

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η απολύμανση έχει καταστεί αναγκαία στην σύγχρονη κοινωνία σε παγκόσμιο επίπεδο. Αφορά πολλούς τομείς στο θέμα της καθημερινής υγιεινής και επιβίωσης των ανθρώπων αλλά και της προστασίας του περιβάλλοντος. Στον τομέα της επεξεργασίας των αστικών αποβλήτων στις εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών, το στάδιο της απολύμανσης παίζει σημαντικό ρόλο τόσο σε περιβαλλοντικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο δημόσιας ασφάλειας και υγιεινής. Αυτό γιατί το επεξεργασμένο πλέον απόβλητο θα διοχετευτεί σε κάποιον αποδέκτη (θάλασσα, λίμνη, υπέδαφος) έτσι ώστε αν η επεξεργασία του (απολύμανση) δεν είναι ικανοποιητική, αυτό θα έχει επιπτώσεις στη υγεία του ανθρώπου, όσο και στο περιβάλλον όπου με τη σειρά του πάλι θα επηρεάσει τον άνθρωπο.

Σκοπός της απολύμανσης είναι η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, ώστε να αποφεύγεται η μετάδοση ασθενειών μέσω του αποδέκτη, στον οποίο διοχετεύονται τα απόβλητα. Είναι το τελευταίο στάδιο στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και το μοναδικό με αποκλειστικό σκοπό την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Αν και γίνεται μερική απομάκρυνση ή καταστροφή τους και στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας μιας μονάδας βιολογικού καθαρισμού, η απολύμανση είναι αναγκαία και εφαρμόζεται στις περισσότερες μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Αποτέλεσμα της μικροβιολογικής μόλυνσης σε ένα αποδέκτη είναι η μετάδοση στον άνθρωπο πολλών παθογόνων μικροοργανισμών, καθώς επίσης η διαταραχή της ισορροπίας και ο αφανισμός θαλάσσιων κοινοτήτων και οικοσυστημάτων, αλλά και η αισθητική αλλοίωση του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Η παρουσία ολικών κολοβακτηριδίων (*Total Coli*) είναι μια γενική ένδειξη μόλυνσης στα απόβλητα και συγκεκριμένα στα επεξεργασμένα υγρά αστικά απόβλητα με τα οποία και η παρούσα εργασία ασχολείται. Μια τυπική σύσταση ολικών κολοβακτηριδίων σε υγρά αστικά απόβλητα κυμαίνεται από  $10^6 - 10^9$  Total Coli σε 100ml αποβλήτου. Η μολυσματική δόση για τον άνθρωπο ποικίλλει από ένα μικροβιακό κύτταρο μέχρι πολλές χιλιάδες και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του δέκτη (ηλικία, φυσική κατάσταση κ.λ.π.)

Η απολύμανση είναι η σημαντικότερη διαδικασία κατεργασίας ύδατος για την

παρεμπόδιση της εξάπλωσης μολυσματικών ασθενειών. Η απολύμανση οδηγεί στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών ενώ ταυτόχρονα αποτρέπει την ανάπτυξή τους. Οι κίνδυνοι από τους παθογόνους μικροοργανισμούς εξαιτίας έλλειψης απολύμανσης είναι σημαντικοί και βασίζονται στα πολυάριθμα ανθρώπινα στοιχεία επιδημιολογίας. Οι μέθοδοι απολύμανσης μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κύριες ομάδες: 1) τις φυσικές και 2) τις χημικές μεθόδους απολύμανσης. Στόχος κάθε μεθόδου απολύμανσης είναι η εκμηδένιση παθογόνων οργανισμών προκαλώντας:

- ✚ Αμετάκλητη καταστροφή των κυττάρων,
- ✚ παρεμπόδιση των μεταβολικών διαδικασιών,
- ✚ διάσπαση στη βιοσύνθεση και την ανάπτυξη.

Η συμμετοχή του κάθε μηχανισμού δεν είναι η ίδια αλλά εξαρτάται από το είδος εκάστοτε οργανισμού και του χρησιμοποιούμενου μέσου απολύμανσης. Οι μηχανισμοί που θεωρούνται ως καθοριστικοί για την αποδοτικότητα της απολύμανσης είναι η οξείδωση ή η καταστροφή του κυψελοειδούς τοίχου (μαζί με την ενδοκυτταρική αποσύνθεση), η διάχυση του απολυμαντικού μέσου εντός των κυττάρων και η διάσπαση των διαδικασιών ζωής.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

### **2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ**

Η απολύμανση είναι μια λειτουργία με την οποία οι ζωντανοί, ενδεχομένως μολυσματικοί οργανισμοί, σκοτώνονται. Η αποστείρωση δεν πρέπει να συγχέεται με την απολύμανση. Η αποστείρωση συνεπάγεται την καταστροφή όλων των ζωντανών στοιχείων σε ένα μέσο. Η απολύμανση μπορεί να επιτευχθεί μέσω της εφαρμογής θερμότητας, φωτός (ακτινοβολίας), οξειδωτικών χημικών ουσιών, οξέων και αλκαλίων, ιόντων μετάλλων, και χημικών ουσιών ενεργής επιφάνειας (Wastewater Disinfection, 1996).

Η απολύμανση είναι συνήθως το τελευταίο στάδιο στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και έχει ως στόχο την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, πριν την τελική τους διάθεση. Όλες οι μέθοδοι απολύμανσης που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα, στοχεύουν στην καταστροφή των βακτηριδίων, ιών και των λοιπών μικροοργανισμών που πιθανόν να είναι μολυσματικοί, ή μπορούν να εξελιχθούν σε τέτοιους (Δελήμπασης Κ., 2001).

### **2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ**

Η απολύμανση γίνεται με τη χρήση χημικών ουσιών ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ή με φυσικά μέσα (υπεριώδης ακτινοβολία, θερμότητα). Το πιο συνηθισμένο μέσο απολύμανσης είναι το χλώριο, ενώ υπάρχουν και άλλα απολυμαντικά που συνήθως χρησιμοποιούνται εναλλακτικά, όπως το όζον ( $\text{O}_3$ ) και η υπεριώδης ακτινοβολία (UVC).

#### **2.2.1 Χλωρίωση**

Η χλωρίωση αποτέλεσε την πρώτη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την απολύμανση τόσο των υγρών αποβλήτων, όσο και του πόσιμου νερού. Τα πρώτα όμως προβλήματα ανέκυψαν στις αρχές της δεκαετίας του '40 στις Η.Π.Α. (δυσάρεστη γεύση και οσμή). Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, αλλά και θεμάτων που σχετίζονται με την ασφαλή διαχείριση των εγκαταστάσεων απολύμανσης, την ελάττωση των επιπτώσεων των παραπροϊόντων απολύμανσης, τη

μείωση του λειτουργικού κόστους και φυσικά τη βελτίωση της απολυμαντικής δράσης, αναπτύχθηκαν, παράλληλα και με τις τεχνολογικές εξελίξεις, νέες μέθοδοι απολύμανσης, ή και παραλλαγές της απολύμανσης με χλώριο (όπως διοξείδιο του χλωρίου:  $\text{ClO}_2$  και υποχλωριώδες νάτριο:  $\text{NaOCl}$ ) (Δελήμπασης Κ., 2001).

Η προσθήκη αέριου χλωρίου στο νερό χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η φορά της δεύτερης αντίδρασης εξαρτάται κυρίως από το pH αλλά και απ' τη θερμοκρασία. Για υψηλές τιμές του pH η φορά της αντίδρασης είναι προς τα δεξιά οπότε και παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{OCl}^-$ , με αντίστοιχη μείωση του  $\text{HOCl}$ . Αυτό έχει μεγάλη σημασία για την απόδοση της χλωρίωσης καθόσον το  $\text{HOCl}$  είναι 40-80 φορές πιο δραστικό απολυμαντικό από το  $\text{OCl}^-$ . Το  $\text{OCl}^-$  και το  $\text{HOCl}$  αποτελούν το «ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο» (Στάμου και Βογιατζής).

Στην περίπτωση του χλωρίου ο οξειδωτικός φορέας είναι το υποχλωριώδες οξύ και απαιτείται η διάχυση του μέσα από την κυτταρική μεμβράνη για την καταστροφή του κυτταρικού υλικού (Δελήμπασης Κ., 2001). Αν και ο τρόπος με τον οποίο το χλώριο καταστρέφει τους μικροοργανισμούς δεν είναι απόλυτα εξακριβωμένος, για τα βακτηρίδια η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι το χλώριο διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη τους και αδρανοποιεί ορισμένα ένζυμα που είναι απαραίτητα για τη ζωή τους. Επειδή η αντίδραση χλωρίου – ενζύμων είναι αντιστρέψιμη σε χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου είναι δυνατόν τα ένζυμα να επανασχηματισθούν και να συνεχίσουν τη λειτουργία τους. Για τους ιούς και ορισμένους άλλους μικροοργανισμούς η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι το χλώριο επιδρά κατευθείαν στο DNA και RNA του πυρήνα τους. Η αδρανοποίηση των ενζύμων ή των DNA και RNA των μικροοργανισμών προϋποθέτει τη διείσδυση του χλωρίου μέσα στο κύτταρο. Επειδή οι περισσότεροι μικροοργανισμοί όμως έχουν μέσα στο νερό αρνητικό φορτίο, το  $\text{OCl}^-$  απωθείται και διεισδύει δύσκολα (λόγω του ομώνυμου φορτίου) ενώ το  $\text{HOCl}$  πλησιάζει και διεισδύει ευκολότερα στο κύτταρο και έτσι έχει μεγαλύτερη απολυμαντική δράση από το  $\text{OCl}^-$  (Στάμου και Βογιατζής).

Οι βασικές μορφές με τις οποίες χρησιμοποιείται το χλώριο ως απολυμαντικό είναι:

α) υγρό-αέριο χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )

β) υποχλωριώδες νάτριο ή ασβέστιο ( $\text{NaOCl}$  ή  $\text{Ca(OCl)}_2$ )

γ) διοξείδιο του χλωρίου ( $\text{ClO}_2$ ).

Η διαδικασία επιλογής της πιο κατάλληλης μορφής για μια συγκεκριμένη περίπτωση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μέγεθος και το κόστος της εγκατάστασης χλωρίωσης, ο επιδιωκόμενος βαθμός απολύμανσης, η διαθεσιμότητα των υλικών που απαιτούνται για τη συνεχή λειτουργία της εγκατάστασης, οι απαιτήσεις εξοπλισμού και προσωπικού για τη λειτουργία – συντήρηση, η μεταφορά και αποθήκευση του υλικού καθώς και η ασφάλεια του συνόλου της εγκατάστασης (Στάμου και Βογιατζής).

Στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων του Δήμου Χανίων χρησιμοποιείται το υποχλωριώδες νάτριο για την χλωρίωση, αυτό χρησιμοποιήθηκε και στα πειράματα της παρούσας εργασίας.



Το χλώριο από μόνο του έχει υψηλή διαλυτότητα (7000 mg/l) και αφήνει κάποια υπολειμματική ποσότητα χλωρίου κατά την απολύμανση του αποβλήτου, εξασφαλίζοντας έτσι την ασφάλεια στη διάθεσή του, αφού συνεχίζει κατά κάποιο βαθμό την απολυμαντική του δράση και στον αποδέκτη (S.S. Phull *et al.*, 1999).

### **2.2.2 Υπεριώδης Ακτινοβολία**

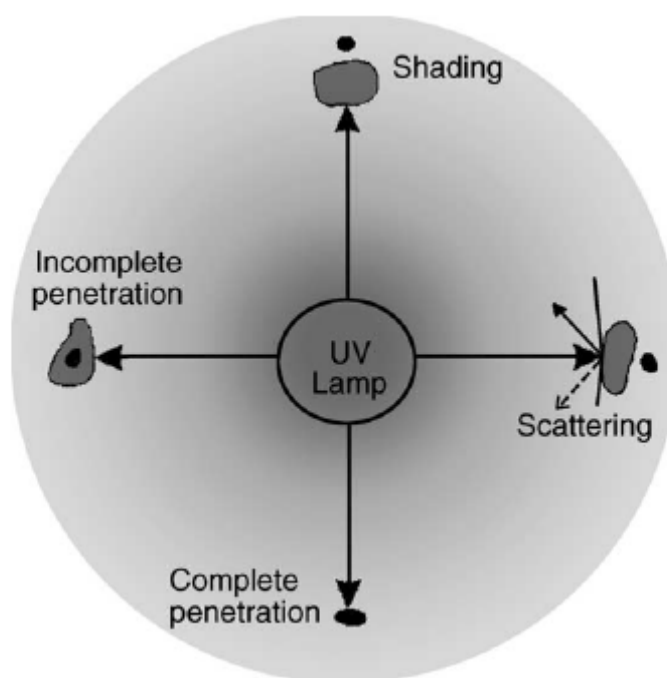
Η υπεριώδης ακτινοβολία ή αλλιώς UV (Ultra Violet) ενέργεια βρίσκεται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα μεταξύ του ορατού φωτός και των ακτίνων X και μπορεί καλύτερα να περιγραφεί ως αόρατη ακτινοβολία. Προκειμένου να σκοτωθούν οι μικροοργανισμοί, οι ακτίνες UV πρέπει στην κυριολεξία να χτυπήσουν το κύτταρο. Η UV ενέργεια διαπερνά την εξωτερική μεμβράνη των κυττάρων, περνά μέσω του σώματος κυττάρων και διασπά το DNA τους, αποτρέποντας την αναπαραγωγή. Ο βαθμός αδρανοποίησης από την υπεριώδη ακτινοβολία συσχετίζεται άμεσα με την δόση της UV ακτινοβολίας που εφαρμόζεται στο υγρό. Η δόση μετριέται σε μικρο-

Watt επί τα δευτερόλεπτα εφαρμογής ανά τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας που εκπέμπεται στο υγρό ( $\mu\text{Ws}/\text{cm}^2$ ) (Water Quality Control).

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μη-ιονίζουσα και έχει ένα εύρος μήκους κύματος από 100 – 400 nm. Αυτό το εύρος υποδιαιρείται σε τρεις ζώνες (S.S. Phull *et al.*, 1999).

- ✚ Την UVA (μεγάλου κύματος) από 315 – 400 nm,
- ✚ την UVB (μεσαίου κύματος) από 280 – 315 nm και
- ✚ την UVC (μικρού κύματος) από 100 – 280 nm.

Η ακτινοβολία από το υπεριώδες UV φως, εντείνει την απολύμανση και την κάνει μια εύχρηστη λύση. Η πιο κοινή πηγή UVC ακτινοβολίας είναι ένας λαμπτήρας ατμών υδραργύρου κατασκευασμένος από χαλαζία ή από παρόμοιο υλικό, όπου δεν απορροφάει στο έντονο και καταστρεπτικό μη αόρατο φως των 254 nm. Η υπεριώδης ακτινοβολία εκπέμπεται από τη δημιουργία ενός τόξου εντός της λάμπας ατμού υδραργύρου εξαιτίας ηλεκτρικής εκκένωσης. Για να εξασφαλιστεί η απολύμανση, το νερό πρέπει να είναι κατά το δυνατόν απαλλαγμένο από αιωρούμενα υλικά και ουσίες που απορροφούν το φως (Wastewater Disinfection, 1996).



**Εικόνα 2-1: Επίδραση των αιωρούμενων στερεών – σωματιδίων κατά την UV απολύμανση: ατελής διείσδυση, σκίαση και ανάκλαση ακτινοβολίας.**

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μια φυσική διαδικασία απολύμανσης και υπό αυτήν τη μορφή, έχει διάφορα θεμελιώδη χαρακτηριστικά που την διακρίνουν από τις χημικές διαδικασίες απολύμανσης (όπως η χλωρίωση). Η υπεριώδης ακτινοβολία επιτυγχάνει την απολύμανση προκαλώντας φωτο-βιοχημικές αλλαγές μέσα στους μικροοργανισμούς. Για να πραγματοποιηθεί μια φωτοχημική αντίδραση, δύο τουλάχιστον όροι πρέπει να ικανοποιούνται:

🌈 πρέπει να είναι διαθέσιμη ακτινοβολία ικανοποιητικής ενέργειας ώστε να μπορέσει να αλλάξει τους χημικούς δεσμούς,

🌈 η ακτινοβολία πρέπει να απορροφηθεί από το μόριο στόχος (οργανισμός).

Στην πλειοψηφία των UV εφαρμογών απολύμανσης, οι λαμπτήρες χαμηλής πίεσεως τόξων υδραργύρου, έχουν επιλεγεί ως πηγή UV ακτινοβολίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής ακτινοβολίας από αυτούς τους λαμπτήρες είναι μονοχρωματικό σε ένα μήκος κύματος ( $\lambda$ ) 254 nm.

Υπάρχουν και άλλα μήκη κύματος που είναι εμφανή στο φάσμα παραγωγής από έναν λαμπτήρα τόξων υδραργύρου χαμηλής πίεσεως. Το μήκος κύματος των 185 nm αντιπροσωπεύει την ακτινοβολία με πολύ υψηλότερη ενέργεια απ' ό,τι των 254 nm, αλλά αυτό το μήκος είναι ασήμαντο στις περισσότερες εφαρμογές λόγω της απορροφητικότητας του από το περίβλημα χαλαζία που περιβάλλει το λαμπτήρα και από τα υδάτινα συστατικά. Κάποια μήκη κύματος είναι εμφανή στο ορατό φάσμα ( $\lambda \geq 400$  nm). Η ακτινοβολία αυτών των μηκών κύματος είναι ατελέσφορη όσον αφορά στην απολύμανση και είναι υπεύθυνη για το απαλό μπλε χρώμα που επιδεικνύεται από τους λαμπτήρες χαμηλής πίεσεως (Wastewater Disinfection, 1996).

Η ενέργεια που συνδέεται με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$E_{\lambda} = \frac{h \cdot C}{\lambda} \cdot A$$

Όπου:

$E_{\lambda}$  = ακτινοβόλος ενέργεια που συνδέεται με το δεδομένο μήκος κύματος, kcal/einstein

$C$  = ταχύτητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ένα κενό =  $3 \cdot 10^{17}$  nm/s

$h = \text{σταθερά Planck} = 1,583 \cdot 10^{-37} \text{ kcal} \cdot \text{s}$

$\lambda = \text{μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, nm}$

$A = \text{αριθμός Avogadro} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ φωτόνια/einstein} .$

Όπως περιγράφεται ανωτέρω, η φωτοχημική αλλαγή είναι δυνατή μόνο εάν η ακτινοβολούμενη ενέργεια είναι διαθέσιμη να απορροφηθεί. Εκτενής έρευνα έχει δείξει ότι τα νουκλεϊνικά οξέα (όπως το δεσοξυριβονουκλεϊνικό οξύ (DNA) και το ριβονουκλεϊνικό οξύ (RNA)) και οι πρωτεΐνες απορροφούν αποτελεσματικά την UV ακτινοβολία. Ειδικότερα, αυτά τα υλικά απορροφούν έντονα εντός των μηκών κύματος:  $240 \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ . Επειδή οι χαμηλής πίεσεως λαμπτήρες τόξων υδραργύρου εκπέμπουν την πλειοψηφία της ακτινοβολίας τους σε ένα μήκος κύματος μέσα σε αυτό το εύρος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για να προκαλέσουν μια φωτο - βιοχημική αλλαγή στους μικροοργανισμούς (μετάλλαξη για την περίπτωση του DNA) (Wastewater Disinfection, 1996).

Αν και οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊνικά οξέα απορροφούν αποτελεσματικά την UV ακτινοβολία, θεωρείται ότι η πλειοψηφία της προσκληθείσας ζημίας εξαιτίας της UV ακτινοβολίας, οφείλεται στις βάσεις που συνθέτουν τα νουκλεϊνικά οξέα.

Η υπεριώδης ακτινοβολία ουσιαστικά δρα ως «στερωτικό» των μικροοργανισμών επιδιώκοντας να εμποδίσει τον πολλαπλασιασμό τους και συγκεκριμένα αλλοιώνοντας το DNA και RNA εμποδίζει τη μεταφορά γενετικού υλικού και άρα την αναπαραγωγή των μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά αρκετοί μικροοργανισμοί παρουσιάζουν την ικανότητα να επιδιορθώνουν μόνοι τους τις βλάβες του γενετικού υλικού (φωτοεπιδιόρθωση), αναιρώντας έτσι, κατά κάποιον τρόπο, την απολυμαντική επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Ο αρχικός μηχανισμός της υπεριώδους ακτινοβολίας στην αδρανοποίηση των μικροοργανισμών είναι η άμεση καταστροφή των κυψελοειδών νουκλεϊνικών οξέων (DNA, RNA). Το υπεριώδες φως, μήκους κύματος γύρω στα 260 nm προκαλεί την περισσότερη ζημιά στο κύτταρο. Το μήκος κύματος συμπίπτει πολύ με αυτό της μέγιστης απορρόφησης των νουκλεϊνικών οξέων. Οι λαμπτήρες χαμηλής πίεσεως υδραργύρου, εκπέμπουν περίπου το 92% του φωτός τους σε ένα μήκος κύματος στα 254 nm. Κατά συνέπεια, αυτοί οι λαμπτήρες είναι σχεδόν ιδανικές μικρές γεννήτριες υπεριώδους ακτινοβολίας (Wastewater Disinfection, 1996).



Όταν οι τραυματισμένοι οργανισμοί εκτίθενται σε ελαφριά ενέργεια σε μήκη κύματος μεταξύ 310 και 500 nm, η αρχική ακολουθία βάσεων αποκαθίσταται, και οι οργανισμοί μπορούν να αντιγραφούν κανονικά. Αυτό το φαινόμενο καλείται φωτοενεργοποίηση και ανακαλύφθηκε το 1949. Η επανενεργοποίηση δεν είναι ποτέ πλήρης, και μόνο ένα μέρος των οργανισμών που έχουν προσβληθεί, ανακτάται. Η δευτεροβάθμια ελαφριά επεξεργασία μειώνει την UV αδρανοποίηση με έναν σταθερό παράγοντα. Ο βαθμός επανενεργοποίησης είναι ανάλογος προς το χρόνο, την ένταση της έκθεσης και τη θερμοκρασία. Η αποκατάσταση από UV αδρανοποίηση μπορεί επίσης να λάβει χώρα και στο σκοτάδι. Η σκοτεινή επανενεργοποίηση απαιτεί όμως πολύ μεγαλύτερους χρόνους και περιλαμβάνει δύο ευδιάκριτα ενζυμικά συστήματα (Wastewater Disinfection, 1996).

### 2.2.3 Οξονισμός

Η επεξεργασία νερού και λυμάτων με αέριο όζον ( $O_3$ ), κερδίζει συνεχώς έδαφος τα τελευταία 20 χρόνια ειδικότερα στις βιομηχανικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας σταδιακά και σταθερά το χλώριο. Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και ασφαλέστερο στην χρήση συγκρινόμενο με άλλα οξειδωτικά μέσα, όπως του διοξειδίου του χλωρίου ( $ClO_2$ ).

Το όζον είναι ένα άχρωμο αέριο με έντονη οσμή και στην φύση σχηματίζεται κατά την έκθεση του οξυγόνου είτε σε ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης, είτε από την υπεριώδη ακτινοβολία. Στην στρατόσφαιρα, όπου συναντώνται οι προαναφερθείσες συνθήκες παραγωγής του, το όζον υπάρχει σε πολύ μεγάλες ποσότητες.

Στο επίπεδο της θάλασσας, είναι πολύ δύσκολο να βρεθεί όζον και σε περίπτωση που ανιχνευθεί είναι πολύ ασταθές. Έτσι οι συνήθεις συγκεντρώσεις ανίχνευσης όζοντος είναι γύρω στα 0.1ppm και το αέριο έχει χρόνο ζωής γύρω στα 30 λεπτά, από εκεί και πέρα μετατρέπεται σε οξυγόνο. Ως αποτέλεσμα όλων των ανωτέρω είναι το γεγονός ότι οι βιομηχανικοί χρήστες παράγουν όζον από τον αέρα ή από αποθηκευμένο οξυγόνο. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής το όζον χρησιμοποιείται αμέσως μετά την παραγωγή του.

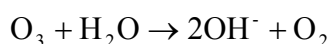
Για την απολύμανση των υγρών αποβλήτων το όζον που παράγεται, προέρχεται είτε από ατμοσφαιρικό αέρα που έχει υποστεί κατάλληλη επεξεργασία, ή από καθαρό οξυγόνο. Το αέριο  $O_3$  παράγεται με ηλεκτρική εκκένωση ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια

τάσης 10 έως 20 kV. Η αντίδραση παραγωγής όζοντος λαμβάνει χώρα σε κατάλληλο αντιδραστήρα που καλείται οζονιστήρας.

Η οσμή που εκλύει το όζον το καθιστά αμέσως αναγνωρίσιμο. Από υγιεινολογικής άποψης η έκθεση σε 1.000 ppm όζοντος για 30 δευτερόλεπτα μπορεί να προκαλέσει έναν ελαφρύ ερεθισμό, ενώ η ισοδύναμη έκθεση σε αέριο χλώριο συχνά αποβαίνει μοιραία.

Η αστάθεια του μορίου του όζοντος συντελεί στο να βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία λυμάτων. Το δυναμικό οξείδωσης του όζοντος είναι 2,07 V. Αυτό του επιτρέπει να διασπά τις οργανικές ενώσεις τις οποίες άλλα οξειδωτικά αδυνατούν να οξειδώσουν.

Σε θερμοκρασίες αέρα περιβάλλοντος, 30°-35°C, το όζον αποσυντίθεται σε οξυγόνο και ρίζες υδροξυλίου, κάθε ένα από τα οποία έχει ένα δυναμικό οξείδωσης υψηλότερο από αυτό του όζοντος.



Αν και οι ομάδες ελεύθερων ριζών έχουν χρόνο ζωής πολύ μικρό, η δράση τους συντελεί στην ολική δράση του όζοντος

Όπως το χλώριο, έτσι και το όζον αποτελεί ένα από τα πιο διαδομένα απολυμαντικά μέσα. Έχει πολύ ισχυρότερη και ταχύτερη απολυμαντική δράση από το χλώριο (300-3000 φορές), επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα αποτελεσματικότερη καταστροφή των ιών. Δρα απευθείας και καταστρέφει την ίδια την κυτταρική μεμβράνη, ενώ δεν επηρεάζει ουσιαστικά το pH με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται πρόσθετα για τη διόρθωση του. Η γενοκτόνος δράση του όζοντος για την καταστροφή των κυτταρικών δεσμών ακόμη και στην περίπτωση των ιών, απαιτεί υπολειμματικές συγκεντρώσεις μεταξύ 0,2 και 0,5 mg/l με χρόνο επαφής 6 λεπτά (4 στο καθαρό νερό), ενώ η συνήθης δοσολογία είναι περίπου 5 mg/l (Δελημπασης Κ., 2001).

#### **2.2.4 Άλλες Μέθοδοι Απολύμανσης**

Οξειδωτικές χημικές ουσίες συμπεριλαμβανομένων των αλογόνων (χλώριο Cl, βρώμιο Br, και ιώδιο I), το όζον O<sub>3</sub>, το υπερμαγγανικό κάλιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, υποχλωριώδη άλατα του νατρίου και του ασβεστίου, του διοξειδίου χλωρίου, και του χλωριδίου βρωμίου μπορούν να διευκολύνουν την απολύμανση εάν

οι οργανισμοί στο νερό ή το υγρό απόβλητο εκτίθενται στην κατάλληλη δόση και έχουν τον κατάλληλο χρόνο παραμονής (Wastewater Disinfection, 1996).

Ένα ισχυρό απολυμαντικό είναι το υπεροξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) όπου έχει ένα ευρύ φάσμα αντιμικροβιακής δραστηριότητας. Λόγω της βακτηριοκτόνου και μυκητοκτόνου δράσης του, η χρήση του υπεροξικού οξέος ως απολυμαντικό για τα υγρά αστικά απόβλητα, έχει επιστήσει περισσότερο την προσοχή των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια. Τα πλεονεκτήματά του είναι: το ευρύ φάσμα της δραστικότητάς του ακόμη και παρουσία ετερογενών οργανικών ουσιών, η απουσία τοξικών ή μεταλλαξιογονικών υπολοίπων ή παραπροϊόντων, η μικρή του εξάρτηση στις τιμές του pH, ο σύντομος χρόνος επαφής και η αποτελεσματικότητα του για τα ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα απόβλητα. Τα μειονεκτήματα που συνδέονται με την υπεροξική απολύμανση είναι οι αυξήσεις του οργανικού περιεχομένου στα απόβλητα λόγω της παρουσίας του οξικού οξέος όπου έτσι αυξάνονται οι πιθανότητες αναγέννησης των μικροοργανισμών. Ένα άλλο μειονέκτημα στη χρήση του υπεροξικού οξέος είναι το υψηλό κόστος του, το οποίο οφείλεται στην περιορισμένη παραγωγή παγκοσμίως (M. Kitis, 2003).

Γνωρίζουμε, ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία του νερού στο σημείο βρασμού, αυτό θα το απολυμάνει. Εντούτοις, στα υγρά απόβλητα το βράσιμο και άλλες θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας, για απολύμανση είναι απαγορευτικές εξαιτίας του υψηλού κόστους λειτουργίας (Wastewater Disinfection, 1996).

Γενικά για απολύμανση ως γνωστόν χρησιμοποιούνται απορρυπαντικά. Τα παθογόνα βακτηρίδια δεν μπορούν να επιζήσουν σε ιδιαίτερα αλκαλικά ή όξινα ύδατα (δηλαδή στις υψηλές [ $>11$ ] ή χαμηλές [ $<3$ ] τιμές του pH). Μεταξύ τώρα των απολυμαντικών ή απορρυπαντικών, τα κατιονικά απορρυπαντικά είναι τοξικά στους παθογόνους μικροοργανισμούς, ενώ τα ανιονικά απορρυπαντικά έχουν μικρότερη απολυμαντική δράση. Τα ουδέτερα απορρυπαντικά έχουν μία μέση απολυμαντική δράση. Ως απολυμαντικά, τα απορρυπαντικά έχουν εφαρμοστεί μόνο επιλεκτικά στο πλύσιμο και το ξέβγαλμα υγρών από μονάδες εστίασης (eating establishments). Ενώ πολλά απολυμαντικά είναι διαθέσιμα, δεν έχουν χρησιμοποιηθεί όλα για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λόγω του κόστους τους και άλλων εκτιμήσεων. Η κατάλληλη επιλογή του απολυμαντικού μέσου, γίνεται επίσης δύσκολη από το γεγονός ότι ποικίλλει η ευαισθησία διαφορετικών μικροοργανισμών στα διαφορετικά απολυμαντικά μέσα (Wastewater Disinfection, 1996).

Υπάρχουν και άλλες μορφές ακτινοβόλου (UVA, UVB) ή ηχητικής ενέργειας (Υπέρηχοι), όπου είναι καταστρεπτικές στους μικροοργανισμούς, αλλά δεν έχουν ακόμα βρει εφαρμογή στην απολύμανση των υδάτων ή βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο. Στην συγκεκριμένη εργασία θα μελετήσουμε κάποιες από αυτές τις νέες τεχνικές απολύμανσης όπως υπεριώδες φως UVA, φωτοκατάλυση με UVA και χρήση καταλύτη  $\text{TiO}_2$ , καθώς και υπέρηχους συχνότητας των 24 και 80 kHz.

