

Παραγωγή χλωρίου με ηλεκτρόδιο BDD και εφαρμογή στη θνησιμότητα της Artemia στο θαλασσινό νερό

Διπλωματική εργασία

Σμπώκου Ζουμπουλία

Επιβλέπων:

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Η παρούσα εργασία αποτελεί την διπλωματική εργασία της φοιτήτριας Μηχανικών Περιβάλλοντος, Σμπώκου Ζουμπουλίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την ανάθεση της εργασίας αυτής, όπως και για τη συμβολή του καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Τσολάκη Εφη για την καθοδήγηση της και την πολύτιμη βοήθειά της σε όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος για την βοήθειά τους και την άψογη συνεργασία που είχα μαζί τους.

Περιεχόμενα

Σχήματα.....	v
Πίνακες.....	v
Εικόνες.....	v
1. Εισαγωγή.....	6
2. Θεωρητικό μέρος.....	8
2.1. Νερό έρματος.....	8
2.2. Επεξεργασία νερού έρματος.....	10
2.3. Τεχνολογίες επεξεργασίας νερού έρματος.....	12
2.3.1. Επεξεργασία σε επίγειες εγκαταστάσεις (Port – Based).....	12
Χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό	12
Χρήση ανακυκλωμένου έρματος για τον ερματισμό	13
2.3.2. Μέθοδος ανταλλαγής θαλάσσιου έρματος.....	13
Μέθοδος διαδοχικής εκκένωσης – πλήρωσης	13
Μέθοδος συνεχούς ροής	14
2.3.3. Επεξεργασία έρματος στο πλοίο (Onboard Treatment) ³	14
Δευτερέων διαχωρισμός	16
2.4. Νομοθετικό πλαίσιο	22
2.5. Διαδικασία έγκρισης τεχνολογιών	24
2.6. Πιστοποιημένες τεχνολογίες από IMO.....	27
3. Πειραματικό μέρος	32
3.1 Μέσο – Οργανισμοί.....	32
3.2 Πειραματική διάταξη	33
3.3 Πειραματική διαδικασία – Δειγματοληψία.....	35
3.3.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστήματος.....	35
3.3.2 Σύστημα χωρίς μικροοργανισμούς.....	36
3.3.3 Σύστημα με μικροοργανισμούς.....	37
3.4 Αναλυτικές μέθοδοι.....	39
3.4.1 Μέτρηση των Artemia	39
3.4.2 Μέτρηση pH.....	39
3.4.3 Μέτρηση αλατότητας	39
3.4.4 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TDS)	39
3.4.5 Μέτρηση αγωγιμότητας	39
3.4.6 Μέτρηση αντίστασης	40
3.4.7 Μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου.....	40

3.5	Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων	41
4	Αποτελέσματα	42
4.1	Αποτελέσματα ισοζυγίου	42
4.2	Παραγωγή χλωρίου για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος	47
4.2.1	Επίδραση συγκέντρωσης NaCl στις υπόλοιπες παραμέτρους	49
4.3	Πειράματα με μικροοργανισμούς και ανακυκλοφορία	50
4.4	Πειράματα με προσθήκη χλωρίου στο δοχείο με τους μικροοργανισμούς	51
4.4.1	Θνησιμότητα της <i>Artemia</i> sp.	51
4.4.2	Μείωση υπολειμματικού χλωρίου	54
4.4.3	Επίδραση στο pH	57
5	Συμπεράσματα	58
6	Βιβλιογραφία	59

Σχήματα

Σχήμα 1 Μέθοδοι διαχείρισης θαλάσσιου έρματος.....	12
Σχήμα 2 Μέθοδοι επεξεργασίας έρματος πάνω στο πλοίο	15
Σχήμα 3 Διάγραμμα ροής του συστήματος.....	34
Σχήμα 4 Ισοζύγιο υπολειμματικού χλωρίου.....	42
Σχήμα 5 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 28,6 mA/cm ²	44
Σχήμα 6 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA/cm ²	45
Σχήμα 7 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 107,1 mA/cm ²	45
Σχήμα 8 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 142,8 mA/cm ²	46
Σχήμα 9 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος	47
Σχήμα 10 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl.....	48
Σχήμα 11 Μεταβολή pH σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl.....	49
Σχήμα 12 Θνησιμότητα της Artemia sp στο ηλεκτρόδιο με και χωρίς τη χρήση φίλτρου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας	50
Σχήμα 13 Θνησιμότητα της Artemia sp. για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής	51
Σχήμα 14 Αποτελέσματα του μοντέλου για τον πληθυσμό της Artemia sp. για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου 55 mg/L, 70 mg/L και 80 mg/L.....	53
Σχήμα 15 Μείωση χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 80 mg/L.....	54
Σχήμα 16 Μείωση χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 70 mg/L.....	55
Σχήμα 17 Μείωση χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 55 mg/L.....	55
Σχήμα 18 Μεταβολή pH σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής	57

Πίνακες

Πίνακας 1 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος και η κατάσταση πιστοποίησης τους από τον IMO	27
Πίνακας 2 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος που έχουν δεχθεί την τυπική έγκριση	30

Εικόνες

Εικόνα 1. Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής μονάδας	33
--	----

1. Εισαγωγή

Η εισαγωγή αλλόχθονων ειδών σε νέα θαλάσσια οικοσυστήματα είναι ένα σημαντικό οικολογικό πρόβλημα σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ναυσιπλοΐας (International Maritime Organization, IMO). Ο κύριος τρόπος μεταφοράς των αλλόχθονων ειδών είναι μέσω του νερού έρματος των πλοίων (Ballast Water). Η μεταφορά αλλόχθονων ειδών προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, στην ανθρώπινη υγεία και την οικονομία.

Ο IMO έχει εκδώσει οδηγίες για την ποιότητα του νερού έρματος και πιστοποιεί τεχνολογίες και μεθόδους που έχουν στόχο την αποτελεσματική απομάκρυνση και καταστροφή των αλλόχθονων ειδών πριν την απόρριψη του έρματος στο νέο θαλάσσιο περιβάλλον.

Στη συνδιάσκεψη του IMO το 2004 υιοθετήθηκε η Σύμβαση για τον έλεγχο και την επεξεργασία έρματος και καταλοίπων πλοίων (International Convention for the control and management of ships ballast water and sediments) που καθορίζει τις υποχρεώσεις των πλοίων ως προς την επεξεργασία του έρματος. Για να εφαρμοστεί πρέπει να επικυρωθεί από 30 χώρες οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 35% της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας των πλοίων. Μέχρι το 2010, 28 χώρες έχουν υιοθετήσει τη Σύμβαση.

Η μέθοδος του επανερματισμού (ballast water exchange) και των διαδοχικών πληρώσεων (ballast water flushing) είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρόσφατα για τη διαχείριση του θαλάσσιου έρματος. Όμως οι μέθοδοι αυτές έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα στη μεταφορά αλλόχθονων ειδών.

Οι τεχνολογίες που αναπτύσσονται για την επεξεργασία του νερού έρματος έχουν σχέση με τις τεχνολογίες επεξεργασίας του πόσιμου νερού και των υγρών αποβλήτων. Σκοπός της επεξεργασίας του νερού έρματος είναι η απολύμανση του θαλασσινού νερού και η απομάκρυνση των μικροοργανισμών. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με το διαχωρισμό που επιτυγχάνεται. Υπάρχουν μέθοδοι φυσικού διαχωρισμού είτε με

υδροκυκλώνες είτε με διηθητικά φίλτρα. Υπάρχουν μέθοδοι μηχανικού διαχωρισμού με χρήση ακτινοβολίας UV, χρήση θερμότητας και δημιουργία μαγνητικού και ηλεκτρικού φορτίου. Και υπάρχουν και χημικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες έχουν και τις περισσότερες εφαρμογές. Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται τα συστήματα παραγωγής όζοντος, χλωρίου και άλλων προϊόντων γνωστών ως βιοκτόνα.

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η μελέτη της παραγωγής χλωρίου με ηλεκτρόδιο BDD (Boron-doped diamond electrodes) και της χημικής συμπεριφοράς του συστήματος και η επίδραση του υπολειμματικού χλωρίου στη θνησιμότητα της *Artemia* sp.

Στην εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όλων των παραμέτρων που μελετήθηκαν στα πειράματα με διαγράμματα και τέλος παρατίθενται τα συμπεράσματα.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1.Νερό έρματος¹

Η παρουσία αλλόχθονων ειδών αποτελεί έναν από τους τέσσερις πιο σημαντικούς κινδύνους για την παγκόσμιες θάλασσες σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ναυσιπλοΐας, μαζί με την υπερεκμετάλλευση των θαλάσσιων πόρων, τη ρύπανση της θάλασσας και την καταστροφή της παράκτιας ζώνης και των θαλάσσιων βιοτόπων.

Η κύρια οδός εισβολής οργανισμών σε νέα θαλάσσια οικοσυστήματα είναι μέσω του νερού έρματος (Ballast Water) των πλοίων.

Το έρμα των πλοίων χρησιμοποιείται για να διατηρήσει την ευστάθεια, την ισορροπία, την κατασκευαστική αντοχή του πλοίου. Στα παλιότερα πλοία χρησιμοποιούνταν και στερεά υλικά, όπως βράχια, άμμος, μέταλλα για τον σκοπό αυτό. Στα σύγχρονα πλοία χρησιμοποιείται νερό είτε γλυκό είτε θαλασσινό.

Το νερό έρματος περιέχει μια ποικιλία οργανισμών, που συμπεριλαμβάνουν από βακτήρια και ιούς και πολλά θαλάσσια και παράκτια φυτά και ζώα σε όλα τα στάδια ανάπτυξης, από προνύμφες μέχρι ενήλικα στελέχη. Ενώ η συντριπτική πλειοψηφία των οργανισμών αυτών δεν επιβιώνουν μέχρι το σημείο απόρριψης του νερού έρματος, ορισμένα είδη μπορούν να επιβιώσουν και να ευδοκιμήσουν στο νέο τους περιβάλλον. Αυτά τα "μη ιθαγενή είδη", αν καθιερωθούν, μπορεί να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην οικολογία, την οικονομία και τη δημόσια υγεία στο περιβάλλον υποδοχής.

Υπολογίζεται ότι έως 10 δις. τόνοι έρματος μεταφέρονται σε όλον τον κόσμο κάθε χρόνο και ότι περισσότερα από 3.000 διαφορετικά είδη μεταφέρονται κάθε μέρα μέσω του έρματος.

¹ www.imo.org

Η μεταφορά αλλόχθονων ειδών έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, την ανθρώπινη υγεία και την οικονομία. Παραδείγματα μικροοργανισμών που έχουν μεταφερθεί μέσω του θαλάσσιου έρματος σύμφωνα με τον IMO και έχουν αρνητικές επιπτώσεις είναι²:

- Το μύδι *Zebra mussel* μεταφέρθηκε από τη Μαύρη Θάλασσα στη Δυτική και Βόρεια Ευρώπη και στις ανατολικές ακτές των ΗΠΑ και επεκτάθηκε ραγδαία. Καλύπτει τις σκληρές επιφάνειες, μπλοκάρει τις σωληνώσεις, καλύπτει τα ύφαλα των πλοίων και εκτοπίζει τα ντόπια είδη. Στη Βόρεια Αμερική επεκτάθηκε και επηρέασε το 40% των αμερικάνικων νερών αλλά και των ψυκτικών συστημάτων των βιομηχανιών.
- Τα τοξικά φύκη *Dinoflagellate Gymnodinium Catenatum* έχουν διαδοθεί σε πολλές περιοχές της υδρογείου. Σε ορισμένες συνθήκες πολλαπλασιάζονται ραγδαία και σχηματίζουν τις λεγόμενες «κόκκινες παλίρροιες». Η απορρόφηση τους από στρείδια, χτένια και άλλα οστρακοειδή μπορεί να ελευθερώσει τοξίνες, που προκαλούν παράλυση ή ακόμα και θάνατο σε ανθρώπους που θα τα καταναλώσουν.
- Ο θαλάσσιος αστερίας *Asterias amurensis* μεταφέρθηκε στην Νότια Αυστραλία και πολλαπλασιάστηκε ανεξέλεγκτα απειλώντας τα αποθέματα στρειδιών και χτενιών.
- Λόγω του μικρόβιου της χολέρας *Vibrio cholerae* παρουσιάστηκε το 1991 επιδημία χολέρας σε τρία λιμάνια του Περού. Εξαπλώθηκε στη Νότια Αμερική προσβάλλοντας ένα εκατομμύριο ανθρώπους και σκοτώνοντας πάνω από δέκα χιλιάδες μέχρι το 1994. Αυτό το είδος χολέρας είχε εμφανιστεί μέχρι τότε μόνο στο Μπαγκλαντές.
- Το ψάρι *Round Goby* μεταφέρθηκε από την Μαύρη Θάλασσα και την Κασπία στη Βόρεια Αμερική και τη Βαλτική. Το ψάρι αυτό προσαρμόζεται εύκολα στο εκάστοτε θαλάσσιο οικοσύστημα, πολλαπλασιάζεται πολλές φορές και μετατρέπεται σε απειλητικό εισβολέα που ανταγωνίζεται τα ντόπια είδη ψαριών καταβροχθίζοντας τα αυγά και τα νεαρά ψάρια.
- Το *Undaria pinnatifida* μεταφέρθηκε από τη Βόρεια Ασία στη Μεσόγειο, τις Δυτικές ακτές των ΗΠΑ, την Αυστραλία και την Νέα Ζηλανδία και στην

² www.globallast.imo.org

Αργεντινή. Έχει το χαρακτηριστικό να μεγαλώνει και να αυξάνεται ραγδαία τόσο ως φυτό όσο και με τους σπόρους του εκτοπίζοντας ντόπια είδη άλγεων και θαλάσσιων μορφών ζωής και αλλάζει χωρίς ανταγωνιστές τα οικοσυστήματα του βυθού της θάλασσας.

- Ο ευρωπαϊκός πράσινος κάβουρας *European green crab* μεταφέρθηκε από τις ευρωπαϊκές ακτές του Ατλαντικού στη Ν. Αυστραλία, τη Ν. Αφρική, τις ΗΠΑ και την Ιαπωνία. Προκάλεσε μεγάλες καταστροφές στη θαλάσσια ποικιλότητα καθώς κυριάρχησε και εκτόπισε τα ντόπια είδη αλλάζοντας την ισορροπία των ειδών στις βραχώδεις ακτές.
- Ένα είδος μέδουσας, η *Mnemiopsis Leidy*, μεταφέρθηκε από τα αμερικάνικα νερά στην Μαύρη θάλασσα στις αρχές της δεκαετίας του '80. Από εκεί διαδόθηκε και μεταφέρθηκε στη Μεσόγειο καταναλώνοντας μεγάλες ποσότητες πλαγκτόν και επηρεάζοντας τον πληθυσμό των ψαριών.
- Ένα άλλο είδος μέδουσας, η *Rhopilema nomadica*, εισέβαλε το 1999 στη Μαύρη Θάλασσα και ήλεγξε το πληθυσμό της *Mnemiopsis Leidy*. Η μέδουσα αυτή προκάλεσε μεγάλα προβλήματα στην αλιεία, τον τουρισμό ακόμα και τα συστήματα άντλησης νερού.
- Ένα είδος τροπικών άλγεων, το *Caulerpa taxifolia* έχει εισαχθεί στη Μεσόγειο. Είναι έντονα επεκτατικό και κυριεύει χωρίς αντίσταση μεγάλες του βυθού της Μεσογείου, από τη Μαγιόρκα έως την Τυνησία και την Αδριατική, απειλώντας και εκτοπίζοντας τα μεσογειακά είδη.

2.2.Επεξεργασία νερού έρματος

Το πρόβλημα της μεταφοράς αλλόχθονων ειδών μέσω του νερού έρματος των πλοίων οδήγησε στην αναγκαιότητα της ανάπτυξης τεχνολογιών για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος. Σκοπός της επεξεργασίας είναι η απολύμανση του θαλασσινού νερού και η απομάκρυνση των μικροοργανισμών.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρότινος για την διαχείριση του θαλάσσιου έρματος είναι του επανερματισμού και των διαδοχικών πληρώσεων. Οι μέθοδοι αυτοί αποτελούν προσωρινή λύση, καθώς

έχει περιορισμούς όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα μη μεταφοράς αλλόχθονων ειδών.

Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί είναι παρεμφερείς με τις υφιστάμενες τεχνολογίες επεξεργασίας πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων.

Οι σύγχρονες μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού, μηχανικού διαχωρισμού και χημικές μεθόδους.

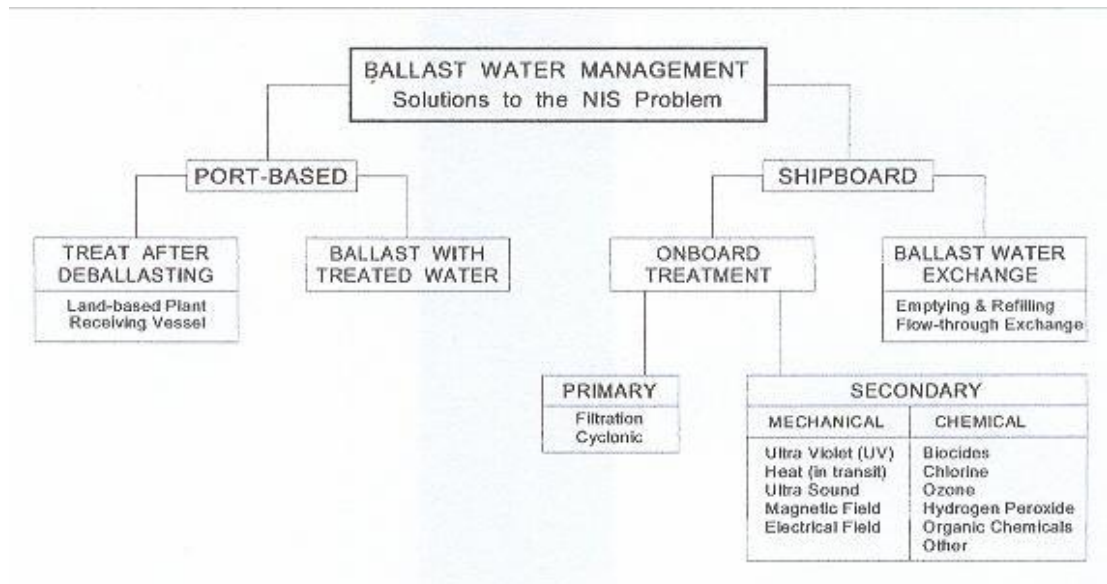
Δεν υπάρχει μια καθολική μέθοδος επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος. Τα κριτήρια για την μέθοδο επεξεργασίας που θα χρησιμοποιηθεί είναι³:

- Ασφάλεια του πληρώματος και των επιβατών
- Αποτελεσματικότητα στην αφαίρεση των μικροοργανισμών
- Ευκολία χειρισμού του εξοπλισμού
- Κατά πόσο επηρεάζεται η ομαλή λειτουργία του πλοίου και οι χρόνοι των ταξιδιών
- Κατασκευαστική ακεραιότητα του πλοίου
- Μέγεθος και κόστος του εξοπλισμού
- Πιθανή περιβαλλοντική βλάβη
- Ευκολία των αρχών στην παρακολούθηση της συμμόρφωσης με τους κανονισμούς

³ Jorma Rytikone,VTT,Ballast water management technology, webpage
<http://www.vtt.fi/inf/julkaisut>

2.3.Τεχνολογίες επεξεργασίας νερού έρματος

Γραφικά οι τεχνολογίες επεξεργασίας και διαχείρισης του θαλάσσιου έρματος φαίνονται στο Σχήμα 1⁴.



Σχήμα 1 Μέθοδοι διαχείρισης θαλάσσιου έρματος

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι τεχνολογίες.

2.3.1. Επεξεργασία σε επίγειες εγκαταστάσεις (Port – Based)

Η επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος σε επίγειες εγκαταστάσεις πραγματοποιείται με τη χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό ή τη χρήση ανακυκλωμένου έρματος.

Χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό

Η μέθοδος αφορά τη χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό των δεξαμενών των πλοίων. Περιλαμβάνει την άντληση καθαρού νερού από δεξαμενές αποθήκευσης στην ξηρά, προς το πλοίο που βρίσκεται στο λιμάνι. Αυτό προϋποθέτει την ύπαρξη στο λιμάνι ενός συστήματος επεξεργασίας θαλασσινού νερού που περιλαμβάνει είτε φυσικές, είτε μηχανικές, είτε χημικές μεθόδους ή ακόμα και το συνδυασμό τους. Η χρήση του καθαρού νερού για τον ερματισμό

⁴T. Mackey, R. Tagg, M. Parsons ,ICMES/SNAME (International Cooperation on marine engineering systems/the society of naval architects and marine engineers) webpage: <http://www.fsb.hr/atlantis/>

έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα σε όλο τον κόσμο καθώς απαιτεί αυτόνομο σύστημα επεξεργασίας του θαλασσινού νερού και ειδικό σύστημα για την εξαγωγή του έρματος στην ξηρά σε κάθε λιμάνι τα οποία προϋποθέτουν υψηλό κόστος κατασκευής και συντήρησης.

