

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΕΡΜΑΤΟΣ ΜΕΣΩ IN-SITU
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΤΙΚΟΥ
ΧΛΩΡΙΟΥ

Της

ΤΣΟΛΑΚΗ ΕΥΘΥΜΙΑΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Περιβάλλοντος

© Χανιά, 2009

Μέλη επταμελούς επιτροπής

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων) Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Αναπλ. Καθ. Ιωάννης Καρακάσης Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Βιολογίας

Αναπλ. Καθ. Διονύσιος Μαντζαβίνος Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Λέκτορας Δανάη Βενιέρη Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Καθ. Νικόλαος Καλογεράκης Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Λέκτορας Αλέξανδρος Κατσαούνης Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Δρ. Παρασκευή Πήττα Εντεταλμένη Ερευνήτρια Βιολόγος – Ωκεανογράφος Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ)



Γ' Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης 2000-2006

Χρηματοδότηση ΓΓΕΤ Κωδικός υποέργου 03 ΕΔ 749

*“How inappropriate to call this planet Earth
when it is quite clearly Ocean”*
Arthur C. Clarke (1917-2008)

Η διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Διενεργήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ΠΕΝΕΔ Γ' Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης 2000-2006 με χρηματοδότηση της ΓΓΕΤ και κωδικό υποέργου 03 ΕΔ 749. Η υλοποίηση του έργου είχε ημερομηνία έναρξης τον Οκτώβριο του 2005.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ειλικρινά τον καθηγητή μου και επιβλέποντα της διατριβής μου Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, για την άψογη και ουσιαστική συνεργασία του και για τις συμβουλές επιστημονικές και μη καθ' όλη τη διάρκεια των έξι χρόνων συνεργασίας μας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω και στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής για τη βοήθεια τους και για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην επιτροπή υποστήριξης της διδακτορικής μου διατριβής. Ιδιαίτερες ευχαριστίες στη Δρ. Παρασκευή Πήττα μέλος της επταμελούς επιτροπής και συνεργάτης του προγράμματος για την πολύτιμη συνεργασία της και τις σημαντικές επισημάνσεις καθ' όλη τη διάρκεια του διδακτορικού.

Επίσης ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στο ΕΛΚΕΘΕ Ηρακλείου για την άδεια χρήσης του εξοπλισμού των εγκαταστάσεων και ιδιαίτερα στους κ. Παπαζή Αικατερίνη και κ. Στεφανάκη Στυλιανό, επιστημονικό προσωπικό του για την παροχή των οργανισμών που επιλέχθηκαν ως δείκτες, για την επεξεργασία και την επιστημονική γνώση τους στην υλοποίηση των πειραμάτων.

Για την βοήθεια τους στο μικροβιολογικές μετρήσεις θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Παντίδου Αριάνδη, την Λέκτορα Βενιέρη Δανάη και τον κ. Ιωάννη Γαλανάκη. Η βοήθεια τους ήταν ουσιαστική.

Θερμά επίσης ευχαριστώ τον κ. Μάρκο Νινολάκη της εταιρείας Watersafe για την παροχή των ηλεκτρολυτικών μονάδων και για την πολύτιμη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στο τεχνικό προσωπικό της ΕΕΛ Καλυβών του Δήμου Αρμένων κ. Στέλιο και κ. Μανούσο και κ. Νίκο για την πολύτιμη βοήθεια τους και την άψογη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια της υλοποίησης των πειραμάτων μεγάλης

κλίμακας. Οι τεχνικές τους γνώσεις βοήθησαν στην ταχύτερη και καλύτερη εγκατάσταση του συστήματος.

Αισθάνομαι ιδιαίτερα τυχερή που βρέθηκα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος για την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής. Το κλίμα συνεργασίας ήταν άψογο, οι φοιτητές προπτυχιακοί, μεταπτυχιακοί και διδακτορικοί που έχουν διατελέσει μέλη του ή είναι ακόμα συνέβαλλαν στην πιο ομαλή και ευχάριστη διεξαγωγή των πειραμάτων. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Αντωνίου Χρυσούλα για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της για την είσοδο του στο κόσμο της SMPE και την υπεύθυνη του εργαστηρίου κ. Ελισάβετ Κουκουράκη για την πολύτιμη βοήθεια της, τη στήριξη της και την επιτυχία της να διατηρείτε στο εργαστήριο πνεύμα συνεργασίας και ισορροπίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου και συναδέλφους μου για την στήριξη τους και τη βοήθεια τους.

Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου την οικογένεια μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου, κ. Χρήστο Τσολάκη και κ. Θέκλα Τσολάκη για την στήριξη τους οικονομική και ηθική όλα αυτά τα έντεκα χρόνια των σπουδών μου. Χωρίς τη βοήθεια τους δεν θα μπορούσα να πραγματοποιήσω τα όνειρά μου.

Χανιά 2009, Τσολάκη Ευθυμία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Μέλη επταμελούς επιτροπής	iii
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	xi
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	xv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	xv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xvi
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	25
1.1 Αλλόχθονα είδη	27
1.2 Σημασία του έρματος για την ναυτιλία	29
1.3 Νομοθετικό πλαίσιο	30
1.4 Διαδικασία πιστοποίησης τεχνολογιών	38
1.4.1 Μονάδες πιστοποίησης τεχνολογιών	40
1.5 Πρόγραμμα Globallast 2	41
1.6 Ίδρυση GIA	42
1.7 Τεχνολογίες επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος	43
1.7.1 Μέθοδος ανταλλαγής θαλάσσιου έρματος- Ballast water exchange	45
1.7.1.1 Μέθοδος διαδοχικής πλήρωσης-εκκένωσης	46
1.7.1.2 Μέθοδος συνεχούς ροής	47
1.7.2 Επεξεργασία σε επίγειες εγκαταστάσεις (Port based treatment)	49
1.7.2.1 Χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό	49
1.7.2.2 Χρήση ανακυκλωμένου έρματος για τον ερματισμό	50
1.7.3 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος στο πλοίο	51
1.7.3.1 Πρωτεύων διαχωρισμός	51
Διηθητική μέθοδος	51
Κυκλωνική μέθοδος	52
1.7.3.2 Δευτερεύων διαχωρισμός	55
Μηχανικές μέθοδοι	55
Υπεριώδης ακτινοβολία UV	57
Θερμική μέθοδος	59
Μικροκύματα	60

Υπέρηχοι	61
Μαγνητικό και Ηλεκτρικό πεδία	62
Αφαίρεση οξυγόνου	62
Χημικές μέθοδοι	64
Βιοκτόνα	65
Μη οξειδωτικά βιοκτόνα	66
Οξειδωτικά βιοκτόνα	69
Χλώριο	69
Διοξείδιο του χλωρίου - ClO ₂	71
Οζόνωση	72
Ηλεκτρολυτική οξείδωση	74
1.7.4 Πιστοποιημένες τεχνολογίες από IMO	77
1.7.5 Μη πιστοποιημένες τεχνολογίες από τον IMO	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	89
3.1 Μέσο-Οργανισμοί.....	89
3.1.1 Θαλάσσιοι οργανισμοί ως δείκτες αποτελεσματικότητας της μεθόδου	89
3.1.2 Μικροβιολογικοί οργανισμοί ως δείκτες για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου	90
3.2 Πιλοτικές μονάδες ηλεκτρολυτικής απολύμανσης.....	90
3.2.1 Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας	91
3.2.2 Πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας	94
3.2.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά των πιλοτικών μονάδων	99
3.3 Πειραματική Διαδικασία.....	100
3.3.1 Προκαταρκτικά πειράματα.....	100
3.3.1.1 Επίδραση STS.....	100
3.3.1.2 Επίδραση υπολειμματικού χλωρίου	101
3.3.1.3 Επίδραση STS και υπολειμματικού χλωρίου	101
3.3.1.4 Πειράματα μικρής κλίμακας.....	101
3.3.2 Πειράματα μεγάλης κλίμακας	102
3.4 Αναλυτικές μέθοδοι	104
3.4.1 Προσδιορισμός <i>Artemia</i> sp.....	104
3.4.1.1 Εκκόλαψη <i>Artemia</i> sp.....	104
3.4.1.2 Προσδιορισμός αρχικής ποσότητας <i>Artemia</i> sp.....	105
Πρωτόκολλο μέτρησης <i>Artemia</i> sp.....	105
3.4.1.3 Προσδιορισμός <i>Artemia</i> sp. στα δείγματα	107
Δείγματα ελέγχου	107
Δείγματα πειραματικών διαδικασιών	108
3.4.2 Προσδιορισμός <i>Chlorella</i> sp.	108
3.4.2.1 Ανάπτυξη <i>Chlorella</i> sp.....	108
3.4.2.2 Μέτρηση <i>Chlorella</i> sp.	108
Δείγματα ελέγχου	109
Δείγματα πειραματικών διαδικασιών	109

3.4.3	Μικροβιολογικοί δείκτες.....	110
3.4.3.1	Μέθοδοι μέτρησης μικροβιολογικών δεικτών.....	110
	Μέθοδος διήθησης μεμβρανών (Membrane filtration method - MF).....	111
	Ανίχνευση και καταμέτρηση Total coliforms με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF)	112
	Ανίχνευση και καταμέτρηση Enterococcus spp. και Intestinal enterococci με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF).....	112
	Ανίχνευση και καταμέτρηση Vibrio cholerae με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF).....	113
	Ανίχνευση και καταμέτρηση E.Coli με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF)	114
3.4.4	Έλεγχος της παραγωγής ανεπιθύμητων προϊόντων	116
3.4.4.1	Παραγωγή παραπροϊόντων χλωρίωσης.....	116
	Παράμετροι GC.....	116
3.4.4.2	Μέτρηση τοξικότητας.....	117
3.4.5	Προσδιορισμός λοιπών παραμέτρων.....	117
3.4.5.1	Μέτρηση pH	117
3.4.5.2	Μέτρηση αγωγιμότητας.....	117
3.4.5.3	Μέτρηση αλατότητας.....	118
3.4.5.4	Μέτρηση ιόντων	118
	Ιοντική χρωματογραφία	118
	Αντιδραστήρια Merck.....	118
3.4.5.5	Μέτρηση διαλυμένου οργανικού άνθρακα	118
3.4.6	Μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου	119
3.4.7	Μέτρηση της chl-a	119
3.4.8	Παράμετροι αξιολόγησης του συστήματος	119
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		122
4.1	Οργανισμός Artemia sp.	122
4.1.1	Προκαταρκτικά πειράματα.....	122
4.1.1.1	Επίδραση θειοθειικού νατρίου στον πληθυσμό της Artemia sp.....	123
4.1.1.2	Επίδραση χλωρίου στον πληθυσμό της Artemia sp.	124
4.1.1.3	Επίδραση θειοθειικού νατρίου και χλωρίου στον πληθυσμό της Artemia sp.	125
4.1.2	Πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας	126
4.1.2.1	Θνησιμότητα Artemia sp.	126
4.1.2.2	Μοντέλο για τον πληθυσμό της Artemia sp.	127
4.1.2.3	Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου	131
4.1.2.4	Διαλυτός οργανικός άνθρακας.....	132
4.1.2.5	Παραγωγή παραπροϊόντων χλωρίωσης.....	133
4.1.2.6	Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μικρής κλίμακας.....	135
4.2	Μικροοργανισμός Chlorella sp.	136
4.2.1	Προκαταρκτικά πειράματα.....	136
4.2.1.1	Επίδραση θειοθειικού νατρίου στον πληθυσμό της Chlorella sp.	136
4.2.1.2	Επίδραση χλωρίου στον πληθυσμό της Chlorella sp.....	137
4.2.1.3	Επίδραση θειοθειικού νατρίου και χλωρίου στον πληθυσμό της Chlorella sp.....	139
4.2.2	Πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας	140
4.2.2.1	Θνησιμότητα της Chlorella sp.	140
4.2.2.2	Μοντέλο για τον πληθυσμό της Chlorella sp.....	141

4.2.2.3	Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου	144
4.2.2.4	Διαλυτός οργανικός άνθρακας.....	146
4.3	Πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας	147
4.3.1	Θνησιμότητα του οργανισμού της <i>Artemia</i> sp.	147
4.3.2	Θνησιμότητα παθογόνων μικροοργανισμών στο θαλασσινό νερό	147
4.3.3	Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου	148
4.3.4	Διαλυτός οργανικός άνθρακας.....	150
4.3.5	Παραγωγή τριαλογονομεθανίων	151
4.3.6	Μετρήσεις τοξικότητας	153
4.3.7	Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μεγάλης κλίμακας	153
4.4	Λοιπές παράμετροι	154
4.4.1	pH	154
4.4.2	Αγωγιμότητα.....	156
4.4.3	Ιόντα συστήματος.....	157
4.4.4	Χλωροφύλλη.....	157
4.5	Συζήτηση	158
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....		162
5.1	Συμπεράσματα.....	162
5.1.1	Προκαταρκτικά πειράματα.....	162
5.1.2	Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας	163
5.1.3	Πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας	163
5.2	Μελλοντική έρευνα και προτάσεις	164
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		167

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.2 Εκφόρτωση έρματος στο λιμάνι προορισμού και φόρτωση φορτίου (IMO)	26
Εικόνα 1.1 Φόρτωση έρματος στο λιμάνι αναχώρησης και κατάσταση δεξαμενών εν πλω (IMO).....	26
Εικόνα 1.3 Πιλοτική εφαρμογή του προγράμματος	33
Εικόνα 1.4 Αλλαγή έρματος με τη μέθοδο συνεχούς ροής (IMO)	49
Εικόνα 3.1 Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας	92
Εικόνα 3.2 Πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας	98
Εικόνα 3.3 Εκκόλαψη <i>Artemia salina</i>	105
Εικόνα 3.4 Πρωτόκολλο μέτρησης <i>Artemia</i> sp.	106
Εικόνα 3.5 Πρωτόκολλο μέτρησης μικροβιολογικών δεικτών και απεικόνιση των αποικιών.....	115

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Τύποι πλοίων και μεταφερόμενο έρμα.....	30
Πίνακας 1.2 Ενότητες της Σύμβασης	34
Πίνακας 1.3 Κανονισμοί απόρριψης οργανισμών σύμφωνα με τον Κανονισμό D-2.....	36
Πίνακας 1.4 Χρονοδιάγραμμα εφαρμογής της Σύμβασης σύμφωνα με τον Κανονισμό B-3 Ballast Water Management for Ships.....	36
Πίνακας 1.5 Οδηγίες και διαδικασίες της Σύμβασης	37
Πίνακας 1.6 Χρήση μεθόδων πρωτεύοντος διαχωρισμού	52
Πίνακας 1.7 Χρήση μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος	56
Πίνακας 1.8 Χρήση χημικών μεθόδων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος	64
Πίνακας 1.9 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος που χρησιμοποιούν ενεργές ουσίες και η κατάσταση πιστοποίησής τους (IMO).....	77
Πίνακας 1.10 Μη πιστοποιημένες τεχνολογίες από τον IMO	83
Πίνακας 3.1 Συνθήκες SPME-HS	117
Πίνακας 4.1 Ποσοστά απομάκρυνσης για χρόνο παραμονής 9,5 s	148
Πίνακας 4.2 Ποσοστά απομάκρυνσης για χρόνο παραμονής 3,8 s	148

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακας 4.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά των πιλοτικών μονάδων.....	158
Πίνακας 4.4 Απόδοση των πιλοτικών συστημάτων ως προς τη θνησιμότητα των οργανισμών	159
Πίνακας 4.5 Τεχνολογίες επεξεργασίας θαλασσίου έρματος με χρήση ηλεκτροχημικής μεθόδου οξείδωσης	160

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Τεχνολογίες επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος	45
Σχήμα 1.2 Αριθμός τεχνολογιών πιστοποιημένων από τον IMO ανά κατηγορία	82
Σχήμα 1.3 Αριθμός τεχνολογιών μη πιστοποιημένων από τον IMO ανά κατηγορία	84
Σχήμα 4.1 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου κανονικότητας 0,004N στον πληθυσμό της <i>Artemia</i> sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min	123
Σχήμα 4.2 Επίδραση διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της <i>Artemia</i> sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min.....	124
Σχήμα 4.3 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου 0,004N και διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου 50,100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της <i>Artemia</i> sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min.....	125
Σχήμα 4.4 Θνησιμότητα <i>Artemia</i> sp. στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας για χρόνους παραμονής 10,9 16,4 32,8 και 65,5 s	126
Σχήμα 4.5 Αποτελέσματα του μοντέλου για τον πληθυσμό της <i>Artemia</i> sp. για 5 διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος 30;82,4;135,9;262,3 και 352,2 mA/cm ²	129
Σχήμα 4.6 Γραμμική συσχέτιση κινητικών σταθερών 1 ^{ης} τάξης στη περίπτωση της <i>Artemia</i> sp. για πυκνότητες ρεύματος 30; 82,4;135,9;262,3 και 352,2 mA/cm ²	130
Σχήμα 4.7 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου στη περίπτωση χρήσης <i>Artemia</i> sp. για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 5 πυκνότητες ρεύματος (30;82;135;262 και 352 mA/cm ²)	131
Σχήμα 4.8 Συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα στη περίπτωση της χρήσης της <i>Artemia</i> sp. για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 5 πυκνότητες ρεύματος (30;82;135;262 και 352 mA/cm ²)	132
Σχήμα 4.9 Μέτρηση THM και THMs σε χρόνο παραμονής 16,4 s και πυκνότητα ρεύματος 30,135,262 και 352 mA/cm ²	133

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σχήμα 4.10 Συγκέντρωση THM στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας με εφαρμογή της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος 384 mA/cm ² για 3 διαφορετικές παροχές 300,200 και 100 L/h.....	134
Σχήμα 4.11 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μικρής κλίμακας (kWh/m ³) για 4 χρόνους παραμονής 65,5;32,8;16,4 και 10,9 s και 5 πυκνότητες ρεύματος 30;82;135;262 και 352 mA/cm ²	135
Σχήμα 4.12 Επίδραση θειοθειικού νατρίου κανονικότητας 0,004N στον πληθυσμό της <i>Chlorella</i> sp.για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min.....	137
Σχήμα 4.13 Επίδραση διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της <i>Chlorella</i> sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min.....	138
Σχήμα 4.14 Επίδραση θειοθειικού νατρίου 0,004N και διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου 50,100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της <i>Chlorella</i> sp για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min.....	139
Σχήμα 4.15 Θνησιμότητα <i>Chlorella</i> sp. στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας για χρόνους παραμονής 10,9 16,4 32,8 και 65,5 s	141
Σχήμα 4.16 Αποτελέσματα του μοντέλου για τον πληθυσμό της <i>Chlorella</i> sp για 4 διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος 30;129;236 και 384 mA/cm ²	143
Σχήμα 4.17 Γραμμική συσχέτιση κινητικών σταθερών 1 ^{ης} τάξης στη περίπτωση της <i>Chlorella</i> sp για 4 διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος 30;129;236 και 384 mA/cm ²	144
Σχήμα 4.18 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου στη περίπτωση χρήσης <i>Chlorella</i> sp για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 4 πυκνότητες ρεύματος (30;135;262 και 352 mA/cm ²).....	145
Σχήμα 4.19 Συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα στη περίπτωση της χρήσης της <i>Chlorella</i> sp.για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 4 πυκνότητες ρεύματος (30;135;262 και 352 mA/cm ²)	146
Σχήμα 4.20 Δυναμικότητα παραγωγής υπολειμματικού χλωρίου στην πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας για 3 τιμές πυκνοτήτων ρεύματος 277;401 και 525 mA/cm ² και 3 χρόνους παραμονής 3,8;5 και 9,5 s.....	149
Σχήμα 4.21 Συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC:mg/L) στα αρχικά δείγματα (Δεξαμενή), δείγματα με προσθήκη θειοθειικού νατρίου (2;12;14;16;18;20V+STS) και δείγματα χωρίς την προσθήκη θειοθειικού νατρίου (2;12;14;16;18;20V) από τη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας.....	151
Σχήμα 4.22 Παραγωγή ολικής συγκέντρωσης THM στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας για 3 χρόνους παραμονής 3,8;5 και 9,5 s και 3 τιμές πυκνότητας ρεύματος.....	152

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σχήμα 4.23 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μεγάλης κλίμακας (kWh/m^3) για 3 χρόνους παραμονής 3,8;5 και 9,5 s και 5 πυκνότητες ρεύματος 277;401 και 525 mA/cm^2	154
Σχήμα 4.24 Διακύμανση του pH στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας στα αρχικά δείγματα (Δεξαμενή), δείγματα με προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου (2;12;14;16;18;20V+STS) και δείγματα χωρίς την προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου (2;12;14;16;18;20V) από τη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας.....	155
Σχήμα 4.25 Διακύμανση της αγωγιμότητας στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας στα αρχικά δείγματα (Δεξαμενή), δείγματα με προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου (2;12;14;16;18;20V+STS) και δείγματα χωρίς την προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου (2;12;14;16;18;20V) από τη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας.....	156

Η μεταφορά αλλόχθονων ειδών μέσω του νερού έρματος των πλοίων (Ballast Water) και η εισαγωγή τους σε νέα θαλάσσια οικοσυστήματα αποτελεί σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ναυσιπλοΐας (International Maritime Organization, IMO) ένα από τα κύρια οικολογικά προβλήματα του πλανήτη. Ο οργανισμός αυτός στοχεύει στην καθιέρωση προδιαγραφών ποιότητας στο νερό έρματος, καθώς και στην προτυποποίηση μεθόδων και τεχνικών για την αποτελεσματική απομάκρυνση και καταστροφή των αλλόχθονων ειδών πριν τη διοχέτευσή τους στο νέο θαλάσσιο οικοσύστημα. Παραδείγματα μικροοργανισμών που έχουν μεταφερθεί μέσω του θαλάσσιου έρματος και έχουν προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, στην ανθρώπινη υγεία και στην οικονομία είναι:

- Το Ευρωπαϊκό μύδι *zebra* *Dreissena polymorpha*
- Τα τοξικά φύκη *dinoflagellates*
- Ο θαλάσσιος αστερίας *Asterias amurensis*
- Το βακτήριο της χολέρας *Vibrio cholerae*
- Ο ιχθύς, γοβιός *Neogobius melanostomus*
- Το φαιοφύκος-Κέλπια *Undaria pinnatifida*
- Ο Ευρωπαϊκός πράσινος κάβουρας *Carcinus maenus*

Στη συνδιάσκεψη του IMO το 2004 υιοθετήθηκε η «Σύμβαση για τον έλεγχο και την επεξεργασία έρματος και καταλοίπων πλοίων», η οποία καθορίζει τις υποχρεώσεις των πλοίων ως προς την επεξεργασία του έρματος. Η εφαρμογή της πρέπει να επικυρωθεί από 30 χώρες οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 35% της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας των πλοίων. Μέχρι το τέλος Απριλίου 2009, 18 χώρες είχαν υιοθετήσει τη Σύμβαση από τις οποίες μόνο δύο προέρχονται από της Ευρωπαϊκή ένωση. Σύμφωνα με τη Σύμβαση μεταξύ του 2009 και του 2016 τα πλοία θα πρέπει να φέρουν σύστημα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος το οποίο να συμφωνεί με τα πρότυπα λειτουργίας του IMO.

Το πρόβλημα της μεταφοράς αλλόχθονων ειδών μέσω του νερού έρματος των πλοίων, οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην αναγκαιότητα της ανάπτυξης τεχνολογιών για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος. Η μέθοδος του επανερματισμού (ballast water exchange) και των διαδοχικών υπερπληρώσεων (ballast water flushing) είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρότινος για τη διαχείριση του θαλάσσιου έρματος. Ο τρόπος αυτός αποτελεί προσωρινή λύση, καθώς έχει περιορισμούς όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα μη μεταφοράς αλλόχθονων ειδών.

Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί έχουν άμεση σχέση με τις υφιστάμενες τεχνολογίες επεξεργασίας πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων. Σκοπός της επεξεργασίας είναι η απολύμανση του θαλασσινού νερού και η απομάκρυνση των μικροοργανισμών. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με τον διαχωρισμό που επιτυγχάνεται. Υπάρχουν τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού όπου γίνεται διαχωρισμός με υδροκυκλώνες ή με διηθητικά φίλτρα, μηχανικού διαχωρισμού όπου γίνεται χρήση ακτινοβολίας UV, μαγνητικού και ηλεκτρικού φορτίου, καθώς και η

χρήση θερμότητας ή ακόμα και ο συνδυασμός αυτών. Ωστόσο, οι χημικές μέθοδοι παρουσιάζουν τις περισσότερες εφαρμογές. Υπάρχουν συστήματα παραγωγής όζοντος, χλωρίου και άλλων προϊόντων καθώς και ουσίες γνωστές ως βιοκτόνα (biocides) που προστίθενται στις δεξαμενές.

Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή θα ασχοληθεί με την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος μέσω της *in situ* παραγωγής χλωρίου.

Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκε μία εκτενής μελέτη της υπάρχουσας βιβλιογραφίας με πληροφορίες που αντλήθηκαν από τον IMO, την αρθρογραφία των περιοδικών και το διαδίκτυο. Ήταν σύννηθος η άμεση ενημέρωση να γίνεται μέσω ιστοσελίδων ναυτιλιακών εταιρειών ή οργανισμών. Πολλές φορές η πληροφορία για την κατάσταση μιας τεχνολογίας ή τη δημιουργία μιας καινοτόμου μεθόδου, δινόταν πρώτα από ναυτιλιακές πύλες ενημέρωσης και έπειτα υπήρχε η ανάλογη επιστημονική τεκμηρίωση μέσω των άρθρων σε περιοδικά.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής αποτελεί το πειραματικό μέρος της διατριβής. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα προσομοίωσης των συνθηκών που θα επικρατούσαν στις πειραματικές συνθήκες. Ακολουθήθηκε σχεδιασμός των πιλοτικών συστημάτων ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας. Αποφασίστηκε η κατασκευή δύο μονάδων, μικρής και μεγάλης κλίμακας. Έγινε εκτενής μελέτη των λειτουργικών παραμέτρων. Με τη βοήθεια των βιολογικών δεικτών (*Artemia salina* και *Chlorella* sp.) που επιλέχθηκαν μελετήθηκε επίσης η θνησιμότητά τους και προέκυψαν συμπεράσματα για την χρησιμοποίηση της τεχνολογίας ως τεχνικής επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος. Στα συστήματα μετρήθηκαν επίσης οι χημικές παράμετροι και πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη για την παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων (παραπροϊόντα χλωρίωσης). Η

τοξικότητα αποτέλεσε επίσης μία παράμετρο μελέτης. Το σύστημα μεγάλης κλίμακας αξιολογήθηκε επιπρόσθετα για την ικανότητά του στην επεξεργασία θαλασσινού νερού που περιείχε μικροβιακό φορτίο χαμηλών συγκεντρώσεων. Οι παράμετροι που αξιολογήθηκαν ήταν τα *E. coli*, *Enterococcus*, *Total coliforms* και *Vibrio cholerae*.

Το τρίτο μέρος της διατριβής περιέχει τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών. Από τις γραφικές απεικονίσεις και τους παραγόμενους πίνακες παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις των παραμέτρων που μελετήθηκαν.

Στο τέταρτο μέρος περιέχονται τα συμπεράσματα και συγκρίσεις με άλλα συστήματα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος που κάνουν χρήση ηλεκτρολυτικής οξείδωσης. Η μελλοντική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων συζητείται εκτενέστερα και παρατίθεται ο τρόπος αξιοποίησης τους.

Στο τέλος υπάρχει η λίστα των αναφερόμενων πηγών της βιβλιογραφίας.

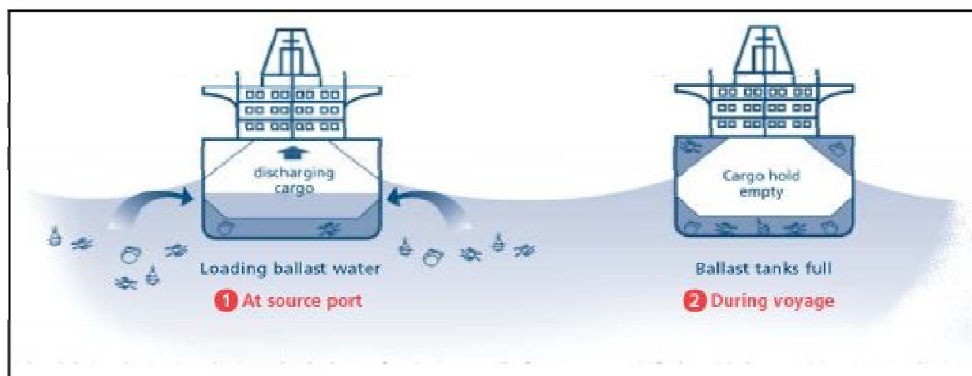
Κεφάλαιο 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το εμπόριο αποτελεί μια από τις σημαντικότερες δραστηριότητες ανταλλαγής προϊόντων. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ναυτιλίας (IMO:International Maritime Organization) η εμπορική ναυτιλία κινεί το 80% των αγαθών σε παγκόσμια κλίμακα¹ με τάση ανόδου τα επόμενα χρόνια². Αρνητικές συνέπειες για το θαλάσσιο οικοσύστημα αποτελούν τα θαλάσσια ατυχήματα, οι πετρελαιοκηλίδες και οι απορρίψεις στο θαλάσσιο περιβάλλον πάσης φύσεως αποβλήτων, καθώς και η αέρια ρύπανση που προέρχεται από τις αέριες εκπομπές του μηχανικού εξοπλισμού του πλοίου. Επιπρόσθετα, οι εξωτερικές επικαλύψεις (antifouling paints) των δεξαμενών περιέχουν τοξικές ουσίες που μπορεί να δημιουργήσουν ρύπανση του θαλάσσιου ύδατος και των θαλάσσιων οργανισμών.

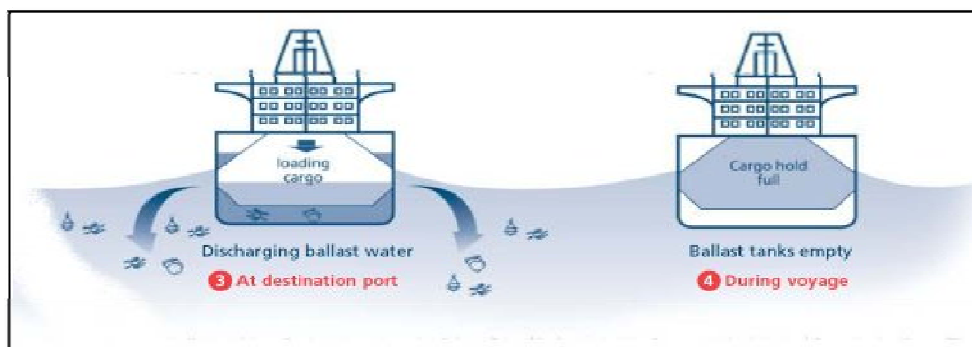
Συνοπτικά μπορούμε να επισημάνουμε ότι στις μέρες μας οι σημαντικότεροι κίνδυνοι για τις παγκόσμιες θάλασσες είναι η υπερεκμετάλλευση των θαλάσσιων πόρων, η ρύπανση της θάλασσας, η καταστροφή της παράκτιας ζώνης και των θαλάσσιων οικοσυστημάτων και η παρουσία θαλάσσιων εισβολέων – αλλόχθονα είδη.

Τα έρμα των πλοίων (Ballast Water) χρησιμοποιείται στη ναυσιπλοΐα για την ευστάθεια, την ισορροπία και τη σωστή πλεύση. Για χιλιάδες χρόνια στα πλοία χρησιμοποιούσαν υλικά όπως βράχια, άμμο και μέταλλα. Στα σύγχρονα πλοία χρησιμοποιούν θαλασσινό νερό. Ο εκσυγχρονισμός και η τεχνολογία δεν άφησε ανεπηρέαστη και την ναυτιλία. Νέες κατηγορίες πλοίων δημιουργήθηκαν που συναγωνίζονται στα συστήματα ναυσιπλοΐας και στην ταχύτητά τους. Ο ερματισμός (ballasting) πραγματοποιείται όταν το πλοίο ξεφορτώσει το φορτίο του στο λιμάνι προορισμού και πληρώνει τις δεξαμενές του μέσω άντλησης με θαλάσσιο έρμα. Στη διεθνή βιβλιογραφία, ως έρμα ορίζεται

οποιαδήποτε ουσία ή υλικό που χρησιμοποιείται για να ζυγίσουμε ή να ισορροπήσουμε ένα πλοίο⁸. Στις Εικόνες 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται οι τομές των δεξαμενών των πλοίων καθώς και ο υδάτινος κύκλος του έρματος.



Εικόνα 1.1 Φόρτωση έρματος στο λιμάνι αναχώρησης και κατάσταση δεξαμενών εν πλω (IMO)



Εικόνα 1.2 Εκφόρτωση έρματος στο λιμάνι προορισμού και φόρτωση φορτίου (IMO)

Το θαλάσσιο έρμα όμως, περιέχει οργανισμούς οι οποίοι όταν θα εισαχθούν σε ένα νέο θαλάσσιο σύστημα μπορεί να προκαλέσουν απειλή στο τοπικό θαλάσσιο οικοσύστημα. Αυτοί οι οργανισμοί ονομάζονται εξωτικά είδη, ξενικά ή αλλόχθονα είδη.

1.1 Αλλόχθονα είδη

Τα είδη που μεταφέρονται στις δεξαμενές των πλοίων είτε δεν καταφέρνουν να επιβιώσουν μέσα στις δεξαμενές, ή δεν επιβιώνουν όταν απορριφθούν πλέον στο νέο θαλάσσιο περιβάλλον, ή τέλος επιβιώνουν και πολλαπλασιάζονται σε βαθμό που να μετατραπούν σε απειλή. Τα αλλόχθονα είδη δεν μπορούν να απορροφηθούν από τις θαλάσσιες μάζες νερού των ωκεανών όπως συμβαίνει με τις πετρελαιοκηλίδες ή άλλες μορφές ρύπανσης. Πρόβλημα είναι η παρουσία στο έρμα των πλοίων ανεπιθύμητων θαλάσσιων οργανισμών όπως βακτήρια, άλλα μικρόβια, φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν, μικρά ασπόνδυλα και σπόροι καθώς και αυγά και νύμφες μεγαλύτερων ειδών.

Ετησίως μεταφέρονται από μια περιοχή σε μια άλλη περίπου 3-12 δις. τόνοι έρματος, ενώ καθημερινά μεταφέρονται 3.500 – 7.000 διαφορετικά είδη στην υδρόγειο.