### **2.3 ΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ / ΟΛΙΚΑ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ**

Μέρος των μικροοργανισμών που απαντώνται στα υγρά απόβλητα και τους υδάτινους φορείς είναι παθογόνοι. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι κυρίως βακτηρίδια αλλά και πρωτόζωα και ιοί. Επειδή βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις αλλά σε μεγάλη ποικιλία ειδών, η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός τους προσδιορισμός είναι πρακτικά αδύνατος. Έτσι, αντί για τον προσδιορισμό κάθε είδους παθογόνων μικροοργανισμών γίνεται ο προσδιορισμός ενδεικτικών μικροοργανισμών, η παρουσία των οποίων σημαίνει και την πιθανή μόλυνση από παθογόνους μικροοργανισμούς. Ως τέτοιοι ενδεικτικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούνται τα κολοβακτηρίδια, που βρίσκονται σε μεγάλους αριθμούς στα έντερα του ανθρώπου ( $100\text{--}400 \cdot 10^9$  ανά άτομο την ημέρα) και των θερμόαιμων ζώων και κατ' επέκταση στα ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα (Μαντζαβίνος Δ., 2003).

Τα βακτηρίδια είναι ετερότροφοι ή αυτότροφοι (συνήθως χημικοσυνθετικοί) οργανισμοί, αερόβιοι, αναερόβιοι ή επαμφοτερίζοντες. Βρίσκονται στο έδαφος, στον αέρα, στο νερό, σε οργανικές ουσίες ή σε ζωντανούς οργανισμούς των φυτών και των ζώων. Ζουν κάτω από μεγάλη ποικιλία συνθηκών θερμοκρασίας, οξυγόνου, pH και αναπτύσσονται ταχύτατα όταν υπάρχει επαρκής τροφή και τα αναγκαία θρεπτικά συστατικά. Τα ετερότροφα βακτηρίδια παίζουν σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, γιατί καταναλώνουν ως τροφή τις οργανικές ουσίες των αποβλήτων (Μαντζαβίνος Δ., 2003).




Μια από τις σημαντικότερες ομάδες βακτηρίων από αυτές που χρησιμοποιούνται ως δείκτες μικροβιολογικής ρύπανσης είναι τα ολικά κολοβακτηρίδια. Τα ολικά κολοβακτηρίδια περιλαμβάνουν κοπρικά κολοβακτήρια, καθώς και βακτήρια που προέρχονται από άλλες πηγές. Κατά συνέπεια, η ύπαρξη ολικών κολοβακτηρίων είναι μια γενική ένδειξη μόλυνσης στα απόβλητα και συγκεκριμένα στα επεξεργασμένα

λύματα με τα οποία και θα ασχοληθούμε. Τα βακτηρίδια κυμαίνονται συνήθως από 0,2  $\mu\text{m}$  στο μέγεθος και τα μεγαλύτερα φτάνουν τα 15  $\mu\text{m}$  (με μήκος τα: 0,4 – 14  $\mu\text{m}$  και πλάτος τα: 0,2 – 1,2  $\mu\text{m}$ ) ([http://www\\_great-lakes\\_net-beachcast-images-pix\\_fecal\\_jpg.htm](http://www_great-lakes_net-beachcast-images-pix_fecal_jpg.htm)). Στο εργαστήριο τα ολικά κολοβακτηρίδια καλλιεργούνται σε μέσο που περιλαμβάνει λακτόζη σε θερμοκρασία 35 έως 37°C και παράγουν οξύ και αέριο (Wastewater Disinfection, 1996 & Οικονομόπουλος Α., 2001).

Μια τυπική σύσταση ολικών κολοβακτηριδίων σε αστικά απόβλητα κυμαίνεται από  $10^6 - 10^9$  *Total Coli* σε 100 ml αποβλήτου, ενώ στην έξοδο δευτεροβάθμιας επεξεργασίας ίδιος αριθμός κυμαίνεται από  $10^4 - 10^6$  *Total Coli* /100 ml, γι' αυτό και κρίνεται ως απαραίτητη η απολύμανση των υγρών αποβλήτων, πριν την διάθεσή τους.

#### 2.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Έτσι λοιπόν με βάση τα παραπάνω, σήμερα οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι απολύμανσης των υγρών αποβλήτων είναι:

-  **χλωρίωση** (με: αέριο χλώριο, υποχλωριώδες νάτριο, διοξείδιο του χλωρίου),
-  έκθεση σε **υπεριώδη ακτινοβολία (UVC)**,
-  **οζονισμός** (με παραγωγή όζοντος από ατμοσφαιρικό αέρα ή οξυγόνο).




Τα τελευταία χρόνια έχει αλλάξει ο προσανατολισμός και στον Ελληνικό χώρο προς την κατεύθυνση των «καθαρών» τεχνολογιών απολύμανσης για τα υγρά απόβλητα αλλά και το πόσιμο νερό και ειδικότερα προς την απολύμανση με όζον. Επιπρόσθετα η διεθνής εμπειρία έχει καταδείξει ότι η χρήση του όζοντος αποτελεί την ιδανική λύση για ικανοποιητική επεξεργασία υγρών αποβλήτων με στόχο την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση (Δελήμπασης Κ., 2001).

Η επιλογή μιας τεχνολογίας απολύμανσης για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απαιτεί την εκτίμηση των διάφορων παραγόντων, όπως: δραστικότητα, κόστος εγκατάστασης, λειτουργίας και συντήρησης, πρακτικότητα εφαρμογής, διαθέσιμος χώρος – ενεργή επιφάνεια εγκατάστασης και επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον. Παρακάτω γίνεται μια σύγκριση και εξέταση της απολυμαντικής

ικανότητας για τις τρεις περισσότερο διαδεδομένες τεχνικές απολύμανσης των υγρών αποβλήτων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται μια συνοπτική σύγκριση των τριών μεθόδων, από την οποία ήδη φαίνεται ότι η απολύμανση με όζον παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους.

Στις επόμενες παραγράφους τεκμηριώνεται η υπεροχή της μεθόδου με κριτήρια τα οποία μπορούν να διακριθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες (Δελήμπασης Κ., 2001):

-  **απολυμαντική ικανότητα,**
-  **επικινδυνότητα** χρησιμοποιούμενων χημικών και παραπροϊόντων και επίδραση στον αποδέκτη (περιβάλλον),
-  **οικονομικά στοιχεία** (κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας-συντήρησης).

**Πίνακας 2-1: Σύγκριση μεθόδων απολύμανσης σε υγρά απόβλητα**

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ		
	ΟΖΟΝΙΣΜΟΣ	UV	ΧΛΩΡΙΩΣΗ
Απομάκρυνση κολοβακτηριδίων	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Απομάκρυνση ιών	Πολύ καλή	Καλή	Μέτρια
Πιθανότητες επανανάπτυξης μικροοργανισμών (αναγέννηση)	Καμία	Σημαντική	Ελάχιστη
Επίδραση στο υδάτινο περιβάλλον του αποδέκτη	Καμία	Καμία	Αύξηση διαλυτών στερεών
Παραπροϊόντα απολύμανσης	Κανένα	Κανένα	Αλογονοφόρμια
Επικινδυνότητα παραπροϊόντων	Μηδενική	Μηδενική	Μεγάλη
Επικινδυνότητα χρησιμοποιούμενων χημικών	Καμία	Καμία	Μεγάλη
Κόστος εγκατάστασης	Σημαντικό	Σημαντικό	Μέσο
Κόστος λειτουργίας και συντήρησης	Μέσο	Σημαντικό	Μέσο
Προσωπικό λειτουργίας	Δεν απαιτείται επιπλέον προσωπικό	1 άτομο/βάρδια	1 άτομο/βάρδια
Απαιτούμενη έκταση	Μέση	Μικρή	Μεγάλη

**Πηγή: Δελήμπασης Κ., 2001**

#### 2.4.1 Απολυμαντική Ικανότητα

Συγκεκριμένα για κάθε μία από τις μεθόδους έχουμε (Δελήμπασης Κ., 2001):

- Το χλώριο δρα διαπερνώντας την κυτταρική μεμβράνη και αδρανοποιώντας ορισμένα ένζυμα, σε ό,τι αφορά τα βακτηρίδια, ενώ σε ό,τι αφορά τους ιούς και τους άλλους μικροοργανισμούς, ο τρόπος δράσης δεν έχει εξηγηθεί πλήρως και πιθανολογείται ότι επιδρά απευθείας στο DNA και RNA του πυρήνα. Η διαδικασία αδρανοποίησης των ενζύμων έχει διαπιστωθεί ότι είναι αναστρέψιμη.
- Η υπεριώδης ακτινοβολία δρα «στειώνοντας» τους μικροοργανισμούς και συγκεκριμένα αλλοιώνοντας το DNA και RNA εμποδίζει τη μεταφορά γενετικού υλικού και άρα την αναπαραγωγή των μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά αρκετοί μικροοργανισμοί είναι ικανοί να επιδιορθώνουν μόνοι τους τις βλάβες του γενετικού υλικού (φωτο-επιδιόρθωση), αναιρώντας την απολυμαντική επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.
- Το όζον καταστρέφει την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την μη συγκράτηση του κυτταρικού υλικού και την πλήρη καταστροφή του κυττάρου. Περιπτώσεις επανανάπτυξης μικροοργανισμών δεν έχουν αναφερθεί.

Τόσο η χλωρίωση, όσο και το UV «δυσκολεύονται» να αντιμετωπίσουν συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών. Η δράση του χλωρίου κατά των ιών είναι μικρότερη από εκείνη του όζοντος. Επιπλέον έχει διαπιστωθεί και αποδειχθεί η δράση του όζοντος σε είδη μικροοργανισμών που διαφεύγουν μίας ή και των δύο άλλων μεθόδων (π.χ. *Escherichia Coli*, *Cryptosporidium*, πολυοί, *Giardia muris*, *Giardia lamblia* κ.α.) (Δελήμπασης Κ., 2001).

Σημαντική επίσης είναι η υπεροχή του όζοντος σε ό,τι αφορά τις συνθήκες υπό τις οποίες δρα. Συγκεκριμένα το χλώριο απαιτεί διόρθωση του pH, ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία αντιμετωπίζει σημαντικά προβλήματα με τα αιωρούμενα στερεά (η διείσδυση UV ακτινοβολίας σε στρώμα απεσταγμένου νερού 7,5 cm, πέφτει από το 93% στο 7% παρουσία σιδήρου σε συγκέντρωση 1 mg/l). Επίσης, με την υπεριώδη ακτινοβολία δεν καταστρέφονται μικροοργανισμοί προσκολλημένοι σε μικρά σωματίδια (τα σωματίδια ή ακόμα και η παρουσία στερεών επισκιάζουν την ακτινοβολία). Επίσης μικροοργανισμοί που διέρχονται από το σημείο ακτινοβολίας



σε μεγάλους σχηματισμούς δεν καταστρέφονται συνολικά άλλα ένα μέρος από αυτούς (επιφανειακά του σχηματισμού), γι' αυτό και απαιτείται καλή ανάδευση. Μεγάλη είναι η μείωση της απολυμαντικής δράσης της UV ακτινοβολίας από τη συσσώρευση ακαθαρσιών και λιπών στην επιφάνεια των λαμπτήρων. Αυτό όμως μπορεί να βελτιωθεί μη χρήση αυτοκαθαριζόμενων λαμπτήρων. Αντίθετα το όζον δεν εξαρτάται από αντίστοιχους παράγοντες και έχει, γενικά, ταχύτερη και ισχυρότερη απολυμαντική δράση (Δελημπασής Κ., 2001).

#### **2.4.2 Επικινδυνότητα**

Τόσο το αέριο χλώριο, όσο και το  $\text{ClO}_2$ , είναι αέρια τοξικά και κάθε διαφυγή τους χαρακτηρίζεται σοβαρότατο ατύχημα. Ταυτόχρονα το  $\text{ClO}_2$  είναι ιδιαίτερα ασταθές ακόμη και σε υδατικά διαλύματα ( $>10\%$  W/V), ιδιαιτέρως εάν συμπιεστεί. Οι διάφορες τροποποιήσεις της μεθόδου για τη βελτίωση της απόδοσης αλλά και τη μεγαλύτερη ασφάλεια δεν είναι ιδιαιτέρως αποδοτικές, καθώς οι χλωριωτές προδιάλυσης όταν λειτουργούν υπό πίεση εμφανίζουν μεγαλύτερους κινδύνους διαφυγής (Στάμος, 1995). Αντίθετα το όζον έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής (30 min), ενώ είναι χαρακτηριστικό ότι η έκθεση σε 1000 ppm όζοντος για 30 sec μπορεί να προκαλέσει ελαφρό ερεθισμό, ενώ ισοδύναμη έκθεση σε αέριο χλώριο ή  $\text{ClO}_2$  συχνά αποβαίνει μοιραία. Σε κάθε περίπτωση η παραγωγή και η κατανάλωση του παραγόμενου όζοντος γίνεται σε κλειστό κύκλωμα και η περίσσεια καταστρέφεται σε θερμοκαταλυτικό αντιδραστήρα (καταστροφέας όζοντος) (Δελημπασής Κ., 2001).

Η διάθεση των χλωριωμένων αποβλήτων σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά δημιουργεί μεγάλα προβλήματα στο οικοσύστημα, ενώ οι συνέπειες γίνονται ακόμα μεγαλύτερες εάν τα νερά χρησιμοποιούνται ως πηγές υδροληψίας. Το χλώριο αντιδρά με οργανικές ενώσεις σχηματίζοντας αλογονοφόρμια (τριαλομεθάνια, χλωροφόρμιο  $\text{CHCl}_3$ ). Το χλωροφόρμιο θεωρείται καρκινογόνο, ενώ τα βρωμιωμένα αλογονοφόρμια που δεν έχουν ελεγχθεί για καρκινογένεση είναι μεταλλαξιογόνα (Στάμος, 1995). Η χρήση διοξειδίου του χλωρίου ( $\text{ClO}_2$ ) ελαττώνει τις παραγόμενες συγκεντρώσεις αλογονοφορμίων, αλλά πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι πιθανό να επηρεάζει το αιμοποιητικό σύστημα. Για τη αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων χρησιμοποιείται η μέθοδος της αποχλωρίωσης με την προσθήκη  $\text{SO}_2$  ή άλλων

ουσιών πριν τη διάθεση στον τελικό αποδέκτη. Όμως μικρές διαταραχές στην προστιθέμενη ποσότητα SO<sub>2</sub> μπορούν να οδηγήσουν σε κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου, αύξηση του BOD<sub>5</sub> και μείωση του pH. Αντίστοιχα η χρήση του όζοντος όχι μόνο δεν δημιουργεί επικίνδυνα παραπροϊόντα, αλλά αντίθετα έχει θετική επίδραση στα φυσικά χαρακτηριστικά του αποδέκτη όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια. Προβλήματα επιβάρυνσης του αποδέκτη με τοξικές ουσίες δεν έχουν παρατηρηθεί, καθώς οι όποιες ενώσεις είναι δυνατό, θεωρητικά, να σχηματιστούν, είναι εξαιρετικά ασταθείς και μεταπίπτουν σε αδρανείς οργανικές και ανόργανες ενώσεις πριν την έξοδό τους από τη δεξαμενή επαφής όζοντος-αποβλήτων (Rice and Netzer, 1984).

Η απολύμανση με όζον είναι η μόνη από τις μεθόδους απολύμανσης που εμφανίζει θετικές παράπλευρες δράσεις, καθώς συντελεί στη μείωση και άλλων ρυπαντικών παραμέτρων, μερικές μάλιστα από τις οποίες δεν αντιμετωπίζονται στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας των αποβλήτων. Συγκεκριμένα, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων και τις απαιτήσεις σχεδιασμού, γίνεται ταυτόχρονη απομάκρυνση χρώματος, απόσπηση, αύξηση του διαλελυμένου οξυγόνου στα απόβλητα (ανάλογα με την παροχή αποβλήτων και το μέγεθος του αποδέκτη, είναι δυνατό η αύξηση αυτή να μεταφερθεί και στον αποδέκτη) και καταστροφή επικίνδυνων οργανικών ουσιών (μαλαθείο) (Rice and Netzer, 1984), (Δελήμπασης Κ., 2001).

#### **2.4.3 Κόστος Εγκατάστασης και Λειτουργίας – Συντήρησης**

Το κόστος εγκατάστασης των μονάδων όζοντος και UV είναι παραπλήσιο, ενώ αυτό των μονάδων χλωρίωσης είναι μικρότερο καθώς δεν συμπεριλαμβάνονται εξελιγμένες τεχνολογικές διατάξεις.

Από την άλλη πλευρά το κόστος λειτουργίας των μονάδων όζοντος είναι σαφώς μικρότερο, καθώς η μοναδική απαίτηση είναι ηλεκτρικό ρεύμα (ή και οξυγόνο), ενώ οι μονάδες UV εκτός του ηλεκτρικού ρεύματος έχουν μια επιπρόσθετη επιβάρυνση λόγω της ανάγκης συχνού καθαρισμού των λαμπτήρων (από 1 ημέρα έως 3 μήνες, ανάλογα με το αν είναι ή όχι βυθισμένοι στα λύματα, τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και άλλες κατασκευαστικές παραμέτρους). Οι διατάξεις χλωρίωσης είναι προφανές ότι έχουν ένα σημαντικό κόστος προμήθειας των χρησιμοποιούμενων χημικών.

Η απαίτηση εργατικού δυναμικού για τη λειτουργία των μονάδων όζοντος είναι ουσιαστικά μηδενική, καθώς δεν χρειάζεται συνεχής παρακολούθηση, ενώ οι όποιοι περιοδικοί έλεγχοι ή διορθώσεις γίνονται από το υπάρχον προσωπικό βάρδιας. Οι δύο άλλες εγκαταστάσεις απαιτούν κατά κανόνα ένα άτομο βάρδιας κατ' αποκλειστικότητα.

Το κόστος υλικών και εργασιών συντήρησης είναι ιδιαίτερα υψηλό στις εγκαταστάσεις UV, καθώς πέρα από όποιες τακτικές εργασίες συντήρησης η πράξη έχει δείξει ότι απαιτείται αλλαγή των λαμπτήρων περίπου μια φορά το χρόνο. Αυτή η μεγάλη συχνότητα αντικατάστασης ενός τόσο σημαντικού τμήματος της μονάδας επιφέρει δραματική αύξηση του κόστους υλικών. Η συντήρηση των μονάδων όζοντος ακολουθεί το πρόγραμμα συντήρησης όλης της μονάδας και δεν προβλέπονται τακτικές αντικαταστάσεις τμημάτων του εξοπλισμού πριν από χρονικό διάστημα λειτουργίας 5 χρόνων (τα δεδομένα προκύπτουν και από τη λειτουργία μονάδων στον Ελληνικό χώρο) (Δελημπασής Κ., 2001).

Αν και από τις τρεις διαδεδομένες μεθόδους απολύμανσης, φαίνεται ότι υπερέχει αυτή του όζοντος, εντούτοις στην παρούσα εργασία, θα μελετήσουμε τις δύο περισσότερο εφαρμόσιμες τεχνικές, που είναι αυτή της χλωρίωσης και αυτή της υπεριώδους ακτινοβολίας με UVC, τις οποίες θα συγκρίνουμε και θα τις συνδυάσουμε μεταξύ τους, αλλά θα τις συνδυάσουμε και με την εφαρμογή υπερήχων.




### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Στη παρούσα εργασία εκτός από τη μελέτη δύο εκ των διαδεδομένων μεθόδων απολύμανσης (αυτή της χλωρίωσης και της υπεριώδους ακτινοβολίας UVC), μελετήθηκαν και κάποιες σχετικά νέες μέθοδοι που δεν έχουν εφαρμοστεί πιλοτικά, αλλά εξετάζονται πειραματικά, στο τομέα της απολύμανσης των υγρών αποβλήτων. Οι καινοτόμοι μέθοδοι απολύμανσης που μελετήσαμε είναι η εφαρμογή υπερήχων (συχνότητας 24 και 80 kHz) και η φωτοκατάλυση (με υπεριώδη ακτινοβολία UVA και προσθήκη καταλύτη  $\text{TiO}_2$ ), σε δείγματα αστικών αποβλήτων από δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Παρακάτω (στις παραγράφους 3.1 και 3.2) αναφέρονται κάποιες από τις πειραματικές συνθήκες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τις δύο αυτές μεθόδους απολύμανσης (υπέρηχοι και φωτοκατάλυση), οι οποίες και κατατάσσονται στη κατηγορία των προχωρημένων (εξελιγμένων) μεθόδων οξείδωσης και έχουν βρει κυρίως εφαρμογή στην οξείδωση οργανικών ρύπων ή ενώσεων με σκοπό την βιοαποδόμησή τους. Πρόσφατα όμως πειράματα έδειξαν ότι συμβάλουν και στην καταστροφή κάποιων παθογόνων βακτηριδίων όπως των *E.Coli*, *Fecal Coli* και συνεπώς των *Total Coli*.

#### 3.1 ΥΠΕΡΗΧΟΙ

Ως «υπέρηχος» ορίζεται κάθε ήχος που η συχνότητά του είναι μεγαλύτερη από αυτήν την οποία αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο αυτί (δηλαδή πάνω από 16 kHz). Στην πράξη, κατατάσσουμε τους υπερήχους σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τη χρήση τους (Βασιλάκης Κ., 2003, Βελεγράκη Θ., 2004):

-  υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικοί υπέρηχοι (2-10 MHz),
-  μέσης συχνότητας ή υπέρηχοι «χημικών φαινομένων» (300-1000 kHz) και
-  χαμηλής συχνότητας ή υπέρηχοι συμβατικής ισχύος (20–100 kHz)

### 3.1.1 Η Θεωρία των Υπέρηχων για την Επεξεργασία – Αποδόμηση Ρύπων

Η αποδόμηση με υπέρηχους έχει μέχρι στιγμής, περιορισμένη χρήση, όμως τον τελευταίο καιρό εμφανίστηκε μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των προοπτικών της ως τεχνικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (U. Neis and T. Blume, 2003, W. James and R. Justin, 2005, H. Duckhouse, *et al.*, 2004). Ως χημεία υπέρηχων ορίζεται η χημική δραστηριότητα που προκαλείται ή / και καταλύεται από κύματα υψηλής πίεσης σε ένα υγρό μέσο. Η ικανότητα των υπερηχητικών κυμάτων να προκαλέσουν αντιδράσεις οξείδωσης/καταστροφής των ρύπων, στηρίζεται στο φαινόμενο της «ακουστικής σπηλαίωσης», το οποίο περιλαμβάνει τον σχηματισμό, την ανάπτυξη και την κατάρρευση μικροφυσαλίδων μέσα στο υγρό μέσο. Τα κύματα υπέρηχων δημιουργούν ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας αρκετών χιλιάδων βαθμών Kelvin και πίεσης αρκετών εκατοντάδων ατμοσφαιρών, οι οποίες αναπτύσσονται τοπικά μέσα σε φυσαλίδες κατά την διάρκεια της κατάρρευσης τους, μέσα σ' ένα κρύο κατά τα άλλα υγρό. Το πλεονέκτημα έναντι των άλλων προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης είναι ότι η αποδόμηση των ρύπων επεκτείνεται και στην αέρια φάση, στο εσωτερικό των φυσαλίδων που δημιουργούνται μέσα στο υγρό. (Βελεγράκη Θ., 2004)

Όταν ένα υγρό εκτίθεται σε ένα ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ακουστικών δονήσεων δημιουργούν ακουστική πίεση που εξαρτάται από τη συχνότητα των ηχητικών κυμάτων. Η πίεση εκδηλώνεται με μια εναλλαγή κύκλων συμπίεσης και εκτόνωσης. Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο της εκτόνωσης του ακουστικού κύματος, έτσι ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του υγρού να είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη μοριακή απόσταση, το υγρό «σπάει» και σχηματίζονται κοιλότητες που αποτελούνται από μικροφυσαλίδες γεμάτες ατμό και αέρια (Mason, 1990). Το φαινόμενο αυτό, ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση (acoustic cavitation) και συντελείται σε τρία τουλάχιστον διαδοχικά στάδια: την δημιουργία του πυρήνα της φυσαλίδας (nucleation), την ανάπτυξη και επέκταση της φυσαλίδας και τέλος την έκρηξη της φυσαλίδας (implosive collapse). Στο πρώτο στάδιο, οι μικροφυσαλίδες που βρίσκονται σε μικροκοιλότητες αιωρούμενων σωματιδίων δημιουργούν πυρήνες σπηλαίωσης. Στο δεύτερο στάδιο οι φυσαλίδες μεγαλώνουν με τρόπο που εξαρτάται από την ένταση του υπέρηχου που εφαρμόζεται. Στους υψηλής συχνότητας υπέρηχους, μια μικρή φυσαλίδα μεγαλώνει πολύ γρήγορα, ενώ σε υπέρηχους

μικρότερων εντάσεων, μεγαλώνει με πολύ χαμηλότερο ρυθμό και διαρκεί πολύ περισσότερους ακουστικούς κύκλους πριν το τρίτο στάδιο, δηλαδή την έκρηξη. Το τρίτο στάδιο συμβαίνει μόνο αν η ένταση του υπέρηχου υπερβεί ένα όριο (συνήθως μερικά  $\text{W/cm}^2$  για συνηθισμένα υγρά που εκτίθενται σε συχνότητα 20 kHz). Σε αυτό το σημείο οι μικροφυσαλίδες μεγαλώνουν τόσο ώστε δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από τον υπέρηχο και γίνεται βίαια έκρηξή τους, όπου και συμβαίνει η λεγόμενη «καταστροφική κατάρρευση» (catastrophic collapse) (Mason, 1990, Βασιλάκης Κ., 2003).

Κατά το στάδιο της κατάρρευσης, η θερμοκρασία και η πίεση έχουν τόσο υψηλές τιμές που τα αέρια που βρίσκονται μέσα στη φυσαλίδα παθαίνουν μοριακή αποδόμηση, το οποίο είναι το χαρακτηριστικό φαινόμενο στην χημεία των υπερήχων. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί λίγο πριν την κατάρρευση της φυσαλίδας, να παράγεται μια λάμψη φωτός που λέγεται υπερηχοφωταύγεια (sonoluminescence) και δίνει μια κορυφή στα 310 nm και μια ευρεία κορυφή σε όλο το ορατό φάσμα. Το φάσμα υπερηχοφωταύγειας του νερού συσχετίστηκε κυρίως με το σχηματισμό ειδών υψηλής ενέργειας (π.χ. διεγερμένες ρίζες υδροξυλίου) από τη μοριακή αποδόμηση των πεπιεσμένων αερίων και όχι τόσο με την ακτινοβολία μέλανος σώματος. Όπως και στη χημειοφωταύγεια, στην υπερηχοφωταύγεια έχουμε την εισαγωγή πολύ μεγάλων ποσών ενέργειας σε πολύ μικρό χρόνο, αλλά η διαφορά είναι ότι στην υπερηχοφωταύγεια η μοριακή διέγερση γίνεται με θερμικό τρόπο ενώ στη χημειοφωταύγεια με τη βοήθεια ηλεκτρονίων. Η χημεία των υπερήχων, τοποθετείται μεταξύ των φαινομένων «υψηλής ενέργειας» και των «μοριακών» φαινομένων. Έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες για τη φυσική εξήγηση του σταδίου της κατάρρευσης. Η θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύσσονται στη εκάστοτε μικροφυσαλίδα λίγο πριν αυτή καταρρεύσει, μπορεί να φτάσουν μέχρι: 4200 με 5000  $^{\circ}\text{K}$  και πίεσης: 200 με 500 atm, αντίστοιχα. Οι συνθήκες αυτές διαρκούν ελάχιστα (λιγότερο των 10  $\mu\text{s}$ ), κάτι που σημαίνει ότι στην περιοχή αναπτύσσονται πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης, της τάξης των  $10^{10} \text{ }^{\circ}\text{K/s}$ . (Βασιλάκης Κ., 2003).

### 3.1.2 Χρήση Υπερήχων για την Απολύμανση Υγρών Αποβλήτων

Είναι γνωστό ότι το πεδίο που σχηματίζουν οι υπέρηχοι σε κάποιες συχνότητες, έχει την ικανότητα να επιτύχει την ρήξη των κυτταρικών μεμβρανών με συνέπεια την λύση των κυττάρων και την καταστροφή των οργανισμών. Παρόλα αυτά η χρήση υπερήχων για την απολύμανση υδάτων δεν έχει κατακτήσει ιδιαίτερη θέση ανάμεσα στις κλασικές μεθόδους απολύμανσης (χλωρίωση, οζονισμός, υπεριώδης ακτινοβολήση). Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η απολυμαντική ικανότητα των υπερήχων ως προς την καταστροφή των συνολικών κολοβακτηριδίων (*Total Coli*), και να συγκριθεί ή /και να συνδυαστεί με τις άλλες διαδεδομένες μεθόδους απολύμανσης.

Η θεωρία των υπερήχων για την απολύμανση υγρών αποβλήτων δεν είναι η ίδια με αυτή της αποδόμησης των οργανικών ρύπων, που περιγράφηκε προηγουμένως και βασίζεται στις διεργασίες οξειδωσης από όπου και γίνεται η αποδόμηση των ρύπων. Βακτηρίδια και ιοί, σκοτώνονται μηχανικά από τις δονήσεις των κυμάτων, στο πεδίο εφαρμογής των υπερήχων. Ανακαλύφθηκε ότι οι μικρής έντασης υπέρηχοι, υποκινούν την αύξηση των βακτηριδίων και των ιών, ενώ αντίθετα σε υψηλής έντασης υπέρηχους, πραγματοποιείται εκμηδένιση των παραπάνω (Water Quality Control).

Η καταστροφή των βακτηριδίων (καταστροφή των κυψελοειδών δομών και η αλλαγή των λειτουργικών ιδιοτήτων των βακτηριδίων) και των ιών (οι ιοί χωρίζουν στα μικρότερα τεμάχια όπου και πραγματοποιείται περαιτέρω καταστροφή της γενικής μορφολογικής τους δομής), οφείλεται πιθανώς στη δημιουργία των κοιλοτήτων (όπως περιγράφηκε στη προηγούμενη παράγραφο). Εκτός από τη μηχανική καταστροφή, οι μικροοργανισμοί μπορούν να σκοτωθούν μέσω ενός χημικού φαινομένου (τον πρωτεϊνικό από-πολυμερισμό: protein depolymerization). Η αποδοτικότητα της απολύμανσης εξαρτάται από την ένταση του υπερήχου, τη συχνότητα του, το χρόνο έκθεσης και από το είδους και το ποσό των μικροοργανισμών που βρίσκονται στο απόβλητο ή το υδάτινο μέσο. Η ένταση των υπερήχων πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλίσει τη δημιουργία κοιλότητας (Water Quality Control).

Η απολύμανση με υπέρηχους δεν προστατεύει από την επανανάπτυξη (αναγέννηση) των μικροοργανισμών στα υδάτινα μέσα και πρέπει να εφαρμόζεται μαζί με άλλα χημικά απολυμαντικά. Εργαστηριακά πειράματα έχουν δείξει ότι η αποδοτικότητα

της απολύμανσης των υπερήχων είναι χειρότερη απ' ό,τι στην περίπτωση της χλωρίωσης ή του οζονισμού (Water Quality Control).