Χρήση ανακυκλωμένου έρματος για τον ερματισμό⁵

Η χρήση ανακυκλωμένου έρματος είναι μια τεχνική διαχείρισης έρματος κατά την οποία το έρμα μετακινείται από μια δεξαμενή σε άλλη χωρίς να εξάγεται σε λιμάνι, οπότε δεν δημιουργείται θέμα «εισβολής». Απαιτεί τη δημιουργία επίγειων εγκαταστάσεων το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τον αριθμό, την ώρα και τον τύπο των πλοίων που αφίχθηκαν και αναχώρησαν. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία προωθεί τοπικά συστήματα διαχείρισης θαλάσσιου έρματος ενώ το πρόβλημα παρουσιάζεται σε παγκόσμια κλίμακα και η εύρεση αποτελεσματικών λύσεων πρέπει να είναι οικουμενική.

Γενικά η βιωσιμότητα των επίγειων εγκαταστάσεων εξαρτάται από την ευκολία προσέγγισης τους και τη διαθεσιμότητα χώρου.

2.3.2. Μέθοδος ανταλλαγής θαλάσσιου έρματος

Η μέθοδος ανταλλαγής θαλάσσιου έρματος χρησιμοποιείται ευρύτατα από τα πλοία. Πραγματοποιείται με ανταλλαγή έρματος με ωκεάνιο νερό και γίνεται με δύο τρόπους, είτε με τη μέθοδο διαδοχικής εκκένωσης – πλήρωσης είτε με τη μέθοδο συνεχούς ροής.

Μέθοδος διαδοχικής εκκένωσης – πλήρωσης

Κατά τη διάρκεια του ταξιδιού πραγματοποιείται πλήρης εκκένωση των δεξαμενών θαλάσσιου έρματος και η πλήρωση τους με ωκεάνιο νερό. Για την διεξαγωγή των εκκενώσεων και των πληρώσεων χρησιμοποιείται το εγκατεστημένο σύστημα σωληνώσεων εισαγωγής/αναρρόφησης άντλησης των πλοίων. Κατά τον επανερματισμό μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα όσον αφορά την σταθερότητα, την αντοχή λόγω ροπών που αναπτύσσονται στο πλοίο και την ευστάθεια του πλοίου. Η μέθοδος αυτή δεν είναι αποτελεσματική

⁵ Ballast water treatment methods , Prince William Sound Regional Citizens' Advisory Council, webpage [http : //www.pwsrccac.org/projects/NIS/bibdata.html](http://www.pwsrccac.org/projects/NIS/bibdata.html)

στην αντιμετώπιση των αλλόχθονων ειδών και αναποτελεσματική στη διαχείριση των οργανισμών που υπάρχουν στο ίζημα του πυθμένα των δεξαμενών έρματος καθώς το ίζημα επαναιωρείται κατά τη διαδικασία της πλήρωσης και της εκκένωσης των δεξαμενών.

Μέθοδος συνεχούς ροής

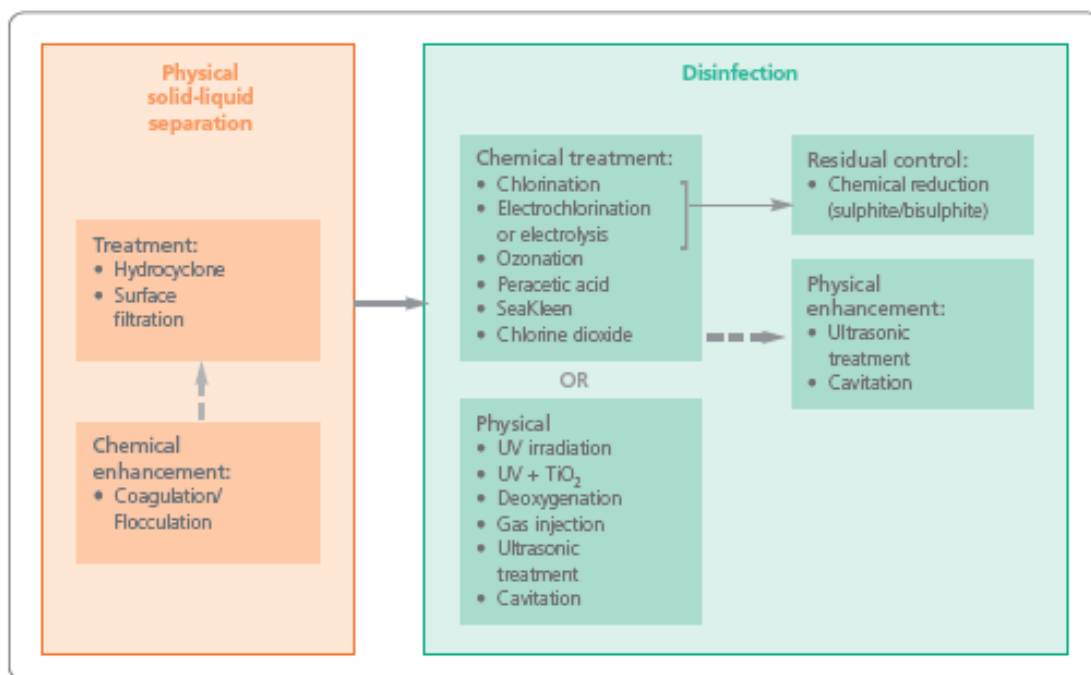
Στη μέθοδο αυτή έχουμε συνεχή επανακυκλοφορία μεταξύ του θαλάσσιου έρματος και του ωκεάνιου ύδατος. Το θαλασσινό νερό αντλείται και οδηγείται στις δεξαμενές έρματος, οι οποίες με τον μηχανισμό της υπερπλήρωσης ωθούν το αποθηκευμένο νερό στην επιφάνεια της δεξαμενής και στη συνέχεια με τη χρήση συσκευών αερισμού και θυρίδων απομακρύνεται από το κατάστρωμα του πλοίου. Η μέθοδος είναι αρκετά ασφαλής καθώς οι δεξαμενές του πλοίου πληρώνονται συνεχώς κατά τη διάρκεια της ανταλλαγής. Όμως με τη μέθοδο αυτή υπάρχει καταπόνηση των αντλιών και των σωληνώσεων και διάβρωση του μετάλλου και των προστατευτικών χρωμάτων.

2.3.3. Επεξεργασία έρματος στο πλοίο (Onboard Treatment) ³

Για την επεξεργασία του έρματος πάνω στο πλοίο πρέπει να ληφθούν υπόψη ο πολύ μεγάλος όγκος και η μεγάλη ροή του νερού που πρέπει να επεξεργαστεί καθώς και το μέγεθος, το βάρος και το κόστος της εγκατάστασης.

Πολλές από τις τεχνικές επεξεργασίας έρματος αποτελούνται από πρωτεύουσες και δευτερεύουσες μεθόδους διαχωρισμού. Ως πρωτεύουσα μέθοδος διαχωρισμού ορίζεται η επεξεργασία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση μεγάλων οργανισμών και/ή στερεών από το έρμα με σκοπό τη βελτίωση των δευτερευουσών μεθόδων. Ως δευτερεύουσα μέθοδος διαχωρισμού ορίζεται η επεξεργασία που έχει σκοπό την αδρανοποίηση των εναπομείναντων οργανισμών και την απολύμανση του έρματος ώστε να καταστεί κατάλληλο για εξαγωγή. Ο πρωτεύων διαχωρισμός περιλαμβάνει συστήματα διήθησης και υδροκυκλώνων και ο δευτερεύων μηχανικές και χημικές μεθόδους, είτε συνδυασμένες είτε ανεξάρτητες.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας έρματος στο πλοίο σχηματικά φαίνονται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2 Μέθοδοι επεξεργασίας έρματος πάνω στο πλοίο

Πρωτεύων διαχωρισμός

Ο πρωτεύων διαχωρισμός αποτελείται από τη διηθητική μέθοδο και τη μέθοδο των κυκλώνων.

Διηθητική μέθοδος

Οι περισσότερες τεχνικές διήθησης είναι αποτελεσματικές για την επεξεργασία ιζημάτων και τη διαχείριση πολλών τύπων οργανισμών. Το έρμα μπορεί να διηθηθεί πριν την είσοδό του στις δεξαμενές ή κατά την εξαγωγή του. Το προτέρημα της διήθησης, καθώς το νερό αντλείται στις δεξαμενές, είναι ότι οι οργανισμοί που κατακρατούνται μπορούν να επιστρέψουν στο φυσικό τους οικοσύστημα. Οι καινούργιες τεχνολογίες διήθησης επιτρέπουν τον διαχωρισμό οργανισμών πάνω από ένα ορισμένο μέγεθος. Σε περίπτωση πλαγκτονικών οργανισμών η επιλογή φίλτρου με μέγεθος πόρων 10 – 50 μm είναι ικανή για την απομάκρυνσή τους. Έτσι, η διήθηση είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση μεγάλων οργανισμών, αλλά δεν αφαιρούνται οι μικρότεροι όπως τα βακτήρια, οι ιοί και τα τοξικά άλγη από το έρμα.

Κυκλωνική μέθοδος

Ο κυκλωνικός διαχωρισμός βασίζεται στο ότι πολλοί οργανισμοί στο έρμα έχουν ένα ειδικό βάρος κοντά σε αυτό του νερού, και είναι πολύ κινητικοί. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με αρκετά στερεά που διαθέτουν υψηλό ειδικό βάρος και έλαια με χαμηλό ειδικό βάρος, για τα οποία σχεδιάζονται οι τεχνολογίες διαχωρισμού στερεών. Για παράδειγμα τα τοξικά άλγη έχουν ειδικό βάρος ανάμεσα στο 1,05 και 1,1, πράγμα που κάνει δυνατή την αφαίρεσή τους από το έρμα, ενώ βακτήρια, ζωοπλαγκτόν και φυτοπλαγκτόν δεν μπορούν να διαχωριστούν από το νερό.

Ο κυκλωνικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται συνήθως χρησιμοποιώντας ειδικούς υδροκυκλώνες, και γίνεται με την βοήθεια φυγόκεντρων δυνάμεων, οι οποίες διαχωρίζουν τους οργανισμούς από το έρμα. Η αποτελεσματικότητα τους εξαρτάται από την πυκνότητα και το μέγεθος των οργανισμών, καθώς επίσης και την ταχύτητα περιστροφής και τον χρόνο παραμονής.

Δευτερέων διαχωρισμός ⁶

Ο δευτερέων μηχανισμός περιλαμβάνει μηχανικές και χημικές μεθόδους.

Μηχανικές μέθοδοι

Οι πιο διαδεδομένες μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας του έρματος είναι η θερμική επεξεργασία, η υπεριώδης ακτινοβολία, η τεχνική των υπερήχων, η δημιουργία μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου και η αφαίρεση οξυγόνου.

Θερμική επεξεργασία

Η θέρμανση του έρματος σε θερμοκρασίες ανάμεσα σε 35°C και 45°C και η διατήρηση αυτής της θερμοκρασίας για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα είναι αποτελεσματική για την εξόντωση των οργανισμών. Η θερμότητα αυτή προέρχεται από το σύστημα ψύξης μηχανών και ηλεκτρομηχανών. Η τεχνολογία αυτή λειτουργεί καλύτερα σε θερμά περιβάλλοντα. Η θερμική επεξεργασία περιορίζεται από τη διαθεσιμότητα της θερμότητας των αποβλήτων, τη μέθοδο ανταλλαγής αυτής της θερμότητας, το μήκος του ταξιδιού, την επίδραση ψύξης των περασμάτων σε κρύο καιρό, την επίδραση της αφαίρεσης θερμότητας στην

⁶ Mit Sea Grant Center for Coastal Resources, <http://massbay.mit.edu/>

απόδοση μηχανών, τη δυνατότητα της αυξανόμενης διάβρωσης και την πιθανότητα της υψηλής συντήρησης των εναλλακτών θερμότητας.

Υπεριώδης ακτινοβολία UV

Η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται στην απολύμανση υγρών αποβλήτων και επιφανειακών υδάτων. Έχει αποδειχθεί ότι κατάλληλη δόση υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματική απολύμανση των υγρών αποβλήτων χωρίς την παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων. Η υπεριώδης ακτινοβολία αποσκοπεί στο να επιφέρει βλάβη στο DNA των οργανισμών. Η βιολογική επίδραση εξαρτάται από την δόση, που κανονικά εκφράζεται ως mWsec/cm^2 . Η δόση, δηλαδή εξαρτάται από την ισχύ, την επιφάνεια, τον χρόνο και την απόσταση από την πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας. Όλοι οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι σε αυτήν σε μικρό ή μεγάλο ποσοστό. Με την σωστή δόση, ιοί, βακτήρια και τα περισσότερα είδη ζωοπλαγκτόν μπορούν να σκοτωθούν ή να καταστούν μη βιώσιμα. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η υπεριώδης ακτινοβολία δεν είναι αποτελεσματική όταν υπάρχουν αιωρούμενα σωματίδια στο θαλάσσιο έρμα, γι' αυτόν τον λόγο θα πρέπει να προηγείται μια μονάδα επεξεργασίας διήθησης ή κυκλωνικού διαχωρισμού.

Υπέρηχοι ³

Η τεχνολογία υπερήχων χρησιμοποιείται ως δευτερεύουσα τεχνολογία επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος. Οι υπέρηχοι έχουν την ιδιότητα όταν εφαρμόζονται σε ένα υγρό μέσο να δημιουργούν ταλαντώσεις. Υπάρχουν δύο τύποι υπερήχων, οι υπέρηχοι χαμηλής έντασης και οι υπέρηχοι υψηλής έντασης. Οι πρώτοι δεν χρησιμοποιούνται για την καταστροφή μικροοργανισμών, σε αντίθεση με τους δεύτερους, οι οποίοι μπορούν να παράγουν ταλάντωση στο υγρό που εκτίθεται στους υπερήχους, ώστε να καταστρέψουν μικροοργανισμούς και βακτήρια αποτελεσματικά καθώς διαταράσσουν το κυτταρικό τοίχωμα με τη σύγκρουση των μικροφυσαλίδων.

Μαγνητικό και ηλεκτρικό πεδίο

Γίνεται με τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου σε μια καθορισμένη περιοχή με τάσεις από 15 έως 45 kV. Μπορεί να καταστρέψει τα κύτταρα ορισμένων μόνο

μικροοργανισμών, όπως *E.coli*, *Staphylococcus aureus* και κάποια είδη τοξικών αλγών, αλλά δεν έχει καμιά επίδραση σε οργανισμούς όπως *Bacillus anthracis* αυτό μπορεί να γίνει είτε με τη δημιουργία μαγνητικού πεδίου.

Αφαίρεση οξυγόνου

Η αφαίρεση οξυγόνου περιλαμβάνει την εισαγωγή αζώτου ή άλλου φέροντος αερίου υπό μορφή φυσαλίδων στο θαλάσσιο έρμα με αποτέλεσμα τη μείωση του οξυγόνου. Η τεχνολογία αυτή χρειάζεται ένα αριθμό ημερών για να έχει αποτέλεσμα, λόγω του χρόνου που χρειάζεται για τους οργανισμούς για να πάθουν ασφυξία. Ωστόσο, τα περισσότερα δρομολόγια υπερβαίνουν αυτό το χρονικό διάστημα, έτσι αυτό δεν αποτελεί σημαντικό περιορισμό. Η μέθοδος είναι αποτελεσματική στους περισσότερους μικροοργανισμούς, καθώς δεν μπορούν να επιβιώσουν για πολλές μέρες χωρίς επαρκές οξυγόνο. Εξαίρεση αποτελούν τα αναερόβια βακτήρια, τα οποία διατηρούνται σε ανοξικές συνθήκες.

Χημικές μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση βιοκτόνων χλωρίου, όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου, διοξειδίου του χλωρίου και άλλα.

Βιοκτόνα

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη χρήση χημικών ουσιών που θανατώνουν ή αδρανοποιούν διάφορους οργανισμούς που βρίσκονται στο θαλάσσιο έρμα. Είναι μια τεχνολογία εύκολη στην εφαρμογή της, καθώς το βιοκτόνο μπορεί να τοποθετηθεί στη δεξαμενή και να επιτραπεί η δράση του για καθορισμένο χρονικό διάστημα. Τα βιοκτόνα χρησιμοποιούνται και στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων. Διακρίνονται σε οξειδωτικά και μη οξειδωτικά βιοκτόνα.

Οι μη οξειδωτικές ουσίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών και περιλαμβάνουν χλωραμίνες, φορμαλδεΰδη, γλουταραλδεΰδη, τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα, διάφορα οργανοθειικά συστατικά, ανιονικά και μη ανιονικά επιφανειοδραστικά.

Τα οξειδωτικά βιοκτόνα περιλαμβάνουν χημικές ουσίες όπως χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, όζον, βρωμίνη, οξυγονούχα ιόντα του σιδήρου, υπεροξείδιο του υδρογόνου και παραοξικό οξύ.

Οι βιοκτόνες ουσίες είναι δραστικές, αλλά μπορεί να παράγουν τοξικά κατάλοιπα, τα οποία εισέρχονται στη θάλασσα κατά την απόρριψη του έρματος. Έτσι ένα βιοκτόνο για να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία του νερού έρματος πρέπει να είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση ή στην αδρανοποίηση των θαλάσσιων οργανισμών και ταυτόχρονα να μην παρουσιάζει τοξικότητα, καθώς όταν απορριφθεί στο νέο θαλάσσιο περιβάλλον θα δημιουργήσει προβλήματα στους τοπικούς οργανισμούς.

Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν ποια χημική βιοκτόνος ουσία θα χρησιμοποιηθεί είναι το είδος των καταλοίπων, η θερμοκρασία, το pH, η δραστικότητα, η παραγωγή υποπροϊόντων κλπ.

Η αποτελεσματικότητα αυτών των διαδικασιών ποικίλλει ανάλογα με τις συνθήκες του νερού όπως το pH, τη θερμοκρασία και πιο σημαντικά το είδος του οργανισμού.

Το χλώριο αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η αποτελεσματικότητά του εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής. Το χλώριο οδηγεί όμως σε ανεπιθύμητα χλωριωμένα υποπροϊόντα, κυρίως χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και τριαλογονομεθάνια. Για το λόγο αυτό η ανάγκη αποχλωρίωσης του επεξεργασμένου θαλάσσιου έρματος είναι επιτακτική. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη αποχλωριωτικών για την απομάκρυνση του ελεύθερου χλωρίου που δημιουργήθηκε.

Το όζον είναι ένα πολύ ισχυρό αλλά ασταθές οξειδωτικό μέσο και έχει την ικανότητα να καταστρέφει ιούς και βακτήρια. Χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων. Όμως η θαλάσσια χημεία του όζοντος διαφέρει από τη χημεία του στα επιφανειακά νερά, λόγω της παρουσίας βρωμιούχων ιόντων στο θαλασσινό νερό. Γενικά η οζόνωση έχει λίγα επιβλαβή υποπροϊόντα, με πιο σημαντικό το βρωμικό, αλλά

απαιτεί περίπλοκο εξοπλισμό τόσο για την παραγωγή του όσο και για τη διάλυσή του στο νερό.

Το διοξείδιο του χλωρίου είναι επίσης ισχυρό οξειδωτικό και χρησιμοποιείται εναλλακτικά του χλωρίου. Συνήθως παράγεται *in situ*, αν και αυτό παρουσιάζει κίνδυνο καθώς τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι χημικά επικίνδυνα. Ακόμα η χρήση του δημιουργεί ανόργανα παραπροϊόντα επιβλαβή για την υγεία, όπως χλωριώδη και χλωρικά ιόντα. Είναι τοξικό για τους θαλάσσιους οργανισμούς αλλά κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να μειωθεί σε πολύ χαμηλά επίπεδα πριν την απόρριψή του στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Το παραοξικό οξύ και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (που παρέχονται ως ένα μίγμα των δυο χημικών ουσιών με τη μορφή του ιδιοσκευάσματος Peraclean) είναι διαλυτό στο νερό, παράγει μερικά επιβλαβή υποπροϊόντα και είναι σχετικά σταθερό σαν Peraclean. Ωστόσο αυτό το αντιδραστήριο είναι σχετικά ακριβό, χορηγείται σε αρκετά μεγάλη δόση και απαιτεί σημαντικές εγκαταστάσεις αποθήκευσης.

Για όλες αυτές τις χημικές ουσίες που προ-επεξεργάζονται το νερό με στερεό – υγρό διαχωρισμό είναι επιθυμητό να μειωθεί η ζήτηση του χημικού, γιατί το χημικό μπορεί να αντιδράσει με τα οργανικά και άλλα υλικά του νερού έρματος.

