάλυμα αυτό, λαμβάνονται 2 ml και διαλύονται σε 98 ml νερό. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία κατά την οποία από το διάλυμα αυτό λαμβάνεται ένα δείγμα 10 ml, το οποίο τοποθετείται σε φασματοφωτόμετρο, ώστε να οριστεί η αρχική τιμή της συγκέντρωσης ClO_2 σε 0,00 mg/L. Έπειτα, στο διάλυμα αυτό, προστίθενται 4 σταγόνες γλυκερίνης και δείκτης, που θα προκαλέσει την αλλαγή του χρώματός του σε ροζ. Το διάλυμα θα ανακινηθεί για 20 s και θα αφηθεί σε ηρεμία για 30 s, όπου θα ξανά τοποθετηθεί στο φασματοφωτόμετρο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ClO_2 σε 1,31 mg/L.



Εικόνα 20: DPD Free Chlorine Reagent Powder Pillows, 10 mL, pk/100

Ομοίως, για την παρασκευή διαλύματος ClO_2 για τα υπόλοιπα χημικά μέσα, θα επαναληφθεί η προαναφερθείσα διαδικασία, με την διαφορά, όμως, ότι για τα διαλύματα χλωριούχου αμμωνίου και θειούχου νατρίου, η τελική συγκέντρωση ClO_2 που φαίνεται στο φασματοφωτόμετρο είναι $0,79 \text{ mg/L}$, ενώ για το μεταδιθειώδες νάτριο $0,38 \text{ mg/L}$ και το φωσφορικό νάτριο $0,70 \text{ mg/L}$.

3.1.6 Αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο

Για την μελέτη της αποχλωρίωσης με θειοθειικό νάτριο, χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο μορφές του, σε σκόνη και σε μορφή δισκίου. Όσον αφορά την αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο σε μορφή σκόνης, ζυγίστηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες, $0,202 \text{ g}$, $0,401 \text{ g}$ και $0,608 \text{ g}$. Κάθε ποσότητα διαλύθηκε σε 90 ml απιονισμένου νερού, στο οποίο είχαν προστεθεί 10 ml του αρχικού διαλύματος ClO_2 ($0,85 \text{ mg/L}$), δημιουργώντας τρία διαφορετικά διαλύματα, με συγκεντρώσεις θειοθειικού νατρίου $2,0 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$, $4,0 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ και $6,1 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ αντίστοιχα. Ο συνολικός χρόνος αποχλωρίωσης ορίστηκε στα 3 min .

Σε κάθε διάλυμα, ακολούθησε η εξής διαδικασία:

- Λήφθηκε δείγμα 10 ml του μείγματος
- Μετρήθηκε η αρχική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)
- Προστέθηκαν 4 σταγόνες γλυκερίνης και δείκτης, προκαλώντας αλλαγή χρώματος σε ροζ
- Το διάλυμα ανακινήθηκε για 20 s και αφέθηκε σε ηρεμία για 30 s
- Μετρήθηκε εκ νέου η συγκέντρωση ClO_2



Εικόνα 21: Το τελικό διάλυμα, μετά την προσθήκη θειοθειικού νατρίου, γλυκερίνης και δείκτη (από τα αριστερά προς τα δεξιά), για τις ποσότητες $4,1 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ και $2,0 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ θειοθειικού νατρίου

Όσον αφορά την αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου, ζυγίστηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες, $0,353 \text{ g}$, $0,502 \text{ g}$ και $0,729 \text{ g}$. Αυτή την φορά, κάθε ποσότητα διαλύθηκε σε 98 ml απιονισμένου νερού, στο οποίο είχαν προστεθεί 2 ml διαλύματος ClO_2 που είχε αφεθεί για 20 ημέρες ($1,31 \text{ mg/L}$), δημιουργώντας τρία

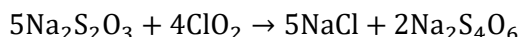
διαφορετικά διαλύματα, με συγκεντρώσεις θειοθειικού νατρίου $3,5 \cdot 10^3$ mg/L, $5,0 \cdot 10^3$ mg/L και $7,3 \cdot 10^3$ mg/L αντίστοιχα. Η μετέπειτα διαδικασία ήταν όμοια με την διαδικασία αποχλωρίωσης με θειοθειικό νάτριο σε μορφή σκόνης. Ο συνολικός χρόνος αποχλωρίωσης ορίστηκε στα 5 min.

- Λήφθηκε δείγμα 10 ml του μείγματος
- Μετρήθηκε η αρχική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)
- Προστέθηκαν 4 σταγόνες γλυκερίνης και δείκτης, προκαλώντας αλλαγή χρώματος σε ροζ
- Το διάλυμα ανακινήθηκε για 20 s και αφέθηκε σε ηρεμία για 30 s
- Μετρήθηκε εκ νέου η συγκέντρωση ClO_2



Εικόνα 22: Ποσότητα υπολειμματικού ClO_2 μετά από αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου ποσότητας $3,5 \cdot 10^3$ mg/L

Η αντίδραση μεταξύ ClO_2 και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ είναι μια αντίδραση στην οποία το ClO_2 λειτουργεί ως οξειδωτικό μέσω και το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ δρα ως αναγωγικό:



Μέσω αυτής της αντίδρασης το ClO_2 μετατρέπεται σε NaCl , ένα αβλαβές προϊόν που συναντάται στο κοινό αλάτι και σε $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, ένα σταθερό προϊόν που δεν θεωρείται τοξικό υπό φυσιολογικές συνθήκες. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, διότι μειώνει τους κινδύνους που συνδέονται με την παρουσία ελεύθερου ClO_2 , μετατρέποντάς το σε μη επικίνδυνα παραπροϊόντα.

3.1.7 Αποχλωρίωση με μεταδιθειώδες νάτριο

Για την μελέτη της αποχλωρίωσης με μεταδιθειώδες νάτριο (σε μορφή σκόνης), ζυγίστηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες, 0,205 g, 0,406 g και 0,604 g. Κάθε ποσότητα διαλύθηκε σε 98 ml απιονισμένου νερού, στο οποίο είχαν προστεθεί 2 ml νέου

διαλύματος ClO_2 ($0,38 \text{ mg/L}$), δημιουργώντας τρία διαφορετικά διαλύματα, με συγκεντρώσεις μεταδιθειώδους νατρίου $2,1 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$, $4,1 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ και $6,0 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ αντίστοιχα. Ο συνολικός χρόνος αποχλωρίωσης ορίστηκε στα 3 min.

Σε κάθε διάλυμα, ακολούθησε η ίδια διαδικασία με τα παραπάνω χημικά:

- Λήφθηκε δείγμα 10 ml του μείγματος
- Μετρήθηκε η αρχική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)
- Προστέθηκαν 4 σταγόνες γλυκερίνης και δείκτης, προκαλώντας αλλαγή χρώματος σε ροζ
- Το διάλυμα ανακινήθηκε για 20 s και αφέθηκε σε ηρεμία για 30 s
- Μετρήθηκε εκ νέου η συγκέντρωση ClO_2



Εικόνα 23: Τελικό διάλυμα μετά την προσθήκη $6,0 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ μεταδιθειώδους νατρίου, γλυκερίνης και δείκτη

Στην αντίδραση μεταξύ ClO_2 και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, το ClO_2 λειτουργεί ως οξειδωτικό μέσο ενώ το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ δρα ως αναγωγικό:



Πρόκειται για μια ελεγχόμενη αντίδραση, η οποία επιτρέπει την αναγωγή και μετατροπή του ClO_2 σε Cl^- , ένα ιόν που απαντάται φυσιολογικά στο περιβάλλον, και σε NaHSO_4 και NaHSO_3 . Τα προϊόντα αυτά ενώ είναι όξινα άλατα, σε μικρές ποσότητες δεν θεωρούνται ιδιαίτερα επικίνδυνα (σε μεγάλες συγκεντρώσεις απαιτούν προσοχή λόγω διακριτικότητας).

3.1.8 Αποχλωρίωση με θειώδες νάτριο

Για την μελέτη της αποχλωρίωσης με θειώδες νάτριο (σε μορφή σκόνης), ζυγίστηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες, 0,205 g, 0,406 g και 0,607 g. Κάθε ποσότητα διαλύθηκε σε 98 ml απιονισμένου νερού, στο οποίο είχαν προστεθεί 2 ml διαλύματος ClO_2 που είχε αφεθεί για επιπλέον 7 ημέρες ($0,79 \text{ mg/L}$), δημιουργώντας τρία διαφορετικά

διαλύματα, με συγκεντρώσεις θειώδους νατρίου $2,1 \cdot 10^3$ mg/L, $4,1 \cdot 10^3$ mg/L και $6,1 \cdot 10^3$ mg/L αντίστοιχα. Ο συνολικός χρόνος αποχλωρίωσης ορίστηκε στα 3 min.

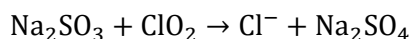
Σε κάθε διάλυμα, ακολούθησε η ίδια διαδικασία με τα παραπάνω χημικά:

- Λήφθηκε δείγμα 10 ml του μείγματος
- Μετρήθηκε η αρχική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)
- Προστέθηκαν 4 σταγόνες γλυκερίνης και δείκτης, προκαλώντας αλλαγή χρώματος σε ροζ
- Το διάλυμα ανακινήθηκε για 20 s και αφέθηκε σε ηρεμία για 30 s
- Μετρήθηκε εκ νέου η συγκέντρωση ClO_2



Εικόνα 24: Τελικό διάλυμα μετά την $6,1 \cdot 10^3$ mg/L προσθήκη θειώδους νατρίου, γλυκερίνης και δείκτη

Η αντίδραση μεταξύ ClO_2 και Na_2SO_3 είναι μια χαρακτηριστική οξειδοαναγωγική αντίδραση, στην οποία το ClO_2 λειτουργεί ως οξειδωτικό μέσω ενώ το Na_2SO_3 δρα ως αναγωγικό:



Συνολικά, η αντίδραση αυτή είναι ασφαλής και χρήσιμη, καθώς επιτρέπει την εξουδετέρωση του ClO_2 , μιας ουσίας που ως καθαρή μορφή είναι ιδιαίτερα τοξική και εκρηκτική. Μέσω της αντίδρασης με το Na_2SO_3 , το ClO_2 μετατρέπεται σε ακίνδυνα παραπροϊόντα, καθιστώντας την διαδικασία κατάλληλη για εφαρμογές όπως η επεξεργασία του νερού ή η απολύμανση, καθώς το Cl^- είναι αβλαβές σε μικρές ποσότητες και το Na_2SO_4 είναι ένα σταθερό και μη τοξικό άλας.

3.1.9 Αποχλωρίωση με χλωριούχο αμμώνιο

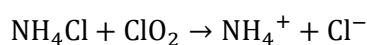
Για την μελέτη της αποχλωρίωσης με χλωριούχο αμμώνιο (σε μορφή σκόνης), ζυγίστηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες, 0,209 g, 0,404 g και 0,605 g. Κάθε ποσότητα διαλύθηκε σε 98 ml απιονισμένου νερού, στο οποίο είχαν προστεθεί 2 ml διαλύματος ClO_2 που είχε αφεθεί για επιπλέον 7 ημέρες (0,79 mg/L), δημιουργώντας τρία διαφορετικά διαλύματα, με συγκεντρώσεις χλωριούχου αμμωνίου $2,1 \cdot 10^3$ mg/L,

$4,0 \cdot 10^3$ mg/L και $6,1 \cdot 10^3$ mg/L αντίστοιχα. Ο συνολικός χρόνος αποχλωρίωσης ορίστηκε στα 3 min.