Τέλος σημαντικό ρόλο παίζει και η συχνότητα των υπερήχων, καθώς στις υψηλότερες συχνότητες ο υπέρηχος δεν καταστρέφει την κυτταρική μεμβράνη, αλλά μόνο διασπάει τα συσσωματώματα των μικροοργανισμών, κάνοντάς τους πιο ευάλωτους σε περαιτέρω απολύμανση. Στις χαμηλότερες συχνότητες και σε υψηλή σχετικά ισχύ ο υπέρηχος εκτός του ότι διασπάει και απομονώνει τα συσσωματώματα των βακτηριδίων, παράλληλα η διοχετευόμενη ενέργεια διεισδύει στα κύτταρα και τα καταστρέφει (S.S Phull *et al.*, 1999).

Παρακάτω αναφέρονται από βιβλιογραφικές πηγές κάποια από τα πειράματα και από τις πειραματικές συνθήκες που έχουν λάβει χώρα για την απολύμανση υγρών αποβλήτων με χρήση υπερήχων. Τα πειράματα έδειξαν ότι η χρήση υπερήχων συμβάλουν στην καταστροφή κάποιων παθογόνων βακτηριδίων όπως των *E.Coli*, *Fecal Coli* και συνεπώς των *Total Coli*.

#### Απολυμαντική Ικανότητα Σονόλυσης σε Σύγκριση με την Παρουσία Στερεών.

Ως γνωστόν τα συστήματα απολύμανσης χρησιμοποιούνται για την καταστροφή των βακτηριδίων. Εν τούτοις σε κάποιες περιπτώσεις (όπως αυτή της χλωρίωσης), τα προβλήματα δεν παύουν καθώς πολλά από τα τρέχοντα συστήματα απελευθερώνουν χημικές ουσίες που μπορούν να γίνουν επιβλαβείς στο περιβάλλον. Με αυτή την αφορμή, οι Rainy και Wilson (W. James and R. Justin, 2005) προσπάθησαν να επιλύσουν αυτό το πρόβλημα με τη χρησιμοποίηση υπερήχων (σονόλυση) για να καταστρέψουν τα βακτηρίδια.

Ένας σημαντικός παράγοντας της σονόλυσης (δηλ., η χρήση του υπερήχου για την διάρρηξη των κυττάρων) των βακτηριδίων είναι το ποσό στερεών. Έρευνα της EPA δείχνει ότι τα στερεά επηρεάζουν άμεσα την αποτελεσματικότητα της διάσπασης των βακτηριδίων. Έτσι, οι Justin και James (W. James and R. Justin, 2005) υπέθεσαν ότι η αύξηση του ποσού των στερεών θα αυξήσει την αποτελεσματικότητα της σονόλυσης.

Τα δείγματα των υγρών αποβλήτων επεξεργάστηκαν μέχρι και 30 λεπτά με εφαρμογή υπερήχων (24 kHz). Το ποσό των στερεών ήταν ποικίλο και τα δείγματα υπερηχήθηκαν για ένα σταθερό χρονικό διάστημα. Τέλος, τα κοπρανώδη κολοβακτηρίδια (*Fecal Coli*) μετρήθηκαν δέκα φορές με την μέθοδο της διήθησης σε



μεμβράνες για να καθορίσουν το ποσό βακτηριδίων που καταστράφηκαν. Τα στοιχεία έδειξαν ότι η υπόθεση ήταν λάθος και ότι το ποσό ανασταλμένων στερεών δεν είχε επιπτώσεις στην αποτελεσματικότητα της σονόλυσης. Περαιτέρω έρευνα όμως απαιτείται να πραγματοποιηθεί για να βοηθήσει την ανάπτυξη της επεξεργασίας αποβλήτων με χρήση υπερήχων (W. James and R. Justin, 2005).

#### Συνδυασμός Απολύμανσης με Υπέρηχους και UVC

Μία άλλη μελέτη που έκαναν οι Blume και Neis (T.Blume and U.Neis, 2003) ήταν να συνδυάσουν την εφαρμογή υπερήχων με υπεριώδη ακτινοβολία για την προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων. Ο στόχος της εργασίας τους ήταν να αξιολογηθεί η επιστημονική και οικονομική δυνατότητα της εφαρμογής υπερήχων ως βήμα προγενέστερης επεξεργασίας σε συνδυασμό με την UV για να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία απολύμανσης των υγρών απόβλητων.

Η πειραματική διάταξη των Blume και Neis ήταν η εξής: Το απόβλητο στο συγκεκριμένο πείραμα είχε συνεχή ροή από ένα δοχείο ανάδευσης 10 lt όπου με μία αντλία μεταφερόταν αρχικά σε συσκευή με γεννήτρια υπερήχων (20 kHz, 41 – 154 W) και στη συνέχεια το απόβλητο εισερχόταν σε συσκευή με UVC λάμπα (14 W) και τέλος στην έξοδο όπου μετρούνται τα σωματίδια στο υγρό με χρήση λέιζερ και οι μικροοργανισμοί με χρήση της μεθόδου διήθησης με μεμβράνες.

Δείγματα από την πρωτοβάθμια επεξεργασία επεξεργάστηκαν για 20 sec σε διάφορες πυκνότητες υπερήχου. Αρχικά, το 63% των στερεών στο υγρό απόβλητο χαρακτηρίστηκε από ένα μέγεθος μεγαλύτερο των 50 nm. Μετά από σονόλυση 20 sec σε ισχύ 30 W/l, αυτό το ποσοστό έγινε ακριβώς το 5% των συνολικών στερεών. Γενικά υποτίθεται ότι βιοσωματίδια μεγαλύτερα των 50 nm δύσκολα απολυμαίνονται με την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Όπως αναμένεται, αυτές οι αλλαγές της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων επηρεάζουν ειδικά την αποδοτικότητα απολύμανσης της UV.

Απόβλητα από δευτεροβάθμια επεξεργασία ακτινοβολήθηκαν από UVC ακτινοβολία για 5 sec έτσι ώστε η συγκέντρωση των περιττωματικών κολοβακτηριδίων (*Fecal Coli*) να μειωθούν κατά 2,5 λογαριθμικές μονάδες. Προγενέστερη σονόλυση για 5 sec (σε πυκνότητες των 50 και 310 W/l), οδήγησε σε βελτιωμένη UV απολύμανση. Στο χαμηλό επίπεδο σονόλυσης, το ποσοστό απολύμανσης μπορούσε να βελτιωθεί κατά

0,8 λογαριθμικές μονάδες και για τον υψηλότερο, η αποδοτικότητα μπορούσε να ενισχυθεί κατά 1,2 λογαριθμικές μονάδες (σε σύγκριση με το μη προ-επεξεργασμένο δείγμα). Επίσης παρατηρήθηκε μια επιρροή στη μορφολογία των βακτηριδίων κατά την απολυμαντική ικανότητα του συνδυασμού: υπερήχων και UV. Οι gram-θετικοί στρεπτόκοκκοι φαίνονται λιγότερο τρωτοί στην έκθεση υπερήχων από τα λεπτό-περιτοιχισμένα gram-αρνητικά βακτηρίδια όπως τα *Total Coli*.

Η εφαρμογή ενός βήματος υπερήχων στην συν-επεξεργασία των αποβλήτων είναι επίσης χρήσιμη από την άποψη της οικονομικής αποτελεσματικότητας. Πραγματοποιήθηκε συνδυασμός των δύο μεθόδων (υπερήχους 20 kHz (80 W/l) & UV (50 W/l) έτσι ώστε η απολύμανση να προκύψει οικονομικά αποδοτικότερη. Εκτιμώντας ότι 5 sec της προ-επεξεργασίας με υπέρηχους και 10 sec της UV απολύμανσης, κατανάλωσαν 900 Ws/l για να μειώσουν τα περιττωματικά κολοβακτηρίδια (*Fecal Coli*) σε ένα επίπεδο κάτω από την κρίσιμη συγκέντρωση των 100 βακτηριδίων /100 ml. Επεξεργασία αποκλειστικά από UV ακτινοβολία τουλάχιστον για 30 sec δεν είναι ικανή να πετύχει αυτόν τον στόχο και επιπλέον είναι περισσότερο «δαπανηρή» δεδομένου ότι η κατανάλωση ενέργειας των 1500 Ws/l είναι περίπου 66,7% υψηλότερη (T.Blume and U.Neis, 2003).

Βέβαια, οικονομικά η εφαρμογή των υπερήχων δεν μπορεί να εφαρμοστεί σαν εναλλακτική μέθοδος απολύμανσης από μόνη της, καθώς απαιτεί ποσά ενέργειας 500 φορές αυτών της UVC για το ίδιο απολυμαντικό αποτέλεσμα.

#### Απολύμανση υγρών απόβλητων με υπέρηχους για υψηλής ποιότητας επαναχρησιμοποίηση

Η δημιουργία κοιλοτήτων, που προκαλούνται από τον υπέρηχο στις χαμηλές συχνότητες, είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την αποσύνθεση των βακτηριακών κυττάρων. Δύο αποτελέσματα μπορούν να παρατηρηθούν: στις χαμηλές δόσεις υπερήχων, η συμπαγής μάζα των βακτηριδίων που είναι κοντά, μπορεί να απομονωθεί, εξαιτίας των μηχανικών πιέσεων και από την αυξανόμενη δημιουργία κοιλοτήτων από τις δόσεις υπερήχων, ασκείται επίδραση στις κυτταρικές μεμβράνες έτσι ώστε αυτές να σπάσουν. Σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας που έκαναν οι Blume και Neis, ένα ηχόδιο που χρησιμοποιήθηκε σε 20 kHz συνδυάστηκε με έναν

χαμηλής πίεσεως λαμπτήρα τόξων υδραργύρου (παραγωγή UVC) για να απολυμάνει τα δείγματα υγρών απόβλητων από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Δεδομένου ότι τα ισχυρότερα αποτελέσματα της δημιουργίας κοιλότητων από την άποψη των υδρο-μηχανικών δυνάμεων, μπορούν να παρατηρηθούν εξαιτίας της εφαρμογής υπερήχου χαμηλής συχνότητας, χρησιμοποιήθηκε γι' αυτό το λόγο μια συσκευή υπερήχου 20 kHz (Branson Sonifier W- 450, με ηχόδιο διαμέτρου 1,3 cm). Η ηλεκτρική ισχύς που εφαρμόστηκε ήταν από 41 έως 154 Watt.

Με βάση αυτήν την μελέτη, εξάχθηκαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

(α) Στις χαμηλές δόσεις υπερήχου η φυσική σύνθεση του απόβλητου αλλάζει (όπως για παράδειγμα μειώνονται τα συσσωματώματα) και έτσι διευκολύνεται επόμενη απολύμανση με χρήση άλλων μεθόδων όπως UV. Με αυτή τη λογική ο υπέρηχος είναι πολύ χρήσιμος ως προγενέστερη επεξεργασία με άλλη συμβατική μέθοδο απολύμανσης όπως τη χλωρίωση ή την UV ακτινοβολία.

(β) Οι αντιδραστήρες υπερήχου είναι πολύ μικρές μονάδες που μπορούν εύκολα να εγκατασταθούν σε οποιαδήποτε θέση στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Σε εκείνη την περίπτωση ο υπέρηχος μπορεί να αντικαταστήσει τα φίλτρα άμμου (sand-filters) που εξυπηρετούν συνήθως το βήμα που αφαιρεί τα στερεά πριν από την απολύμανση. Τα φίλτρα άμμου είναι μεγάλες κατασκευές που απαιτούν ιδιαίτερες δαπάνες εγκατάστασης και λειτουργίας.

(γ) Υπάρχει επιστημονική και οικονομική δυνατότητα στην ανάπτυξη των συνδυασμένων διαδικασιών απολύμανσης. Απαιτείται να συνεχιστεί όμως η πειραματική μελέτη με συνδυασμούς υπερήχου /UV και επίσης υπέρηχου /χλωρίωσης για να βελτιώσει την ικανότητα υποστήριξης και το κόστος των διαδικασιών.

(δ) Προκειμένου οι κυτταρικές μεμβράνες των μικροοργανισμών να υποστούν ολοκληρωτική καταστροφή, είναι απαραίτητη υψηλότερη ενεργειακή εισαγωγή (ισχύς) υπερήχου. Ο υπέρηχος ως αποκλειστική μέθοδος απολύμανσης, θα είναι μόνο δυνατός εάν πραγματικού μεγέθους αντιδραστήρες (γεννήτριες υπερήχων) παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερη αποδοτικότητα σε πιλοτική εφαρμογή, από τον εξοπλισμό εργαστηριακής κλίμακας (U. Neis and T. Blume, 2003).

#### Συνδυασμός Απολύμανσης με Υπέρηχους και Χλωρίωση

Ο υπέρηχος είναι από μόνος του σε θέση να σκοτώσει τα βακτηρίδια όταν εφαρμόζεται ικανοποιητική ισχύς αλλά ο υπέρηχος σε χαμηλές εντάσεις μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να βελτιώσει την βιοκτόνο αποτελεσματικότητα. Σε έρευνα που έκαναν οι H. Duckhouse, T.J. Mason, S.S. Phull, J.P. Lorimer (H. Duckhouse *et al.*, 2004), μελέτησαν την επίδραση της ταυτόχρονης επεξεργασίας υπερήχων με 20 ή 850 kHz επάνω στη βιοκτόνο δράση του υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) απέναντι στα *Escherchia Coli*.

Στα πειράματά τους επεξεργάστηκαν 200 ml νερού μολυσμένα με *E.Coli* και πρόσθεσαν ποσότητα NaOCl έτσι ώστε η συγκέντρωση του χλωρίου να είναι 1 ppm. Πραγματοποίησαν διαφορετικά πειράματα δοκιμάζοντας και τους δυο υπέρηχους ξεχωριστά, στο ένα έγινε προ-επεξεργασία με υπέρηχους ( για 5 min και στη συνέχεια προστέθηκε το χλώριο, παίρνοντας δείγματα στα 1, 2, 5, 10 και 15 min, μετά την προσθήκη του NaOCl). Επίσης δοκίμασαν σε πειράματα να επεξεργαστούν το υγρό όπως ακριβώς και πριν, συνδυάζοντας τώρα σαν προ-επεξεργασία την λειτουργία των υπερήχων ταυτόχρονα και με τη χλωρίωση για τα πρώτα 1 ή 5 λεπτά. Έπειτα ο υπέρηχος θέτονταν εκτός λειτουργίας και έπαιρναν δείγματα για τα 0.5, 1, 2, 5, 10 και 20 min επεξεργασίας (από την μετέπειτα δράση του χλωρίου).

Η επίδραση της συχνότητας ήταν αξιοσημείωτη. Στη χαμηλότερη συχνότητα των 20 kHz η βελτίωση της βιοκτόνου δράσης είναι μέγιστη όταν εφαρμόζεται ο υπέρηχος ταυτόχρονα με το υποχλωριώδες νάτριο. Στην υψηλότερη συχνότητα των 850 kHz η βελτίωση της βιοκτόνου δράσης είναι καλύτερη όταν χρησιμοποιείται ο υπέρηχος ως προ-επεξεργασία που ακολουθείται αμέσως από την προσθήκη NaOCl. Τα δύο αυτά καλύτερα αποτελέσματα από τα συνδυαστικά πειράματα έδειξαν ότι μείωσαν τον πληθυσμό κατά 2 λογαριθμικές μονάδες.

Το (μέγιστο) ποσοστό θανάτωσης των βακτηριδίων που επιτυγχάνεται είτε με την προ-επεξεργασία όταν χρησιμοποιούνται τα 850 kHz υπερήχου, ή με την ταυτόχρονη επεξεργασία όταν χρησιμοποιούνται τα 20 kHz υπερήχου, είναι παρόμοιο και για τα δύο αυτά πειράματα. Εντούτοις η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει τη λιγότερη ακουστική ενέργεια (ισχύς) και έτσι θεωρείται ως αποδοτικότερη, καθώς η κατανάλωση ισχύος του υπερήχου των 20 kHz είναι περίπου 60 % υψηλότερη από αυτή των 80 kHz (H. Duckhouse *et al.*, 2004).

### Αποτελεσματικότητα Υπερήχων στην καταστροφή των *E. Coli*

Ο στόχος αυτής της μελέτης του Mohammad Hadi Dehghani (M.H. Dehghani, 2005) ήταν να ερευνηθεί η αποτελεσματικότητα των υπερήχων ως μέθοδο απολύμανσης για την αδρανοποίηση των *E. Coli*. Χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια υπερήχων συχνότητας 42 kHz (70 W) και εξετάστηκαν σε για τρεις διαφορετικούς όγκους μολυσμένου ύδατος (200, 400 και 600 ml) για την καταστροφή των *E. Coli*.

Τα κύματα υπερήχου έδειξαν μια ισχυρή επιρροή στο ποσοστό διάσπασης των *E. Coli* στο ύδωρ. Η αδρανοποίηση εμφανίζεται περισσότερο στους υψηλούς χρόνος συνόλωσης. Όπως εξετάστηκε από τα δείγματα που πάρθηκαν στα: 1, 15, 30, 45, 60, 75 και 90 min η απολυμαντική ικανότητα των υπερήχων ήταν αντίστοιχα: 0.0, 78.3, 87.0, 98.5 99.6, 99.7 και 99.8 % (κατά μέσο όρο για του τρεις διαφορετικούς όγκους) καταστροφή των *E. Coli*. Οι αναλύσεις έδειξαν ότι δεν υπήρξε σημαντική διαφορά στην απολυμαντική ικανότητα των υπερήχων μεταξύ των διαφορετικών όγκων και ότι απαιτούνται τουλάχιστον 45 min ώστε η επεξεργασία του υγρού να είναι σχεδόν πλήρης (M.H. Dehghani, 2005).

## **3.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ**

Η φωτοκατάλυση είναι συνδυασμός υπεριώδους ακτινοβολίας UVA με χρήση κάποιου καταλύτη (π.χ. διοξείδιο του τιτανίου:  $\text{TiO}_2$ ), με σκοπό την δημιουργία οξειδωτικών συνθηκών (φωτοκαταλυτική οξείδωση) για την αποδόμηση κυρίως οργανικών ρύπων σε ένα υγρό μέσο. Στη συγκεκριμένη εργασία θα μελετήσουμε την απολυμαντική ικανότητα της φωτοκατάλυσης σε υγρά απόβλητα από μονάδα βιολογικού καθαρισμού αστικών αποβλήτων.

### **3.2.1 Η Θεωρία των Φωτοκατάλυσης για την Επεξεργασία – Αποδόμηση Ρύπων**

Ο συνδυασμός UVA και καταλύτη (κόκκοι ημιαγώγιμης κόνεως), σε ένα υδάτινο μέσο, προκαλεί την φωτοκαταλυτική οξείδωση. Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτο-ηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Ο φωτισμός

ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου ζεύγη ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) και οπών ( $h^+$ ) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι φώτο-δημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα  $OH^-$  ή με τα μόρια του  $H_2O$  που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ( $OH$ ). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών, τα αποδομεί προς  $CO_2$  και ανόργανα άλατα. Λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποδομούνται στη συνέχεια, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους όπου τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς  $CO_2$  και διάφορα ανόργανα ιόντα (Παπαδάμ Θ., 2005).

Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι το γεγονός ότι δεν περιλαμβάνει αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας και ότι δύναται να λάβει χώρα σε περιβαλλοντικές συνθήκες (ως οξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ατμοσφαιρικό οξυγόνο). Υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις, η φωτοκατάλυση οξειδώνει πλήρως τον οργανικό ρύπο (Βελεγράκη Θ., 2004).

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες :  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SrTiO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ . Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το διοξείδιο του τιτανίου,  $TiO_2$  (ημιαγωγός n-τύπου και συγκεκριμένα η δομή anatase), ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου, αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το  $TiO_2$  παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό (Παπαδάμ Θ., 2005).

### 3.2.2 Εφαρμογή Φωτοκατάλυσης για την Απολύμανση Υγρών Αποβλήτων

Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική καταστροφή των βακτηριδίων προκαλείται από την έκθεση τους σε στοιχεία όπως τα ανιόντα υπεροξειδίων ( $O_2^{*-}$ ), το υπεροξείδιο υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), και οι ρίζες υδροξυλίου ( $HO^*$ ), τα οποία μπορούν να βλάψουν τις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Η αθροιστική ζημία που προκαλείται από τη δράση των παραπάνω στοιχείων (Reactive Oxygen Species (ROS)) μπορεί να οδηγήσει τα κύτταρα στο θάνατο. Αρκετή δουλειά έχει γίνει εξετάζοντας τη βακτηριοκτόνο επίδραση του φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  μέσα από ένα ευρύ φάσμα οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ιών, βακτηριδίων, μυκήτων, αλγών και καρκινικών κυττάρων. Εντούτοις, η κατανόηση του φωτοχημικού μηχανισμού της βιοκτόνου – βακτηριοκτόνου δράσης του παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος ασαφής. Ειδικότερα, η ταυτότητα των κύριων φώτο-οξειδωτικών μέσων και των ρόλων τους στο μηχανισμό της βιοκτόνου δράσης τους στους μικροοργανισμούς είναι κάτω από συνεχή έρευνα. Εντούτοις, γενικά γίνεται αποδεκτό ότι τα στοιχεία (ROS) όπως οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο (A.G. Rincon and C. Pulgarin, 2005).

#### Απολύμανση Υγρών Αποβλήτων με Φωτοκατάλυση

Σε πείραμα που έγινε, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα ενός ομοαξονικού αντιδραστήρα για την μελέτη της απολυμαντικής ικανότητας της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιώντας νερό όπου μολύνθηκε με ανάμειξη από *E. Coli* και *Bacillus sp. population*. Τα βακτηρίδια *E. Coli* βρέθηκαν να είναι πιο ευαίσθητα στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία από ότι τα *Bacillus sp.* Η βακτηριακή αδρανοποίηση εξαρτήθηκε από τη συγκέντρωση του οξυγόνου και τη χημική σύσταση του ύδατος. Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία οξυγόνου ενίσχυσε αισθητά τη διαδικασία αδρανοποίησης του μικτού αυτού μολυσματικού πληθυσμού. Παρατηρήθηκε μια γρήγορη πτώση στο διαλυμένο οξυγόνο κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης παρουσία ενός μίγματος οργανικής και ανόργανης ουσίας. Σε αυτήν την κατάσταση, τα φώτο-παραγόμενα ROS επιτίθενται ταυτόχρονα στα βακτηρίδια και τις οργανικές ενώσεις, όπου οδηγούν στη έντονη κατανάλωση του  $O_2$ , η οποία περιλαμβάνεται στη φωτοκαταλυτική παραγωγή ROS. Η επίδραση του οξυγόνου στη βακτηριακή φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση είναι κρίσιμη στο νερό που περιέχει ένα

μεγάλο ποσό οργανικής ουσίας. Έτσι για πρακτικούς λόγους, η καλή οξυγόνωση αυτού του είδους ύδατος φαίνεται να είναι απαραίτητη για να αποτρέψει την παρεμπόδιση της βακτηριακής αδρανοποίησης. Μεταξύ της μικροβιακής κοινότητας, τα *E. Coli* ήταν τα πιο ευαίσθητα στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία έναντι άλλων ομάδων βακτηριδίων (*Enterococcus sp.*, *total Gramnegative* και άλλα κολοβακτηρίδια), που ανιχνεύθηκαν. Κατά τη διάρκεια των επόμενων 24 ωρών δεν παρατηρήθηκε καμία βακτηριακή αποκατάσταση – αναγέννηση αυτών των βακτηριδίων στο σκοτάδι. Η φωτοκαταλυτική απολύμανση επιτεύχθηκε μετά από 2 ώρες επεξεργασίας για τα *E.Coli*, ενώ αντίθετα για τα άλλα είδη βακτηριδίων απαιτούνταν ακόμη και 5 ώρες φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Επομένως, η χρήση του φωτοκαταλυτικού συστήματος υπό αυτούς τους πειραματικούς όρους δεν συστήνεται για την απολύμανση αυτού του τύπου ύδατος, δηλαδή του μερικώς επεξεργασμένου αποβλήτου (A. Rincon and C. Pulgarin, 2005).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα απολύμανσης σε επεξεργασμένα αστικά απόβλητα και συγκεκριμένα από την εκροή δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού του Δήμου Χανίων. Σε όλα τα πειράματα τα δείγματα πάρθηκαν την ίδια μέρα με αυτήν που υπέστησαν επεξεργασία με τις εκάστοτε μεθόδους απολύμανσης.



*Εικόνα 4-1: Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Δήμου Χανίων (αριστερά) όπου στο πάνω μέρος της κάτοψης διακρίνονται οι 3 δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης και μια από τις δεξαμενές απ' όπου πάρθηκαν τα δείγματα (δεξιά).*

### 4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΡΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Το υγρό απόβλητο συλλεγόταν από την εκροή της δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης με αυτοσχέδιο δειγματολήπτη που βρισκόταν στο χώρο του βιολογικού καθαρισμού, αποκλειστικά για δειγματοληψίες από τις δεξαμενές της μονάδας. Μετά την συλλογή του αποβλήτου από τη δεξαμενή με τη χρήση του δειγματολήπτη, αυτό συλλεγόταν σε μπουκάλι PET εμφιαλωμένου νερού (όγκος δειγματοληψίας: 1,4 lt) και σε μισή με μία ώρα αργότερα ήταν έτοιμο να υποστεί επεξεργασία στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το χρώμα του επεξεργασμένου αποβλήτου ήταν ελαφρά υποκίτρινο εξαιτίας της παρουσίας στερεών σε αυτό, ενώ ήταν αρκετά διαυγές. Το pH του αποβλήτου ήταν σχεδόν ουδέτερο σε τιμές που κυμαίνονταν κοντά στο 7,3. Τα στερεά των αποβλήτων κυμαινόντουσαν από 3 με 4 mg/100ml, το COD ήταν αρκετά χαμηλό μέχρι 35 mg/l με κάποιες περιπτώσεις να είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης (1 mg/l). Τέλος τα ολικά κολοβακτηρίδια (*Total Coli*) όπου και ήταν το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας είχαν συγκέντρωση από  $10^4$  μέχρι  $10^6$  *T.Coli* / 100 ml αποβλήτου.

## 4.2 ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Οι μέθοδοι απολύμανσης που εφαρμόστηκαν είναι, η χλωρίωση με υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) η οποία εφαρμόζεται στη συγκεκριμένη μονάδα επεξεργασίας των λυμάτων του Δήμου Χανίων, υπεριώδης ακτινοβολία με UVC, φωτοκατάλυση (με UVA και φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$ ), απολύμανση με υπέρηχους (σονόλυση) συχνοτήτων 24 και 80 kHz και τέλος συνδυασμός μεταξύ των παραπάνω μεθόδων και σύγκριση της απολυμαντικής τους ικανότητας. Επίσης μετά από κάθε πείραμα απολύμανσης έγινε εξέταση της αναγέννησης των ολικών κολοβακτηριδίων μετά το πέρας 24 ωρών από το τέλος κάθε πειράματος, ενώ επιπλέον μελετήθηκε και το κόστος χρήσης – λειτουργίας της κάθε πειραματικής εφαρμογής.

### 4.2.1 Απολύμανση με Υποχλωριώδες Νάτριο (NaOCl)

Για την απολύμανση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με Cl χρησιμοποιήθηκε το υγρό NaOCl όπου πάρθηκε από την μονάδα βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων του Δήμου Χανίων. Το υποχλωριώδες νάτριο περιέχει περίπου 15 % ελεύθερο χλώριο και η συγκέντρωση του στα υγρά απόβλητα του βιολογικού καθαρισμού είναι 5 ppm Cl, με χρόνο επαφής περίπου 30 min.

Έτσι πραγματοποιήθηκαν 5 πειράματα χλωρίωσης με NaOCl σε δείγματα 200 ml αποβλήτου το καθένα, ίδιας σύστασης (από την ίδια δειγματοληψία και τα πέντε,  $5 \times 200 \text{ ml} = 1 \text{ lt}$ , για να μπορούν τα αποτελέσματα να συγκριθούν μεταξύ τους). Σε πέντε ποτήρια ζέσεως (των 400 ml) προστέθηκαν 200 ml (στο καθένα) επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου, ένα μαγνητάκι και προστέθηκε διαφορετική

ποσότητα NaOCl σε κάθε ποτήρι, ώστε η συγκέντρωση του ελεύθερου χλωρίου να είναι αντίστοιχα 1, 2, 3, 4 και 5 ppm Cl.

Σε αραιωμένο διάλυμα NaOCl 1:1000 από αυτό που πάρθηκε από τις εγκαταστάσεις απολύμανσης του Δήμου Χανίων, μετρήθηκε το ελεύθερο χλώριο σύμφωνα με τη μέθοδο 4500 – Cl G. DPD Colorimetric Method (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater). Χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο σε ένα μήκος κύματος τα 515 nm αρχικά κάνουμε καλιμπράρισμα του οργάνου προσθέτοντας διάλυμα Cl (που εμπεριέχεται στη συσκευή) μέσα σε κυψελίδα και τοποθετώντας την στη υποδοχή του οργάνου. Έπειτα σε κενή κυψελίδα ρίχνουμε 0,5 ml από το αντιδραστήριο – ουσία δείκτης για το ελεύθερο χλώριο και προσθέτουμε 10 ml από το δείγμα μας (αραιωμένο NaOCl). Πρώτα κάνουμε το ίδιο για το τυφλό διάλυμα προσθέτοντας 10 ml απιονισμένου νερού. Αφού αναδεύσουμε το μείγμα, το αφήνουμε για 2 λεπτά και έπειτα βάζουμε την κυψελίδα στο φασματοφωτόμετρο και μετράμε το δείγμα μας στα 515 nm.

Έτσι για να προκύψει στα 200 ml αποβλήτου συγκέντρωση χλωρίου ίση με 1, 2, 3, 4, και 5 ppm Cl, προστέθηκε ποσότητα του αραιωμένου (1:1000) NaOCl ίση με 0.7, 1.4, 2.1, 2.8 και 3.4 ml αντίστοιχως.

Τα χλωριωμένα απόβλητα αναδεύονταν για 1 ώρα πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες και ελήφθησαν δείγματα στα 5, 15, 30 και 60 λεπτά επεξεργασίας. Σε συνδυασμό με το ανεπεξέργαστο απόβλητο μετρήθηκε η απολυμαντική ικανότητα του NaOCl στις διάφορες συγκεντρώσεις Cl και χρόνους επαφής του αποβλήτου με το Cl, με βάσει τα ολικά κολοβακτηρίδια (*Total Coli*) που παρέμεναν ζωντανά στο κάθε δείγμα. Αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στο επόμενο κεφάλαιο. Τα παραπάνω πειράματα χλωρίωσης δεν ήταν τα μόνα καθώς πραγματοποιήθηκαν και άλλα όπως αναφέρεται παρακάτω, όταν η χλωρίωση συνδυάστηκε και με άλλες μεθόδους απολύμανσης.

#### **4.2.2 Απολύμανση με Υπέρηχους**

Τα πειράματα απολύμανσης που χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά υπέρηχοι ήταν 4 (2 ζεύγη συγκριτικών πειραμάτων), όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο γεννήτριες υπερήχων διαφορετικής συχνότητας. Η γεννήτρια υπερήχων Ultrason 250 (LabPlant Ltd., UK) που λειτουργεί σε σταθερή συχνότητα εκπομπής 80 kHz και η ηλεκτρική της ισχύς

ήταν τα 150 Watt, και η γεννήτρια υπερήχων UP 400S (Dr Hielscher GmbH, Germany) με συχνότητα εκπομπής τα 24 kHz και μεταβλητή ηλεκτρική ισχύ από 90 μέχρι 450 Watt. Η ακτινοβολία υπέρηχων μεταφέρεται στο διάλυμα, σε κάθε περίπτωση, μέσω ηχοδίου από τιτάνιο με διάμετρο 7mm.