Οι αρνητικές επιπτώσεις της μεταφοράς των ξενικών ειδών επηρεάζουν το περιβάλλον, την ανθρώπινη υγεία και την οικονομία. Παραδείγματα μικροοργανισμών που έχουν μεταφερθεί μέσω του θαλάσσιου έρματος σύμφωνα με τον IMO και έχουν προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, στην ανθρώπινη υγεία και στην οικονομία είναι:

- Το Ευρωπαϊκό μύδι *zebra* *Dreissena polymorpha*
- Τα τοξικά φύκη *dinoflagellates*
- Ο θαλάσσιος αστερίας *Asterias amurensis*
- Το βακτήριο της χολέρας *Vibrio cholerae*
- Ο ιχθύς, γοβιός *Neogobius melanostomus*
- Το φαιοφύκος-Κέλπια *Undaria pinnatifida*
- Ο Ευρωπαϊκός πράσινος κάβουρας *Carcinus maenus*

Πιο αναλυτικά:

- Το Ευρωπαϊκό μύδι zebra *Dreissena polymorpha* μεταφέρθηκε από την Μαύρη Θάλασσα στη Δυτική και Βόρεια Ευρώπη καθώς και στις Ανατολικές ακτές των ΗΠΑ (Great Lakes Β. Αμερικής) επεκτάθηκε και αναπτύχθηκε ραγδαία. Η μεταφορά τους μέσω των ερμάτων των πλοίων είχε ως αποτέλεσμα να επηρεαστεί το θαλάσσιο οικοσύστημα καθώς και η οικονομία της περιοχής. Το zebra mussel, κάλυψε όλες τις σκληρές επιφάνειες, μπλόκαρε τις σωληνώσεις, κάλυψε τα ύφαλα των πλοίων και έγινε η αιτία να εκτοπιστούν τα ντόπια είδη. Στη Βόρεια Αμερική στην περιοχή των Great Lakes, επεκτάθηκε και επηρέασε το 40% των αμερικάνικών νερών αλλά και των ψυκτικών συστημάτων των βιομηχανιών. Το κόστος αποκατάστασης για τη διετία 1998-2000 ανήλθε στα 750 – 1000 εκατομμύρια δολάρια.
- Dinoflagellates: Ο πολλαπλασιασμός τους σχημάτισε τις αποκαλούμενες «κόκκινες παλίρροιες-red tides». Η απορρόφηση τους από τα στρείδια, τα χτένια και άλλα οστρακοειδή μπορεί να ελευθερώσει τοξίνες, που προκαλούν παράλυση ή ακόμα και το θάνατο στους ανθρώπων που καταναλώνουν τα οστρακοειδή.
- *Asterias amurensis*: Από την περιοχή της Τασμανίας μεταφέρθηκε στη Νότια Αυστραλία. Ο πολλαπλασιασμός του ήταν ανεξέλεγκτος με αποτέλεσμα να απειληθούν τα αποθέματα στρειδιών και χτενιών.
- *Vibrio cholerae*: Το 1991 παρουσιάστηκε σε 3 λιμάνια του Περού επιδημία χολέρας. Εξαπλώθηκε στη Νότια Αμερική και προσβλήθηκαν 1 εκατ. άνθρωποι

(έως το 1994 είχαν αναφερθεί περισσότεροι από 10.000 θάνατοι). Αυτό το είδος χολέρας είχε εμφανιστεί μόνο στη περιοχή του Μπαγκλαντές.

- Ψάρι *Round Goby*: Από την περιοχή της Μαύρης θάλασσας και της Κασπία, εμφανίστηκε στη Β. Αμερική και στη Βαλτική. Τα χαρακτηριστικά του εισβολέα είναι ότι προσαρμόζεται εύκολα στο εκάστοτε θαλάσσιο οικοσύστημα, πολλαπλασιάζεται πολλές φορές και μετατρέπεται σε απειλητικό εισβολέα καθώς ανταγωνίζεται τα ντόπια είδη ψαριών (καταβροχθίζει τα αυγά και τα νεαρά άτομα).
- *Undaria pinnatifida*: Μεταφέρθηκε από την Β. Ασία στις περιοχές της Μεσογείου, στις Δυτικές ακτές των ΗΠΑ, στην Αυστραλία, στη Νέα Ζηλανδία και στην Αργεντινή. Έχει το χαρακτηριστικό να μεγαλώνει και να αυξάνεται ραγδαία τόσο ως φυτό όσο και με τους σπόρους του. Εκτοπίζει ντόπια είδη φυκών και θαλάσσιων μορφών ζωής, όπως όστρακα. Τέλος, αλλάζει χωρίς ανταγωνιστές τα οικοσυστήματα του βυθού της θάλασσας.
- Ευρωπαϊκός πράσινος κάβουρας: Από τις ευρωπαϊκές ακτές του Ατλαντικού, μεταφέρθηκε στη Ν. Αυστραλία, τη Ν. Αφρική, τις ΗΠΑ και την Ιαπωνία. Προκάλεσε μεγάλες καταστροφές στη βιοποικιλότητα καθώς κυριάρχησε και εκτόπισε τα ντόπια. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να καταναλώσει ένα ευρύ φάσμα ειδών και να αλλάξει έτσι την ισορροπία των ειδών στις βραχώδεις ακτές.

1.2 Σημασία του έρματος για την ναυτιλία

Σύμφωνα με το UNCTAD³ ο παγκόσμιος ναυτιλιακός στόλος έχει αυξηθεί ραγδαία τα έτη 2007 και 2008. Η μελέτη δείχνει μία αύξηση του 7,2 % για το έτος 2007 με

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

αποτέλεσμα ο συνολικός αριθμός του DWT (deadweight tones) να φτάσει στις αρχές του 2008 τα 1,2 δις τόνους. Η μεγάλη αύξηση οφείλεται στις παραγγελίες πλοίων που περιέχουν μεγάλο αριθμό DWT. Οι πλοιοκτήτες προτιμούν να επενδύσουν σε πλοία που διαθέτουν μεγαλύτερους χώρους για μεταφορά εμπορευμάτων. Επομένως, με την αύξηση των απαιτήσεων για τη μεταφορά εμπορευμάτων, αυξάνεται και η ανάγκη για την εύρεση τεχνολογιών επεξεργασίας θαλασσίου έρματος. Ο Πίνακας 1.1 συνοψίζει τους τύπους πλοίων και τις αντίστοιχες ποσότητες μεταφερόμενου έρματος.

Πίνακας 1.1 Τύποι πλοίων και μεταφερόμενο έρμα

Τύπος πλοίου	DWT	Μεταφερόμενο έρμα			
		Normal (tones)	% DWT	Heavy	% of DWT
Bulk carrier	250000	75000	30	113000	45
Bulk carrier	150000	45000	30	67000	45
Bulk carrier	70000	25000	36	40000	57
Bulk carrier	35000	10000	30	17000	49
Tanker	100000	40000	40	45000	45
Tanker	40000	12000	30	15000	38
Container	40000	12000	30	15000	38
Container	15000	5000	30	ΔΑ	
General cargo	17000	6000	35	ΔΑ	
General cargo	8000	3000	38	ΔΑ	
Passenger	3000	1000	33	ΔΑ	

1.3 Νομοθετικό πλαίσιο

Το 1903 εντόπισαν οι επιστήμονες για πρώτη φορά εξωτικά είδη στη Βόρεια Θάλασσα. Είχε παρατηρηθεί εμφάνιση της ασιατικής άλγης *Odontella (Bidduphia sinensis)* από τον Ostenfeld το 1908⁴. Τη δεκαετία όμως του εβδομήντα η επιστημονική κοινότητα άρχισε να εξετάζει εκτενέστερα το περιστατικό της εμφάνισης αλλόχθονων ειδών⁵. Στο τέλος της δεκαετίας του '80, οι χώρες του Καναδά και της Αυστραλίας αντιμετώπισαν

προβλήματα με την εμφάνιση ανεπιθύμητων ειδών στα υδάτινα οικοσυστήματα τους. Η ανησυχία και ο προβληματισμός τους διατυπώθηκε στην Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Marine Environmental Protection Committee-MEPC) του IMO. Η MEPC αποφάσισε το 1991 στην 31^η Συνεδρία της, την έκδοση Οδηγιών για την πρόληψη της εισαγωγής ανεπιθύμητων 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*. Στο Συνέδριο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης που πραγματοποιήθηκε το 1992 στο Rio de Janeiro υπό την αιγίδα του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών, η εμφάνιση ανεπιθύμητων ή αλλόχθονων ειδών αναγνωρίστηκε και κατοχυρώθηκε ως σοβαρή παγκόσμια υπόθεση. Τον Νοέμβριο του 1993, η συνέλευση του IMO ενέκρινε το Ψήφισμα Resolution A.774 (18) – International Guidelines for preventing the introduction of unwanted aquatic organisms and pathogens from ships ballast water and sediment discharges, βασισμένης στις οδηγίες που υιοθετήθηκαν το 1991. Σύμφωνα με το Ψήφισμα, η MEPC και η Επιτροπή Ασφαλείας Ναυτιλίας (Maritime Safety Committee-MSC) ορίστηκαν ως αρμόδιες επιτροπές για την ανάπτυξη διεθνώς εφαρμόσιμων και δεσμευτικών νομικά διατάξεων.

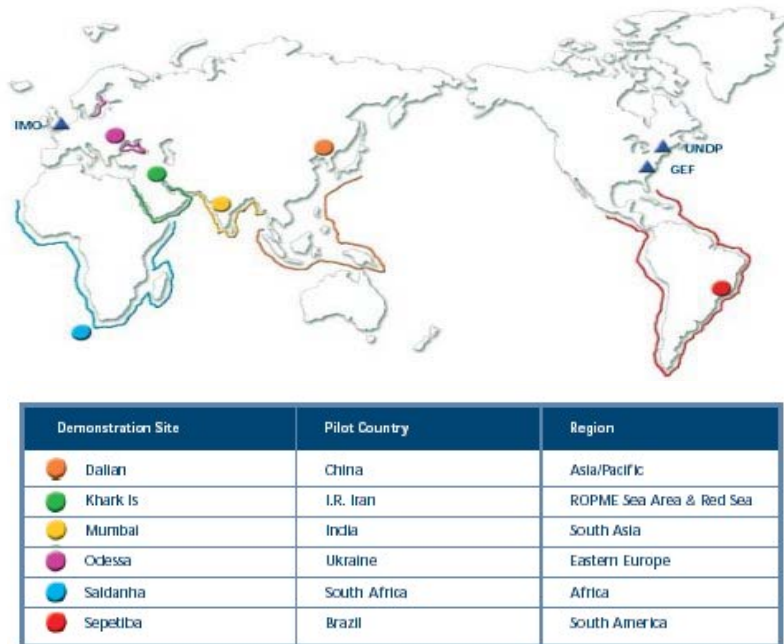
Η 20^η συνέλευση του IMO τον Νοέμβριο του 1997 ενέκρινε το Ψήφισμα A.868 (20) - Guidelines for the control and management of ships' ballast water to minimize the transfer of harmful aquatic organisms and pathogens. Κατά τη διάρκεια της Συνδιάσκεψης, συμφωνήθηκε η πιλοτική εφαρμογή της Σύμβασης και ορίστηκαν 6 αναπτυσσόμενες χώρες (Βραζιλία, Ινδία, Ιράν, Κίνα Νότια Αφρική και Ουκρανία) με στόχο την εκπλήρωση των στόχων που όριζε η Σύμβαση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το 2000, ο IMO σε συνεργασία με τον Global Environment Facility (GEF⁶), το United Nations Development Programme (UNDP⁷), μέλη κυβερνήσεων και τη ναυτιλιακή βιομηχανία, συμμετείχαν στο Διεθνές Πρόγραμμα με τίτλο *Removal of Barriers to the Effective Implementation of Ballast Water Control and Management Measures in Developing Countries* με στόχο να βοηθήσουν τις λιγότερο βιομηχανοποιημένες χώρες στην αντιμετώπιση του προβλήματος του θαλάσσιου έρματος. Το Πρόγραμμα ονομαζόταν εν συντομία *Global Ballast Water Management Programme*, ή πιο απλά *GloBallast*⁸.

Ορίστηκαν έξι αναπτυσσόμενες χώρες (Βραζιλία, Ινδία, Ιράν, Κίνα, Νότια Αφρική και Ουκρανία) στις οποίες πιλοτικά εφαρμόστηκαν κανόνες για τη μείωση της μεταφοράς υδρόβιων οργανισμών και ιών μέσω του έρματος του πλοίου. Επιπρόσθετα, εφαρμόστηκαν οι Οδηγίες του IMO και τέθηκαν οι βάσεις για τη εφαρμογή της Σύμβασης για τον έλεγχο και την επεξεργασία έρματος και καταλοίπων πλοίων. Το Πρόγραμμα πραγματοποιήθηκε μεταξύ Μαρτίου 2000 και Δεκεμβρίου 2004 με συνολικό προϋπολογισμό 10,2 εκατ. δολαρίων.

Στην Εικόνα 1.3 παρουσιάζονται οι περιοχές που επιλέχθηκαν για την πιλοτική εφαρμογή του προγράμματος.



Εικόνα 1.3 Πιλοτική εφαρμογή του προγράμματος

Από το Πρόγραμμα εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά στον μηχανισμό μεταφοράς αλλόχθονων οργανισμών μεταξύ των θαλασσών και αντιμετωπίστηκαν προβλήματα διαδικαστικά και πρακτικά. Έτσι 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*, η οποία καθορίζει τις υποχρεώσεις των πλοίων ως προς την επεξεργασία του έρματος. Στη Συνδιάσκεψη συμμετείχαν 74 χώρες μέλη του IMO, ενώ από τις 31.05.2005 η σύμβαση ήταν ανοιχτή προς οποιαδήποτε χώρα για συμμετοχή. Για την εφαρμογή της πρέπει να επικυρωθεί από 30 χώρες οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 35% της παγκόσμιας εμπορικής χωρητικότητας των πλοίων. Μέχρι το τέλος Απριλίου 2009, 18 χώρες είχαν υιοθετήσει τη Σύμβαση από τις οποίες μόνο δύο προέρχονται από της Ευρωπαϊκή ένωση (Ισπανία και Γαλλία), καθώς και η Νορβηγία. Στόχος των οργανισμών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

σε διεθνές επίπεδο είναι η κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς θαλάσσιου έρματος, η εκπαίδευση του προσωπικού και η υιοθέτηση κανόνων και η προώθηση πρακτικών λύσεων για την αντιμετώπιση του προβλήματος πάνω στο πλοίο. Ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι ότι το κάθε πλοίο πρέπει να διαθέτει σύστημα επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος, το οποίο θα είναι σε συμφωνία με τα πρότυπα λειτουργίας.

Μετά την επικύρωση της Σύμβασης, απαιτούνται 12 μήνες για να τεθούν σε εφαρμογή οι όροι της. Η Σύμβαση αποτελείται από Άρθρα (Articles) και από Παράρτημα (Annex) το οποίο περιέχει τεχνικές οδηγίες και όρους όσον αφορά τους Κανονισμούς (Regulations) τον έλεγχο και την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος.

Ο Πίνακας 1.2 παρουσιάζει τις πέντε ενότητες των Κανονισμών για τον έλεγχο και τη

Πίνακας 1.2 Ενότητες της Σύμβασης

Ενότητα	Περιγραφή
A	Γενικές Διατάξεις, Ορισμούς, Γενικές Εφαρμογές, Εξαιρέσεις, Απαλλαγές, ισοδύναμα συμμόρφωσης
B	Προϋποθέσεις για τη διαχείριση και τον έλεγχο των πλοίων, Διαχείριση έρματος
C	Ειδικοί όροι συγκεκριμένων περιοχών
D	Πρότυπα Διαχείρισης έρματος
E	Προϋποθέσεις για την επισκόπηση και τη πιστοποίηση της διαχείρισης του έρματος

Σύμφωνα με τη Σύμβαση, οι λιμενικές αρχές είναι αρμόδιες για την επιθεώρηση και την πιστοποίηση των πλοίων, ενώ ο καπετάνιος του πλοίου οφείλει να διατηρεί το βιβλίο καταγραφής έρματος (Ballast water record), αλλά και να εφαρμόζει το Πλάνο διαχείρισης έρματος (Ballast water management plan) το οποίο αποτελεί μια λεπτομερή περιγραφή των πρακτικών που πρέπει να εφαρμοστούν κατά τη διαχείριση του έρματος.

Συνοπτικά για το προσωπικό των πλοίων η Σύμβαση πρότεινε:

- Εκπαίδευση του προσωπικού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

- 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

Ενώ για τις λιμενικές αρχές πρότεινε τα ακόλουθα:

- 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.

Σύμφωνα με τον Κανονισμό D-2 Ballast Water Performance Standard, ένα σύστημα επεξεργασίας έρματος θα πρέπει να ικανοποιεί δύο πλαγκτονικούς δείκτες και τρεις που αφορούν στη δημόσια υγεία. Ο Πίνακας 1.3 παρουσιάζει αναλυτικά τους δείκτες με τα αντίστοιχα όρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Πίνακας 1.3 Κανονισμοί απόρριψης οργανισμών σύμφωνα με τον Κανονισμό D-2

Οργανισμός Δείκτης	Κανονισμός απόρριψης έρματος
Phytoplankton/zooplankton $\geq 50 \mu\text{m}$	<10 viable organisms per m^3
Phytoplankton/zooplankton 10 – 50 μm	<10 viable organisms per mL
Toxicogenic <i>Vibrio cholerae</i> (O1 and O139)	<1 cfu* per 100 mL
<i>Escherichia coli</i>	<250 cfu* per 100 mL
Intestinal enterococci	<100 cfu* per 100 mL

*cfu = colony forming unit

Σύμφωνα με τη Σύμβαση μεταξύ του 2009 και του 2016 τα πλοία θα πρέπει να διαθέτουν σύστημα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος. Το χρονοδιάγραμμα είναι διαφορετικό για τα υπό κατασκευή πλοία σε σχέση με τα ήδη υπάρχοντα. Ο Πίνακας 1.4 παρουσιάζει το χρονοδιάγραμμα εφαρμογής της Σύμβασης όπως αυτό ορίζεται στον Κανονισμό B-3. Ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι το κάθε πλοίο να διαθέτει σύστημα επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος, πριν την απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον, το οποίο θα είναι σε συμφωνία με τα πρότυπα λειτουργίας.

Πίνακας 1.4 Χρονοδιάγραμμα εφαρμογής της Σύμβασης σύμφωνα με τον Κανονισμό B-3 Ballast Water Management for Ships

Χωρητικότητα έρματος (m^3)	Χρονολογία κατασκευής πλοίου			
	Πριν 2009	2009+	2009-2011	2012+
<1500	Ανταλλαγή έρματος ή επεξεργασία έως το 2016 Επεξεργασία έρματος μετά το 2016	Επεξεργασία έρματος μόνο		
1500-5000	Ανταλλαγή έρματος ή επεξεργασία έως το 2014 Επεξεργασία έρματος μετά το 2014	Επεξεργασία έρματος μόνο		

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

>5000	Ανταλλαγή έρματος ή επεξεργασία έως το 2016 Επεξεργασία έρματος μετά το 2016		Ανταλλαγή έρματος ή επεξεργασία έως το 2016 Επεξεργασία έρματος μετά το 2016	Επεξεργασία έρματος μόνο
-------	---	--	---	--------------------------

Τον Ιούλιο του 2005 η MEPC υιοθέτησε τις 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 Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments (BWM Convention)*. Οι Οδηγίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα που αφορά την καταλληλότητα της διαχείρισης του έρματος, την έγκριση συστημάτων και τεχνικών επεξεργασίας έρματος, πλαίσια ανάπτυξης και διαχείρισης τεχνολογιών έρματος, ανταλλαγή έρματος και τέλος λεπτομερή διαδικασία της έγκρισης των συστημάτων που χρησιμοποιούν ενεργές ουσίες. Ο Πίνακας 1.5 παρουσιάζει αναλυτικά τις Οδηγίες που έχουν συμπεριληφθεί στην Συνθήκη.

Πίνακας 1.5 Οδηγίες και διαδικασίες της Σύμβασης

Έγγραφο	Οδηγία	Κανονισμός
G1	Οδηγία για τις εγκαταστάσεις υποδοχής καταλοίπων <i>Guideline for sediment reception facilities</i>	MEPC.152 (55)
G2	Οδηγία για δειγματοισμό έρματος <i>Guidelines for ballast water sampling</i>	MEPC.173 (58)
G3	Οδηγία για το ισοδύναμο συμμόρφωσης για τη διαχείριση έρματος <i>Guideline for ballast water management equivalent compliance</i>	MEPC.123 (53)
G4	Οδηγία για διαχείριση επεξεργασίας έρματος και ανάπτυξη διαχειριστικών σχεδίων επεξεργασίας <i>Guideline for ballast water management and development of ballast water management plans</i>	MEPC.127 (53)
G5	Οδηγία για εγκαταστάσεις υποδοχής έρματος	MEPC.153 (55)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

	<i>Guideline for ballast water reception facilities</i>	
G6	Οδηγία για ανταλλαγή έρματος <i>Guideline for ballast water exchange</i>	MEPC.124 (53)
G7	Οδηγίες για μελέτες επικινδυνότητας σύμφωνα με τον Κανονισμό A4 <i>Guidelines on risk assessments under Regulation A4</i>	BLG ⁱ 11
G8	Οδηγία για την έγκριση συστημάτων επεξεργασίας έρματος <i>Guidelines for the approval of ballast water management systems</i>	MEPC.125 (53) revised MEPC.174 (58)
G9	Διαδικασία για έγκριση συστημάτων διαχείρισης έρματος που κάνουν χρήση ενεργών ουσιών <i>Procedure for approval of ballast water management systems that make use of active substances</i>	MEPC.126 (53) revised MEPC.169 (57)
G10	Οδηγία για πρωτότυπες τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος <i>Guideline for approval and oversight of prototype ballast water treatment technology programmes</i>	MEPC.140 (54)
G11	Οδηγία για πρότυπα σχεδίασης και κατασκευής σχετικά με την ανταλλαγή έρματος <i>Guideline for ballast water exchange design and construction standard</i>	MEPC.149 (55)
G12	Οδηγία για έλεγχο καταλοίπων στα πλοία <i>Guideline for sediment control on ships</i>	MEPC.150 (55)
G13	Οδηγίες για πρόσθετα μέτρα συμπεριλαμβανόμενων καταστάσεων άμεσης ανάγκης <i>Guidelines for additional measures including emergency situations</i>	MEPC.161 (56)
G14	Οδηγίες για τον καθαρισμό περιοχών για ανταλλαγή έρματος <i>Guidelines on designation of areas for ballast water exchange</i>	MEPC.151 (55)
G15	Οδηγίες για τις επιθεωρήσεις κράτους λιμένων <i>Guidelines for port state control</i>	FSI ⁱⁱ 16

ⁱBLG: Bulk Liquid and Gases, υποεπιτροπή του IMO ⁱⁱFSI: Flag State Implementation, υποεπιτροπή του IMO

1.4 Διαδικασία πιστοποίησης τεχνολογιών

Η MEPC απευθύνθηκε στη συμβουλευτική επιστημονική Αρχή του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών GESAMP (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Η επιτροπή επικεντρώνεται σε θέματα που αφορούν την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Δημιουργήθηκε το GESAMP BWWG –

Ballast Water Working Group που εξετάζει τις αιτήσεις των φορέων για τη χορήγηση του πιστοποιητικού καταλληλότητας τεχνολογιών (Basic & Final) και εν συνεχεία στη συνεδρία της MEPC χορηγείται η ανάλογη πιστοποίηση.

Για τη χορήγηση της πιστοποίησης οι φορείς θα πρέπει να λάβουν υπόψη τον Κανονισμό που καθορίζεται από τον *Οδηγία για έγκριση συστημάτων επεξεργασίας έρματος - G8*. Επιπρόσθετα πολλές τεχνολογίες παράγουν ή χρησιμοποιούν ουσίες ή οργανισμούς οι οποίες μπορεί να επιδράσουν θετικά ή αρνητικά στους υδάτινους και παθογόνους οργανισμούς. Σύμφωνα με τον Κανονισμό A-1.7 τα συστατικά ονομάζονται ενεργές ουσίες (Active Substance) και οι επικείμενες τεχνολογίες θα πρέπει να είναι εναρμονισμένες και με την *Διαδικασία για έγκριση συστημάτων διαχείρισης έρματος που κάνουν χρήση ενεργών ουσιών -G9*.

Αν ένα σύστημα χρησιμοποιεί ενεργές ουσίες θα πρέπει να ακολουθηθούν τα επόμενα βήματα:

- 1^ο Βασική έγκριση περιβαλλοντικών όρων για την απόρριψη του έρματος η οποία χορηγείται από το GESAMP-BWWG
- 2^ο Έγκριση του συστήματος μέσω χερσαίων και εν πλω δοκιμών από το Flag State
- 3^ο Τελική έγκριση περιβαλλοντικών όρων για την απόρριψη του έρματος η οποία χορηγείται από το GESAMP-BWWG
- 4^ο Πιστοποιητικό έγκρισης χορηγείται από το Flag State

Αν ένα σύστημα δεν χρησιμοποιεί ενεργές ουσίες τότε παραλείπεται το δεύτερο και το τελευταίο βήμα. Οι χερσαίες δοκιμές διαρκούν από έξι εβδομάδες έως έξι μήνες ενώ οι

εν πλώ δοκιμές διαρκούν έξι μήνες. Για τις χερσαίες δοκιμές των τεχνολογιών επεξεργασίας έρματος, έχουν κατασκευαστεί διάφορες εγκαταστάσεις δοκιμής.

1.4.1 Μονάδες πιστοποίησης τεχνολογιών

Η πρώτη εγκατάσταση *Ballasttech-NIVA*⁹ δημιουργήθηκε, από το Νορβηγικό Ινστιτούτο Υδάτινης Έρευνας (NIVA) στη πρωτεύουσα της Νορβηγίας. Άλλες εγκαταστάσεις είναι το *NRL Ballast Water Test Facility*¹⁰, στο Εργαστήριο Ναυτικής Έρευνας στο Key West της Φλόριντα των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (ΗΠΑ) και οι εγκαταστάσεις του Βασιλικού Ινστιτούτο της Ολλανδίας (NIOZ¹¹) το οποίο και συμμετέχει στο Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα Interreg IV *Ballast water opportunity for North Sea Region* (2009-2013). Στο Maryland επίσης των ΗΠΑ, έχει κατασκευαστεί πρόσφατα το *Maritime Environmental Resource Center* (MEPC¹²).

Ο ρόλος των εγκαταστάσεων δοκιμής των τεχνολογιών έγκειται στα ακόλουθα:

- Δοκιμή των τεχνολογιών επεξεργασίας έρματος κατά την έρευνα και την ανάπτυξη
- Πιστοποίηση των μονάδων επεξεργασίας έρματος σύμφωνα με τους διεθνείς κανόνες
- Δοκιμή της βιοδραστηριότητας του έρματος μετά την επεξεργασία και μετά την απόρριψη στο υδάτινο περιβάλλον
- Έλεγχος της τήρησης του Κανονισμού D2
- Εκπαίδευση του προσωπικού και των λιμενικών αρχών
- Έρευνα σε ακαδημαϊκό και στρατηγικό επίπεδο

1.5 Πρόγραμμα Globallast 2

Για την επίτευξη της διαδικασίας της επικύρωσης της Σύμβασης από περισσότερες χώρες αποφασίστηκε η χρηματοδότηση του Προγράμματος με τίτλο *Building partnerships to assist developing countries to reduce the transfer of harmful aquatic organisms in ship's ballast water* και αποτελεί συνέχιση του Προγράμματος *Globallast*. Το Πρόγραμμα θα έχει πενταετή διάρκεια (2008-2012) και ορίζει πέντε περιοχές υψηλής προτεραιότητας που είναι η Καραϊβική, η Μεσόγειος Θάλασσα, η Ακτή Ειρηνικού Ωκεανού της Νοτίου Αμερικής, η Ερυθρά Θάλασσα με τον Κόλπο του Aden και η Δυτική Ακτή της Αφρικανικής ηπείρου. Η περιοχή του Νότιου Ειρηνικού Ωκεανού θα συμπεριληφθεί στο πρόγραμμα με σκοπό την ανάπτυξη στρατηγικών για τη διαχείριση του έρματος των πλοίων.

Τον Ιανουάριο του 2008, η REMPEC (Regional Marine Pollution Emergency response centre for the Mediterranean sea) καθόρισε την έναρξη του Προγράμματος στην περιοχή της Μεσογείου. Η REMPEC σε συνεργασία με την Regional Activity Centre for Specially Protected Areas (RAC/SPA) θα συντονίζουν και θα διευκολύνουν την διεξαγωγή έξι training courses και workshops καθώς και τρεις συναντήσεις Regional Task Force (RTF) Meetings. Το Πρόγραμμα έχει ως στόχο την ενίσχυση ευπαθών αναπτυσσόμενων χωρών στην κατανόηση των μηχανισμών για την διαχείριση και τον έλεγχο του θαλάσσιου έρματος και των ιζημάτων και επιπρόσθετα στην εύρεση λύσεων για την ελαχιστοποίηση της μεταφοράς των αλλόχθονων ειδών μέσω του θαλάσσιου έρματος. Το Σεπτέμβριο του 2008 πραγματοποιήθηκε στο Dubrovnik της Κροατίας υπό

την αιγίδα του REMPEC στο πλαίσιο του Προγράμματος το πρώτο Task Force Meeting. Το δεύτερο θα διεξαχθεί το 2010 και το τελευταίο το 2013.

1.6 Ίδρυση GIA

Η περαιτέρω επίσπευση της υπογραφής της Συνθήκης από περισσότερες χώρες ώθησε τον IMO να συνεργαστεί και με τον ιδιωτικό τομέα αφού μακροπρόθεσμα αποτελεί τον κύριο αποδέκτη των αποφάσεων της. Κατά τη διεξαγωγή του Προγράμματος *Globalballast*, ο ιδιωτικός τομέας συνέβαλε οικονομικά και τεχνικά στην υλοποίησή του. Καθιερώθηκε έτσι μια πρωτοποριακή Παγκόσμια Συμμαχία Βιομηχανίας για την Θαλάσσια Βιοασφάλεια¹³ (Global Industry Alliance for Marine Biosecurity: GIA) με τη συμμετοχή του δημόσιου και ιδιωτικού τομέα. Μέχρι τώρα συμμετέχουν σημαντικοί ναυτιλιακοί φορείς, όπως η BP Shipping¹⁴, η Vela Marine International¹⁵, η Daewoo Ship Building¹⁶, και η APL¹⁷ και στα επόμενα χρόνια ο αριθμός τους θα αυξηθεί. Οι εταιρείες θα είναι ο κύρια πηγή χρηματοδότησης για την εφαρμογή των επιλεγόμενων έργων που συμμετέχουν στο πρόγραμμα *Globalballast*. Η πρωτοβουλία έλαβε χώρα στα κεντρικά γραφεία του IMO μόλις το Μάρτιο του 2009. Ο στόχος της GIA είναι η μείωση της μεταφοράς αλλόχθονων ειδών μέσω του θαλάσσιου έρματος και η αντιμετώπιση του προβλήματος με άξονα βιώσιμο και οικονομικώς αποδεκτό σε συνεργασία με το Πρόγραμμα *Globalballast*. Με αυτόν τον τρόπο, η συνεργασία του ιδιωτικού και του δημόσιου φορέα θα μπορέσει να αντεπεξέλθει στην περιβαλλοντική πρόκληση της εισαγωγής αλλόχθονων ειδών σε υδάτινα οικοσυστήματα συνδυάζοντας τους οικονομικούς πόρους με την τεχνογνωσία αντίστοιχα. Η Συνθήκη ορίζει ότι τα πλοία μετά το 2016 θα πρέπει να είναι εξοπλισμένα με συστήματα διαχείρισης θαλάσσιου

έρματος, τα οποία να ικανοποιούν τα πρότυπα λειτουργίας. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη της περαιτέρω δημιουργίας τεχνολογιών και της εφαρμογής διαχειριστικών πλάνων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος.

Η GIA έχει ως στόχο την στήριξη των προσπαθειών για έρευνα και ανάπτυξη τεχνολογιών, και την κοινοποίηση της προόδου που έχει επιτευχθεί σε παγκόσμιο επίπεδο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας. Θα λειτουργεί ως συνδετικός κρίκος μεταξύ των προμηθευτών των τεχνολογιών, των εγκαταστάσεων δοκιμής των τεχνολογιών και των τελικών αποδεκτών των τεχνολογιών. Επίσης θα στηρίζει και θα διευκολύνει τις τεχνολογίες επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος που είναι οικονομικά αποδεκτές, ασφαλείς, πρακτικές και φιλικές προς το περιβάλλον. Τον Ιανουάριο του 2010 θα πραγματοποιηθεί το 1st Global R&D Forum on Emerging Ballast Water Management Systems¹⁸ στο Malmo (Sweden) από την κοινοπραξία IMO-Globallast, το Παγκόσμιο Ναυτιλιακό Πανεπιστήμιο και την GIA και θα πραγματοποιηθεί η συνάντηση όλων των φορέων που ασχολούνται με τα συστήματα διαχείρισης του θαλάσσιου έρματος.

1.7 Τεχνολογίες επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος

Η αναγκαιότητα της εύρεσης πιθανής λύσης στο πρόβλημα της μεταφοράς αλλόχθονων ειδών μέσω του νερού έρματος των πλοίων, οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη τεχνολογιών για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος. Η μέθοδος του επανερματισμού (ballast water exchange) και των διαδοχικών υπερπληρώσεων (ballast water flushing) είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρότινος για την διαχείριση του θαλάσσιου έρματος. Σύμφωνα με την επιστημονική κοινότητα, αποτελεί προσωρινή

λύση καθώς έχει περιορισμούς όσον αφορά την αποτελεσματικότητα στην μη μεταφορά αλλόχθονων ειδών.