Σε κάθε διάλυμα, ακολούθησε η ίδια διαδικασία με τα παραπάνω χημικά:

- Λήφθηκε δείγμα 10 ml του μείγματος
- Μετρήθηκε η αρχική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)
- Προστέθηκαν 4 σταγόνες γλυκερίνης και δείκτης, προκαλώντας αλλαγή χρώματος σε ροζ
- Το διάλυμα ανακινήθηκε για 20 s και αφέθηκε σε ηρεμία για 30 s
- Μετρήθηκε εκ νέου η συγκέντρωση ClO_2

Ομοίως στην αντίδραση μεταξύ NH_4Cl και ClO_2 , το ClO_2 δρα ως οξειδωτικό ενώ το NH_4Cl ως αναγωγικό:



Αυτή η αντίδραση δεν παράγει επικίνδυνα προϊόντα, υπό την προϋπόθεση ότι πραγματοποιείται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το ClO_2 , ανάγεται σε Cl^- , ένα αβλαβές ιόν και το NH_4Cl αποδίδει ιόντα NH_4^+ , τα οποία είναι συνήθη σε πολλούς βιολογικούς και χημικούς κύκλους και δεν είναι επικίνδυνα σε μικρές συγκεντρώσεις.

Απαιτείται, όμως, ιδιαίτερη προσοχή, καθώς όταν το ClO_2 αναμειγνύεται με αμμωνιακές ενώσεις, μπορεί να προκύψουν δευτερογενείς αντιδράσεις.



Εικόνα 25: Χλωριούχο αμμώνιο σε μορφή σκόνης

3.1.10 Υπολογισμός ρυθμού αντίδρασης και σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η αποχλωρίωση διοξειδίου του χλωρίου μέσω της προσθήκης θειοθειικού νατρίου σε μορφή σκόνης. Οι υπολογισμοί που ακολουθούν αφορούν τον μέσο ρυθμό αντίδρασης καθώς και την εκτίμηση της σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης (k), υπό την παραδοχή ότι η αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Μέσος Ρυθμός Αντίδρασης

Ο μέσος ρυθμός αντίδρασης εκφράζει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος ανά μονάδα χρόνου. Για τον υπολογισμό του χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος:

$$\text{Μέσος Ρυθμός Αντίδρασης} = \frac{C_0 - C_t}{t}$$

Όπου:

C_0 : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας (mg/L)

C_t : η τελική συγκέντρωση της ουσίας μετά από χρόνο t (mg/L)

t : ο χρόνος αντίδρασης (min)

3.1.11 Σταθερά ταχύτητας αντίδρασης (k)

Υπό την παραδοχή ότι η αποχλωρίωση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης υπολογίζεται μέσω του λογαριθμικού τύπου:

$$k = \frac{\ln \frac{C_0}{C_t}}{t}$$

Όπου:

\ln : ο φυσικός λογάριθμος

k : η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης (1/min)

C_0 : η αρχική συγκέντρωση (mg/L)

C_t : η τελική συγκέντρωση (mg/L)

t : ο χρόνος αντίδρασης (min)

Η χρήση της κινητικής πρώτης τάξης είναι συνήθης σε αντιδράσεις όπου η ταχύτητα εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος. Η ακρίβεια της υπόθεσης επαληθεύεται συγκρίνοντας θεωρητικές και πειραματικές τιμές.

3.2 Διεξαγωγή τεχνοοικονομικής αξιολόγησης

Στο μέρος αυτό, η παρούσα μελέτη εστιάζει στην συγκριτική αξιολόγηση του κόστους αποχλωρίωσης σε εγκατάσταση επεξεργασίας νερού με ημερήσια μέγιστη δυναμικότητα 10.000 m³. Σκοπός είναι η διερεύνηση της πλέον οικονομικής επιλογής ανάμεσα σε τρεις ευρέως χρησιμοποιούμενες χημικές ουσίες, το θειοθειικό νάτριο, το θειώδες νάτριο και το μεταδιθειώδες νάτριο. Η σύγκριση βασίζεται στην χημική απόδοση των αντιδράσεων αποχλωρίωσης και στις απαιτούμενες ποσότητες ανά κυβικό μέτρο νερού, λαμβάνοντας υπόψη παραμέτρους όπως το μοριακό βάρος κάθε ουσίας, την αποδοτικότητά τους στην εξουδετέρωση του διοξειδίου του χλωρίου καθώς και τις ισχύουσες τιμές στην αγορά. Η ανάλυση αποσκοπεί στην ανάδειξη της πιο αποδοτικής και οικονομικά συμφέρουσας λύσης για την λειτουργία υδρευτικών εγκαταστάσεων με αυξημένες απαιτήσεις απολύμανσης και αυστηρά όρια ως προς τα υπολειμματικά απολυμαντικά.

3.2.1 Υπολογισμός της απαιτούμενης ημερήσιας ποσότητας διοξειδίου του χλωρίου

Η απολύμανση αποτελεί καθοριστικό στάδιο στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, καθώς στοχεύει στην εξουδετέρωση παθογόνων μικροοργανισμών και στην διασφάλιση της μικροβιολογικής του ασφάλειας. Στο πλαίσιο της παρούσας εφαρμογής, επιλέγεται το ClO₂ ως κύριο απολυμαντικό, λόγω της υψηλής του αποτελεσματικότητας έναντι βακτηρίων, ιών και πρωτόζωων, αλλά και της περιορισμένης παραγωγής παραπροϊόντων απολύμανσης σε σύγκριση με άλλα χλωριούχα απολυμαντικά, όπως το υποχλωριώδες νάτριο ή το αέριο χλώριο.

Για τον υπολογισμό της απαιτούμενης ποσότητας ClO₂, λαμβάνεται υπόψη η συνολική ημερήσια ποσότητα νερού που πρόκειται να υποβληθεί σε επεξεργασία. Συγκεκριμένα, η εγκατάσταση επεξεργάζεται 10.000 m³/d νερού, δηλαδή:

$$10.000 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 1.000 \text{ L}/\text{m}^3 = 10.000.000 \text{ L}/\text{d}$$

Η επιθυμητή υπολειμματική συγκέντρωση ClO₂ στο επεξεργασμένο νερό έχει καθοριστεί στα 0,6 mg/L, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) και την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2020/2184 (World Health Organization, 1990; ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2020/2184).

Για τον υπολογισμό της απαιτούμενης ποσότητας απολυμαντικού, χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$Q = C \cdot V$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q: \text{η ημερήσια ποσότητα ClO}_2 \text{ (mg/d)} \\ C: \text{η απαιτούμενη συγκέντρωση ClO}_2 \text{ (mg/L)} \rightarrow \frac{0,6 \text{ mg}}{\text{L}} \\ V: \text{ο ημερίσιος όγκος του επεξεργασμένου νερού (L/d)} \rightarrow 10.000.000 \frac{\text{L}}{\text{d}} \end{array} \right.$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει η τελική τιμή των 6 kg/d, η οποία αντιπροσωπεύει τη συνολική ποσότητα ClO₂ που απαιτείται καθημερινά για την αποτελεσματική απολύμανση του συνολικού όγκου επεξεργασμένου νερού, λαμβάνοντας υπόψη τόσο

την ημερήσια παροχή όσο και την καθορισμένη συγκέντρωση του απολυμαντικού στο τελικό προϊόν.

3.2.2 Υπολογισμός κόστους διοξειδίου του χλωρίου

Η θεωρητική ποσότητα ClO_2 που απαιτείται για την πλήρη απολύμανση του ημερήσιου όγκου επεξεργασμένου νερού εκτιμάται στα 6 kg/d. Η τιμή αυτή προκύπτει από την εφαρμογή της βασικής σχέσης:

$$Q = C \cdot V$$

Στην πράξη, όμως, η πραγματική δΟΣΟΛΟΓΙΑ ClO_2 που απαιτείται για να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο απολύμανσης είναι μεγαλύτερο. Αυτό οφείλεται σε διάφορους παράγοντες που περιορίζουν την δραστηριότητα του ClO_2 στο σύστημα, όπως η κατανάλωσή του μέσω αντιδράσεων με οργανικές και ανόργανες ενώσεις του νερού, η χημική αποσύνθεσή του κατά την αποθήκευση, καθώς και η απορρόφησή του από τα υλικά του δικτύου διανομής (Sorlini et al., 2014).

Λαμβάνοντας υπόψη έναν συντελεστή απόδοσης της τάξης του 60 %, δηλαδή ότι μόνο το 60 % (Metcalf et al., 1991) της δΟΣΟΛΟΓΟΥΜΕΝΗΣ ποσότητας παραμένει ενεργό και διαθέσιμο για απολύμανση, η αναγκαία ποσότητα ClO_2 αυξάνεται σε:

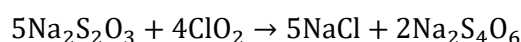
$$Q' = Q \cdot 0,6$$

Το διοξείδιο του χλωρίου επιλέγεται ως το κύριο απολυμαντικό λόγω της υψηλής του αποτελεσματικότητας και της χαμηλής παραγωγής παραπροϊόντων απολύμανσης, συγκριτικά με άλλα χλωριούχα μέσα. Διατίθεται σε εμπορικά δοχεία των 25 kg, με τιμή αγοράς 721 € ανά συσκευασία (μη συμπεριλαμβανομένου Φ.Π.Α.), για το έτος 2025.

Το ημερήσιο κόστος απολύμανσης με ClO_2 , υπολογίζεται σύμφωνα με την ρεαλιστική ημερήσια ανάγκη των 10 kg ClO_2 (προσαρμοσμένη στον συντελεστή απόδοσης).

3.2.3 Αποχλωρίωση με θειοθειικό νάτριο

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, για την αποχλωρίωση επιλέγεται το πενταϋδρικό θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), το οποίο αντιδρά με το ClO_2 σύμφωνα με την ακόλουθη στοιχειομετρική σχέση:



Από την αντίδραση αυτή προκύπτει ότι για κάθε 1 mol ClO_2 απαιτούνται 1,25 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Δεδομένης της ημερήσιας δΟΣΟΛΟΓΙΑΣ 10 kg ClO_2 , η ποσότητα σε mol υπολογίζεται:

$$10.000 \text{ g/d} / 67,45 \text{ g/mol} = 148,26 \text{ mol/d}$$

Με βάση την στοιχειομετρική αναλογία, η αντίστοιχη ποσότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που απαιτείται είναι:

$$148,26 \text{ mol} \cdot 1,25 = 185,32 \text{ mol}$$

Η μοριακή μάζα του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ είναι 248,18 g/mol, επομένως, η μαζική παροχή του αποχλωριωτικού είναι:

$$185,32 \text{ mol} \cdot 248,18 \text{ g/mol} = 45.993 \text{ g} = 45,99 \text{ kg/d}$$

Με τιμή αγοράς 1,10 €/kg, για το έτος 2025, το αντίστοιχο ημερήσιο κόστος αντιστοιχεί σε:

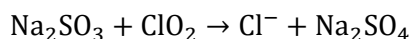
$$45,99 \text{ kg/d} \cdot 1,10 \text{ €/kg} = 50,59 \text{ €/d}$$

Σε ετήσια βάση, το κόστος θα αντιστοιχεί σε : $50,59 \text{ €/d} \cdot 365 \text{ d/y} = 18.466,3 \text{ €/y}$

Τα αποτελέσματα αυτής της ενότητας παρουσιάζονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

3.2.4 Αποχλωρίωση με θειώδες νάτριο

Ομοίως θα γίνουν οι υπολογισμοί για το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3), το οποίο αντιδρά με το ClO_2 σύμφωνα με την αντίδραση:



Από την αντίδραση αυτή προκύπτει ότι για κάθε 1 mol ClO_2 απαιτούνται 1 mol Na_2SO_3 .