Τα δύο ζευγάρια πειραμάτων με τους υπερήχους, πραγματοποιήθηκαν για να μελετήσουμε την απολυμαντική ικανότητα των υπερήχων, αλλά και για να εξεταστεί κατά πόσο επηρεάζει η διαφορετική συχνότητα και η διαφορετική ισχύς των κυμάτων υπερήχων στη καταστροφή των κολοβακτηριδίων.

Έτσι στο πρώτο ζευγάρι πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η πρώτη γεννήτρια υπερήχων με συχνότητα 80 kHz και με ισχύ 150 W και η δεύτερη γεννήτρια με 24 kHz συχνότητα και η ισχύς της ρυθμίστηκε και αυτή στα 150 W. Η κάθε γεννήτρια υπερήχων εφαρμόστηκε για την επεξεργασία δείγματος 200 ml η καθεμία (από την ίδια δειγματοληψία). Με αυτό το πείραμα εξετάστηκε το πόσο επηρεάζει η διαφορετική συχνότητα την απολυμαντική ικανότητα των υπερήχων με σταθερή ισχύ τα 150 W.

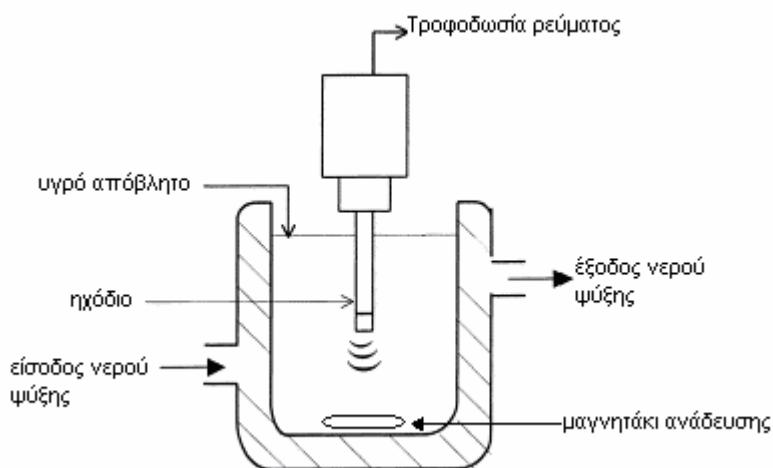


***Εικόνα 4-2: Πειραματική διάταξη της γεννήτριας υπερήχων των 80 kHz.***

Για το δεύτερο ζευγάρι πειραμάτων, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αφορούσε αποκλειστικά τη δεύτερη γεννήτρια υπερήχων με 24 kHz συχνότητα έτσι ώστε να εξεταστεί η επιρροή της ισχύος στα 90 και στα 450 W αντίστοιχα. Σε καθένα από τα δύο πειράματα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα δείγματος επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων της τάξης των 200 ml το καθένα (από την ίδια δειγματοληψία) Έτσι σε αυτό το πείραμα μελετήθηκε το πόσο επηρεάζει η διαφοροποίηση της ισχύος στην απολυμαντική ικανότητα των υπερήχων με σταθερή συχνότητα εκπομπής τα 24 kHz.

Τα πειράματα υπερήχων έλαβαν χώρα σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο λουτρού ύδατος. Στο λουτρό ύδατος βάζουμε 200 ml υγρού αποβλήτου, μαζί με ένα αναδευτικό μαγνητάκι για την ανάδευση του υγρού. Από το πάνω μέρος του δοχείου βυθίζεται το ηχόδιο της γεννήτριας υπερήχων στο υγρό απόβλητο κατά τα 2/3 του περιόπου και ξεκινάει η συνεχής εκπομπή υπερήχων, ενώ κάτω από το λουτρό ύδατος βρίσκεται ηλεκτρικός μαγνητικός αναδευτήρας, για την ανάδευση του αποβλήτου κατά την διάρκεια του κάθε πειράματος.

Η διάρκεια για καθένα από τα τέσσερα παραπάνω πειράματα ήταν 1 ώρα και ελήφθησαν δείγματα στα 5, 15, 30 και 60 λεπτά επεξεργασίας. Επίσης εξετάστηκε και ο ρυθμός αναγέννησης των *Total Coli* μετά από 24 ώρες από το τέλος των πειραμάτων. Εκτός αυτών πραγματοποιήθηκαν και άλλα συνδυαστικά πειράματα με υπερήχους και με άλλη μέθοδο απολύμανσης όπως και αναφέρεται παρακάτω.



**Εικόνα 4-3: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης υπερήχων**

#### 4.2.3 Απολύμανση με Φωτοκατάλυση

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός η λάμπα Radium Ralutec 9W/78, UVA 350-400 nm, G23, υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 Watt, η οποία τοποθετούνταν μέσα σε γυάλινη κυλινδρική υποδοχή (3,5 x 17 cm) που εφαρμοζόταν στο κέντρο κυλινδρικού γυάλινου δοχείου με ποσότητα 200 ml του αποβλήτου προς επεξεργασία. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διοξείδιο του τιτανίου  $\text{TiO}_2$ , σε μορφή σκόνης, στην δομή anatase (σε ποσότητα 0,05 g/200 ml). Στο γυάλινο δοχείο τοποθετείτε ένα μαγνητάκι ανάδευσης μέσα στο απόβλητο και το δοχείο παρέμενε βυθισμένο σε λουτρό ύδατος. Το δοχείο ήταν πλήρως καλυμμένο με αλουμινόχαρτο, ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι η υπεριώδης ακτινοβολία. Επίσης στη διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης γινόταν εισαγωγή αέρα στο διάλυμα. Το δείγμα αναδευόταν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και επιπλέον για 30 λεπτά πριν την εφαρμογή της ακτινοβολίας με την λάμπα UVA, έτσι ώστε να γίνει πλήρης η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη και να δημιουργηθούν συνθήκες ισορροπίας μέσα στο υγρό μέσο (το απόβλητο). Η διαδικασία της επεξεργασίας – φωτοκατάλυσης ξεκινούσε με το άναμμα της λάμπας όπου και τότε μόνο ξεκινούσε να μετράει ο χρόνος επεξεργασίας.

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 πειράματα φωτοκατάλυσης όπου σε καθένα υπέστησαν επεξεργασία 200 ml αποβλήτου. Η διάρκεια του πρώτου πειράματος ήταν 2 ώρες και πάρθηκαν δείγματα στα 15, 30, 60 και 120 λεπτά της φωτοκατάλυσης του αποβλήτου. Το δεύτερο πείραμα είχε διάρκεια 4 h και πάρθηκαν δείγματα στα 15, 30, 60, 120 και 240 λεπτά της φωτοκατάλυσης. Ο σκοπός του πειράματος ήταν η πλήρη απολύμανση του αποβλήτου και η μετέπειτα εξέταση της αναγέννησης των ολικών κολοβακτηριδίων για 24 και 48 h από το τέλος της επεξεργασίας.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και άλλα 2 πειράματα φωτοκατάλυσης με τη διαφορά ότι στο απόβλητο δεν έγινε αερισμός. Το τρίτο λοιπόν είχε διάρκεια εφαρμογής 1 h και η φωτοκατάλυση (χωρίς αερισμό) συγκρίθηκε με την UVA ακτινοβολία. Τα δείγματα πάρθηκαν στα 5, 15, 30 και 60 λεπτά της κάθε επεξεργασίας.

Το τελευταίο (4<sup>ο</sup>) πείραμα φωτοκατάλυσης είχε διάρκεια επεξεργασίας 1 ώρα. Σε αυτή την ώρα πάρθηκαν δείγματα στα 5, 15, 30 και 60 λεπτά, καθώς και πριν το άναμμα της λάμπας UVA για την μέτρηση τυχόν προσρόφησης των κολοβακτηριδίων

(αυτών των 30 λεπτών ανάδευσης του αποβλήτου με το  $\text{TiO}_2$ ) από τον φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$ . Το τελευταίο αυτό πείραμα συγκρίθηκε με πείραμα απολύμανσης με UVC όπως αναφέρεται παρακάτω. Επίσης πραγματοποιήθηκε πείραμα 1 ώρας με χρήση μόνο της λάμπας UVA χωρίς προσθήκη φωτοκαταλύτη, για την σύγκριση με την φωτοκατάλυση και την UVC. Τέλος μετρήθηκε ο ρυθμός αναγέννησης των *Total Coli*, μετά από 24 ώρες από την κάθε επεξεργασία του αποβλήτου.



**Εικόνα 4-4: Πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης (πριν καλυφτεί το δοχείο με αλουμινόχαρτο,) όπου διακρίνεται η λάμπα UVA και το σωληνάριο αερισμού.**

#### **4.2.4 Απολύμανση με Υπεριώδη Ακτινοβολία UVC**

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων απολύμανσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UVC χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας η λάμπα χαμηλής πίεσης ατμών υδραργύρου της PHILIPS, TUV PL-S, υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 11 Watt, η οποία τοποθετείται μέσα σε κυλινδρική υποδοχή κατασκευασμένη από χαλαζία (3,5 x 15 cm), ώστε να μην απορροφάει τα μήκη κύματος της UVC ακτινοβολίας. Με την σειρά του ο χαλαζίας εφαρμοζόταν στο κέντρο κυλινδρικού γυάλινου δοχείου με ποσότητα 200 ml του προς επεξεργασία αποβλήτου. Στο γυάλινο δοχείο τοποθετείτε ένα μαγνητάκι ανάδευσης μαζί με το απόβλητο και το δοχείο παρέμενε βυθισμένο σε λουτρό ύδατος για την διατήρηση της θερμοκρασίας και αναδευόταν από ηλεκτρικό μαγνητικό αναδευτήρα που βρισκόταν στη βάση της όλης διάταξης.





*Εικόνα 4-5: Πειραματική διάταξη απολύμανσης με UVC μέσα στον απαγωγό του εργαστηρίου, δεξιά είναι ο μετασχηματιστής και στο κέντρο φαίνεται η λάμπα ατμών Hg όπου παράγει υπεριώδη ακτινοβολία UVC.*

Πραγματοποιήθηκε πείραμα απολύμανσης με UVC ακτινοβολία σε ποσότητα αποβλήτου 200 ml, με διάρκεια επεξεργασίας 1 ώρα, όπου και συγκρίθηκε η απολυμαντική ικανότητα της UVC με το τελευταίο πείραμα της φωτοκατάλυσης που περιγράφηκε αμέσως προηγουμένως, μιας και το δείγμα και των δύο αυτών πειραμάτων προήλθε από την ίδια δειγματοληψία και εκτελέστηκε την ίδια μέρα. Ομοίως με πριν, πάρθηκαν δείγματα από το δοχείο έπειτα από 5, 15, 30 και 60 λεπτά επεξεργασίας, καθώς εξετάστηκε επίσης η αναγέννηση των *Total Coli* έπειτα από 24 ώρες από το τέλος της απολύμανσης με UVC.

Πραγματοποιήθηκαν και άλλα πειράματα με χρήση UVC ακτινοβολίας συνδυασμένα με χλωρίωση ή υπέρηχους, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο.

#### **4.2.5 Συνδυασμοί Μεθόδων Απολύμανσης**

Παρακάτω αναφέρονται τα συνδυαστικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, με χρήση δύο διαφορετικών μεθόδων απολύμανσης σε σειρά.



#### Υπέρηχοι 80kHz – Χλωρίωση 5 ppm

Ένας από τους συνδυασμούς πειραμάτων που έγιναν, ήταν αυτός της χλωρίωσης με NaOCl σε συγκέντρωση 5 ppm Cl σε 200 ml αποβλήτου με ένα στάδιο προ-επεξεργασίας με χρήση υπερήχου 80 kHz και ισχύ 150 W. Στο συγκεκριμένο συνδυαστικό πείραμα, πραγματοποιήθηκαν: ένα πείραμα χλωρίωσης απόβλητου για 30 min, ένα πείραμα 30 min επεξεργασίας με υπέρηχο και στη συνέχεια στο απόβλητο έγινε χλωρίωση επίσης για 30 min. Τέλος πραγματοποιήθηκε άλλο ένα πείραμα με απόβλητο από την ίδια δειγματοληψία πάντα, με συνδυασμό 15 min επεξεργασία από τον υπέρηχο, ακολουθούμενο από 15 min χλωρίωσης. Στα τρία αυτά πειράματα υπέστησαν επεξεργασία 200 ml αποβλήτου (στο καθένα) με τα ίδια χαρακτηριστικά και σε σταθερή θερμοκρασία: 20 °C, έτσι ώστε να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους τα αποτελέσματα. Η μέτρηση των *Total Coli* έγινε με δειγματοληψία από το απόβλητο μετά το τέλος κάθε επεξεργασίας και πριν από αυτή. Επίσης εξετάστηκε και ο ρυθμός αναγέννησης των ολικών κολοβακτηριδίων μετά από 24 h από το τέλος κάθε πειράματος.

#### Χλωρίωση 5 ppm – Υπέρηχοι 80 kHz – Φωτοκατάλυση

Άλλη συνδυαστική σειρά πειραμάτων που έλαβε χώρα, ήταν αυτή του συνδυασμού της χλωρίωσης πάλι με NaOCl σε συγκέντρωση 5 ppm Cl σε 200 ml αποβλήτου με ένα στάδιο προ-επεξεργασίας με χρήση υπερήχου 80 kHz και ισχύς 150 W, καθώς επίσης και σονόλυση (υπέρηχος) σε συνδυασμό με φωτοκατάλυση. Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, όπως και προηγουμένως, πραγματοποιήθηκαν: ένα πείραμα χλωρίωσης απόβλητου για 30 min, ένα πείραμα 30 min επεξεργασίας με υπέρηχο και στη συνέχεια στο απόβλητο έγινε χλωρίωση επίσης για 30 min. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα με προ-επεξεργασία του αποβλήτου με χρήση υπερήχων (80 kHz – 150 W) για 30 min, όπου ακολούθησε επεξεργασία του αποβλήτου με σονόλυση (UVA + 0,05g TiO<sub>2</sub>). Σε καθένα από τα τρία αυτά πειράματα υπέστησαν επεξεργασία 200 ml αποβλήτου με τα ίδια χαρακτηριστικά και σε σταθερή θερμοκρασία: 20 °C, έτσι ώστε να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους τα αποτελέσματα. Η μέτρηση των *Total Coli* έγινε με δειγματοληψία από το απόβλητο μετά το τέλος κάθε επεξεργασίας και πριν από αυτή.

#### Υπέρηχοι 24 kHz – Χλωρίωση 5 ppm

Άλλος συνδυασμός πειραμάτων που έγινε, ήταν αυτός της χλωρίωσης πάλι με NaOCl σε συγκέντρωση 5 ppm Cl σε 200 ml αποβλήτου με ένα στάδιο προ-επεξεργασίας τώρα με χρήση υπερήχου 24 kHz και ισχύ 220 W. Στο συγκεκριμένο συνδυαστικό πείραμα, πραγματοποιήθηκαν: ένα πείραμα χλωρίωσης απόβλητου για 30 min και ένα πείραμα 30 min επεξεργασίας με υπέρηχο 24 kHz και στη συνέχεια στο απόβλητο έγινε χλωρίωση επίσης για 30 min. Στα δύο αυτά πειράματα υπέστησαν επεξεργασία 200 ml αποβλήτου (στο καθένα) με τα ίδια χαρακτηριστικά και σε σταθερή θερμοκρασία: 20 °C, έτσι ώστε να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους τα αποτελέσματα. Η μέτρηση των *Total Coli* έγινε με δειγματοληψία από το απόβλητο μετά το τέλος κάθε επεξεργασίας και πριν από αυτή.

#### Χλωρίωση 3 ppm – UVC

Στη συγκεκριμένη σειρά συνδυαστικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με χλωρίωση με χρήση NaOCl σε συγκέντρωση 3 ppm Cl σε 200 ml αποβλήτου και απολύμανση με UVC με σειρά εναλλάξ. Στο πρώτο πείραμα δηλαδή, σε 200 ml αποβλήτου, έγινε χλωρίωση για 15 λεπτά και ακολούθησε απολύμανση με χρήση UVC λάμπας (ατμών Hg, ισχύος: 14 W) για 5 min. Το δεύτερο πείραμα ήταν ακριβώς το αντίστροφο: πρώτα πραγματοποιήθηκε απολύμανση με UVC για 5 min και έπειτα ακολούθησε χλωρίωση (3 ppm Cl) για 15 min στο απόβλητο. Ο προσδιορισμός των *Total Coli* έγινε με δειγματοληψία από το απόβλητο μετά το τέλος κάθε επεξεργασίας και πριν από αυτή. Επίσης εξετάστηκε και ο ρυθμός αναγέννησης των ολικών κολοβακτηριδίων μετά από 24 h από το τέλος κάθε πειράματος.

#### Υπέρηχοι 80 kHz – UVC

Στη τελευταία σειρά πειραμάτων συνδυασμού απολύμανσης, συνδυάστηκε ή μέθοδος της επεξεργασίας με υπέρηχους 80 kHz σε ισχύ 150 W και ή απολύμανση με UVC. Πραγματοποιήθηκαν 4 διαφορετικά πειράματα με το ίδιο απόβλητο σε όγκο 200 ml προς επεξεργασία για το καθένα. Έγινε επεξεργασία για 20 min με χρήση UVC όπου λαμβάνονταν δείγματα στα 5, 10, 15 και 20 min επεξεργασίας. Το άλλο πείραμα ήταν αυτό της επεξεργασίας για 20 min με χρήση του υπερήχου, όπου ομοίως

λαμβάνονταν δείγματα στα 5, 10, 15 και 20 min επεξεργασίας. Ο ένας συνδυασμός που έγινε ήταν αυτός της χρήσης UVC στο απόβλητο για 5 min όπου στη συνέχεια το απόβλητο υπέστη επεξεργασία για 15 min με υπέρηχους. Ο άλλος συνδυασμός ήταν ακριβώς ο αντίστροφος: πρώτα πραγματοποιήθηκε επεξεργασία με χρήση υπερήχων για 15 min στο απόβλητο και έπειτα ακολούθησε επεξεργασία με UVC για 5 min. Στα δύο αυτά τελευταία συνδυαστικά πειράματα λαμβάνονταν δείγματα μετά το τέλος των 5 min επεξεργασίας με UVC και μετά το τέλος της επεξεργασίας για 15 min με υπερήχους. Επιπλέον και για τα 4 πειράματα εξετάστηκε ο ρυθμός αναγέννησης των ολικών κολοβακτηριδίων μετά από 24 h από το τέλος κάθε συνολικής επεξεργασίας.

Τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων παρουσιάζονται γραφικά στο επόμενο κεφάλαιο, ενώ αναλυτικά όλα τα στοιχεία των πειραμάτων παρουσιάζονται σε πίνακες που παραθέτονται στο Παράρτημα.

#### **4.2.6 Αναγέννηση *Total Coli***

Για την εξέταση του βαθμού αναγέννησης μετά από το τέλος κάθε πειράματος όλη η ποσότητα δείγματος (που παρέμενε έπειτα από τις απαιτούμενες δειγματοληψίες για εξέταση της απολύμανσης), τοποθετούταν σε μπουκάλια καταμέτρησης του BOD όπου μετά από 24 ώρες από το τέλος της επεξεργασίας, το απόβλητο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και απουσίας φωτός, λαμβάνονταν δείγμα για τον προσδιορισμό των κολοβακτηριδίων που έχουν πιθανόν επαναναπτυχθεί (αναγέννηση).

### **4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ – ΚΑΤΑΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΩΝ**

Για την εξέταση της απολυμαντικής ικανότητας κάθε μεθόδου αλλά και της αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών μετά από την απολύμανση, απαιτούταν η μέτρηση των ολικών κολοβακτηριδίων πριν και κατά την διάρκεια της εκάστοτε επεξεργασίας. Έτσι για την καταμέτρηση των *Total Coli* όλων των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διήθησης με μεμβράνες, που πλεονεκτεί σε χρόνο εφαρμογής και στην ευκολία χρήσης.

#### 4.3.1 Μέθοδος της Διήθησης με Μembrάνη

Η μέθοδος της διήθησης με μεμβράνη αποτελεί μια μέθοδο προσδιορισμού των κολοβακτηρίων. Γνωστός όγκος δείγματος διηθείται σε μεμβράνη κατασκευασμένη από διάφορα υλικά (πχ. εστέρες κυτταρίνης, νάυλον κλπ.) με διάμετρο πόρων τέτοια που να κατακρατεί τους προς έλεγχο μικροοργανισμούς (0.2-0.45μm). Η μεμβράνη (ή αλλιώς φίλτρο) τοποθετείται στη συνέχεια σε εκλεκτικό στερεό θρεπτικό υπόστρωμα, όπου μετά από επώαση σε κατάλληλη θερμοκρασία, αριθμούνται χαρακτηριστικού χρώματος και μορφολογίας αποικίες του ζητούμενου βακτηρίου. Η μέτρηση των αποικιών διευκολύνεται από τη χρήση ειδικής οπτικής μεγεθυντικής συσκευής και μετρητή αποικιών. Οι υπόλοιποι μικροοργανισμοί είτε δεν αναπτύσσονται είτε εμφανίζουν διαφορετική μορφολογία και χρώμα αποικιών. Υποθέτοντας ότι κάθε βακτήριο δημιούργησε μία αποικία, υπολογίζουμε τον αριθμό των βακτηρίων ανά 100 ml με αναγωγή από τον όγκο που διηθήθηκε. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε αριθμό αποικιών / μονάδα όγκου δείγματος.

Με τη μέθοδο των μεμβρανών μπορούν να μετρηθούν ξεχωριστά τα ολικά κολοβακτηρίδια, τα κοπρικά κολοβακτήρια, οι κοπρικοί στρεπτόκοκκοι αλλά και μεμονωμένα είδη όπως, *Salmonella typhosa* κλπ, εφόσον χρησιμοποιηθούν τα κατάλληλα υποστρώματα και θερμοκρασίες επώασης.

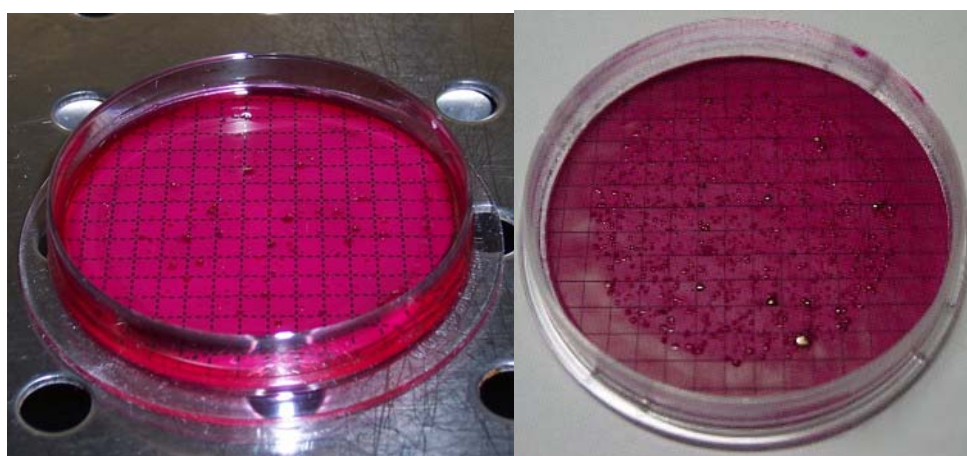
Περιοριστικός παράγοντας στην εφαρμογή της μεθόδου αποτελεί η τυχόν θολερότητα του δείγματος λόγω ανόργανων στερεών ή άλλων παραγόντων, διότι κατά την διήθηση τα οργανικά ή ανόργανα στερεά επικάθονται στη μεμβράνη, παρεμποδίζοντας την ικανοποιητική ανάπτυξη των βακτηρίων και έτσι προκύπτει αρνητικό σφάλμα. Επίσης, η παρουσία μεγάλου αριθμού βακτηρίων που δεν ανήκουν στην ομάδα των κολοβακτηριδίων ή τοξικών ουσιών μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικρότερου αριθμού αποικιών (Οικονομόπουλος Α., 2001).

#### 4.3.2 Διαδικασία Προσδιορισμού

Τα βήματα που ακολουθούνται στη διαδικασία προσδιορισμού κολοβακτηρίων με τη μέθοδο της διήθησης σε μεμβράνες είναι τα ακόλουθα:

1. Στον απαιτούμενο αριθμό αποστειρωμένων τριβλίων όπου είχαν υπόστρωμα από την συσκευασία τους, σημειώνουμε πλευρικά την αραίωση και το χρόνο της δειγματοληψίας.

2. Τα απορροφητικά υποστρώματα διαποτίζονται με το θρεπτικό υλικό που διανέμεται απ' ευθείας από αμπούλες. Το θρεπτικό υλικό προστίθεται σε περίσσεια όσο δηλαδή περιέχει η μία αμπούλα (περί τα 2.5 ml).
3. Τα άκρα λαβίδας αποστειρώνονται σε φλόγα και ψύχονται, έπειτα με τη λαβίδα παραλαμβάνουμε την αποστειρωμένη μεμβράνη από τη συσκευασία της και την τοποθετούμε στη συσκευή διήθησης.
4. Ποσότητα δείγματος 100 ml μεταφέρεται με αποστειρωμένο ογκομετρικό κύλινδρο στη συσκευή διήθησης μετά από προσεκτική ανάμιξη. Η ποσότητα του δείγματος εξαρτάται από την αναμενόμενη βακτηριακή συγκέντρωση και επιλέγεται κάθε φορά ώστε να δίνει 20 έως 150 αποικίες ανά μεμβράνη. Αυτό γίνεται με την κατάλληλη αραίωση της δειγματοληψίας σε απεσταγμένο νερό όπου ο τελικός όγκος που θα προκύψει θα είναι 100 ml, τα οποία και θα οδηγηθούν στη συσκευή διήθησης. Η απαιτούμενη ποσότητα προκύπτει συνήθως εμπειρικά ή από τα αποτελέσματα προηγούμενων αναλύσεων.



***Εικόνα 4-6: Απεικόνιση της ανάπτυξης των Total Coli σε τριβλία με θρεπτικό υλικό. Οι αποικίες των κολοβακτηριδίων φαίνονται με το βαθύ κόκκινο και έχουν μεταλλική όψη.***

5. Για τη διήθηση του δείγματος εφαρμόζουμε κενό με ηλεκτροκίνητη αντλία ή αντλία κενού με χρήση νερού βρύσης για την δημιουργία αναρρόφησης. Μετά τη διήθηση και πριν η μεμβράνη στεγνώσει εντελώς, διακόπτεται η λειτουργία της αντλίας, παραλαμβάνεται η μεμβράνη με την αποστειρωμένη λαβίδα και μεταφέρεται

προσεκτικά πάνω στην απορροφητική βάση του τριβλίου που είναι εμποτισμένη με το θρεπτικό ζωμό. Η τοποθέτηση της μεμβράνης πάνω στο θρεπτικό υλικό ξεκινάει από το ένα άκρο έτσι ώστε να μην εγκλωβιστεί αέρας μεταξύ της μεμβράνης και του θρεπτικού υλικού.

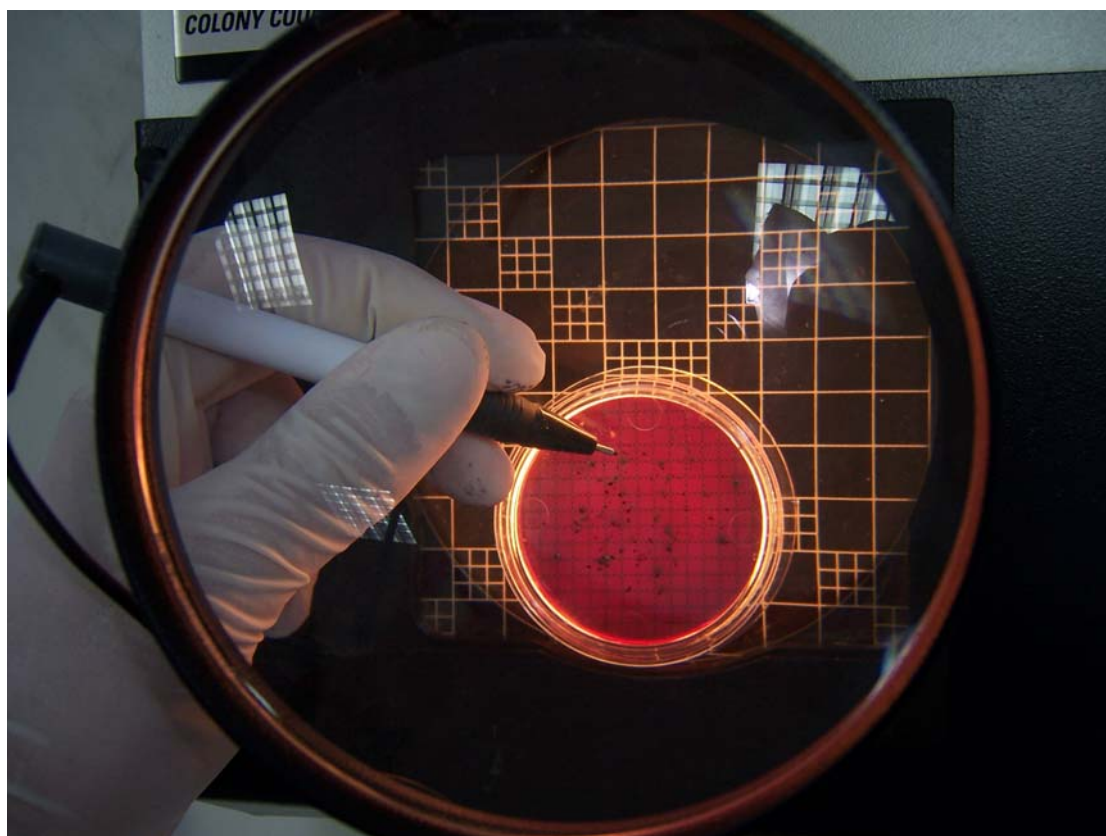
6. Τα τριβλία στη συνέχεια επωάζονται για 24 ώρες σε φούρνο στους 34°C για την ανάπτυξη των ολικών κολοβακτηριδίων.



*Εικόνα 4-7: Συσκευή διήθησης (μπροστά) και ηλεκτρική αντλία κενού (πίσω).*



7. Μετά από 24 h γίνεται καταμέτρηση των αποικιών πάνω στο πλαστικό πώμα του τριβλίου με μαρκαδόρο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται μεγεθυντικός φακός ή άλλη οπτική συσκευή και ψυχρό λευκό φως φθορισμού από πηγή φωτός, η οποία κατευθύνει το φως ακριβώς πάνω στο τριβλίο και όσο το δυνατόν πιο κοντά στη μεμβράνη. Η καταμέτρηση μπορεί να γίνει και χωρίς χρήση μεγεθυντικού φακού, με το μάτι. Οι τυπικές αποικίες κολοβακτηριδίων, έχουν ένα ροζ – βαθύ κόκκινο χρώμα με μεταλλική λάμψη στην επιφάνειά τους.