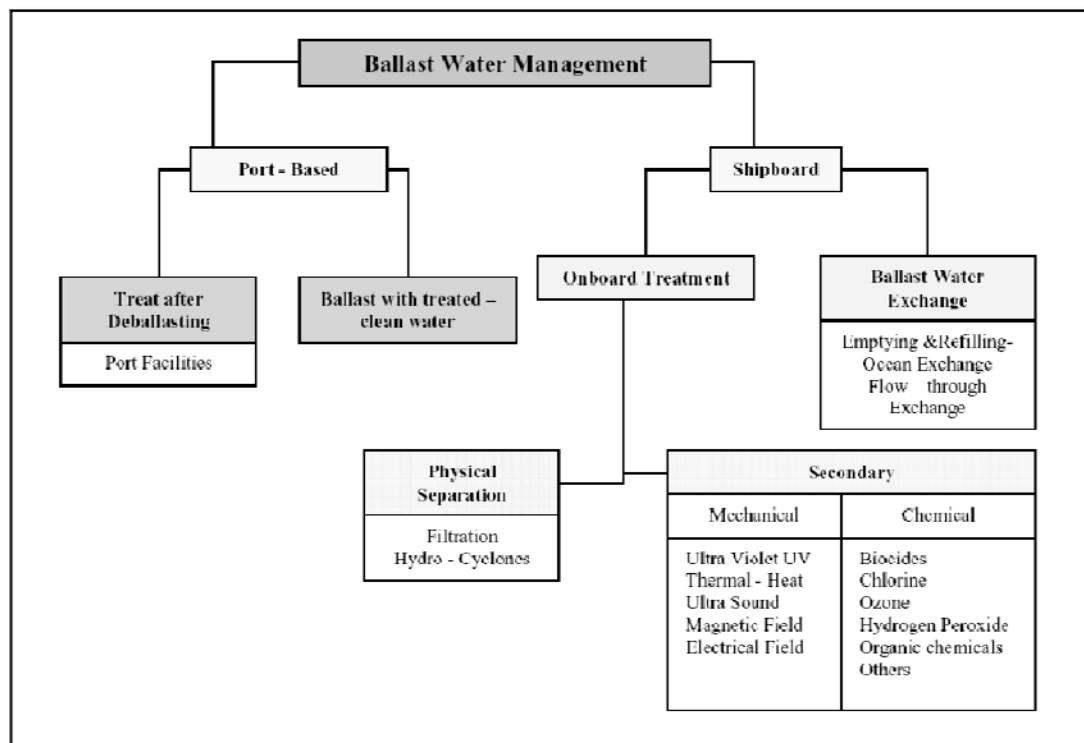
Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί είναι παρεμφερείς με την υφιστάμενες τεχνολογίες επεξεργασίας πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων. Σκοπός της επεξεργασίας είναι η απολύμανση του θαλασσινού νερού και η απομάκρυνση των μικροοργανισμών. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με τον διαχωρισμό που επιτυγχάνεται. Υπάρχουν τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού όπου γίνεται διαχωρισμός με υδροκυκλώνες ή με διηθητικά φίλτρα και μηχανικού διαχωρισμού όπου γίνεται χρήση ακτινοβολίας UV, μαγνητικού και ηλεκτρικού φορτίου καθώς και η χρήση θερμότητας ή ακόμα και ο συνδυασμός αυτών.

Ωστόσο, οι χημικές μέθοδοι παρουσιάζουν τις περισσότερες εφαρμογές. Υπάρχουν συστήματα παραγωγής όζοντος, χλωρίου και άλλων προϊόντων καθώς και ουσίες γνωστές ως βιοκτόνα (biocides) που προστίθενται στις δεξαμενές.

Η επιστημονική κοινότητα δεν έχει καταλήξει σε μια καθολική μέθοδο για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος. Από την άλλη πλευρά οι πλοιοκτήτες ζητούν τεχνολογίες οικονομικές και αποδοτικές. Σε γενικές γραμμές, οι μέθοδοι διαχείρισης πρέπει να ακολουθούν τα παρακάτω κριτήρια⁸.

- Ασφάλεια του πληρώματος και των επιβατών,
- Αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των οργανισμών
- Ευκολία της λειτουργικότητας του συστήματος,
- Αποφυγή ομαλής λειτουργίας του πλοίου και χρόνοι ταξιδιών,
- Κατασκευαστική ακεραιότητα του πλοίου,

- Μέγεθος και κόστος του εξοπλισμού,
- Πιθανή περιβαλλοντική βλάβη και
- Ευκολία των λιμενικών αρχών στην παρακολούθηση της συμμόρφωσης με τους κανονισμούς



Σχήμα 1.1 Τεχνολογίες επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται οι τεχνολογίες επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος όπως προτείνονται από το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας (National Research Council¹⁹⁾)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κατηγορίες των τεχνολογιών αναλυτικά.

1.7.1 Μέθοδος ανταλλαγής θαλάσσιου έρματος- Ballast water exchange

Η μέθοδος 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. Στην πρώτη περίπτωση, πραγματοποιείται πλήρης εκκένωση των δεξαμενών θαλάσσιου έρματος και η πλήρωσή τους με ωκεάνιο νερό, ενώ στη δεύτερη περίπτωση στις δεξαμενές η ανταλλαγή πραγματοποιείται μερικώς. Κρίσιμες παράμετροι στην εφαρμογή των συγκεκριμένων τεχνικών αποτελούν το υδραυλικό σύστημα των πλοίων και η κατασκευή τους καθώς πολλά πλοία παρουσιάζουν σκελετό-γάστρα στον οποίο εναποτίθενται οργανισμοί.

1.7.1.1 Μέθοδος διαδοχικής πλήρωσης-εκκένωσης

Κατά τη διάρκεια του ταξιδιού, πραγματοποιείται πλήρης εκκένωση και εν συνεχεία πλήρωση των δεξαμενών θαλάσσιου έρματος. Για την διεξαγωγή των πληρώσεων και εκκενώσεων χρησιμοποιείται το εγκατεστημένο σύστημα σωληνώσεων εισαγωγής/αναρρόφησης άντλησης των πλοίων. Σύμφωνα με τον IMO κατά την πραγματοποίηση επανερματισμού μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα όσον αφορά την σταθερότητα, την αντοχή λόγω ροπών που αναπτύσσονται στο πλοίο, καθώς και την ευστάθεια. Σύμφωνα με μελέτη των Dames κ.α.²⁰ ο επανερματισμός ήταν αποτελεσματικός σε ποσοστό που κυμαινόταν από 70-90%. Ένα σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου, αποτελεί η μη αποτελεσματικότητά της στην αντιμετώπιση των αλλόχθονων ειδών. Η μέθοδος δεν ήταν ικανή στην απομάκρυνση των οργανισμών κατά τους Hay κ.α.²¹. Επιπρόσθετα παρουσιάστηκε αναποτελεσματικότητα στη διαχείριση των οργανισμών που υπάρχουν στο ίζημα του πυθμένα των δεξαμενών έρματος, καθώς κατά τη διαδικασία της πλήρωσης και εκκένωσης των δεξαμενών το ίζημα που έχει δημιουργηθεί στον πυθμένα των δεξαμενών απαναιωρείται με αποτέλεσμα την αστοχία διαχείρισης των οργανισμών.

Ενδεικτικά αναφέρουμε κάποιες μελέτες που αφορούν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου υπό πραγματικές συνθήκες. Κατά τη διάρκεια τρίμηνου υπερατλαντικού ταξιδιού με το πλοίο MV Leon οι Wonham κ.α.²² προχώρησαν σε ποσοτική ταξινόμηση ειδών φυτοπλαγκτού. Σε πειράματα που πραγματοποίησαν εξέτασαν την αποτελεσματικότητα του επανερματισμού σε παράκτια ύδατα. Οι οργανισμοί απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 93-100%. Οι Drake κ.α.²³ πραγματοποίησαν δοκιμές κατά τη διάρκεια ταξιδιού από την Hadera (Ισραήλ) στην Baltimore (ΗΠΑ) με το πλοίο bulk 'Hadera'. Οι μικροβιακές μετρήσεις (συγκέντρωση βακτηρίων, χλωροφύλλη α, φαιοχρωστικών, μικροβιακή βιομάζα και πυκνότητα σωματιδίων) που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι υπήρχε μία μείωση κατά 1,6-34 φορές σε σχέση με τις αρχικές τιμές.

1.7.1.2 Μέθοδος συνεχούς ροής

Η μέθοδος απαιτεί 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 εν συνεχεία με τη χρήση συσκευών αερισμού και θυρίδων απομακρύνεται από το κατάστρωμα του πλοίου. Σύμφωνα με τους κανονισμούς του IMO ικανοποιητικός όγκος επανακυκλοφορίας θεωρείται ο τριπλάσιος του όγκου της δεξαμενής. Η μέθοδος θεωρείται αρκετά ασφαλής καθώς οι δεξαμενές του πλοίου πληρώνονται συνεχώς κατά τη διάρκεια της ανταλλαγής. Τα μειονεκτήματα επικεντρώνονται κυρίως στην καταπόνηση των αντλιών και των σωληνώσεων και στη διάβρωση του μετάλλου και των προστατευτικών χρωμάτων.

Μία εξελιγμένη μέθοδο συνεχούς ροής αποτελεί η μέθοδος της αραίωσης που απαιτεί την εγκατάσταση πρόσθετων σωληνώσεων. Οι Rigby κ.α.²⁴ και Parsons κ.α.²⁵ πραγματοποίησαν θεωρητικούς υπολογισμούς της δυναμικής της μεθόδου αραίωσης και κατέληξαν ότι αν το 95% του θαλάσσιου έρματος πρέπει να αντικατασταθεί τότε πρέπει να αντληθεί όγκος ίσος με τον τριπλάσιο όγκο της δεξαμενής αποθήκευσης του θαλάσσιου έρματος. Οι Dickman κ.α.²⁶ εξέτασαν το θαλάσσιο έρμα τεσσάρων εμπορικών πλοίων που εκτελούσαν το ταξίδι από Μεξικό για Χονγκ Κόνγκ, συνολικής διάρκειας 21 ημερών. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο λιμάνι προορισμού και διαπιστώθηκε ότι λίγα είδη δινομαστιγωτών και διατόμων κατάφεραν να επιζήσουν καθ' όλη τη διάρκεια του ταξιδιού. Οι Zhang κ.α.²⁷ εξέτασαν σε 34 πλοία την εποχιακή επίδραση στον πληθυσμό των δινομαστιγωτών και διατόμων καθώς και την παλαιότητα των πλοίων. Οι Rigby κ.α.²⁸ εξέτασαν την απομάκρυνση φυτοπλαγκτόν σε προσομοιωμένο θαλασσινό νερό, ενώ οι Kozai κ.α.²⁹ μελέτησαν την ανταλλαγή έρματος μέσω δορυφορικού συστήματος. Οι Mimura κ.α.³⁰ σε ένα ταξίδι από την Ιαπωνία στο Κατάρ εξέτασαν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου ανταλλαγής. Οι Oyvind κ.α.³¹ κατέγραψαν την παγκόσμια κατάσταση της ανταλλαγής έρματος και έγιναν και κάποιες προσπάθειες για την μοντελοποίηση της

Για την ανταλλαγή του θαλάσσιου έρματος απαιτείται η συνεχόμενη λειτουργία των αντλιών για 3 έως 4 ημέρες, με αποτέλεσμα την καταπόνηση των υδραυλικών συστημάτων του πλοίου και την αύξηση της κατανάλωσης των καυσίμων με συνέπεια την αύξηση των αερίων εκπομπών.

Από την άλλη πλευρά όμως εκτελείται κατά τη διάρκεια του ταξιδιού οπότε δεν σπαταλάται χρόνος για την περαιτέρω διαχείριση και φυσικά δεν απαιτείται πρόσθετος



Εικόνα 1.4 Αλλαγή έρματος με τη μέθοδο συνεχούς ροής (IMO)

εξοπλισμός ή κόστος κεφαλαίου για την πραγματοποίηση της μεθόδου. Γενικά η ανταλλαγή έρματος δεν είναι απλή διαδικασία. Το γεγονός ότι δεν είναι αποτελεσματική και μπορεί να προκαλέσει αρνητικά αποτελέσματα στην ασφάλεια του πλοίου καθιστά επιτακτική ανάγκη την δημιουργία νέων τεχνικών επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος.

1.7.2 Επεξεργασία σε επίγειες εγκαταστάσεις (Port based treatment)

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

1.7.2.1 Χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό

Η μέθοδος αφορά τη χρήση καθαρού νερού για τον ερματισμό των δεξαμενών των πλοίων. Αυτό προϋποθέτει την ύπαρξη στο λιμάνι ενός συστήματος επεξεργασίας θαλασσινού νερού. Για το σκοπό αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν φυσικές, μηχανικές, χημικές μέθοδοι ή ακόμα και ο συνδυασμός τους για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος. Η βιοποικιλότητα των διαφόρων θαλάσσιων οικοσυστημάτων δείχνει ότι το κάθε λιμάνι θα πρέπει να διαθέτει ένα αυτόνομο σύστημα επεξεργασίας του θαλασσινού νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η χρήση του καθαρού νερού για τον ερματισμό να έχει

χρησιμοποιηθεί ελάχιστα, καθώς η δημιουργία ενός δικτύου λιμανιών που θα διαθέτουν το καθένα διαφορετικό σύστημα επεξεργασίας έρματος προϋποθέτει υψηλό κόστος κατασκευής και συντήρησης.³²

1.7.2.2 Χρήση ανακυκλωμένου έρματος για τον ερματισμό

Το θαλάσσιο έρμα μεταφέρεται σε επίγειες εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Σε πολλά λιμάνια είναι εφικτή η δημιουργία εγκαταστάσεων λόγω της χωρικής διαθεσιμότητας. Το μέγεθος αυτών των εγκαταστάσεων εξαρτάται από τον αριθμό, την ώρα και τον τύπο των πλοίων που αφίχθηκαν και αναχώρησαν. Επιπλέον, το σύστημα σωληνώσεων πρέπει να είναι κατάλληλο να υποστηρίξει τη μεταφορά του ύδατος μεταξύ των πλοίων και των εγκαταστάσεων. Στις επίγειες εγκαταστάσεις υπάρχει η δυνατότητα αποθήκευσης του επεξεργασμένου έρματος και η επαναχρησιμοποίησή του μέσω ανταλλαγής με μη επεξεργασμένο άλλου πλοίου. Τα λιμάνια της Δυτικής Ακτής των ΗΠΑ προωθούν την επίγεια διαχείριση έρματος και την εναρμόνιση με τους τοπικούς νόμους που αφορούν στην περιβαλλοντική πολιτική³³. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία βρίσκει αντίθετο τον IMO, καθώς με αυτόν τον τρόπο προωθούνται τοπικά συστήματα διαχείρισης θαλάσσιου έρματος. Το πρόβλημα όμως παρουσιάζεται σε παγκόσμια κλίμακα και η εύρεση αποτελεσματικών λύσεων πρέπει να είναι οικουμενική.

Ένα παράδειγμα αποτελεί ο τερματικός σταθμός Valdez Marine Terminal στο Prince William Sound της Alaska. Η εγκατάσταση λειτουργεί εδώ και πολλά χρόνια και ως στόχο έχει την απομάκρυνση των υπολειμμάτων αργού πετρελαίου από τις δεξαμενές θαλάσσιου έρματος. Έχει σχεδιαστεί να διαχειρίζεται $125 \cdot 10^3$ κυβικά έρματος καθημερινά.

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

1.7.3 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος στο πλοίο

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες: ο πρωτεύων διαχωρισμός που περιλαμβάνει τα συστήματα διήθησης και υδροκυκλώνων και ο δευτερεύων διαχωρισμός που περιλαμβάνει πλήθος μηχανικών και χημικών μεθόδων είτε ανεξάρτητα είτε σε συνδυασμό. Οι πιο διαδεδομένες μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας του έρματος είναι η θερμική επεξεργασία, η υπεριώδης ακτινοβολία, η τεχνική των υπερήχων και το μαγνητικό και ηλεκτρικό πεδίο. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση βιοκτόνων, χλωρίου, όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου, διοξειδίου του χλωρίου και άλλα. Η καταλληλότητα των τεχνικών αυτών βασίζεται στη βιολογική τους αποτελεσματικότητα, καθώς και στην προσαρμοστικότητά τους στα συστήματα άντλησης.

1.7.3.1 Πρωτεύων διαχωρισμός

Αποτελείται από δύο μεθόδους: τη Διηθητική μέθοδο και την Κυκλωνική μέθοδο.

Διηθητική μέθοδος

Οι περισσότερες τεχνικές διήθησης είναι αποτελεσματικές για την επεξεργασία ιζημάτων και τη διαχείριση πολλών τύπων οργανισμών. Πραγματοποιείται συνήθως κατά τη διάρκεια του ερματισμού. Έτσι οι οργανισμοί που μπορεί να κατακρατηθούν έχουν τη δυνατότητα να επιστρέψουν στο φυσικό τους περιβάλλον. Σύμφωνα με τον Κανονισμό D2 του IMO καθορίζονται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για το μέγεθος των οργανισμών. Σε περίπτωση πλαγκτονικών οργανισμών η επιλογή φίλτρου μεγέθους πόρων μεταξύ 10-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

50 μm θα είναι ικανή για την απομάκρυνση τους. Με τη διηθητική μέθοδο δεν απομακρύνονται οι μικρότεροι οργανισμοί όπως βακτήρια, ιοί και τοξικά άλγη.

Κυκλωνική μέθοδος

Η κυκλωνική μέθοδος πραγματοποιείται με τη χρήση υδροκυκλώνων και οφείλεται στην επίδραση των φυγόκεντρων δυνάμεων, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τον διαχωρισμό των οργανισμών από το έρμα. Η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από την πυκνότητα και το μέγεθος των οργανισμών, καθώς επίσης και την ταχύτητα περιστροφής και τον χρόνο παραμονής. Ο Πίνακας 1.6 παρουσιάζει μια περίληψη των ερευνών που έχουν διεξαχθεί με τη χρήση διηθητικής ή κυκλωνικής μεθόδου.

Πίνακας 1.6 Χρήση μεθόδων πρωτεύοντος διαχωρισμού

Μέθοδος	Παροχή	Εξεταζόμενος θαλάσσιος οργανισμός	Ποσοστό απομάκρυνσης	Πηγή
Διήθηση	6 tons/h	<i>Zebra mussel</i>	>70%	34
Διήθηση/Κυκλώνας	M/V Regal Princess 199,8 m ³ /h	Ζωοπλαγκτόν Φυτοπλαγκτόν Μακροζωοπλαγκτόν Μικροζωοπλαγκτόν Dinoflagellates	30% 30% 95% >90% 95%	35,36
Κυκλώνας/UV	312-350 m ³ /h	<i>Skeletonema costatum</i> , <i>Thalassiosira</i> sp., <i>Chaetoceros gracile</i> , copepodes	NR*	37
Διήθηση	340 m ³ /h	Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν	30-90%	38
Υδροκυκλώνας	5,7 m ³ /min	Ζωοπλαγκτόν	60%	39
Διήθηση	25-75 m ³ /hrm ² (crumb material)	Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν	50-58% 70-90%	40,41,42
Διήθηση	530 m ³ /h	Φυτοπλαγκτόν	70% (24h)	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Διήθηση	2 m ³ /h	<i>Chlorella</i> sp.	93%	⁴⁴
Διήθηση/UV	100-3000 m ³ /h	<i>Artemia</i> sp., Nauplius larva <i>Artemia</i>	13,7%, 8,3%	³³

Οι Dardeau κ.α.³⁴ σχεδίασαν και εφάρμοσαν ένα σύστημα διήθησης σε δημόσιες εγκαταστάσεις για τον έλεγχο των μυδιών-ζέβρα (*zebra mussel*). Η απομάκρυνση ανερχόταν σε ποσοστά μεγαλύτερα του 70%. Άλλοι ερευνητές³⁵, πραγματοποίησαν πειράματα στα φορτηγά πλοία M/V Algonorth και M/V Regal Princess του Canadian Algoma Central Marine's bulk carriers κάνοντας χρήση πολυεπίπεδων φίλτρων και ενός κυκλονικού συστήματος ως πρωτεύον σύστημα επεξεργασίας σε συνδυασμό με ένα σύστημα υπεριώδους ακτινοβολίας ως δευτερεύον σύστημα. Εξετάστηκαν οι πληθυσμοί ζωοπλαγκτού, φυτοπλαγκτού, βακτηρίων και ιών. Κατά τη διάρκεια δοκιμών στο πλοίο M/V Regal Princess, ο κυκλωνικός διαχωρισμός ήταν ικανός στην απομάκρυνση του ζωοπλαγκτού σε ποσοστό μεγαλύτερο του 30%, ενώ στην περίπτωση του φυτοπλαγκτού τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαινόταν σε χαμηλότερα επίπεδα. Στην περίπτωση των βακτηρίων και των ιών δεν παρουσιάστηκε κάποια απομάκρυνση. Ο διαχωρισμός με τη χρήση πολυεπίπεδων φίλτρων οδήγησε σε υψηλότερα ποσοστά που κυμαίνονταν πάνω από 95 % για τη περίπτωση μακροζωοπλαγκτού και πάνω από 90% για μικροζωοπλαγκτόν. Επίσης σημειώθηκε μείωση της συγκέντρωσης της chl-a σε ποσοστό του 30%, ενώ για την συνομοταξία των δινομαστιγωτών το ποσοστό ανήλθε στο 95%. Δεν παρουσιάστηκε απομάκρυνση των βακτηρίων και των ιών.

Οι Parsons κ.α.³⁶ εγκατέστησαν πιλοτικό σύστημα σε πλοίο και πραγματοποίησαν δοκιμές χρησιμοποιώντας φίλτρα πόρων 25, 50 και 100 μm στο Duluth (Λιμάνι

Minnesota). Οι Sutherland κ.α.³⁷ εξέτασαν ένα ολοκληρωμένο σύστημα κυκλώνα-UV για τη θνησιμότητα του ζωοπλαγκτού και των ασπόνδυλων προνυμφών. Εξετάστηκαν τρία κυρίαρχα είδη θαλάσσιου φυτοπλαγκτού *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira sp.* και *Chaetoceros gracile*. Μετά την κυκλωνική επεξεργασία, δεν παρατηρήθηκαν ζωντανά κοπήποδα (copepods). Επιπλέον, οι Parsons κ.α.³⁸ χρησιμοποίησαν τρεις τύπους μηχανικού διαχωρισμού για τη πραγματοποίηση δοκιμών απομάκρυνσης σωματιδίων. ένα αυτοκαθαριζόμενο σύστημα διήθησης σχάρας-επιφανείας με μέγεθος πόρων 50 μm , μία κυκλωνική συσκευή με δυνατότητα απομάκρυνσης σωματιδίων 100 μm και ενός βυθιζόμενου αυτοκαθαριζόμενου συστήματος διήθησης τύπου δίσκου με μέγεθος πόρων 100 μm . Το κυκλωνικό σύστημα παρουσίασε τη χαμηλότερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των σωματιδίων (30%) σε σύγκριση με τα άλλα δύο συστήματα που η αποτελεσματικότητά τους ανήλθε σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%. Οι Waite κ.α.³⁹ κατασκεύασαν σύστημα που αποτελούνταν από έναν υδροκυκλώνα, ένα αυτοκαθαριζόμενο φίλτρο 50 μm και μία μονάδα UV. Η παροχή του συστήματος ήταν 5,7 m^3/min . Με τη διέλευση του νερού διαμέσου του φίλτρου, το μεγαλύτερο μέρος του ζωοπλαγκτού (50%) και ένα μικρό ποσοστό του μικροζωοπλαγκτού αφαιρέθηκαν. Διαπίστωσαν ότι το φίλτρο 50 μm ήταν αποτελεσματικότερο από τον υδροκυκλώνα για την απομάκρυνση του ζωοπλαγκτού και των προνυμφών. Μια μεγάλης κλίμακας μονάδα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος κατασκευάστηκε από τους Tang κ.α.^{40, 41} χρησιμοποιώντας φίλτρα παρασκευασμένα από κατάλοιπα ελαστικών. Ερεύνησαν την επίδραση σχεδιαστικών και λειτουργικών παραμέτρων καθώς επίσης και παραμέτρων ποιότητας νερού. Το φυτοπλαγκτόν και ζωοπλαγκτόν ελέγχθηκαν για ρυθμό παροχής 24,4-73,3 m^3/hm^2 και βάθος φίλτρων 0,6-1,2 m. Η αποδοτικότητα αφαίρεσης του

φυτοπλαγκτού ήταν 58%, ενώ για το μεσοφυτοπλαγκτόν ήταν 50%. Σε μια πρόσφατη μελέτη⁴², τα αποτελέσματα απομάκρυνσης βελτιώθηκαν με τη χρησιμοποίηση ενός φίλτρου με πληρωτικά υλικά ελαστικό/άμμος και της προσθήκης ενός κροκιδωτικού υλικού. Η αφαίρεση του φυτοπλαγκτού αυξήθηκε σε 70%, ενώ για το μεσοφυτοπλαγκτόν ήταν περισσότερο από 90%. Ένα σύστημα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος που αποτελούνταν από ένα σύστημα αντλιών, έναν υδροκυκλώνα, ένα αυτοκαθαριζόμενο φίλτρο με πλέγμα μεγέθους 50 μm και μία εγκατάσταση για τη προσθήκη του χημικού συστατικού για την απολύμανση κατασκευάστηκε από τους Veldhuis κ.α.⁴³. Την περίοδο των δοκιμών στο λιμάνι εφαρμογής υπήρχε έντονη παρουσία *Phaeocystis* και έτσι θεωρήθηκε ως δείκτης ταξινόμησης φυτοπλαγκτού. Σε μια περίοδο 24h το σύστημα υδροκυκλώνα-φίλτρου μείωσε το πληθυσμό *Phaeocystis* κατά 70%. Οι Kong κ.α.⁴⁴ χρησιμοποίησαν κεραμικά φίλτρα μικροπόρων σε συνδυασμό με σύστημα UV για την απομάκρυνση της *Chlorella* (>93%).

1.7.3.2 Δευτερέων διαχωρισμός

Ο δευτερέων διαχωρισμός περιλαμβάνει πλήθος μηχανικών και χημικών μεθόδων είτε ανεξάρτητα είτε σε συνδυασμό. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση βιοκτόνων, χλωρίου, όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου, διοξειδίου του χλωρίου και άλλα.

Μηχανικές μέθοδοι

Οι πιο διαδεδομένες μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας του έρματος είναι η υπεριώδης ακτινοβολία, η θερμική επεξεργασία, η τεχνική των υπερήχων, το μαγνητικό και ηλεκτρικό πεδίο και η αφαίρεση οξυγόνου. Ο Πίνακας 1.7 παρουσιάζει μία σύνοψη της υπάρχουσας βιβλιογραφίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Πίνακας 1.7 Χρήση μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος

Μέθοδος	Παροχή	Εξεταζόμενος θαλάσσιος οργανισμός	Ποσοστό απομάκρυνση	Πηγή
UV	ΔΑ*	<i>Gymnodinium</i> sp. <i>Alexandrium</i> sp <i>Chattonella</i> sp	<6% <40%	4546
UV	2 m ³ /h	Chlorella	87%	44
UV	0,2-1,6 m ³ /h	Various	78-100%	47
UV	ΔΑ*	Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν Βακτήρια	40-99%	48
UV/ Υδροκυκλώνας	312-350 m ³ /h	Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν Βακτήρια	>85%	49
UV	Regal Princess (100-3000 m ³ /h)	<i>Artemia salina</i> <i>Dinoflagellate</i> <i>Prorocentrum</i> <i>Tetraselmis</i> sp.	99,5% 84,7% 87,6%	35
UV/ Διήθηση	Vessel Coral Princess (ΔΑ*)	Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν Βακτήρια	>70%	50
Θέρμανση	Iron Whyalla (50.000tn ballast water)	Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν Βακτήρια	>98%	53
Θέρμανση	Various tests	Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν Βακτήρια	>99%	54
Θέρμανση	85 L/min	Ζωοπλαγκτόν Βακτήρια	90% 95%	55 56
Μικροκύματα	1-2 L/min	Μικροάλγη (<i>Nannochloropsis oculata</i>) Ζωοπλαγκτόν (<i>Artemia</i>) Oyster larvae (<i>Crassostrea virginica</i>)	Complete inactivation	57
Μικροκύματα	1-2 L/min	Κύστες <i>Artemia</i>	100%	58
Υπέρηχοι	ΔΑ*	<i>Artemia salina</i> larvae stage adults κύστες	100% 85% 60%	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

		<i>Dunaliella tertiolecta</i>	40%	
Αφαίρεση οξυγόνου	ΔΑ	Θαλάσσιο ζωοπλαγκτόν	>99%	⁶³
Αφαίρεση οξυγόνου	ΔΑ	Ζωοπλαγκτόν	>90%	⁶⁴

*ΔΑ = Δεν αναφέρεται

Υπεριώδης ακτινοβολία UV

Στην απολύμανση υγρών αποβλήτων και επιφανειακών υδάτων χρησιμοποιείται ευρύτατα η υπεριώδης ακτινοβολία. Έχει αποδειχτεί ότι κατάλληλη δόση υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματική απολύμανση των υγρών αποβλήτων χωρίς την παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων⁴⁵. Η UV ακτινοβολία λειτουργεί με δημιουργία φωτοχημικών αντιδράσεων με τα βιολογικά συστατικά, όπως τα νουκλεϊνικά οξέα (DNA και RNA) και τις πρωτεΐνες. Η αποτελεσματικότητα της UV επεξεργασίας εξαρτάται από το μέγεθος και τη μορφολογία των οργανισμών. Η δόση της ακτινοβολίας UV εκφράζεται σε mWsec/cm² και συνδέεται με τη βιολογική επίδραση. Με την κατάλληλη επιλογή δόσης, οι ιοί, τα βακτήρια και πολλά είδη ζωοπλαγκτόν μπορούν να αδρανοποιηθούν. Το κυριότερο μειονέκτημα της τεχνολογίας είναι ότι δεν παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων στο θαλάσσιο έρμα, θα πρέπει έτσι να προηγείται μια μονάδα επεξεργασίας διήθησης ή κυκλωνικού διαχωρισμού.

Από τους Montani κ.α.⁴⁶ εξετάστηκε η επίδραση της UV στη διαδικασία της βλάστησης κυστών μετά από έκθεση 2 ωρών. Εξετάστηκαν οι κύστες του γένους *Chattonella* sp και βρέθηκε ότι μειώνονται κατά 6% σε σχέση με το αρχικό, ενώ οι κύστες άλλων ειδών

όπως dinoflogellates (*Alexandrium* sp. και *Gymnodinium* sp.) μειώθηκαν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 40% ως προς το αρχικό.

Οι Kong κ.α.⁴⁴ εξέτασαν τους ρυθμούς απενεργοποίησης της ακτινοβολίας UV σε βακτήρια και φυτοπλαγκτόν. Χρησιμοποίησαν μία διάταξη που αποτελούνταν από ένα κεραμικό φίλτρο μικρό-οπών και ένα σύστημα UV. Η απενεργοποίηση των βακτηρίων και της *Chlorella* ανήλθε σε ποσοστά μεγαλύτερα του 87% και 93%, αντίστοιχα.

Ο οργανισμός της *Artemia* sp. χρησιμοποιήθηκε από τους Sassi κ.α.⁴⁷ ως δείκτης για την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας. Η παροχή 200 L/h και η δόση 563 mJ/cm² ήταν ικανές να οδηγήσουν σε μέγιστη μείωση ίση με 78%. Εξετάστηκαν επίσης και άλλοι ζωοπλαγκτονικοί οργανισμοί ως δείκτες (*Nereis virens*, *Acartia tonsa*, *Tisbe battagliai*, *Alexandrium tamarense* και *Thalassiosira pseudonana*), αλλά η θνησιμότητα τους δεν μπορούσε να ξεπεράσει το 56% κάνοντας χρήση της ακτινοβολίας UV.

Από τους Oemcke κ.α.⁴⁸ εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της ακτινοβολίας UV σε ζωοπλαγκτόν, φυτοπλαγκτόν και βακτήρια. Η θνησιμότητα κυμαινόταν μεταξύ 40 και 99%. Οι Sutherland κ.α.⁴⁹ πραγματοποίησαν πειράματα μεγάλης κλίμακας χρησιμοποιώντας ένα σύστημα που αποτελούνταν από έναν υδροκυκλώνα, μία αυτοκαθαριζόμενη σχάρα μεγέθους πόρων 50 μm και μία συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας. Η θνησιμότητα του φυτοπλαγκτονικού πληθυσμού ήταν μεγαλύτερη του 85%. Η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας επεκτάθηκε και στην τοποθέτηση συστημάτων πάνω σε πλοία. Οι Cangelosi κ.α.³⁵ χρησιμοποίησαν ένα σύστημα UV στο πλοίο Regal Princess των Princess Cruises. Η θνησιμότητα των ναυπλίων της *Artemia* sp. ανήλθε σε ποσοστό του 99,5%, ενώ στη περίπτωση μικροαλγών *dinoflagellate*

Prorocentrum minimum and *Tetraselmis* sp. η θνησιμότητα ήταν 84,7% και 87,6%.

Αντίστοιχα, υπήρξε πλήρης απενεργοποίηση των βακτηρίων.

Οι Wright κ.α.⁵⁰ εξέτασαν την τεχνολογία στο πλοίο Coral Princess. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θνησιμότητα του φυτοπλαγκτού, του ζωοπλαγκτού και των βακτηρίων ήταν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 70%.

Θερμική μέθοδος

Κατά τη θερμική μέθοδο επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, υπάρχουν οι ακόλουθες επιλογές: α) η χρήση της θερμότητας των αποβλήτων που παράγονται από τις μηχανές των πλοίων και β) η χρήση της θερμότητας που προέρχεται από τα εφεδρικά συστήματα λεβήτων. Η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την απενεργοποίηση των ανεπιθύμητων ειδών είναι 40°C. Η τεχνολογία μπορεί να λειτουργήσει καλύτερα σε θερμά περιβάλλοντα. Η θερμότητα που απαιτείται για τη θερμική επεξεργασία μπορεί να μειωθεί όπου οι θερμοκρασίες ύδατος είναι σε τροπικά ή θερινά επίπεδα (30°C ή υψηλότερες). Η θερμοκρασία του θαλάσσιου έρματος θα μπορούσε να αυξηθεί με τους ακόλουθους τρόπους: α) σύνδεση του θαλάσσιου έρματος με το σύστημα ψύξης των μηχανών, β) θέρμανση μέσω περάσματος από το σύστημα ψύξης και 3) παράγοντας πρόσθετη θερμότητα. Γενικά, 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 στον κρύο καιρό, την επίδραση της αφαίρεσης θερμότητας στην απόδοση μηχανών, τη δυνατότητα της αυξανόμενης διάβρωσης, και την πιθανότητα της υψηλής συντήρησης των εναλλακτών θερμότητας.⁵¹

Οι Bolch κ.α.⁵² απέδειξαν ότι σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 40°C επιτυγχάνεται ικανοποιητική θνησιμότητα στις κύστες dinoflagellates των *Gymnosporidium catenatum* και *Alexandrium tamarense*.

Το πλοίο ‘Iron Whyalla’ χρησιμοποιήθηκε από τους Rigby κ.α.⁵³ ως μέσο για την διενέργεια ωκεάνιων δοκιμών. Χρησιμοποιήθηκε θερμότητα που προερχόταν από τις μηχανές του πλοίου. Η τεχνική ήταν χαμηλού κόστους και διοχέτευε το θερμαινόμενο νερό στις δεξαμενές έρματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι επιτεύχθηκε πλήρης καταστροφή του ζωοπλαγκτού και μερική επιβίωση του τοπικού φυτοπλαγκτού.