Δεδομένης της ημερήσιας δοσολογίας 10 kg ClO_2 , η ποσότητα σε mol υπολογίζεται:

$$10.000 \text{ g/d} / 67,45 \text{ g/mol} = 148,26 \text{ mol/d}$$

Με βάση την στοιχειομετρική αναλογία, η αντίστοιχη ποσότητα Na_2SO_3 που απαιτείται είναι:

$$148,26 \text{ mol} \cdot 1 = 148,26 \text{ mol}$$

Η μοριακή μάζα του Na_2SO_3 είναι 126,04 g/mol, επομένως, η μαζική παροχή του αποχλωριωτικού είναι:

$$148,26 \text{ mol} \cdot 126,04 \text{ g/mol} = 18.686 \text{ g} = 18,69 \text{ kg/d}$$

Με τιμή αγοράς 1,5 €/kg, για το έτος 2025, το αντίστοιχο ημερήσιο κόστος αντιστοιχεί σε:

$$18,69 \text{ kg/d} \cdot 1,5 \text{ €/kg} = 28,03 \text{ €/d}$$

Σε ετήσια βάση, το κόστος θα αντιστοιχεί σε : $28,03 \text{ €/d} \cdot 365 \text{ d/y} = 10.230,8 \text{ €/y}$

Τα αποτελέσματα αυτής της ενότητας παρουσιάζονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

3.2.5 Αποχλωρίωση με μεταδιθειώδες νάτριο

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για το μεταδιθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), το οποίο αντιδρά με το ClO_2 σύμφωνα με την αντίδραση:



Από την αντίδραση αυτή προκύπτει ότι για κάθε 1 mol ClO_2 απαιτούνται 1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Δεδομένης της ημερήσιας δοσολογίας 10 kg ClO_2 , η ποσότητα σε mol υπολογίζεται:

$$10.000 \text{ g/d} / 67,45 \text{ g/mol} = 148,26 \text{ mol/d}$$

Με βάση την στοιχειομετρική αναλογία, η αντίστοιχη ποσότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που απαιτείται είναι:

$$148,26 \text{ mol} \cdot 1 = 148,26 \text{ mol}$$

Η μοριακή μάζα του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ είναι 190,11 g/mol, επομένως, η μαζική παροχή του αποχλωριωτικού είναι:

$$148,26 \text{ mol} \cdot 190,11 \text{ g/mol} = 28.185 \text{ g} = 28,19 \text{ kg/d}$$

Με τιμή αγοράς 0,90 €/kg, για το έτος 2025, το αντίστοιχο ημερήσιο κόστος αντιστοιχεί σε:

$$28,18 \text{ kg/d} \cdot 0,90 \text{ €/kg} = 25,37 \text{ €/d}$$

Σε ετήσια βάση, το κόστος θα αντιστοιχεί σε : $25,37 \text{ €/d} \cdot 365 \text{ d/y} = 9.258,88 \text{ €/y}$

Τα αποτελέσματα αυτής της ενότητας παρουσιάζονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

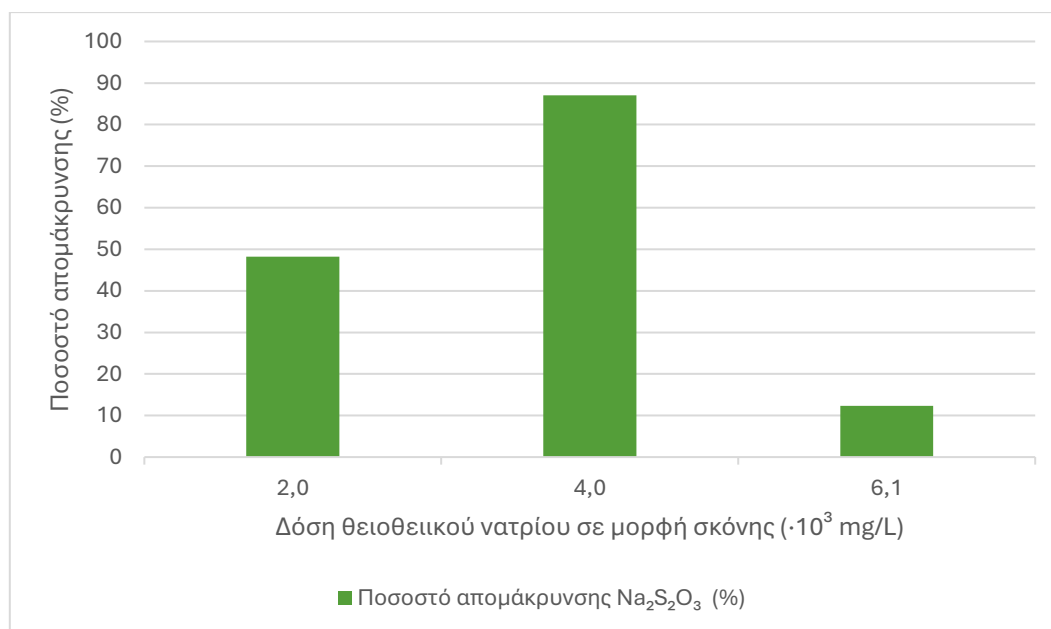
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης και της τεχνοοικονομικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε για την αξιολόγηση της αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου, καθώς και σύγκριση των αποτελεσμάτων με αποτελέσματα άλλων ερευνών. Ακολουθούν, λοιπόν, δύο ενότητες, κάθε μία από τις οποίες αφορά διαφορετική προσέγγιση για την αποχλωρίωση.

4.1 Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με διαφορετικές ποσότητες θειοθειικού νατρίου, σε μορφή σκόνης και σε μορφή δισκίου συνοψίζονται στον 'Πίνακα 4.1' και στον 'Πίνακα 4.2', αντιστοίχως. Ο χρόνος αποχλωρίωσης ήταν στα τρία λεπτά.

Πίνακας 4. 1: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση θειοθειικού νατρίου σε μορφή σκόνης

Ποσότητα θειοθειικού νατρίου ($\cdot 10^3$ mg/L)	Αρχική συγκέντρωση ClO_2	Τελική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Μέσος Ρυθμός Αντίδρασης (mg/L/min)	Σταθερά Ταχύτητας (k) (1/min)
2,0	0,85 mg/L	0,44	48,24	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$
4,0	0,85 mg/L	0,11	87,06	$2,47 \cdot 10^{-1}$	$6,82 \cdot 10^{-1}$
6,1	0,85 mg/L	0,75	12,35	$3,33 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$

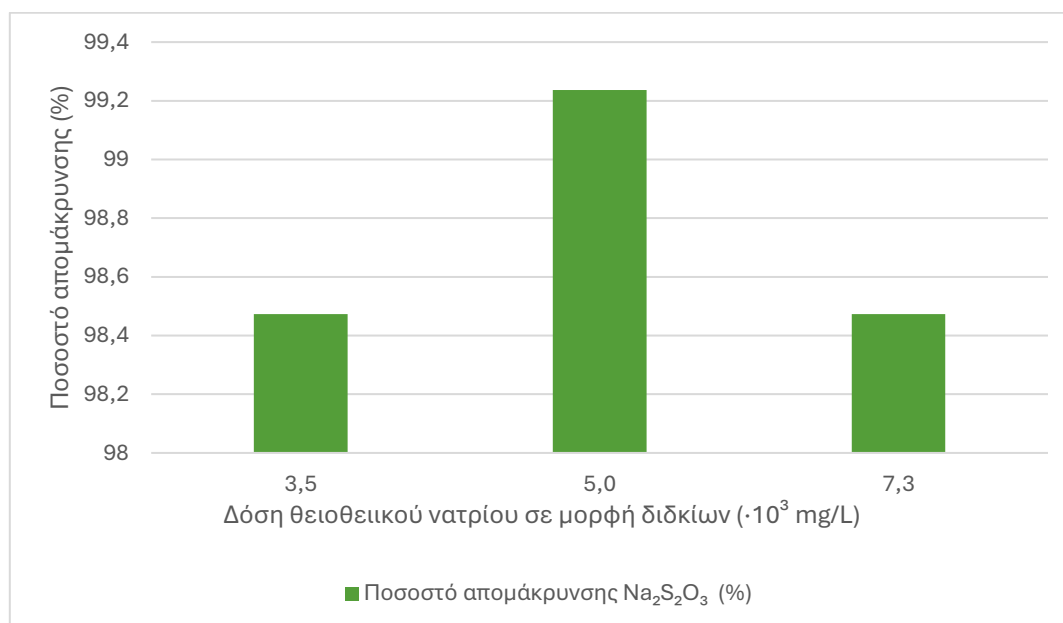


Διάγραμμα 2: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση θειοθειικού νατρίου (σκόνη)

Το διάγραμμα 2 απεικονίζει την απομάκρυνση του ClO_2 σε δείγματα νερού με αρχική συγκέντρωση 0,85 mg/L, δείχνοντας μέγιστη αποτελεσματικότητα (87,06 %) με την προσθήκη $4,0 \cdot 10^3$ mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Στην τρίτη περίπτωση ($6,1 \cdot 10^3$ mg/L), όπου η ποσότητα θειοθειικού νατρίου είναι υψηλή, παρατηρείται χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης (12,35%). Αυτό μπορεί να οφείλεται σε παρενέργειες όπως επαναοξείδωση ή κορεσμός της αντίδρασης, όπου το επιπλέον θειοθειικό μπορεί να δράσει παρεμβατικά ή να οδηγήσει σε δευτερογενείς αντιδράσεις. Ο χρόνος αποχλωρίωσης ήταν στα πέντε λεπτά.

Πίνακας 4. 2: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση θειοθειικού νατρίου σε μορφή σκόνης δισκίου

Ποσότητα θειοθειικού νατρίου ($\cdot 10^3$ mg/L)	Αρχική συγκέντρωση ClO_2	Τελική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Μέσος Ρυθμός Αντίδρασης (mg/L/min)	Σταθερά Ταχύτητας (k) (1/min)
3,5	1,31 mg/L	0,02	98,47	$2,58 \cdot 10^{-1}$	$8,36 \cdot 10^{-1}$
5,0	1,31 mg/L	0,01	99,24	$2,60 \cdot 10^{-1}$	$9,75 \cdot 10^{-1}$
7,3	1,31 mg/L	0,02	98,47	$2,58 \cdot 10^{-1}$	$8,36 \cdot 10^{-1}$

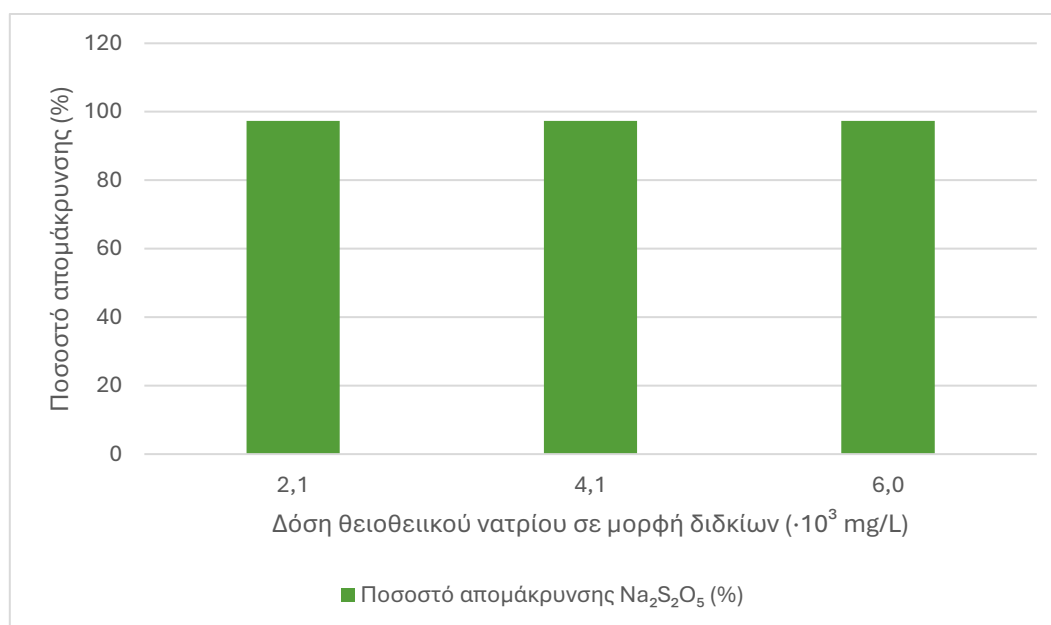


Διάγραμμα 3: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση θειοθειικού νατρίου (ταμπλέτες)

Το διάγραμμα 3 απεικονίζει την απομάκρυνση του ClO_2 σε δείγματα νερού με αρχική συγκέντρωση 1,31 mg/L, δείχνοντας μέγιστη αποτελεσματικότητα (99,24 %) με την προσθήκη $5,0 \cdot 10^3$ mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με διαφορετικές ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου συνοψίζονται στον 'Πίνακα 4.3'. Ο χρόνος αποχλωρίωσης ήταν στα τρία λεπτά.