*Εικόνα 4-8: Καταμέτρηση αποικιών Total Coli σε τριβλίο μετά από επώαση 24h.*

#### **4.3.3 Συσκευές και Υλικά που Χρησιμοποιήθηκαν**

Για την καταμέτρηση των ολικών κολοβακτηριδίων με την μέθοδο της διήθησης με μεμβράνες αλλά και για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, τα υλικά και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

- ✚ Οι μεμβράνες – φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραπάνω μέθοδο καταμέτρησης των Total Coli, ήταν της εταιρίας: PAL, MCE 47mm, 0.45μm.
- ✚ Τα τριβλία ήταν επίσης της εταιρίας: PAL, Petri Dish, 50 x 9 mm (*Εικόνα 4-6*).
- ✚ Ο ηλεκτρονικός αναρροφητής (αντλία κενού) ήταν της εταιρίας: BUCHI, Vac V-500 (*Εικόνα 4-7*).
- ✚ Τα θρεπτικά που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των ολικών κολοβακτηριδίων ήταν σε αμπούλες της εταιρίας: PALL, MF-Endo Broth, Ampoule Media – Total Coli. Τα σωληνάρια βρίσκονταν μέσα σε υδατοστεγή συσκευασία που εμποδίζει και το φως και φυλάσσονταν σε ψυγείο.
- ✚ Ο φούρνος επώασης για τα Total Coli ήταν της εταιρίας: Heraeus Instruments, και η θερμοκρασία όπου επωάζονταν τα τριβλία με τα φίλτρα και το θρεπτικό υλικό ήταν 34 – 35 °C με χρόνο επώασης 22 – 24 ώρες.
- ✚ Η συσκευή πάνω στην οποία τοποθετούνται τα τριβλία για την καταμέτρηση των αποικιών των κολοβακτηριδίων με μεγεθυντικό φακό και πλευρικό φωτισμό είναι: Leica, Quebec Darkfield, Colony Counter (*Εικόνα 4-6*).
- ✚ Οι ηλεκτρονικοί μαγνητικοί αναδευτήρες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα απολύμανσης ήταν της εταιρίας: Heildolph, MR-1000.
- ✚ Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>): Trenox TiO<sub>2</sub>, A-K-1, Anatase. Σε ποσότητα 0,025gr/100ml, οπότε για 200ml αποβλήτου προς επεξεργασία προστέθηκαν 0,05gr TiO<sub>2</sub>.
- ✚ Η ποσότητα του φωτοκαταλύτη ζυγίστηκε σε ζυγό SPB-42 της εταιρίας SCALTEC.
- ✚ Η μέτρηση της απορρόφησης φάσματος έγινε σε Spectrophotometer UV-mini-1240, της εταιρίας SHIMADZU.

#### 4.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

Στο τελευταίο πείραμα που πραγματοποιήθηκε (συνδυασμού μεθόδων απολύμανσης) με χρήση υπερήχων και UVC, έγιναν μετρήσεις της απορρόφησης του UV φάσματος στα δείγματα μετά το τέλος της επεξεργασίας τους. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν, στο



ανεπεξέργαστο απόβλητο, στο απόβλητο μετά από 20 min UVC, μετά από 20 min υπέρηχο, μετά από τον συνδυασμό 15 min υπέρηχου και 5 min UVC, καθώς και στο απόβλητο μετά από επεξεργασία 5 min UVC ακολουθούμενη από 15 min υπέρηχων. Στα πέντε αυτά δείγματα (που είχαν φυλαχτεί στην κατάψυξη για την συγκεκριμένη μέτρηση), έγινε φιλτράρισμα με φιλτράκι 45 μm (και χρήση σύριγγας) για τον καθαρισμό τους από στερεά, και τοποθετήθηκαν περίπου 4 ml από το δείγμα σε κυψελίδα ώστε να μετρηθεί η απορρόφηση του φάσματος σε καθένα από αυτά σε φασματοφωτόμετρο.

Επιλέχτηκε για μήκος κύματος απορρόφησης τα 260 nm, όπου στο συγκεκριμένο μήκος κύματος απορροφούν τα αρωματικά (αρωματικοί υδρογονάνθρακες). Αυτό έγινε για να εξεταστεί κατά πόσο η UVC απολύμανση σπάει τους αρωματικούς δακτυλίους στο απόβλητο και αν το ίδιο συμβαίνει και με το υπέρηχο. Έτσι από τη διαφορά απορρόφησης φάσματος του κάθε επεξεργασμένου δείγματος αποβλήτου, με αυτήν του ανεπεξέργαστου στα 260 nm, προκύπτει το ποσό ελάττωσης των αρωματικών για την κάθε μέθοδο επεξεργασίας.

#### **4.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΧΡΗΣΗΣ – ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ**

Για την εκτίμηση τους κόστους του απολυμαντικού μέσου καθώς και του κόστους λειτουργίας των μεθόδων απολύμανσης όπου καταναλώνουν ηλεκτρική ενέργεια και για να γίνει η σύγκριση μεταξύ των μεθόδων για διάρκεια λειτουργίας – απολύμανσης την 1 ώρα, ελήφθησαν υπόψη τα παρακάτω δεδομένα.

🚦 Κόστος NaOCl: 0,24 € / kg NaOCl. Η ποσότητα χρήσης για την απολύμανση 200 ml αποβλήτου με συγκέντρωση 5 ppm Cl ήταν 3.4 ml διαλύματος 1:1000 NaOCl.

🚦 Κόστος TiO<sub>2</sub>: 16 € / kg TiO<sub>2</sub>. Χρήση σε κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης 0,05 gr για 200 ml αποβλήτου.

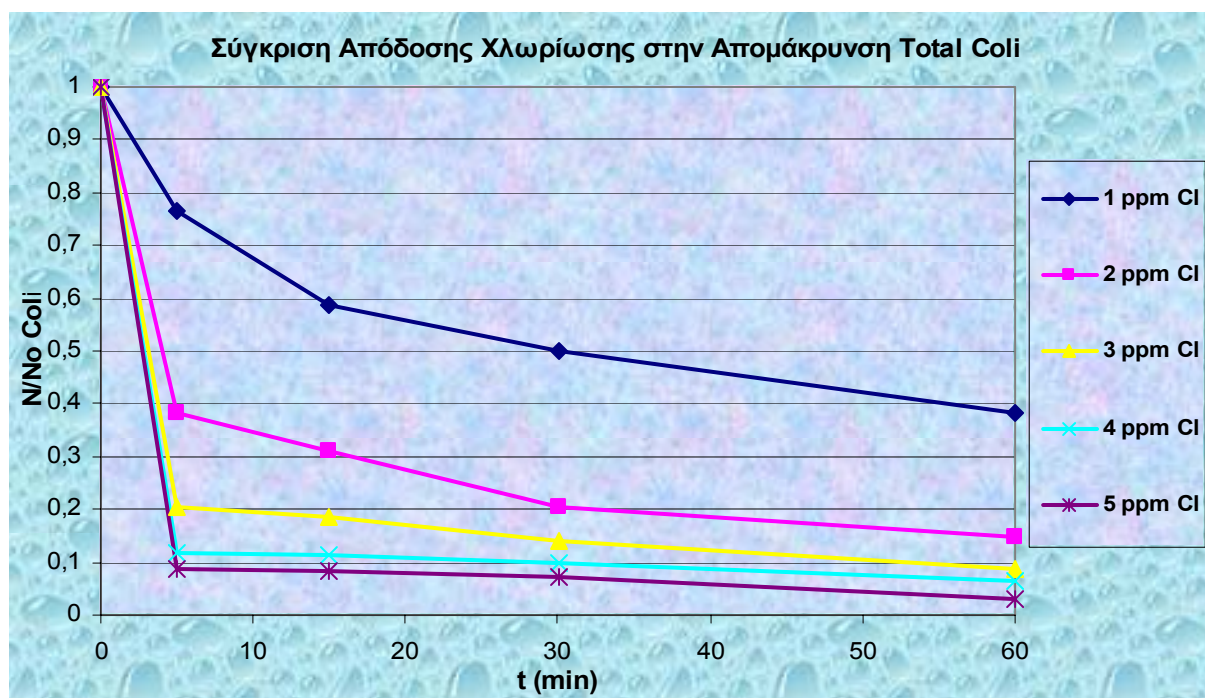
🚦 Κόστος κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας: 0,10 € / kWh. Για τις γεννήτριες υπέρηχων επιλέχτηκε σαν μέση ισχύ κατανάλωση τα 150 W. Για τις λάμπες υπεριώδους ακτινοβολίας, η UVA έχει ισχύ 9 W, ενώ η UVC έχει 11 W.

Τέλος εκτιμήθηκε η δόση της UVC ακτινοβολίας στα 200 ml αποβλήτου, όπου για 5 min εφαρμογής ήταν:  $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{W} \cdot \text{s} / \text{cm}^2$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΥΠΟΧΛΩΡΙΩΔΕΣ ΝΑΤΡΙΟ (NaOCl)

Πραγματοποιήθηκαν 5 πειράματα χλωρίωσης με NaOCl σε δείγματα των 200 ml αποβλήτου το καθένα, προστέθηκε διαφορετική ποσότητα του αραιωμένου (1:1000) NaOCl ίση με 0.7, 1.4, 2.1, 2.8 και 3.4 ml NaOCl, ώστε η συγκέντρωση του ελεύθερου χλωρίου να είναι αντίστοιχα 1, 2, 3, 4 και 5 ppm Cl. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα, όπου όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του χλωρίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η βιοκτόνος δράση του και συνεπώς η απολυμαντική του ικανότητα, όπου αυξάνεται με το χρόνο παραμονής στο απόβλητο.



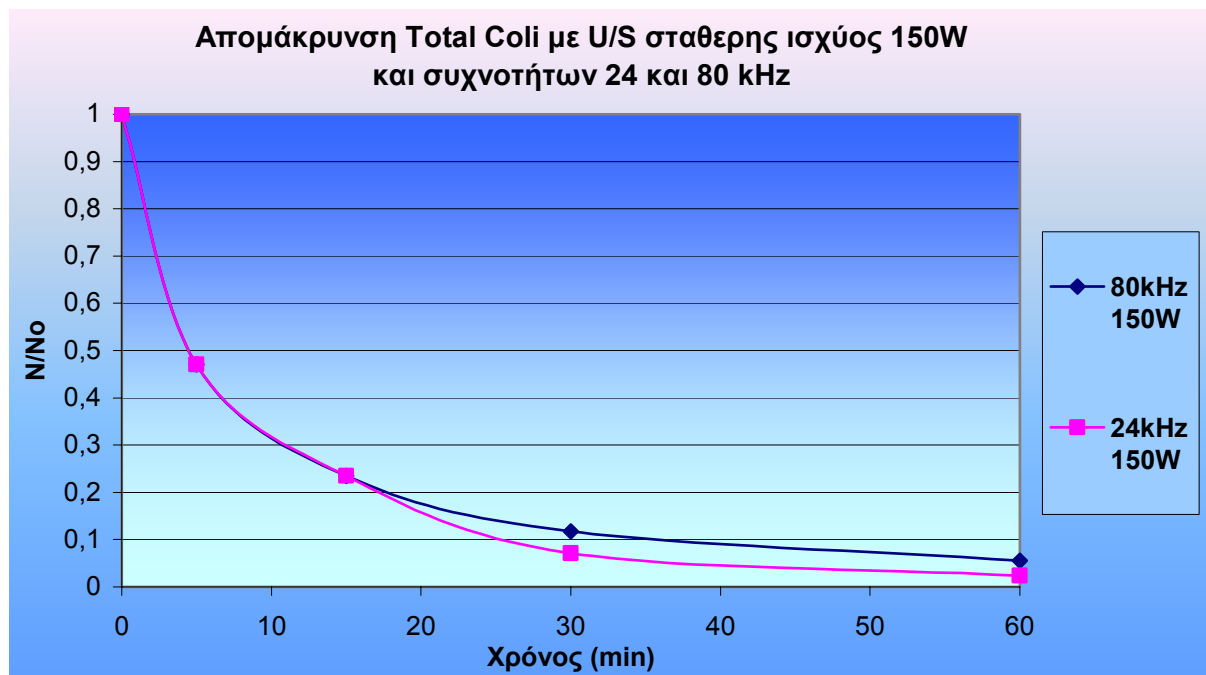
*Εικόνα 5-1: Γράφημα μεταβολών του αριθμού των κολοβακτηριδίων σε σχέση με τη συγκέντρωση χλωρίου και το χρόνο επαφής.*

Από το παραπάνω γράφημα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ο ρυθμός θνησιμότητας των *Total Coli* στα πρώτα 5 min μετρήσεων είναι ο μεγαλύτερος, για την κάθε συγκέντρωση χλωρίου, και όσο περνάει ο χρόνος επαφής αυτός ο ρυθμός μειώνεται σταδιακά. Παρατηρούμε επίσης ότι στις μεγάλες συγκεντρώσεις χλωρίου (4 και 5 ppm), στα πρώτα 5 min έχει απολυμανθεί το απόβλητο κατά 90 % περίπου και μέχρι το πέρας της μίας ώρας, ο ρυθμός απολύμανσης είναι πολύ μικρός, σε σχέση με τις

μικρές συγκεντρώσεις όπου ο χρόνος επαφής άνω των 5 min εντείνει σημαντικά την απολύμανση και κρίνεται ως απαραίτητος. Οπότε για μεγάλες συγκεντρώσεις χλωρίου, δεν απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι επαφής, ενώ σε μικρές συγκεντρώσεις ο χρόνος επαφής πρέπει να είναι μεγαλύτερος καθώς το υπολειμματικό χλώριο συνεχίζει την δράση του με σημαντικά αποτελέσματα απολύμανσης. Αυτό βέβαια εξηγείται λόγω της κινητικής του χλωρίου, καθώς όσο περισσότερος είναι ο πληθυσμός των ζωντανών κολοβακτηριδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η επαφή του χλωρίου με αυτούς και συνεπώς η απολυμαντική του δράση.

## 5.2 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ

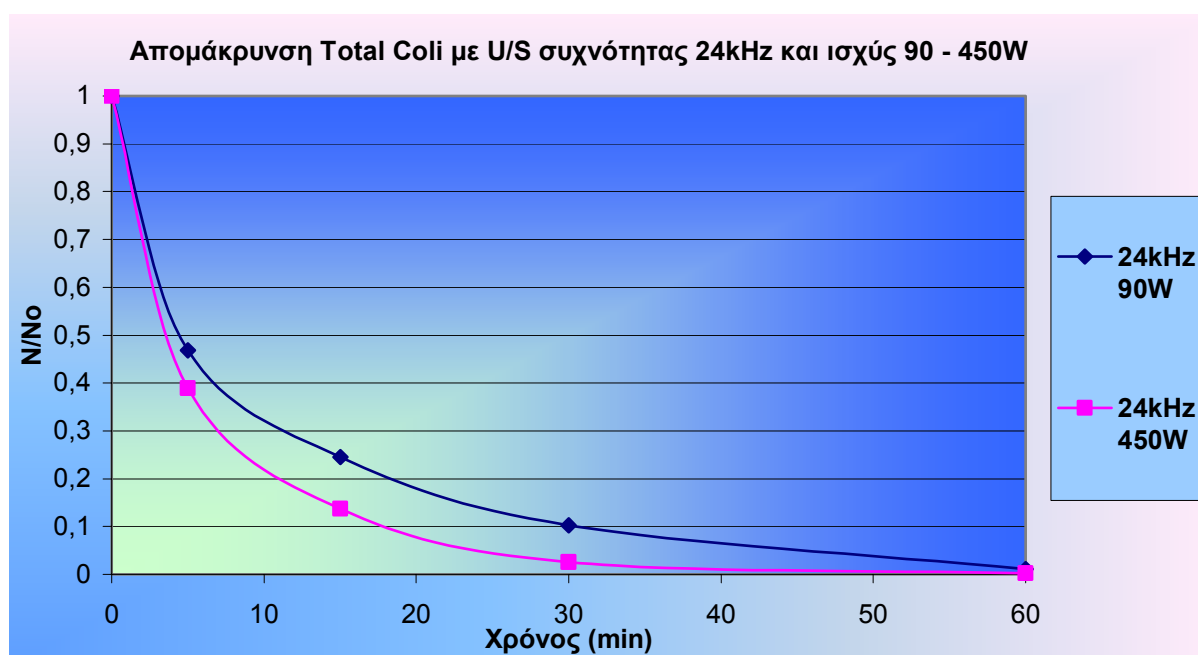
Για το πρώτο ζευγάρι πειραμάτων συνόλωσης χρησιμοποιήθηκε η μία γεννήτρια υπερήχων με συχνότητα 80 kHz και με ισχύ 150 W και η άλλη γεννήτρια με 24 kHz συχνότητα και η ισχύς της ρυθμίστηκε στα 150 W επίσης. Με αυτό το πείραμα εξετάστηκε το πόσο επηρεάζει η διαφορετική συχνότητα την απολυμαντική ικανότητα των υπερήχων με σταθερή ισχύ τα 150 W, σε δείγματα των 200 ml αποβλήτου, όπου τα αποτελέσματα φαίνονται γραφικά στο παρακάτω διάγραμμα.



*Εικόνα 5-2: Γράφημα απολυμαντικής ικανότητας υπερήχων διαφορετικής συχνότητας (24 – 80 kHz) και ίδιας ισχύος (150 W) για εφαρμογή 1 ώρας.*

Παρατηρούμε ότι για τα πρώτα 15 min εφαρμογής υπερήχων δεν υπάρχουν διαφορές στην απολυμαντική ικανότητα για τις δυο διαφορετικές συχνότητες, όπου στα πρώτα 5 min απομακρύνονται πάνω από το 50 % των κολοβακτηριδίων, ενώ στα 15 min η δράση των υπερήχων φτάνει το 80 % της απολύμανσης. Μετά όμως τα 15 min, η δράση του υπερήχου των 24 kHz φαίνεται ότι υπερτερεί αλλά όχι σε σημαντικό βαθμό (διαφορά απομάκρυνσης 5% περίπου), από αυτή των 80 kHz.

Στο επόμενο πείραμα, που χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά η γεννήτρια υπερήχων συχνότητας 24 kHz, έτσι ώστε να εξεταστεί η επιρροή της ισχύος στα 90 και στα 450 Watt αντίστοιχα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται παρακάτω.



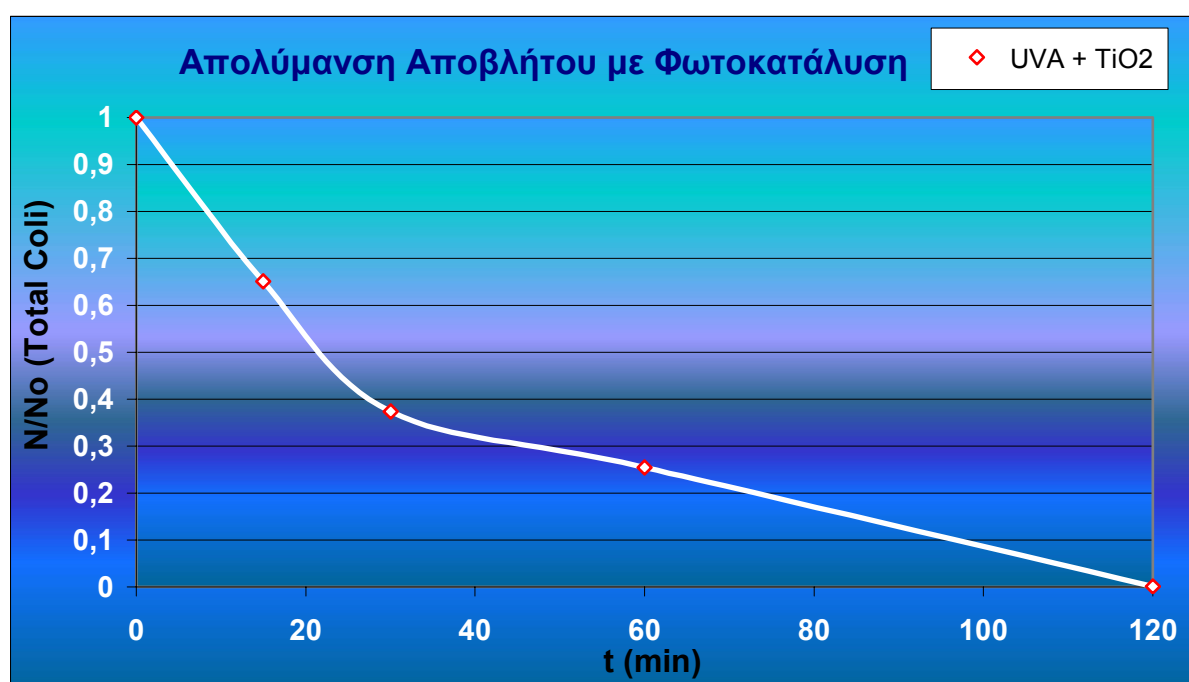
**Εικόνα 5-3: Γράφημα απολυμαντικής ικανότητας υπερήχων διαφορετικής ισχύος (90 – 450 W) και ίδιας συχνότητας (24 kHz) για εφαρμογή 1 ώρας.**

Εδώ, όπως φαίνεται, η διαφορετικότητα της ισχύος έχει επίδραση στη απολυμαντική δράση των υπερήχων. Παρατηρούμε ότι από τα πρώτα κιόλας 5 min εφαρμογής των υπερήχων, η δράση του υπερήχου με τη μέγιστη ισχύ των 450 W υπερτερεί από αυτόν των 90 W. Εντούτοις όμως, η ενεργειακή κατανάλωση των 450 W είναι πενταπλάσια από αυτής των 90 W, και η διαφορά στην απολυμαντική δράση της πρώτης δεν είναι σημαντική, οπότε το 500 % επιπρόσθετο ποσό ενέργειας για τη

αύξηση απολύμανσης της τάξης των 10 % περίπου, κρίνεται μάλλον ακατάλληλη προς χρήση.

### 5.3 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

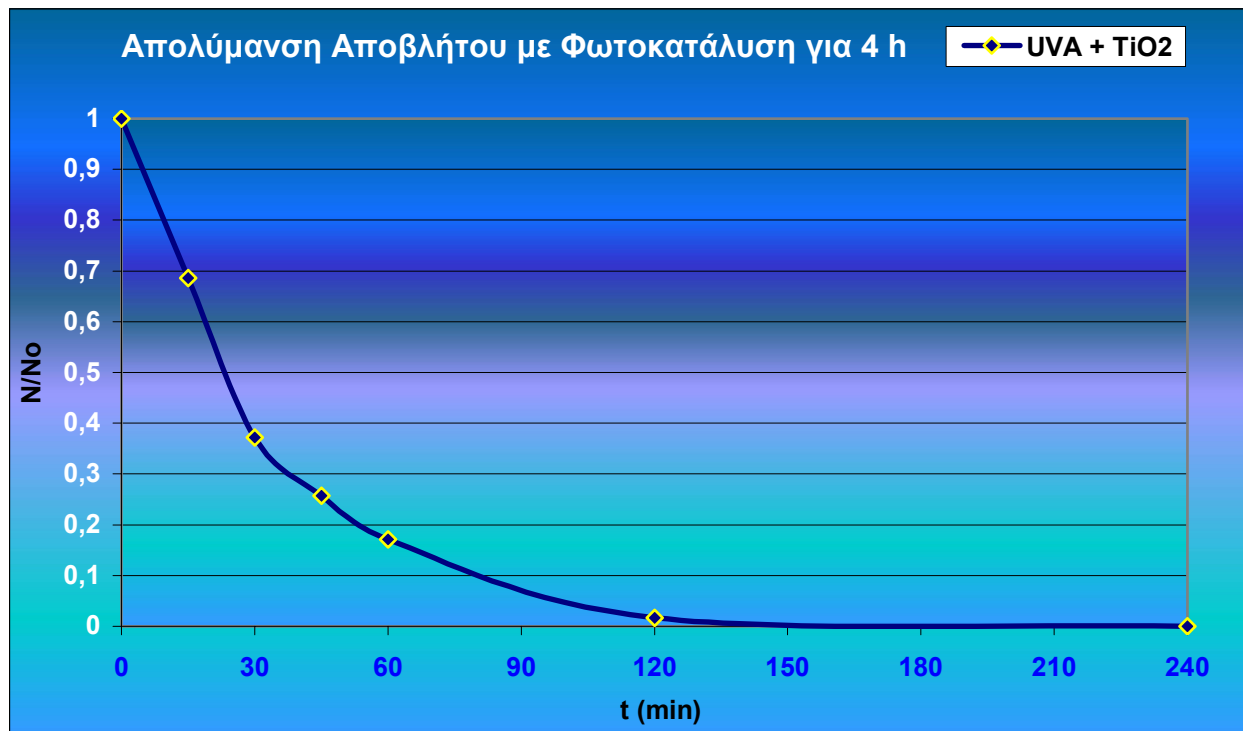
Η διάρκεια του ενός πειράματος της φωτοκατάλυσης ήταν 2 ώρες και πάρθηκαν δείγματα στα 15, 30, 60 και 120 λεπτά της απολύμανσης 200 ml αποβλήτου και τα αποτελέσματα φαίνονται γραφικά παρακάτω.



*Εικόνα 5-4: Γράφημα φωτοκατάλυσης αποβλήτου για 2 ώρες εφαρμογής*

Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός θνησιμότητας των ολικών κολλοβακτηριδίων είναι μέγιστος για τα πρώτα 15 και 30 min φωτοκατάλυσης, καθώς τότε η παραπάνω καμπύλη παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κλίση. Στο πρώτο μισάωρο εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου, βλέπουμε ότι το υγρό απόβλητο έχει απολυμανθεί κατά 65 % περίπου και στη συνέχεια με ομαλό ρυθμό φτάνει το 100 % απολύμανσης μετά από συνολική διάρκεια δύο ωρών φωτοκατάλυσης. Η πρώτη παρατήρηση είναι ότι απαιτούνται σχετικά μεγάλοι χρόνοι επαφής του  $\text{TiO}_2$  και της UVA ακτινοβολίας με το απόβλητο, ώστε αυτό να απολυμανθεί σε ένα ικανοποιητικό βαθμό.

Στο δεύτερο πείραμα φωτοκατάλυσης το απόβλητο επεξεργάστηκε για 4 ώρες με σκοπό να απολυμανθεί εντελώς και έπειτα να εξεταστεί η αναγέννηση των ολικών κολοβακτηριδίων μετά το τέλος της επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα της απολύμανσης φαίνονται στο παρακάτω γράφημα.

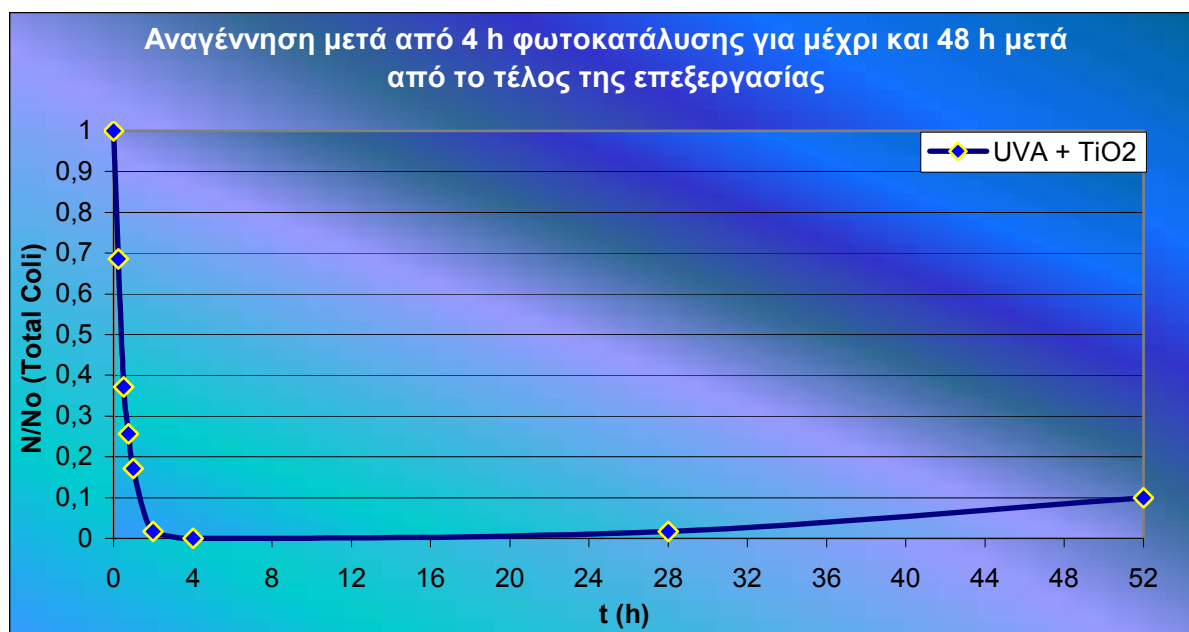


*Εικόνα 5-5: Γράφημα φωτοκατάλυσης αποβλήτου για 4 ώρες εφαρμογής*

Ομοίως με προηγούμενως, βλέπουμε ότι ο ρυθμός θνησιμότητας των ολικών κολοβακτηριδίων είναι μέγιστος για τα πρώτα 15 και 30 min και μετά τις δύο ώρες το απόβλητο έχει απολυμανθεί πλήρως μέχρι το τέλος των 4 ωρών.

Η διαφορετικότητα του βαθμού απολύμανσης με το προηγούμενο πείραμα των 2 ωρών, έγκειται στο ότι η σύσταση των αποβλήτων ήταν διαφορετική καθώς η δειγματοληψία δεν ήταν η ίδια (διαφορετική μέρα δειγματοληψίας), ενώ οι συνθήκες των πειραμάτων ήταν οι ίδιες

Παρακάτω εξετάζεται ο βαθμός αναγέννησης των κολοβακτηριδίων μετά από 24 και 48 ώρες από το τέλος του πειράματος.

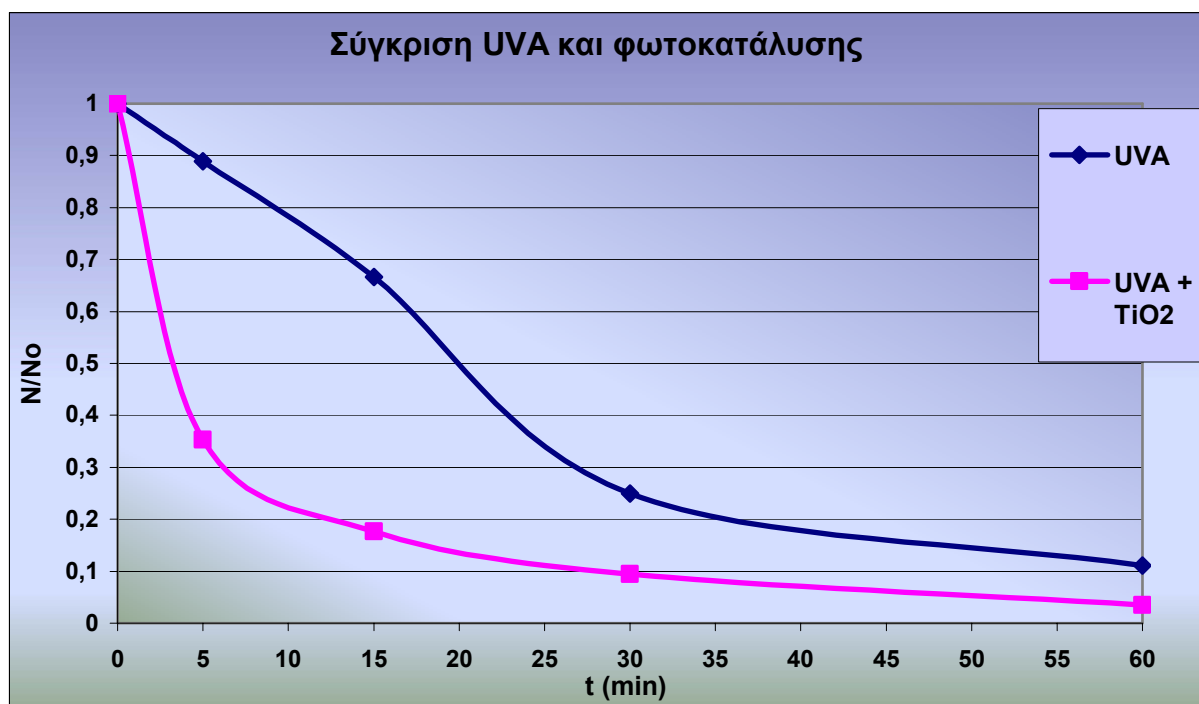


*Εικόνα 5-6: Γράφημα αναγέννησης κολοβακτηριδίων μετά από 24 και 48 h από το τέλος των 4 h επεξεργασίας του αποβλήτου με φωτοκατάλυση.*

Παρατηρούμε ότι μετά την φωτοκατάλυση και ενώ δεν έχουν παραμείνει ζωντανά κολοβακτηρίδια, υπάρχει κάποια αναγέννηση αυτών. Συγκεκριμένα μετά από 24 h από το τέλος της επεξεργασίας του αποβλήτου ο αριθμός των αναγεννημένων κολοβακτηριδίων είναι ίδιος με αυτόν που είχαν παραμείνει ζωντανά μετά από τις 2 h επεξεργασίας. Μετά από τις 48 h τα κολοβακτηρίδια έχουν αναγεννηθεί κατά σχεδόν εξαπλάσια ποσότητα από αυτή που είχαν αναγεννηθεί στο πρώτο 24ωρο.