Δύο πιθανά συστήματα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος εξετάστηκαν από τους Thornton κ.α.⁵⁴ το AquaTherm και το SeaSafe-3. Και τα δύο συστήματα ήταν σε θέση να σκοτώσουν ή να αδρανοποιήσουν περισσότερο από το 99% των μικροοργανισμών που υπήρχαν στο θαλάσσιο έρμα. Επίσης, ένα σύστημα υψηλής θερμότητας εγκαταστάθηκε για πειράματα σε πλοίο^{55, 56}. Η παροχή του συστήματος ήταν 85L/min, ενώ η θερμοκρασία κυμαινόταν από 55-80°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θνησιμότητα του ζωοπλαγκτού ήταν κατ’ ελάχιστο 90%, ενώ των βακτηρίων 95%. Όσον αφορά στη συγκέντρωση του φυτοπλαγκτού ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα ώστε να διεξαχθούν πειράματα. Προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος βασιζόμενες στη θερμότητα, αποτελούν τα μικροκύματα, οι υπέρηχοι και τα ηλεκτρικά πεδία.

Μικροκύματα

Τα μικροκύματα παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά θερμότητας σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα θέρμανσης. Από τους Boldor κ.α.⁵⁷ σχεδιάστηκε ένα συνεχές σύστημα θέρμανσης μικροκυμάτων με τις ακόλουθες λειτουργικές παραμέτρους: Η παροχή του συστήματος ποίκιλε από 1 έως 2 L/min, ενώ η ισχύς του συστήματος επιλέχθηκε να έχει

δύο επίπεδα 2,5 και 4,5 kW με αντίστοιχες τιμές θερμοκρασίας 11,8 και 64,9°C. Οι οργανισμοί δείκτες που επιλέγησαν ήταν το μικροάλγος (*Nannochloropsis oculata*), το ζωοπλαγκτόν (*Artemia*) σε δύο στάδια ανάπτυξης και το oyster larvae (*Crassostrea virginica*). Η απενεργοποίηση των επιλεγέντων οργανισμών πραγματοποιήθηκε όταν η θερμοκρασία ήταν 55°C και ο χρόνος παραμονής 200 sec. Το σύστημα εξετάστηκε από τους Balasubramanian κ.α.⁵⁸ για την απενεργοποίηση των κυστών *Artemia*. Χρησιμοποιώντας τις ίδιες παραμέτρους αλλά μικρότερο χρόνο παραμονής, παρατηρήθηκε πλήρης απενεργοποίηση των κυστών της *Artemia*.

Υπέρηχοι

Η τεχνολογία υπερήχων (Ultrasound ή sonication) χρησιμοποιείται ως δευτερεύουσα τεχνολογία επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος. Οι υπέρηχοι έχουν την ιδιότητα όταν εφαρμόζονται σε ένα υγρό μέσο να δημιουργούν ταλαντώσεις. Όταν οι ταλαντώσεις είναι υψηλής έντασης υπάρχει η δυνατότητα να μπορούν να καταστρέψουν μικροοργανισμούς και βακτήρια αποτελεσματικά. Οι Gavand κ.α.⁵⁹ εξέτασαν μια πειραματική διάταξη που ήταν σταθερή σε συχνότητα 1,4 kHz. Οι επιλεγέντες οργανισμοί δείκτες ήταν το πράσινο άλγος *Dunaliella tertiolecta* και η *Artemia salina* σε τρία στάδια ανάπτυξης (κύστες, προνύμφη και ενήλικα). Για χρόνο παραμονής 20 sec, η απομάκρυνση του πράσινου άλγους ήταν σε ποσοστά μικρότερα του 40%, ενώ για την *Artemia salina* τα ποσοστά κυμαινόνταν σε υψηλότερα επίπεδα. Απομάκρυνση 100% επιτεύχθηκε στην περίπτωση των προνυμφών και ακολουθήθηκε από τα ενήλικα (85%) και τέλος τις κύστες (60%). Ο οργανισμός της *Artemia salina* επιλέχθηκε επίσης ως δείκτης από τους Sassi κ.α.⁶⁰. Οι απομακρύνσεις κυμαίνονταν από 84 έως 100% με τα

καλύτερα αποτελέσματα να δίνονται στην παροχή 200 L/h και maximum transducer amplitude ίσο με 50%. Επίσης, εξετάστηκαν οι οργανισμοί *Nereis virens*, *Acartia tonsa*, *Tisbe battagliai*, *Alexandrium tamarense* και *Thalassiosira pseudonana*. Σε όλες τις δοκιμές η θνησιμότητα τους περιοριζόνταν σε ποσοστό 40%. Η μεγαλύτερη μείωση στα επίπεδα της chl *a* ήταν 71% και επιτεύχθηκε με παροχή 400 L/h και εύρος 100%. Ακόμα, ένα σύστημα συχνότητας 19 kHz χρησιμοποιήθηκε από τους Holm κ.α.⁶¹. Εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα σε πληθυσμούς βακτηρίων, ζωοπλαγκτού και φυτοπλαγκτού. Η πειραματική διαδικασία έδειξε ότι χρόνος παραμονής από 3 έως 9 sec ήταν ικανός να οδηγήσει μείωση 90% του ζωοπλαγκτού. Ο χρόνος υποδεκαπλασιασμού (χρόνος που απαιτείται για την θανάτωση του 90% των οργανισμών) κυμαινόταν από 1 έως 22 min στην περίπτωση των βακτηρίων και του φυτοπλαγκτού, ενώ η πυκνότητα ενέργειας υποδεκαπλασιαζόταν σε εύρος 31 έως 1240 J/mL. Όταν σύστημα λειτουργούσε αυτόνομα, ήταν αποδοτικό μόνο για τους πλαγκτονικούς οργανισμούς μεγαλύτερους από 100 μm. Για τους μικρότερους πλαγκτονικούς οργανισμούς (φυτοπλαγκτόν και βακτήρια) απαιτείται πρόσθετο σύστημα επεξεργασίας.

Μαγνητικό και Ηλεκτρικό πεδία

Πραγματοποιείται με τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου σε μία καθορισμένη περιοχή και στην εφαρμογή τάσεως από 15 έως 45 kV. Είτε με τη δημιουργία μαγνητικού πεδίου.

Αφαίρεση οξυγόνου

Τυπικά περιλαμβάνει την εισαγωγή αζώτου ή άλλου φέροντος αερίου υπό μορφή φυσαλίδων μέσα στο θαλάσσιο έρμα με σκοπό τη μείωση του οξυγόνου. Χωρίς επαρκές οξυγόνο, οι περισσότεροι οργανισμοί δεν μπορούν να επιβιώσουν για πολλές μέρες με

εξαίρεση τα αναερόβια βακτήρια που μπορούν να διατηρηθούν σε ανοξικές συνθήκες. Άλλες πιο πολύπλοκες τεχνολογίες αφαίρεσης οξυγόνου περιλαμβάνουν τη χρήση γλυκόζης, μονοξειδίου του άνθρακα ή βιοαντιδραστήρες που περιέχουν σταθερές κλίνες. Όλα τα συστήματα είναι σχεδιασμένα για την κατανάλωση του οξυγόνου που βρίσκεται μέσα στις δεξαμενές θαλάσσιου έρματος.

Η εταιρεία *NEI Treatment Systems, LLC*⁶² παρέχει ένα σύστημα αφαίρεσης οξυγόνου από το θαλάσσιο έρμα. Το σύστημα φέρει την εμπορική ονομασία *Venturi Oxygen Stripping*. Το σύστημα έχει την ικανότητα να μειώσει τα ποσοστά του οξυγόνου σε ποσοστό του 95% και η επεξεργασία πραγματοποιείται όταν το θαλασσινό νερό εισέρχεται στις δεξαμενές αποθήκευσης του έρματος. Το σύστημα χρησιμοποιήθηκε από τους Tamburri κ.α.⁶³ στο Cheseapeake του Maryland. Πραγματοποίησαν πειράματα σε μεσοκόσμους και μελέτησαν την θνησιμότητα του θαλάσσιου ζωοπλαγκτού που περιελάμβανε κωπήποδα, προνύμφες θυσανοπόδων, προνύμφες πολυχαίτων, κλαδοκεραιωτά, ναύπλιους καρκινοειδών, προνύμφες μαλακίων και νηματώδεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θνησιμότητά τους ανήλθε σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%. Τέλος οι Husain κ.α.⁶⁴ χρησιμοποίησαν ένα μείγμα φέροντος αερίου που περιείχε O₂, N₂ και CO₂ σε ποσοστά 2%, 84% και 12 έως 14%, αντίστοιχα. Η θνησιμότητα του ζωοπλαγκτού ανήλθε σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%.

Χημικές μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση βιοκτόνων, χλωρίου, όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου, διοξειδίου του χλωρίου και άλλων. Ο Πίνακας 1.8 παραθέτει συνοπτικά τις χημικές μεθόδους επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος.

Πίνακας 1.8 Χρήση χημικών μεθόδων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος

Μέθοδος	Παροχή	Εξεταζόμενος θαλάσσιος οργανισμός	Ποσοστό απομάκρυνσης	Πηγή
Βιοκτόνα	ΔΑ*	3 οργανισμοί γλυκού νερού	>95%	^{65,66}
Βιοκτόνα	Εργαστηριακή κλίμακα	Βακτήρια	αποτελεσματικό	⁶⁷
Βιοκτόνα	Εργαστηριακή κλίμακα	Θαλάσσιοι οργανισμοί	αποτελεσματικό	⁶⁸
Βιοκτόνα	Εργαστηριακή κλίμακα	Μικροφύκη, κύστες δινομαστιγωτών και βακτήρια	αποτελεσματικό	⁶⁹
Βιοκτόνα (Naphthoquinones)	Εργαστηριακή κλίμακα	Κύστες δινομαστιγωτών	>95%	⁷⁰
Βιοκτόνα	Εργαστηριακή κλίμακα Δοκιμή σε πλοίο	Ενεργή Βιομάζα	>99%	⁷¹
Βιοκτόνα (Chlorine)	ΔΑ*	<i>Gymnodinium catenatum</i> κύστες	100%	⁵²
Βιοκτόνα (Sodium hypochlorite)	5 mg/L 2 mg/L	Βακτήρια Φυτοπλαγκτόν Ζωοπλαγκτόν (<i>Artemia salina</i>)	85,2-100% αποτελεσματικό 15-100%	⁷⁸
Βιοκτόνα (Chlorine)	Bulk carrier Frotargetina (NR*)	Ζωοπλαγκτόν Φυτοπλαγκτόν Βακτήρια	>99%	⁷⁹
Βιοκτόνα (Chlorine dioxide)	ΔΑ*	<i>Alexandrium catenella</i> και <i>Gymnodinium catenatum</i>	>97%	⁸²
Βιοκτόνα (Chlorine dioxide)	ΔΑ*	<i>Gymnodinium catenatum</i> Κύστες	75-98%	⁵²
Βιοκτόνα (NaOCl)	ΔΑ*	Κύστες	>89%	⁸⁰

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Οζόνωση	400 L/h	<i>Bacillus subtilis</i> σπόρια	Μη αποτελεσματικό	84,8485
Οζόνωση	400 L/h	<i>Δινομαστιγωτά</i> άλγη <i>Amphidinium</i> sp.	>98%	⁸⁶
Οζόνωση	ΔΑ*	Ζωοπλαγκτόν Φυτοπλαγκτόν Βακτήρια	99%	⁸⁷
Οζόνωση	ΔΑ*	Ζωοπλαγκτόν Φυτοπλαγκτόν Βακτήρια	90-99%	^{88,89}
Οζόνωση	ΔΑ*	5 είδη θαλάσσιων οργανισμών	>95%	⁹⁰
Οζόνωση	S/T Tonsina (1,3-3,11) *10 ³ m ³	Ζωοπλαγκτόν Φυτοπλαγκτόν Βακτήρια	>96%	⁹¹
Ηλεκτρολυτική μέθοδος	1200 m ³ /h	Φυτοπλαγκτόν Μεσοζωοπλαγκτόν	>99,99% >99%	⁹⁵
Ηλεκτρολυτική μέθοδος	ΔΑ	<i>Vibrio alginolyticus</i>	99,8%	⁹⁶
Ηλεκτρολυτική μέθοδος	2,5 m ³ /h	<i>Artemia</i>	>95%	⁹⁷
Ηλεκτρολυτική μέθοδος	2,5 m ³ /h	<i>Nitzschia closterium</i> , <i>Dicrateria</i> spp. ή <i>Pyramidomonas</i> sp <i>Dunaliella</i> sp., <i>Platymonas</i> <i>Chlorella</i> sp.	100% 89,5% 62,5% 87,5%	⁹⁸

*ΔΑ = Δεν αναφέρεται

Βιοκτόνα

Η προσθήκη των χημικών ουσιών που θα θανάτωνε ή θα αδρανοποιούσε ποικίλους οργανισμούς που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι μια ελκυστική τεχνολογία επεξεργασίας λόγω της ευκολίας εφαρμογής της. Ένα βιοκτόνο μπορεί απλά να τοποθετηθεί στη δεξαμενή και να επιτραπεί η αντίδρασή του για μια καθορισμένη περίοδο. Τα βιοκτόνα είναι μεταξύ των ευρύτατα χρησιμοποιημένων βιομηχανικών και χημικών ουσιών και υπάρχει ευρεία γνώση για τη χρήση τους στην επεξεργασία του

νερού και των υγρών απόβλητων. Τα βιοκτόνα ταξινομούνται σε δύο ομάδες: οξειδωτικά βιοκτόνα και μη οξειδωτικά βιοκτόνα. Η χρήση των βιοκτόνων για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος έχει εξεταστεί επισταμένα.

Μη οξειδωτικά βιοκτόνα

Οι μη οξειδωτικές ουσίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών και περιλαμβάνουν χλωραμίνες (διβρωμονιτριλο-προπιοναμινη), φορμαλδεΰδη, γλουταραλδεΰδη, τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα, διάφορα οργανοθειικά συστατικά, ανιονικά και μη ανιονικά επιφανειοδραστικά (τασιενεργά). Οι Sano κ.α.⁶⁵ εξέτασαν τη χρόνια τοξικότητα (chronic toxicity) της γλουταραλδεΰδης χρησιμοποιώντας οργανισμούς του γλυκού νερού. Πραγματοποίησαν τρία set βιοδοκιμών: μια βιοδοκιμή ανάπτυξης 96 ωρών του οργανισμού *Pseudokirchneriella subcapitata* (*Selenastrum capricornutum*), τρία test αναπαραγωγής-εκκόλαψης με τον οργανισμό *Ceriodaphnia dubia* και ένα χρησιμοποιώντας έμβρυα και προνύμφες πεστρόφων του γένους, *Oncorhynchus mykiss*. Με την εφαρμογή της πρώτης βιοδοκιμής παρατηρήθηκε μείωση της ανάπτυξης των οργανισμών, όταν η συγκέντρωση της γλουταραλδεΰδης ήταν μεγαλύτερη ή ίση του 1 mg/L. Τα έμβρυα και τα ποσοστά θνησιμότητας του *Ceriodaphnia dubia* δεν παρουσίαζαν ευαισθησία ως προς τη συγκέντρωση της γλουταραλδεΰδης. Τα έμβρυα του *Oncorhynchus mykiss* παρουσίαζαν μείωση στο ρυθμό εκκόλαψης κατά 97% με συγκέντρωση γλουταραλδεΰδης 2,5 mg/L. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι εξεταζόμενοι οργανισμοί παρουσίαζαν ευαισθησία στην έκθεση σε γλουταραλδεΰδη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η έρευνά τους επεκτάθηκε στη χρήση της γλουταραλδεΰδης ως βιοκτόνου για την επεξεργασία ανεπεξέργαστου θαλάσσιου έρματος από πλοία που κινούνται στις Μεγάλες Λίμνες (ΗΠΑ).⁶⁶ Δημιούργησαν ένα

μοντέλο για τη μελέτη των πιθανών περιβαλλοντικών επιδράσεων και της αποτελεσματικότητας της γλουταραλδεϋδης. Οι προσομοιώσεις που αναπτύχθηκαν έδειξαν ότι κατά την διάρκεια ωκεάνιων μεταφορών, οι συγκεντρώσεις της γλουταραλδεϋδης μπορούν να διατηρηθούν σε αποτελεσματικά επίπεδα.

Η ερευνητική ομάδα των Chelossi *κ.α.*⁶⁷ εξέτασε την αντιμικροβιακή ικανότητα πέντε βιοκτόνων για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος και του νερού ψύξης. Χρησιμοποιήθηκαν δύο βιοκτόνα αλκυλιωμένων ναφθοκινόνων και τρία εμπορικά βιοκτόνα. Τα αποτελέσματα έδειξαν την αποτελεσματικότητά τους στη μείωση του βακτηριακού φορτίου. Οι Faimali *κ.α.*⁶⁸ εξέτασαν ένα φωτοδιασπώμενο βιοκτόνο Menadione nicotinamide bisulphite (MNB) που αποτελεί συνθετικό παράγωγο της βιταμίνης K. Σε εργαστηριακή κλίμακα και υπό συνθήκες απώλειας φωτός ήταν ικανή η μείωση των θαλάσσιων οργανισμών. Οι ανάγκες της αγοράς δημιούργησαν την παραγωγή νέων μη οξειδωτικών βιοκτόνων. Οι Gregg *κ.α.*⁶⁹ πραγματοποίησαν πειράματα κάνοντας χρήση τριών βιοκτόνων εμπορικά διαθέσιμων για τη μελέτη της αποτελεσματικότητάς τους στη μείωση του πληθυσμού των θαλάσσιων οργανισμών του θαλάσσιου έρματος. Οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το SeaKleen[®] - μία υδατοδιαλυτή σκόνη που περιέχει Menadione – vitamin K (Garnett Inc., Atlanta USA), το Paraclean[®] Ocean – ένα οξειδωτικό μείγμα που αποτελείται από παρακετικό οξύ (Degussa AG, Germany) και το βιοκτόνο Vidrex[®] που περιέχει διοξείδιο του χλωρίου (Grayson, Australia). Τα παραπάνω βιοκτόνα μελετήθηκαν για τον έλεγχο των μικροοργανισμών σε διάφορα συστήματα απολύμανσης και απόσμησης. Το SeaKleen[®] σε συγκέντρωση 2 ppm πέτυχε αποκλεισμό των βλαστικών μικροαλγών. Περίοδος δύο εβδομάδων, ήταν ικανή να οδηγήσει σε πλήρη έλεγχο της θνησιμότητας των κυστών

Gymnodinium catenatum και *Protoceratium reticulatum* χρησιμοποιώντας το SeaKleen[®] σε συγκέντρωση 6 και 10 ppm, αντίστοιχα, ενώ το ίδιο αποτέλεσμα δεν πραγματοποιήθηκε για τις κύστες *Alexandrium catenella* (SeaKleen[®]:10 ppm).

Το Peraclean[®] Ocean ήταν βιοδιασπώμενο για χρονική περίοδο 2-6 εβδομάδων και με αρχική συγκέντρωση 200 ppm. Τα πειράματα έδειξαν ότι σε συγκέντρωση 400 ppm ήταν ικανό στην απενεργοποίηση των κυστών *G. catenatum*, *A. catenella* and *P. reticulatum*. Ο έλεγχος της μικροβιακής ανάπτυξης των *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua* και *Vibrio alginolyticus* επλήλθε με συγκέντρωση από 125 έως 250 ppm.

Το τελευταίο βιοκτόνο που είχε ως βάση το διοξείδιο του χλωρίου Vibrex[®] ήταν το πιο αποτελεσματικό ως προς τα βακτήρια (πλήρης αναστολή με συγκέντρωση 15 ppm). Παρόλο που η εφαρμογή του απαιτεί παρουσία υδροχλωρικού οξέος και η χρήση του δεν ενδείκνυται για την εγκατάσταση πάνω στο πλοίο, η αποτελεσματικότητά του το καθιστά πιθανή επιλογή για την απολύμανση μικροβιακού φορτίου από το θαλάσσιο έρμα.

Η τοξικότητα των ουσιών που προστίθενται στο θαλάσσιο έρμα αποτελεί μία σημαντική παράμετρο έρευνας. Ένα βιοκτόνο για να χρησιμοποιηθεί ως τεχνολογία επεξεργασίας θαλάσσιου 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 νέα προβλήματα στους τοπικούς οργανισμούς. Έτσι οι Wright κ.α.⁷⁰ εξέτασαν την τοξικότητα των ναφθοκινόνων (juglone, plumbagin, menadione και naphthazarin) ως προς το φυτοπλαγκτόν και τα βακτήρια. Η αποτελεσματικότητά τους στην αφαίρεση των κυστών ήταν σε ποσοστό 95%. Οι θερμοκρασιακές συνθήκες μπορεί να προκαλέσουν

μεταβολή στην αποτελεσματικότητα των βιοκτόνων, έτσι οι de Lafontaine κ.α.⁷¹ πραγματοποίησαν πειράματα θαλασσινού και γλυκού νερού χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας το βιοκτόνο Peraclean Ocean. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βιομάζα των οργανισμών μειώθηκε κατά 99% σε περίοδο 2 ημερών.

Μια εκτεταμένη μελέτη των διαθέσιμων βιοκτόνων που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος είναι διαθέσιμη από το Michigan Environmental Science Board Ballast Water Biocides Investigation Panel.⁷²

Οξειδωτικά βιοκτόνα

Τα οξειδωτικά βιοκτόνα χρησιμοποιούνται κυρίως στην επεξεργασία συστημάτων γλυκού νερού και περιλαμβάνουν τη χρήση χημικών ουσιών, όπως χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου⁷³, όζον, βρωμίνη, οξυγονούχα ιόντα του σιδήρου⁷⁴, υπεροξείδιο του υδρογόνου⁷⁵, και παρακετικό οξύ⁷⁶.

Χλώριο

Η χημική ουσία του χλωρίου αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Ανεξάρτητα από τον τρόπο παρασκευής της (αέριο χλώριο ή υποχλωριώδη άλατα), τα κύρια απολυμαντικά είδη είναι το υποχλωριώδες οξύ (ιοντική και αδιάστατη μορφή) και οι χλωραμίνες. Η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής. Το χλώριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τεχνολογία επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, όταν προστεθεί στις δεξαμενές θαλάσσιου έρματος. Σύμφωνα με το Australian Quarantine and Inspection Species (AQIS)⁷⁷, οι δόσεις που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για επαρκή απολύμανση κυμαίνονται από 100 έως 500 mg/L. Σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί όμως και ένα πρωτεύων σύστημα επεξεργασίας, όπως μία συσκευή διήθησης, η

συγκέντρωση του χλωρίου που πρέπει να προστεθεί στις δεξαμενές θαλάσσιου έρματος για απολύμανση είναι της τάξης των 5mg/L. Πριν την απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι επιτακτική η ανάγκη αποχλωρίωσης του επεξεργασμένου θαλάσσιου έρματος. Απαιτείται έτσι η προσθήκη αποχλωριωτικών ουσιών για την απομάκρυνση της περίσσειας του ελεύθερου χλωρίου που δημιουργήθηκε.

Η απενεργοποίηση των κυστών *Gymnodinium catenatum* εξετάστηκε από τους Bolch κ.α.⁵². Ανέφεραν ποσοστά απενεργοποίησης κυστών 100% και 90% για δόσεις χλωρίου 500ppm και 100ppm, αντίστοιχα. Η αποτελεσματικότητα ενός συστήματος χλωρίωσης για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος εξετάστηκε από τους Zhang κ.α.⁷⁸. Η απομάκρυνση των βακτηρίων (αναερόβια 99,8%, *Vibrio* 100%, *E.coli* 85,2%) πραγματοποιήθηκε με δόση υποχλωριώδους νατρίου 5 mg/L. Μελετήθηκε επίσης και η επίδραση του υποχλωριώδους νατρίου στη θνησιμότητα 4 φυτοπλακτονικών ειδών *Nitzschia closterium* (διάτομα), *Dicrateria spp.* (χρυσόφυτα), *Platymonas spp.* (χλωροφύκη) και *Pyramidomonas sp.* (πράσινα άλγη). Η εξεταζόμενη παράμετρος ήταν το LC₉₉. Η απενεργοποίησή τους εξαρτιόνταν από την πυκνότητά τους στο θαλάσσιο έρμα, ενώ η αποτελεσματική δόση κυμαινόταν από 5 έως 100 mg/L. Επιπρόσθετα εξετάστηκε και η θνησιμότητα της *Artemia salina* και βρέθηκε ότι η δόση των 2 mg/L ήταν ικανή για την πλήρη απενεργοποίησή της από το θαλάσσιο έρμα.

Πειράματα επίσης έχουν πραγματοποιηθεί σε σύστημα εγκατεστημένο σε πλοίο. Χρησιμοποιήθηκε το πλοίο Frotargetina και το σύστημα μελετήθηκε από τους Vianna da Silva κ.α.⁷⁹. Εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του χλωρίου σε δόσεις από 1 έως 100 ppm στον πληθυσμό ζωοπλακτού και φυτοπλακτού, καθώς επίσης και η παραγωγή τριαλογονομεθανίων (THM). Η μέγιστη θνησιμότητα του ολικού πλακτονικού

πληθυσμού ανήλθε στο 76,4%. Για την παραγωγή THM, υπολογίστηκε ότι συγκεντρώσεις χλωρίου μεγαλύτερες των 3 ppm οδηγούν σε παραγωγή THM που υπερβαίνουν το όριο των 100 µg/L. Οι κύστες επίσης έχουν μελετηθεί από τους Gray κ.α.⁸⁰ λαμβάνοντας δείγματα ιζήματος από την Λίμνη Erie (Μεγάλες λίμνες, ΗΠΑ). Οι συγκεντρώσεις του υποχλωριώδους νατρίου κυμαίνονταν από 0 έως 10000 mg/L και ο χρόνος επαφής ήταν 24h. Η δόση των 100 mg/L ήταν ικανοποιητική για την απενεργοποίηση του 89% των κυστών.

Διοξείδιο του χλωρίου - ClO_2

Το διοξείδιο του χλωρίου αποτελεί επίσης ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται εναλλακτικά του χλωρίου. Η χρήση του όμως δημιουργεί ανόργανα επιβλαβή στην υγεία παραπροϊόντα, όπως χλωριώδη (ClO_2^-) και χλωρικά (ClO_3^-) ιόντα. Επίσης είναι τοξικό για τους υδάτινους οργανισμούς, αλλά κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να μειωθεί σε πολύ χαμηλά επίπεδα πριν την απόρριψή του στο θαλάσσιο περιβάλλον.⁸¹ Όταν εφαρμόζεται σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά αντιδρά άμεσα με φυσική οργανική ύλη που μπορεί να οξειδωθεί. Το διοξείδιο του χλωρίου είναι ασταθές σε υψηλές συγκεντρώσεις και πρέπει να παρασκευάζεται επιτόπου στη μονάδες επεξεργασίας. Εργαστηριακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν από τους Ichikawa κ.α.⁸² για τη μελέτη της απενεργοποίησης των κυστών *Alexandrium catenella* και *Gymnodinium catenatum*. Τα ποσοστά θνησιμότητας ανήλθαν σε ποσοστά 97 και 100 % με δόσεις διοξειδίου του χλωρίου 100mg/L και 3-6mg/L, αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ο μικροοργανισμός *Chattonella marina* με δόση διοξειδίου του χλωρίου στα 15 mg/L. Ενώ

οι Bolch κ.α.⁵² πέτυχαν την απομάκρυνση των κυστών *Gymnodinium catenatum* σε ποσοστό 98% και με δόση 500mg/L.

Οζόνωση

Το όζον αποτελεί ένα πολύ ισχυρό αλλά ασταθές οξειδωτικό μέσο που έχει την ικανότητα να καταστρέφει ιούς και βακτήρια, συμπεριλαμβανομένων και των σπορίων, όταν χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό μέσο στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων⁸³. Χρησιμοποιείται ευρύτατα τον τελευταίο αιώνα ως απολυμαντικό στην Ευρώπη και σε μικρότερη κλίμακα στις ΗΠΑ⁴⁵. Η θαλάσσια χημεία του όζοντος διαφέρει από τη χημεία του στα επιφανειακά νερά, λόγω της παρουσίας βρωμιούχων ιόντων στο θαλασσινό νερό. Η δυνατότητα χρησιμοποίησης του όζοντος ως τεχνολογία επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος εξετάστηκε από τους Oemcke κ.α.^{84, 85} Για τα πειράματά τους χρησιμοποίησαν σπόρια *Bacillus subtilis* ως οργανισμό δείκτη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το όζον δεν είναι κατάλληλο για τον έλεγχο των σπορίων των οργανισμών στο θαλάσσιο έρμα. Οι εφαρμοζόμενες δόσεις όζοντος ήταν 9 mg/L (pH=7) και 14 mg/L (pH=8,2) που οδήγησε σε 99,99% (4-log) απενεργοποίησης των σπορίων *Bacillus subtilis*. Το 2005⁸⁶ εξέτασαν τη δυναμικότητα του όζοντος στην απομάκρυνση του θαλάσσιου δινομαστιγωτού *Amphidinium* sp. και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για την απομάκρυνση του απαιτούνται μεγάλες συγκεντρώσεις όζοντος. Στη συγκεκριμένη μελέτη, απαιτήθηκαν για 4-log απενεργοποίηση, η συγκέντρωση όζοντος να κυμαίνεται από 5 έως 11 mg/L, ο χρόνος επαφής να είναι ίσος με 6h. Μία σύγκριση τεσσάρων πιθανών τεχνολογιών για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος πραγματοποιήθηκε από τους Viitasalo κ.α.⁸⁷. Οι τεχνικές που μελετήθηκαν ήταν σύστημα οζόνωσης, UV, υπερήχων (US) και υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂ για την

απομάκρυνση του ζωοπλαγκτού από το θαλασσινό νερό. Το πλήθος των συστημάτων παρουσίασαν αποτελεσματικότητα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99% για την απομάκρυνση του ζωοπλαγκτού. Το όζον ως ουσία είναι ιδιαίτερα ασταθής όπως αναφέραμε παραπάνω. Ένα σύστημα οζόνωσης θα πρέπει να εγκατασταθεί πάνω στο πλοίο για την επεξεργασία του νερού που προέρχεται ή προορίζεται για τις δεξαμενές του θαλάσσιου έρματος. Από τους Perrins κ.α.⁸⁸ μελετήθηκε η παραγωγή και η διάσπαση του ολικού υπολειμματικού οξειδωτικού (TRO) σε δείγματα που προήλθαν από διάφορα θαλάσσια οικοσυστήματα λιμανιών των ΗΠΑ και στα οποία είχε εφαρμοστεί οζόνωση. Η μελέτη επεκτάθηκε επίσης στις επιπτώσεις της οζόνωσης σε άλλες παραμέτρους. Την ίδια χρονιά, αξιολόγησαν τη βιολογική ικανότητα του όζοντος για την επεξεργασία θαλασσινού νερού πραγματοποιώντας πειράματα μεσοκοσμικής κλίμακας (280L)⁸⁹. Το σύστημα της οζόνωσης ήταν αποτελεσματικό στην απομάκρυνση όλων των ειδών που υπήρχαν στο προσομοιωμένο θαλάσσιο έρμα με αρχικά επίπεδα του TRO από 2 έως 5 mg/L. Η τοξικότητα των συστημάτων παραγωγής όζοντος στο θαλασσινό νερό είναι μία παράμετρος που οι Jones κ.α.⁹⁰ προσδιόρισαν χρησιμοποιώντας τεχνητό θαλασσινό νερό και πέντε είδη θαλάσσιων οργανισμών σε πειράματα μικρής χρονικής διάρκειας (<5h). Τα αποτελέσματά τους αποτέλεσαν τη βάση για τη βελτίωση των συστημάτων οζόνωσης στην επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος. Στο πετρελαιοφόρο πλοίο S/T Tonsina οι Herwig κ.α.⁹¹ εγκατέστησαν ένα σύστημα οζόνωσης και προσδιόρισαν την αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση βακτηρίων, φυτοπλαγκτού και ζωοπλαγκτού. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 99,9%, 99% και 96%, αντίστοιχα.

Ηλεκτρολυτική οξείδωση

Αφορά την μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική. Πραγματοποιείται παρουσία ηλεκτρολύτη, ο οποίος εξασφαλίζει την κίνηση ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αποτελείται από την άνοδο (+) & την κάθοδο (-). Η άνοδος έλκει τα ανιόντα, ενώ η κάθοδος τα κατιόντα (λειτουργούν ως φορείς e^-). Χρησιμοποιεί συνεχές ρεύμα DC για την ομαλή κίνηση των e^- , οπότε απαιτείται η παρουσία μιας μονάδας τροφοδοσίας για τη μετατροπή του εναλλασσόμενου ρεύματος του δικτύου σε συνεχές.

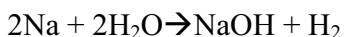
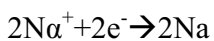
Οι μηχανισμοί της ηλεκτροχημικής απολύμανσης είναι οι κάτωθι:

- Δημιουργούνται ηλεκτροστατικά συστατικά με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των μικροοργανισμών
- Διαταράσσεται η διεισδυτικότητα της κυτταρικής μεμβράνης και έτσι παρεμποδίζεται η πρόσληψη θρεπτικών
- Δεν υπάρχει κυτταρική ανάπτυξη ή διαίρεση

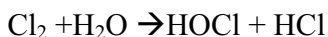
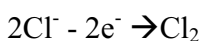
Ως τεχνολογία είναι φιλική προς το περιβάλλον και ικανή για την απενεργοποίηση μεγάλης ποικιλίας μικροοργανισμών. Το μειονέκτημα μας έγκειται στο κόστος του ρεύματος που απαιτείται για τη λειτουργία της ηλεκτρόλυσης.

Ο κύριος ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι το χλωριούχο νάτριο. Η ηλεκτρόλυση του NaCl παράγει χλώριο και νάτριο. Εφαρμόζεται *in situ* για αποφυγή διαχείρισης του δηλητηριώδους χλωρίου. Στην άνοδο και στην κάθοδο λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω ημι – αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Κάθοδος



Άνοδος



Το θαλασσινό νερό περιέχει NaCl σε ποσότητα που κυμαίνεται από 25 έως 30 g/L. Η ηλεκτρολυτική οξείδωση μπορεί να αποτελέσει μια πιθανή τεχνολογία επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη που σημαίνει και πιθανή μείωση κόστους. Επιπλέον ένα σύστημα αποχλωρίωσης είναι αναγκαίο για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος πριν την απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον. Με αυτόν τρόπο θα μειωθούν οι αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να δημιουργηθούν από την παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων χλωρίωσης. Ο πιο διαδεδομένος τύπος ηλεκτροδίου είναι κυλινδρικός με κυλινδρική άνοδο τιτανίου-Ti. Πάνω στην επιφάνεια της ανόδου επικολλούνται στρώματα⁹² μεταλλικών οξειδίων του Rh, Pt, Ir, Pd, Ru, Zr ή ακόμα και κράμα αυτών. Τις τελευταίες δεκαετίες νέα είδη ηλεκτροδίων κατασκευάζονται. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ηλεκτρόδια με επικάλυψη συνθετικού διαμαντιού με προσθήκη Βορίου (Boron-doped diamond electrodes, BDD). Οι πιο σημαντικές ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες είναι η μεγάλη σταθερότητα διάβρωσης σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές, καθώς και το εξαιρετικά υψηλό ηλεκτροχημικό κατώφλι τους ($> 3\text{V}$)^{93,94}. Η οξείδωση των οργανικών ουσιών με χρήση ηλεκτροδίων BDD πραγματοποιείται με την άμεση καταστροφή τους από τις υδροξυλικές ρίζες που παράγονται στην επιφάνεια της ανόδου κατά την οξείδωση του υγρού απόβλητου. Στο εμπόριο των τεχνολογιών απολύμανσης υπάρχουν διαθέσιμες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια BDD. Οι ερευνητική ομάδα των Faimali κ.α.⁶⁸

πραγματοποίησαν πειράματα απενεργοποίησης του βακτηρίου της *Legionella* χρησιμοποιώντας την τεχνολογία της Diacell.