Επιπλέον επεξεργασίες για την αφαίρεση τυχόν υπολειμμάτων χημικών απολυμαντικών και συγκεκριμένα του χλωρίου, πριν από την απόρριψη που χρησιμοποιούν χημικό αναγωγικό μέσο (θειώδες νάτριο ή όξινο θειώδες) μπορεί να χρειάζονται σε περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων του απολυμαντικού. Συνήθως χρησιμοποιείται ως τεχνική επεξεργασίας του πόσιμου νερού. Όταν χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του νερού έρματος λαμβάνει χώρα χορήγηση περίπου 2 mg/L χλωρίου, αφήνοντας ένα υπόλοιπο χλωρίου στις δεξαμενές νερού για την επίτευξη της απολύμανσης. Το επίπεδο του χλωρίου στη συνέχεια μειώνεται στο μηδέν πριν την απόρριψη. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σε τουλάχιστον δύο από τα συστήματα επεξεργασίας νερού έρματος που επί του παρόντος επανεξετάζεται.

Ηλεκτρολυτική οξείδωση

Η ηλεκτρολυτική οξείδωση αφορά στη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική. Πραγματοποιείται παρουσία ηλεκτρολύτη ο οποίος εξασφαλίζει την κίνηση των ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων και αποτελείται από την άνοδο (+) και την κάθοδο (-). Η άνοδος έλκει τα ανιόντα ενώ η κάθοδος τα κατιόντα. Για την ηλεκτρολυτική οξείδωση χρησιμοποιείται συνεχές ρεύμα για την ομαλή κίνηση των ηλεκτρονίων, το οποίο επιτυγχάνεται με μια μονάδα τροφοδοσίας που μετατρέπει το εναλλασσόμενο ρεύμα του δικτύου σε συνεχές.

Η τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης είναι φιλική προς το περιβάλλον και αποτελεσματική στην αντιμετώπιση μεγάλης ποικιλίας μικροοργανισμών. Το μειονέκτημά της είναι το κόστος του ρεύματος που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση.

Ο κύριος ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι το χλωριούχο νάτριο (NaCl). Η ηλεκτρόλυση του οποίου παράγει χλώριο και νάτριο. Το θαλασσίνο νερό περιέχει NaCl σε συγκέντρωση 25 με 30 g/L. Η ηλεκτρολυτική οξείδωση μπορεί να αποτελέσει μέθοδο επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος χωρίς την προσθήκη βιοκτόνου, αφού παράγεται χλώριο από την ίδια τη διαδικασία. Ένα σύστημα αποχλωρίωσης είναι αναγκαίο για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος πριν την απόρριψή του στο υδάτινο περιβάλλον.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται με πιο διαδεδομένο τύπο τον κυλινδρικό με κυλινδρική άνοδο τιτανίου Ti. Πάνω στην επιφάνεια της ανόδου επικολλούνται στρώματα μεταλλικών οξειδίων του Rh, Pt, Ir, Pd, Ru, Zr ή κράμα αυτών. Πλέον κατασκευάζονται νέα είδη ηλεκτροδίων με επικάλυψη συνθετικού διαμαντιού με προσθήκη βορίου (Boron-doped diamond electrodes, BDD). Έχουν μεγάλη σταθερότητα διάβρωσης σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Οι οργανικές ουσίες οξειδώνονται με τη χρήση ηλεκτροδίων BDD με άμεση καταστροφή από τις υδροξυλικές ρίζες που παράγονται στην επιφάνεια της ανόδου κατά την οξείδωση του υγρού αποβλήτου.

Τα BDD ηλεκτρόδια αποτελούνται κατά προτίμηση από μεταλλικά υλικά βάσης επικαλυμμένα με ένα αγωγίμο πολύ-κρυσταλλικό υμένα διαμαντιού. Έχουν

υψηλή χημική αδράνεια και παρατεταμένη διάρκεια ζωής. Ειδικότερα, είναι πολύ αποδοτικά στην ηλεκτρόλυση του νερού καθώς δημιουργούν ενεργειακά αποδοτική παραγωγή των ριζών υδροξυλίου άμεσα από υδατικά διαλύματα. Ένα BDD ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε και για την διεξαγωγή των πειραμάτων μας.

Το 2004 οι Furuta κ.α.⁷ χρησιμοποίησαν BDD ηλεκτρόδιο για την αδρανοποίηση της *Legionella pneumophila*. Για ηλεκτρόλυση νερού με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 80 g/L NaCl, πυκνότητες ρεύματος μικρότερες από 50 mA/cm² και χρόνο επεξεργασίας περίπου 1 λεπτό πέτυχαν πλήρη αδρανοποίηση της *Legionella pneumophila*. Οι Tsolaki κ.α.⁸ εφάρμοσαν ηλεκτρόλυση με πυκνότητα ρεύματος 135 mA/cm² και χρόνο επαφής περίπου 1 λεπτό και πέτυχαν 100% θνησιμότητα της *Artemia sp.* και η συγκέντρωση του χλωρίου ήταν γύρω στα 400 mg/L.

2.4. Νομοθετικό πλαίσιο

Το 1991, η Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Marine Environmental Protection Committee, MEPC) εξέδωσε εθελοντικές Διεθνείς Οδηγίες για την προστασία της εισαγωγής ανεπιθύμητων θαλάσσιων οργανισμών και παθογόνων από την απόρριψη θαλάσσιου έρματος και ιζήματος (Guidelines for preventing the introduction of unwanted organisms and pathogens from ship's ballast water and sediment discharges).

Τον Φεβρουάριο του 2004 ο IMO πραγματοποίησε συνδιάσκεψη κατά την οποία υιοθέτησε την Σύμβαση για τον έλεγχο και την επεξεργασία έρματος και καταλοίπων πλοίων (International Convention for the control and management of ships ballast water and sediments) η οποία καθορίζει τις υποχρεώσεις των πλοίων ως προς την επεξεργασία του έρματος. Στη συνδιάσκεψη αυτή συμμετείχαν 74 χώρες-μέλη του IMO. Για την εφαρμογή της πρέπει να

⁷ Furuta T., Tanaka H., Nishiki Y., Pupunat L., Haenni W. and Rychen Ph., *Legionella* inactivation with diamond electrodes. *Diamond and Related Materials* 13: 2016-2019 (2004).

⁸ Tsolaki E., Pitta P. and Diamadopoulos E., Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *Artemia salalina* as indicator, *Chemical Engineering Journal* (2009)

επικυρωθεί από 30 χώρες οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 35% της εμπορικής χωρητικότητας των πλοίων. Μέχρι το τέλος του 2010 28 χώρες είχαν υιοθετήσει τη Σύμβαση.

Μετά την επικύρωση της Σύμβασης απαιτούνται 12 μήνες για να τεθούν σε λειτουργία οι όροι της Σύμβασης, οι οποίοι θα είναι πολύ αυστηροί για τα πλοία που απορρίπτουν το έρμα τους στην θάλασσα.

Σύμφωνα με τη συνθήκη, οι υποχρεώσεις των πλοίων είναι οι εξής:

- Τα πλοία υπόκεινται σε επιθεώρηση και πιστοποίηση από τις αντίστοιχες λιμενικές Αρχές
- Πάνω στο πλοίο οφείλει ο καπετάνιος να διατηρεί το βιβλίο καταγραφής έρματος (Ballast water record book), αλλά και να εφαρμόζει το Πλano διαχείρισης έρματος (Ballast water management Plan), το οποίο αποτελεί μια λεπτομερή περιγραφή των πρακτικών που πρέπει εφαρμοστούν σχετικά με τη διαχείριση έρματος

Για το προσωπικό η συνθήκη προτείνει:

- Εκπαίδευση του προσωπικού
- Ανταλλαγή έρματος σε βαθιά νερά, σε ανοικτή θάλασσα και όσο πιο μακριά γίνεται από την ξηρά
- Αποφυγή φόρτωσης έρματος από περιοχές που είναι γνωστό ότι αντιπροσωπεύουν κίνδυνο
- Καθαρισμό των δεξαμενών έρματος από ιζήματα
- Επεξεργασία και εφαρμογή σχεδίου διαχείρισης του έρματος του πλοίου
- Τήρηση βιβλίου για το έρμα και σύνταξη αναφορών προς τις λιμενικές αρχές
- Εφαρμογή της νομοθεσίας όπου υπάρχει

Και για τις λιμενικές αρχές προτείνει:

- Δημιουργία μιας ειδικής ομάδας δράσης
- Προώθηση εκστρατειών ευαισθητοποίησης
- Απαίτηση σύνταξης έκθεσης από τα πλοία που προσεγγίζουν το λιμάνι για την πηγή προέλευσης του έρματος

- Δημιουργία ενός πληροφοριακού συστήματος
- Εκπόνηση μελετών επικινδυνότητας για κάθε λιμάνι
- Εκπόνηση βιολογικών μελετών / δημιουργία συστήματος παρακολούθησης στα λιμάνια και προειδοποίησης των πλοίων
- Λειτουργία εγκαταστάσεων επεξεργασίας του έρματος των πλοίων

Το 2005 η MEPC υιοθέτησε Οδηγίες για την καθολική εφαρμογή της σύμβασης για τον έλεγχο και την διαχείριση του έρματος και των καταλοίπων των πλοίων (Guidelines for uniform implementation of the International Convention for the Management of Ship's Ballast Water and Sediments, BWM Convention). Οι οδηγίες αυτές καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα που αφορά στην καταλληλότητα της διαχείρισης του έρματος, την έγκριση συστημάτων και τεχνικών επεξεργασίας έρματος, ανταλλαγή έρματος και λεπτομερή διαδικασία της έγκρισης συστημάτων που χρησιμοποιούν ενεργές ουσίες.

2.5.Διαδικασία έγκρισης τεχνολογιών⁹

Οι τεχνολογίες που αναπτύσσονται για την επεξεργασία του έρματος υπόκεινται σε έγκριση μέσω ειδικών διαδικασιών του IMO και σχεδιάζονται κατευθυντήριες γραμμές για τις δοκιμές, ώστε να εξασφαλίζουν ότι οι εν λόγω τεχνολογίες πληρούν τις σχετικές προδιαγραφές του IMO, είναι αρκετά ισχυρές, έχουν ελάχιστες αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και είναι κατάλληλες για χρήση στο συγκεκριμένο περιβάλλον του πλοίου.

Η διαδικασία επεξεργασίας πρέπει να έχει εγκριθεί από Flag Administration. Σε γενικές γραμμές ο κατασκευαστής θα χρησιμοποιήσει τη χώρα στην οποία βασίζεται για να επιτύχει την έγκριση αυτή, αν και αυτό δεν είναι μια συγκεκριμένη απαίτηση και ορισμένες εταιρείες μπορούν να επιλέξουν να χρησιμοποιήσουν τη σημαία του κράτους, στο οποίο είναι οι εγκαταστάσεις των δοκιμών ή της σημαίας του κράτους στο οποίο εδρεύει μια συνεργαζόμενη εταιρεία. Σε γενικές γραμμές το κράτος πιθανόν να επιλέξει να χρησιμοποιήσει

⁹ Lloyd's Register (2010) Ballast water treatment technology
http://www.lr.org/Images/BWT0210_tcm155-175072.pdf

έναν αναγνωρισμένο οργανισμό -όπως ένα νηογνώμονα- για να ελέγχει και να διασφαλίζεται η ποιότητα στις δοκιμές και τα δεδομένα που προκύπτουν.

Η διαδικασία εξέτασης περιγράφεται στις οδηγίες του IMO για την έγκριση της διαχείρισης του θαλάσσιου έρματος. Η έγκριση αποτελείται από δοκιμή στην ξηρά ενός μοντέλου παραγωγής για να επιβεβαιώσει ότι τα πρότυπα D2 πληρούνται και από δοκιμή πάνω στο σκάφος για να επιβεβαιωθεί ότι το σύστημα λειτουργεί. Σύμφωνα με τον Κανονισμό D2, ένα σύστημα επεξεργασίας έρματος θα πρέπει να ικανοποιεί δυο πλαγκτονικούς δείκτες και τρεις που αφορούν στη δημόσια υγεία. Αυτό το στάδιο της έγκρισης ενδέχεται να πάρει από έξι εβδομάδες έως έξι μήνες.

Περαιτέρω απαιτήσεις εφαρμόζονται όταν η διαδικασία χρησιμοποιεί μια «ενεργό ουσία»(AS). Ενεργή ουσία ορίζεται από τον IMO ως «μια ουσία ή οργανισμός, συμπεριλαμβανομένων των ιών ή των μυκήτων, που έχει γενική ή ειδική δράση ενάντια σε επιβλαβείς υδρόβιους οργανισμούς και παθογόνους». Για τις μεθόδους που χρησιμοποιούν ενεργή ουσία χρειάζεται βασική έγκριση από τον GESAMP2 Ballast Water Working Group (BWWG), μια ομάδα εργασίας υπό την αιγίδα του IMO και της συμβουλευτικής επιστημονικής Αρχής του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, GESAMP), η οποία είναι απαραίτητη πριν από την δοκιμή στο πλοίο. Αυτό γίνεται για να προστατευθεί το περιβάλλον και να εξασφαλισθεί ότι η χρήση του δεν θέτει σε κίνδυνο το περιβάλλον. Εμποδίζει επίσης τις εταιρείες από το να επενδύουν τεράστια ποσά στην ανάπτυξη συστημάτων που χρησιμοποιούν μια δραστική ουσία, η οποία στη συνέχεια διαπιστώνεται ότι είναι επιβλαβής για το περιβάλλον και δεν εγκρίνεται. Κατά τη 59η συνάντηση MEPC, τον Ιούλιο του 2009, αποφασίστηκε ότι τα συστήματα επεξεργασίας που χρησιμοποιούν υπεριώδη ακτινοβολία για τεχνολογία επεξεργασίας δεν απαιτούν έγκριση για ενεργό ουσία, σύμφωνα με τις οδηγίες G9.

Η βασική έγκριση είναι το πρώτο βήμα στη διαδικασία έγκρισης όταν χρησιμοποιείται μια δραστική ουσία. Στις περισσότερες περιπτώσεις η βασική έγκριση χορηγείται με προειδοποιήσεις και ζητάει περισσότερες πληροφορίες με

σκοπό την έκδοση της τελικής έγκρισης. Η βασική έγκριση είναι έτσι μια «αρχική» έγκριση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μιας ενεργής ουσίας, η οποία μπορεί στη συνέχεια να επιταχύνει τις επενδύσεις στον οργανισμό που την προμηθεύει και επιτρέπει και τη δοκιμή του συστήματος στη θάλασσα. Μετά τη βασική έγκριση για τις δραστικές ουσίες, τα συστήματα επεξεργασίας ελέγχονται τόσο στην ξηρά όσο και στο πλοίο σύμφωνα με τις οδηγίες του IMO. Η τελική έγκριση από το GESAMP BWWG λαμβάνει χώρα όταν όλες οι δοκιμές έχουν ολοκληρωθεί. Μόλις δοθεί οριστική έγκριση από την GESAMP, η Flag Administration θα εκδώσει πιστοποιητικό με τις οδηγίες. Εάν η διαδικασία δεν χρησιμοποιεί καμία δραστική ουσία η Flag Administration εκδίδει πιστοποιητικό χωρίς να απαιτείται η έγκριση από την GESAMP BWWG.

Ενώ υπάρχει ένα σημαντικό ποσό των δημοσιευμένων πληροφοριών σχετικά με την αποτελεσματικότητα των εμπορικά διαθέσιμων τεχνολογιών ή των αναπτυσσόμενων τεχνολογιών για την επεξεργασία του έρματος, τα στοιχεία αυτά δεν έχουν όλα παραχθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, την κλίμακα και την ποιότητα του νερού τροφοδοσίας. Αυτό καθιστά την εκτίμηση των τεχνολογιών δύσκολη. Οι οδηγίες του IMO για την Έγκριση των Συστημάτων Διαχείρισης έρματος συνεπώς αποσκοπούν στη δημιουργία ίσων όρων ανταγωνισμού για εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των τεχνολογιών. Το καθεστώς των δοκιμών και τα πρωτόκολλα είναι δεσμευτικά ως προς το χαρακτήρα τους. Η δοκιμή στη θάλασσα απαιτεί δοκιμές έξι μηνών από τις δοκιμές που βασίζονται σε τριπλή δοκιμή, με βιολογική ανάλυση που πρέπει να ολοκληρωθεί μέσα σε έξι ώρες δειγματοληψίας. Οι δοκιμές στη ξηρά βασίζονται σε συγκεκριμένους οργανισμούς οι οποίοι πρέπει να είναι είτε γηγενείς στο νερό είτε καλλιεργούνται ειδικά για τη δοκιμή. Οι δοκιμές στη ξηρά και τη θάλασσα εποπτεύονται από τη Flag Administration ή κάποιον αναγνωρισμένο οργανισμό (γενικά νηογνώμονα).

Μπορεί να χρειαστούν έως και δύο χρόνια από την πρώτη υποβολή της αίτησης για τη βασική έγκριση για μια δραστική ουσία μέχρι την ολοκλήρωση των δοκιμών και την επίτευξη της έγκρισης σύμφωνα με τις οδηγίες G8. Μέχρι το Φεβρουάριο του 2010, οκτώ συστήματα είχαν λάβει πιστοποιητικά έγκρισης, πέντε εκ των οποίων υποχρεώθηκαν να περάσουν την έγκριση για την ενεργή

ουσία. Είναι σχεδόν βέβαιο ότι περισσότερες εγκρίσεις θα υπάρξουν κατά τη διάρκεια του 2010, έως και τέσσερα συστήματα που ενδέχεται να αποκτήσουν την βασική έγκριση και τρία άλλα θα λάβουν την οριστική έγκριση, στην 60ή MEPC το Μάρτη.

2.6.Πιστοποιημένες τεχνολογίες από IMO¹⁰

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τεχνολογίες που έχουν πιστοποιηθεί με τη Βασική και την Τελική Έγκριση από τον IMO. Στον πίνακα αναφέρονται η εμπορική ονομασία του συστήματος, η χώρα προέλευσης, ο κατασκευαστής και η ημερομηνία και ο τύπος έγκρισης της τεχνολογίας.

Πίνακας 1 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος και η κατάσταση πιστοποίησης τους από τον IMO

Όνομα συστήματος	Χώρα	Κατασκευαστής	Ημερομηνία έγκρισης
SEDNA Ballast Water Management System	Γερμανία	Degussa GmbH	24/3/2006 Basic Approval 4/4/2008 Final Approval
Electro-Clean system (electrolytic disinfection) system (subsequently changed to Electro-Clean)	Δημοκρατία της Κορέας	Techcross Ltd and Korea Ocean Research and Development Institute (KORDI)	24/3/2006 Basic Approval 10/10/2008 Final Approval
Special Pipe Ballast Water Management System	Ιαπωνία	Japan Association of Marine Safety (JAMS)	13/10/2006 Basic Approval 1/10/2010 Final Approval
EctoSys electrochemical System	Σουηδία	Permascand AB, Sweden, subsequently acquired by RWO GmbH Germany	13/7/2007 Basic Approval
PureBallast System	Σουηδία	Alfa Laval/Wallenius Water AB	13/7/2007 Basic Approval
NK Ballast Water Treatment System (subsequently changed to NK-03 BlueBallast System)	Δημοκρατία της Κορέας	Nk Company Ltd. The Republic of Korea	13/7/2007 Basic Approval 17/7/2009 Final Approval

¹⁰ <http://www.imo.org/ourwork/environment/ballastwatermanagement/documents/table>
updated in october 2010.pdf

Hitachi Ballast Water Purification System	Ιαπωνία	Hitachi Ltd./Hitachi Plant technologies Ltd	4/4/2008 Basic Approval 17/7/2009 Final Approval
Resource Ballast Technologies System	Νότια Αφρική	Resource Ballast Technologies (Pty) Ltd	4/4/2008 Basic Approval 26/3/2010 Final Approval
GloEn-Patrol™ Ballast Water Management System	Δημοκρατία της Κορέας	Panasia Co. Ltd	4/4/2008 Basic Approval 26/3/2010 Final Approval
OceanSaver Ballast Water Management System	Νορβηγία	MetaFil AS	4/4/2008 Basic Approval
TG Ballastcleaner and TG Environmentalguard System(subsequently changed to JFE BallastWater Management System)	Ιαπωνία	The Toagosei Group (TG Corporation,Toagosei Co. Ltd. and Tsurumi SodaCo. Ltd.)	10/10/2008 Basic Approval 26/3/2010 Final Approval
Greenship Sedinox Ballast Water Management System	Ολλανδία	Greenship Ltd	10/10/2008 Basic Approval 17/7/2009 Final Approval
Ecochlor Ballast Water Treatment System	Γερμανία	Ecochlor, INC, Acton, the United States	10/10/2008 Basic Approval 1/10/2010 Final Approval
Blue Ocean Shield Ballast Water Management System	Κίνα	China Ocean Shipping (Group) Company (COSCO)	17/7/2009 Basic Approval
Hyundai Heavy Industries Co., Ltd. (HHI) Ballast Water Management System (EcoBallast)	Δημοκρατία της Κορέας	Hyundai Heavy Industries Co., Ltd. The Republic of Korea	17/7/2009 Basic Approval 26/3/2010 Final Approval
AquaTriComb Ballast Water Treatment System	Γερμανία	Aquaworx ATC GmbH	17/7/2009 Basic Approval
SiCURE™ Ballast Water Management System	Γερμανία	Siemens Water Technologies	26/3/2010 Basic Approval
Sunrui Ballast Water Management System (subsequently changed to BalClor Ballast Water Management System)	Κίνα	Qingdao Sunrui Corrosion and Fouling Control Company	26/3/2010 Basic Approval 1/10/2010 Final Approval
DESMI Ocean Guard Ballast Water Management System	Δανία	DESMI Ocean Guard A/S	26/3/2010 Basic Approval

Blue Ocean Guardian (BOG) Ballast Water Management System, (subsequently changed to "ARA Ballast" Ballast SystemWater Management	Δημοκρατία της Κορέας	21st Century Shipbuilding Co., Ltd.	26/3/2010 Basic Approval 1/10/2010 Final Approval
Hyundai Heavy Industries Co., Ltd. (HHI) Ballast Water Management System (HiBallast)	Δημοκρατία της Κορέας	Hyundai Heavy Industries Co., Ltd. The Republic of Korea	26/3/2010 Basic Approval
Kwang San Co., Ltd. (KS) Ballast Water Management System "En-Ballast"	Δημοκρατία της Κορέας	Kwang San Co., Ltd.	26/3/2010 Basic Approval
OceanGuard Ballast Water Management System	Νορβηγία	Qingdao Headway Technology Co., Ltd	26/3/2010 Basic Approval 1/10/2010 Final Approval
Severn Trent DeNora BalPure Ballast Water Management System	Γερμανία	Severn Trent De Nora (STDN), LLC	26/3/2010 Basic Approval 1/10/2010 Final Approval
Techwin Eco Co., Ltd. (TWECO)Ballast Water Management System (Purimar)	Δημοκρατία της Κορέας	Techwin Eco Co., Ltd.	1/10/2010 Basic Approval
AquaStar Ballast Water Management System	Δημοκρατία της Κορέας	AQUA Eng. Co., Ltd.	1/10/2010 Basic Approval
Kuraray Ballast Water Management System	Ιαπωνία	Kuraray Co., Ltd.	1/10/2010 Basic Approval
PureBallast System	Νορβηγία	Alfa Laval / Wallenius Water AB	13/7/2007 Final Approval
OceanSaver Ballast Water Management System (OS BWMS)	Νορβηγία	MetaFil AS	10/10/2008 Final Approval
Ballast Water Management System (CleanBallast)	Γερμανία	RWO GmbH Marine Water Technology, Germany	17/7/2009 Final Approval
ERMAFIRST BWMS	Ελλάδα	ERMAFIRST ESK Solutions	To be granted in MEPC 62 (July 2011)

Blue Seas BWMS	Σιγκαπούρη	Envirotech and Consultancy Pte. Ltd	To be granted in MEPC 62 (July 2011)
----------------	------------	-------------------------------------	--------------------------------------

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα συστήματα που έχουν πάρει το Type Approval, δηλαδή το πιστοποιητικό για την εφαρμογή της τεχνολογίας πάνω σε πλοίο. Στον πίνακα αναφέρονται η ονομασία του συστήματος, η ημερομηνία που δόθηκε η τυπική έγκριση, το όνομα του διαχειριστή του συστήματος και η χορήγηση της τελικής έγκρισης.