Πίνακας 4. 3: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση μεταδιθειώδους νατρίου

Ποσότητα μεταδιθειώδους νατρίου ($\cdot 10^3$ mg/L)	Αρχική συγκέντρωση ClO_2	Τελική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Μέσος Ρυθμός Αντίδρασης (mg/L/min)	Σταθερά Ταχύτητας (k) (1/min)
2,1	0,38 mg/L	0,01	97,37	$1,23 \cdot 10^{-1}$	1,21
4,1	0,38 mg/L	0,01	97,37	$1,23 \cdot 10^{-1}$	1,21
6,0	0,38 mg/L	0,01	97,37	$1,23 \cdot 10^{-1}$	1,21

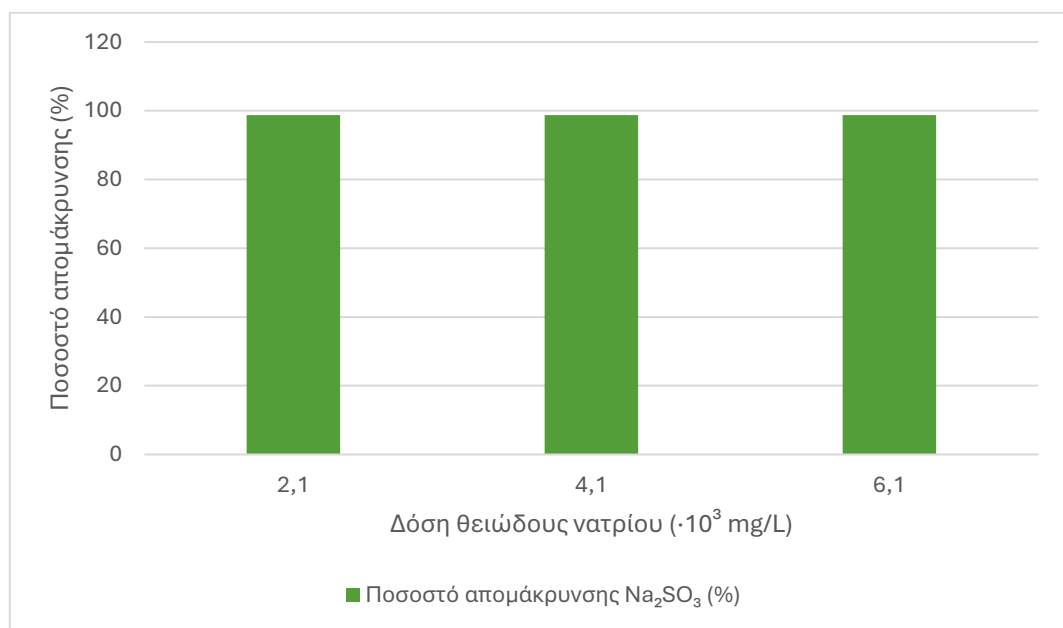


Διάγραμμα 4: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση μεταδιθειώδους νατρίου

Το διάγραμμα 4 απεικονίζει την απομάκρυνση του ClO_2 σε δείγματα νερού με αρχική συγκέντρωση 0,38 mg/L, δείχνοντας ίδια αποτελεσματικότητα (97,37 %) με την προσθήκη κάθε μίας από τις ποσότητες $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με διαφορετικές ποσότητες θειώδους νατρίου συνοψίζονται στον 'Πίνακα 4.4'. Ο χρόνος αποχλωρίωσης ήταν στα τρία λεπτά.

Πίνακας 4. 4: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση θειώδους νατρίου

Ποσότητα θειώδους νατρίου ($\cdot 10^3$ mg/L)	Αρχική συγκέντρωση ClO ₂	Τελική συγκέντρωση ClO ₂ (mg/L)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Μέσος Ρυθμός Αντίδρασης (mg/L/min)	Σταθερά Ταχύτητας (k) (1/min)
2,1	0,79 mg/L	0,01	98,73	$2,6 \cdot 10^{-1}$	1,46
4,1	0,79 mg/L	0,01	98,73	$2,6 \cdot 10^{-1}$	1,46
6,1	0,79 mg/L	0,01	98,73	$2,6 \cdot 10^{-1}$	1,46

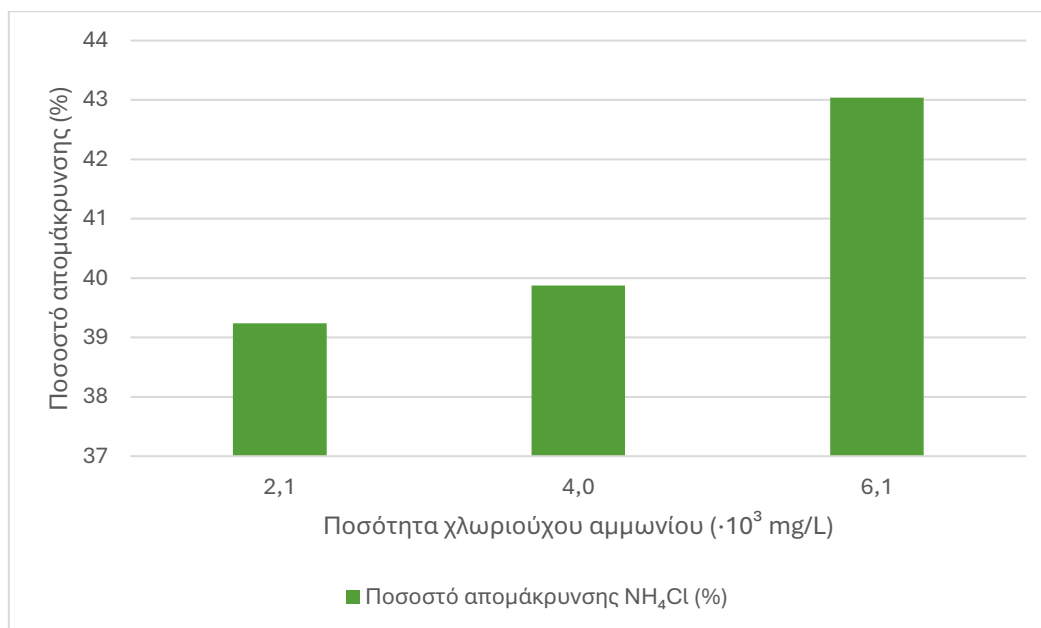


Διάγραμμα 5: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO₂ με δόση θειώδους νατρίου

Το διάγραμμα 5 απεικονίζει την απομάκρυνση του ClO₂ σε δείγματα νερού με αρχική συγκέντρωση 0,79 mg/L, δείχνοντας ίδια αποτελεσματικότητα (98,73 %) με την προσθήκη κάθε μίας από τις ποσότητες Na₂SO₃. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με διαφορετικές ποσότητες χλωριούχου αμμωνίου συνοψίζονται στον 'Πίνακα 4.5'. Ο χρόνος αποχλωρίωσης ήταν στα τρία λεπτά.

Πίνακας 4. 5: Αποτελέσματα πειράματος αποχλωρίωσης διοξειδίου του χλωρίου με την χρήση χλωριούχου αμμωνίου

Ποσότητα χλωριούχου αμμωνίου ($\cdot 10^3$ mg/L)	Αρχική συγκέντρωση ClO_2	Τελική συγκέντρωση ClO_2 (mg/L)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Μέσος Ρυθμός Αντίδρασης (mg/L/min)	Σταθερά Ταχύτητας (k) (1/min)
2,1	0,79 mg/L	0,48	39,24	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,66 \cdot 10^{-1}$
4,0	0,79 mg/L	0,48	39,87	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,66 \cdot 10^{-1}$
6,1	0,79 mg/L	0,45	43,04	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$1,88 \cdot 10^{-1}$



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα απομάκρυνσης ClO_2 με δόση χλωριούχου αμμωνίου

Το διάγραμμα 6 απεικονίζει την απομάκρυνση του ClO_2 σε δείγματα νερού με αρχική συγκέντρωση 0,79 mg/L, δείχνοντας μέγιστη αποτελεσματικότητα (43,04 %) με την προσθήκη $6,1 \cdot 10^3$ mg/L NH_4Cl .

Οι Πίνακες 4.1 έως 4.5 παρουσιάζουν μια αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας διαφόρων χημικών ουσιών στην αποχλωρίωση του διοξειδίου του χλωρίου, η οποία αξιολογήθηκε μέσω του μέσου ρυθμού αντίδρασης (mg/L/min) και της σταθεράς ρυθμού αντίδρασης (k) (1/min), υπό την υπόθεση της κινητικής πρώτης τάξης. Ο μέσος ρυθμός αντίδρασης προσδιορίστηκε ως η μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του χλωρίου ανά μονάδα χρόνου, ενώ η σταθερά ρυθμού υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη λογαριθμική εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης, επικυρώνοντας την εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος. Τα πειραματικά ευρήματα έδειξαν ότι το θειοθειικό νάτριο, ιδιαίτερα σε μορφή δισκίου, πέτυχε αυξημένους ρυθμούς αποχλωρίωσης με τιμές k που έφτασαν τα $9,75 \cdot 10^{-1}$ 1/min και μέσο ρυθμό $2,60 \cdot 10^{-1}$ mg/L/min, με αποτέλεσμα αποδόσεις απομάκρυνσης που υπερέβησαν το 99%. Το μεταδιθειώδες νάτριο και το θειώδες νάτριο επέδειξαν σταθερή και αποτελεσματική απόδοση, παρουσιάζοντας σταθερές ρυθμούς στην

περιοχή 1,21–1,46 1/min, ενώ το χλωριούχο αμμώνιο επέδειξε σημαντικά χαμηλότερη απόδοση, με σταθερά ρυθμού περίπου 0,16–0,18 1/min και ρυθμούς απομάκρυνσης κάτω από 45%. Έτσι, το θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου έχει αποδειχθεί ο πιο αποτελεσματικός παράγοντας αποχλωρίωσης, καθιστώντας το τη βέλτιστη επιλογή για εφαρμογές αποχλωρίωσης σε υδάτινα συστήματα, λόγω της ταχύτητας και της πληρότητας της αντίδρασης.