Η ηλεκτρολυτική οξείδωση έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος. Ένα ηλεκτρολυτικό σύστημα παραγωγής υποχλωριώδους νατρίου κατασκευάστηκε από τους Matousek κ.α.⁹⁵ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 3 ppm. Τα αποτελέσματα έδειξαν 99,99% απομάκρυνση για το μικροβιακό φορτίο και ποσοστό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% για την περίπτωση του φυτοπλαγκτού και του μεσοζωοπλαγκτού. Το 1998 οι Nakayama κ.α.⁹⁶, χρησιμοποίησαν ένα ηλεκτρόδιο επικαλυμμένης ανόδου με νιτρίδια του τιτανίου (δύστηκτα υλικά και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης σκληρότητάς τους) για την απενεργοποίηση του θαλάσσιου βακτηρίου *Vibrio alginolyticus*. Σε όλα τα πειράματα, χρόνος παραμονής 30 min ήταν ικανός για την απενεργοποίηση του 98,7% των κυττάρων του *V. alginolyticus*. Οι Dang κ.α.⁹⁷ εφάρμοσαν την τεχνική της ηλεκτρολυτικής απολύμανσης σε πειράματα μικρής κλίμακας εφαρμοζόμενης παροχής 2,5 m³/h χρησιμοποιώντας την *Artemia salina* ως οργανισμό δείκτη. Ο οργανισμός απομακρύνθηκε σε ποσοστά μεγαλύτερα του 95%. Χρησιμοποιώντας το ίδιο σύστημα, προχώρησαν σε πειράματα που περιλάμβαναν πληθυσμούς φυκών⁹⁸. Οι εξεταζόμενοι οργανισμοί ήταν *Nitzschia closterium*, *Dicrateria* spp. ή *Pyramidomonas* sp., με τους οποίους πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση και οι οργανισμοί *Dunaliella* sp., *Platymonas* ή *Chlorella* sp. με τη βοήθεια των οποίων έγινε ποσοτική ανάλυση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αν η αρχική συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου είναι 5 mg/L, τότε παρατηρείται πλήρης θνησιμότητα των αλγών *Nitzschia closterium*, *Dicrateria* spp. ή *Pyramidomonas* sp. Αν το θαλασσινό νερό περιέχει ένα από τα άλγη *Dunaliella* sp., *Platymonas* ή *Chlorella* sp., τότε

απαιτείται αρχική συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου 4 mg/L. Τα άμεσα ποσοστά θνησιμότητας παρουσιάστηκαν να είναι 89,5% 62,5% και 87,5%, αντίστοιχα. Μετά την πάροδο 72 ωρών δεν εμφανιζόταν ζωντανός οργανισμός στα δείγματα.

1.7.4 Πιστοποιημένες τεχνολογίες από IMO

Οι τεχνολογίες που έχουν πιστοποιηθεί ή βρίσκονται στη διαδικασία της πιστοποίησης από τον IMO ή από τους συνεργαζόμενους φορείς παρουσιάζονται στον Πίνακας 1.9. Στον πίνακα αναφέρονται η εμπορική ονομασία του συστήματος και η χώρα προέλευσης, ο κατασκευαστής, η μέθοδος επεξεργασίας, ο τύπος της έγκρισης που έχει λάβει ή θα λάβει η τεχνολογία από τον IMO (Basic ή Final) και η ιστοσελίδα της εκάστης τεχνολογίας.

Πίνακας 1.9 Τεχνολογίες επεξεργασίας έρματος που χρησιμοποιούν ενεργές ουσίες και η κατάσταση πιστοποίησής τους (IMO)

Όνομα Συστήματος	Κατασκευαστής	Μέθοδος επεξεργασίας	Τύπος έγκρισης	Πηγή
AquaTriComb™ (Γερμανία)	AquaWorx ATC GmbH	Διήθηση + Υπέρηχοι + UV	MEPC 59 Αίτηση για Αρχική έγκριση iv	www.aquaworx.de
Blue Ocean Shield (Κίνα)	COSCO	Διήθηση+ Υδροκυκλώνας +UV	MEPC 59 Αίτηση για Αρχική έγκριση ii	www.cosco.com
CleanBallast! (Ectosys) RWO Ballast water management system (Σουηδία-Γερμανία)	Berkefeld RWO GmbH & Permascand	Διήθηση + Ηλεκτρολυτική οξείδωση	MEPC 55 Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για	www.rwo.de

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

			Τελική έγκριση ⁱⁱ	
ClearBallast - Hitachi Ballast Water Purification System (Ιαπωνία)	Hitachi Plant Technologies Ltd. Mitsubishi Heavy Industries	Κροκίδωση + Μαγνητικός Διαχωρισμός + Διήθηση	MEPC 57 Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για Τελική έγκριση ^{iv}	www.hitachi.com
EcoBallast (Δημοκρατία της Κορέας)	HHI Hundai Heavy Industries	Διήθηση + UV	MEPC 59 Αίτηση για Αρχική έγκριση ⁱ	www.english.hhi.co.kr
Ecochlor™ BW Treatment System (ΗΠΑ)	Ecochlor Inc., Acton	Βιοκτόνα (Chlorine dioxide)	MEPC 58 Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για Τελική έγκριση ⁱ	www.ecochlor.com
Electro-Clean system (Δημοκρατία της Κορέας)	Techcross Ltd.+ Korea Ocean Research and Development Institute (Kordi)	Ηλεκτρολυτική οξείδωση	MEPC 54 Αρχική έγκριση MEPC 58 Τελική έγκριση	www.techcross.com
GloEn-Patrol™ – Ballast water management (Δημοκρατία της Κορέας)	Panasia Co.Ltd.	Διήθηση + UV	MEPC 57 Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για Τελική έγκριση ⁱ	www.pan-asia.co.kr
NK –O3 Ballast Water Treatment	NK Company Ltd.	Οζόνωση	MEPC 56	http://nk-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

System (Δημοκρατία της Κορέας)			Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για Τελική έγκριση ⁱⁱ	eng.nkcf.com/
Ocean Saver Ballast Water Management System (OS BWMS) (Νορβηγία)	Ocean Saver	Διήθηση + σπηλαίωση + nitrogen supernaturation + ηλεκτροδιάλυση	MEPC 57 Αρχική έγκριση	www.oceansaver.com
Peraclean Ocean (Γερμανία)	Degussa AG	Βιοκτόνα	MEPC 54 Αρχική έγκριση	www.degussa.com
Pure Ballast System (Σουηδία-Γερμανία)	Alfa Laval / Wallenius Water AB	Διήθηση + UV + Προχωρημένη Οξειδωση	MEPC 57 Αρχική & Τελική έγκριση	www.alfalaval.com
Resource Ballast Technologies System (Νότιος Αφρική)	Resource Ballast Technologies (Pty) Ltd	Διήθηση + σπηλαίωση + Οζόνωση + sodium hypochlorite	MEPC 57 Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για Τελική έγκριση ⁱ	www.resource- technology.com www.wilhelmsen.com
Greenship Sedimentor+Termax (Ολλανδία)	Greenship Ltd.	Υδροκυκλώνας + Ηλεκτρολυτική οξείδωση	MEPC 58 Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για Τελική έγκριση ^{iv}	www.greenship.nl www.frisian- marine.com
SEDNA using PERACLEAN (Γερμανία)	Hamann AG	Υδροκυκλώνας + Διήθηση + Βιοκτόνα (Peraclean	MEPC 57 Τελική έγκριση	www.hamannag.com

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

		Ocean)		
SiCure™ (Γερμανία)	Siemens	Διήθηση + Ηλεκτρολυτική οξειδωση	MEPC 59 Αίτηση για Αρχική έγκριση ⁱ	www.water.siemens.com
Special Pipe Hybrid Ballast Water Management System (combined with ozone treatment) (Ιαπωνία)	Japan Association of Marine Safety (JAMS) & Mitsui Engineering & Shipbuilding Co Ltd	Μηχανική + Οζόνωση	MEPC 55 Αρχική έγκριση MEPC 59 Αίτηση για Τελική έγκριση ⁱⁱⁱ	www.mes.co.jp
TG Ballastcleaner & TG Environmental Guard (Ιαπωνία)	Toaosei group	Διήθηση + Βιοκτόνα (sodium hypochlorite)	MEPC 58 Αρχική έγκριση	http://www.toaosei.co.jp

ⁱ Η αίτηση δεν έχει ακόμα αξιολογηθεί από το GESAMP-Ballast Water Working Group. Οι αιτήσεις θα αξιολογηθούν σε μία 10^η έκτακτη συνεδρίαση του GESAMP-Ballast Water Working Group τον Σεπτέμβριο του 2009 ώστε να εγκριθούν από την 60^η συνεδρία του MEPC τον Οκτώβριο.

ⁱⁱ Το GESAMP-Ballast Water Working Group συμφώνησε στη χορήγηση Basic or Final Approval (8th meeting, IMO headquarters, Φεβρουάριος 2009)

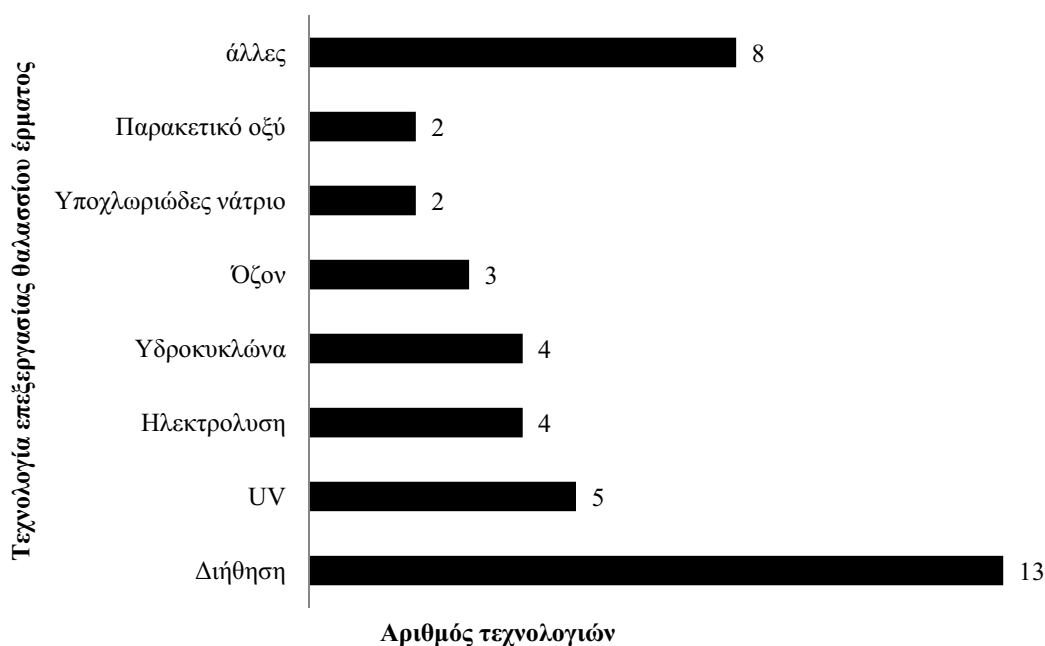
ⁱⁱⁱ Το GESAMP-Ballast Water Working Group συμφώνησε να MHN χορηγήσει Basic or Final Approval (8th meeting, IMO headquarters, Φεβρουάριος 2009)

^{iv} Το GESAMP-Ballast Water Working Group συμφώνησε στη χορήγηση Basic or Final Approval (9th meeting, IMO headquarters, Μάρτιος 2009)

Στην 8^η συνεδρία του GESAMP-Ballast Water Working Group (Φεβρουάριος 2009) προτάθηκε η χορήγηση Basic Approval στα συστήματα Blue Ocean Shield (China) και Ecoballast (Republic of Korea) και Final Approval σε δύο συστήματα: στο NK –O3 Ballast Water Treatment System (Republic of Korea) και στο CleanBallast! (Ectosys) RWO Ballast water management system (Sweden-Germany). Λόγω φόρτου εργασίας, αποφασίστηκε η πραγματοποίηση της 9^{ης} συνεδρίας τον Μάρτιο του 2009 και προτάθηκε η χορήγηση Basic Approval στο σύστημα AquaTriComb (Germany) και Final Approval σε δύο επιπλέον συστήματα: στο Greenship Sedimentor+Termanox (Netherlands) και

στο ClearBallast - Hitachi Ballast Water Purification System (Japan). Η οριστική χορήγηση θα δοθεί στην 59^η συνεδρία της MEPC που θα διεξαχθεί 13-17 Ιουλίου 2009 στα κεντρικά γραφεία του IMO. Σε έκτακτη συνεδρία (10^η) του GESAMP-Ballast Water Working Group που θα πραγματοποιηθεί το Σεπτέμβριο του 2009 θα αξιολογηθούν 4 ακόμα συστήματα. 2 συστήματα για χορήγηση Basic Approval (EcoBallast, SiCure) και 2 για χορήγηση Final Approval (Ecochlor, GloEn).

Από τα 18 συστήματα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος, τα 15 συστήματα διαθέτουν ή θα διαθέτουν σύμφωνα και με τις τελευταίες συνεδριάσεις του GESAMP-Ballast Water Working Group Basic Approval. Ο αριθμός τους μπορεί να αυξηθεί κατά δύο, εφόσον το GESAMP-Ballast Water Working Group καταλήξει σε θετικό αποτέλεσμα το Σεπτέμβριο του 2009 στην 10^η συνεδρία. Μέχρι τώρα, τρία συστήματα διαθέτουν Τελική έγκριση. Ο αριθμός τους θα αυξηθεί στα 9 μετά το τέλος της 59^{ης} συνεδρίας του MEPC και αναμένεται η απόφαση σε άλλα δύο συστήματα στη 10^η συνεδρία του GESAMP-Ballast Water Working Group. Η απόφαση για αυτά θα δοθεί από την 60^η συνεδρία του MEPC. Η κυρίαρχη χώρα παραγωγής συστημάτων επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος που έχουν λάβει Basic ή Final Approval από τον IMO είναι η Γερμανία με έξι συστήματα (τα άλλα τα έχει σε συνεργασία με την Σουηδία). Ακολουθούν οι ασιατικές χώρες της Δημοκρατίας της Κορέας (4 συστήματα) και η Ιαπωνία που διαθέτει (3 συστήματα). Από ένα σύστημα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος διαθέτουν η Κίνα, η Νότιος Αφρική, η Νορβηγία, η Ολλανδία και οι ΗΠΑ. Στο Σχήμα 1.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η κατανομή των τεχνολογιών ανάλογα με την συχνότητα χρησιμοποίησής τους.



Σχήμα 1.2 Αριθμός τεχνολογιών πιστοποιημένων από τον IMO ανά κατηγορία

Όπως παρατηρούμε ως πρωτεύων διαχωρισμός προτιμάται η χρήση συσκευών διήθησης ($n=13$), έναντι των κυκλωνικών συστημάτων ($n=4$). Η χρήση μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας και ειδικότερα η εφαρμογή ακτινοβολίας UV ($n=5$) αποτελεί την κυρίαρχη επιλογή μεθόδου. Άλλες μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας όπως, οι υπέρηχοι, η κροκίδωση, ο μαγνητικός διαχωρισμός, η σπηλαίωση ($n=2$) εμφανίζονται μεμονωμένα. Ακολουθούν στην ταξινόμηση οι χημικές μέθοδοι επεξεργασίας. Η ηλεκτρολυτική οξείδωση εφαρμόζεται σε τέσσερα συστήματα και ακολουθούν η χρήση βιοκτόνων ουσιών. Η οζόνωση εφαρμόζεται σε τρεις τεχνολογίες επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος και ακολουθούν το υποχλωριώδες νάτριο και το παρακετικό οξύ ($n=2$). Το διοξείδιο του χλωρίου εφαρμόζεται μόνο σε μια τεχνολογία.

1.7.5 Μη πιστοποιημένες τεχνολογίες από τον IMO

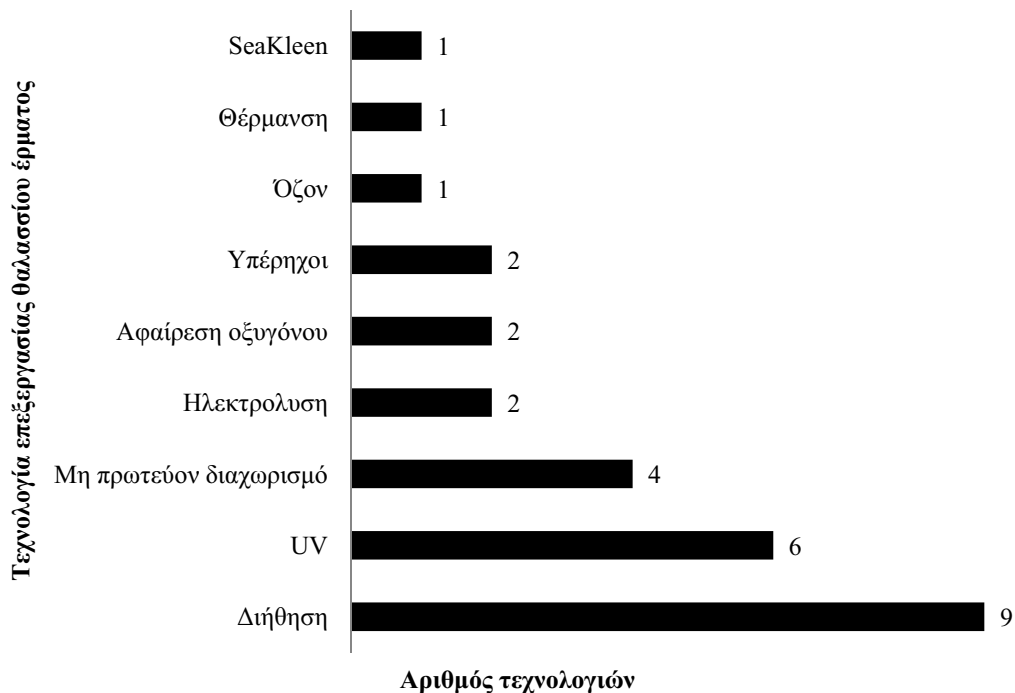
Ο Πίνακας 1.10 παρουσιάζει τις μη πιστοποιημένες τεχνολογίες. Σε κάθε μία τεχνολογία παρουσιάζεται ο κατασκευαστής της, η χώρα προέλευσης, η διεργασία που εφαρμόζεται και η παρεχόμενη ιστοσελίδα από την αντλήθηκαν περαιτέρω πληροφορίες.⁹⁹.

Πίνακας 1.10 Μη πιστοποιημένες τεχνολογίες από τον IMO

Κατασκευαστής	Χώρα προέλευσης	Μέθοδος επεξεργασίας	Πηγή
ATG Willard	Ηνωμένο Βασίλειο	Διήθηση + UV	www.atgwillard.com
Electrichlor Hypochlorite Generators Inc.	ΗΠΑ	Διήθηση + Ηλεκτρολυτική οξείδωση	www.electrichlor.com
Environmental Technologies Inc.	ΗΠΑ	Διήθηση + Όζον+ Υπέρηχοι	www.tlmcos.com
Gauss	Γερμανία	Διήθηση + UV	www.gauss.org
Hi Tech Marine Pty Ltd.	Αυστραλία	Θέρμανση	www.htmarine.com.au
Hyde Marine (Lamor Corp. LLC) Hyde Guardian	ΗΠΑ	Διήθηση + UV	www.hydemarine.com
Hyde Marine (Lamor Corp. LLC) Seakleen™	ΗΠΑ	Βιοκτόνο Μεναδιόν (Βιταμίνη Κ)	www.hydemarine.com
Marengo Technology Group, Inc.	ΗΠΑ	Διήθηση + UV	www.marencogroup.com
Mahle NFV GmbH	Γερμανία	Διήθηση + UV	www.nfv-gmbh.com
M H Systems	ΗΠΑ	Αφαίρεση οξυγόνου με φέρον αέριο και CO ₂	www.mhscorp.com
NEI Treatment Systems LLC	ΗΠΑ	Αφαίρεση οξυγόνου + Σπηλαιώση	www.nei-marine.com
Optimarin	Νορβηγία	Διήθηση + UV	www.oprimarin.com
Qwater	ΗΠΑ	Διήθηση + Υπέρηχοι	www.qwatercorp.com
Severn Trent de Nora	ΗΠΑ	Διήθηση + Ηλεκτρολυτική Οξείδωση+Αποχλωρίωση	www.severntrentservices.com /denora

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η κύρια χώρα παροχής τεχνολογιών είναι οι ΗΠΑ ($n=9$) και ακολουθούν η Γερμανία με δύο συστήματα. Οι χώρες του Ηνωμένου Βασιλείου, της Αυστραλίας και της Νορβηγία διαθέτουν ένα διαθέσιμο σύστημα επεξεργασίας. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η κατανομή των τεχνολογιών ανάλογα με την συχνότητα χρησιμοποίησής τους.



Σχήμα 1.3 Αριθμός τεχνολογιών μη πιστοποιημένων από τον IMO ανά κατηγορία

Όπως παρατηρούμε ως πρωτεύων διαχωρισμός προτιμάται η χρήση συσκευών διήθησης ($n=9$), έναντι των κυκλωνικών συστημάτων που δεν χρησιμοποιείται καμία φορά. Η χρήση μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας και ειδικότερα η εφαρμογή ακτινοβολίας UV ($n=6$) αποτελεί την κυρίαρχη επιλογή μεθόδου. Άλλες μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας όπως, οι υπέρηχοι και η αφαίρεση οξυγόνου ($n=2$) ενώ η θέρμανση εφαρμόζεται επίσης σε ένα σύστημα. Ακολουθούν στην ταξινόμηση οι χημικές μέθοδοι επεξεργασίας. Η ηλεκτρολυτική οξείδωση εφαρμόζεται σε δύο συστήματα και ακολουθούν η χρήση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

βιοκτόνων ουσιών. Η οζόνωση και το μη οξειδωτικό βιοκτόνο SeaKleen εφαρμόζονται σε μία τεχνολογία επεξεργασίας του θαλάσσιου έρματος.

Κεφάλαιο 2 ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποβλέπει στην ανάπτυξη ταχέων τεχνικών απολύμανσης του νερού έρματος των πλοίων μέσω της ηλεκτρολυτικής παραγωγής χλωρίου κατά τη διέλευση θαλασσινού νερού μέσω ειδικού ηλεκτροδίου ευγενών και ειδικών μετάλλων Ti/Ta/Pt/Ir. Το θαλασσινό νερό έρματος, πριν την απόρριψή του στο νέο θαλάσσιο οικοσύστημα, διέρχεται από το ηλεκτρόδιο, το οποίο παράγει χλώριο, καθώς και άλλες οξειδωτικές ουσίες (όζον, ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου), οι οποίες είναι υπεύθυνες για την απολύμανση του νερού του έρματος. Ο σχεδιασμός και η λειτουργία του τεχνολογικού συστήματος έγινε στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Σκοπός των πειραμάτων είναι η μεγιστοποίηση της απολυμαντικής ικανότητας της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης, βρίσκοντας τις βέλτιστες σχεδιαστικές και λειτουργικές παραμέτρους.

Τα στάδια του έργου περιλάμβαναν:

- Σχεδιασμό και κατασκευή της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρολυτικής οξείδωσης.
- Ανάπτυξη εργαστηριακών τεχνικών προσδιορισμού των θαλάσσιων μικροοργανισμών.
- Βελτιστοποίηση της ηλεκτρολυτικής απολύμανσης με βάση τους θαλάσσιους οργανισμούς *Artemia* sp. και *Chlorella* sp.
- Απολύμανση θαλασσινού νερού από τον Ελληνικό θαλάσσιο χώρο.

Έλεγχος της παραγωγής ανεπιθύμητων παραπροϊόντων (οργανοχλωριωμένες ενώσεις).

Κεφάλαιο 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μέσο-Οργανισμοί

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε συνθετικό θαλασσινό νερό που περιείχε αλάτι εμπορίου σε ποσότητα 30 g/L για τη προσομοίωση του θαλασσινού νερού. Επίσης πειράματα πραγματοποιήθηκαν με θαλασσινό νερό που προερχόταν από τη θαλάσσια περιοχή την Καλυβών του Δήμου Αρμένων, Νομού Χανίων.

3.1.1 Θαλάσσιοι οργανισμοί ως δείκτες αποτελεσματικότητας της μεθόδου

Οι μικροοργανισμοί που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ως βιολογικοί δείκτες είναι οι: *Artemia* sp. και *Chlorella* sp. Οι μικροοργανισμοί παρέχονταν καθ' όλη την πειραματική διαδικασία από το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε (Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών) Ηρακλείου και καλλιεργούνταν εντός του εργαστηρίου στις κατάλληλες συνθήκες.

Ο πρώτος μικροοργανισμός που επιλέχθηκε για να χρησιμοποιηθεί ως βιολογικός δείκτης ήταν η *Artemia* sp. (ζωοπλαγκτόν). Ανήκει στην οικογένεια των βραγχοποδιδών (*Branchiopodides*), της ομάδας *Εντομόστρακα* (*Entomostraca*), της τάξης *Ανόστρακα* (*Anostraca*), της ομοταξίας των καρκινοειδών (*Crustacea*). Ζει στα αλμυρά νερά λιμνών, τελμάτων και αλυκών .

Ο δεύτερος μικροοργανισμός που επιλέχθηκε ήταν η *Chlorella* sp. (φυτοπλαγκτόν). Είναι μονοκύτταρος οργανισμός και ανήκει στην οικογένεια των χλωρόφυτων (*Chlorophyta*). Έχει σχήμα σφαιρικό και διάμετρο 2-10 μm. Στους χλωροπλάστες του περιέχει τις φωτοσυνθετικές χρωστικές chl-*a* και chl-*b*.

3.1.2 Μικροβιολογικοί οργανισμοί ως δείκτες για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου

Κατά τη διαδικασία απολύμανσης θαλασσινού νερού στη μονάδα μεγάλης κλίμακας, ως μικροβιολογικοί δείκτες χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω:

- *E.coli*
- *Enterococcus*
- *Vibrio cholerae*
- *Total coliforms*

Το θαλασσινό νερό δεν περιέχει τους μικροβιακούς δείκτες τους οποίους θέλαμε να εξετάσουμε για την αποτελεσματικότητά τους. Για αυτό το λόγο προσθέσαμε στη δεξαμενή μικροβιακό φορτίο. Προερχόταν από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης του Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων. Ο ικανοποιητικός όγκος που βρέθηκε μέσα από πειράματα ότι έπρεπε να προσθέσουμε ήταν 50-100 L σε ποσότητα θαλασσινού νερού 5 m³.

3.2 Πιλοτικές μονάδες ηλεκτρολυτικής απολύμανσης

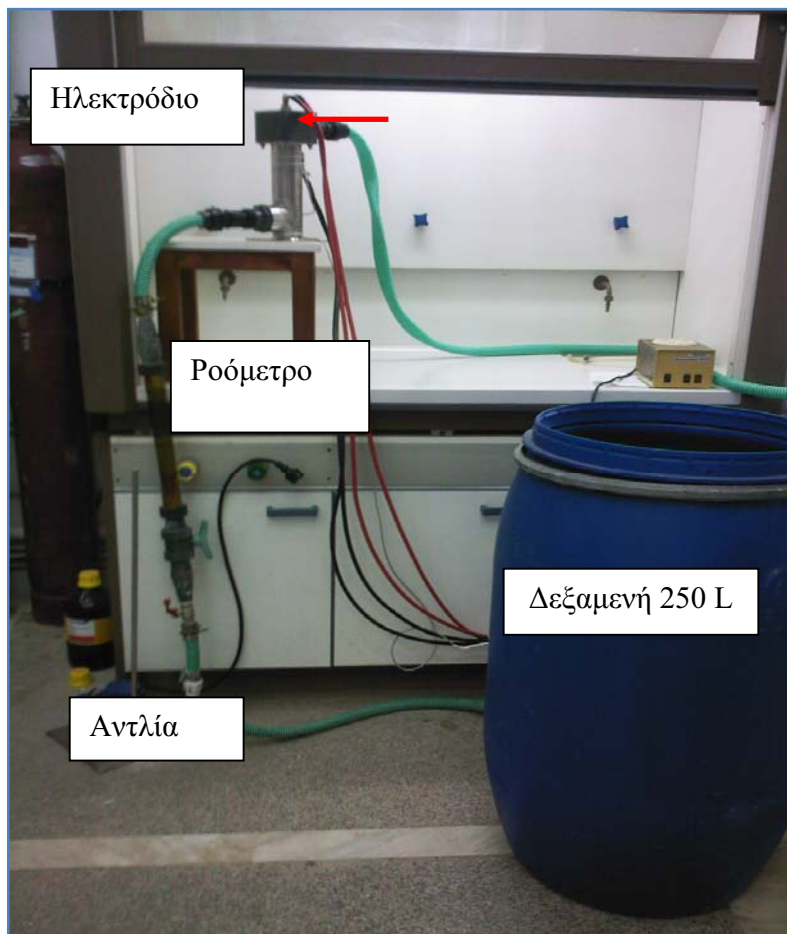
Χρησιμοποιήθηκαν δύο πιλοτικές μονάδες. Η πρώτη πιλοτική μονάδας μικρής κλίμακας κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η δεύτερη μονάδα κατασκευάστηκε στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις του ΕΕΛ (Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων) στις Καλύβες του Δήμου Αρμένων, Νομού Χανίων, Κρήτη και ήταν μεγάλης κλίμακας.

3.2.1 Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας

Η εγκατάστασή της ολοκληρώθηκε τον Αύγουστο του 2007. Αποτελούνταν από τα παρακάτω επιμέρους συστήματα:

- Δεξαμενή 250 L
- Ηλεκτρολυτική Μονάδα
- Αντλία παροχής
- Τροφοδοτική μονάδα
- Ροόμετρο
- Θερμοστάτης
- Σημεία δειγματοληψίας + εξόδου και βάνες

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η διάταξη της ηλεκτρολυτικής μονάδας παραγωγής χλωρίου μικρής κλίμακας με τις επιμέρους διατάξεις.



Εικόνα 3.1 Πυλοτική μονάδα μικρής κλίμακας

Δεξαμενή Η δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν κυλινδρική από υλικό PVC μπλε χρώματος συνολικού όγκου 250 L.

Αντλία Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε ήταν φυγόκεντρη μέγιστης παροχής 300 L/min.

Ροόμετρο Το ροόμετρο μας επέτρεπε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων να ρυθμίζουμε και να παρατηρούμε την παροχή του συστήματος. Οι παροχές ήταν δυνατόν να ρυθμιστούν από 30 – 300 L/min ανάλογα με τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος.

Τροφοδοτική Μονάδα Η μονάδα τροφοδοσίας επέτρεπε τη μετατροπή του εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) του δικτύου σε συνεχές (DC). Στο παρόν σύστημα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

χρησιμοποιήθηκε το τροφοδοτικό της τουρκικής εταιρείας Mersan[®] με προδιαγραφές για τάση και ένταση ρεύματος, 45 Volt και 150 Ampere.

Θερμοστάτης Ο θερμοστάτης χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη για την αποφυγή της υπερθέρμανσης του ηλεκτροδίου και της πιθανής καταστροφής της κεραμικής βάσης της ανόδου.

Ηλεκτρολυτική Μονάδα: Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελούνταν από δύο μέρη, την άνοδο και την κάθοδο. Η κάθοδος ήταν ένας κύλινδρος από ανοξείδωτο χάλυβα 316L διαμέτρου 76 mm εξωτερική και 72 mm εσωτερική (2 mm το πάχος του κυλίνδρου) και μήκους 230 mm. Η άνοδος ήταν ράβδος από τιτάνιο και από ένα φύλλο τανταλίου καλυμμένη με ελάσματα πλατίνας και ιριδίου και ήταν τοποθετημένη στο κέντρο του κυλίνδρου. Είχε μήκος 170 mm και διάμετρο 25 mm. Τα ελάσματα πλατίνας – ιριδίου είχαν πάχος 0,05 mm. Τα κύρια χαρακτηριστικά της ηλεκτρολυτικής μονάδας ήταν ο χρόνος παραμονής και ο διαθέσιμος όγκος για απολύμανση. Ο διαθέσιμος όγκος για απολύμανση (cm³) υπολογίστηκε με βάση τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου και ήταν ίσος με 910cm³=0,91L. Η εταιρεία Water Safe^c παρείχε τον ηλεκτρολυτικό εξοπλισμό. Η πυκνότητα του ρεύματος αποτελεί επίσης ένα χαρακτηριστικό του ηλεκτροδίου. Υπολογίζεται όταν διαιρέσουμε την ένταση του ρεύματος (A) με την επιφάνεια ανόδου του ηλεκτροδίου. Σύμφωνα με τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου, η επιφάνεια ανόδου του ηλεκτροδίου υπολογίστηκε 133,45 cm².

Το ηλεκτρολυτικό κελί ήταν τοποθετημένο μέσα σε απαγωγό για την προφύλαξη από παραγόμενο χλώριο, ενώ το σημείο εξόδου ήταν σε παρακείμενο φρεάτιο.

Σημεία Δειγματοληψίας: Το σύστημα περιείχε εγκατεστημένες βάνες μέσα στον απαγωγό για τη συλλογή των δειγμάτων.

3.2.2 Πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας

Η πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας κατασκευάστηκε στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις του ΕΕΛ του Δήμου Αρμένων, Νομού Χανίων και οι εργασίες για την κατασκευή έληξαν τον Αύγουστο του 2008. Για την κατασκευή της μονάδας χρησιμοποιήθηκαν οι υπάρχουσες υδραυλικές εγκαταστάσεις του ΕΕΛ. Αποτελούνταν από τα παρακάτω επιμέρους συστήματα:

- Δύο δεξαμενές 50m^3 και 5m^3
- Σημεία δειγματοληψίας και εξόδου
- PLC σύστημα
- Αντλίες παροχής
- Τροφοδοτική μονάδα
- Ηλεκτρολυτική Μονάδα
- Υδροκυκλώνας

Δεξαμενές 50m^3 και 5m^3 : Η δεξαμενή των 50m^3 ήταν προσωρινός χώρος αποθήκευσης του θαλασσινού νερού. Στη συνέχεια μέσω συστήματος αντλιών το νερό οδηγείτο στη δεξαμενή των 5m^3 με σωληνώσεις που διοχέτευαν το θαλασσινό νερό στην επιφάνεια της δεξαμενής. Και οι δύο δεξαμενές ήταν ανοιχτού τύπου.