Πίνακας 2 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος που έχουν δεχθεί την τυπική έγκριση

Όνομα συστήματος	Ημερομηνία έγκρισης	Όνομα διαχειριστή	Χορήγηση τελικής έγκρισης
PureBallast System	Ιούνης 2008	Det Norske Veritas, as delegated by the Norwegian Administration	MEPC 56/23, paragraph 2.8
SEDNA Ballast Water Management System	10/6/2008	Federal Maritime and Hydrographic Agency, Germany	MEPC 57/21, paragraph 2.16
Electro-Cleen System	31/12/2008	Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, the Republic of Korea	MEPC 58/23, paragraph 2.8
OceanSaver Ballast Water Management System (OS BWMS)	17/4/2009	Det Norske Veritas, as delegated by the Norwegian Administration	MEPC 58/23, paragraph 2.10
NK-O3 BlueBallast System (Ozone)	24/11/2009	Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, the Republic of Korea	MEPC 59/24, paragraph 2.8
GloEn-Patrol Ballast Water Management System	4/12/2009	Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, the Republic of Korea	MEPC 60/22, paragraph 2.7
Hitachi Ballast Water Management System (ClearBallast)	5/3/2010	Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism of Japan	MEPC 59/24, paragraph 2.8

NEI Treatment System VOS-2500-101	2/9/2008 19/1/20010	Office of the Maritime Administration, Marshall Islands Merchant Shipping Directorate of Malta	Δεν εφαρμόζεται
Hyde GUARDIAN ballast water management system	29/4/2009	Lloyd's Register, as delegated by the Administration of the United Kingdom	Δεν εφαρμόζεται
OptiMarin Ballast System (OBS)	12/11/2009	Det Norske Veritas, as delegated by the Norwegian Administration	Δεν εφαρμόζεται

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Μέσο – Οργανισμοί

Μέσο

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε τεχνητό θαλασσινό νερό. Το τεχνητό θαλασσινό νερό παράγονταν με απιονισμένο νερό και τη προσθήκη μαγειρικού αλατιού (NaCl) ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση είτε 30 g/L NaCl είτε 15 g/L NaCl.

Μικροοργανισμοί

Οι οργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα είναι τα *Artemia* sp. Τα *Artemia* sp. ανήκουν στην οικογένεια των βραγχιποδιδών (*Branchiopodides*), της ομάδας *Εντομόστρακα* (*Entomostraca*). Ζουν στα αλμυρά νερά λιμνών, τελμάτων και αλυκών.

Η *Artemia* παρέχονταν σε κύστες σε αποκελυφωμένη μορφή από το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. και διατηρούνταν υπό απουσία φωτός σε θερμοκρασία 4-5 °C. Οι κύστες εκκολάπτονταν στο στάδιο I της ανάπτυξής τους μέσα σε χρονικό διάστημα 24 ωρών. Ο όγκος των κύστεων για την εκκόλαψη ήταν 20 mL για κάθε 1 L τεχνητού θαλασσινού νερού. Η εκκόλαψη διεξαγόταν σε σταθερή θερμοκρασία 28 °C με τη βοήθεια υδατόλουτρου και σε συνθήκες παρατεταμένου αερισμού. Μετά την εκκόλαψη το αιώρημα της *Artemia* sp. χρησιμοποιούνταν για την πειραματική διαδικασία.

3.2 Πειραματική διάταξη

3.2.1.1 Περιγραφή μονάδας

Η μονάδα επεξεργασίας αποτελούνταν από το ηλεκτρόδιο, τη μονάδα τροφοδοσίας, τη δεξαμενή με πρόσθετο σύστημα ψύξης, το σύστημα σωληνώσεων, το φίλτρο, το παροχόμετρο και την αντλία τροφοδοσίας.

Η πειραματική διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1. Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής μονάδας

Το ηλεκτρολυτικό κελί ήταν το DiaCell 100 της εταιρείας Adamant Technologies. Η επιφάνεια των ηλεκτροδίων ήταν 70 cm^2 και το πάχος του κελιού, δηλαδή η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, ήταν 1 cm . Το ηλεκτρόδιο είχε όγκο κελιού $0,07 \text{ L}$. Η παροχή του συστήματος ήταν 10 L/min .

Ο χρόνος παραμονής στο σύστημα, δηλαδή το πηλίκο του διαθέσιμου όγκου του κελιού προς την παροχή του συστήματος, ήταν $4,2 \text{ sec}$.

Η μονάδα τροφοδοσίας ήταν η DiaCell – PS και συνδεόταν με το ηλεκτρολυτικό κελί. Η παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος προσδίδει ένα συνεχές ρεύμα έντασης

μικρότερης από 100 A και τάσης μεταξύ των ηλεκτρικών συνδέσεων χαμηλότερης από 48 V. Το τροφοδοτικό παροχής του ηλεκτρικού ρεύματος ήταν εξοπλισμένο με ενσωματωμένο σύστημα αντιστροφής της πολικότητας, είτε αυτόματης, είτε χειροκίνητης.

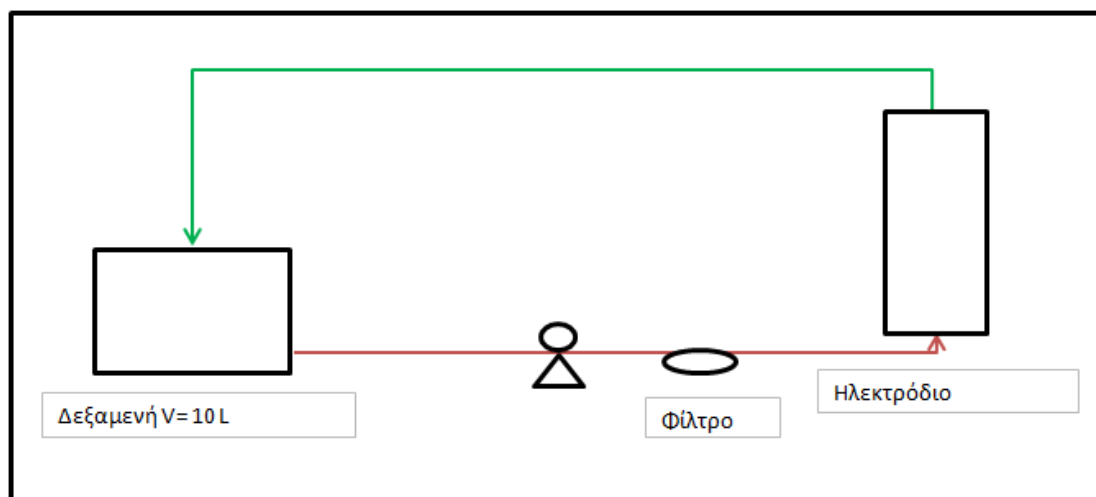
Η δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε ήταν κυλινδρική, από PVC και είχε όγκο 30 L. Διέθετε πρόσθετο σύστημα ψύξης το οποίο βοηθούσε στη διατήρηση της θερμοκρασίας του υγρού κάτω από τους 35°C. Επιπρόσθετα η δεξαμενή διέθετε σύστημα αποστράγγισης.

Το σύστημα των σωληνώσεων όλης της ηλεκτρολυτικής μονάδας ήταν από PVC. Το φίλτρο απέτρεπε την εισαγωγή μεγάλων στερεών στοιχείων, που μπορούσαν να εμποδίσουν τα υδραυλικά κανάλια, στα ηλεκτροχημικά διαμερίσματα του κελιού και είχε μέγεθος 20 μm .

Το παροχόμετρο μας επέτρεπε να παρατηρούμε την παροχή του συστήματος.

Η αντλία ήταν από αδρανή υλικά και μπορούσε να ανταπεξέλθει στις απαιτούμενες υδραυλικές παροχές.

Το διάγραμμα ροής του συστήματος της δεξαμενής και του ηλεκτροδίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3 Διάγραμμα ροής του συστήματος

3.3 Πειραματική διαδικασία – Δειγματοληψία

Η πειραματική διαδικασία αποτελούνταν από δύο κατηγορίες πειραμάτων, τα πειράματα με μικροοργανισμούς και τα πειράματα χωρίς μικροοργανισμούς.

Τα πειράματα χωρίς μικροοργανισμούς έγιναν στο ηλεκτρόδιο και ήταν δύο ειδών, τα πειράματα με ανακυκλοφορία και τα πειράματα με single pass.

Έγιναν δύο είδη πειραμάτων με μικροοργανισμούς. Πειράματα στο ηλεκτρόδιο με ανακυκλοφορία των μικροοργανισμών χωρίς ρεύμα. Και πειράματα με παραγωγή χλωρίου στο ηλεκτρόδιο και έπειτα την προσθήκη του χλωρίου σε δοχείο με τους μικροοργανισμούς

Από την πειραματική διαδικασία μελετήθηκε το ισοζύγιο δημιουργίας χλωρίου στο σύστημα του ηλεκτροδίου και της δεξαμενής.

Σκοπός των πειραμάτων ήταν η χημική συμπεριφορά του ηλεκτρολυτικού συστήματος και η μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων καθώς και η εύρεση των πιθανών αποτελεσμάτων που θα είχε το υπολειμματικό χλώριο στη θνησιμότητα των οργανισμών της *Artemia* sp.

3.3.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστήματος

Ένταση ρεύματος (A): στα πειράματα με ανακυκλοφορία η ένταση του ρεύματος ήταν σταθερή κάθε φορά και ίση με 2, 5, 7,5 και 10 A, ενώ στα πειράματα με single pass η ένταση του ρεύματος κυμαινόταν από 1 A έως 20 A.

Τάση ρεύματος (V): στα πειράματα με ανακυκλοφορία η τάση του ρεύματος ήταν σταθερή, ενώ στα πειράματα με single pass η τάση του ρεύματος κυμαινόταν από 6 V έως 21 V.

Μέσο: τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τεχνητό θαλασσινό νερό.

Όγκος υγρού (L): στα πειράματα με ανακυκλοφορία χρησιμοποιήθηκε όγκος υγρού 10 L, ενώ στα πειράματα με single pass χρησιμοποιήθηκε όγκος υγρού 30 L.

Αλατότητα (ppt): στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε τεχνητό θαλασσινό νερό με συγκέντρωση 30 gr/L NaCl δηλαδή αλατότητα 30 ppt και συγκέντρωση 15 gr/L NaCl δηλαδή αλατότητα 15 ppt.

Πολικότητα ηλεκτροδίου: στα πειράματα, η αντιστροφή της πολικότητας είχε ρυθμιστεί να πραγματοποιείται αυτόματα ανά 30 min.

Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm^2): ορίζεται ως το πηλίκο της έντασης του ρεύματος προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στα πειράματα κυμαινόταν από 28,6 – 142,8 (mA/cm^2)

3.3.2 Σύστημα χωρίς μικροοργανισμούς

Πραγματοποιήθηκαν δύο είδη πειραμάτων χωρίς μικροοργανισμούς: α) τα πειράματα με ανακυκλοφορία και β) τα πειράματα με single pass (χωρίς ανακυκλοφορία).

3.3.2.1 Πειράματα με ανακυκλοφορία

Στα πειράματα με ανακυκλοφορία παράγονταν 10 L τεχνητού θαλασσινού νερού με συγκέντρωση 30 g/L NaCl και τοποθετούνταν στη δεξαμενή. Το ηλεκτρόδιο ρυθμιζόνταν στην επιθυμητή ένταση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για εντάσεις 0,2 A, 2 A, 5 A, 7,5 A και 10 A που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος 2,86 mA / cm^2 , 28,6 mA / cm^2 , 71,4 mA / cm^2 , 107,1 mA / cm^2 και 142,8 mA / cm^2 . Η ανακυκλοφορία του υγρού διαρκούσε για 90 min και παρακολουθούνταν η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου. Έγιναν και πειράματα με διαφορετική αλατότητα, συγκέντρωση NaCl στο τεχνητό θαλασσινό νερό 15 g/L, για τις εντάσεις ρεύματος 5 A και 10 A που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA / cm^2 και 142,8 mA / cm^2 .

Στα πειράματα με ανακυκλοφορία χωρίς μικροοργανισμούς λαμβάνονταν δείγματα του υγρού από δύο σημεία δειγματοληψίας: από τη δεξαμενή και από την εκροή της ανακυκλοφορίας στα 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min και 90 min. Τα δείγματα για κάθε χρονική στιγμή εξετάζονταν ως προς το υπολειμματικό χλώριο, το pH, τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TDS), την αλατότητα, την αγωγιμότητα και την αντίσταση.

3.3.2.2 Πειράματα *single pass*

Στα πειράματα με *single pass* παράγονταν 30 L τεχνητού θαλασσινού νερού με συγκέντρωση 30 g/L NaCl και τοποθετούνταν στη δεξαμενή. Οι εντάσεις του ηλεκτροδίου ρυθμίζονταν στα 1 A, 2 A, 5 A, 7,5 A, 10 A, 12,5 A, 15 A και 20 A που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος 14,3 mA / cm², 28,6 mA / cm², 71,4 mA / cm², 107,1 mA / cm², 142,8 mA / cm², 178,6 mA / cm², 214,3 mA / cm² και 285,7 mA / cm². Το ηλεκτρόδιο ρυθμίζονταν σε συγκεκριμένη ένταση και έπειτα λαμβάνονταν δείγμα από την εκροή. Στη συνέχεια η ένταση άλλαζε και λαμβάνονταν πάλι δείγμα από την εκροή.

3.3.3 Σύστημα με μικροοργανισμούς

Πραγματοποιήθηκαν δύο είδη πειραμάτων με μικροοργανισμούς: α) τα πειράματα με ανακυκλοφορία του δείγματος με μικροοργανισμούς για 90 min στο ηλεκτρόδιο χωρίς ρεύμα και β) τα πειράματα με την προσθήκη της επιθυμητής συγκέντρωσης χλωρίου σε δοχείο με τους μικροοργανισμούς και την παρακολούθηση του για 5 ημέρες. Σκοπός των πειραμάτων με μικροοργανισμούς ήταν η μελέτη της επίδρασης του υπολειμματικού χλωρίου στη θνησιμότητα των οργανισμών.

3.3.3.1 Πειράματα με ανακυκλοφορία με μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο

Στα πειράματα με ανακυκλοφορία 10 L δείγματος τοποθετούνταν στο ηλεκτρόδιο. Ήταν 9 L τεχνητού θαλασσινού νερού με συγκέντρωση 30 g/L NaCl και 1 L εκκολαπτόμενης *Artemia* sp. Υπήρχε ανακυκλοφορία για 90 min και υπολογίζονταν η θνησιμότητα της *Artemia* sp. Τα πειράματα έγιναν και με χρήση φίλτρου και χωρίς φίλτρο στην πειραματική διάταξη για να συγκριθούν οι τιμές της θνησιμότητας.

Στα πειράματα με μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο λαμβάνονταν δείγματα του υγρού από δύο σημεία δειγματοληψίας τη δεξαμενή και από την εκροή της ανακυκλοφορίας στα 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75

min και 90 min. Τα δείγματα εξετάζονταν ως προς την θνησιμότητα της *Artemia* sp

3.3.3.2 Πειράματα με προσθήκη χλωρίου στο δοχείο με τους μικροοργανισμούς

Στα πειράματα με την προσθήκη χλωρίου σε δοχείο με τους μικροοργανισμούς, παράγονταν η επιθυμητή συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου στα 80, 60 και 40 mg/L με αραίωση από νερό που είχε περάσει από το ηλεκτρόδιο σε ένταση 5 A, δηλαδή πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA / cm², για 30 λεπτά και με τεχνητό θαλασσινό νερό με συγκέντρωση 30 g/L NaCl και με 1 L εκκολαπτόμενης *Artemia* sp.

Αρχικά παράγονταν 12 L τεχνητού θαλασσινού νερού με συγκέντρωση 30 g/L NaCl και τοποθετούνταν στη δεξαμενή του ηλεκτροδίου. Έχοντας τις καμπύλες παραγωγής του χλωρίου από τα πειράματα με ανακυκλοφορία επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις χλωρίου.

Το ηλεκτρόδιο ρυθμιζόταν σε ένταση 5 A και έπειτα από 30 min ανακυκλοφορίας μετρούσαμε τη συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου. Στη συνέχεια παράγονταν η επιθυμητή συγκέντρωση χλωρίου με αραίωση με τεχνητό θαλασσινό νερό έτσι ώστε ο τελικός όγκος του δείγματος να είναι συνολικά 10 L. Έπειτα γινόταν η προσθήκη των μικροοργανισμών.

Με την ίδια αναλογία νερού με χλώριο από το ηλεκτρόδιο και τεχνητού θαλασσινού νερού παράγονταν διάλυμα με τελικό όγκο 1 L για την παρατήρηση της μείωσης του υπολειμματικού χλωρίου χωρίς την επίδραση των μικροοργανισμών.

Τέσσερα δείγματα των 40 mL λαμβάνονταν από το δοχείο των 10 L στα 0, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 96 και 120 ώρες, τα τρία αναλύονταν για την ύπαρξη ζωντανών οργανισμών και το ένα για την ποσότητα του υπολειμματικού χλωρίου. Σε κάθε ένα από τα τρία δοχεία που χρησιμοποιούνταν για την μέτρηση των *artemia* είχε προστεθεί όγκος θειοθειικού νατρίου ικανός για την αποχλωρίωση του διαλύματος από το χλώριο.

Από το δοχείο του 1 L λαμβάνονταν ένα δείγμα των 30 mL τις ίδιες χρονικές στιγμές για την μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου.

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι

3.4.1 Μέτρηση των Artemia

Σε όλες τις εκκολάψεις για τον προσδιορισμό της αρχικής ποσότητας των Artemia sp. ακολουθούνταν η ίδια διαδικασία προσδιορισμού για την αποφυγή σφαλμάτων λόγω μη επαναληψιμότητας.

Την εκκολαφθείσα Artemia sp. τη μεταφέραμε σε δοχείο 10 L και την αραιώναμε με τεχνητό θαλασσινό νερό μέχρι τελικό 10 L. Από τη δεξαμενή αυτή λαμβάνονταν 3 δείγματα των 40 mL και από κάθε ένα δείγμα λαμβάνονταν 5 mL και μεταφέρονταν σε τριβλία διαμέτρου 9 mm. Η μέτρηση διεξαγόταν με τη βοήθεια του Colony Counter. Ο διαχωρισμός των ζωντανών και των νεκρών οργανισμών πραγματοποιούνταν με την ανίχνευση κίνησης ή μη.