Η εξέταση των αποτελεσμάτων υπό πειραματικές συνθήκες παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την εφαρμογή της αποχλωρίωσης σε πραγματικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Η αξιοσημείωτη αποτελεσματικότητα του θειοθειικού νατρίου, ιδιαίτερα σε μορφή δισκίου, δείχνει ότι αυτή η ένωση μπορεί να ενσωματωθεί αποτελεσματικά στην τελική φάση επεξεργασίας (τελική χλωρίωση) για την εξάλειψη του υπολειμματικού διοξειδίου του χλωρίου πριν από την κατανομή του νερού. Οι αυξημένες τιμές του μέσου ρυθμού αντίδρασης και της σταθεράς ρυθμού δείχνουν ότι είναι απαραίτητος ένας σύντομος χρόνος επαφής και ένας περιορισμένος όγκος αντιδραστήριου, επιτρέποντας έτσι την εφαρμογή σε συνεχείς ροές με υψηλούς ρυθμούς ροής. Επιπλέον, η ταχεία και ενδεδειγμένη αποχλωρίωση μετριάζει την πιθανότητα δημιουργίας ανεπιθύμητων υποπροϊόντων ή δευτερογενών ενώσεων στο νερό. Η εφαρμογή θειοθειικού νατρίου σε μορφή δισκίου παρέχει μια οικονομικά αποδοτική και τεχνικά αποτελεσματική μέθοδο για εγκαταστάσεις που στοχεύουν στην ακριβή ρύθμιση της ποιότητας των λυμάτων, εξαλείφοντας την ανάγκη για περίπλοκα συστήματα ελέγχου ή παρατεταμένους χρόνους παραμονής.

4.1.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία

Θειώδες νάτριο και χλωριούχο αμμώνιο

Οι Moore et al., 2021, εξέτασαν την ταχύτητα της αποτελεσματικότητας της αποχλωρίωσης και μελέτησαν την επίδραση τριών διαφορετικών αποχλωριωτικών παραγόντων στις μετρήσεις παραπροϊόντων απολύμανσης. Τα αποχλωριωτικά που συγκρίθηκαν ήταν το θειώδες νάτριο, το ασκορβικό οξύ και το χλωριούχο αμμώνιο. Το αντιδραστήριο προστίθεται σε λόγο μολαριότητας 1:1-1,7:1 σε σχέση με την συγκέντρωση του υπολειπόμενου χλωρίου και έγινε έλεγχος στα πρώτα 5 δευτερόλεπτα και στην συνέχεια για κάθε 10 δευτερόλεπτα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ασκορβικό οξύ πέτυχε πλήρη αποχλωρίωση εντός 5 δευτερολέπτων με αναλογία 1:1, μειώνοντας το υπολειπόμενο χλώριο κάτω από 0,1 mg/L, ενώ παρουσίασε μικρές επιδράσεις στις συγκεντρώσεις των περισσότερων οργανικών DBPs (σφάλμα 0,1-13,9 % για τα THMs μετά από 7 ημέρες). Το θειώδες νάτριο πέτυχε πλήρη αποχλωρίωση σε 5 δευτερόλεπτα αλλά απαιτούσε 20-30% πλεόνασμα της συγκέντρωσης χλωρίου. Το ποσοστό απομάκρυνσης υπολειπόμενου χλωρίου με χρήση θειώδους νατρίου ήταν περίπου 98,9 % (από 9 mg/L σε <0,1 mg/L), σύμφωνα με τις μετρήσεις τους. Από την άλλη μεριά, το χλωριούχο αμμώνιο δεν πέτυχε αποχλωρίωση κάτω από τα ανιχνεύσιμα επίπεδα χλωρίου για καμία μοριακή αναλογία, με υπολειπόμενο χλώριο 0,58-0,75 mg/L μετά από 5 δευτερόλεπτα (δηλαδή ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 91,7-93,6 %), ενώ προκάλεσε αυξήσεις σε DBPs όπως το TCM (+27-31%) (Moore et al., 2021).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του 'Πίνακα 4.4', το θειώδες νάτριο επιτυγχάνει πλήρη αποχλωρίωση ClO_2 , καθώς η τελική συγκέντρωση σε όλες τις δοκιμές μειώνεται σταθερά στα 0,01 mg/L, ανεξαρτήτως της προστιθέμενης ποσότητας. Αυτό συμφωνεί με την μελέτη των Moore et al. (2021), όπου παρατηρήθηκε πλήρης αποχλωρίωση εντός 5 δευτερολέπτων με χρήση θειώδους νατρίου, με μικρή υπερδοσολογία (20-30 %) σε σχέση με το υπολειπόμενο χλώριο. Η απομάκρυνση που παρατηρείται στον 'Πίνακα 4.4' ανέρχεται στο 98,73 %, ποσοστό σχεδόν ταυτόσημο με την 98,9 % απομάκρυνση που επιτεύχθηκε στον Moore et al., επιβεβαιώνοντας την ταχύτητα και αποτελεσματικότητα του θειώδους.

Αντίθετα, στον 'Πίνακα 4.5', το χλωριούχο αμμώνιο παρουσιάζει χαμηλή αποτελεσματικότητα στην αποχλωρίωση, καθώς η τελική συγκέντρωση ClO_2 παραμένει υψηλή (0,45-0,48 mg/L), παρά την αύξηση της δοσολογίας του αντιδραστηρίου. Αυτό επιβεβαιώνει τα ευρήματα των Moore et al., σύμφωνα με τα οποία το χλωριούχο αμμώνιο απέτυχε να μειώσει το υπολειπόμενο χλώριο κάτω από ανιχνεύσιμα επίπεδα (παραμένοντας στα 0,58-0,75 mg/L) και συνοδεύτηκε από αυξημένο σχηματισμό οργανικών παραπροϊόντων. Το ποσοστό απομάκρυνσης στον 'Πίνακα 4.5' είναι 39,24-43,04 %, πολύ χαμηλότερο από το 91,7-93,6 %, των Moore et al., γεγονός που δείχνει ακόμη μεγαλύτερη αναποτελεσματικότητα του χλωριούχου αμμωνίου για το διοξείδιο του χλωρίου σε σύγκριση με το ελεύθερο χλώριο.

Η σύγκριση δείχνει σαφώς ότι το θειώδες νάτριο εμφανίζει σταθερή και υψηλή απόδοση αποχλωρίωσης (98,7-98,9 %) τόσο σε ελεύθερο χλώριο και σε διοξείδιο του χλωρίου, ενώ το χλωριούχο αμμώνιο παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια απομάκρυνση (39-43 % στο διοξείδιο του χλωρίου, 92 % στο χλώριο), αποτυγχάνοντας να πετύχει μηδενικά υπολείμματα.

Συνολικά, τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν την σαφή υπεροχή του θειώδους νατρίου ως αποχλωριωτικό παράγοντα, ενώ αποδεικνύουν τον περιορισμένο ρόλο του χλωριούχου αμμωνίου.

Θειοθειικό νάτριο

Οι Horváth και Nagypál (1998), μελέτησαν την αντίδραση μεταξύ θειοθειικού νατρίου και διοξειδίου του χλωρίου σε ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον, με στόχο την πλήρη κατανόηση της κινητικότητας και του μηχανισμού της αντίδρασης. Η αντίδραση είναι ταχύτατη και ακολουθεί περίπου στοιχειομετρία 1:1, με μικρές αποκλίσεις όταν υπάρχει περίσσεια ενός εκ των δύο αντιδρώντων. Παρατηρήθηκε ότι η περίσσεια σε θειοθειικό νάτριο σχηματίζει κυρίως τετραθειονικό ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) έως και 0,964 mM και χλωριώδες (ClO_2^-) έως 1,47 mM, για αρχικές συγκεντρώσεις ClO_2 περίπου 2,2-2,4 mM, ενώ σε περίσσεια ClO_2 , η αντίδραση ολοκληρωνόταν σε λίγα δευτερόλεπτα, με τιμές όπως 1,906 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και 2,492 mM ClO_2 να οδηγούν σε υπολειμματική συγκέντρωση μόλις 0,502 mM (που αντιστοιχεί σε ποσοστό απομάκρυνσης διοξειδίου του χλωρίου περίπου 80 %) (Horváth & Nagypál, 1998).

Τα δεδομένα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα των 'Πινάκων 4.1' και '4.2', καθώς στον 'Πίνακα 4.1', με αρχική συγκέντρωση ClO_2 0,85 mg/L → 0,0125 Mm, η προσθήκη $4,0 \cdot 10^3$ mg/L θειοθειικού νατρίου μειώνει την συγκέντρωση ClO_2 στα 0,11 mg/L → 0,0016 Mm, δηλαδή πάνω από 87,2 % αποχλωρίωση. Αντίστοιχα, στον

‘Πίνακα 4.2’, με αρχική συγκέντρωση ClO_2 1,31 mg/L \rightarrow 0,0193 Mm, η προσθήκη $3,5 \cdot 10^3$ mg/L θειοθειικού νατρίου (σε μορφή δισκίου) μειώνει την συγκέντρωση ClO_2 στα 0,02 mg/L \rightarrow 0,0003 Mm, δηλαδή αποχλωρίωση πάνω από 98,4 %.

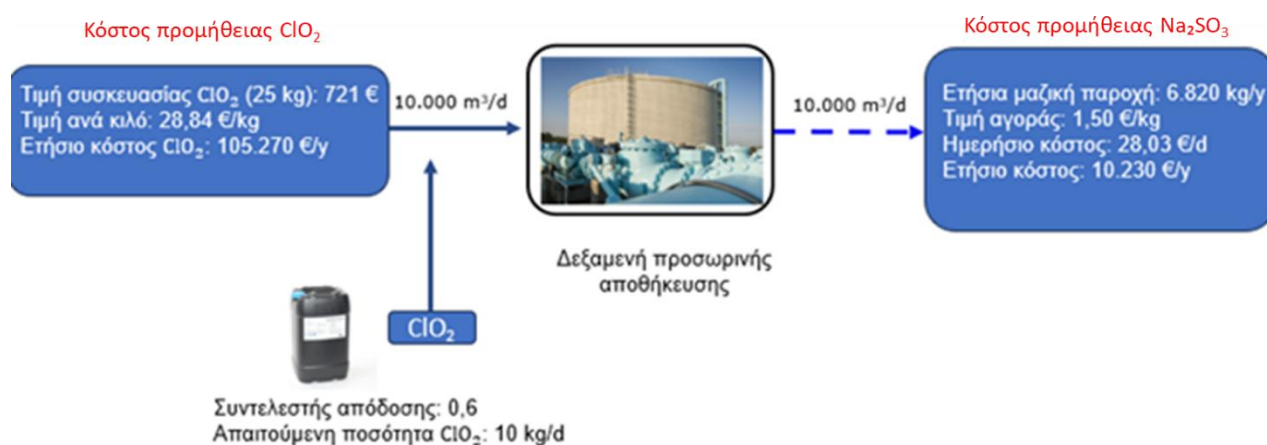
Η σύγκριση δείχνει ότι τα πειραματικά αποτελέσματα του άρθρου επιβεβαιώνουν ποσοτικά τα αποτελέσματα των πινάκων, καθώς μικρές ποσότητες θειοθειικού νατρίου επαρκούν για σχεδόν πλήρη απομάκρυνση ClO_2 , με τον ρυθμό και την αποτελεσματικότητα να εξαρτώνται από την συγκέντρωση και την μορφή του θειοθειικού.

Επιπλέον, η υψηλότερη αποχλωρίωση στους ‘Πίνακες 4.1 και 4.2’ σε σύγκριση με το πείραμα των Horvath και Nagypal πιθανόν οφείλεται στην αυξημένη περίσσεια θειοθειικού ή/και στην βελτιωμένη απόδοση της στερεάς μορφής (δισκίου), κάτι που ενισχύει την πρακτική εφαρμοσιμότητα της μεθόδου.