Σημεία δειγματοληψίας και εξόδου: Τα σημεία δειγματοληψίας ήταν από την επιφάνεια των δύο δεξαμενών, ενώ από την δεξαμενή των 5m^3 είχαμε τη δυνατότητα να λάβουμε

δείγμα και από τον πυθμένα. Το σημείο εξόδου του ηλεκτρολυτικού συστήματος αποτελούσε και το σημείο δειγματοληψίας των δειγμάτων και σημείο ελέγχου.

Σύστημα PLC: η εγκατάσταση διέθετε επίσης ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου, στο οποίο ήταν συνδεδεμένες όλες οι αντλίες λειτουργίας. Αυτό έδινε τη δυνατότητα να ελέγχουμε την κατάσταση των αντλιών και να πληροφορηθούμε για τυχόν αστοχία. Σε περίπτωση κάποιας καταπόνησης των αντλιών, το σύστημα έδινε εντολή για αναστολή της λειτουργίας τους.

Αντλίες παροχής: Αντλίες χρησιμοποιούνταν σε τρία σημεία της εγκατάστασης. Για την άντληση θαλασσινού νερού και την αποθήκευση του στη δεξαμενή των 50 m³, για την τροφοδοσία της δεξαμενής των 5 m³ με θαλασσινό νερό κα τέλος για την άντληση του θαλασσινού και τη διοχέτευσή του στο ηλεκτρολυτικό σύστημα.

Τροφοδοτική Μονάδα Η μονάδα τροφοδοσίας επέτρεπε τη μετατροπή του εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) του δικτύου σε συνεχές (DC). Στο παρόν σύστημα χρησιμοποιήθηκε το τροφοδοτικό της τουρκικής εταιρείας Mersan[®] με προδιαγραφές για τάση και ένταση ρεύματος 20 Volt και 1000 Ampere, αντίστοιχα.

Ηλεκτρολυτική μονάδα: η μονάδα αποτελούνταν από δύο ηλεκτρόδια σε σειρά που ήταν συνδεδεμένα στο ίδιο τροφοδοτικό σύστημα. Η κάθοδος των ηλεκτροδίων ήταν ένας κύλινδρος από ανοξείδωτο χάλυβα 316L διαμέτρου 99 mm εξωτερική και 95 mm εσωτερική (2 mm το πάχος του κυλίνδρου) και μήκους 900 mm. Η άνοδος ήταν ράβδος από τιτάνιο και από ένα φύλλο τανταλίου καλυμμένη με ελάσματα πλατίνας και ιριδίου και ήταν τοποθετημένη στο κέντρο του κυλίνδρου. Είχε μήκος 900 mm και διάμετρο 30 mm. Τα ελάσματα πλατίνας – ιριδίου είχαν πάχος 0,05 mm. Τα κύρια χαρακτηριστικά της ηλεκτρολυτικής μονάδας ήταν ο χρόνος παραμονής και ο διαθέσιμος όγκος για

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

απολύμανση. Ο διαθέσιμος όγκος για απολύμανση (cm^3) υπολογίστηκε με βάση τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου και με τον τύπο:

$$V = \frac{(L_1 \times \pi \times D^2 - L_2 \times \pi \times d^2)}{4}$$

Όπου L_1 = το μήκος της καθόδου, mm

D = η διάμετρος της καθόδου, mm

L_2 = το μήκος της ανόδου, mm

D = η διάμετρος της ανόδου, mm

και ήταν ίσος με $5607\text{cm}^3=5,607\text{L}$ για κάθε ηλεκτρόδιο. Επειδή το τροφοδοτικό σύστημα ήταν συνδεδεμένο και με τα δύο ηλεκτρόδια, οι τιμές που αντιστοιχούν στο διαθέσιμο όγκο για απολύμανση είναι διπλάσιες και ίσες με $11.214\text{cm}^3=11,124\text{L}$.

Η πυκνότητα του ρεύματος αποτελεί επίσης ένα χαρακτηριστικό του ηλεκτροδίου. Υπολογίζεται όταν διαιρέσουμε την ένταση του ρεύματος (A) με την επιφάνεια ανόδου του ηλεκτροδίου.

Για τον υπολογισμό της επιφάνειας της ανόδου χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$E = \pi \times D \times H$$

Όπου H = το μήκος της ανόδου, mm

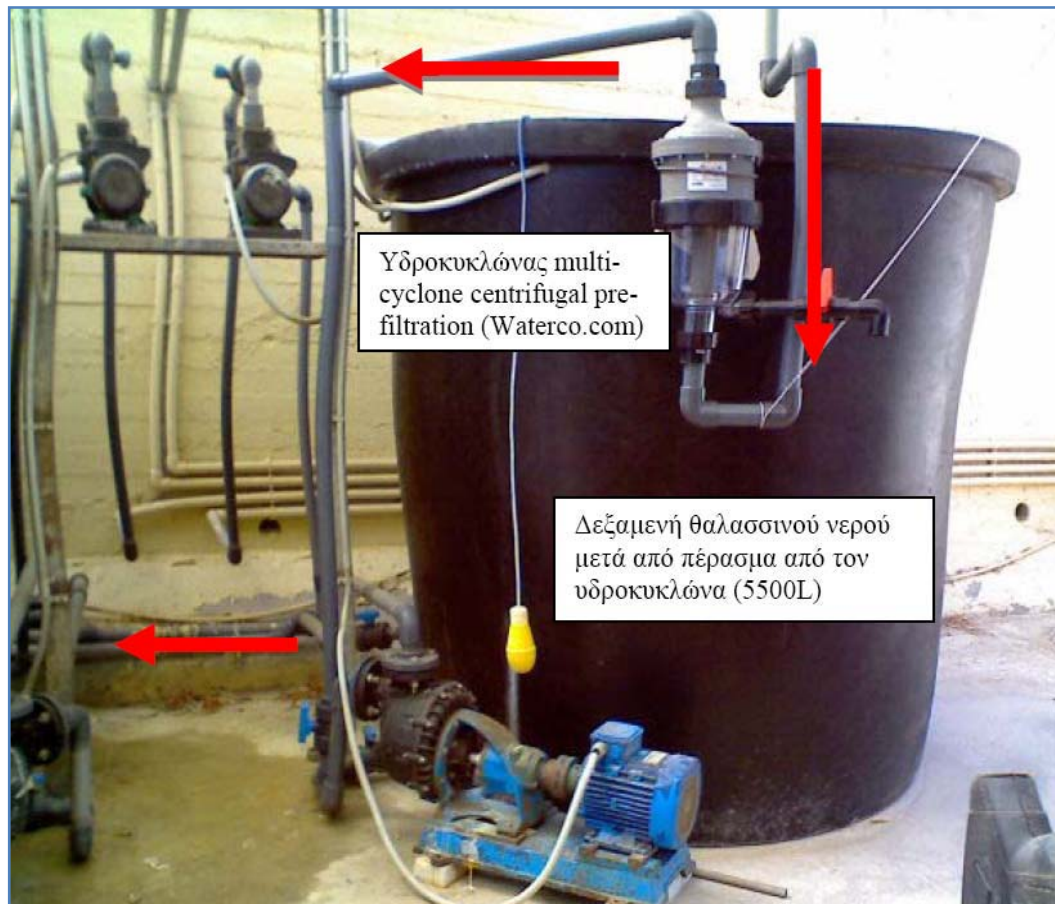
D = η διάμετρος της ανόδου, mm

Σύμφωνα με τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου, η επιφάνεια ανόδου του κάθε ηλεκτροδίου υπολογίστηκε ότι ήταν ίση με 828 cm^2 . Επειδή το τροφοδοτικό σύστημα ήταν συνδεδεμένο και με τα δύο ηλεκτρόδια, οι τιμές της έντασης που κατέγραφε αντιστοιχούσαν και στα δύο. Επομένως, οι τιμές που αντιστοιχούν στην επιφάνεια της ανόδου είναι διπλάσιες και ισοδυναμούν με $848\text{cm}^2*2= 1696 \text{ cm}^2$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υδροκυκλώνας: Στην πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας προστέθηκε σύστημα υδροκυκλώνας της εταιρείας Waterco^c. Ως σύστημα πρωτεύοντος διαχωρισμού ήταν ικανό για συγκράτηση από 10 έως 100 μm σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή.

Στη μονάδα μικρής κλίμακας υπήρχε εγκατεστημένο ροόμετρο το οποίο έδειχνε την παροχή κάθε χρονική στιγμή. Στη μονάδα μεγάλης κλίμακας δεν είχαμε τη δυνατότητα εγκατάστασης ενός τέτοιου συστήματος. Για αυτόν τον λόγο ακολουθήσαμε την παρακάτω διαδικασία για την μέτρηση της παροχής του συστήματος. Στην έξοδο των ηλεκτροδίων και στο σημείο που πραγματοποιούνταν η δειγματοληψία, συνδέσαμε σωλήνα ($\Phi 14$, $L=6\text{m}$). Η έξοδος του κατέληγε σε βαθμονομημένη δεξαμενή 1m^3 . Μετρούνταν οι χρόνοι ανά 100 L και αρχίζοντας από τα 200 L έως τα 800 L. Συνολικά μετρούνταν 6 χρόνοι και από τον μέσο όρο προέκυπτε η παροχή του συστήματος κάθε φορά.



Εικόνα 3.2 Πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζονται τα κύρια μέρη του συστήματος. Τα βέλη δείχνουν την ροή του θαλασσινού νερού.

Στην επόμενη παράγραφο ακολουθεί μία σύνοψη των λειτουργικών χαρακτηριστικών των πιλοτικών μονάδων.

3.2.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά των πιλοτικών μονάδων

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των πιλοτικών μονάδων αφορούν τα ακόλουθα:

α) *Χρόνος παραμονής (s)*: ορίζεται ως το πηλίκο του διαθέσιμου όγκου για απολύμανση του ηλεκτροδίου προς την παροχή του συστήματος. Το σύστημα μικρής κλίμακας παρουσίαζε χρόνους παραμονής από 10,9 έως 65,5 s. Το σύστημα μεγάλης κλίμακας λειτουργούσε μικρότερους χρόνους παραμονής που κυμαινόταν από 3,8 έως 9,5 s.

β) *Παροχή του συστήματος (L/h)*: στο σύστημα μικρής κλίμακας η τιμή της παροχής δινόταν μέσω των ενδείξεων του ροόμετρου και κυμαινόταν από 50 έως 300 L/h. Στην περίπτωση του συστήματος μεγάλης κλίμακας, προσδιορίζονταν με βάση την μέθοδο που περιγράψαμε παραπάνω. Η αλλαγή στην παροχή γινόταν μέσω επέμβασης στο σύστημα των σωληνώσεων και των βανών. Το σύστημα είχε ελάχιστη παροχή 4.700 L/h και μέγιστη ίση με 12.000 L/h.

γ) *Επιφάνεια ανόδου (cm²)*: το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα μικρής κλίμακας είχε επιφάνεια ανόδου ίση με 133,45 cm² ενώ το αντίστοιχο στα πειράματα μεγάλης κλίμακας ήταν ίσο με 1696 cm².

δ) *Πυκνότητα του ρεύματος (mA/cm²)*: Η πυκνότητα του ρεύματος είναι χαρακτηριστική παράμετρος που συνδέει η επιφάνεια της ανόδου με την εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος. Το σύστημα μικρής κλίμακας εμφάνιζε μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος στα 352 mA/cm² ενώ η αντίστοιχη τιμή στην περίπτωση της πιλοτικής μονάδας μεγάλης κλίμακας ήταν 525 mA/cm².

ε) *Ένταση ρεύματος (A)*: το σύστημα μικρής κλίμακας παρουσίαζε μέγιστη τιμή έντασης ρεύματος ίση με 47 A ενώ στην περίπτωση του συστήματος μεγάλης κλίμακας, η δυναμικότητα της έντασης του ρεύματος έφτασε τα 890 A.

στ) *Τάση ρεύματος (V)*: και τα δύο συστήματα παρουσίαζαν μέγιστη τιμή τάσεως ρεύματος στα 20 V.

ζ) *Μέσο*: στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας χρησιμοποιήθηκε συνθετικό θαλασσινό νερό. Θαλασσινό νερό χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα μεγάλης κλίμακας που διεξάχθηκαν στο ΕΕΛ του Δήμου Αρμένων.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία αποτελούνταν από προκαταρκτικά πειράματα, πειράματα μικρής κλίμακας και πειράματα μεγάλης κλίμακας.

3.3.1 Προκαταρκτικά πειράματα

Σκοπός των πειραμάτων ήταν η εύρεση των πιθανών επιδράσεων που θα είχαν το α) το υπολειμματικό χλώριο β) το θειοθειϊκό νάτριο (sodium thiosulfate-STS) και γ) ο συνδυασμός τους, στη θνησιμότητα των επιλεγόμενων οργανισμών της *Artemia* sp. και *Chlorella* sp.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες όγκου 500 mL. Αρχικά γινόταν η προσθήκη των οργανισμών και ακολουθούσε η προσθήκη του τεχνητού θαλασσινού νερού. Δείγματα λαμβάνονταν στα 5, 10, 15, 20, 30 και 45 λεπτά και αναλύονταν για την ύπαρξη ζωντανών οργανισμών.

Εν συνεχεία ακολουθεί η μεθοδολογία των επιμέρους πειραμάτων.

3.3.1.1 Επίδραση STS

Σε κάθε κωνική φιάλη προστέθηκε όγκος 2mL από διάλυμα STS κανονικότητας 1N. Αυτός ο όγκος ήταν ικανός για την αποχλωρίωση διαλύματος υπολειμματικού χλωρίου συγκέντρωσης μεγαλύτερη των 200 mg/L. Ακολουθούσε μέτρηση των ζωντανών οργανισμών.

3.3.1.2 Επίδραση υπολειμματικού χλωρίου

Σε κωνικές φιάλες όγκου 500 mL παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 20, 100 και 200 mg/L ελεύθερου χλωρίου, λαμβάνοντας τον κατάλληλο όγκο από διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου συγκέντρωσης 2g/L. Ακολουθούσε μέτρηση των ζωντανών οργανισμών και της τιμής του υπολειμματικού χλωρίου.

3.3.1.3 Επίδραση STS και υπολειμματικού χλωρίου

Για τη μελέτη της επίδρασης του STS και του υπολειμματικού χλωρίου στη θνησιμότητα των οργανισμών, ακολουθήθηκε ο συνδυασμός των δύο παραπάνω πειραμάτων. Ακολουθούσε μέτρηση των ζωντανών οργανισμών.

3.3.1.4 Πειράματα μικρής κλίμακας

Στα πειράματα μικρής κλίμακας ελέγχθηκε η απόδοση του ηλεκτρολυτικού συστήματος ως προς τη θνησιμότητα των οργανισμών της *Artemia* sp. και *Chlorella* sp. Επιλέχθηκαν τέσσερις διαφορετικές παροχές των 50, 100, 200 και 300 L/h που αντιστοιχούν σε χρόνους παραμονής 65,5, 35,8, 16,4 και 10,9 sec, αντίστοιχα. Η τάση του εφαρμοζόμενου ρεύματος κυμαίνονταν από 0 έως 20V, ενώ οι εντάσεις του ρεύματος που αντιστοιχούσαν στο συγκεκριμένο σύστημα ήταν από 0 έως 47 Ampere. Μελετήθηκε επίσης και το αποτέλεσμα της μηχανικής καταπόνησης του συστήματος στο πληθυσμό των οργανισμών (αντιστοιχούσε σε τιμή τάσης ρεύματος ίση με 0V).

Το σύστημα λειτουργούσε σε συνεχώς και τα δείγματα συλλέγονταν από το σημείο δειγματοληψίας του συστήματος. Κάθε φορά συλλέγονταν 2 δείγματα σε δοχείο των 500 mL: το πρώτο δοχείο περιείχε όγκο διαλύματος STS ίσο με 2 mL και κανονικότητας 1N, για την άμεση καταστροφή του ελεύθερου χλωρίου, ενώ το δεύτερο δεν περιείχε διάλυμα STS. Το πρώτο δοχείο προοριζόταν για τον προσδιορισμό των ζωντανών οργανισμών, του διαλυτού

οργανικού άνθρακα (DOC) και των παραπροϊόντων χλωρίωσης. Το δεύτερο χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση του υπολειμματικού χλωρίου. Άλλοι παράμετροι προσδιορισμού ήταν η αγωγιμότητα και το pH.

Η διαδικασία δειγματοληψίας για κάθε παροχή (χρόνο παραμονής) πραγματοποιήθηκε για την περίπτωση του οργανισμού της *Artemia* sp. τρεις φορές και για την *Chlorella* sp. δύο φορές.

3.3.2 Πειράματα μεγάλης κλίμακας

Στα πειράματα μεγάλης κλίμακας ελέγχτηκε η απόδοση του ηλεκτρολυτικού συστήματος ως προς τη θνησιμότητα του οργανισμού της *Artemia* sp. και των μικροοργανισμών *E. coli*, *Enterococcus*, *Vibrio cholerae* και *Total coliforms*. Επιλέχθηκαν τρεις διαφορετικές παροχές του 1, 2 και 3 L/sec που αντιστοιχούν σε χρόνους παραμονής 9,5, 5 και 3,8 sec, αντίστοιχα. Η τάση του εφαρμοζόμενου ρεύματος κυμαινόταν από 0 έως 20V. Οι εντάσεις του ρεύματος που αντιστοιχούσαν στο συγκεκριμένο σύστημα ήταν από 0 έως 890 Ampere. Μελετήθηκε επίσης και το αποτέλεσμα της μηχανικής καταπόνησης του συστήματος στον πληθυσμό των μικροοργανισμών (αντιστοιχούσε σε εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος ίση με 0V). Στην περίπτωση της *Artemia* sp., οι οργανισμοί εκκολάφτηκαν σε εργαστηριακές συνθήκες με τη μέθοδο που περιγράψαμε παραπάνω. Σκοπός μας ήταν να έχουμε πυκνότητα οργανισμών της τάξης των 4000 *Artemia* sp./L. Για το λόγο αυτό προστέθηκαν 30L *Artemia* sp. και ακολουθήθηκε συνεχής επανακυκλοφορία του συστήματος για περίπου 60 min με σκοπό την ανάδευσή τους με το θαλασσινό νερό για την καλύτερη διασπορά μέσα στη δεξαμενή των 5m³. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της προσθήκης του μικροβιακού φορτίου. Σε αυτήν την περίπτωση ο όγκος που προσθέτονταν ήταν από 60 έως 80L.

Το σύστημα λειτουργούσε συνεχώς και τα δείγματα συλλέγονταν από το σημείο δειγματοληψίας του συστήματος. Κάθε φορά συλλέγονταν 2 δείγματα σε δοχείο των 500 mL: το πρώτο δοχείο περιείχε όγκο διαλύματος STS ίσο με 2 mL και κανονικότητας 1N, για την

άμεση καταστροφή του ελεύθερου χλωρίου, ενώ το δεύτερο δεν περιείχε διάλυμα STS. Το πρώτο δοχείο προορίζονταν για τον προσδιορισμό των ζωντανών οργανισμών, του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και των παραπροϊόντων της χλωρίωσης. Το δεύτερο χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση του υπολειμματικού χλωρίου.

Η διαδικασία δειγματοληψίας για κάθε παροχή (χρόνο παραμονής) πραγματοποιήθηκε από μία έως τρεις φορές, ανάλογα με την υπό εξέταση παράμετρο.

Άλλοι παράμετροι προσδιορισμού ήταν η αγωγιμότητα και το pH. Σε κάποια επιλεγμένα δείγματα εξετάστηκε επίσης και η τοξικότητα τους.

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι

3.4.1 Προσδιορισμός *Artemia sp.*

Ο προσδιορισμός της *Artemia sp.* περιελάμβανε τα στάδια της εκκόλαψης, του προσδιορισμού της αρχικής ποσότητας, καθώς και τη διαδικασία μέτρησης των οργανισμών στα δείγματα ελέγχου και στα δείγματα που προέκυπταν κατά την πειραματική διαδικασία.

3.4.1.1 Εκκόλαψη *Artemia sp.*

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εκκόλαψή της περιγράφεται παρακάτω:

Η *Artemia sp.* παρέχονταν στο εργαστήριο σε κύστες σε αποκελυφωμένη μορφή από το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. και αποθηκεύονταν υπό απουσία φωτός σε θερμοκρασία 4-5°C. Για τη χρησιμοποίησή της ως οργανισμό δείκτη οι κύστες εκκολάπτονταν στο στάδιο I της ανάπτυξής τους ως ναύπλιοι (nauplii) μέσα σε χρονικό διάστημα 24 h. Ο όγκος των κύστεων που επιλέχθηκε για τη διαδικασία εκκόλαψης ήταν 25 mL για κάθε 1 L τεχνητού θαλασσινού νερού και στην συνέχεια ακολουθούσε η εκκόλαψη. Η εκκόλαψη διεξαγόταν σε σταθερή θερμοκρασία 28°C με τη βοήθεια υδατόλουτρου, υπό συνθήκες παρατεταμένου αερισμού, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.3. Επιπρόσθετα στο σύστημα παρέχονταν παρατεταμένος αερισμός μέσω σταθερής παροχής αέρα για την εξασφάλιση της καλύτερης διασποράς των κυστών μέσα στο αιώρημα και της οξυγόνωσης των ναυπλίων. Μετά το πέρας τη εκκόλαψης, το αιώρημα της *Artemia sp.* μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 3.3 Εκκόλαψη *Artemia salina*

3.4.1.2 Προσδιορισμός αρχικής ποσότητας *Artemia* sp.

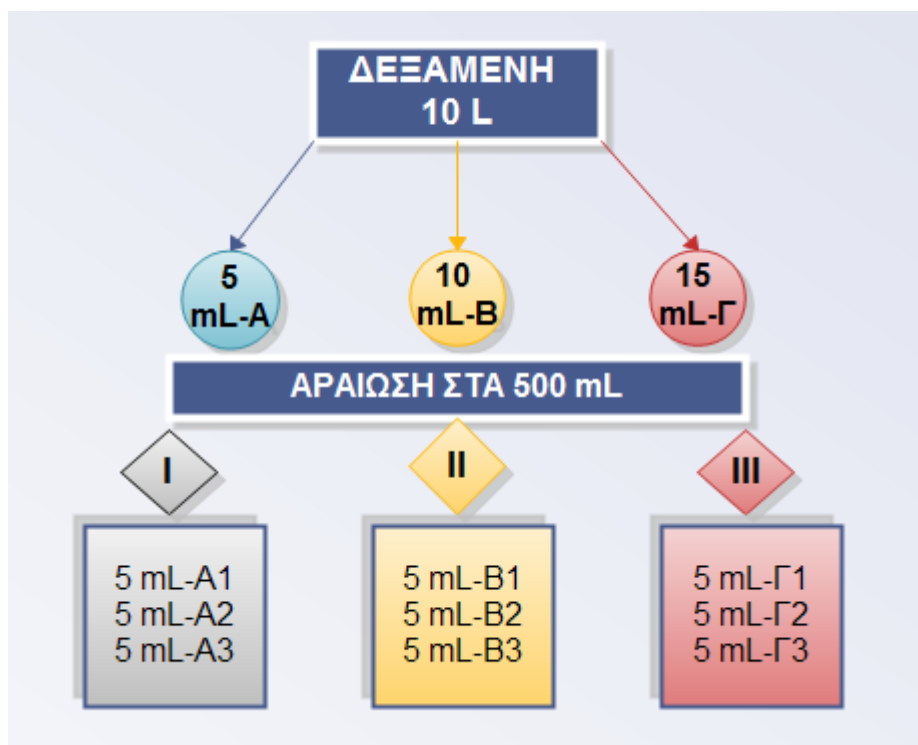
Κατά τον προσδιορισμό της αρχικής ποσότητας της *Artemia* sp., έπρεπε να ακολουθείται σε όλες τις εκκολάψεις η ίδια διαδικασία προσδιορισμού για την αποφυγή σφαλμάτων από έλλειψη επαναληψιμότητας. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε το παρακάτω πρωτόκολλο μέτρησης.

Πρωτόκολλο μέτρησης *Artemia* sp.

Την εκκολαφθείσα *Artemia* sp. (συνήθως όγκος 2 L) τη μεταφέραμε σε δοχείο 10L και την αραιώναμε με τεχνητό θαλασσινό νερό μέχρι τελικό 10L. Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας στο σύστημα παρέχονταν παρατεταμένος αερισμός. Από τη δεξαμενή των 10L λαμβάνονται 3 δείγματα των 5, 10 και 15 mL. Στη συνέχεια αραιώνονταν στα 500 mL. Λαμβάνονταν από κάθε δοχείο των 500 mL τριπλά δείγματα των 5 mL και μεταφέρονταν σε

τριβλία διαμέτρου 9 mm. Η μέτρηση των μικροοργανισμών διεξάγονταν με τη βοήθεια του Colony Counter. Ο διαχωρισμός των ζωντανών και των νεκρών οργανισμών πραγματοποιούνταν με την ανίχνευση κίνησης ή μη.

Στην Εικόνα 3.4 παρουσιάζεται σχηματικά το πρωτόκολλο προσδιορισμού της *Artemia* sp.



Εικόνα 3.4 Πρωτόκολλο μέτρησης *Artemia* sp.

Για τον γρήγορο έλεγχο του πληθυσμού της *Artemia* sp. σε δείγματα έλεγχου, με αναγωγές και εφαρμόζοντας απλή μέθοδο των τριών προέκυψε ότι ο τελικός πληθυσμός των μικροοργανισμών *Artemia* sp. ανά λίτρο θα δίνεται από την Εξίσωση 3.1:

$$Artemia/L = \frac{666(A_1 + A_2 + A_3) + 333(B_1 + B_2 + B_3) + 222(\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3)}{6}$$

Εξίσωση 3.1 Προσδιορισμός Αρχικής ποσότητας *Artemia salina*

Με την Εξίσωση 3.1 υπολογίζεται η ποσότητα των μικροοργανισμών που εκκολάπτεται. Γνωρίζοντας τον όγκο του τεχνητού θαλασσινού νερού, μπορούμε να υπολογίσουμε τον αρχικό πληθυσμό της *Artemia* sp. που υπάρχει στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας. Το πλήθος των μικροοργανισμών μετράται και μετά την είσοδό τους στη δεξαμενή για την επαλήθευση των μετρήσεων.

3.4.1.3 Προσδιορισμός *Artemia* sp. στα δείγματα

Τα δείγματα που είχαμε στη διάθεση μας κατά την πειραματική διαδικασία, περιελάμβαναν δείγματα ελέγχου και δείγματα που προέρχονταν από την πειραματική διαδικασία. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι τα δείγματα ελέγχου δεν περιείχαν πρόσθετες χημικές ουσίες, μόνο το μέσο και τους οργανισμούς. Επίσης διέφεραν στον αριθμό των επαναληπτικών μετρήσεων.

Δείγματα ελέγχου

Η μέτρηση των δειγμάτων ελέγχου γινόταν με δειγματοληψία όγκου 1L. Το δείγμα μετά από ελαφριά ανάδευση χωριζόταν σε 2 επιμέρους ίσου όγκου δείγματα. Για τη μέτρηση των οργανισμών της *Artemia* sp. λαμβάνονταν όγκος 5mL πέντε φορές. Συνολικά είχαμε 10 μετρήσεις όγκου 5 mL για κάθε 1L αρχικό όγκο δείγματος. Με τους κατάλληλους υπολογισμούς υπολογίζονταν έτσι η αρχική ποσότητα της *Artemia* sp. που περιέχονταν ανά λίτρο.

Δείγματα πειραματικών διαδικασιών

Η μέτρηση των δειγμάτων γινόταν με φιάλες των 500mL. Για τη μέτρηση των οργανισμών της *Artemia* sp. λαμβάνονταν όγκος 5mL τρεις φορές. Είχαμε έτσι 3 μετρήσεις όγκου 5 mL για κάθε 500 mL αρχικού όγκο δείγματος. Με τους κατάλληλους υπολογισμούς υπολογίζονταν έτσι η αρχική ποσότητα της *Artemia* sp. που περιέχονταν σε κάθε δείγμα.

3.4.2 Προσδιορισμός *Chlorella* sp.

Ο δεύτερος μικροοργανισμός που επιλέχθηκε ήταν η *Chlorella* sp. (φυτοπλαγκτόν). Είναι μονοκύτταρος οργανισμός και ανήκει στην οικογένεια των χλωρόφυτων (Chlorophyta). Έχει σχήμα σφαιρικό και διάμετρο 2-10 μm . Στους χλωροπλάστες του περιέχει τις φωτοσυνθετικές χρωστικές chl-*a* και chl-*b*.

3.4.2.1 Ανάπτυξη *Chlorella* sp.

Αρχική ποσότητα 50 mL χορηγούνταν από το ΕΚΛΕΘΕ για την έναρξη της ανάπτυξης του μικροοργανισμού της *Chlorella* sp. Χρησιμοποιήθηκε το Cell-hi F2P βασισμένο στο μέσο Guillard f/2 ως θρεπτικό συστατικό. Για την ανάπτυξη χρησιμοποιούνταν αποστειρωμένο τεχνητό θαλασσινό νερό που περιεκτικότητας 30 gr/L αλατιού βιομηχανικού τύπου. Οι συνθήκες καλλιέργειας ήταν παρατεταμένος αερισμός, συνεχής φωτισμός και σταθερή θερμοκρασία στους 25°C. Σύμφωνα με τις υποδείξεις του ΕΛΚΕΘΕ, για την επίτευξη της ανάπτυξης της σε επιθυμητή πυκνότητα, απαιτούνταν διάστημα 3 εβδομάδων. Δύο φορές την εβδομάδα χορηγόταν ποσότητα θρεπτικού Guillard f/2 ίση με 0,1g/L.

3.4.2.2 Μέτρηση *Chlorella* sp.

Για τη μέτρηση της *Chlorella* sp. χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του άμεσου προσδιορισμού με τη χρήση ειδικής πλάκας μέτρησης. Το δείγμα μεταφερόταν στην ειδική πλάκα improved

Neubauer και στην επιφάνεια της τοποθετούνταν καλυπτρίδα. Και με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου γινόταν οι μέτρησις των κυττάρων. Οι μετρήσεις ήταν σε μονάδες κυττάρων [Αριθμός *Chlorella* sp./mL]. Τα ζωντανά κύτταρα είχαν σχήμα σφαιρικό και εμφάνιζαν πράσινο χρώμα. Για την μέτρηση των νεκρών κυττάρων, χρησιμοποιήθηκε η χρωστική ουσία Evans Blue. Επιλέχθηκε ως χρωστική ουσία καθώς έχει την ιδιότητα να διεισδύσει μέσω της κατεστραμμένης κυτταρικής μεμβράνης και να εμποτίσει τα κύτταρα με κυανό χρώμα. Έτσι τα νεκρά κύτταρα εμφάνιζαν κυανό χρώμα, αφού είχε προηγηθεί ο εμποτισμός με τη χρωστική ουσία και γινόταν η καταμέτρησή τους.

Τα δείγματα που είχαμε στη διάθεση μας κατά την πειραματική διαδικασία, περιελάμβαναν δείγματα ελέγχου και δείγματα που προέρχονταν από την πειραματική διαδικασία.

Δείγματα ελέγχου

Για τη μέτρηση των οργανισμών της *Chlorella* sp. λαμβάνονταν όγκος 1 mL τρεις φορές και ακολουθούνταν η διαδικασία του άμεσου προσδιορισμού που περιγράψαμε παραπάνω.

Δείγματα πειραματικών διαδικασιών

Η μέτρηση των δειγμάτων γινόταν με φιάλες των 500mL και η δειγματοληψία περιελάμβανε και προσθήκη 2 mL διαλύματος STS κανονικότητας 1N. Για τη μέτρηση των κυττάρων της *Chlorella* sp. λαμβάνονταν όγκος 1mL τρεις φορές. Είχαμε έτσι 3 μετρήσεις όγκου 1 mL για κάθε 500 mL αρχικού όγκο δείγματος. Ο προσδιορισμός των νεκρών κυττάρων γινόταν με τη χρήση της χρωστικής Evans blue. Μέσω του μικροσκοπίου, μετρούνταν τα εμποτισμένα κυανά κύτταρα, τα συσσωματώματα και τα ζωντανά κύτταρα.

3.4.3 Μικροβιολογικοί δείκτες

Κατά τη διαδικασία απολύμανσης θαλασσινού νερού στη μονάδα μεγάλης κλίμακας, ως μικροβιολογικοί δείκτες χρησιμοποιήθηκαν οι μικρο-οργανισμοί:

- *E.coli*
- *Enterococcus*
- *V. cholerae*
- Total coliforms

Από προκαταρκτική μικροβιολογική ανάλυση διαπιστώθηκε ότι το θαλασσινό νερό δεν περιείχε τους μικρο-οργανισμούς, τους οποίους θέλαμε να εξετάσουμε ως δείκτες για την απολυμαντική ικανότητα της τεχνολογίας. Για αυτό το λόγο προσθέσαμε στη δεξαμενή μικροβιακό φορτίο. Προερχόταν από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης του Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων. Από προκαταρκτικές δοκιμές βρέθηκε ότι ικανοποιητικός όγκος που έπρεπε να προσθέσουμε ήταν 60-80 L.

3.4.3.1 Μέθοδοι μέτρησης μικροβιολογικών δεικτών

Τα υλικά και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία ήταν τα ακόλουθα.

- Αποστειρωμένα Τριβλία 50mm με pad ή χωρίς (Whatman –Advantec)
- Φίλτρα διήθησης 47mm-0,45μm (Membrane filtration ME 25/21 ST, Whatman)
- Μεταλλική λαβίδα
- Θάλαμος επώασης
- Σύστημα διήθησης υπό κενό (47mm Magnetic filter unit – Pall Gelman Sciences)
- Ογκομετρικοί κύλινδροι διήθησης – Filtering flasks (100ml)
- Καμινέτο

- M-Endo coliform broth (Whatman)
- M-Enterococcus broth (Whatman)
- Hi-Chrome Vibrio agar (Fluka)
- TBX agar (Biolife)

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μικροοργανισμών ήταν η μέθοδος διήθησης μεμβρανών.