Παρακάτω παρουσιάζεται άλλο ένα πείραμα φωτοκατάλυσης όπου όμως δεν έγινε αερισμός στο απόβλητο κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης, για διάρκεια 1 h και πραγματοποιήθηκε σε σύγκριση με τη UVA ακτινοβολία. Στην επόμενη παράγραφο (παράγραφος 5.4) επαναλαμβάνεται το πείραμα με τις ίδιες συνθήκες (διαφορετικό όμως απόβλητο) και συγκρίνεται επιπλέον με την UVC ακτινοβολία, καθώς και της προσρόφησης των κολοβακτηριδίων από το φωτοκαταλύτη. Σημειώνεται ότι πάλι στο συγκεκριμένο πείραμα για την φωτοκατάλυση δεν έγινε αερισμός.





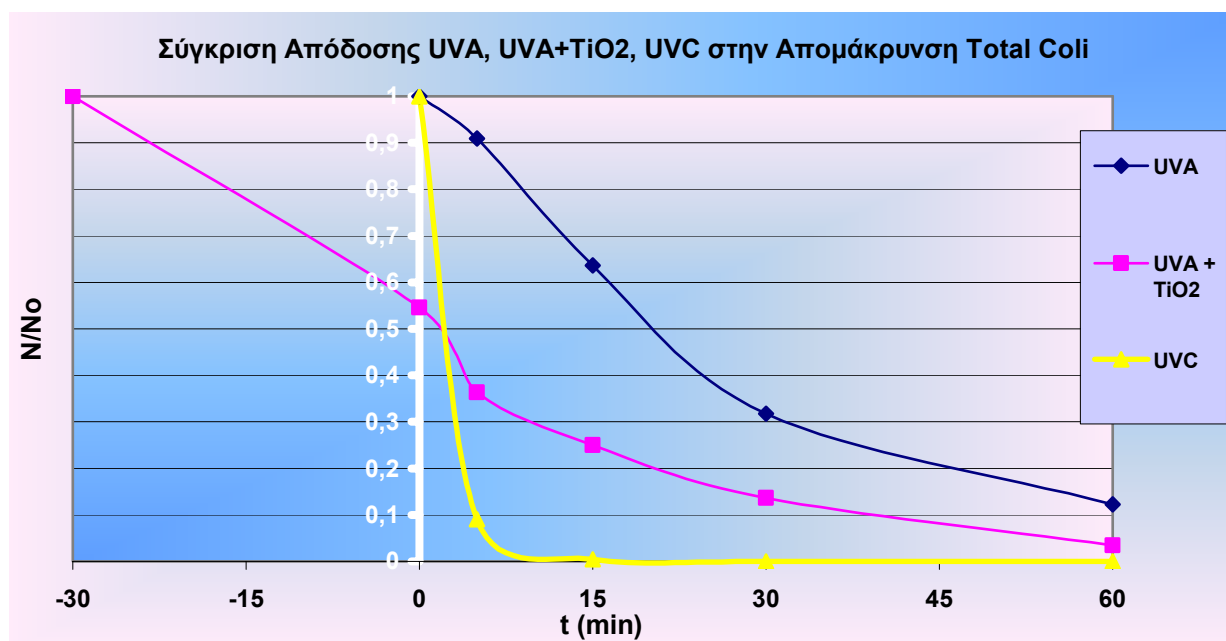
*Εικόνα 5-7: Σύγκριση απολυμαντικής ικανότητας φωτοκατάλυσης χωρίς αερισμό και UVA ακτινοβολίας για εφαρμογή 1 ώρας.*

Σαν πρώτη παρατήρηση βλέπουμε ότι η απολυμαντική ικανότητα της φωτοκατάλυσης είναι καλύτερη από τη UVA, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο, το αξιόλογο όμως είναι ότι η φωτοκατάλυση χωρίς αερισμό δείχνει να έχει καλύτερα αποτελέσματα με αυτήν όταν γινόταν στο απόβλητο αερισμός (όπως στα δύο προηγούμενα πειράματα δηλαδή). Για να εξετάσουμε την επαναληψιμότητα το παραπάνω πείραμα επαναλήφτηκε και όπως φαίνεται παρακάτω η απόδοση της φωτοκατάλυσης δίχως αερισμό είναι καλύτερη.

#### 5.4 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ UVC

Το πείραμα απολύμανσης με UVC ακτινοβολία είχε διάρκεια επεξεργασίας 1 ώρα και συγκρίθηκε η απολυμαντική ικανότητα της UVC σε σχέση με τη φωτοκατάλυση και σε σχέση με την UVA ακτινοβολία μόνη της, καθώς εξετάστηκε επίσης η αναγέννηση των *Total Coli* έπειτα από 24 ώρες από το τέλος της απολύμανσης όλων των παραπάνω μεθόδων.





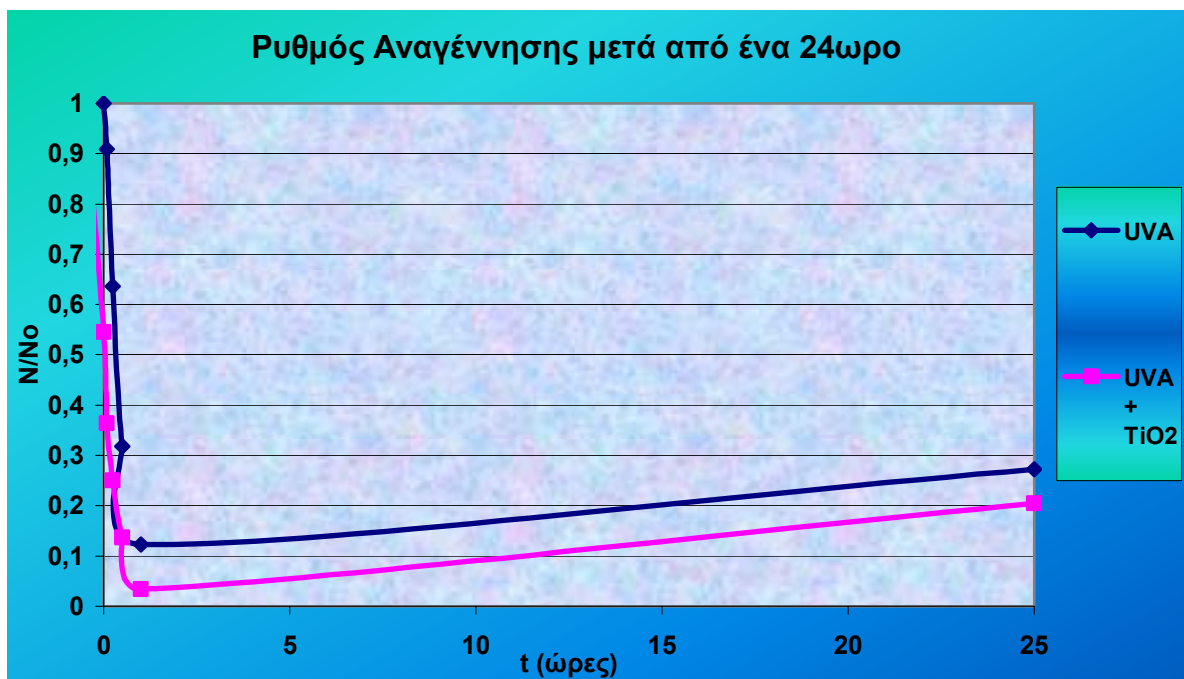
**Εικόνα 5-8: Σύγκριση απολυμαντικής ικανότητας UVC, φωτοκατάλυσης και UVA για εφαρμογή 1 ώρας.**

Το παραπάνω συγκριτικό πείραμα πραγματικά φανερώνει την υπεροχή της απολυμαντικής ικανότητας της UVC ακτινοβολίας σε σχέση με την UVA και την φωτοκατάλυση. Στα πρώτα 5 min εφαρμογής της UVC το απόβλητο έχει απολυμανθεί πάνω από 90 %, ενώ στα 15 min, η απολύμανση έχει φτάσει στο πλήρες. Αντίθετα η UVA απολυμαίνει το απόβλητο με αργούς ρυθμούς, ώστε μετά το πέρας της μίας ώρας δεν έχει φτάσει ούτε στο 90 % της απομάκρυνσης των *Total Coli* από το απόβλητο.

Όσο για την φωτοκατάλυση (χωρίς αερισμό) στο συγκεκριμένο πείραμα που εξετάζεται η προσρόφηση των κολοβακτηριδίων από το  $\text{TiO}_2$ , όπως φαίνεται τα αποτελέσματα δείχνουν πως στην διάρκεια των 30 min ανάδευσης του αποβλήτου με τον φωτοκαταλύτη, το 45 % των *Total Coli* προσροφήθηκαν από το  $\text{TiO}_2$ . Επίσης φαίνεται ότι με το άναμμα της λάμπας UVA στα πρώτα 5 λεπτά φωτοκατάλυσης είχαμε 20 % απολύμανσης του αποβλήτου, τον μέγιστο ρυθμό δηλαδή για τη συγκεκριμένη μέθοδο, όπου σε διάστημα 1 h από την εφαρμογή της, απολύμανε τελικά το απόβλητο σχεδόν κατά 97 %. Για να φτάσουν σε αυτό το βαθμό απολύμανσης τα δύο προηγούμενα πειράματα φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν με αερισμό, απαιτούνταν ο διπλάσιος χρόνος (2 h).

Έτσι στα δύο τελευταία αυτά πειράματα της φωτοκατάλυσης οι διαφορές τους έγκειται στην οξυγόνωση του αποβλήτου, όπου ενώ θα περιμέναμε αυτή να εντείνει την απολυμαντική δράση της φωτοκατάλυσης, εντούτοις φαίνεται ότι την καθυστερεί. Αυτό πιθανόν μπορεί να οφείλεται στο ότι κατά τον αερισμό ωφελούνται τα κολοβακτηρίδια και μειώνεται έτσι η θνησιμότητά τους.

Στο επόμενο διάγραμμα φαίνεται ο ρυθμός αναγέννησης μετά από 24 h από το τέλος της επεξεργασίας του αποβλήτου με την κάθε μέθοδο. Αξίζει να σημειωθεί ότι για την UVC απολύμανση, δεν παρατηρήθηκε αναγέννηση των κολοβακτηριδίων μετά από τις 24 h στο σκοτάδι, γι' αυτό και δεν συμπεριλήφθηκε η συγκεκριμένη καμπύλη στο παρακάτω γράφημα.



**Εικόνα 5-9: Γράφημα όπου απεικονίζεται ο ρυθμός αναγέννησης των *Total Coli* μετά από 1 ώρα απολύμανση με φωτοκατάλυση ή UVA.**

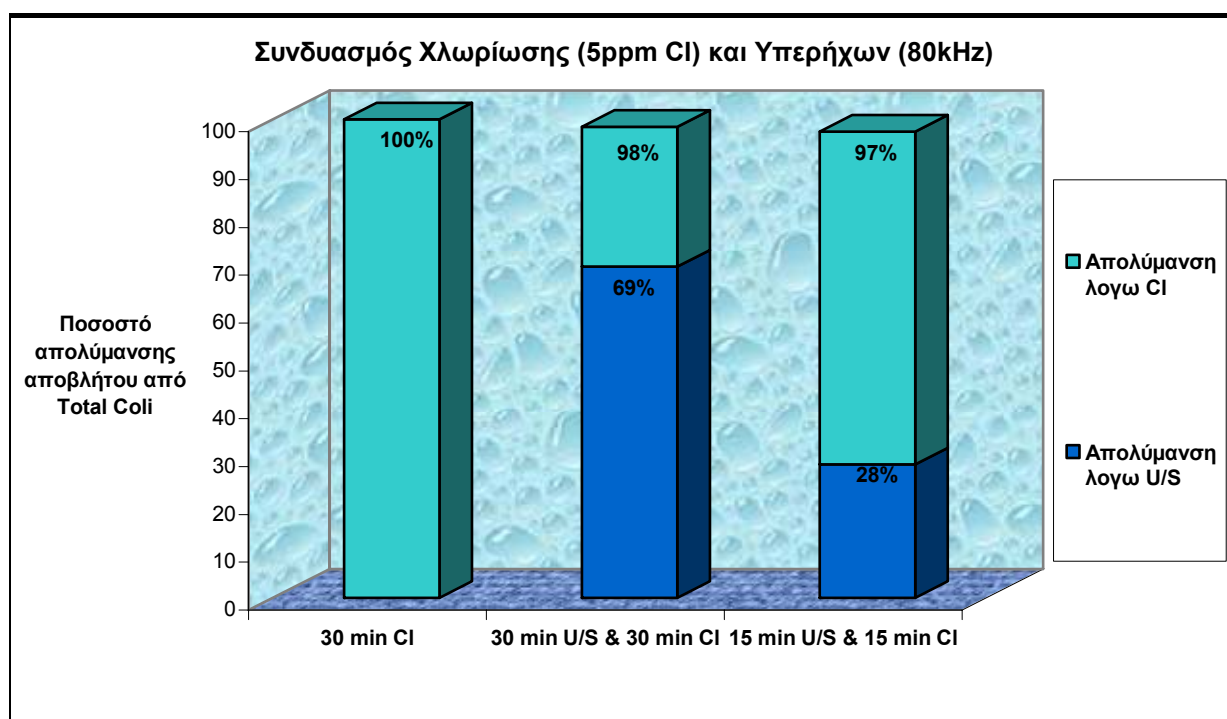
Παρατηρούμε ότι οι κλίσεις και των δύο γραμμών είναι σχεδόν ίδιες, οπότε και ο ρυθμός αναγέννησης είναι ο ίδιος για την UVA ακτινοβολία με αυτόν της φωτοκατάλυσης. Αυτό σημαίνει ότι ο τελικός αριθμός των κολοβακτηριδίων που θα επανα-δημιουργηθούν εξαρτάτε από το πλήθος των μικροοργανισμών που

παρέμειναν ζωντανοί από το τέλος της απολύμανσης. Αν δηλαδή ο βαθμός απολύμανσης (θνησιμότητας κολοβακτηριδίων) ήταν ακριβώς ο ίδιος και για τις δύο μεθόδους, τότε ο πληθυσμός των *Total Coli* που θα είχαν αναγεννηθεί θα ήταν και αυτός ο ίδιος μεταξύ των δύο.

## 5.5 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΙ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

### 5.5.1 Υπέρηχοι 80kHz – Χλωρίωση 5 ppm

Στον πρώτο συνδυασμό πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα όπου συνδυάστηκε και συγκρίθηκε η απολυμαντική ικανότητα της χλωρίωσης (των 5 ppm Cl) με αυτή του υπερήχου (των 80 kHz, 150 W) και τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα με τις μπάρες.



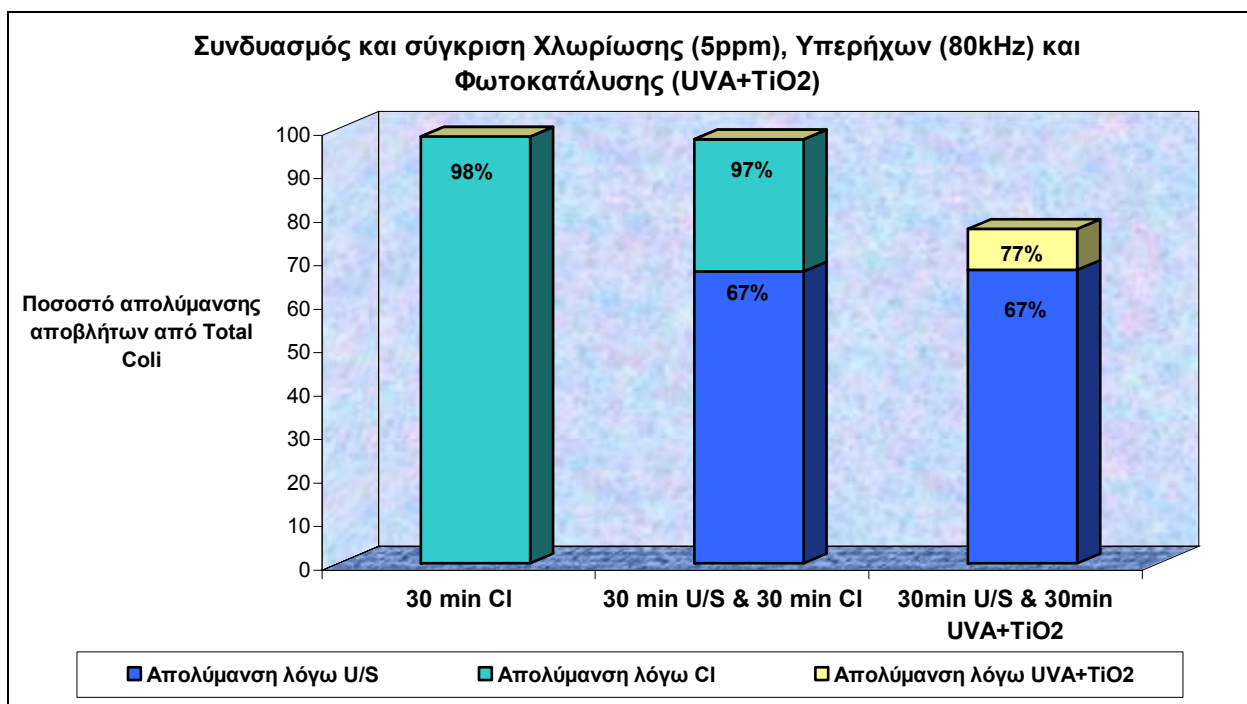
**Εικόνα 5-10: Σύγκριση της απολύμανσης με 30 min χλωρίωση, 30 min υπερήχων ακολουθούμενου από 30 min χλωρίωση και 15 min υπερήχων ακολουθούμενου από 15 min χλωρίωση.**

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος είναι αξιοσημείωτα, καθώς παρατηρούμε ότι τα 30 min χλωρίωσης έχουν λίγο καλύτερο απολυμαντικό αποτέλεσμα και από τα δύο συνδυαστικά πειράματα συνολικής διάρκειας 1 ώρας και 30 λεπτών αντίστοιχα, αν και μπορούμε να πούμε ότι και στα τρία πειράματα το αποτέλεσμα ήταν σχεδόν το ίδιο λαμβάνοντας υπόψη και το πειραματικό σφάλμα. Βλέπουμε ότι η χλωρίωση από μόνη της για 30 min μπορεί να απολυμάνει το απόβλητο κατά σχεδόν 100% ενώ όταν προηγηθεί επεξεργασία του αποβλήτου με χρήση υπερήχων για 30 min και έπειτα πάλι χλωρίωση για τον ίδιο χρόνο, ο βαθμός απολύμανσης φτάνει το 98,5 %. Αυτό συμβαίνει λογικά λόγω του ότι ο υπέρηχος έριξε τον αριθμό των κολοβακτηριδίων στο απόβλητο (70 % απολύμανση) έτσι ώστε το χλώριο να έχει μικρότερη δράση στους εναπομένοντες μικροοργανισμούς λόγω κινητικής του Cl καθώς έχει μείνει ένα μικρό υπόλοιπο κολοβακτηριδίων. Το ίδιο συμβαίνει και στην τελευταία περίπτωση όπου ο χρόνος δράσης της κάθε μεθόδου είναι τα 15 min, όπου και έχουμε λιγότερη απολύμανση, τόσο για τον υπέρηχο που δεν ξεπερνά τα 28 %, και τελικά με τη χλωρίωση η απολύμανση φτάνει τα 97,5 %.

Άρα μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου συνδυασμού, σαφώς υπερτερεί ο δεύτερος καθώς με τους μισούς χρόνους επεξεργασίας φτάνει σχεδόν στο ίδιο απολυμαντικό αποτέλεσμα (98 %). Επιπλέον, ο τελευταίος αυτός συνδυασμός είναι περισσότερο αποδοτικός και από άποψη κόστους, καθώς ο χρόνος εφαρμογής του υπερήχου είναι 15 min. Με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές της επεξεργασίας με υπέρηχους, αλλά και από τα πειράματα, τόσο της χλωρίωσης όσο και του υπερήχου, αποδεικνύεται ότι ο υπέρηχος αποδίδει τελικά καλύτερα σαν προεπεξεργασία για μικρούς όμως χρόνους εφαρμογής. Έτσι μόνο εντείνει την μετέπειτα δράση για παράδειγμα της χλωρίωσης, που και αυτή στις μεγάλες συγκεντρώσει Cl πρέπει να έχει μικρούς χρόνους επαφής.

### **5.5.2 Χλωρίωση 5 ppm – Υπερηχοί 80 kHz – Φωτοκατάλυση**

Ο δεύτερος συνδυασμός πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε ήταν αυτός των υπερήχων (80 kHz, 150 W) με τη χλωρίωση (5 ppm) και των υπερήχων με τη φωτοκατάλυση, ώστε να εξεταστεί και να συγκριθεί για τον ίδιο χρόνο εφαρμογής ποιος συνδυασμός είναι αποδοτικότερος σε σχέση με την χλωρίωση. Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα σε μπάρες.



**Εικόνα 5-11: Σύγκριση της απολύμανσης με 30 min χλωρίωση, 30 min υπερήχων ακολουθούμενου από 30 min χλωρίωση και 30 min υπερήχων ακολουθούμενου από 30 min φωτοκατάλυση.**

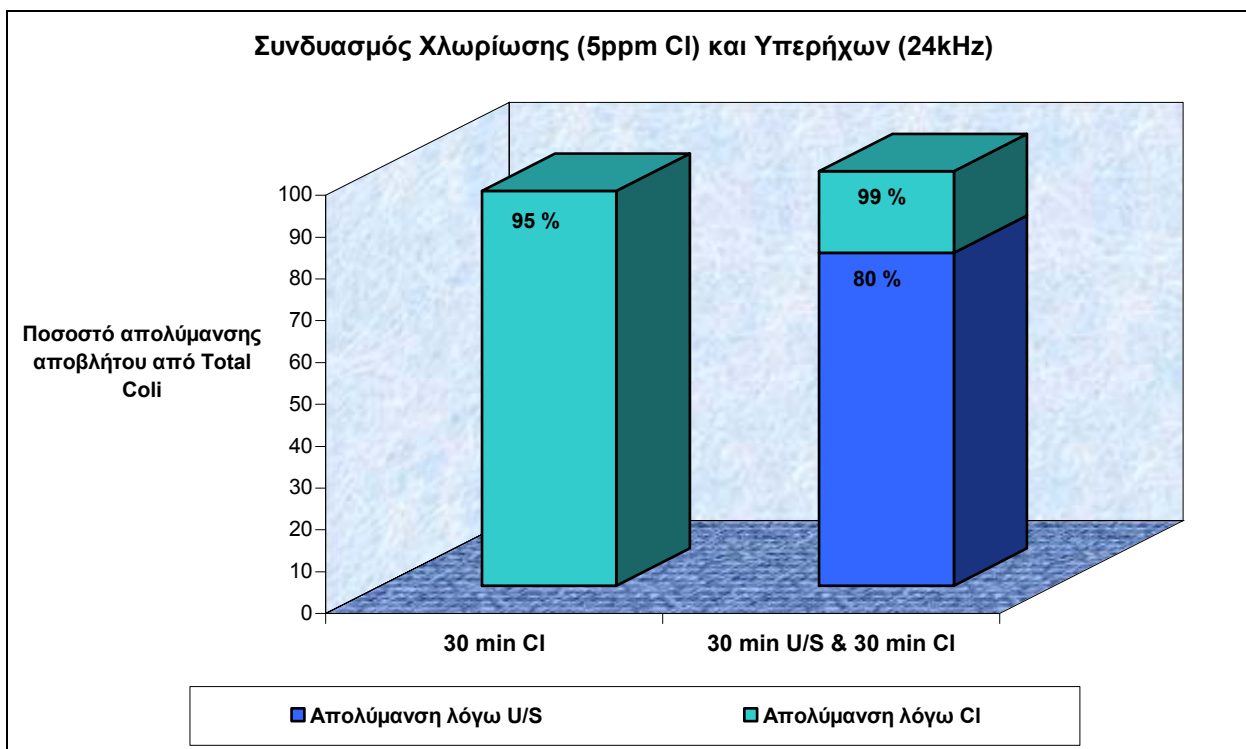
Πάλι σαν πρώτη παρατήρηση έχουμε ότι η χλωρίωση από μόνη της για τα 30 min εφαρμογής της υπερτερεί (με 98 % απόδοση) και από τους δύο συνδυασμούς που έλαβαν χώρα, αν και πάλι πρέπει να σημειωθεί ότι το 98 και 97 % είναι ουσιαστικά ταυτόσημα πειραματικά αποτελέσματα, αν λάβουμε υπόψη και τα πειραματικά σφάλματα. Παρόλα αυτά, το πρώτο πείραμα (μόνο χλωρίωση) υπερτερεί έναντι του δεύτερου εξαιτίας του χρόνου εφαρμογής που συνολικά είναι διπλάσιος του πρώτου για το ίδιο αποτέλεσμα απολύμανσης, αλλά και του ότι απαιτείτε περισσότερη ενέργεια στη δεύτερη περίπτωση εξαιτίας της λειτουργίας του υπέρηχου (150 W).

Όσον αφορά τους δύο συνδυασμούς του υπερήχου με τη χλωρίωση ή την φωτοκατάλυση, το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο, μια και η φωτοκατάλυση απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής με το απόβλητο ώστε να το απολυμάνει ικανοποιητικά. Και στα δύο αυτά πειράματα βλέπουμε ότι η μισή ώρα εφαρμογής του υπερήχου είχε σαν αποτέλεσμα τη λίγο μεγαλύτερη από 67 % απολύμανση του αποβλήτου και στη συνέχεια με τη χλωρίωση η απολύμανση εντείνεται κατά 30 ποσοστιαίες μονάδες περίπου, ενώ στη περίπτωση της φωτοκατάλυσης ο επιπλέον βαθμός απολύμανσης δεν ξεπερνάει το 10 %. Το συμπέρασμα από τα προηγούμενα είναι πρώτον ότι η

απολυμαντική ικανότητα της χλωρίωσης δεν εντείνεται με την προεπεξεργασία του απόβλητου με υπέρηχους αλλά μάλλον επιβραδύνει την μετέπειτα δράση του χλωρίου λόγω της κινητικής του Cl και δεύτερον ο υπέρηχος για 30 min εφαρμογής φαίνεται ότι δεν εντείνει την μετέπειτα επεξεργασία της φωτοκατάλυσης. Η επιπλέον απολύμανση κατά μόνο 10 %, όπου για τον ανάλογο χρόνο (και για τον ίδιο αριθμό εναπομενόντων κολοβακτηριδίων) η φωτοκατάλυση από μόνη της απολύμει το υγρό στον ίδιο πάλι βαθμό, φανερώνει ότι η φωτοκατάλυση δεν μπορεί κάτω από αυτές τις πειραματικές συνθήκες να εφαρμοστεί σαν απολυμαντική μέθοδος αλλά ούτε και να συνδυαστεί καθώς απαιτεί μεγάλους χρόνους επαφής με το απόβλητο.

### 5.5.3 Υπέρηχοι 24 kHz – Χλωρίωση 5 ppm

Στο επόμενο συνδυαστικό πείραμα που πραγματοποιήθηκε, εξετάστηκε ομοίως η προεπεξεργασία της απολύμανσης των 5 ppm Cl με χρήση όμως υπερήχων μικρότερης συχνότητας (24 kHz) και λίγο μεγαλύτερης ισχύος (220 W). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



**Εικόνα 5-12: Συνδυασμός απολύμανσης 30 min υπερήχων ακολουθούμενου από 30 min χλωρίωση και σύγκριση με 30 min χλωρίωσης.**

Η πρώτη παρατήρηση για το προηγούμενο πείραμα είναι ότι τα 30 min χλωρίωσης έδωσαν ένα χαμηλότερο βαθμό απολύμανσης σε σχέση με πριν, της τάξης των 95 %. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί εκτός του πειραματικού σφάλματος, με το ότι ο αριθμός των *Total Coli* στο ανεπεξέργαστο απόβλητο ήταν μικρός της τάξης των  $10^5$  / 100ml, ενώ στα άλλα πειράματα ήταν  $10^6$  /100 ml. Ο αρχικός αριθμός των κολοβακτηριδίων παίζει σημαντικό ρόλο στην απολυμαντική δράση της κάθε μεθόδου και ιδικά στη χλωρίωση που το συγκεκριμένο αποτέλεσμα εξηγείται λόγω της κινητικής του χλωρίου, καθώς όσο περισσότερος είναι ο πληθυσμός των ζωντανών κολοβακτηριδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η επαφή του χλωρίου με αυτούς και συνεπώς η απολυμαντική του δράση.