4.2 Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής αξιολόγησης

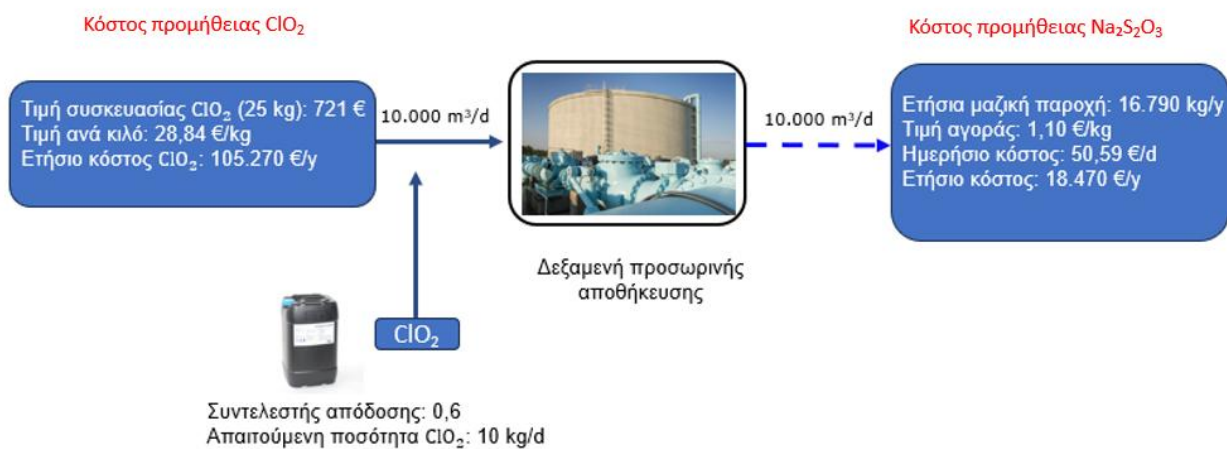
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του κόστους για την αποχλωρίωση διοξειδίου του χλωρίου με κάθε αναγωγικό παράγοντα παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7,8 και 9. Σε αυτά περιλαμβάνονται βασικά στοιχεία της διαδικασίας απολύμανσης, όπως η ημερήσια δυναμικότητα της μονάδας, η συγκέντρωση υπολειμματικού ClO_2 καθώς και η απαιτούμενη ποσότητα ClO_2 . Επιπλέον, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τόσο της οικονομικής ανάλυσης ClO_2 όσο και του εκάστοτε αποχλωριωτικού παράγοντα.

Τα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης του θειώδους νατρίου συνοψίζονται στο 'Διάγραμμα 7':



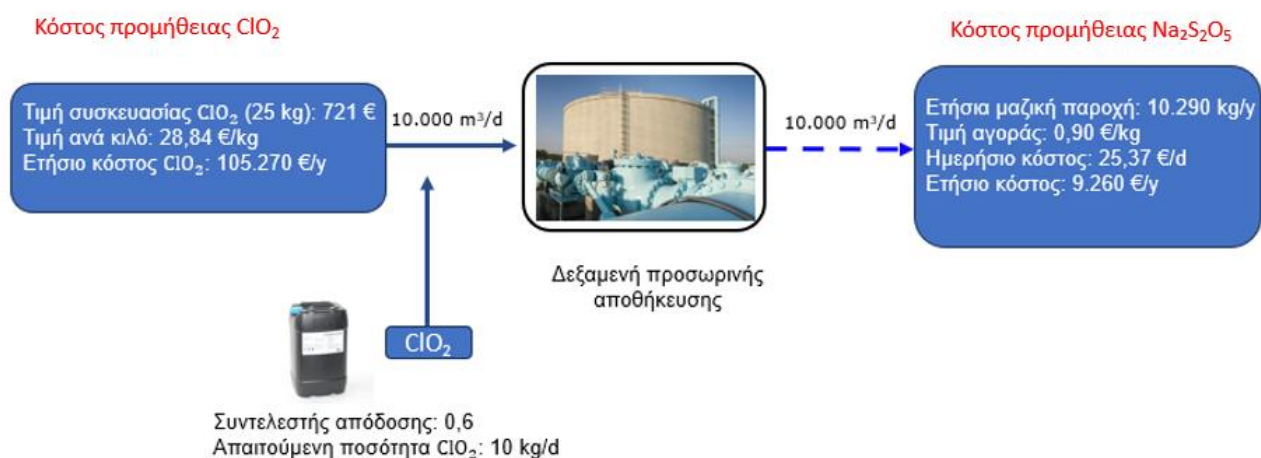
Διάγραμμα 7: Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής αξιολόγησης θειώδους νατρίου

Τα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης του θειοθειικού νατρίου συνοψίζονται στο 'Διάγραμμα 8':



Διάγραμμα 8: Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής αξιολόγησης θειοθειικού νατρίου

Τα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης του μεταδιθειώδους νατρίου συνοψίζονται στο 'Διάγραμμα 9':



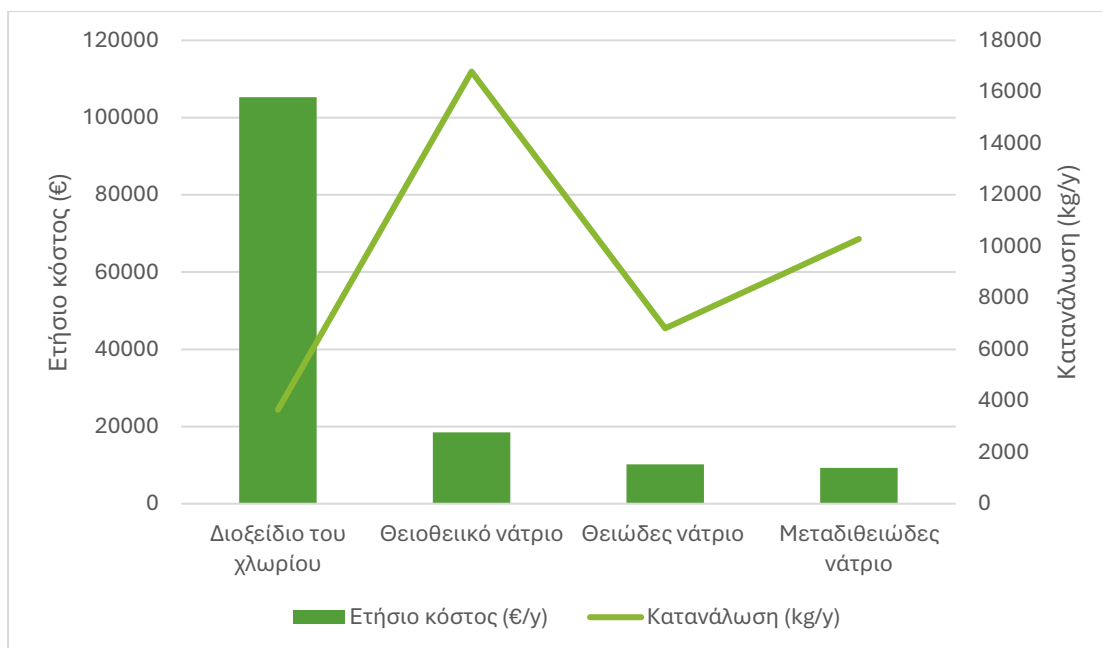
Διάγραμμα 9: Αποτελέσματα τεχνοοικονομικής ανάλυσης μεταδιθειώδους νατρίου

4.2.1 Συγκριτική αξιολόγηση μέσων αποχλωρίωσης

Η συγκριτική αξιολόγηση βασίστηκε στις απαιτούμενες ημερήσιες ποσότητες κάθε ουσίας και στο αντίστοιχο κόστος προμήθειας, σύμφωνα με την θεωρητική στοιχειομετρία των αντιδράσεων και τις εμπορικές τιμές των υλικών. Ο 'Πίνακας 4.6' συνοψίζει τα βασικά ποσοτικά στοιχεία:

Πίνακας 4. 6: Συνοπτική σύγκριση κόστους απολύμανσης και αποχλωρίωσης

Ουσία	Ημερήσιο κόστος (€/d)	Ετήσιο κόστος (€/y)	Κατανάλωση (kg/y)
Διοξείδιο του χλωρίου	288,40	105.270	3650
Θειοθειικό νάτριο	50,59	18.470	16790
Μεταδιθειώδες νάτριο	25,37	9.260	10290
Θειώδες νάτριο	28,03	10.230	6820



Διάγραμμα 10: Συγκριτικός πίνακας ετήσιου κόστους κάθε ουσίας για παροχή 10.000 m³

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι το διοξείδιο του χλωρίου ενώ είναι εξαιρετικά αποδοτικό απολυμαντικό, έχει υψηλό κόστος. Όσον αφορά τα αποχλωριωτικά μέσα, το μεταδιθειώδες νάτριο αναδεικνύεται ως η πιο οικονομική επιλογή, με ετήσιο κόστος 9.260 € και ετήσια κατανάλωση 10.290 kg/y, προσφέροντας μια ισορροπία μεταξύ κόστους και απαιτούμενης ποσότητας. Το θειώδες νάτριο, με ελαφρώς υψηλότερο κόστος (10.230 €/y) και μικρότερη κατανάλωση (6.820 kg/y), εμφανίζει παρόμοιο οικονομικό προφίλ. Αντίθετα, το θειοθειικό νάτριο παρουσιάζει την μεγαλύτερη ετήσια κατανάλωση (16.790 kg/y) μεταξύ των αποχλωριωτικών, γεγονός που μπορεί να επιβαρύνει την διαχείριση, την αποθήκευση και τον εφοδιασμό του χημικού, παρά το συγκριτικά μέτριο κόστος (18.470 €/y).

Να σημειωθεί πως ο παρών υπολογισμός κόστους απολύμανσης και αποχλωρίωσης επικεντρώνεται αποκλειστικά στις θεωρητικά και πρακτικά απαιτούμενες ποσότητες των εξεταζόμενων χημικών ουσιών, συγκεκριμένα του διοξειδίου του χλωρίου, του θειοθειικού νατρίου, του θειώδους νατρίου και του μεταδιθειώδους νατρίου, καθώς και το αντίστοιχο κόστος προμήθειάς τους. Στην ανάλυση δεν περιλαμβάνονται επιπλέον δαπάνες που σχετίζονται με την μεταφορά, την αποθήκευση, τον χειρισμό, τον εξοπλισμό δόσομέτρησης, την συντήρηση, την κατανάλωση ενέργειας ή την διαχείριση υπολειμμάτων και παραπροϊόντων. Η ενσωμάτωση αυτών των παραμέτρων απαιτεί μια πιο εκτενή τεchnοοικονομική προσέγγιση, η οποία υπερβαίνει το πεδίο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Η απολύμανση του νερού με ClO_2 αποτελεί διαδεδομένη πρακτική για την εξουδετέρωση παθογόνων μικροοργανισμών, ωστόσο, η παρουσία υπολειμματικού ClO_2 μετά την απολύμανση, δημιουργεί ανάγκη για αποτελεσματική αποχλωρίωσης, ιδίως λόγω των πιθανών αρνητικών επιπτώσεων των ανόργανων παραπροϊόντων (χλωριώδη και χλωρικά άλατα). Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση και αξιολόγηση πέντε χημικών ουσιών ως προς την αποτελεσματικότητα και το κόστος χρήσης τους για την αποχλωρίωση υπολειμματικού ClO_2 , με στόχο την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου για εφαρμογές μικρής και μεσαίας κλίμακας.