3.4.2 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH έγινε με το όργανο pH Meter GLP 21.

3.4.3 Μέτρηση αλατότητας

Η αλατότητα μετρήθηκε με το Mettler Toledo SevenEasy InLab 730 Conductivity Meter.

3.4.4 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TDS)

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TDS) μετρήθηκαν με το Mettler Toledo SevenEasy InLab 730 Conductivity.

3.4.5 Μέτρηση αγωγιμότητας

Η αγωγιμότητα υπολογίστηκε επίσης από το Mettler Toledo SevenEasy InLab 730 Conductivity.

3.4.6 Μέτρηση αντίστασης

Η αντίσταση μετρήθηκε με το Mettler Toledo SevenEasy InLab 730 Conductivity.

3.4.7 Μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου

Η μέθοδος προσδιορισμού του υπολειμματικού χλωρίου βασιζόταν στη μέθοδο τιτλομέτρησης 4500-CL B Iodometric method των Standard methods.

Η μέθοδος αυτή έχει την εξής διαδικασία: σε 10 mL δείγματος προστίθεται 1 gr KI (ιωδιούχο κάλιο) και το δείγμα αναδεύεται ελαφρά, το χρώμα του δείγματος γίνεται ελαφρώς κίτρινο, και έπειτα προστίθενται και 5 mL CH₃COOH (οξικό οξύ). Στη συνέχεια το δείγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα Na₂S₂O₃·5H₂O (θειοθειικό νάτριο) γνωστής συγκέντρωσης μέχρι τον αποχρωματισμό του δείγματος. Και υπολογίζεται η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου με τη σχέση

$$\frac{mL_{καταναλωθηκαν} \cdot N \cdot 35,45}{mL_{δειγματος}} \quad \text{όπου:}$$

$$mL_{καταναλωθηκαν} : V_{αρχ} - V_{τελ}$$

N : κανονικότητα του διαλύματος Na₂S₂O₃·5H₂O

mL_{δείγματος} : πρέπει να γίνει αναγωγή στα αρχικά mL πριν την αραίωση

3.5 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων

Συνοψίζοντας, τα πειράματα που έγιναν και οι παράμετροι ως προς τις οποίες μελετήθηκε το κάθε πείραμα φαίνονται στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα.

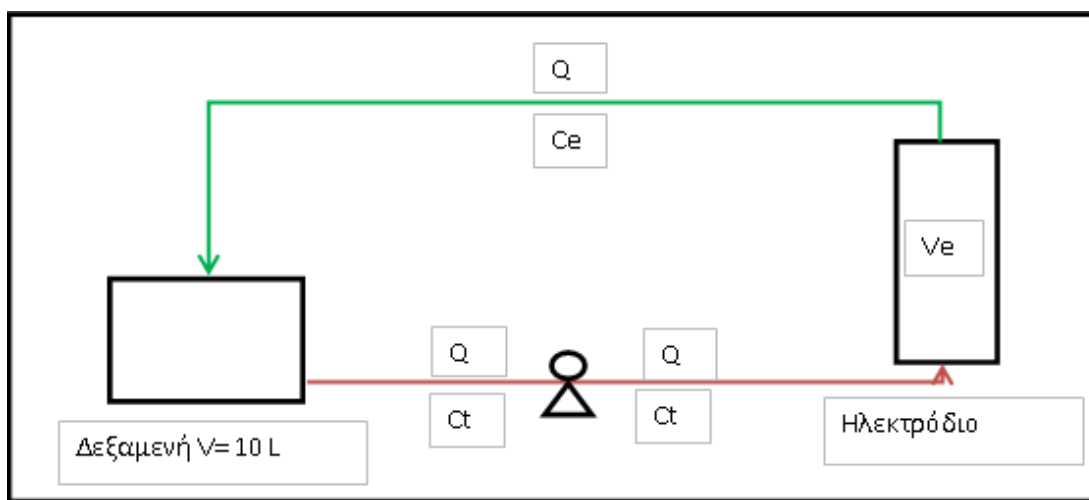
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ			
	Χωρίς μικροοργανισμούς		Με μικροοργανισμούς	
	Ανακυκλοφορία	Single pass	Ανακυκλοφορία στο ηλεκτρόδιο χωρίς ρεύμα	Προσθήκη χλωρίου στο δοχείο
Συγκέντρωση Cl ₂	+	+		+
Θνησιμότητα			+	+
pH	+	+		+
Αλατότητα	+	+		
Αγωγιμότητα	+	+		
Αντίσταση	+	+		
Ολικά αιωρούμενα στερεά (TDS)	+	+		

4 Αποτελέσματα

Στο μέρος που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών.

4.1 Αποτελέσματα ισοζυγίου

Από τα πειράματα χωρίς μικροοργανισμούς μελετήθηκε το ισοζύγιο παραγωγής χλωρίου του συστήματος του ηλεκτροδίου και της δεξαμενής. Το ισοζύγιο του υπολειμματικού χλωρίου στο σύστημα φαίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4 Ισοζύγιο υπολειμματικού χλωρίου

Το ισοζύγιο του υπολειμματικού χλωρίου στη δεξαμενή ήταν:

$$QC_e - QC_t = V_t \frac{dC_t}{dt} \text{ θεωρώντας συνθήκες πλήρους ανάμειξης στη δεξαμενή}$$

Και το ισοζύγιο του υπολειμματικού χλωρίου στο ηλεκτρόδιο ήταν:

$$QC_e - QC_t = V_e \cdot r_e = C_I$$

όπου

$$r_e = \text{ρυθμός παραγωγής χλωρίου (mg Cl / [(L όγκου κελιού)(min)])}$$

το r_e εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος (I) και την αλατότητα και υπολογίζεται ως (παροχή*συγκέντρωση χλωρίου στην εκροή)/όγκος κελιού

Είναι

$$V_t \frac{dC_t}{dt} = QC_e - QC_t$$
$$QC_e - QC_t = V_e \cdot r_e = C_I \Leftrightarrow$$

$$V_t \frac{dC_t}{dt} = C_I \Rightarrow \int_{C_{t,0}}^{C_t} dC_t = \frac{C_I}{V_t} \int_0^t dt \Rightarrow C_t - C_{t,0} = \frac{C_I}{V_t} \cdot t \Rightarrow$$

με $C_{t,0} = 0$

$$C_t = \frac{C_I}{V_t} \cdot t$$

Όπου:

V_e : όγκος ηλεκτροδίου

Q : παροχή

C_e : συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου (TRC) στην εκροή

C_t : συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου (TRC) στη δεξαμενή

V_t : όγκος δεξαμενής

Για να ισχύουν τα παραπάνω υποθέτουμε ότι:

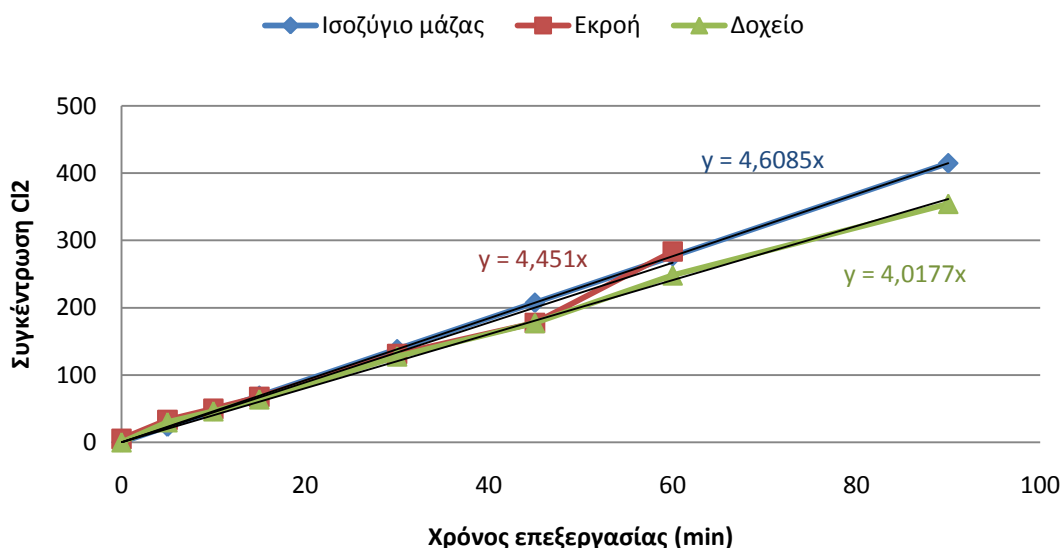
Δεν έχουμε συσσώρευση στο ηλεκτρόδιο (ο όγκος του ηλεκτροδίου είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον όγκο του υγρού)

Δεν έχουμε καταστροφή του υπολειμματικού χλωρίου στη δεξαμενή (τουλάχιστον για τον χρόνο λειτουργίας)

Στόχος του ισοζυγίου του υπολειμματικού χλωρίου ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου για κάθε ένταση ρεύματος και έτσι να μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του χλωρίου στη δεξαμενή για κάθε χρονική στιγμή. Από τα πειράματα με single pass υπολογίστηκε ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου r_e για διαφορετικές εντάσεις. Από τα πειράματα με ανακυκλοφορία υπολογίστηκε η παραγωγή χλωρίου για συγκεκριμένες χρονικές στιγμές και δημιουργήθηκε η καμπύλη της συγκέντρωσης του χλωρίου. Συγκρίνοντας τα

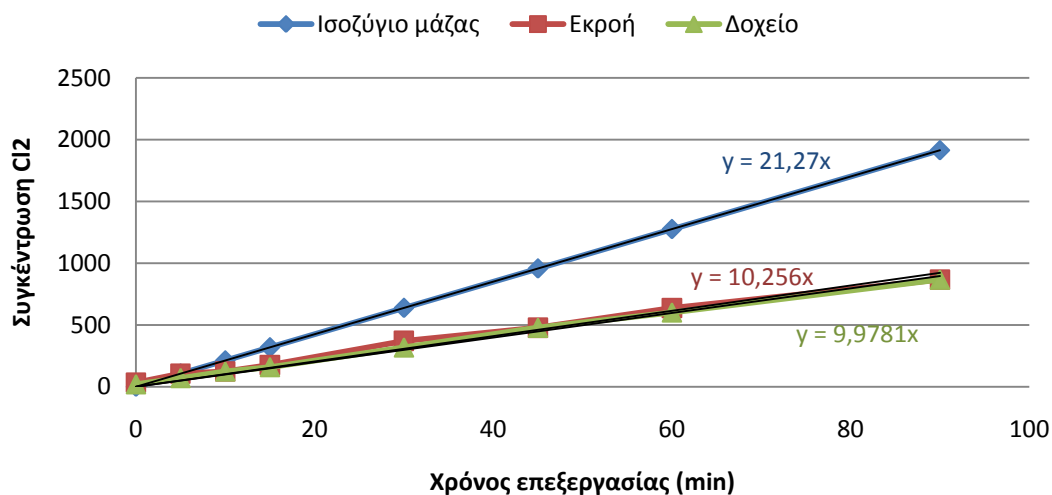
διαγράμματα των συγκεντρώσεων από τα πειράματα με single pass και από τα πειράματα με ανακυκλοφορία βλέπουμε ότι ενώ οι αρχικές τιμές των συγκεντρώσεων είναι περίπου ίσες, η διαφορά τους μεγαλώνει όσο περνάει ο χρόνος.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



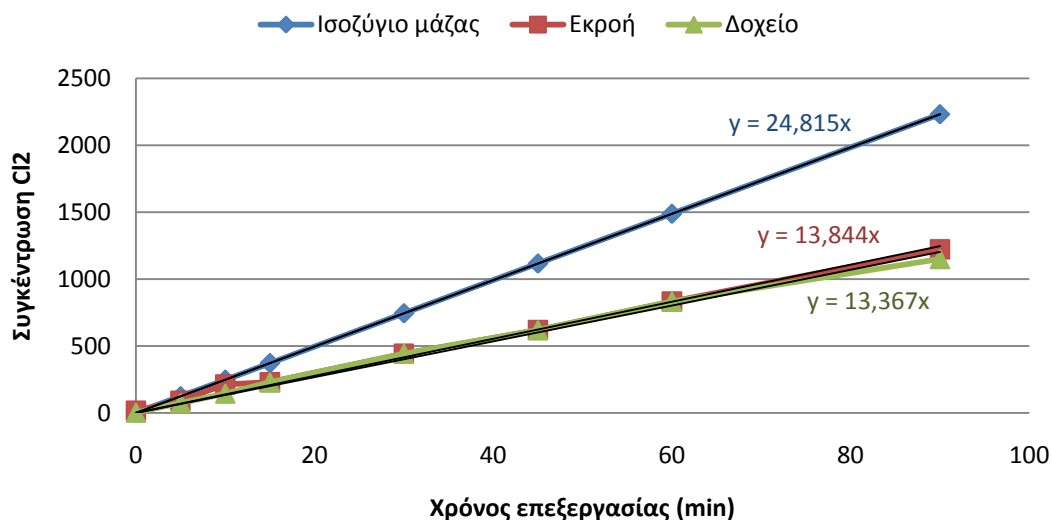
Σχήμα 5 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 28,6 mA/cm²

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5 η συγκέντρωση από το ισοζύγιο μάζας κυμαίνεται από 0-415 mg/L, ενώ η πειραματική συγκέντρωση στην εκροή και στο δοχείο από 4-248 mg/L και 0-354 mg/L αντίστοιχα. Επίσης στο διάγραμμα φαίνεται και η καλύτερη ευθεία και η εξίσωσή της για κάθε συγκέντρωση Cl₂. Για την συγκέντρωση από το ισοζύγιο μάζας η εξίσωση είναι $y=4,6085x$, για την συγκέντρωση στην εκροή είναι $y=4,451x$ και για τη συγκέντρωση στο δοχείο $y=4,0177x$, για κάθε εξίσωση είναι y η συγκέντρωση χλωρίου και x ο χρόνος παραμονής. Η κλίση κάθε ευθείας μας δίνει το ρυθμό παραγωγής χλωρίου.



Σχήμα 6 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA/cm²

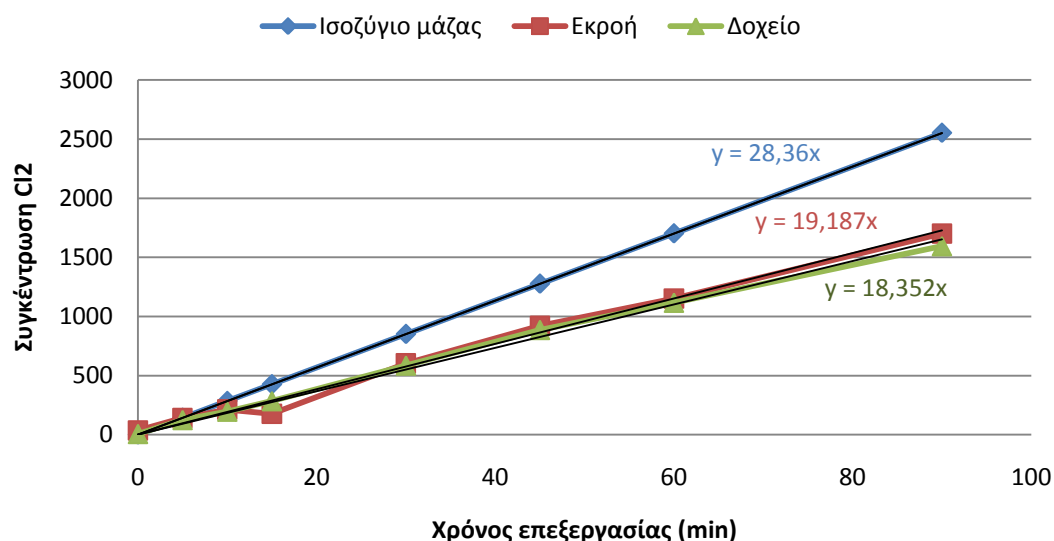
Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται το ισοζύγιο παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA/cm². Η συγκέντρωση από το ισοζύγιο μάζας κυμαίνεται από 0-1915 mg/L και η εξίσωση της ευθείας είναι $y=21,27x$. Η συγκέντρωση στην εκροή είναι 33-868 mg/L και η εξίσωση της καλύτερης ευθείας $y=10,256x$, ενώ η συγκέντρωση στο δοχείο κυμαίνεται από 20-860 mg/L και η εξίσωση της ευθείας είναι $y=9,9781x$.



Σχήμα 7 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 107,1 mA/cm²

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται το ισοζύγιο παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 107,1 mA/cm². Η συγκέντρωση από το ισοζύγιο μάζας κυμαίνεται από 0-2233 mg/L και η εξίσωση της ευθείας είναι $y=24,815x$. Η συγκέντρωση στην

εκροή είναι 17-1223mg/L και η εξίσωση της καλύτερης ευθείας $y=13,844x$, ενώ η συγκέντρωση στο δοχείο κυμαίνεται από 3-1153mg/L και η εξίσωση της ευθείας είναι $y=13,367x$.



Σχήμα 8 Ισοζύγιο συστήματος παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος $142,8 \text{ mA/cm}^2$

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται το ισοζύγιο παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος $142,8 \text{ mA/cm}^2$. Η συγκέντρωση από το ισοζύγιο μάζας κυμαίνεται από 0-2552 mg/L και η εξίσωση της ευθείας είναι $y=28,36x$. Η συγκέντρωση στην εκροή είναι 35-1700 mg/L και η εξίσωση της καλύτερης ευθείας $y=19,187x$, ενώ η συγκέντρωση στο δοχείο κυμαίνεται από 6-1600 mg/L και η εξίσωση της ευθείας είναι $y=18,352x$.

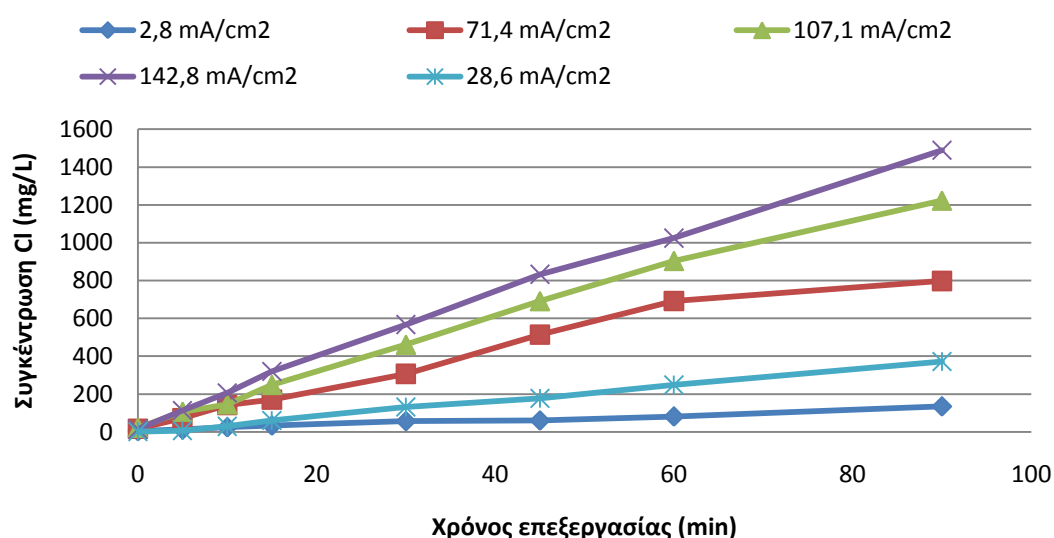
Παρατηρούμε από τα διαγράμματα ότι δεν υπάρχει αντιστοιχία στην παραγωγή χλωρίου από το ισοζύγιο με την παραγωγή χλωρίου που μετρήθηκε στην εκροή και στη δεξαμενή.

Από τα πειράματα του single pass βρέθηκε ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου που θεωρήθηκε σταθερός με το χρόνο στο ισοζύγιο. Όμως στα πειράματα με ανακυκλοφορία δεν συμβαίνει το ίδιο καθώς ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας μειώνεται. Αυτό συμβαίνει γιατί στο χρόνο $t=0 \text{ min}$ το δείγμα δεν έχει καθόλου χλώριο και κατά τη διάρκεια του πειράματος αυξάνεται η συγκέντρωση του χλωρίου καθώς περνάει από το ηλεκτρόδιο. Έτσι το δείγμα έχει ήδη υποστεί ηλεκτρόλυση οπότε είναι μικρότερη η παραγωγή χλωρίου κάθε φορά από την προηγούμενη φορά που

πέρασε το δείγμα από το ηλεκτρόδιο. Και ακόμα όταν το υπολειμματικό χλώριο διέρχεται από το ηλεκτρόδιο καταστρέφεται καθώς γίνεται αναγωγή στην κάθοδο.