Μέθοδος διήθησης μεμβρανών (Membrane filtration method - MF)

Η διαδικασία της διήθησης βασίζεται στο γεγονός ότι οι πόροι του φίλτρου είναι μικρότεροι από τα κύτταρα που πρόκειται να διηθηθούν με αποτέλεσμα αυτά να παραμένουν στην επιφάνεια της μεμβράνης φίλτρου. Τα κύτταρα αυτά δύναται να σχηματίσουν αποικίες όταν ο ηθμός εμποτιστεί με κατάλληλο θρεπτικό μέσο. Με την χρήση επιλεκτικού θρεπτικού μέσου είναι δυνατόν να αναπτυχθούν συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών. Δείγμα 100 mL διηθείται με τη χρήση συσκευής διήθησης. Στο φίλτρο θα πρέπει τελικώς να εμφανίζονται 20-80 cfu, ώστε να είναι εφικτή η μέτρηση των αποικιών. Σε περίπτωση που η παραπάνω συνθήκη δεν ικανοποιείται, στο δείγμα πρέπει να πραγματοποιηθεί η κατάλληλη αραίωση. Η διήθηση πραγματοποιείται με φίλτρο 0,45μm ME 25/21 membrane gridded filter (Whatman). Για την εξασφάλιση της σωστής απολύμανσης του χώρου εργασίας, η συσκευή διήθησης τα φίλτρα και οι λαβίδες που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται σε ακτίνα επιρροής του καμινέτου. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η κατάλληλη αποστείρωση του χώρου. Αρχικά περνάμε τη λαβίδα από το καμινέτο. Με γρήγορες κινήσεις αφαιρούμε ένα φίλτρο και το τοποθετούμε στη συσκευή διήθησης. Προσθέτουμε 100 mL δείγματος και διηθούμε. Μετράμε το πιο αραιωμένο στην αρχή και κλιμακωτά διηθούμε τα δείγματα με τον αύξοντα αριθμό της συγκέντρωσης. Για

τον έλεγχο της διαδικασίας διεξάγουμε πάντα μία μέτρηση χρησιμοποιώντας δείγματα που περιέχουν απιονισμένο νερό. Ο έλεγχος πραγματοποιείται στην αρχή και στο τέλος της διαδικασίας.

Ανίχνευση και καταμέτρηση *Total coliforms* με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF)

Για την μέτρηση των *Total coliforms* χρησιμοποιήθηκαν οι 2 mL αμπούλες m-Endo coliform broth (Whatman). Τα τριβλία που χρησιμοποιήθηκαν (50 mm) περιείχαν pad. Σε αυτά προστέθηκαν το περιεχόμενο από τις αμπούλες που περιείχαν το μέσο προσεκτικά για αποφυγή της δημιουργίας φυσαλίδων. Το M-Endo coliform broth είναι μια παραλλαγή των μέσων που χρησιμοποιούνται ευρέως όπως το TSA (tryptic soy agar) και Lactose TTC Agar. Με τη μέθοδο της διήθησης προσδιορίζονται εύκολα οι αποικίες των *Total coliforms* και η καταμέτρησή τους πραγματοποιείται μετά το πέρας του χρόνου επώασης, αφού δεν απαιτείται μέθοδος επιβεβαίωσης της διαδικασίας.

Μετά τη διήθηση τοποθετούμε το φίλτρο προσεκτικά στο τριβλίο. Τα φίλτρα τοποθετούνται με τη διηθημένη πλευρά στο πάνω μέρος. Τα τριβλία τοποθετούνται σε κλίβανο στους $35 \pm 0,5$ °C για 24 ± 2 ώρες. Η μέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών πραγματοποιείται οπτικά.

Ανίχνευση και καταμέτρηση *Enterococcus spp.* και *Intestinal enterococci* με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF)

Η συνήθης μέθοδος προσδιορισμού των κοπρανωδών στρεπτόκοκκων είναι με τη μέθοδο της διήθησης και χρησιμοποίηση του θρεπτικού υποστρώματος Slanetz και Bartley Agar. Μικρές αποικίες με κόκκινο χρώμα εμφανίζονται έπειτα από επώαση στους 36° C επί 48 ώρες. Η επιβεβαίωση πραγματοποιείται με τη μέθοδο υδρόλυσης της εσκουλίνης (Esculin). Οι μεμβράνες της καλλιέργειας μεταφέρονται σε θρεπτικό υπόστρωμα Esculin bile Agar,

και επωάζεται στους 44° C για 1 ώρα. Για τη μέτρηση των *Enterococcus* spp. και *Intestinal enterococci* χρησιμοποιήθηκαν οι 2 mL M-*Enterococcus* broth ampoules (Whatman).

Το *Enterococcus* Broth είναι μια παραλλαγή του μέσου που περιγράφεται από τους Slanetz and Bartley και περιέχει και TTC (tetrazolium chloride). Με τη μέθοδο της διήθησης προσδιορίζονται εύκολα οι αποικίες *Enterococcus* spp. και *Intestinal enterococci*, αφού δεν απαιτείται μέθοδος επιβεβαίωσης της διαδικασίας. Μετά τη διήθηση τοποθετούμε το φίλτρο προσεκτικά στο τριβλίο. Τα φίλτρα τοποθετούνται με τη διηθημένη πλευρά στο πάνω μέρος. Προστίθεται το περιεχόμενο της αμπούλας προσεκτικά για αποφυγή της δημιουργίας φυσαλίδων. Τα τριβλία τοποθετούνται σε κλίβανο στους 35±0,5°C για 44±4 ώρες. Η μέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών πραγματοποιείται οπτικά.

Ανίχνευση και καταμέτρηση *Vibrio cholerae* με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF)

Η συνήθης μέθοδος προσδιορισμού *Vibrio cholerae* σε υδάτινα διαλύματα είναι η χρήση agar TCBS και αλκαλικού διαλύματος πεπτόνης (Alkaline peptone water). Με τη συγκεκριμένη τεχνική, απαιτείται επιβεβαιωτική μέθοδος προσδιορισμού με sucrose η οποία έχει προβλήματα ως προς την καλό διαχωρισμό του *Vibrio cholerae*.

Το HiCrome *Vibrio* Agar έχει την ιδιαιτερότητα να μην χρειάζεται επιβεβαιωτική τεχνική για τον προσδιορισμό των *Vibrio cholerae*, καθώς το χρώμα που παράγεται δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων βακτηρίων. Για την προετοιμασία των τριβλίων ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: Χρησιμοποιείται το Hi-Chrome *Vibrio* agar (Fluka). Σύμφωνα με τις οδηγίες του προμηθευτή, 66,5 gr τοποθετούνται σε 1000 mL απιονισμένου νερού και το μείγμα θερμαίνεται στους 130°C μέχρι την πλήρη διάλυση. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία 45-50°C (ικανή θερμοκρασία για τη διαχείρισή του). Τα τριβλία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαμέτρου 55 mm. Περίπου 8 mL από το άγαρ τοποθετήθηκαν

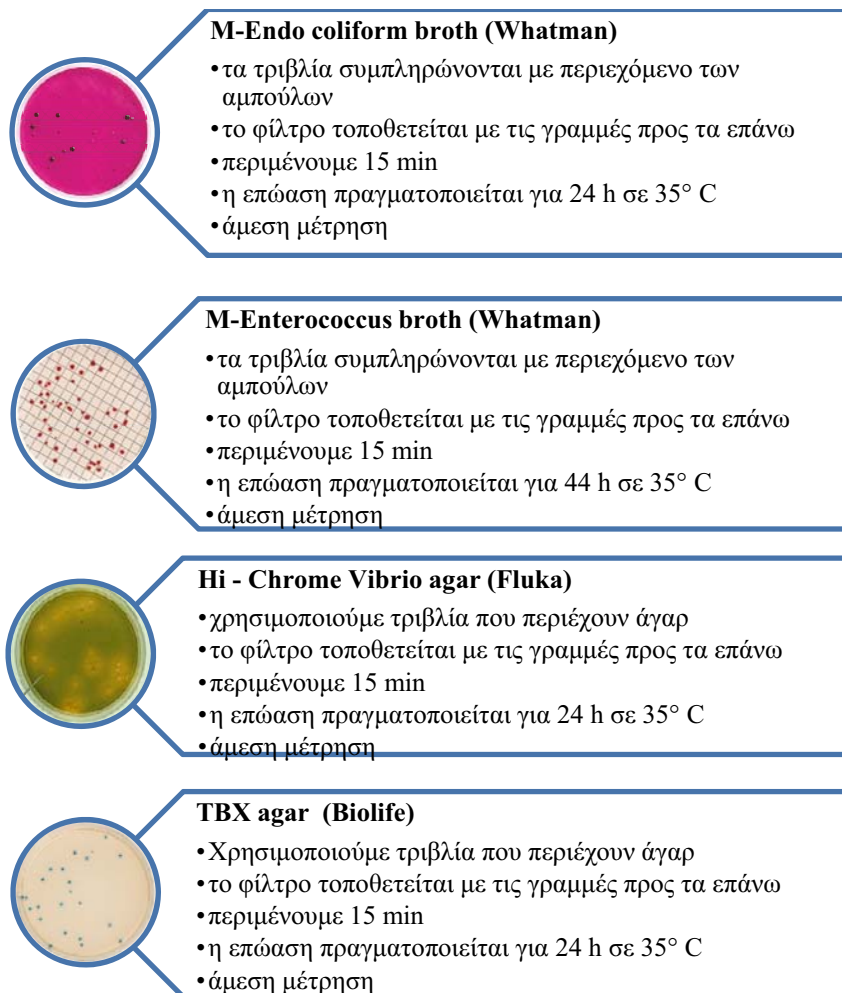
σε κάθε τριβλίο (η στάθμη περίπου μέχρι τη μέση). Τα τριβλία αφέθηκαν να κρυώσουν και να στερεοποιηθεί το άγαρ. Τοποθετήθηκαν στο ψυγείο μέσα σε πλαστική σακούλα κλεισμένη αεροστεγώς. Μετά τη διήθηση τοποθετούμε το φίλτρο προσεκτικά στο τριβλίο. Τα φίλτρα τοποθετούνται με τη διηθημένη πλευρά στο πάνω μέρος. Τα τριβλία τοποθετούνται σε κλίβανο στους $35\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ για 24 ± 2 ώρες. Η μέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών πραγματοποιείται οπτικά.

Ανίχνευση και καταμέτρηση *E.Coli* με τη μέθοδο διήθησης μεμβρανών (MF)

Το άγαρ που χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση των *E.coli* ήταν το TBX (Biolife). Το TBX βασίζεται στο Tryptone Bile Agar. Το TBX, έχει την ιδιαιτερότητα να μην χρειάζεται επιβεβαιωτική τεχνική για τον προσδιορισμό των *E.coli*, καθώς το χρώμα που παράγεται δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων βακτηρίων. Για την προετοιμασία των τριβλίων ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: Χρησιμοποιείται το TBX (Biolife). Σύμφωνα με τις οδηγίες του προμηθευτή, 35,6 gr τοποθετούνται σε 1000 mL απιονισμένου νερού και το μείγμα θερμαίνεται μέχρι την πλήρη διάλυση με ταυτόχρονη ανάδευση. Τοποθετείται στη συνέχεια στους 120°C για αποστείρωση διάρκειας 15 min. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία $45-50^{\circ}\text{C}$ (ικανή θερμοκρασία για τη διαχείριση του). Τα τριβλία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαμέτρου 55 mm. Περίπου 8 mL από το άγαρ τοποθετήθηκαν σε κάθε τριβλίο (η στάθμη περίπου μέχρι τη μέση). Τα τριβλία αφέθηκαν να κρυώσουν και να στερεοποιηθεί το άγαρ. Τοποθετήθηκαν στο ψυγείο μέσα σε πλαστική σακούλα κλεισμένη αεροστεγώς.

Τα φίλτρα τοποθετούνται με τη διηθημένη πλευρά στο πάνω μέρος. Τα τριβλία τοποθετούνται σε κλίβανο στους $35\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ για 24 ± 2 ώρες. Η μέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών πραγματοποιείται οπτικά.

Στην Εικόνα 3.5 απεικονίζεται το πρωτόκολλο προσδιορισμού των μικροοργανισμών και η απεικόνιση των αποικιών μέσα στα τριβλία.



Εικόνα 3.5 Πρωτόκολλο μέτρησης μικροβιολογικών δεικτών και απεικόνιση των αποικιών

3.4.4 Έλεγχος της παραγωγής ανεπιθύμητων προϊόντων

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων εξετάστηκε η παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων κατά τη χλωρίωση, καθώς και η τοξικότητα των δειγμάτων.

3.4.4.1 Παραγωγή παραπροϊόντων χλωρίωσης

Ο έλεγχος της παραγωγής ανεπιθύμητων προϊόντων στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από Antoniou *et al*¹⁰¹. με την κατάλληλη αραίωση των δειγμάτων και χρήση αέριας χρωματογραφίας. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν: τριαλογονομεθάνια (chloroform, bromodichloro methane, dibromochloro methane, bromoform), αλογονομένα ακετονιτρίλια (trichloroacetonitrile, dichloroacetonitrile, dibromoacetonitrile, bromochloroacetonitrile), chloropicrin, 1,1-dichloro-acetone, 1,1,1trichloro-2-propanone, tetrachloroethylene, trichloroethylene και 1,2 dichloroethane. Το 1-chloro-2-bromopropane χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο.

Παράμετροι GC

Οι αναλύσεις έγιναν με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (Carlo Erba). Η αναλυτική στήλη ήταν DB-5, 60 m × 0.32 mm I.D., 0.25 μm film thickness (J & W Scientific). Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον αέριο χρωματογράφο ήταν: στους 35°C για 15 min, με 5°C/min στους 100°C για 1 min και από τους 100°C στους 260°C με 15°C/min για 2min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν στους 250 °C και η θερμοκρασία του ανιχνευτή ήταν στους 300 °C. Η αναλυτική μέθοδος περιγράφεται από Αντωνίου κ.α¹⁰¹.

Οι παράμετροι της μεθόδου δίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Συνθήκες SPME-HS

Παράμετροι	Πειραματική τιμή
Ίνα	85 μm CAR/PDMS (Supelco)
Φιάλη	40 mL glass (Supelco)
Όγκος δειγματοληψίας	25 mL
Υπερκείμενος όγκος	15 mL
Συγκέντρωση αλατότητας	12,5 % w/v NaCl (Merck)
pH	6-6,5
Χρόνος εκχύλισης	30 min
Θερμοκρασία	35°C

3.4.4.2 Μέτρηση τοξικότητας

Η τοξικότητα των δειγμάτων μετρήθηκε με τη συσκευή Microtox και τη χρήση *Vibrio fischeri* ως οργανισμό δείκτη. Η βιοδοκιμή που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 81,9% Basic Test και το Compare test που πραγματοποιήθηκε μεταξύ των δειγμάτων των ίδιων παραμέτρων. Τα δείγματα πρέπει να περιείχαν την κατάλληλη ποσότητα θειοθειικού νατρίου.

3.4.5 Προσδιορισμός λοιπών παραμέτρων

Στα πλαίσια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν και διάφορες άλλες μετρήσεις που αφορούν τα παρακάτω:

3.4.5.1 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή micropH 2002 της εταιρείας Crison.

3.4.5.2 Μέτρηση αγωγιμότητας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με χρήση αγωγιμομέτρου της εταιρείας Crison. Οι μονάδες ήταν mS/cm^2 .

3.4.5.3 Μέτρηση αλατότητας

Για τη μέτρηση της αλατότητας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της εταιρείας Crison αφού προηγούνταν αραιώση του δείγματος, συνήθως 1:5.

3.4.5.4 Μέτρηση ιόντων

Η ανάλυση των ιόντων πραγματοποιήθηκε με 2 τρόπους: με χρήση ιοντικής χρωματογραφίας ή με χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck.

Ιοντική χρωματογραφία

Για τη μέτρηση των ιόντων F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- χρησιμοποιήθηκε ιοντική χρωματογραφία .

Αντιδραστήρια Merck

Με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων της Merck προσδιορίστηκαν τα ιόντα PO_4^{3-} , NO_2^- , NH_4^+ με τη βοήθεια φασματοσκοπικής ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu, τύπου UV-1202.

3.4.5.5 Μέτρηση διαλυμένου οργανικού άνθρακα

Για τη μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος αναλυτής οργανικού άνθρακα TOC – 5000A Total Organic Analyzer Carbon της εταιρείας Shimadzu. Τα δείγματα κάθε φορά πρέπει να διηθούνται με Acrodisc syring filters 0,45 μm (GHP Acrodisc 25) της εταιρείας PALL GelmanSciences, οπότε στην πραγματικότητα το όργανο καταγράφει το διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC). Η ποσότητα των δειγμάτων ήταν 10 mL και σε κάθε δείγμα προστίθονταν και 100 μL HCL 2N (Shimadzu).

Η μέτρηση στηρίζεται στην καταλυτική οξείδωση (με παροχή υπερκάθαρου αέρα) σε υψηλές θερμοκρασίες των οργανικών μη πτητικών ενώσεων του νερού σε CO₂ και στη μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα φασματοφωτομετρικά στην περιοχή του υπέρυθρου.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι προσδιορισμού: α) $TOC = NPOC + POC$ και β). $TOC = TC - IC$. Χρησιμοποιήθηκε η πρώτη μέθοδος όπου TOC = ολικός οργανικός άνθρακας, $NPOC$ = μη πτητικός οργανικός άνθρακας και POC = πτητικός οργανικός άνθρακας. Κάνοντας sparging με αέριο, απομακρύνονται τα τυχόν πτητικά συστατικά που περιέχονται στα δείγματα, οπότε $POC \approx 0$.

3.4.6 Μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου

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

3.4.7 Μέτρηση της chl-a

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο προσδιορισμού της χλωροφύλλης προσδιορίσαμε το περιεχόμενο των δειγμάτων σε chl-a χρησιμοποιώντας τη συσκευή TD-700 Fluorometer Turner Design σύμφωνα με το πρωτόκολλο της EPA-445.0.1 *in vitro determination of chlorophyll a and phaeophytin a in marine and freshwater algae by fluorescence*.

3.4.8 Παράμετροι αξιολόγησης του συστήματος

Συνοπτικά, οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν:

- Θνησιμότητα βιολογικών και μικροβιολογικών οργανισμών
- Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου
- Παραγωγή παραπροϊόντων χλωρίωσης
- Διαλυτός οργανικός άνθρακας
- Τοξικότητα

- Μέτρηση αγωγιμότητας, pH
- Ενεργειακή κατανάλωση συστημάτων
- Διάφορα ιόντα

Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφονται αναλυτικά τα αποτελέσματα και παρατίθενται σχήματα και πίνακες αποτελεσμάτων. Ακολουθεί συζήτηση που περιλαμβάνει σύγκριση με άλλες τεχνολογίες ηλεκτρολυτικής οξείδωσης επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος και τέλος μελλοντική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο μέρος που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών. Απαρτίζεται από τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που προέκυψαν με τη χρήση του οργανισμού της *Artemia* sp. Έτσι παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τα προκαταρκτικά πειράματα και τα πειράματα μικρής κλίμακας. Στο δεύτερο μέρος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μικροοργανισμού της *Chlorella* sp. για τα προκαταρκτικά πειράματα και την πειραματική διαδικασία μικρής κλίμακας. Στο τελευταίο μέρος, παρουσιάζονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας στις Καλύβες του Δ. Αρμένων.

4.1 Οργανισμός *Artemia* sp.

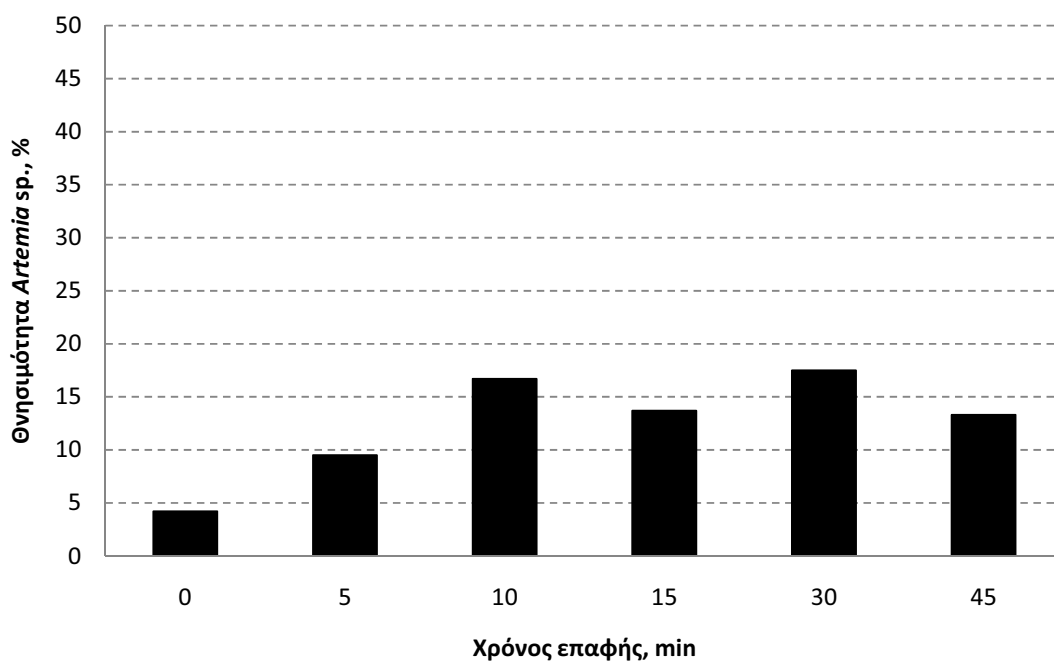
Ο οργανισμός χρησιμοποιήθηκε στα προκαταρκτικά πειράματα και στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πιλοτικό σύστημα μικρής και μεγάλης κλίμακας. Κύριος στόχος ήταν η μελέτη της θνησιμότητας του οργανισμού. Τα αποτελέσματα της θνησιμότητας του στο σύστημα μεγάλης κλίμακας παρουσιάζεται στην τρίτη ενότητα.

4.1.1 Προκαταρκτικά πειράματα

Τα πειράματα αυτά είχαν ως σκοπό να εξετάσουν την επίδραση του υπολειμματικού χλωρίου μέσω προσθήκης υποχλωριώδους νατρίου, καθώς και του θειοθειικού νατρίου (η προσθήκη του γινόταν για την αποχλωρίωση των δειγμάτων) ή και του συνδυασμού

τους στη θνησιμότητα των οργανισμών της *Artemia* sp. Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου στον πληθυσμό της *Artemia* sp.

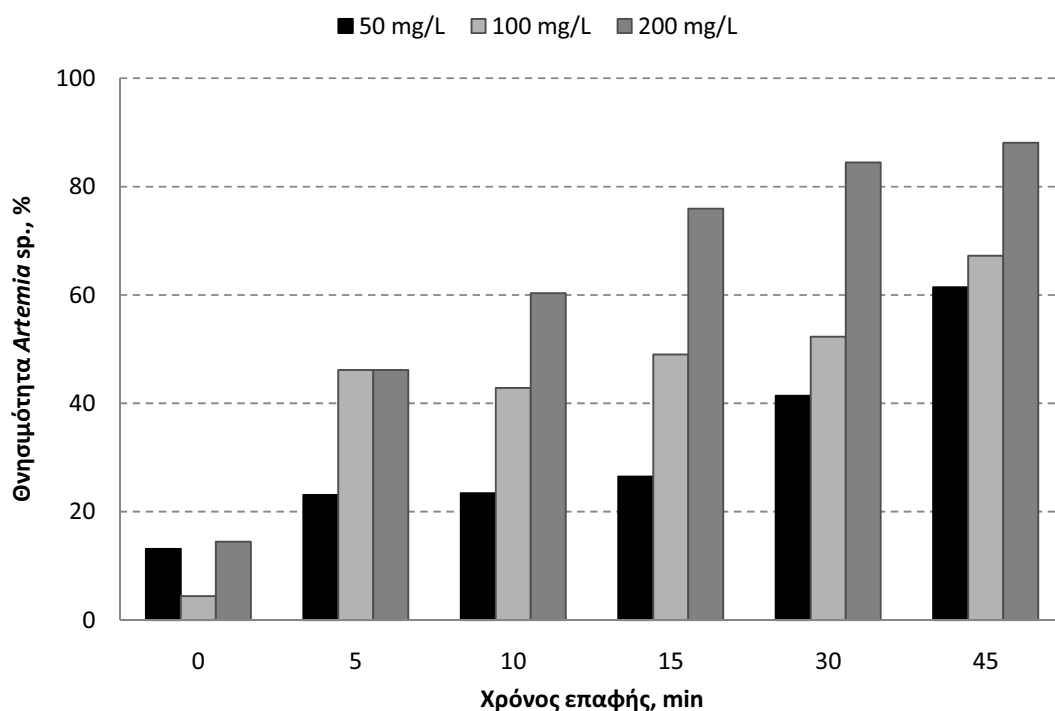
Το Σχήμα 4.1 παρουσιάζει την επίδραση του θειοθειϊκού νατρίου στη θνησιμότητα της *Artemia* sp. Όπως απεικονίζεται, η θνησιμότητα της *Artemia* sp. κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα που δεν ξεπερνούσαν το ποσοστό του 17%. Η επίδραση του χρόνου παραμονής ήταν μικρή καθώς τα επιλεγόμενα χρονικά διαστήματα δεν είχαν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους. Λαμβάνοντας υπόψη ότι κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία το θειοθειϊκό νάτριο οξειδώνεται από το παραγόμενο χλώριο, μπορούμε να υποθέσουμε ότι το θειοθειϊκό νάτριο παρουσιάζει μια περιορισμένη επίδραση στη θνησιμότητα της *Artemia* sp.



Σχήμα 4.1 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου κανονικότητας 0,004N στον πληθυσμό της *Artemia* sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min

4.1.1.1 Επίδραση χλωρίου στον πληθυσμό της *Artemia sp.*

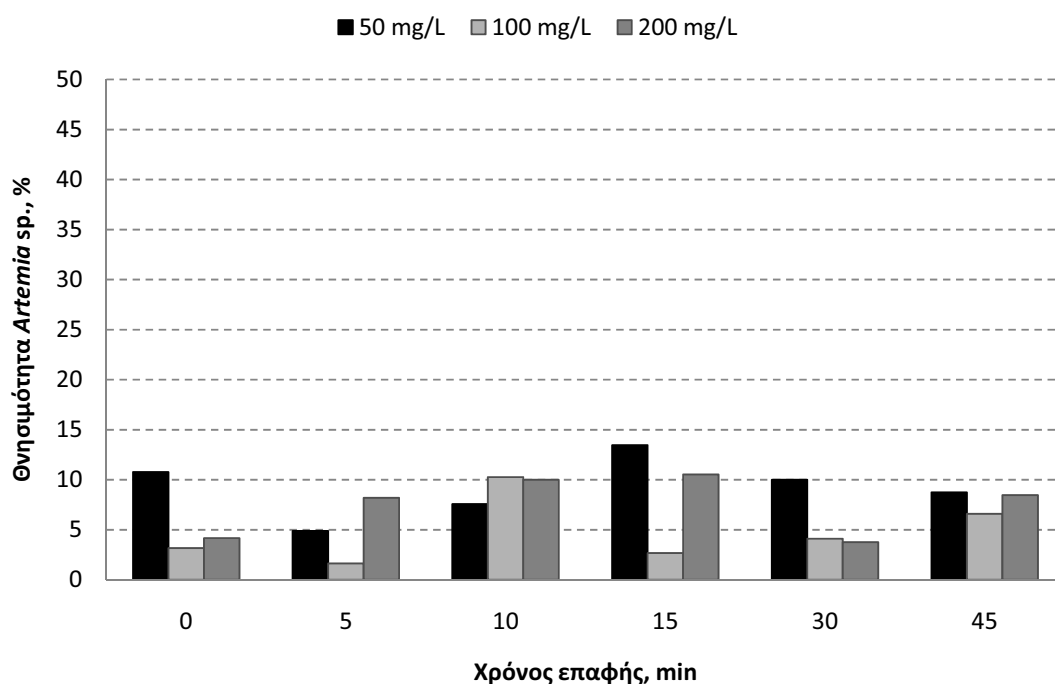
Η επίδραση του υποχλωριώδους νατρίου (υπολειμματικό χλώριο) στην πληθυσμό της *Artemia sp.* παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις υπολειμματικού χλωρίου 50, 100 και 200 mg/L. Ο χρόνος παραμονής κυμαινόταν από 0 έως 45 min. Γενικά, η θνησιμότητα της *Artemia sp.* αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου παραμονής. Υψηλά ποσοστά θνησιμότητας παρατηρήθηκαν στην υψηλότερη συγκέντρωση χλωρίου (200 mg/L) και σε χρόνο παραμονής μεγαλύτερο από 15 min.



Σχήμα 4.2 Επίδραση διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της *Artemia sp.* για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min

4.1.1.2 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου και χλωρίου στον πληθυσμό της *Artemia* sp.

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3 η θνησιμότητα της *Artemia* δεν ξεπερνά το ποσοστό του 14% συμπεριλαμβανομένων όλων των συνδυασμών δόσεων χλωρίου και χρόνων παραμονής. Η ποσότητα του θειοθειϊκού νατρίου ήταν ικανή για την αποχλωρίωση των δειγμάτων και δεν οδήγησε σε σημαντική μείωση της θνησιμότητας της *Artemia*.



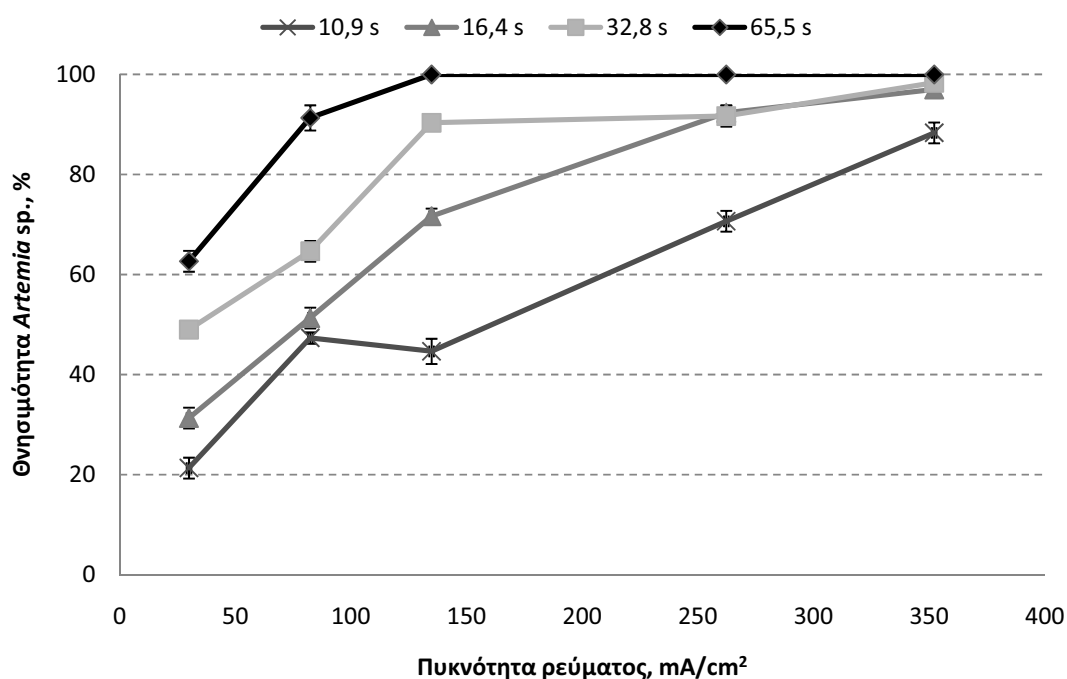
Σχήμα 4.3 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου 0,004N και διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου 50,100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της *Artemia* sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας.

4.1.2 Πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας

4.1.2.1 Θνησιμότητα *Artemia sp.*

Η πειραματική διαδικασία στο σύστημα μικρής κλίμακας, έδειξε ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής, τόσο μεγαλύτερη είναι και η θνησιμότητα της *Artemia sp.* Σε χρόνο παραμονής 65,5sec και πυκνότητα ρεύματος 80 mA/cm² επιτεύχθηκε απομάκρυνση μεγαλύτερη του 85%. Η ίδια απομάκρυνση σημειώθηκε σε χρόνο παραμονής 10,9 sec αλλά με τετραπλάσια τιμή της πυκνότητας ρεύματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4 Θνησιμότητα *Artemia sp.* στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας για χρόνους παραμονής 10,9 16,4 32,8 και 65,5 s

4.1.2.2 Μοντέλο για τον πληθυσμό της *Artemia sp.*

Μία σημαντική μεταβλητή στη διεργασία της απολύμανσης αποτελεί ο χρόνος επαφής. Ο Chick παρατήρησε ότι για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση απολυμαντικού, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής, τόσο μεγαλύτερη είναι η θανάτωση. Ο νόμος του Chick περιλαμβάνει τη κινητική πρώτης τάξης για το ρυθμό θνησιμότητας των οργανισμών και διατυπώνεται ως:

$$\left(\frac{dN_t}{dt}\right) = -kN_t$$

Όπου dN_t/dt = ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των οργανισμών με το χρόνο

k = σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης, T^{-1}

N_t = αριθμός των οργανισμών σε χρόνο t

t = χρόνος επαφής ή χρόνος παραμονής

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

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

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 του Chick.

Επίσης υποθέτουμε το ηλεκτρολυτικό συμπεριφέρεται ως αντιδραστήρας εμβολικής ροής (PFR). Για την περίπτωση της *Artemia* sp. το ισοζύγιο της περιγράφεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\ln \frac{N_o}{N_\tau} = k\tau$$

Όπου N_o =ο αρχικός αριθμός της *Artemia* sp.