Η μελέτη περιλάμβανε δύο φάσης και χωριζόταν στην πειραματική αξιολόγηση της αποδοτικότητας των χημικών σε εργαστηριακή κλίμακα και οικονομική ανάλυση κόστους για μια δεδομένη παροχή νερού. Στο πρώτο μέρος, οι χημικές ουσίες που εξετάστηκαν ήταν το θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), το μεταδιθειώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) και το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3). Οι δοκιμές περιλάμβαναν διάφορες ποσότητες κάθε ουσίας, σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ClO_2 , προκειμένου να καταγραφούν οι καμπύλες αποτελεσματικότητας και να διαπιστωθούν πιθανά φαινόμενα κορεσμού ή υπολειπόμενης δράσης.

Τα αποτελέσματα του πειράματος κατέδειξαν σημαντικές διαφορές ως προς την αποδοτικότητα των διάφορων χημικών ουσιών. Το Na_2SO_3 παρουσίασε εξαιρετική απόδοση, επιτυγχάνοντας αποχλωρίωση της τάξεως του 98,7 % ακόμη και με πολύ μικρή απαιτούμενη ποσότητα ($2,1 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$ για συγκέντρωση $0,79 \text{ mg/L ClO}_2$), καθιστώντας το την πιο αποδοτική επιλογή σε όρους απόδοσης ανά μονάδα μάζας. Το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ εμφάνισε υψηλή αποδοτικότητα (97,4 %), ωστόσο απαιτούσε μεγαλύτερες ποσότητες, κάτι που επηρεάζει την πρακτικότητα της εφαρμογής του, υποδηλώνοντας υψηλότερο λειτουργικό κόστος. Το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις στην αποδοτικότητα ανάλογα με την μορφή του, καθώς σε μορφή σκόνης παρείχε περιορισμένη και ασταθή απόδοση (48-87 %), ενώ σε μορφή δισκίων πέτυχε σχεδόν πλήρη αποχλωρίωση (μέχρι 98,5 %), αποδεικνύοντας ότι η φυσική μορφή του χημικού επηρεάζει καθοριστικά την αποτελεσματικότητα. Από τους Πίνακες 3.1 έως 3.5 καταδείχθηκε ότι το θειοθειικό νάτριο σε μορφή δισκίου αποτελεί τον πιο αποτελεσματικό αποχλωριωτικό παράγοντα, επιτυγχάνοντας υψηλές τιμές σταθεράς ρυθμού (έως $9,75 \cdot 10^{-1} \text{ 1/min}$) και μέσου ρυθμού αντίδρασης ($2,60 \cdot 10^{-1} \text{ mg/L/min}$), με αποδόσεις απομάκρυνσης άνω του 99%. Η ταχύτητα και η πληρότητα της αντίδρασης το καθιστούν ιδανικό για εφαρμογές σε συστήματα συνεχούς ροής, καθώς απαιτεί μικρό χρόνο επαφής και περιορισμένο όγκο αντιδραστήριου, συμβάλλοντας σε μια τεχνικά και οικονομικά αποδοτική λύση αποχλωρίωσης χωρίς την ανάγκη σύνθετων συστημάτων ελέγχου.

Στο δεύτερο σκέλος της μελέτης πραγματοποιήθηκε τεχνοοικονομική αξιολόγηση για τα χημικά το θειοθειικό νάτριο, το θειώδες νάτριο και το μεταδιθειώδες νάτριο, σε εγκατάσταση επεξεργασίας νερού με ημερήσια μέγιστη δυναμικότητα 10.000 m^3 . Η αξιολόγηση βασίστηκε στο κόστος προμήθειας του ClO_2 , του μέσου αποχλωρίωσης και χρήσης των χημικών, συναρτήσει της απαιτούμενης ποσότητας και της αποδοτικότητάς τους και παρήγαγε κρίσιμα συμπεράσματα ως προς την βιωσιμότητα της κάθε επιλογής.

Η τεχνοοικονομική αξιολόγηση ανέδειξε το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ως την πιο οικονομική επιλογή μεταξύ των αποχλωριωτικών που δοκιμάστηκαν (9.260 €/y), συνδυάζοντας υψηλή απόδοση και σχετικά χαμηλή κατανάλωση (10.290 kg/y), καθιστώντας το ιδανικό για εφαρμογές που ζητείται ισορροπία απόδοσης και κόστους. Το Na_2SO_3 αποδείχθηκε ως η πλέον συμφέρουσα επιλογή, καθώς παρότι έχει ελαφρώς υψηλότερο κόστος (10.230 €/y), πλεονεκτεί σε όρους χαμηλότερης κατανάλωσης (6.820 kg/y), καθιστώντας το κατάλληλο για περιπτώσεις με περιορισμούς αποθήκευσης και διαχείρισης. Το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ λόγω του σχετικά υψηλού κόστους (18.470 €/y) και της υψηλής ετήσιας κατανάλωσης (16.790 kg/y), δημιουργεί πρακτικά ζητήματα σε όρους λειτουργικών απαιτήσεων και εφοδιασμού του χημικού.

Συνοψίζοντας, η ανάλυση ανέδειξε το Na_2SO_3 ως την πλέον κατάλληλη χημική ουσία για αποχλωρίωση του ClO_2 σε εφαρμογές όπου απαιτείται ισορροπία μεταξύ υψηλής αποτελεσματικότητας και χαμηλού κόστους. Η ικανότητά του να επιτυγχάνει σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του ClO_2 με ελάχιστη ποσότητα χημικού, σε συνδυασμό με την εξαιρετική οικονομική του αποδοτικότητα, το καθιστά ιδανικό για εφαρμογή σε εγκαταστάσεις. Σε περιπτώσεις όπου προέχει η επίτευξη της μέγιστης αποδοτικότητας αποχλωρίωσης, ανεξαρτήτως κόστους, το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ αποτελεί μια εξαιρετικά αποτελεσματική εναλλακτική. Η χρήση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ενδείκνυται κυρίως όταν απαιτείται ευκολία στην χρήση και σταθερή αποτελεσματικότητα, ενώ το NH_4Cl δεν συνίσταται λόγω της χαμηλής αποδοτικότητάς του.

Η συνολική αξιολόγηση αποδεικνύει ότι η επιλογή του κατάλληλου αποχλωριωτικού πρέπει να βασίζεται όχι μόνο στην καθαρά τεχνική αποδοτικότητα, αλλά και στην οικονομική βιωσιμότητα, καθώς και στην φύση και κλίμακα της εκάστοτε εφαρμογής.

Για την συμπλήρωση των συμπερασμάτων της παρούσας μελέτης, κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω διερεύνηση της αποδοτικότητας των εξεταζόμενων χημικών ουσιών μέσω πειραμάτων μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας και σε ευρύτερη κλίμακα, με στόχο την εξαγωγή πιο αντιπροσωπευτικών δεδομένων ως προς την εφαρμογή τους σε πραγματικές συνθήκες. Επιπλέον, η μελέτη της συμπεριφοράς των αποχλωριωτικών σε διαφορετικές θερμοκρασίες και τιμές pH θα μπορούσε να αναδείξει κρίσιμες παραμέτρους που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αποχλωρίωσης και συμβάλει στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας για ένα ευρύτερο φάσμα λειτουργικών συνθηκών.

Κεφάλαιο 6: Βιβλιογραφία

- Abou-Elela, S., El-Sayed, M., El-Gendy, & Aboutaleb, E. (2012). Comparative Study of Disinfection of Secondary Treated Wastewater Using Chlorine, UV and Ozone. *Journal of Applied Sciences Research*, 10.
- Akshaya, K., Kavitha, S., Kannah Ravi, Y., Rajaguru, P., & Rajesh Banu, J. (2025). Calcium hypochlorite assisted energetically efficient sonic hydrolysis of waste activated sludge for cost effective biogas production. *Fuel*, 381, 133217. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133217>
- Almonacid Garrido, M. C., Villanueva-Suárez, M. J., Montes Martín, M. J., Garcia-Alonso, A., & Tenorio Sanz, M. D. (2024). Prevalence and distribution of Legionella in municipal drinking water supply systems in Madrid (Spain) and risk factors associated. *Science of The Total Environment*, 954, 176655. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2024.176655>
- Amarasiri, M., Kobayashi, H., Furukawa, T., Sano, D., & Sei, K. (2024). Degradation of extracellular antibiotic resistance genes using peracetic acid (PAA) and performic acid (PFA). *Environmental Technology & Innovation*, 36, 103862. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103862>
- Amin, M., Hashemi, H., Mohammadi, A., & Hung, Y. (2013). A review on wastewater disinfection. *Int J Env Health Eng*, 2, 1–9. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.113209>
- Bagchi, D., & Kelley Jr, R. T. (1991). *Selecting a Dechlorinating Chemical for a Wastewater Treatment Plant in Georgia*.
- Bartram, J., Bentham, R., E, B., P, C., Crespi, S., Lee, J., & Lee, S. (2007). Approaches to Risk Management. In *Cornell Hotel and Restaurant Administration Quarterly - CORNELL HOTEL RESTAUR ADMIN Q* (Vol. 31, pp. 59–73).
- Benabbou, A. A., Amrouche, L., Benhabiles, O., Bendeddouche, B., Mahidine, S., Rahal, K., Guesmi, F., & Hamrouni, B. (2024). Study of the effectiveness of microfiltration, solar disinfection, photocatalysis, and UV-C254 radiation on water contaminated by Legionella pneumophila. *Desalination and Water Treatment*, 318, 100371. <https://doi.org/10.1016/J.DWT.2024.100371>
- Clough, S. R. (2014). Sodium Sulfite. In P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* (pp. 341–343). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01032-0>
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2018). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Dore, M. H. I., Singh, R. G., Achari, G., & Khaleghi-Moghadam, A. (2013). Cost scenarios for small drinking water treatment technologies. *Desalination and Water Treatment*, 51(16–18), 3628–3638. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.751148>

- DPD Method 1 Method 8021. (2014). *USEPA DPD Method 1 Method 8021 0.02 to 2.00 mg/L Cl₂ Powder Pillows or AccuVac[®] Ampuls Table 2 Instrument-specific information for AccuVac Ampuls Instrument Adapter Sample cell.*
- Dutta, N., Usman, M., Ashraf, M. A., Luo, G., & Zhang, S. (2022). Efficacy of emerging technologies in addressing reductive dechlorination for environmental bioremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 3, 100065. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hazl.2022.100065>
- El-Manharawy, S., & Hafez, A. (2000). Technical management of RO system. *Desalination*, 131(1), 173–188. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)90017-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)90017-1)
- EPA. (1996). *Ultraviolet light disinfection technology in drinking water application-an overview.*
- EPA. (1999). *Wastewater Technology Fact Sheet Chlorine Disinfection.*
- EPA. (2000). *Wastewater Technology Fact Sheet Dechlorination.*
- EPA. (2016). *Technologies for Legionella Control in Premise Plumbing Systems: Scientific Literature Review.*
- Ezugbe, E., & Rathilal, S. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 10, 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
- Fazal, S., Zhang, B., Zhong, Z., Gao, L., & Chen, X. (2015). Industrial Wastewater Treatment by Using MBR (Membrane Bioreactor) Review Study. *Journal of Environmental Protection*, 06, 584–598. <https://doi.org/10.4236/jep.2015.66053>
- Gan, W., Huang, H., Yang, X., Peng, Z., & Chen, G. (2016). *Supporting Information: Disinfection byproducts in mixed chlorine dioxide and chlorine water treatment.*
- Gopal, K., Tripathy, S. S., Bersillon, J. L., & Dubey, S. P. (2007). Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.10.063>
- Hillbrothers. (2007). *Material Safety Data Sheet *** Section 1-Chemical Product and Company Identification ***** Section 2-Composition / Information on Ingredients ***** Section 3-Hazards Identification ***.*
- Hillbrothers. (2010). *Material Safety Data Sheet Material Name: Ammonium Chloride ** * Section 1-Chemical Product and Company Identification ***.*
- Horváth, A. K., & Nagypál, I. (1998). Kinetics and Mechanism of the Reaction between Thiosulfate and Chlorine Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(37), 7267–7272. <https://doi.org/10.1021/jp981714n>
- Hua, G., & Reckhow, D. A. (2007). Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research*, 41(8), 1667–1678. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.01.032>