4.2 Παραγωγή χλωρίου για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος

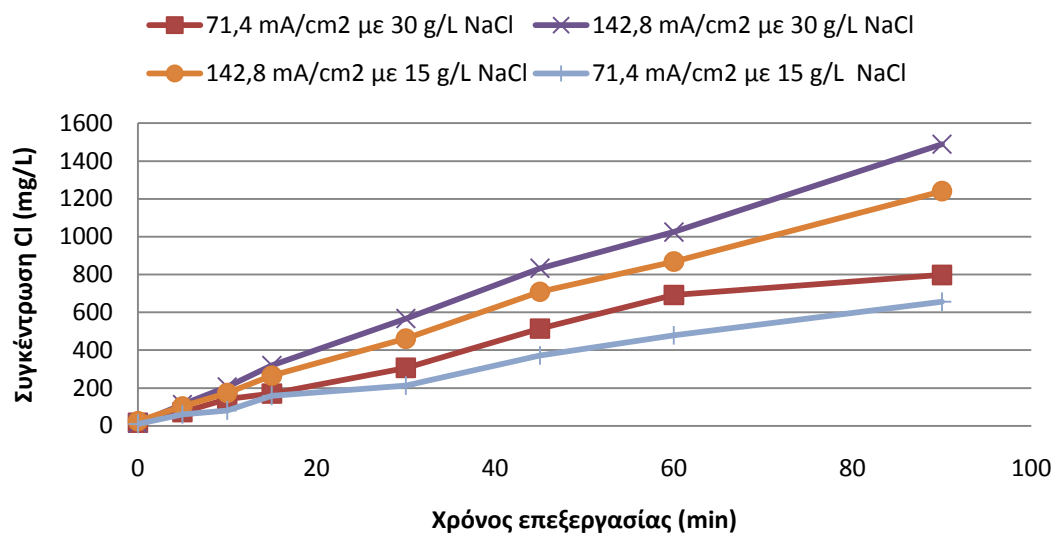
Ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου εξετάστηκε στα πειράματα με ανακυκλοφορία χωρίς μικροοργανισμούς για τις εντάσεις ρεύματος 0,2 A, 2 A, 5 A, 7,5 A και 10 A, που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος 2,86 mA / cm², 28,6 mA / cm², 71,4 mA / cm², 107,1 mA / cm² και 142,8 mA / cm² και για συγκέντρωση NaCl στα διαλύματα ίση με 30 g/L NaCl. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος

Για πυκνότητα ρεύματος 2,8 mA / cm² οι συγκεντρώσεις κυμαινόταν από 4-134 mg/L και όσο αυξανόταν η πυκνότητα ρεύματος υπήρξε αύξηση συγκέντρωσης. Έτσι για πυκνότητα ρεύματος 28,6 mA/cm² οι συγκεντρώσεις ήταν της τάξης του 1-372 mg/L. Στις μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος οι συγκεντρώσεις παρουσίαζαν μεγαλύτερο εύρος και υψηλότερες τιμές. Για τις πυκνότητες ρεύματος 71,4 mA/cm², 107,1 mA/cm² και 142,8 mA/cm² οι συγκεντρώσεις ήταν μεταξύ 17-797 mg/L, 21-1223 mg/L και 14-1488 mg/L αντίστοιχα

Στο Σχήμα 10 φαίνεται η παραγωγή χλωρίου για ίδιες πυκνότητες ρεύματος στα 71,4 mA / cm² και 142,8 mA / cm², με διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl η κάθε μια, 30 g/L NaCl και 15 g/L NaCl



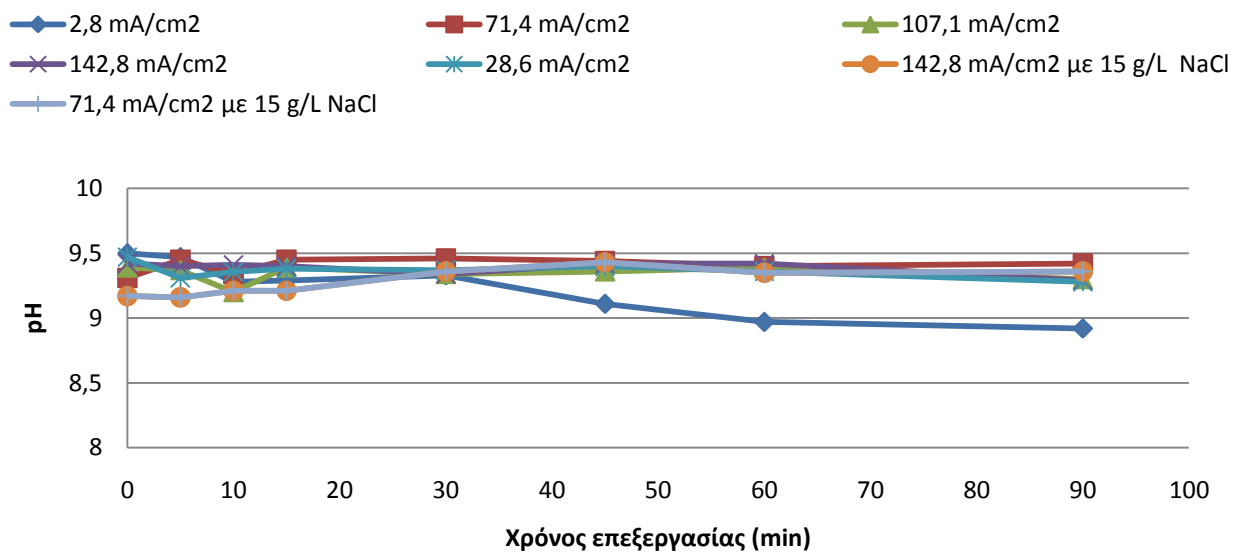
Σχήμα 10 Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η μεγαλύτερη συγκέντρωση NaCl στο δείγμα έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου. Για πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA/cm² η παραγωγή χλωρίου κυμαίνεται από 21-1223 mg/L για συγκέντρωση 30 g/L NaCl ενώ για συγκέντρωση 15 g/L NaCl από 10-655 mg/L. Αντίστοιχα για την πυκνότητα ρεύματος 142,8 mA/cm² για συγκέντρωση 30 g/L NaCl η παραγωγή του χλωρίου κυμαίνεται από 14-1488 mg/L ενώ για συγκέντρωση 15 g/L NaCl από 25-1240 mg/L.

4.2.1 Επίδραση συγκέντρωσης NaCl στις υπόλοιπες παραμέτρους

Για τις παραπάνω πυκνότητες ρεύματος και για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του NaCl, τα δείγματα εξετάστηκαν και ως προς το pH, τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TDS), την αλατότητα, την αγωγιμότητα και την αντίσταση. Οι τιμές των παραμέτρων παραμένουν πρακτικά σταθερές, δηλαδή δεν επηρεάζονται από την λειτουργία του ηλεκτροδίου. Το μόνο που επηρεάζει τις τιμές των παραμέτρων των ολικών αιωρούμενων στερεών (TDS), της αλατότητας, της αγωγιμότητας και της αντίστασης είναι οι διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl που έχουν τα διαλύματα. Η μόνη παράμετρος που δεν επηρεάζεται από την συγκέντρωση του NaCl είναι το pH.

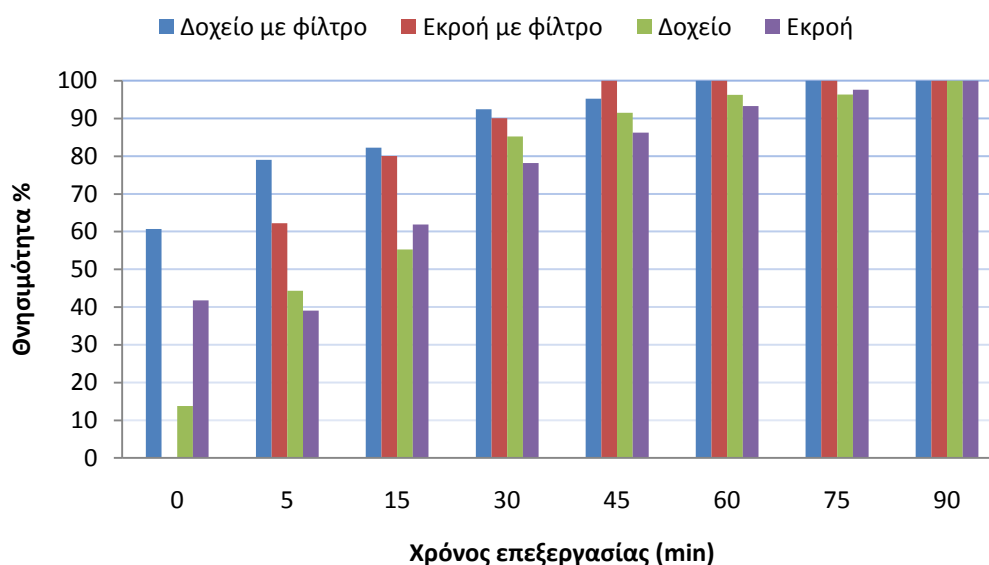
Στο Σχήμα 11 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις τιμές του pH.



Σχήμα 11 Μεταβολή pH σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl

4.3 Πειράματα με μικροοργανισμούς και ανακυκλοφορία

Στα πειράματα με μικροοργανισμούς και ανακυκλοφορία μελετήθηκε η θνησιμότητα της *Artemia* sp. στο ηλεκτρόδιο χωρίς ρεύμα, με τη χρήση φίλτρου και χωρίς το φίλτρο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 12 όπου η θνησιμότητα αυξάνεται όσο αυξανόταν ο χρόνος επεξεργασίας. Επίσης με τη χρήση του φίλτρου είχαμε μεγαλύτερες τιμές θνησιμότητας σε μικρότερο χρόνο παραμονής, καθώς το φίλτρο παρακρατούσε τους μικροοργανισμούς.



Σχήμα 12 Θνησιμότητα της *Artemia* sp στο ηλεκτρόδιο με και χωρίς τη χρήση φίλτρου σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12 η θνησιμότητα χωρίς την χρήση φίλτρου αρχίζει από 13% στο δοχείο και 40% στην εκροή και μετά τα 30 λεπτά ανακυκλοφορίας το ποσοστό και στο δοχείο και στην εκροή ξεπερνά το 75%. Για 90 λεπτά ανακυκλοφορίας το ποσοστό της θνησιμότητας φτάνει το 100%. Η ανακυκλοφορία με τη χρήση φίλτρου αρχίζει με ποσοστά θνησιμότητας πάνω από 50% και στα 15 λεπτά ανακυκλοφορίας έχουμε θνησιμότητα πάνω από 80%. Στα 45 λεπτά ανακυκλοφορίας με φίλτρο το ποσοστό της θνησιμότητας στην εκροή είναι 100% ενώ στο δοχείο ξεπερνά το 90%. Από τα 60 λεπτά ανακυκλοφορίας με φίλτρο η θνησιμότητα φτάνει το 100% και στο δοχείο και στην εκροή.

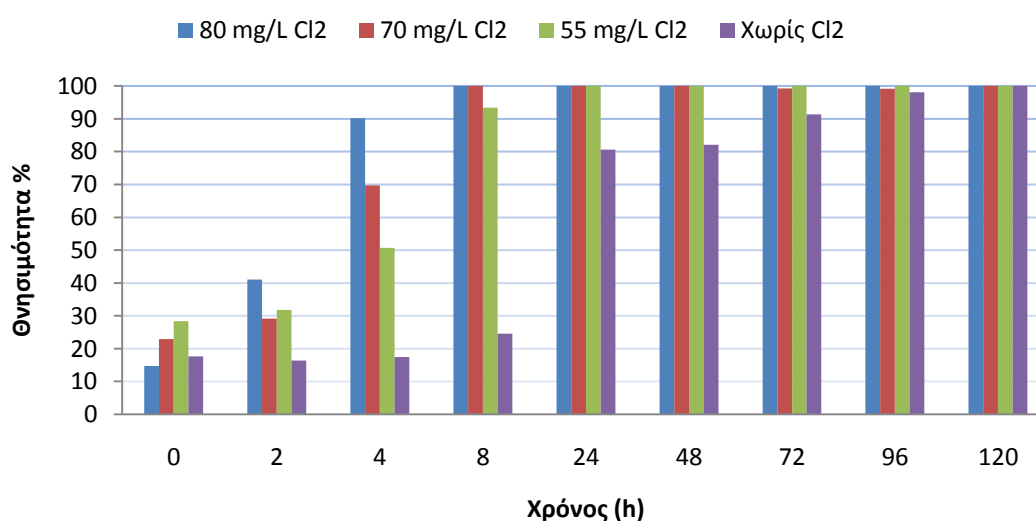
4.4 Πειράματα με προσθήκη χλωρίου στο δοχείο με τους μικροοργανισμούς

Στα πειράματα με προσθήκη χλωρίου στο δοχείο με τους μικροοργανισμούς μελετήθηκε η θνησιμότητα της *Artemia* sp., η μείωση του υπολειμματικού χλωρίου και οι τιμές του pH. Στα πειράματα αυτά έχουμε παραγωγή χλωρίου στο ηλεκτρόδιο και από το δείγμα αυτό με αραίωση προσθήκη χλωρίου στο δοχείο με τους μικροοργανισμούς.

4.4.1 Θνησιμότητα της *Artemia* sp.

Στα πειράματα με μικροοργανισμούς στο δοχείο μελετήθηκε η θνησιμότητα της *Artemia* sp. για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωρίου σε διάστημα 5 ημερών, δηλαδή 120 ωρών. Οι αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου ήταν 80 mg/L, 70 mg/L και 55 mg/L και μελετήθηκαν για χρόνο παραμονής 5 ημέρες. Επίσης μελετήθηκε και η θνησιμότητα της *Artemia* sp. σε τεχνητό θαλασσινό νερό χωρίς χλώριο για τον ίδιο χρόνο παραμονής. Γενικά, η θνησιμότητα της *Artemia* sp αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου παραμονής.

Τα αποτελέσματα της θνησιμότητας φαίνονται στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13 Θνησιμότητα της *Artemia* sp. για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής

Όπως παρατηρούμε η θνησιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του χλωρίου. Οι τιμές για την χρονική στιγμή 0 δεν είναι ενδεικτικές καθώς η θνησιμότητα σε χρόνο 0 είναι ανεξάρτητη από το πείραμα και οφείλεται στον μικροοργανισμό. Για την υψηλότερη συγκέντρωση χλωρίου, δηλαδή 80 mg/L, η θνησιμότητα αρχίζει με ένα ποσοστό περίπου 14% και στις 4 ώρες το ποσοστό φτάνει το 80 %. Μετά τις 8 ώρες παραμονής το ποσοστό θνησιμότητας αγγίζει το 100%. Για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 70 mg/L η θνησιμότητα της *Artemia* sp. αρχίζει από 22% και στις 4 ώρες παραμονής πλησιάζει το ποσοστό του 70%. Στις 8 ώρες παραμονής το ποσοστό φτάνει το 100%. Για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 55 mg/L το ποσοστό της θνησιμότητας ξεκινάει από 28%, στις 4 ώρες παραμονής φτάνει το 50% και στις 8 ώρες ξεπερνάει το 90%. Μετά τις 24 ώρες παραμονής το ποσοστό θνησιμότητας είναι 100%. Στο δοχείο χωρίς χλώριο η θνησιμότητα της *Artemia* sp. για το χρόνο 0 είναι 17% και μέχρι τις 8 ώρες παραμονής η θνησιμότητα δεν ξεπερνά το 25%. Έπειτα από 24 και 48 ώρες παραμονής η θνησιμότητα είναι περίπου 80% και στις 72 ώρες ξεπερνά το 90% και μέχρι τις 120 ώρες έχει φτάσει στο 100%. Η θνησιμότητα της *Artemia* sp. στο νερό χωρίς χλώριο οφείλεται στο στάδιο ανάπτυξης που βρίσκεται ο μικροοργανισμός και ο οποίος μετά τις 8 ώρες αρχίζει και χρειάζεται τροφή για την ανάπτυξή του, τροφή όμως δεν του παρέχεται οπότε αυτό συμβάλλει στη αύξηση του ποσοστού της θνησιμότητας.

Χρησιμοποιούμε το νόμο της Chick για το ρυθμό θνησιμότητας των οργανισμών που περιλαμβάνει κινητική πρώτης τάξης και διατυπώνεται ως εξής:

$$\frac{dNt}{dt} = -kNt$$

Όπου dNt/dt ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των οργανισμών με το χρόνο

k η σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης

Nt ο αριθμός των οργανισμών σε χρόνο t

t ο χρόνος παραμονής στη δεξαμενή

Αν N_0 είναι ο αριθμός των οργανισμών όταν t ισούται με το μηδέν, τότε η εξίσωση που περιγράφει το νόμο της Chick γίνεται:

$$\frac{Nt}{N_0} = e^{-kt} \Rightarrow \ln \frac{Nt}{N_0} = -kt$$

Η τιμή της σταθεράς του ρυθμού απενεργοποίησης k μπορεί να ληφθεί από το διάγραμμα $-\ln(N_t/N_0)$ ως προς το χρόνο επαφής t .

Στη πειραματική μας διαδικασία, υποθέτουμε ότι οι εξεταζόμενοι οργανισμοί ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης και μπορούν να εκφραστούν από το νόμο της Chick.

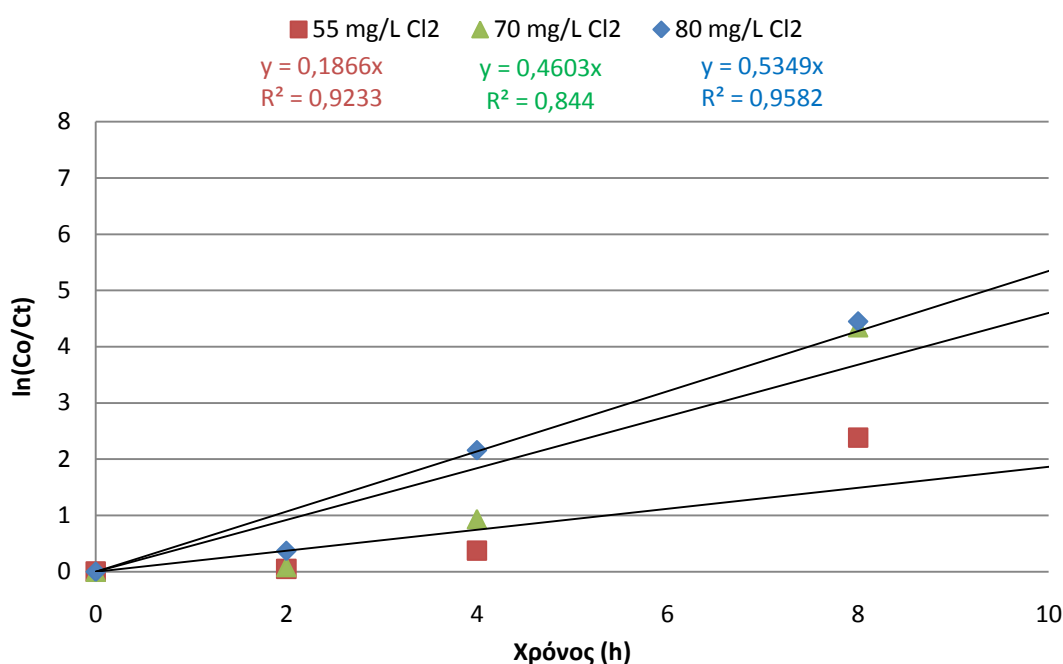
Για την *Artemia* sp. το ισοζύγιο περιγράφεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = kt$$

Όπου N_0 ο αρχικός αριθμός της *Artemia* sp.

t ο χρόνος παραμονής στο δοχείο

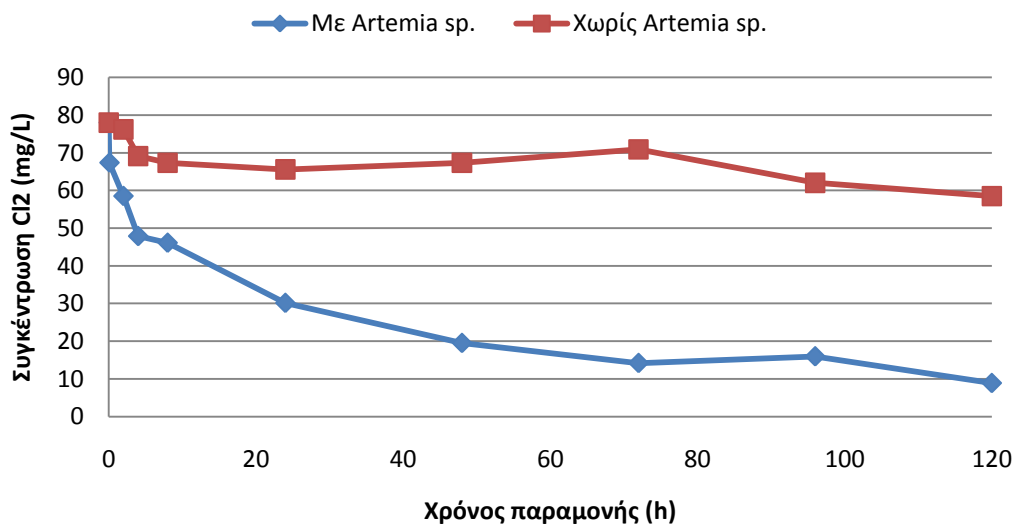
Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η κινητική πρώτης τάξης και ο ρυθμός απενεργοποίησης της *Artemia* sp. Όσο μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση χλωρίου έχουμε τόσο αυξάνεται και η κινητική σταθερά.