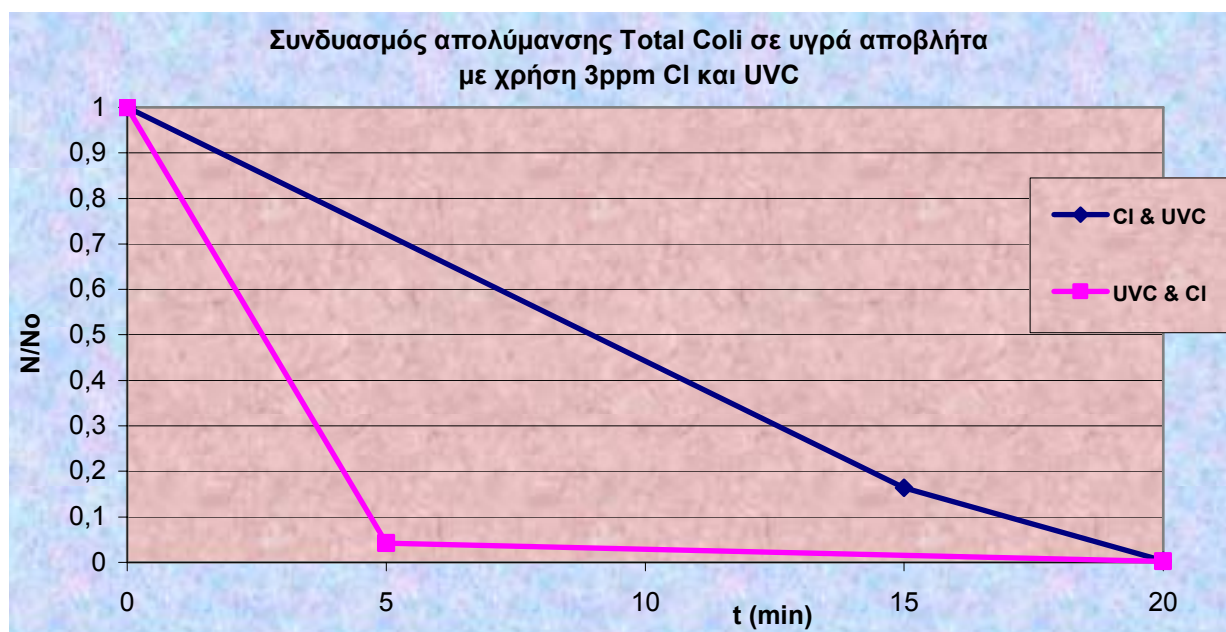
Παρατηρώντας τώρα τη δεύτερη μπάρα, βλέπουμε ότι ο υπέρηχος των 24 kHz σαν προεπεξεργασία, ενέτεινε σημαντικά την απολυμαντική δράση της χλωρίωσης, αφού για πρώτη φορά ο συνδυασμός αυτός καταφέρνει να έχει απολύμανση μεγαλύτερη από αυτή της σκέτης χλωρίωσης σε βαθμό κατά 4 % περισσότερο. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συγκεκριμένος υπέρηχος για 30 min εφαρμογής έχει μεγαλύτερη δράση (περίπου κατά 10 %) από τον προηγούμενο (των 80 kHz), αυτό εξηγείται λόγω της λίγο μεγαλύτερης εφαρμόσιμης ισχύς του υπερήχου (220 W, έναντι των 150 W) και επειδή είχαμε μια σημαντική διαφορά με τα δύο προηγούμενα συνδυαστικά πειράματα, τον διαφορετικό αριθμό των αρχικών κολοβακτηριδίων στο ανεπεξέργαστο απόβλητο.

Όπως και να έχει όμως η 1 h συνδυασμού υπέρηχου – χλωρίωσης είναι σχετικά μεγάλος χρόνος και επιπλέον απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας (220 W) για τα 200 ml αποβλήτου που επεξεργάστηκαν σε σχέση με τα 30 min μόνο χλωρίωσης.

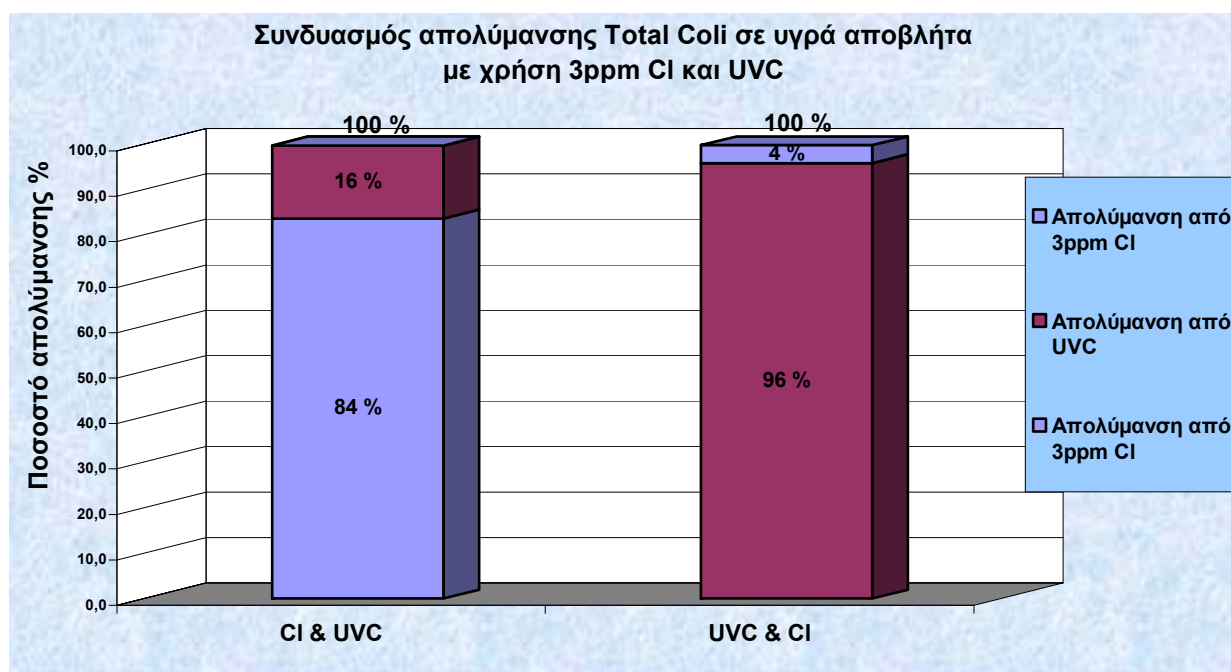
#### **5.5.4 Χλωρίωση 3 ppm – UVC**

Στο ακόλουθο συνδυαστικό πείραμα, χρησιμοποιήθηκε μειωμένη ποσότητα Cl<sub>2</sub> (3ppm) και συνδυάστηκε με την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UVC, πριν ή μετά την χλωρίωση, ώστε να συγκριθεί τότε η UVC εντείνει περισσότερο την απολύμανση, πριν ή μετά τη χλωρίωση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.





Εικόνα 5-13: Συνδυασμός απολύμανσης με 15min χλωρίωση και 5 min υπερϊόδους ακτινοβολίας UVC, πριν ή μετά την χλωρίωση.

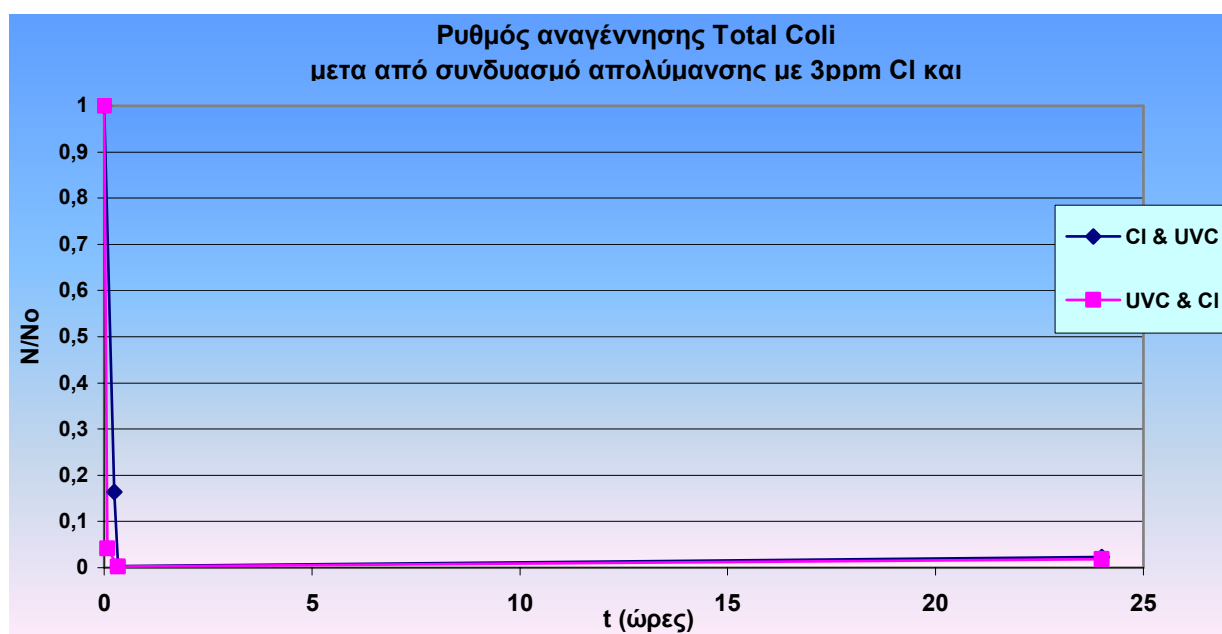


Εικόνα 5-14: Συνδυασμός απολύμανσης με 15min χλωρίωση και 5 min υπερϊόδους ακτινοβολίας UVC, πριν ή μετά την χλωρίωση.



Παρατηρούμε ότι σαν τελικό αποτέλεσμα ο συνδυασμός αυτός δεν διαφέρει με το ποια από τις δύο μεθόδους θα προηγηθεί, καθώς και στις δύο διατάξεις του συνδυασμού Cl – UVC το απόβλητο απολυμαίνεται πλήρως στα 20 min συνολικής επεξεργασίας. Από το παραπάνω γράφημα φαίνεται ξανά ότι η απολυμαντική δράση της UVC υπερτερεί από αυτή της χλωρίωσης, μιας και σε 5 min μόλις εφαρμογής της UVC το ποσοστό απομάκρυνσης των κολοβακτηριδίων ξεπέρασε το 95 %, ενώ αντίθετα 15 min χλωρίωσης (3 ppm) δεν ήταν ικανά να φτάσουν το 85 %.

Έτσι από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι 5 min UVC από μόνη της είναι ικανά να συγκριθούν με τον συνδυασμό των 15 min Cl ακολουθούμενο από 5 min UVC, καθώς τα 15 min χλωρίωσης έχουν ελάχιστο βαθμό (σχεδόν 4%) επιπλέον απολύμανσης όταν ακολουθούνται από την προεπεξεργασία του αποβλήτου με UVC.

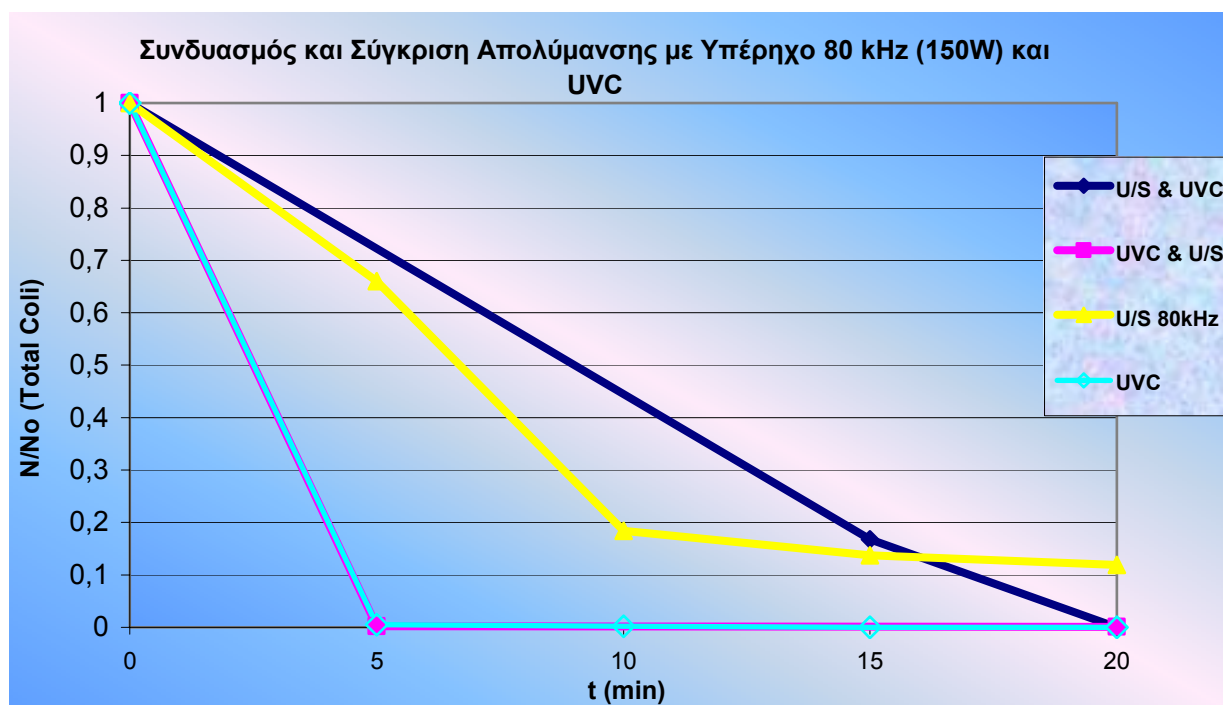


**Εικόνα 5-15: Ρυθμός αναγέννησης των *Total Coli* έπειτα από συνδυασμό απολύμανσης με 3ppm Cl και UVC μετά από 24 h από το τέλος της επεξεργασίας.**

Τέλος, από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο ρυθμός αναγέννησης μετά από ένα 24ωρο είναι ελάχιστος (σχεδόν μηδενικός) και είναι ίδιος και για τις δύο διατάξεις του συνδυασμού Cl – UVC. Αυτό είναι θετικό στοιχείο καθώς η απολυμαντική δράση και των δύο μεθόδων όταν συνδυάζεται δεν ευδοκιμεί στην επαναδημιουργία των κολοβακτηριδίων που σκοτώθηκαν.

### 5.5.5 Υπέρηχοι 80 kHz – UVC

Τα αποτελέσματα του συνδυασμού των δύο απολυμαντικών μεθόδων, των υπερήχων 80 kHz και της UVC, φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα καθώς επίσης μπορούν να συγκριθούν και με την κάθε μέθοδο που εφαρμόστηκε μεμονωμένα για τον ίδιο συνολικά χρόνο του κάθε συνδυασμού.



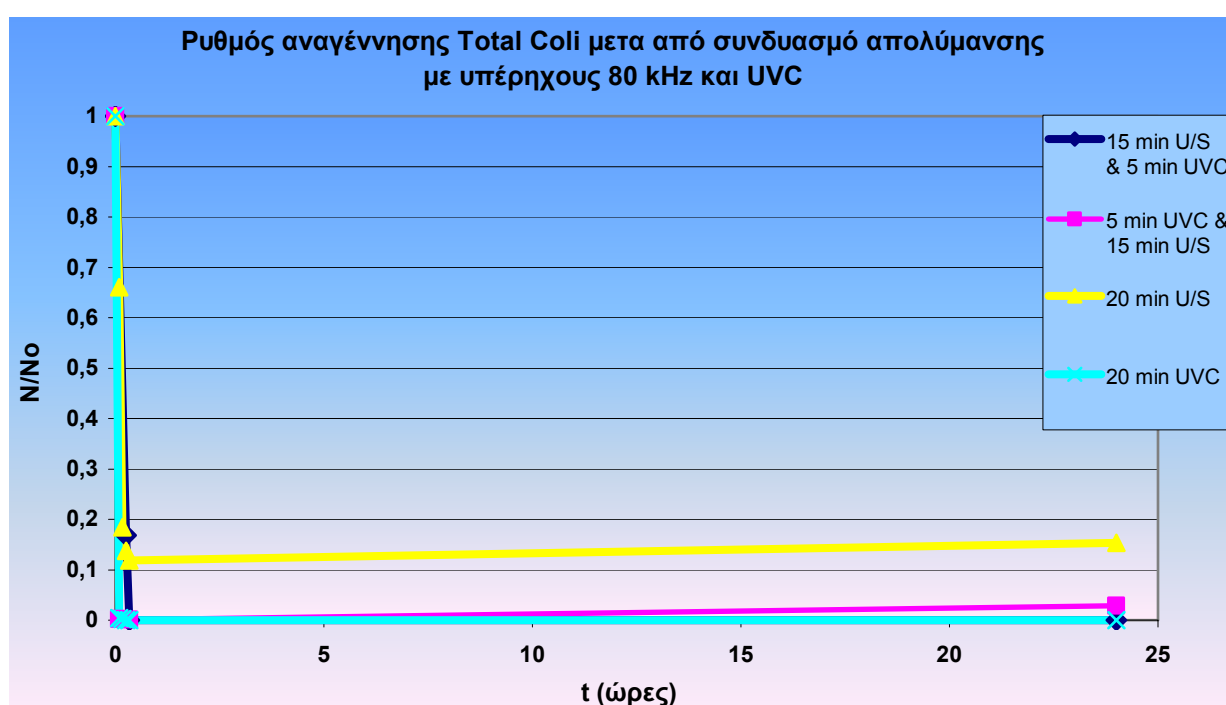
**Εικόνα 5-16: Συνδυασμός απολύμανσης με 15min υπερήχους και 5 min UVC, σε σύγκριση με 20 min υπερήχους ή 20 min UVC.**

Όπως παρατηρούμε, στα πρώτα 5 min εφαρμογής της UVC το απόβλητο έχει απολυμανθεί κατά 99 %, οπότε και η μετέπειτα επεξεργασία του κρίνεται μη αναγκαία. Επίσης βλέπουμε ότι για 15 min εφαρμογής των υπερήχων το απόβλητο απολυμάνθηκε κατά 85 % περίπου και η μετέπειτα επεξεργασία του με UVC το απολύμανε κατά 100 %.

Όπως παρατηρούμε από το γράφημα των 20 min υπερήχων (U/S), μετά τα 10 min εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου εντείνεται σε μικρό βαθμό η απολύμανση στο υγρό, αφού στα πρώτα 10 min έχουμε την μεγαλύτερη κλίση στη καμπύλη, ενώ μετά η κλίση γίνεται πραγματικά μικρή και μετά τα 15 min ελαχιστοποιείται. Έτσι αν θα θέλαμε να συνδυαστεί αποδοτικά ο υπέρηχος με την UVC, δεν θα απαιτούνταν χρόνος εφαρμογής

υπερήχων μεγαλύτερος των 10 min και στη συνέχεια λιγότερο από 5 min εφαρμογής UVC θα ήταν αρκετά έτσι ώστε το απόβλητο να απολυμανθεί σχεδόν πλήρως.

Αντίθετα όταν προηγείται στην πειραματική διάταξη η UVC ακτινοβολία, η μετέπειτα χρήση υπερήχων είναι άχρηστη, καθώς μόλις 5 min εφαρμογής UVC απολυμαίνει σε μεγάλο βαθμό το απόβλητο. Επιπλέον ο υπέρηχος λόγω της υψηλής κατανάλωσης σε ισχύ σε σχέση με το UVC (150W και 11W αντίστοιχα) κρίνεται μάλλον ασύμφορο, αφού απαιτεί και μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης στο απόβλητο από το UVC για να το απολυμάνει ικανοποιητικά.

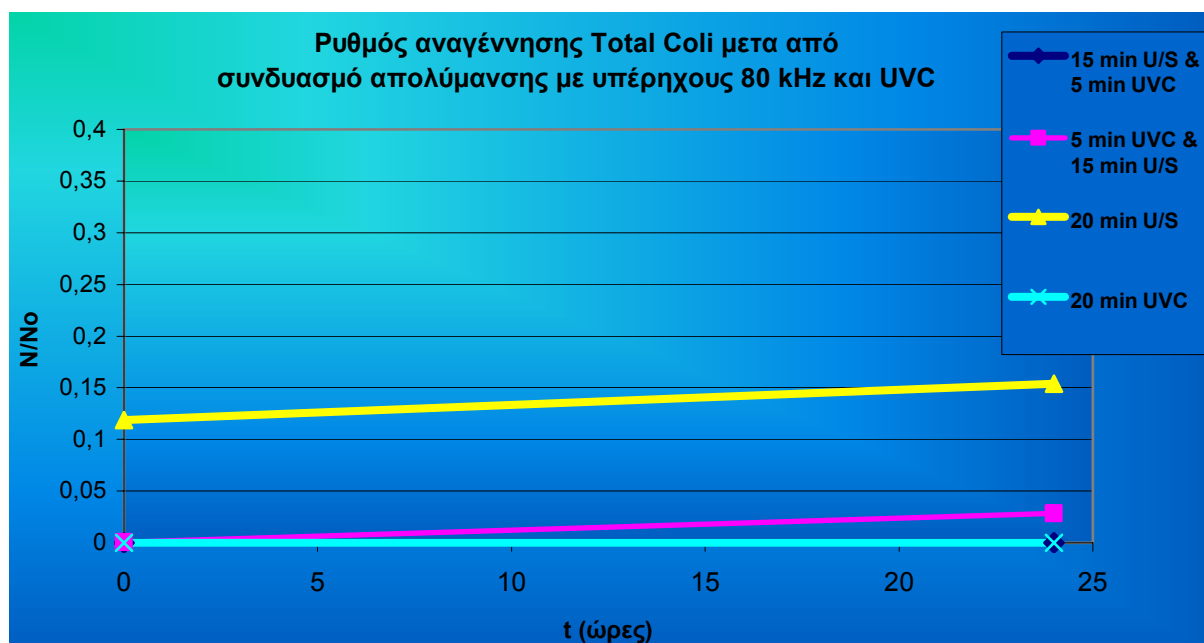


**Εικόνα 5-17: Ρυθμός αναγέννησης των Total Coli μετά από συνδυασμό απολύμανσης με υπέρηχους και UVC έπειτα από 24 h από το τέλος της κάθε επεξεργασίας.**

Παρατηρώντας τώρα το ρυθμό αναγέννησης των ολικών κολοβακτηριδίων, παρατηρούμε ότι για όλα τα παραπάνω πειράματα είναι μικρός. Αυτό που ξεχωρίζει είναι ότι στο πείραμα των 20 min UVC και σε αυτό των 15 min U/S & 5 min UVC, η αναγέννηση είναι μηδενική, οπότε και συμπεραίνουμε ότι η εφαρμογή του UVC είτε από μόνο του, είτε στο τέλος της επεξεργασίας δεν ευδοκιμεί στην επαναδημιουργία των κολοβακτηριδίων μετά το πέρας των 24 ωρών.

Αντίθετα τώρα στα 20 min υπερήχων και στα 5 min UVC & 15 min υπέρηχοι, ο ρυθμός αναγέννησης είναι υπαρκτός αν και είναι μικρός. Και στα δύο αυτά πειράματα οι καμπύλες είναι σχεδόν παράλληλες που σημαίνει ότι ο ρυθμός αναγέννησης είναι ανάλογος και στις δύο περιπτώσεις και εξαρτάτε από το ποσό των κολοβακτηριδίων που παρέμειναν ζωντανά. Όποτε και συμπεραίνουμε ότι η εφαρμογή υπερήχων ακόμα και στο τέλος της επεξεργασίας όπου ο αριθμός των *Total Coli* είναι μικρός, συμβάλει σε μικρό βαθμό στην αναγέννησή τους.

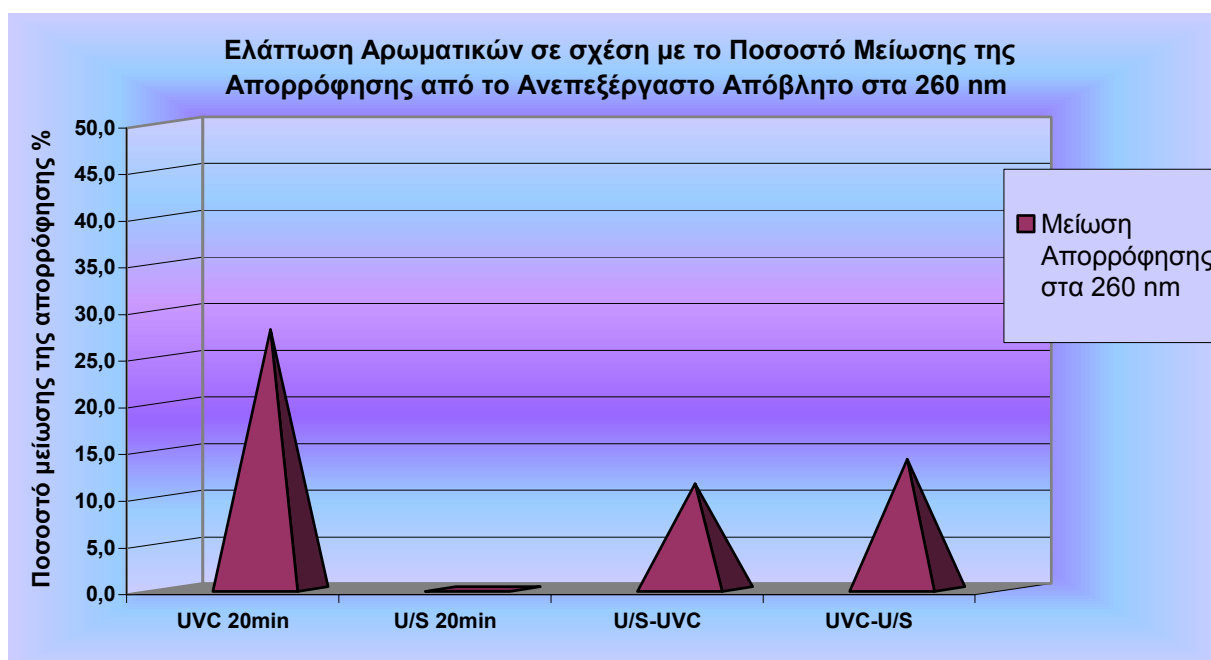
Μια μεγέθυνση του προηγούμενου διαγράμματος απεικονίζεται παρακάτω όπου ξεχωρίζουν η κόκκινη και η κίτρινη γραμμή που είναι παράλληλες μεταξύ τους και προσδίδουν την αναγέννηση των κολοβακτηριδίων μετά από την εφαρμογή των υπερήχων.



**Εικόνα 5-18: Ρυθμός αναγέννησης των *Total Coli* μετά από συνδυασμό απολύμανσης με υπέρηχους και UVC έπειτα από 24 h από το τέλος της κάθε επεξεργασίας.**

## 5.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

Η μέτρηση της απορρόφησης του UV φάσματος μετρήθηκε για την τελευταία σειρά συνδυαστικών πειραμάτων χρήσης UVC και υπερήχων. Ο βαθμός μείωσης της απορρόφησης του φάσματος (των 260 nm) μετά από κάθε επεξεργασία σε σχέση με το ανεπεξέργαστο απόβλητο, μας δηλώνει το βαθμό ελάττωσης των αρωματικών ενώσεων στο απόβλητο μετά από κάθε επεξεργασία και τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



**Εικόνα 5-19: Βαθμός μείωσης των αρωματικών ενώσεων μετά από κάθε επεξεργασία σε σχέση με την ελάττωση της απορρόφησης του UV φάσματος από το ανεπεξέργαστο απόβλητο.**

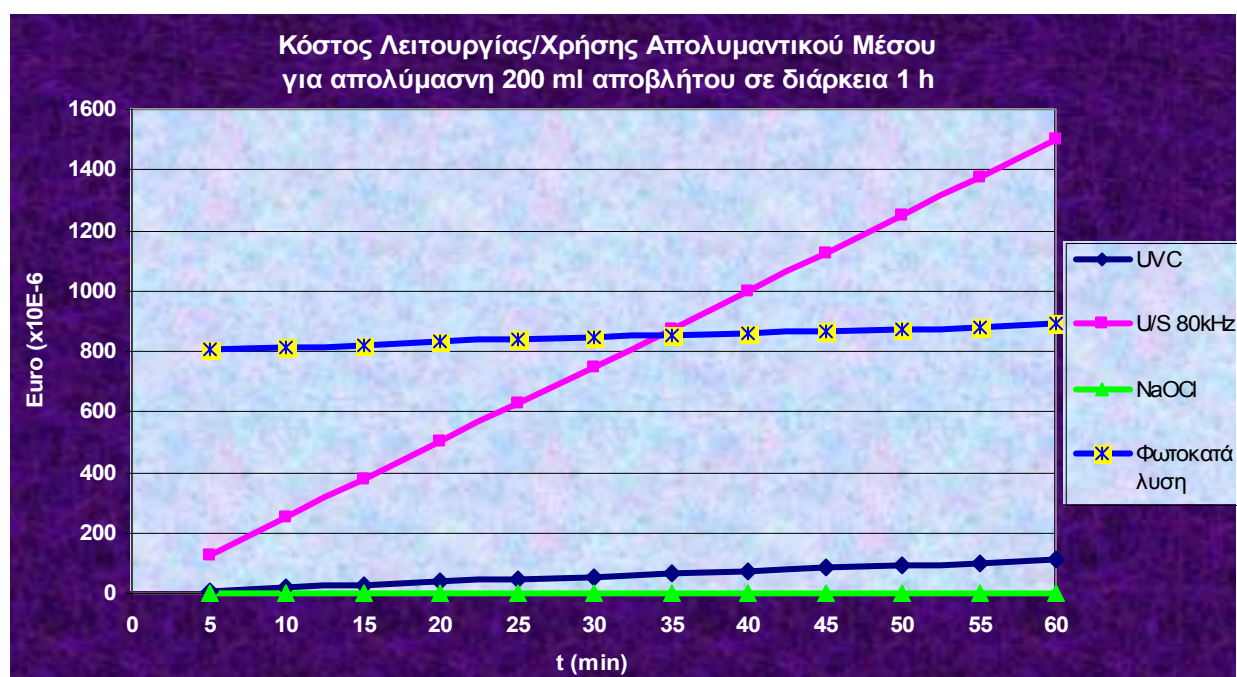
Όπως ήταν αναμενόμενο η UVC επεξεργασία μειώνει τα αρωματικά στο απόβλητο, καθώς η συγκεκριμένη ακτινοβολία έχει την ικανότητα να διασπά τις συγκεκριμένες ενώσεις, αν και η παρουσία τους είναι μικρή στα υγρά απόβλητα. Έτσι λοιπόν βλέπουμε ότι τα 20 min UVC απολύμανσης μείωσαν κατά 28 % την συγκέντρωση των αρωματικών, ενώ αντίθετα δεν παρατηρήθηκε η παραμικρή μείωση στην εφαρμογή υπερήχων για τον ίδιο χρόνο επεξεργασίας.

Στα δύο τελευταία πειράματα όμως παρατηρούμε ότι όταν η UVC (5 min) προηγηθεί της επεξεργασίας με υπέρηχο (15 min), έχει καλύτερα αποτελέσματα στην

απομάκρυνση των αρωματικών της τάξης του 14% σε σχέση με την αντίστροφη διάταξη απολύμανσης (υπέρηχος [15 min] – UVC [5 min]) όπου τα αρωματικά ελαττώνονται κατά 11 %.

## 5.7 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΧΡΗΣΗΣ – ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Με βάση τα κόστη των απολυμαντικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) της παρούσας εργασίας και το κόστος κατανάλωσης ρεύματος (ισχύς: kWh), προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα κόστους χρήσης – λειτουργίας για κάθε μέθοδο απολύμανσης που πραγματοποιήθηκε σε διάρκεια μέχρι και μία ώρα για την επεξεργασία 200 ml αποβλήτου κάθε φορά.



**Εικόνα 5-19: Κόστος εφαρμογής κάθε μεθόδου απολύμανσης σε πειραματικό επίπεδο για διάρκεια από 5 – 60 min.**

Όπως φαίνεται η οικονομικότερη μέθοδος απολύμανσης μεταξύ των τεσσάρων είναι η χλωρίωση, εξαιτίας του χαμηλού κόστους του  $\text{NaOCl}$  και είναι σχεδόν μηδενική (σε πειραματική κλίμακα πάντα). Δεύτερη πιο οικονομική μέθοδος είναι η

απολύμανση με UVC όπου και αυτή σε διάρκεια μίας ώρας κοστολογείται στο χαμηλό επίπεδο των 0,01 cents.