- Ibanez, J. G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., & Singh, M. M. (2007). *Environmental chemistry: fundamentals*. Springer Science & Business Media.
- Jarvis, P., Autin, O., Goslan, E., & Hassard, F. (2019). Application of Ultraviolet Light-Emitting Diodes (UV-LED) to Full-Scale Drinking-Water Disinfection. *Water*, 11, 1894. <https://doi.org/10.3390/w11091894>
- Jefri, U. H. N. M., Khan, A., Lim, Y. C., Lee, K. S., Liew, K. Bin, Kassab, Y. W., Choo, C. Y., Al-Worafi, Y. M., Ming, L. C., & Kalusalingam, A. (2022). A systematic review on chlorine dioxide as a disinfectant. In *Journal of Medicine and Life* (Vol. 2022, Issue 3, pp. 313–318). Carol Davila University Press. <https://doi.org/10.25122/jml-2021-0180>
- Jiang, Y., Qiao, Y., Jin, R., Jia, M., Liu, J., He, Z., & Liu, Z. (2024). Application of chlorine dioxide and its disinfection mechanism. *Archives of Microbiology*, 206(10), 400. <https://doi.org/10.1007/s00203-024-04137-7>
- Ju, F., Chen, L., Kong, Y., Ma, T., Zhang, C., & Chen, Z. (2024). Abiotic chlorination of organic matter in the soil environment: A simulation study. *Organic Geochemistry*, 104877. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2024.104877>
- Katz, A., & Narkis, N. (2001). Removal of chlorine dioxide disinfection by-products by ferrous salts. *Water Research*, 35(1), 101–108. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00250-5)
- Kesar, S., & Bhatti, M. S. (2022). Chlorination of secondary treated wastewater with sodium hypochlorite (NaOCl): An effective single alternate to other disinfectants. *Heliyon*, 8(11), e11162. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11162>
- Khan, S. K., Dutta, J., Ahmad, I., & Rather, M. A. (2024). Nanotechnology in aquaculture: Transforming the future of food security. *Food Chemistry: X*, 101974. <https://doi.org/10.1016/J.FOCHX.2024.101974>
- Kilvington, S., & Price, J. (1990). Survival of *Legionella pneumophila* within cysts of *Acanthamoeba polyphaga* following chlorine exposure. *Journal of Applied Bacteriology*, 68(5), 519–525.
- Kizilaslan, M., Demirel, E., & Aral, M. (2019). Efficiency Enhancement of Chlorine Contact Tanks in Water Treatment Plants: A Full-Scale Application. *Processes*, 7, 551. <https://doi.org/10.3390/pr7090551>
- Korn, C., Andrews, R. C., & Escobar, M. D. (2002). Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. *Water Research*, 36(1), 330–342. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00194-4)
- Lem, W., & Muller, J. (2017). *UV Disinfection for Municipal Wastewater-A Growing Trend*. www.trojanuv.com
- Maeda, Y. (2022). Roles of Sulfites in Reverse Osmosis (RO) Plants and Adverse Effects in RO Operation. *Membranes*, 12. <https://doi.org/10.3390/membranes12020170>

- Marchesi, I., Ferranti, G., Bargellini, A., Marchegiano, P., Predieri, G., & Stout, J. (2013). Monochloramine and chlorine dioxide for controlling *Legionella pneumophila* contamination: Biocide levels and disinfection by-product formation in hospital water networks. *Journal of Water and Health*, 11, 738–747. <https://doi.org/10.2166/wh.2013.079>
- Medir, M., & Giral, F. (1982). Stability of chlorine dioxide in aqueous solution. *Water Research*, 16(9), 1379–1382. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90221-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90221-4)
- Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). McGraw-Hill New York.
- Mkilima, T., Sabitov, Y., Shakhmov, Z., Abilmazhenov, T., Tlegenov, A., Jumabayev, A., Turashev, A., Kaliyeva, Z., & Utebergenova, L. (2024). Exploring the potential of biofunctionalized agricultural waste adsorbents integrated with UV-LED disinfection for enhanced wastewater treatment. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100691. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2024.100691>
- Moore, N., Ebrahimi, S., Zhu, Y., Wang, C., Hofmann, R., & Andrews, S. (2021). A comparison of sodium sulfite, ammonium chloride, and ascorbic acid for quenching chlorine prior to disinfection byproduct analysis. *Water Supply*, 21. <https://doi.org/10.2166/ws.2021.059>
- Moreno, C., Blas, I. de, Miralles, F., Apraiz, D., & Catalan, V. (1997). A simple method for the eradication of *Legionella pneumophila* from potable water systems. *Canadian Journal of Microbiology*, 43(12), 1189–1196.
- Murray, A. L., Kumpel, E., Peletz, R., Khush, R. S., & Lantagne, D. S. (2017). The effect of sodium thiosulfate dechlorination on fecal indicator bacteria enumeration: laboratory and field data. *Journal of Water and Health*, 16(1), 70–77. <https://doi.org/10.2166/wh.2017.077>
- Naddeo, V., Cesaro, A., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D., & Belgiorno, V. (2014). Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation-a critical review. *Global Nest Journal*, 16, 561–577.
- NAKANISHI, T., HIROSE, M., ASADA, Y., & ITOH, S. (2024). *Legionella* community dynamics in a drinking water distribution system: Impact of residual chlorine depletion. *Science of The Total Environment*, 956, 177302. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2024.177302>
- National Research Council. (1987). Drinking Water and Health, Volume 7. In *Drinking Water and Health, Volume 7*. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/1008>
- New Jersey Department of Health and Senior Services. (2005). *SODIUM METABISULFITE HAZARD SUMMARY REASON FOR CITATION HOW TO DETERMINE IF YOU ARE BEING EXPOSED*.
- Oh, J. H., & Jang, A. (2016). Application of chlorine dioxide (ClO₂) to reverse osmosis (RO) membrane for seawater desalination. *Journal of the Taiwan Institute of*

- Chemical Engineers*, 68, 281–288.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.006>
- Ostroumov, S. A. (2004). On the Biotic Self-purification of Aquatic Ecosystems: Elements of the Theory. In *Translated from Doklady Akademii Nauk* (Vol. 396, Issue 1).
- Perujo, N., Neuert, L., Fink, P., & Weitere, M. (2024). Saturation of intracellular phosphorus uptake and prevalence of extracellular phosphorus entrapment in fluvial biofilms after long-term P pulses: Implications for river self-purification. *Science of The Total Environment*, 952, 175976.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2024.175976>
- Pescod, M. B. (1992). Wastewater treatment and use in agriculture-FAO irrigation and drainage paper 47. *Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome*.
- Qu, X., Alvarez, P. J. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12), 3931–3946.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.09.058>
- Roque, M., Gomes, J., Reva, I., Valente, A., Simões, N., Morais, P., Durães, L., & Martins, R. (2023). An Opinion on the Removal of Disinfection Byproducts from Drinking Water. *Water*, 15, 1724. <https://doi.org/10.3390/w15091724>
- Sahu, S., & Palai, D. (2018). *DESIGN, COMMISSIONING & MAINTENANCE OF SEWAGE TREATMENT PLANT*. 05.
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>
- Sari, A., Rhamadani, F., Amanah, N. L., & Nugroho, A. (2022). Study of Efficiency and Reaction Rates Dechlorination of Nata De Coco Wastewater Using Sodium Thiosulfate. *Journal of Emerging Supply Chain, Clean Energy, and Process Engineering*, 1, 107–116. <https://doi.org/10.57102/jescee.v1i2.17>
- Schmidt, W., Böhme, U., Sacher, F., & Brauch, H.-J. (2000). Minimization Of Disinfection By-Products Formation In Water Purification Process Using Chlorine Dioxide — Case Studies. *Ozone-Science & Engineering - OZONE-SCI ENG*, 22, 215–226.
<https://doi.org/10.1080/01919510008547222>
- Selatile, M. K., Ray, S. S., Ojijo, V., & Sadiku, R. (2018). Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. *RSC Advances*, 8(66), 37915–37938. <https://doi.org/10.1039/C8RA07489E>
- Shin, H.-S. (2011). Simultaneous reduction of by-products of chlorine dioxide and chlorine using Fe(II)–Al(III) coagulant mixture. *Water Science & Technology: Water Supply*, 11, 318. <https://doi.org/10.2166/ws.2011.054>
- SOLVAY. (2011). *Product Safety Summary*.
- Sorlini, S., Gialdini, F., Biasibetti, M., & Collivignarelli, C. (2014). Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate

formation. *Water Research*, 54, 44–52.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.01.038>

Tso, L. : (2014). *Health and Safety Executive Legionnaires' disease*. www.tsoshop.co.uk

Uso, E. (2013). *SODIUM THIOSULFATE 1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION*
PRODUCT NAME: Secohypo TM Anhydrous and Sodium Thiosulfate Pentahydrate.

von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research*, 37(7), 1469–1487. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)

Wang, Z., Ma, J., Tang, C. Y., Kimura, K., Wang, Q., & Han, X. (2014). Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. *Journal of Membrane Science*, 468, 276–307.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.060>

World Chlorine Council. (2013). *Chlorine Disinfection: Essential to Global Sustainable Development Goals*.
http://www.unicef.org/media/files/UNICEF_P_D_complete_0604.pdf,

World Health Organization. (1990). Epidemiology, prevention and control of legionellosis: memorandum from a WHO meeting. *Bull World Health Org*, 68, 154–164.

World Health Organization. (2003). *Chlorine in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.

Zhang, Y., Wu, B., Xu, H., Liu, H., Wang, M., He, Y., & Pan, B. (2016). Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*, 3–4, 22–39.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.004>

Γκίκας Π., 2020, σημειώσεις μαθήματος: Σχεδιασμός περιβαλλοντικών εγκαταστάσεων και εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Εγκ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 52450/2019 'Λήψη μέτρων διασφάλισης της Δημόσιας Υγείας μετά από έντονα καιρικά και πλημμυρικά φαινόμενα', ΦΕΚ 12-7-2019

ΚΥΑ 5673/400/1997, 'Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων', ΦΕΚ 192/Β/14-3-1997

ΚΥΑ ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ. 38295/2007 'Τροποποίηση της Υγειονομικής Διάταξης κοινής υπουργικής απόφασης Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998', ΦΕΚ 630/Β/26-4-2007

ΚΥΑ 145116/2011 'Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις', ΦΕΚ 354/8-3-2011

ΚΥΑ. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 27829/2023 'Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της Οδηγίας (ΕΕ) 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2020 (L435/1, 23.12.2020)' (ΦΕΚ 3525/Β` 25.5.2023)

Κ.Υ.Α Υ2/2600/2001, Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998, ΦΕΚ 892/Β` 11.7.2001

ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2020/2184 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 16ης Δεκεμβρίου 2020 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης (αναδιατύπωση), 2020, Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Χρυσικόπουλος Κ.Β., 2022, Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων, εκδόσεις Τζιόλα, 2^η έκδοση

Chaskos, Επεξεργασία νερού, Σύστημα λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας UV 11/2, 2025

Enflow, Προϊόντα, τεχνολογίες επεξεργασίας νερού, απολύμανση, 2025

European Commission, Drinking Water Directive (2020/2184), 2020

Hydrotech, αντίστροφη όσμωση RO, επαγγελματικές μονάδες, 2025

TEMAK, 2020. Συστήματα επεξεργασίας νερού, Χλωριωτές, 2025

TEMAK, 2020. Water treatment with reverse osmosis technology, 2025