Σχήμα 14 Αποτελέσματα του μοντέλου για τον πληθυσμό της *Artemia* sp. για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου 55 mg/L, 70 mg/L και 80 mg/L

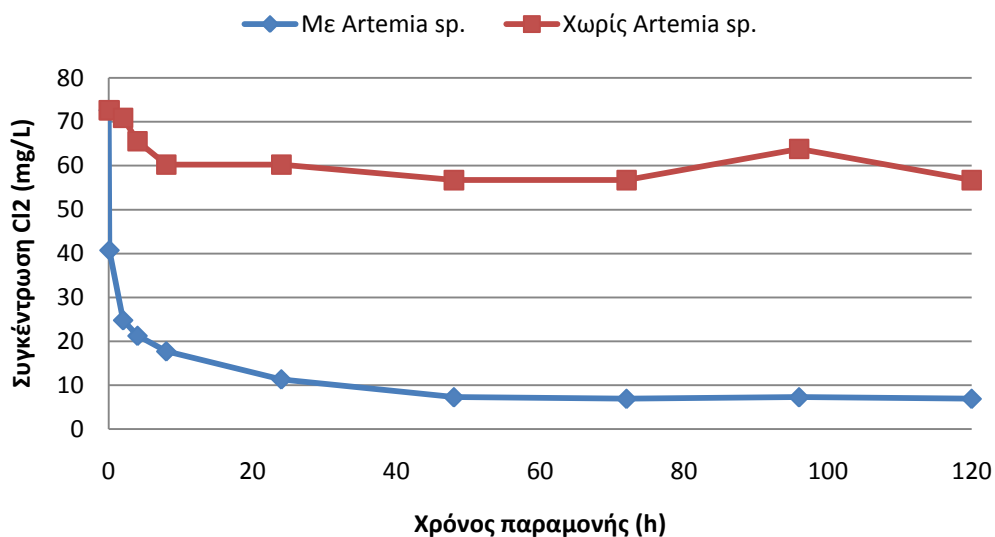
4.4.2 Μείωση υπολειμματικού χλωρίου

Επιπλέον μελετήθηκε η μείωση του υπολειμματικού χλωρίου σε συνάρτηση με τον χρόνο παραμονής στα δοχεία με την *Artemia* sp. και στα δοχεία μόνο με το χλώριο. Αυτό έγινε για να δούμε τον πραγματικό ρυθμό μείωσης του χλωρίου και το πώς ο μικροοργανισμός επηρεάζει τη μείωση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



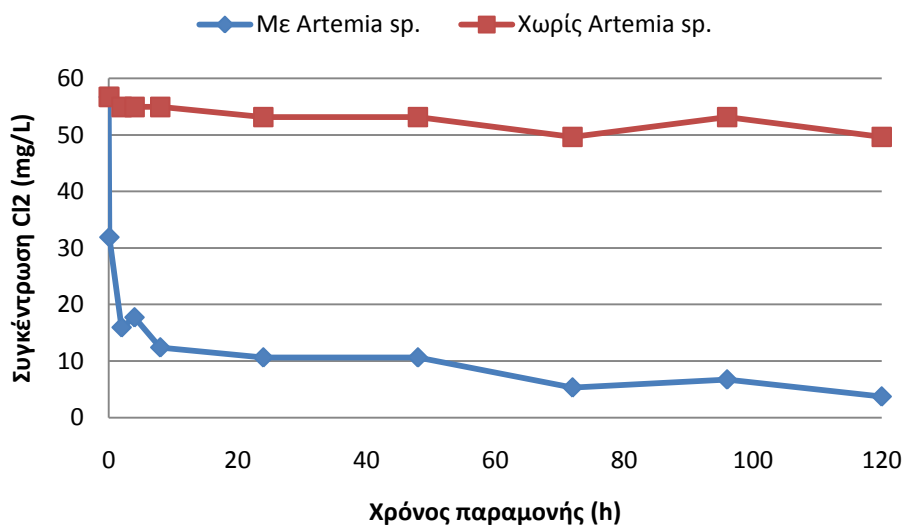
Σχήμα 15 Μείωση χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 80 mg/L

Στο Σχήμα 15 φαίνεται η μείωση του υπολειμματικού χλωρίου για την αρχική συγκέντρωση 80 mg/L. Στο δείγμα χωρίς μικροοργανισμούς έχουμε μείωση τις πρώτες τέσσερις ώρες, από 80 mg/L σε 70 mg/L, στη συνέχεια όμως ο ρυθμός μειώνεται και στις 120 ώρες η συγκέντρωση του χλωρίου έχει μειωθεί στα 58 mg/L. Στο δείγμα με την *Artemia* sp. η αρχική συγκέντρωση χλωρίου είναι 80 mg/L και σε 24 ώρες έχει μειωθεί περίπου σε 30 mg/L. Από τις 24 ώρες και μετά ο ρυθμός μείωσης, δηλαδή η κλίση της ευθείας στο διάγραμμα, γίνεται πιο ομαλός και στις 120 ώρες παραμονής η συγκέντρωση του χλωρίου έχει γίνει 9 mg/L.



Σχήμα 16 Μείωση χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 70 mg/L

Παρατηρούμε στο Σχήμα 16 τη μείωση του χλωρίου στο δείγμα με τους μικροοργανισμούς και στο δείγμα χωρίς μικροοργανισμούς. Στο δείγμα χωρίς μικροοργανισμούς το χλώριο από αρχική συγκέντρωση 70 mg/L μειώνεται σε 8 ώρες παραμονής σε 60 mg/L έπειτα ο ρυθμός μείωσης του χλωρίου μειώνεται και σε 120 ώρες η συγκέντρωση του χλωρίου έχει πέσει σε 56 mg/L. Στο δείγμα με την *Artemia sp.* ο ρυθμός μείωσης του χλωρίου για τις πρώτες 8 ώρες είναι μεγάλος, από 70 mg/L σε 17 mg/L, και στη συνέχεια γίνεται πιο ομαλός και στις 120 ώρες παραμονής η συγκέντρωση του χλωρίου είναι 7 mg/L.



Σχήμα 17 Μείωση χλωρίου σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 55 mg/L

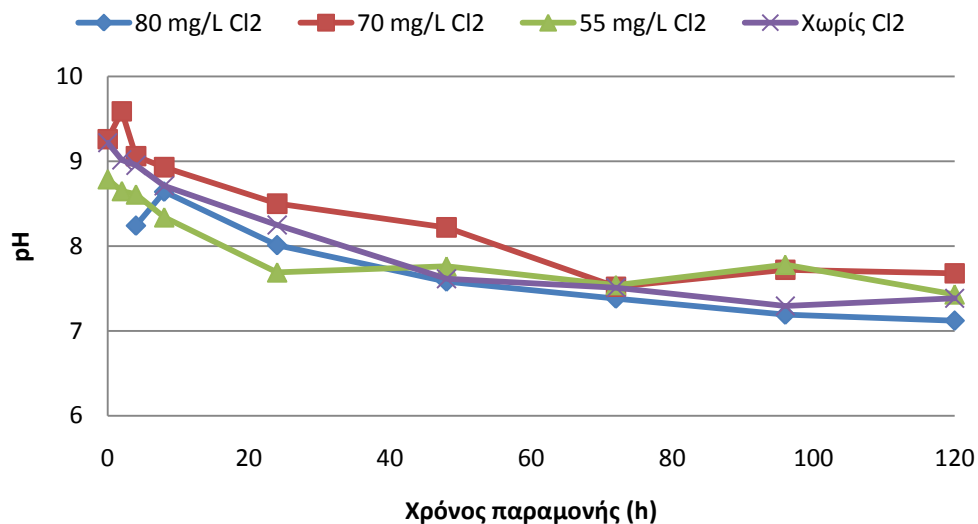
Από το Σχήμα 17 παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του χλωρίου στο δοχείο χωρίς μικροοργανισμούς μειώνεται πολύ ομαλά από αρχική συγκέντρωση στο χρόνο 0 στα 55 mg/L σε 48 mg/L σε χρόνο παραμονής 120 ώρες. Στο δοχείο με την *Artemia* sp. η αρχική συγκέντρωση χλωρίου είναι 55 mg/L και στις πρώτες 8 ώρες η συγκέντρωση έχει μειωθεί σε 12 mg/L. Στις 120 ώρες η συγκέντρωση του χλωρίου έχει μειωθεί σε 3 mg/L.

Γενικά παρατηρούμε ότι στα δοχεία με την *Artemia* sp. αρχικά έχουμε μεγάλο ρυθμό μείωσης του χλωρίου, ο οποίος στη συνέχεια μειώνεται. Ο αρχικός μεγάλος ρυθμός οφείλεται στη κατανάλωση του χλωρίου από τους μικροοργανισμούς. Ο ρυθμός αυτός στη συνέχεια μειώνεται αφού αυξάνεται η θνησιμότητα των μικροοργανισμών και μειώνονται οι ζωντανοί μικροοργανισμοί που απορροφούν το χλώριο. Και το εύρος της μείωσης του χλωρίου είναι μεγάλο.

Αντίθετα στα δοχεία χωρίς μικροοργανισμούς ο ρυθμός μείωσης του χλωρίου είναι πιο μικρός και το εύρος της μείωσης του χλωρίου μικρότερο.

4.4.3 Επίδραση στο pH

Επιπλέον μελετήθηκαν και οι τιμές του pH στα διαλύματα με την *Artemia* sp. για χρόνο παραμονής 5 ημερών, δηλαδή 120 ώρες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 18 ο ρυθμός μείωσης του pH στην αρχή είναι μεγάλος και στη συνέχεια μειώνεται. Για τον χρόνο 0 η τιμή του pH για όλα τα διαλύματα είναι περίπου 9 στο διάστημα των 120 ωρών έχει πέσει περίπου στο 7,5 για όλα τα διαλύματα. Αυτό οφείλεται στη κατανάλωση του οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη τους. Καθώς η μείωση του οξυγόνου έχει σαν συνέπεια την αύξηση των όξινων ιόντων και συνεπώς την μείωση του pH. Και στη συνέχεια μειώνεται ο ρυθμός καθώς αυξάνεται η θνησιμότητα.



Σχήμα 18 Μεταβολή pH σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής

5 Συμπεράσματα

Από τις πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα που αφορούν στην λειτουργία του ηλεκτροδίου και τα πειράματα με τους μικροοργανισμούς.

Η παραγωγή χλωρίου από το ηλεκτρόδιο εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτροδίου, το χρόνο επεξεργασίας και την συγκέντρωση το δείγματος σε NaCl. Αυξάνοντας τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος, του χρόνου επεξεργασίας και της συγκέντρωσης σε NaCl αυξάνονταν οι τιμές της συγκέντρωσης του χλωρίου.

Η συγκέντρωση του δείγματος σε NaCl επηρεάζει τις τιμές των παραμέτρων των ολικών αιωρούμενων στερεών (TDS), της αλατότητας, της αγωγιμότητας και της αντίστασης. Όμως δεν επηρεάζει τις τιμές του pH του δείγματος.

Η θνησιμότητα των *Artemia* sp. φτάνει το 100% με τη χρήση φίλτρου στο ηλεκτρόδιο χωρίς να γίνεται ηλεκτρόλυση παρά μόνο ανακυκλοφορία.

Με την παραμονή των μικροοργανισμών στο δοχείο για 5 ημέρες (120 ώρες) η θνησιμότητα των μικροοργανισμών φτάνει το 100% για όλες τις συγκεντρώσεις χλωρίου που εφαρμόστηκαν. Με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χλωρίου η επιτυγχάνεται μεγαλύτερο ποσοστό θνησιμότητας σε μικρότερο χρόνο επεξεργασίας.

Η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου στο δοχείο με τους μικροοργανισμούς μειώνεται με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας σε λιγότερο από την μισή αρχική συγκέντρωση.

Οι τιμές του pH στο δοχείο με τους μικροοργανισμούς μειώνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής.

6 Βιβλιογραφία

1. www.imo.org
2. www.globallast.imo.org
3. Jorma Rytöne, VTT, Ballast water management technology, webpage
<http://www.vtt.fi/inf/julkaisut>
4. T. Mackey, R. Tagg, M. Parsons, ICMES/SNAME (International Cooperation on marine engineering systems/the society of naval architects and marine engineers) webpage: <http://www.fsb.hr/atlantis/>
5. Ballast water treatment methods, Prince William Sound Regional Citizens' Advisory Council, webpage:
<http://www.pwsrcc.org/projects/NIS/bibdata.html>
6. Mit Sea Grant Center for Coastal Resources, <http://massbay.mit.edu/>
7. Furuta T., Tanaka H., Nishiki Y., Pupunat L., Haenni W. and Rychen Ph., Legionella inactivation with diamond electrodes. Diamond and Related Materials 13: 2016-2019 (2004)
8. Tsolaki E., Pitta P. and Diamadopoulos E., Electrochemical disinfection of simulated ballast water using Artemia salina as indicator, Chemical Engineering Journal (2009)
9. Lloyd's Register (2010) Ballast water treatment technology
http://www.lr.org/Images/BWT0210_tcm155-175072.pdf
10. [http://www.imo.org/ourwork/environment/ballastwatermanagement/documents/table updated in october 2010.pdf](http://www.imo.org/ourwork/environment/ballastwatermanagement/documents/table%20updated%20in%20october%202010.pdf)

Παράρτημα

Πίνακας 1. Πειράματα για το ισοζύγιο μάζας

Πίνακας 2. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $2,8 \text{ mA/cm}^2$ και με 30 g/L NaCl

Πίνακας 3. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $28,6 \text{ mA/cm}^2$ και με 30 g/L NaCl

Πίνακας 4. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $71,4 \text{ mA/cm}^2$ και με 30 g/L NaCl

Πίνακας 5. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $107,1 \text{ mA/cm}^2$ και με 30 g/L NaCl

Πίνακας 6. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $142,8 \text{ mA/cm}^2$ και με 30 g/L NaCl

Πίνακας 7. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $71,4 \text{ mA/cm}^2$ και με 15 g/L NaCl

Πίνακας 8. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος $142,8 \text{ mA/cm}^2$ και με 15 g/L NaCl

Σχήμα 1. Μεταβολή αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl

Σχήμα 2. Μεταβολή αντίστασης σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl

Σχήμα 3. Μεταβολή αλατότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl

Σχήμα 4. Μεταβολή ολικών αιωρούμενων στερεών (TDS) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl

Πίνακας 9. Πείραμα με μικροοργανισμούς και ανακυκλοφορία στο ηλεκτρόδιο με φίλτρο, μέτρηση μικροοργανισμών

Πίνακας 10. Πείραμα με μικροοργανισμούς και ανακυκλοφορία στο ηλεκτρόδιο χωρίς φίλτρο, μέτρηση μικροοργανισμών

Πίνακας 11. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 80 mg/L, μέτρηση μικροοργανισμών

Πίνακας 12. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 80 mg/L, μέτρηση χλωρίου

Πίνακας 13. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 70 mg/L, μέτρηση μικροοργανισμών

Πίνακας 14. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 70 mg/L, μέτρηση χλωρίου

Πίνακας 15. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 55 mg/L, μέτρηση μικροοργανισμών

Πίνακας 16. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 55 mg/L, μέτρηση χλωρίου

Πίνακας 1. Πειράματα για το ισοζύγιο μάζας

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	C _e εκροή (mg/L)	C _t δεξαμενή (mg/L)	C ισοζυγίου (mg/L)
2	28,6	0	4,96	0,00	0
2	28,6	5	33,32	29,78	23,0425
2	28,6	10	49,63	46,09	46,085
2	28,6	15	67,36	63,81	69,1275
2	28,6	30	131,17	127,62	138,255
2	28,6	45	177,25	177,25	207,3825
2	28,6	60	283,60	248,15	276,51
2	28,6	90	248,15	354,50	414,765
5	71,4	0	33,68	20,56	0
5	71,4	5	106,35	70,90	106,35
5	71,4	10	124,08	124,08	212,7
5	71,4	15	177,25	159,53	319,05
5	71,4	30	372,23	319,05	638,1
5	71,4	45	478,58	478,57	957,15
5	71,4	60	638,10	602,65	1276,2
5	71,4	90	868,53	868,53	1914,3
7,5	107,1	0	17,73	3,01	0
7,5	107,1	5	92,17	74,45	124,075
7,5	107,1	10	212,70	145,35	248,15
7,5	107,1	15	230,43	230,43	372,225
7,5	107,1	30	443,13	443,13	744,45
7,5	107,1	45	620,38	620,38	1116,675
7,5	107,1	60	833,08	833,08	1488,9
7,5	107,1	90	1223,03	1152,13	2233,35
10	142,8	0	35,10	6,20	0
10	142,8	5	141,80	124,08	141,8
10	142,8	10	212,70	194,98	283,6
10	142,8	15	177,25	283,60	425,4
10	142,8	30	602,65	584,93	850,8
10	142,8	45	921,70	886,25	1276,2
10	142,8	60	1152,13	1116,68	1701,6
10	142,8	90	1701,60	1595,25	2552,4

Πίνακας 2. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 2,8 mA/cm² και με 30 g/L NaCl

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	Αγωγιμότητα (mS/sec)	Αλατοτητα (ppt)	resistance (Ω sec)	TDS (gr/lt)	pH	Χλωριο (mg/L)
0,20	2,80	0,00	47,40	30,80	21,10	23,70	9,50	4,08
0,20	2,80	5,00	47,40	30,90	21,10	23,80	9,47	12,76
0,20	2,80	10,00	47,50	31,00	21,00	23,80	9,28	24,82
0,20	2,80	15,00	47,50	31,00	21,00	23,70	9,29	33,68
0,20	2,80	30,00	47,50	31,00	21,00	23,80	9,33	56,72
0,20	2,80	45,00	47,80	31,00	20,90	23,90	9,11	60,27
0,20	2,80	60,00	47,50	31,00	21,10	23,70	8,97	81,54
0,20	2,80	90,00	47,40	30,90	21,10	23,70	8,92	134,71

Πίνακας 3. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 28,6 mA/cm² και με 30 g/L NaCl

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	Αγωγιμότητα (mS/sec)	Αλατοτητα (ppt)	resistance (Ω sec)	TDS (gr/lt)	pH	Χλωριο (mg/L)
2,00	28,60	0,00	45,50	29,40	22,00	22,70	9,47	1,06
2,00	28,60	5,00	45,60	29,50	21,90	22,80	9,31	6,20
2,00	28,60	10,00	45,70	29,60	21,80	22,80	9,36	29,42
2,00	28,60	15,00	45,60	29,60	21,90	22,90	9,38	60,27
2,00	28,60	30,00	45,50	29,50	22,00	22,80	9,37	131,17
2,00	28,60	45,00	45,40	29,60	22,00	22,90	9,40	177,25
2,00	28,60	60,00	45,60	29,60	21,90	23,00	9,36	248,15
2,00	28,60	90,00	45,30	29,40	22,00	22,80	9,28	372,23

Πίνακας 4. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA/cm² και με 30 g/L NaCl

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	Αγωγιμότητα (mS/sec)	Αλατοτητα (ppt)	resistance (Ω sec)	TDS (gr/lt)	pH	Χλωριο (mg/L)
5,00	71,40	0,00	46,80	30,50	21,40	23,40	9,31	17,02
5,00	71,40	5,00	47,40	30,90	21,10	23,70	9,45	72,67
5,00	71,40	10,00	47,40	30,90	21,10	23,70	9,34	141,80
5,00	71,40	15,00	47,30	30,80	21,10	23,70	9,45	170,16
5,00	71,40	30,00	47,40	30,90	21,10	23,70	9,46	306,64
5,00	71,40	45,00	47,60	30,90	21,00	23,70	9,44	514,03
5,00	71,40	60,00	47,60	31,30	21,00	23,80	9,40	691,28
5,00	71,40	90,00	47,10	30,70	21,20	23,70	9,42	797,63

Πίνακας 5. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 107,1 mA/cm²
και με 30 g/L NaCl

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	Αγωγιμότητα (mS/sec)	Αλατοτητα (ppt)	resistance (Ω sec)	TDS (gr/lit)	pH	Χλωριο (mg/L)
7,50	107,10	0,00	47,50	31,00	21,00	23,80	9,39	21,27
7,50	107,10	5,00	47,70	31,00	21,00	23,90	9,37	106,35
7,50	107,10	10,00	47,90	31,40	20,80	23,90	9,20	145,35
7,50	107,10	15,00	48,00	31,40	20,80	24,10	9,39	248,15
7,50	107,10	30,00	47,60	30,90	21,10	23,80	9,34	460,85
7,50	107,10	45,00	48,00	31,00	20,80	24,00	9,36	691,28
7,50	107,10	60,00	47,50	31,10	21,00	23,70	9,39	903,98
7,50	107,10	90,00	47,30	31,00	21,10	23,60	9,30	1223,03

Πίνακας 6. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 142,8 mA/cm²
και με 30 g/L NaCl