Στη συνέχεια ακολουθεί ο υπέρηχος με μέση ισχύ τα 150 W όπου μετά το πρώτο μισάωρο εφαρμογής του φτάνει να είναι πρώτος σε κόστος λειτουργίας, ξεπερνώντας το κόστος της φωτοκατάλυσης. Η φωτοκατάλυση ξεκινάει από υψηλά επίπεδα κόστους εξαιτίας του ακριβού φωτοκαταλύτη και όχι λόγω της κατανάλωσης ρεύματος από την UVA λάμπα, μιας και είναι οικονομικότερη της UVC από άποψη κατανάλωσης.

Έτσι λοιπόν συνοψίζοντας, η φωτοκατάλυση εκτός του ότι δεν φαίνεται να είναι βιώσιμη ως απολυμαντική μέθοδος εξαιτίας της απαίτησης μεγάλων χρόνων επαφής, επιπλέον έχει το μειονέκτημα του να είναι και μία ακριβή μέθοδος. Επίσης ο υπέρηχος μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για μικρούς χρόνους και σε σχετικά χαμηλές τιμές ισχύος (κάτω των 150 W), για να μπορεί να εφαρμοστεί πιλοτικά σε ένα οικονομικά εφικτό επίπεδο λειτουργίας. Αντίθετα η χλωρίωση ως αρκετά οικονομική μέθοδος φαίνεται να είναι η περισσότερο βιώσιμη οικονομικά γι' αυτό και δικαιολογημένα «καλά κρατεί» βρίσκοντας εφαρμογή στις περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Εναλλακτικά όμως κάλλιστα θα μπορούσε να αντικατασταθεί με την απολύμανση με χρήση UVC καθώς είναι επίσης αρκετά οικονομική (στη χρήση) μέθοδος και επιπλέον είναι ικανή σε μικρούς χρόνους επαφής με το απόβλητο να το απολυμάνει ικανοποιητικά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάσει τα αποτελέσματα των πειραμάτων και σαν συμπέρασμα των παραπάνω, η μέθοδος απολύμανσης με UVC φαίνεται να είναι η περισσότερο αποδοτική καθώς σε μικρούς χρόνους επαφής (5 min) με το απόβλητο, φτάνει σε σχεδόν πλήρη απολύμανση (πάνω από 90 %), έχοντας παράλληλα χαμηλό κόστος λειτουργίας, παραπλήσιο με αυτό της χλωρίωσης που είναι και η οικονομικότερη μέθοδος από τις οποίες μελετήθηκαν. Επιπλέον η UVC απολύμανση υπερτερεί στο ότι παρουσίασε μηδενική αναγέννηση των ολικών κολοβακτηριδίων για 24h μετά το τέλος της επεξεργασίας του αποβλήτου στο σκοτάδι. Τέλος είναι και η μόνη μέθοδος απολύμανσης που μειώνει εκτός των βακτηριδίων και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε ένα υγρό μέσο καθώς η συγκεκριμένη ακτινοβολία έχει την ικανότητα να διασπάει τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Όσο για τη μέθοδο της χλωρίωσης όπως αναφέρθηκε, για τις μεγάλες συγκεντρώσεις χλωρίου, ο χρόνος επεξεργασίας του αποβλήτου μπορεί να είναι λίγα λεπτά μόνο, ενώ αντίθετα όταν οι συγκεντρώσεις χλωρίου στο απόβλητο είναι μικρές ο χρόνος επεξεργασίας του πρέπει να είναι μεγάλος τουλάχιστον 30 min μέχρι και πάνω από 1h. Σαν συνδυασμός τώρα, η χλωρίωση μπορεί να συνδυαστεί με τη UVC απολύμανση, καθώς για μικρές συγκεντρώσεις χλωρίου και μικρούς χρόνους επαφής, το απόβλητο στη συνέχεια μπορεί να οδηγηθεί σε δεξαμενή με UVC απολύμανση για επεξεργασία μερικών δευτερολέπτων ώστε τελικά το απόβλητο να απολυμανθεί σε μεγαλύτερο βαθμό. Το σημαντικό πλεονέκτημα της χλωρίωσης είναι το μικρό κόστος χρήσης του απολυμαντικού μέσου. Για το συνδυασμό της χλωρίωσης με του υπέρηχους, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η απολυμαντική ικανότητα της χλωρίωσης δεν εντείνεται με την προεπεξεργασία του απόβλητο με υπέρηχους αλλά μάλλον επιβραδύνει την μετέπειτα δράση του χλωρίου λόγω της κινητικής του.

Η φωτοκατάλυση όπως έδειξαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων έχει μεγαλύτερη απολυμαντική ικανότητα απουσία αερισμού. Ακόμα και τότε όμως η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί μεγάλους χρόνους επαφής για την επεξεργασία των αποβλήτων και επιπλέον το κόστος της είναι μεγάλο εξαιτίας του ακριβού φωτοκαταλύτη. Με βάση αυτά η φωτοκατάλυση δεν φαίνεται να είναι μια βιώσιμη πιλοτικά μέθοδος απολύμανσης από μόνη της, αλλά ούτε όταν συνδυαστεί και με άλλη μέθοδο.



Οι υπέρηχοι αν και έχουν υψηλό λειτουργικό κόστος, εντούτοις δείχνουν να έχουν μια σχετικά καλή απολυμαντική ικανότητα από μόνοι τους, αλλά επειδή απαιτούν και αυτοί μεγάλους χρόνους επαφής με το απόβλητο, είναι αποδοτικότερο αν συνδυαστούν ως προεπεξεργασία με άλλη μέθοδο απολύμανσης, όπως UVC. Επίσης τα πειράματα έδειξαν ότι οι υπέρηχοι με τη μικρότερη συχνότητα (24 kHz) σε σχέση με αυτών με τη μεγαλύτερη (80 kHz) δεν παρουσιάζουν διαφορές στην απολυμαντική τους δράση για μικρούς σχετικά χρόνους επεξεργασίας. Για να συνδυαστούν οι υπέρηχοι με τη χλωρίωση ως προεπεξεργασία, πρέπει ο χρόνος επεξεργασίας των υπερήχων στο απόβλητο να είναι μικρός. Αυτό για να διασπαστούν τυχόν συσσωματώματα βακτηριδίων και να διαλυθούν τα μεγάλης διαμέτρου στερεά, ώστε η μετέπειτα απολύμανση με τη χλωρίωση να είναι εφικτή σε μεγαλύτερο βαθμό και όχι να επιβραδύνεται. Σε πειράματα που έγινε απολύμανση του αποβλήτου μόνο με χρήση υπερήχων παρατηρήθηκε αναγέννηση των κολοβακτηριδίων μετά από 24 h (οι μετρήσεις παραθέτονται στο παράρτημα). Με βάσει αυτό συμπεραίνουμε ότι πρέπει απαραίτητα οι υπέρηχοι να συνδυάζονται και με άλλη μέθοδο απολύμανσης καθώς ο κίνδυνος της αναγέννησης των κολοβακτηριδίων είναι μεγάλος για το απόβλητο και τον αποδέκτη που αυτό θα καταλήξει. Απαιτείται όμως περαιτέρω έρευνα επάνω στην απολύμανση με υπέρηχους, όσον αφορά στη συχνότητα και την εφαρμόσιμη ισχύ των υπερήχων, έτσι ώστε να γίνει μια πιλοτικά εφαρμόσιμη τεχνολογία απολύμανσης για τα υγρά αστικά απόβλητα.

Τέλος με βάσει τις βιβλιογραφικές αναφορές και έχοντας υπόψη ότι κάθε μέθοδος απολύμανσης έχει κάποια μειονεκτήματα και καμία δεν είναι τέλεια, μπορούμε να πούμε ότι είναι ίσως περισσότερο αποδοτικό το να γίνεται συνδυασμός δύο μεθόδων απολύμανσης. Αυτό γιατί με το συνδυασμό απολύμανσης το υστέρημα της μία μεθόδου θα καλύπτεται από την άλλη. Για παράδειγμα ένα σημαντικό μειονέκτημα τόσο της UVC απολύμανσης αλλά και της χλωρίωσης είναι ότι σε συσσωματώματα βακτηριδίων η απολύμανση γίνεται μόνο επιφανειακά, ενώ αν για παράδειγμα το απόβλητο προ-επεξεργαστεί με υπέρηχους, εκτός του ότι διασπώνται τα συσσωματώματα παράλληλα καταστρέφεται η κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών, κάνοντάς τους έτσι περισσότερο ευάλωτους στην μετέπειτα απολύμανση. Συνεπώς είναι ανάγκη να συνεχιστούν οι έρευνες μεμονωμένα για κάθε καινοτόμο μέθοδο απολύμανσης αλλά έχοντας σαν τελικό στόχο τον συνδυασμό τους με τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες ώστε η απολύμανση να γίνει αειφόρα και καίρια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ✚ Wastewater Disinfection, (1996), *Manual of Practice FD-10*.
- ✚ Δελήμπαση Κ., (2001), *Απολύμανση Υγρών Αποβλήτων*, [http://www.e-telescope.gr/gr/cat08/art08\\_011120.htm](http://www.e-telescope.gr/gr/cat08/art08_011120.htm)
- ✚ Βασιλάκης Κωνσταντίνος, (2003), *Επεξεργασία πολυφαινόλων με τη χρήση υπερήχων και επίδραση στη βιοαποικοδομησιμότητά τους*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών.
- ✚ Βελεγράκη Θεοδώρα, (2004), *Επεξεργασία Υδατικών Διαλυμάτων Αζωχρωμάτων με Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών.
- ✚ Α.Ι. Στάμου, Ζ.Σ. Βογιατζής, *Βασικές Αρχές και Σχεδιασμός Συστημάτων Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων*.
- ✚ Δελήμπαση Κώστα, (2001), *Το όζον στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων*, <http://www.e-telescope.gr/gr>
- ✚ Μαντζαβίνος Δ., (2003), *Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων*, Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων.
- ✚ Οικονομόπουλος Α., (2001), *Χημεία και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών*, Πρόχειρες Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
- ✚ Στάμου Α.Ι., (1995), *Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων*, Παπασωτηρίου.
- ✚ Rice and Netzer, (1984), *Handbook of Ozone Technology and Applications*, Ann Arbor, Michigan U.S.A.
- ✚ Mason T.J. (Ed.), (1990), *Chemistry with Ultrasound: Critical Reports on Applied Chemistry 28*, Society for Chemical Industry, Elsevier, London.
- ✚ WATER QUALITY CONTROL, *Part IV. Water for different purposes*.

- ✚ M.H, Dehghani, (2005), *Effectiveness of Ultrasound on the Destruction of E. coli*, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health Center for Environmental Health Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. American Journal of Environmental Sciences 1 (3): 187-189, 2005.
- ✚ Παπαδάμ Θεοδώρα, (2005), *Συνεπεξεργασία Οργανικών και Μετάλλων με Φωτοκατάλυση*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Διαχείρισης, Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Αποβλήτων.
- ✚ Angela-Guiovana Rincon and Cesar Pulgarin, (2005), *Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO<sub>2</sub> photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater.*, Science Direct, Catalysis Today 101, pages: 331–344.
- ✚ Wilson James and Rainy Justin, (2005), *An Analysis Of The Effects Of Ultrasound On Fecal Coliform Bacteria Contained In Domestic Wastewater According To Varying Amounts Of Suspended Solids*.
- ✚ Torben Blume and Uwe Neis, (2003), *Improved wastewater disinfection by ultrasonic pre-treatment*, Technical University Hamburg, Ultrasonic Sonochemistry 11 (2004) 333-336.
- ✚ H. Duckhouse, T.J. Mason, S.S. Phull, J.P. Lorimer, (2004), *The effect of sonication on microbial disinfection using hypochlorite*, Ultrasonics Sonochemistry 11 (2004) p.173–176.
- ✚ U. Neis and T. Blume, (2003), *Ultrasonic disinfection of wastewater effluents for high-quality reuse*, Dept. of Sanitary and Env. Eng., Technical Univ. Hamburg 21071 Hamburg, Germany, Water Science and Technology: Water Supply Vol 3 No 4 pp 261–267.
- ✚ M. Kitis, (2003), *Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review*, Department of Environmental Engineering, Suleyman Demirel University, Isparta, Turkey. Environment International 30 (2004) p47-55.
- ✚ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> Edition.

- ✚ S.S. Phull, M. Sternagel, J.P. Lorimer, B. Polet and T.J. Mason, (1999), *The use of ultrasound for remediation of biological contamination in water*, TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering 25, 1999, p.181-188.
- ✚ [http://www\\_great-lakes\\_net-beachcast-images-pix\\_fecal\\_jpg.htm](http://www_great-lakes_net-beachcast-images-pix_fecal_jpg.htm), *E. Coli and Other Waterborne Pathogens*.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 8.1 ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΩΝ

*Πίνακας 8-1: Μετρήσεις πειραμάτων απολύμανσης με NaOCl για διάφορες συγκεντρώσεις χλωρίου 1 – 5 ppm.*

<b>Θ1:</b>	<b>1ppm Cl</b>	<b>Total Coli / lt</b>	<b>Απομάκρυνση Total Coli %</b>	<b>N/No</b>	<b>t</b>
	Χωρίς Επεξεργ.	3.400.000		1	0
	5 min	2.600.000	23,5	0,765	5
	15 min	2.000.000	41,2	0,588	15
	30 min	1.700.000	50,0	0,500	30
	60 min	1.300.000	61,8	0,382	60
<b>Θ2:</b>	<b>2ppm Cl</b>	<b>Total Coli / lt</b>	<b>Απομάκρυνση Total Coli %</b>	<b>N/No</b>	<b>t</b>
	Χωρίς Επεξεργ.	3.400.000		1	0
	5 min	1.300.000	61,8	0,382	5
	15 min	1.050.000	69,1	0,309	15
	30 min	690.000	79,7	0,203	30
	60 min	500.000	85,3	0,147	60
<b>Θ3:</b>	<b>3ppm Cl</b>	<b>Total Coli / lt</b>	<b>Απομάκρυνση Total Coli %</b>	<b>N/No</b>	<b>t</b>
	Χωρίς Επεξεργ.	3.400.000		1	0
	5 min	700.000	79,4	0,206	5
	15 min	630.000	81,5	0,185	15
	30 min	480.000	85,9	0,141	30
	60 min	300.000	91,2	0,088	60
<b>Θ4:</b>	<b>4ppm Cl</b>	<b>Total Coli / lt</b>	<b>Απομάκρυνση Total Coli %</b>	<b>N/No</b>	<b>t</b>
	Χωρίς Επεξεργ.	3.400.000		1	0
	5 min	400.000	88,2	0,118	5
	15 min	380.000	88,8	0,112	15
	30 min	340.000	90,0	0,100	30
	60 min	220.000	93,5	0,065	60
<b>Θ5:</b>	<b>5ppm Cl</b>	<b>Total Coli / lt</b>	<b>Απομάκρυνση Total Coli %</b>	<b>N/No</b>	<b>t</b>
	Χωρίς Επεξεργ.	3.400.000		1	0
	5 min	300.000	91,2	0,088	5
	15 min	280.000	91,8	0,082	15
	30 min	240.000	92,9	0,071	30
	60 min	100.000	97,1	0,029	60

**Πίνακας 8-2: Μετρήσεις πειραμάτων απολύμανσης με υπέρηχους 24 και 80 kHz σε σταθερή ισχύ 150 W.**

150 W				N/No	t
Z1:	U/S 80KHz	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %		
	Χωρίς Επεξεργ.	2.550.000		1	0
	5 min	1.200.000	52,9	0,471	5
	15 min	600.000	76,5	0,235	15
	30 min	300.000	88,2	0,118	30
	1 h	140.000	94,5	0,055	60
Αναγέννηση:	24 h	30.000.000	-1076,5		

(100 ml δείγματα)

Χωρίς Επεξεργ.	Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	M.O.		
Αριθμός Coli:	25	26			
Αραίωση:	1/10.000	1/10.000			
Συγκέντρωση/lt	2.500.000	2.600.000	2.550.000		
U/S 80 KHz	5 min	15 min	30 min	1 h	24 h
Αριθμός Coli/Τριβλίο:	12	6	30	14	300
Αραίωση:	1/10.000	1/10.000	1/1.000	1/1.000	1/10.000
Συγκέντρωση/lt	1.200.000	600.000	300.000	140.000	30.000.000

150 W				N/No	t
Z2:	U/S 24KHz	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %		
	Χωρίς Επεξεργ.	2.550.000		1	0
	5 min	1.200.000	52,9	0,471	5
	15 min	600.000	76,5	0,235	15
	30 min	180.000	92,9	0,071	30
	1 h	60.000	97,6	0,024	60
Αναγέννηση:	24 h	23.000.000	-802,0		

(100 ml δείγματα)

U/S 24 KHz	5 min	15 min	30 min	1 h	24 h
Αριθμός Coli/Τριβλίο:	12	6	18	6	230
Αραίωση:	1/10.000	1/10.000	1/1.000	1/1.000	1/10.000
Συγκέντρωση/lt	1.200.000	600.000	180.000	60.000	23.000.000

**Πίνακας 8-3: Μετρήσεις πειραμάτων απολύμανσης με υπέρηχους 24 kHz σε ισχύ 90 και 450 W.**

<b>90 W (20%Ισχύς)</b>				<b>N/No</b>	<b>t</b>
<b>H1:</b>	<b>U/S 24KHz</b>	<b>Total Coli / lt</b>	<b>Απομάκρυνση Total Coli %</b>		
Αναγέννηση:	Χωρίς Επεξεργ.	17.500.000		1	0
	5 min	8.200.000	53,1	0,469	5
	15 min	4.300.000	75,4	0,246	15
	30 min	1.800.000	89,7	0,103	30
	60 min	200.000	98,9	0,011	60
	24 h	30.000.000	-71,4		

(100 ml δείγματα)

<b>Χωρίς Επεξεργ.</b>	<b>Τριβλίο 1</b>	<b>Τριβλίο 2</b>	<b>M.O.</b>			
<b>Αριθμός Coli:</b>	182	168				
<b>Αραίωση:</b>	1/10.000	1/10.000				
<b>Συγκέντρωση/lt</b>	18.200.000	16.800.000	17.500.000			
<b>U/S 24 KHz, 90W</b>	<b>5 min</b>	<b>15 min</b>	<b>30 min</b>	<b>1 h</b>	<b>24 h</b>	
<b>Αριθμός Coli/Τριβλίο:</b>	82	43	18	20	300	
<b>Αραίωση:</b>	1/10.000	1/10.000	1/10.000	1/1.000	1/10.000	
<b>Συγκέντρωση/lt</b>	8.200.000	4.300.000	1.800.000	200.000	30.000.000	

**450 W  
(100%Ισχύς)**

<b>H2:</b>	<b>U/S 24KHz</b>	<b>Total Coli / lt</b>	<b>Απομάκρυνση Total Coli %</b>	<b>N/No</b>	<b>t</b>
Αναγέννηση:	Χωρίς Επεξεργ.	17.500.000		1	0
	5 min	6.800.000	61,1	0,389	5
	15 min	2.400.000	86,3	0,137	15
	30 min	440.000	97,5	0,025	30
	60 min	47.000	99,7	0,003	60
	24 h	50.000.000	-185,7		

(100 ml δείγματα)

<b>U/S 24 KHz 450W</b>	<b>5 min</b>	<b>15 min</b>	<b>30 min</b>	<b>1 h</b>	<b>24 h</b>	
<b>Αριθμός Coli/Τριβλίο:</b>	68	24	44	47	500	
<b>Αραίωση:</b>	1/10.000	1/10.000	1/1.000	1/1.000	1/10.000	
<b>Συγκέντρωση/lt</b>	6.800.000	2.400.000	440.000	47.000	50.000.000	

**Πίνακας 8-4: Μετρήσεις πειραμάτων απολύμανσης με φωτοκατάλυση για 2h με αερισμό.**

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ Β1</b>		UVA +	TiO <sub>2</sub> +	Αερισμός	V = 200ml	Coliforms
Φωτοκατάλυση		9W	0,05gr			
Εφαρμογή UV	UVA + TiO <sub>2</sub>	Total Coli / lt	pH			
	Χωρίς Επεξεργ.	2410000	7,32	N/No	t	
	30min ανάδευση		%	1	0	
	15 min	1570000	34,9	0,6514523	15	
	30 min	900000	62,7	0,373444	30	
	1 ώρα	400000	83,4	0,2547771	60	
	2 ώρες	1200	100,0	0,0007643	120	

**Πίνακας 8-5: Μετρήσεις πειραμάτων απολύμανσης με φωτοκατάλυση για 4h με αερισμό.**

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ Β2</b>		UVA +	TiO <sub>2</sub> +	Αερισμός	V = 200ml	Coliforms
Φωτοκατάλυση		9W	0,05gr			
Εφαρμογή UV	UVA + TiO <sub>2</sub>	Total Coli / lt				
	Χωρίς Επεξεργ.	350000				
	30min ανάδευση					
			%	1	0	0
	15 min	240000	31,4	0,6857143	15	0,25
	30 min	130000	62,9	0,3714286	30	0,5
	45 min	90000	74,3	0,2571429	45	0,75
	1 h	60000	82,9	0,1714286	60	1
	2 h	6000	98,3	0,0171429	120	2
	4 h	0	100,0	0	240	4
	ΛΗΞΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			0,0168571		28
	24 h	5900		0,1		52
	48 h	35000	-493,2			



**Πίνακας 8-6: Μετρήσεις πειράματος φωτοκατάλυσης χωρίς αερισμό και UVA ακτινοβολίας για εφαρμογή 1 ώρας.**

T = σταθερή = 18,5 οC

I-1:	UVA	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
	Χωρίς Επεξεργ.	1.800.000		1	0
	5 min	1.600.000	11,1	0,889	5
	15 min	1.200.000	33,3	0,667	15
	30 min	450.000	75,0	0,250	30
	60 min	200.000	88,9	0,111	60
Αναγέννηση:	24 h	500.000	72,2		1
					24

T = σταθερή = 17,5 οC

I-2:	UVA + TiO2	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
	Χωρίς Επεξεργ.	1.700.000		1	0
	Απορρόφηση	600.000			
	5 min	600.000	64,7	0,353	5
	15 min	300.000	82,4	0,176	15
	30 min	160.000	90,6	0,094	30
	60 min	60.000	96,5	0,035	60
Αναγέννηση:	24 h	380.000	77,6		

**Πίνακας 8-7: Μετρήσεις πειράματος UVC, φωτοκατάλυσης χωρίς αερισμό και UVA για εφαρμογή 1 ώρας.**

T = 21 οC

I'-1:	UVA	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
	Χωρίς Επεξεργ.	2.200.000		1	0
	5 min	2.000.000	9,1	0,909	5
	15 min	1.400.000	36,4	0,636	15
	30 min	700.000	68,2	0,318	30
	60 min	270.000	87,7	0,123	60
Αναγέννηση:	24 h	600.000	72,7	0,273	1440

T = 21 οC

I'-2:	UVA + TiO2	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
	Χωρίς Επεξεργ.	2.200.000		1	-30
	Απορρόφηση	1.200.000	45,5	0,545	0
	5 min	800.000	63,6	0,364	5
	15 min	550.000	75,0	0,250	15
	30 min	300.000	86,4	0,136	30
	60 min	75.000	96,6	0,034	60
Αναγέννηση:	24 h	450.000	79,5	0,205	1440

T = 20 οC

I'-3:	UVC	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
	Χωρίς Επεξεργ.	2.200.000		1	0
	5 min	200.000	90,9	0,091	5
	15 min	10.000	99,5	0,005	15
	30 min	600	100,0	0,000	30
	60 min	0	100,0	0,000	60
Αναγέννηση:	24 h	0	100,0	0,000	1440

**Πίνακας 8-8: Μετρήσεις πειραμάτων συνδυασμού χλωρίωσης (5 ppm Cl) και υπερήχων 80 kHz.**

Γ1:	Cl	Total Coli / lt	Fecal Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
	Χωρίς Επεξεργ.	5.820.000	920.000	
	30 min Cl	2.000	0	99,97
	ΛΗΞΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			
	24 ώρες	1.000	0	

Γ2:	U/S + Cl	Total Coli / lt	Fecal Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
	Χωρίς Επεξεργ.	5.820.000	920.000	
	30 min U/S	1.790.000	350.000	69,24
	U/S + 30 min Cl	89.000	0	98,47
	ΛΗΞΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			
	24 ώρες	12.000	0	

Γ3:	U/S + Cl	Total Coli / lt	Fecal Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
	Χωρίς Επεξεργ.	5.820.000	920.000	
	15 min U/S	4.200.000	800.000	27,84
	U/S + 15 min Cl	150.000	0	97,42
	ΛΗΞΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			
	24 ώρες	20.000	0	

**Πίνακας 8-9: Μετρήσεις πειραμάτων συνδυασμού χλωρίωσης (5 ppm Cl), υπερήχων 80 kHz και φωτοκατάλυσης (UVA + TiO<sub>2</sub>).**

Cl	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
Χωρίς Επεξεργ.	7.000.000	
30 min Cl	132.000	98,11

Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
70	76	63	
1/10.000	1/10.000	1/10.000	
7.000.000	7.600.000	6.300.000	6.966.667
Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
>500	>500	132	
1/10.	1/10.	1/100	
-	-	132.000	132.000

U/S + Cl	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
Χωρίς Επεξεργ.	7.000.000	
30 min U/S	2.300.000	67,1
U/S + 30 min Cl	176.000	97,5

Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
26	20	23	
1/10.000	1/10.000	1/10.000	
2.600.000	2.000.000	2.300.000	2.300.000
Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
>>500	>>500	176	
1/10.	1/10.	1/100	
-	-	176.000	176.000

U/S + UVA	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
Χωρίς Επεξεργ.	7.000.000	
30 min U/S	2.280.000	67,4
U/S + 30 min UVA	1.620.000	76,9

Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
21	22	25	
1/10.000	1/10.000	1/10.000	
2.100.000	2.200.000	2.500.000	2.266.667
Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
195	121	170	
1/1.000	1/1.000	1/1.000	
1.950.000	1.210.000	1.700.000	1.620.000

**Πίνακας 8-10: Μετρήσεις πειραμάτων συνδυασμού υπερήχων 24 kHz και χλωρίωσης (5 ppm Cl).**

E1:	Cl	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
	Χωρίς Επεξεργ.	1.300.000	
	30 min Cl	73.500	94,35

(100 ml  
δείγματα)

Χωρίς Επεξεργ.	Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
Αριθμός Coli:	12	14	-	
Αραίωση:	1/10.000	1/10.000	-	
Συγκέντρωση/lt	1.200.000	1.400.000	-	1.300.000
30 min Cl	Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
Αριθμός Coli:	70	77	-	
Αραίωση:	1/100	1/100	-	
Συγκέντρωση/lt	70.000	77.000	-	73.500

E2:	U/S + Cl	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
	Χωρίς Επεξεργ.	1.300.000	
	30 min U/S	265.000	79,6
	U/S + 30 min Cl	11.500	99,1

(100 ml  
δείγματα)

30 min U/S	Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
Αριθμός Coli:	0	3	23	
Αραίωση:	1/10.000	1/10.000	1/1000	
Συγκέντρωση/lt	0	300.000	230.000	265.000
U/S + 30 min Cl	Τριβλίο 1	Τριβλίο 2	Τριβλίο 3	M.O.
Αριθμός Coli:	11	12	-	
Αραίωση:	1/100	1/100	-	
Συγκέντρωση/lt	11.000	12.000	-	11.500

**Πίνακας 8-11: Μετρήσεις πειραμάτων συνδυασμού απολύμανσης με UVC και χλωρίωσης (3 ppm Cl).**

K-1:	Cl & UVC	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
3ppm	Χωρίς Επεξεργ.	3.600.000	
	15 min Cl	590.000	83,6
	5 min UVC	11.000	99,7
Αναγέννηση:	24 h	85.000	97,6

K-2:	UVC & Cl	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %
3ppm	Χωρίς Επεξεργ.	3.600.000	
	5 min UVC	150.000	95,8
	15 min Cl	8.500	99,8
Αναγέννηση:	24 h	68.000	98,1

**Πίνακας 8-12: Μετρήσεις πειραμάτων συνδυασμού απολύμανσης με UVC και υπέρηχους (80 kHz).**

Δ-1:	U/S & UVC	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
Αναγέννηση:	Χωρίς Επεξεργ.	10.600.000		1	0
	15 min U/S	1.780.000	83,2	0,168	15
	5 min UVC	0	100,0	0,000	20
	24 h	0	100,0	0,000	

Δ-2:	UVC & U/S	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
Αναγέννηση:	Χωρίς Επεξεργ.	10.600.000		1	0
	5 min UVC	20.000	99,8	0,002	5
	15 min U/S	6.000	99,9	0,001	20
	24 h	300.000	97,2	0,028	

Δ-3:	U/S 80kHz	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
	Χωρίς Επεξεργ.	10.600.000		1	0
	5 min U/S	7.000.000	34,0	0,660	5
	10 min U/S	1.950.000	81,6	0,184	10
	15 min U/S	1.460.000	86,2	0,138	15
	20 min U/S	1.260.000	88,1	0,119	20
Αναγέννηση:	24 h	1.630.000	84,6	0,154	

Δ-4:	UVC	Total Coli / lt	Απομάκρυνση Total Coli %	N/No	t
	Χωρίς Επεξεργ.	10.600.000		1	0
	5 min UVC	50.000	99,5	0,005	5
	10 min UVC	20.000	99,8	0,002	10
	15 min UVC	2.000	100,0	0,000	15
	20 min UVC	100	100,0	0,000	20
Αναγέννηση:	24 h	200	100,0	0,000	

## 8.2 ΑΛΛΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

**Πίνακας 8-13: Μετρήσεις απορρόφησης του UV φάσματος στο τελευταίο πείραμα συνδυασμού (UVC-U/S)**

	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	
	260 nm	
ΑΝΕΠΕΞ.	0,115	%
UVC 20min	0,083	27,8
U/S 20min	0,115	0,0
U/S-UVC	0,102	11,3
UVC-U/S	0,099	13,9

**Πίνακας 8-14: Κοστολόγιο απολυμαντικών μέσων και κατανάλωσης ρεύματος**

Κατανάλωση	Euro
1 KWh	0,1
1 kgr NaOCl	0,24
5 ppm Cl	4,00E-10
1 kgr TiO <sub>2</sub>	16
0,05 gr TiO <sub>2</sub>	0,0008

**Πίνακας 8-15: Κόστος λειτουργίας πειράματος απολύμανσης ή χρήσης απολυμαντικού μέσου για επεξεργασία 200 ml αποβλήτων σε διάρκεια 5 – 60 min.**

x10E-6 Euro	11W	150W	5ppm Cl	0,05gr TiO <sub>2</sub>	0,05gr TiO <sub>2</sub> +UVA
Χρόνος Λειτουργίας	UVC	U/S 80kHz	NaOCl	Καταλύτης	Φωτοκατάλυση
5	9,2	125	0,0004	800	807,5
10	18,4	250	0,0004	800	815
15	27,6	375	0,0004	800	822,5
20	36,8	500	0,0004	800	830
25	46	625	0,0004	800	837,5
30	55,2	750	0,0004	800	845
35	64,4	875	0,0004	800	852,5
40	73,6	1000	0,0004	800	860
45	82,8	1125	0,0004	800	867,5
50	92	1250	0,0004	800	875
55	101,2	1375	0,0004	800	882,5
60	110,4	1500	0,0004	800	890