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	Αγωγιμότητα (mS/sec)	Αλατοτητα (ppt)	resistance (Ω sec)	TDS (gr/lit)	pH	Χλωριο (mg/L)
10,00	142,80	0,00	45,10	29,20	22,20	22,50	9,42	14,18
10,00	142,80	5,00	45,20	29,30	22,10	22,60	9,40	113,44
10,00	142,80	10,00	45,30	29,30	22,10	22,70	9,41	205,61
10,00	142,80	15,00	45,20	29,30	22,10	22,60	9,40	319,05
10,00	142,80	30,00	45,10	29,20	22,20	22,60	9,34	567,20
10,00	142,80	45,00	44,90	29,20	22,20	22,60	9,42	833,08
10,00	142,80	60,00	44,90	29,10	22,30	22,50	9,42	1024,51
10,00	142,80	90,00	44,60	29,00	22,30	22,40	9,29	1488,90

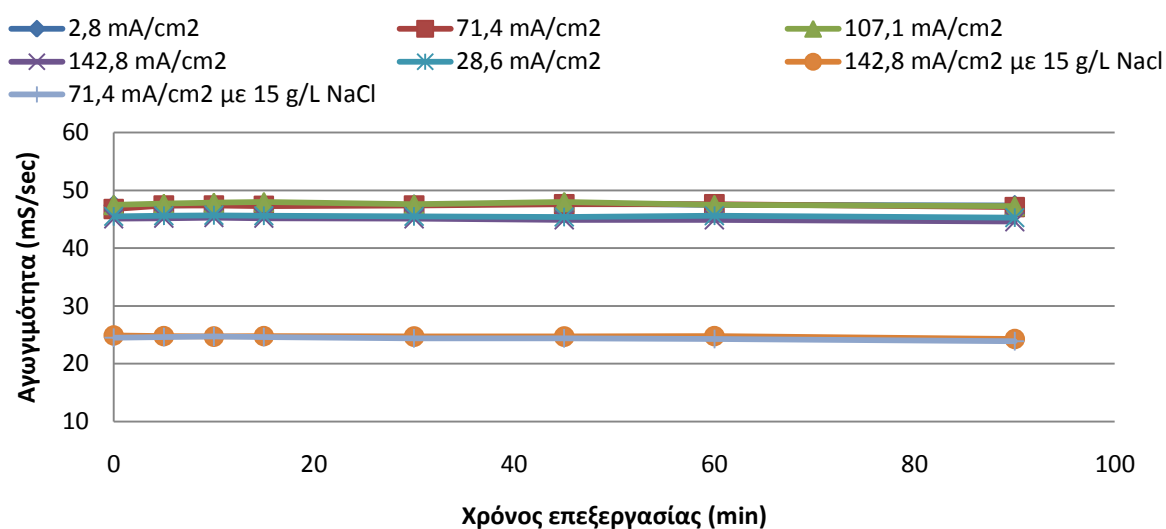
Πίνακας 7. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 71,4 mA/cm²
και με 15 g/L NaCl

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	Αγωγιμότητα (mS/sec)	Αλατοτητα (ppt)	resistance (Ω sec)	TDS (gr/lit)	pH	Χλωριο (mg/L)
5,00	71,40	0,00	24,50	14,89	40,80	12,27	9,12	10,46
5,00	71,40	5,00	24,60	14,89	40,80	12,27	9,01	60,27
5,00	71,40	10,00	24,70	14,93	40,70	12,30	9,07	81,54
5,00	71,40	15,00	24,60	14,92	40,70	12,30	9,12	159,53
5,00	71,40	30,00	24,40	14,82	40,90	12,22	9,14	212,70
5,00	71,40	45,00	24,40	14,89	40,90	12,21	9,10	372,23
5,00	71,40	60,00	24,30	14,78	41,10	12,18	9,06	478,58
5,00	71,40	90,00	23,90	14,53	41,17	11,99	8,98	655,83

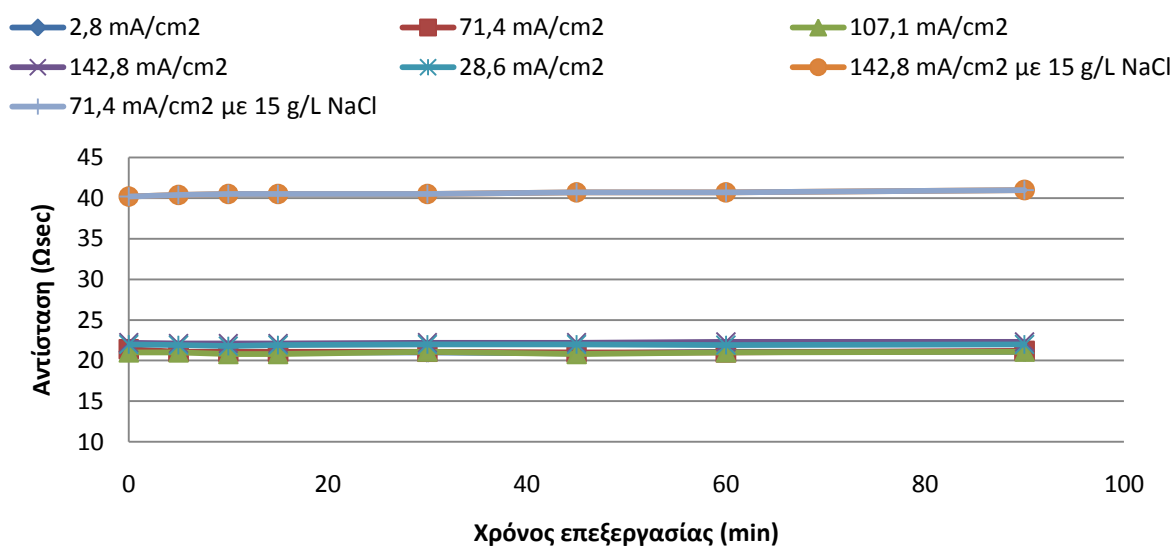
Πίνακας 8. Πείραμα με ανακυκλοφορία για πυκνότητα ρεύματος 142,8 mA/cm²
και με 15 g/L NaCl

I (A)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	t (min)	Αγωγιμότητα (mS/sec)	Αλατοτητα (ppt)	resistance (Ω sec)	TDS (gr/lt)	pH	Χλωριο (mg/L)
10,00	142,80	0,00	24,90	15,10	40,20	12,42	9,17	25,17
10,00	142,80	5,00	24,80	15,08	40,40	12,42	9,16	102,81
10,00	142,80	10,00	24,70	15,02	40,50	12,37	9,21	173,71
10,00	142,80	15,00	14,80	15,00	40,50	12,37	9,21	265,88
10,00	142,80	30,00	24,70	15,00	40,50	12,36	9,36	460,85
10,00	142,80	45,00	24,70	14,96	40,70	12,32	9,43	709,00
10,00	142,80	60,00	24,80	14,88	40,70	12,30	9,35	868,53
10,00	142,80	90,00	24,30	14,71	41,00	12,14	9,36	1240,75

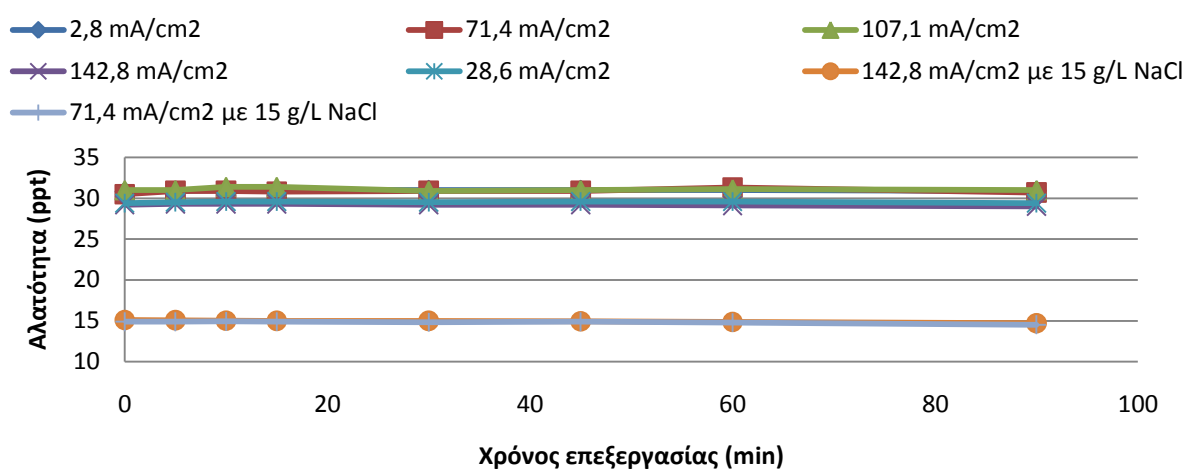
Σχήμα 1. Μεταβολή αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl



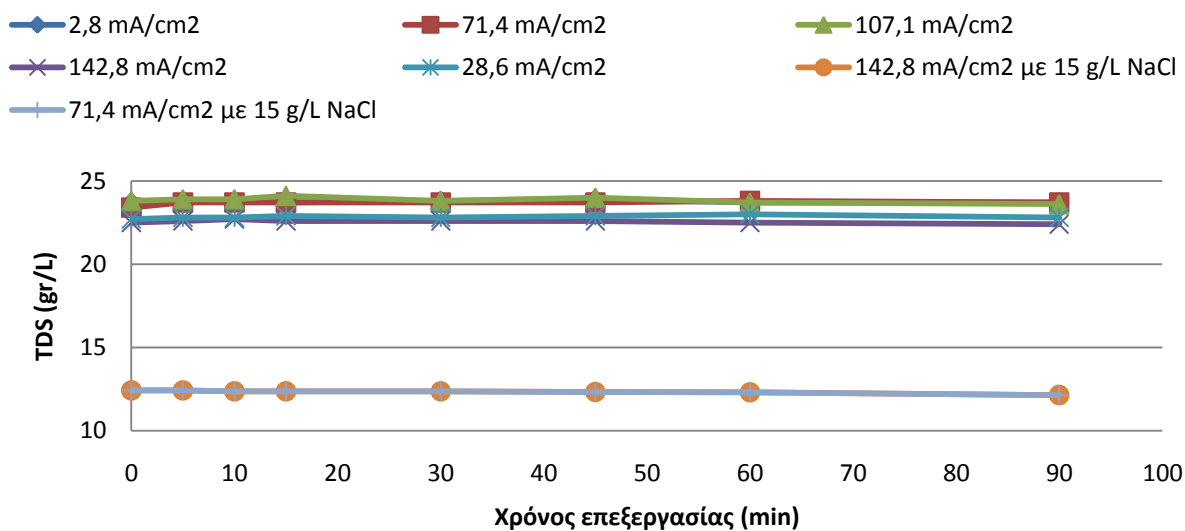
Σχήμα 2. Μεταβολή αντίστασης σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl



Σχήμα 3. Μεταβολή αλατότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl



Σχήμα 4. Μεταβολή ολικών αιωρούμενων στερεών (TDS) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και συγκεντρώσεις NaCl



Πίνακας 9. Πείραμα με μικροοργανισμούς και ανακυκλοφορία στο ηλεκτρόδιο με φίλτρο, μέτρηση μικροοργανισμών

t (min)		Δοχείο		Εκροή	
		Live	Dead	Live	Dead
0	1ο δειγμα	23	37		
	2ο δειγμα	31	36		
	3ο δειγμα	15	30		
5	1ο δειγμα	6	10	11	25
	2ο δειγμα	3	24	16	23
	3ο δειγμα	5	30	25	35
15	1ο δειγμα	3	25	6	29
	2ο δειγμα	2	20	7	35
	3ο δειγμα	3	6	6	17
30	1ο δειγμα	1	9	1	40
	2ο δειγμα	2	14	3	15
	3ο δειγμα	0	32	2	17
45	1ο δειγμα	1	6	0	7
	2ο δειγμα	0	9	0	13
	3ο δειγμα	0	7	0	7
60	1ο δειγμα	0	7	0	10
	2ο δειγμα	0	3	0	5
	3ο δειγμα	0	2	0	1
75	1ο δειγμα	0	1	0	3
	2ο δειγμα	0	4	0	1
	3ο δειγμα	0	3	0	2
90	1ο δειγμα	0	1	0	1
	2ο δειγμα	0	1	0	2
	3ο δειγμα	0	1	0	0

Πίνακας 10. Πείραμα με μικροοργανισμούς και ανακυκλοφορία στο ηλεκτρόδιο χωρίς φίλτρο, μέτρηση μικροοργανισμών

t (min)		Δοχείο		Εκροή	
		Live	Dead	Live	Dead
0	1ο δειγμα	112	12	85	61
	2ο δειγμα	98	28	129	98
	3ο δειγμα	95	10	81	55
5	1ο δειγμα	73	71	77	58
	2ο δειγμα	66	39	98	68
	3ο δειγμα	47	41	84	42
15	1ο δειγμα	66	59	39	54
	2ο δειγμα	43	63	32	64
	3ο δειγμα	31	45	44	69
30	1ο δειγμα	12	46	16	40
	2ο δειγμα	8	45	11	64
	3ο δειγμα	5	54	10	35
45	1ο δειγμα	6	45	8	37
	2ο δειγμα	2	38	9	55
	3ο δειγμα	3	32	4	39
60	1ο δειγμα	2	42	1	15
	2ο δειγμα	0	15	1	11
	3ο δειγμα	1	14	1	17
75	1ο δειγμα	2	28	1	13
	2ο δειγμα	1	22	0	10
	3ο δειγμα	0	19	0	7
90	1ο δειγμα	0	5	0	4
	2ο δειγμα	0	10	0	7
	3ο δειγμα	0	7	0	4

Πίνακας 11. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 80 mg/L, μέτρηση μικροοργανισμών

t (h)		1η μετρηση		2η μετρηση		3η μετρηση		pH
		Live	Dead	Live	Dead	Live	Dead	
0	1ο δειγμα	42	5	17	3	45	10	
	2ο δειγμα							
	3ο δειγμα							
2	1ο δειγμα	15	8	11	9	27	21	
	2ο δειγμα	16	10	17	6	9	12	
	3ο δειγμα	6	8	17	7	8	7	
4	1ο δειγμα	5	21	0	12	3	21	9,4
	2ο δειγμα	2	16	1	8	2	11	9,4
	3ο δειγμα	0	36	1	31	3	25	9,4
8	1ο δειγμα	0	6	0	17	0	15	9,8
	2ο δειγμα	0	21	0	27	0	28	9,77
	3ο δειγμα	0	19	0	16	0	17	9,84
24	1ο δειγμα	0	16	0	34	0	30	9,33
	2ο δειγμα	0	17	0	19	0	16	9,45
	3ο δειγμα	0	23	0	17	0	20	9,37
48	1ο δειγμα	0	21	0	23	0	22	8,94
	2ο δειγμα	0	21	0	13	0	14	8,91
	3ο δειγμα	0	19	0	17	0	18	8,95
72	1ο δειγμα	0	31	0	25	0	24	8,12
	2ο δειγμα	0	7	0	19	0	11	8,24
	3ο δειγμα	0	21	0	11	0	16	8,34
96	1ο δειγμα	0	24	0	17	0	35	7,96
	2ο δειγμα	0	15	0	18	0	11	7,76
	3ο δειγμα	0	12	0	14	0	10	7,78
120	1ο δειγμα	0	25	0	14	0	24	7,29
	2ο δειγμα	0	11	0	13	0	6	7,5
	3ο δειγμα	0	25	0	16	0	23	7,44

Πίνακας 12. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 80 mg/L, μέτρηση χλωρίου

t	Με artemia		Χωρίς artemia	
	Συγκέντρωση Cl	pH	Συγκέντρωση Cl	pH
0	77,99		77,99	
0,1	67,355		77,99	
2	58,4925		76,2175	
4	47,8575	8,24	69,1275	8
8	46,085	8,64	67,355	9,2

24	30,1325	8,01	65,5825	9,05
48	19,4975	7,58	67,355	8,97
72	14,18	7,38	70,9	8,73
96	15,9525	7,19	62,0375	8,62
120	8,8625	7,12	58,4925	8,59

Πίνακας 13. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 70 mg/L, μέτρηση μικροοργανισμών

t (h)		1η μετρηση		2η μετρηση		3η μετρηση		pH
		Live	Dead	Live	Dead	Live	Dead	
0	1ο δειγμα	26	9	38	9	37	6	10,65
	2ο δειγμα	34	11	26	8	36	12	10,58
	3ο δειγμα	27	10	29	5	24	12	10,55
2	1ο δειγμα	8	11	10	6	21	6	10,13
	2ο δειγμα	24	6	14	5	16	8	10,14
	3ο δειγμα	26	11	31	8	21	6	10,6
4	1ο δειγμα	8	25	9	27	7	17	9,78
	2ο δειγμα	9	25	12	22	10	15	9,75
	3ο δειγμα	8	30	10	17	13	20	9,79
8	1ο δειγμα	0	22	0	17	0	21	9,54
	2ο δειγμα	0	16	0	18	0	13	9,62
	3ο δειγμα	0	14	0	11	0	13	9,6
24	1ο δειγμα	0	24	0	17	0	19	9,06
	2ο δειγμα	0	18	0	31	0	21	8,99
	3ο δειγμα	0	26	0	19	0	16	8,99
48	1ο δειγμα	0	40	0	25	0	24	8,67
	2ο δειγμα	0	21	0	30	0	20	8,59
	3ο δειγμα	0	27	0	22	0	26	8,59
72	1ο δειγμα	1	17	0	13	0	14	7,83
	2ο δειγμα	0	14	0	16	0	15	7,91
	3ο δειγμα	0	17	0	12	0	15	7,83
96	1ο δειγμα	0	13	0	14	0	16	8,02
	2ο δειγμα	0	12	1	11	0	14	7,97
	3ο δειγμα	0	17	0	16	0	15	7,91
120	1ο δειγμα	0	11	0	10	0	13	7,42
	2ο δειγμα	0	10	0	12	0	8	7,61
	3ο δειγμα	0	11	0	9	0	12	7,54

Πίνακας 14. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 70 mg/L, μέτρηση χλωρίου

t	Με artemia		Χωρίς artemia	
	Συγκέντρωση Cl	pH	Συγκέντρωση Cl	pH
0	72,6725	9,26	72,6725	9,79
0,1	40,7675	9,26	72,6725	9,79
2	24,815	9,59	70,9	9,64
4	21,27	9,06	65,5825	9,52
8	17,725	8,93	60,265	9,39
24	11,344	8,5	60,265	8,93
48	7,26725	8,22	56,72	8,72
72	6,91275	7,52	56,72	8
96	7,26725	7,72	63,81	8,42
120	6,91275	7,68	56,72	8,41

Πίνακας 15. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 55 mg/L, μέτρηση μικροοργανισμών

t (h)		1η μετρηση		2η μετρηση		3η μετρηση		pH
		Live	Dead	Live	Dead	Live	Dead	
0	1ο δειγμα	74	19	67	40	69	28	9,61
	2ο δειγμα	105	42	110	40	105	34	9,71
	3ο δειγμα	120	64	103	34	83	29	9,71
2	1ο δειγμα	82	31	80	26	65	32	9,32
	2ο δειγμα	68	31	57	33	55	22	9,35
	3ο δειγμα	57	27	55	34	62	32	9,36
4	1ο δειγμα	32	34	45	36	31	38	8,96
	2ο δειγμα	36	30	25	20	22	29	9,05
	3ο δειγμα	20	26	27	27	35	41	9,06
8	1ο δειγμα	15	60	4	62	8	79	8,72
	2ο δειγμα	0	62	4	73	3	68	8,79
	3ο δειγμα	2	45	4	59	2	59	8,84
24	1ο δειγμα	0	45	0	45	0	35	8,11
	2ο δειγμα	0	60	0	57	0	48	8,1
	3ο δειγμα	0	80	0	54	0	89	8,05
48	1ο δειγμα	0	34	0	17	0	32	7,76
	2ο δειγμα	0	38	0	34	0	19	7,92
	3ο δειγμα	0	25	0	38	0	46	7,94
72	1ο δειγμα	0	10	0	13	0	17	8,16
	2ο δειγμα	0	20	0	25	0	23	7,8
	3ο δειγμα	0	41	0	21	0	24	7,59

96	1ο δειγμα	0	27	0	29	0	22	8,11
	2ο δειγμα	0	28	0	23	0	32	7,96
	3ο δειγμα	0	21	0	23	0	22	7,92
120	1ο δειγμα	0	25	0	35	0	19	7,62
	2ο δειγμα	0	18	0	17	0	20	7,58
	3ο δειγμα	0	22	0	19	0	15	7,5

Πίνακας 16. Πείραμα με προσθήκη χλωρίου 55 mg/L, μέτρηση χλωρίου

t	Με artemia		Χωρίς artemia	
	Συγκέντρωση Cl	pH	Συγκέντρωση Cl	pH
0	56,72	8,79	56,72	9,29
0,1	31,905	8,79	56,72	9,29
2	15,9525	8,65	54,9475	9,27
4	17,725	8,61	54,9475	9
8	12,4075	8,34	54,9475	8,86
24	10,635	7,69	53,175	8,36
48	10,635	7,76	53,175	7,97
72	5,3175	7,54	49,63	8,26
96	6,7355	7,78	53,175	8,49
120	3,72225	7,43	49,63	8,46