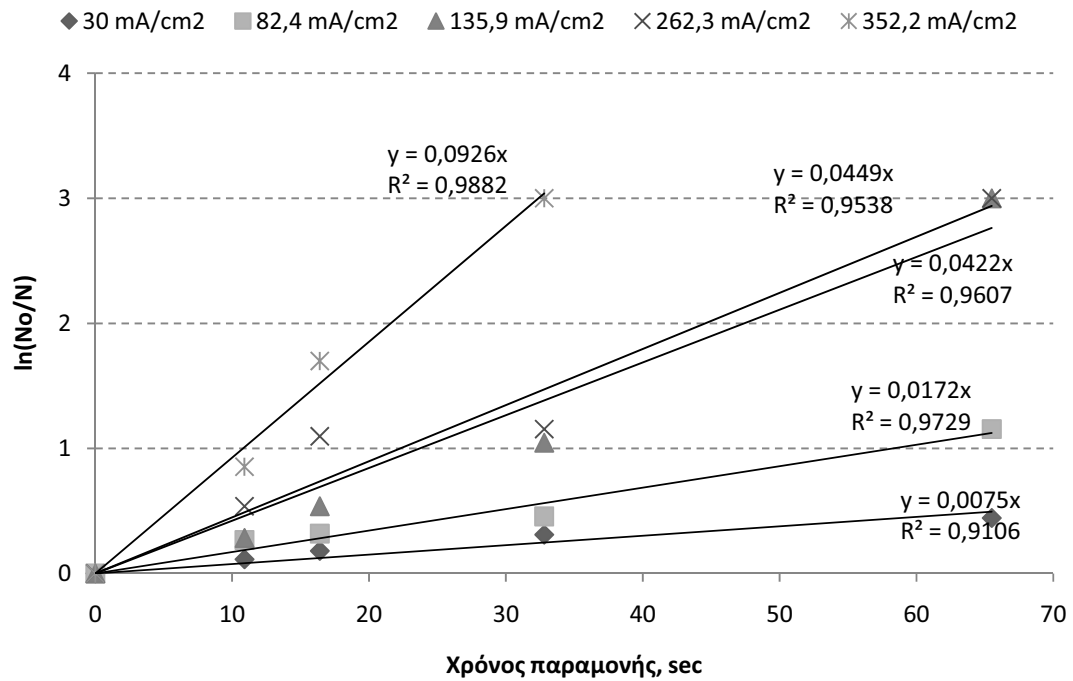
τ =ο χρόνος παραμονής που υπολογίζεται από τη σχέση $\tau=V/Q$

V =ο διαθέσιμος όγκος προς απολύμανση, L

Q = η παροχή του θαλάσσιου έρματος, L/sec

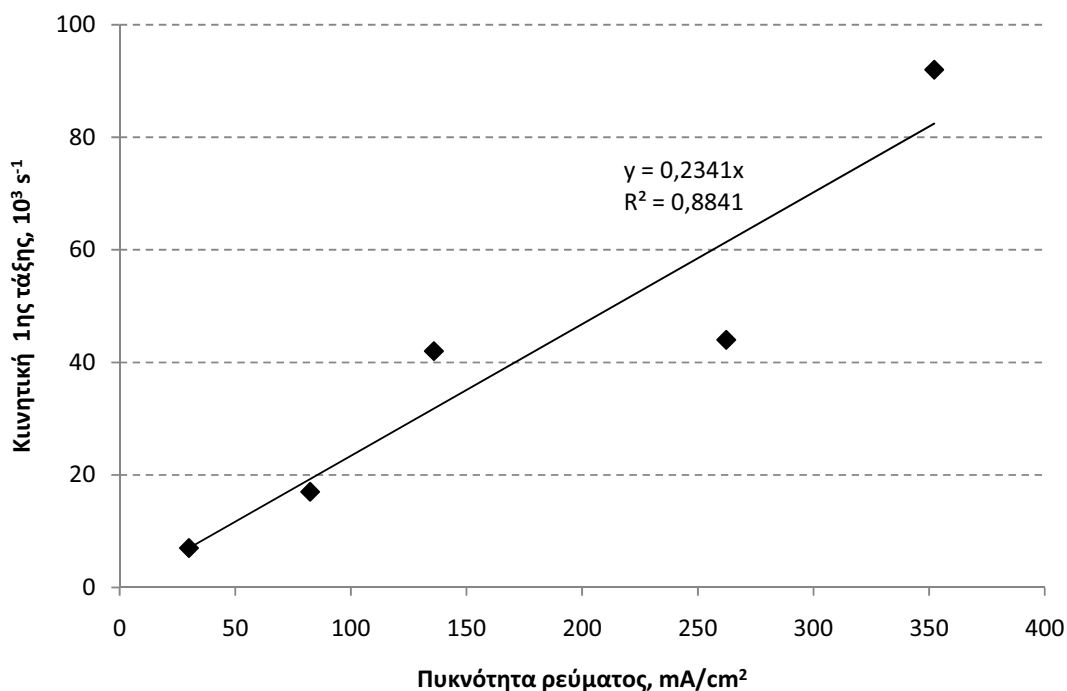
Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται μία διακριτή διαφορά μεταξύ της αποτελεσματικότητας της τεχνολογίας για κάποιο εύρος πυκνοτήτων ρεύματος. Όσο μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζει η πυκνότητα ρεύματος, τόσο αυξάνεται και η κινητική σταθερά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 4.5 Αποτελέσματα του μοντέλου για τον πληθυσμό της *Artemia* sp. για 5 διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος 30;82,4;135,9;262,3 και 352,2 mA/cm²

Οι τιμές των κινητικών σταθερών ως προς την πυκνότητα ρεύματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.6.



Σχήμα 4.6 Γραμμική συσχέτιση κινητικών σταθερών 1^{ης} τάξης στη περίπτωση της *Artemia* sp. για πυκνότητες ρεύματος 30; 82,4;135,9;262,3 και 352,2 mA/cm²

Συμπεραίνουμε ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της κινητικής σταθεράς και της πυκνότητας ρεύματος. Για αυτό το λόγο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το ολικό κινητικό μοντέλο για τη θνησιμότητα της *Artemia* sp. που περιγράφεται από τη σχέση:

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = k' I \tau$$

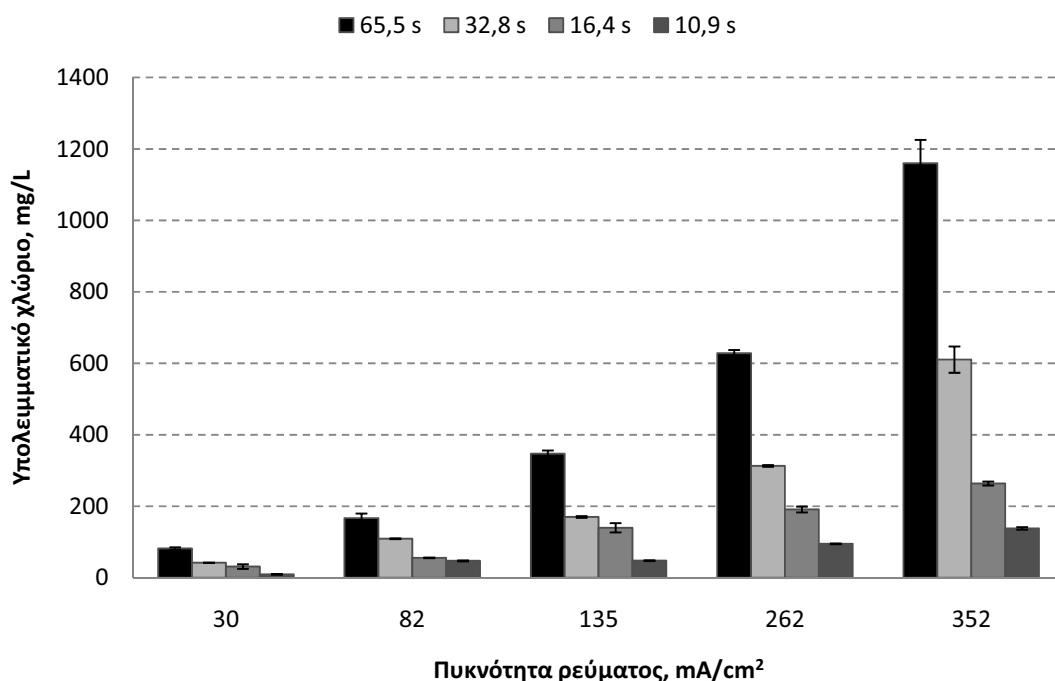
Όπου I = η πυκνότητα ρεύματος, mA/cm².

k' = η ολική σταθερά κινητικής 1^{ης} τάξης = **0,234*10⁻³cm²/Asec**

4.1.2.3 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου

Η παραγωγή του υπολειμματικού χλωρίου εξετάστηκε στα δείγματα που δεν είχε προηγηθεί προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου και προερχόταν από την πειραματική διαδικασία του πιλοτικού συστήματος μικρής κλίμακας.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7, για χρόνο παραμονής 10,9 s, οι συγκεντρώσεις κυμαινόταν από 10-150 mg/L και όσο αυξανόταν ο χρόνος παραμονής υπήρξε και αύξηση της συγκέντρωσης. Έτσι, για χρόνο 16,4 s, οι συγκεντρώσεις ήταν της τάξης του 25-270 mg/L. Στους μεγάλους χρόνους παραμονής, οι συγκεντρώσεις παρουσίαζαν μεγαλύτερο εύρος και υψηλότερες τιμές. Σε χρόνους παραμονής 32,8 s και 65,5 s οι συγκεντρώσεις ήταν μεταξύ 40-580 mg/L και 80-1300 mg/L, αντίστοιχα.

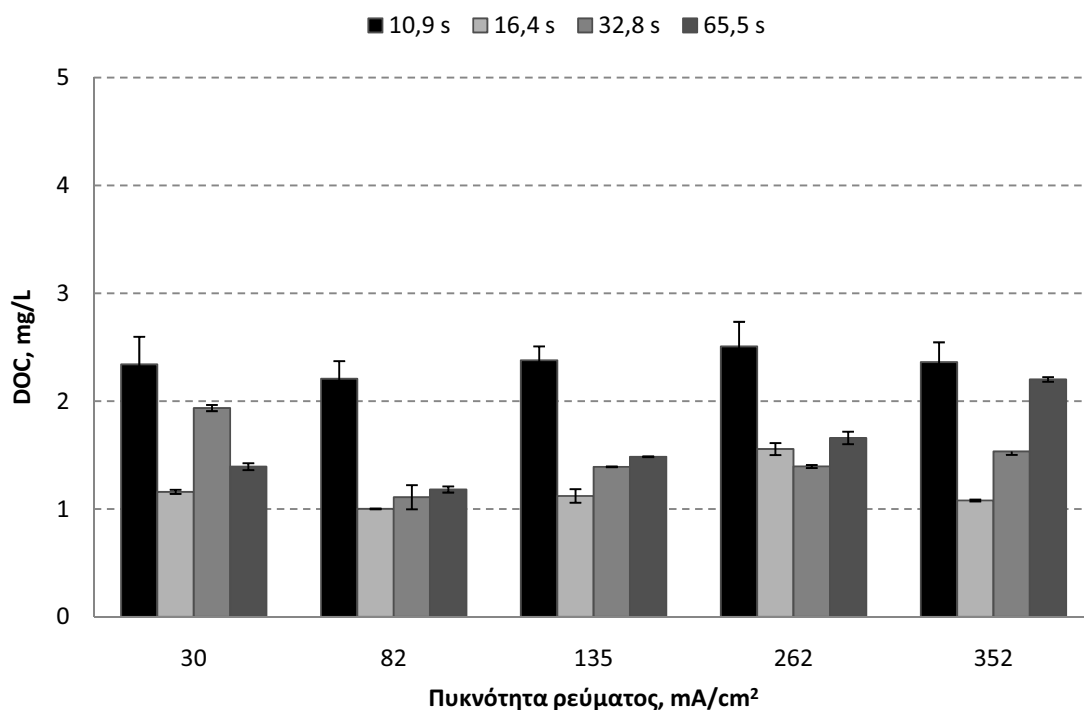


Σχήμα 4.7 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου στη περίπτωση χρήσης *Artemia* sp. για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 5 πυκνότητες ρεύματος (30;82;135;262 και 352 mA/cm²)

4.1.2.4 Διαλυτός οργανικός άνθρακας

Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό της *Artemia sp.* ως δείκτη στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας, η συγκέντρωση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) κυμαίνονταν μεταξύ 1-2,5 mg/L.

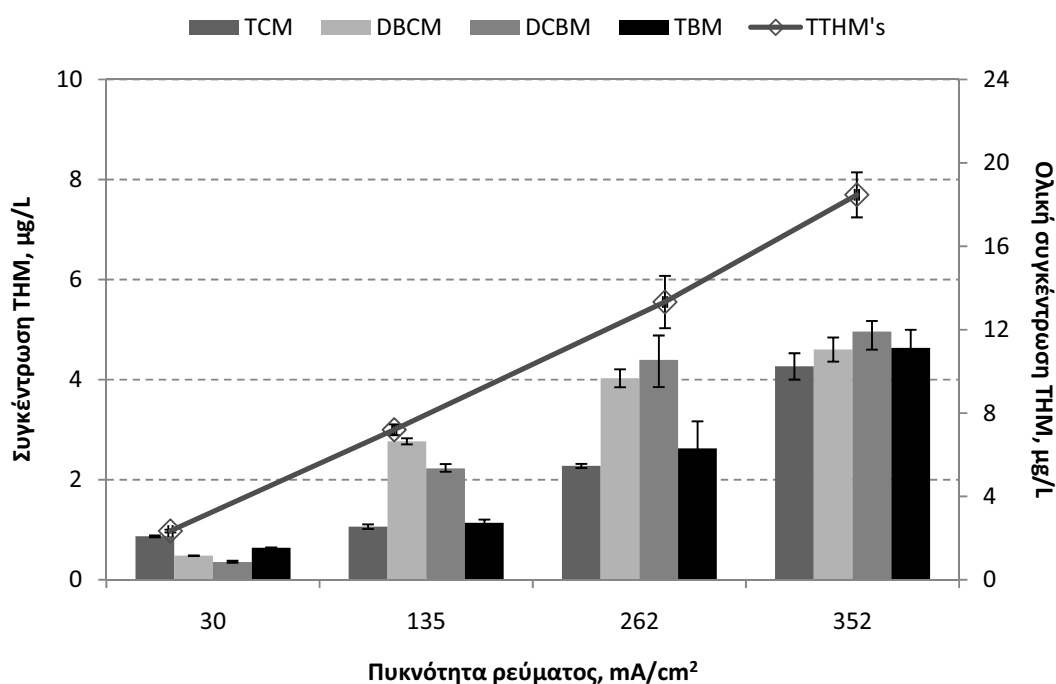
Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές που προέκυψαν κατά την πειραματική διαδικασία για τους τέσσερις χρόνους παραμονής και για τις πέντε τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος.



Σχήμα 4.8 Συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα στη περίπτωση της χρήσης της *Artemia sp.* για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 5 πυκνότητες ρεύματος (30;82;135;262 και 352 mA/cm²)

4.1.2.5 Παραγωγή παραπροϊόντων χλωρίωσης

Στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας αρχικά, επιλέχθηκε ο χρόνος παραμονής των 16,4 sec που αντιστοιχεί σε παροχή 200 L/h. Η ολική συγκέντρωση για τέσσερις τιμές πυκνότητας ρεύματος 30, 135, 262 και 352 mA/cm² ήταν 2,5, 7,13 και 18 µg/L, αντίστοιχα όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 4.9.

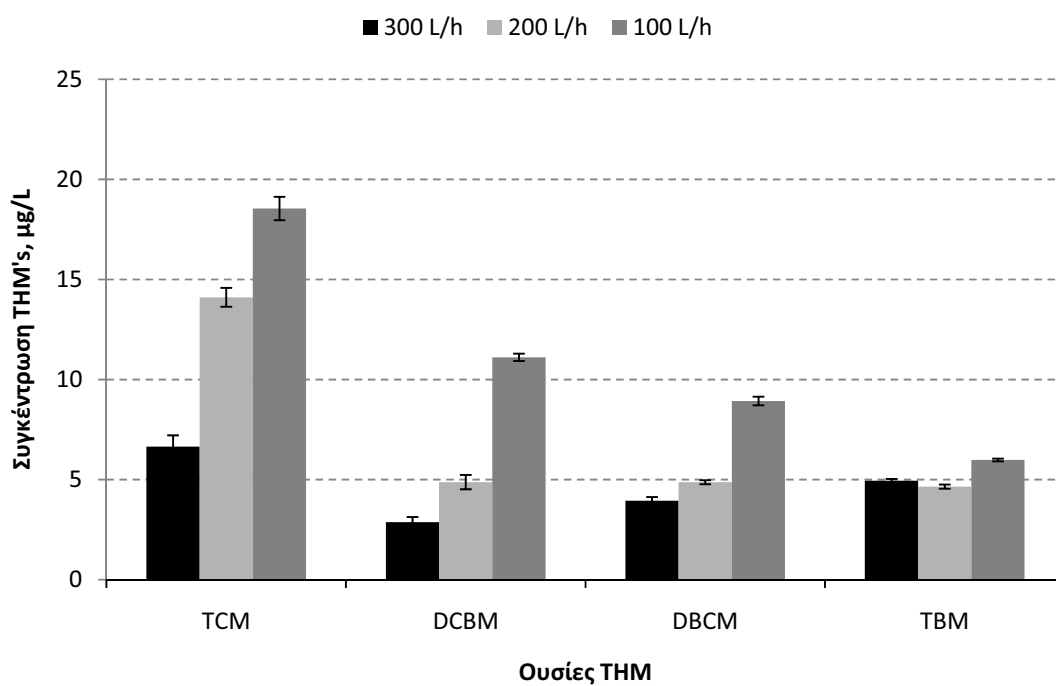


Σχήμα 4.9 Μέτρηση THM και THMs σε χρόνο παραμονής 16,4 s και πυκνότητα ρεύματος 30,135,262 και 352 mA/cm²

Επίσης μετρήθηκαν τα δείγματα στα οποία είχε εφαρμοστεί η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος δηλαδή τα 384 mA/cm² σε χρόνους παραμονής των 32,8 16,4 και 10 sec όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση του χλωρομεθανίου (TCM) ήταν στα υψηλότερα επίπεδα και κυμαινόταν από 7-18 µg/L. Η συγκέντρωση του διχλωρομεθανίου (DCBM) κυμαινόταν από 2,5-12 µg/L ενώ η συγκέντρωση του διβρωμομεθανίου (DBCM) κυμαινόταν από 4-8 µg/L. Τέλος, η

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

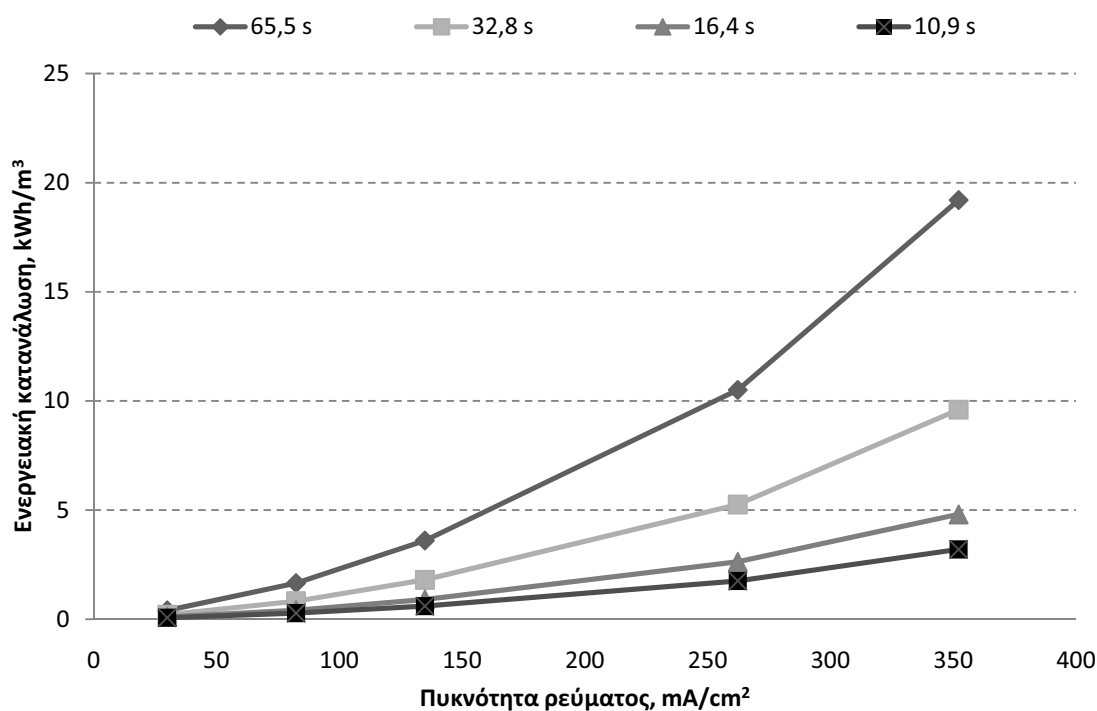
συγκέντρωση του βρωμομεθανίου (TBM) παρουσιαζόταν στα δείγματα σε συγκεντρώσεις κοντά στα 5 µg/L.



Σχήμα 4.10 Συγκέντρωση THM στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας με εφαρμογή της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος 384 mA/cm² για 3 διαφορετικές παροχές 300,200 και 100 L/h

4.1.2.6 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μικρής κλίμακας

Η ενεργειακή κατανάλωση του πιλοτικού συστήματος αξιολογήθηκε με βάση τα δεδομένα της τάσης και έντασης, του εφαρμοζόμενου ρεύματος καθώς επίσης και με την λειτουργική παροχή. Για τον υπολογισμό της ενεργειακής κατανάλωσης P χρησιμοποιήσαμε τον τύπο: $P = \frac{I \cdot V}{Q}$, όπου I είναι η ένταση του ρεύματος (A), V , η τάση του ρεύματος (Volt) και Q η παροχή του συστήματος σε μονάδες (L/h). Οι βέλτιστες συνθήκες κατανάλωσης ήταν στις 3,6 kWh/m³ όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.11.



Σχήμα 4.11 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μικρής κλίμακας (kWh/m³) για 4 χρόνους παραμονής 65,5;32,8;16,4 και 10,9 s και 5 πυκνότητες ρεύματος 30;82;135;262 και 352 mA/cm²

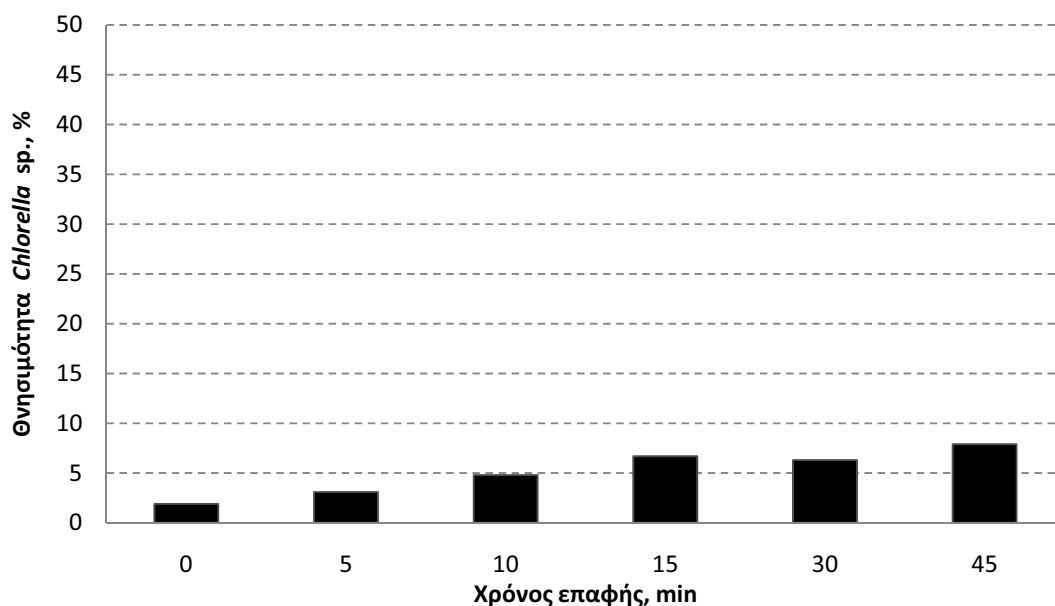
4.2 Μικροοργανισμός *Chlorella* sp.

4.2.1 Προκαταρκτικά πειράματα

Τα πειράματα αυτά είχαν ως σκοπό να εξετάσουν την επίδραση του υπολειμματικού χλωρίου μέσω προσθήκης υποχλωριώδους νατρίου, καθώς και του θειοθειϊκού νατρίου (η προσθήκη του γινόταν για την αποχλωρίωση των δειγμάτων) ή και του συνδυασμού τους στη θνησιμότητα των μικροοργανισμών της *Chlorella* sp.

4.2.1.1 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου στον πληθυσμό της *Chlorella* sp.

Το Σχήμα 4.12 παρουσιάζει την επίδραση του θειοθειϊκού νατρίου στη θνησιμότητα της *Chlorella* sp. Όπως απεικονίζεται, η θνησιμότητα της *Chlorella* sp κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα που δεν ξεπερνούσαν το ποσοστό του 7%. Η επίδραση του χρόνου παραμονής ήταν μικρή καθώς τα επιλεγόμενα χρονικά διαστήματα δεν είχαν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους. Λαμβάνοντας υπόψη ότι κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία το θειοθειϊκό νάτριο οξειδώνεται από το παραγόμενο χλώριο, μπορούμε να υποθέσουμε ότι το θειοθειϊκό νάτριο παρουσιάζει μια περιορισμένη επίδραση στη θνησιμότητα της *Chlorella* sp.

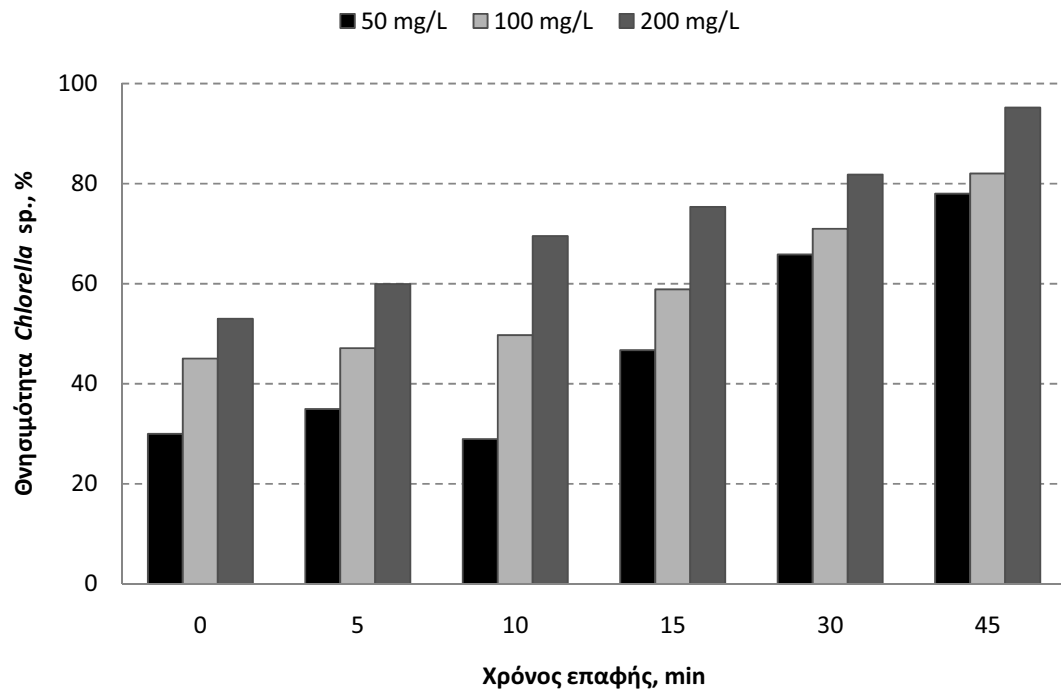


Σχήμα 4.12 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου κανονικότητας 0,004N στον πληθυσμό της *Chlorella* sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min

4.2.1.2 Επίδραση χλωρίου στον πληθυσμό της *Chlorella* sp

Η επίδραση του υποχλωριώδους νατρίου (υπολειμματικό χλώριο) στην πληθυσμό της *Chlorella* παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.13. Εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις υπολειμματικού χλωρίου 50, 100 και 200 mg/L. Ο χρόνος παραμονής κυμαινόταν από 0 έως 45 min. Γενικά, η θνησιμότητα της *Chlorella* αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου παραμονής. Υψηλά ποσοστά θνησιμότητας παρατηρήθηκαν στην υψηλότερη συγκέντρωση χλωρίου (200 mg/L) και σε χρόνο παραμονής μεγαλύτερο από 15 min.

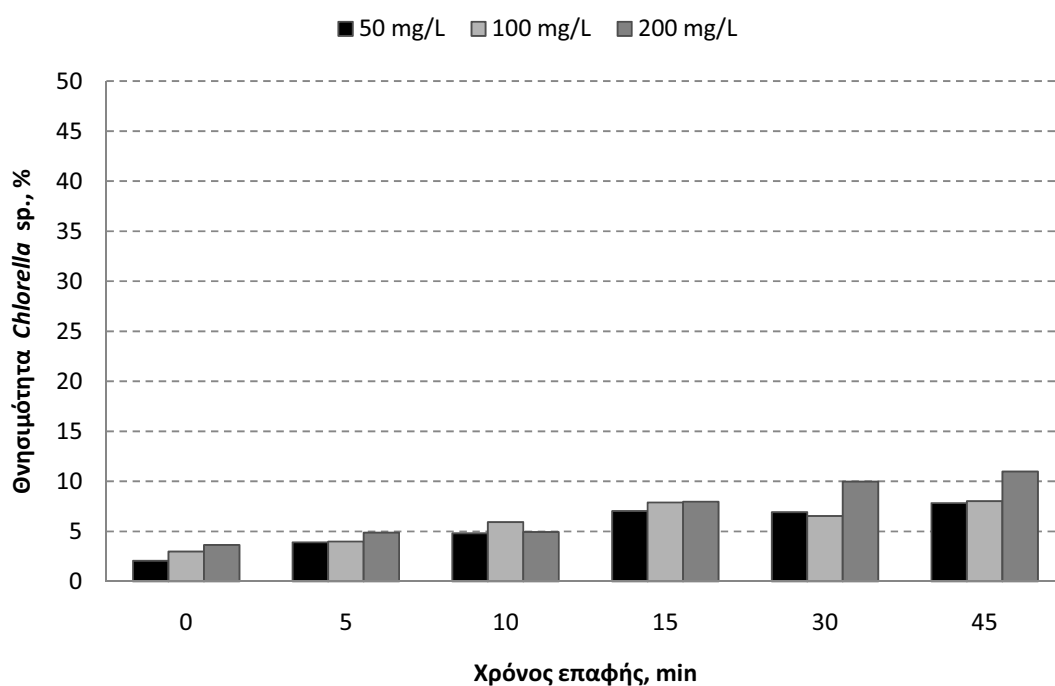
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 4.13 Επίδραση διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της *Chlorella* sp. για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min.

4.2.1.3 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου και χλωρίου στον πληθυσμό της *Chlorella* sp

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.14 η θνησιμότητα της *Chlorella* sp. δεν ξεπερνά το ποσοστό του 11% συμπεριλαμβανομένων όλων των συνδυασμών δόσεων χλωρίου και χρόνων παραμονής. Η ποσότητα του θειοθειϊκού νατρίου ήταν ικανή για την αποχλωρίωση των δειγμάτων και δεν οδήγησε σε σημαντική μείωση της θνησιμότητας της *Chlorella* sp.



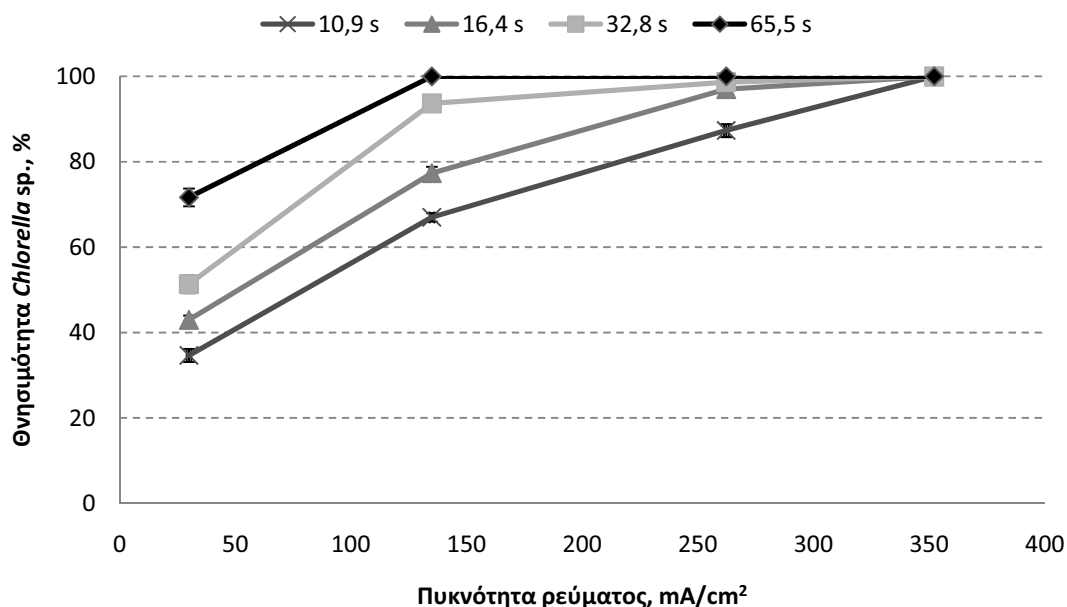
Σχήμα 4.14 Επίδραση θειοθειϊκού νατρίου 0,004N και διαλυμάτων υπολειμματικού χλωρίου 50,100 και 200 mg/L στον πληθυσμό της *Chlorella* sp για χρόνο επαφής 0,5,10,15,30 και 45 min

4.2.2 Πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας

Το σύστημα εξετάστηκε για τη θνησιμότητα της *Chlorella* sp. και την παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου και διαλυτού οργανικού άνθρακα.

4.2.2.1 Θνησιμότητα της *Chlorella* sp.

Η πειραματική διαδικασία στο σύστημα μικρής κλίμακας, έδειξε ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής, τόσο μεγαλύτερη είναι και η θνησιμότητα της *Chlorella* sp. Ο μικροοργανισμός της *Chlorella* sp. παρουσίαζε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με τον με τον μικροοργανισμό της *Artemia* sp. Με πυκνότητα ρεύματος ίση με 262 mA/cm^2 και για χρόνο παραμονής μεγαλύτερο των 16,4 s, επήλθε θνησιμότητα >98% στον πληθυσμό της *Chlorella* sp. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.15 .



Σχήμα 4.15 Θνησιμότητα *Chlorella sp.* στο πιλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας για χρόνους παραμονής 10,9 16,4 32,8 και 65,5 s

4.2.2.2 Μοντέλο για τον πληθυσμό της *Chlorella sp.*

Μία σημαντική μεταβλητή στη διεργασία της απολύμανσης αποτελεί ο χρόνος επαφής. Ο Chick παρατήρησε ότι για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση απολυμαντικού, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής, τόσο μεγαλύτερη είναι η θανάτωση. Ο νόμος του Chick περιλαμβάνει τη κινητική πρώτης τάξης για το ρυθμό θνησιμότητας των οργανισμών και διατυπώνεται ως:

$$\left(\frac{dN_t}{dt}\right) = -kN_t$$

Όπου dN_t/dt = ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των οργανισμών με το χρόνο

k = σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης, T^{-1}

N_t = αριθμός των οργανισμών σε χρόνο t

t = χρόνος επαφής ή χρόνος παραμονής

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

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

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 του Chick.

Επίσης υποθέτουμε το ηλεκτρολυτικό συμπεριφέρεται ως αντιδραστήρας εμβολικής ροής (PFR). Για την περίπτωση της *Chlorella* sp. το ισοζύγιο της περιγράφεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\ln \frac{N_o}{N_\tau} = k\tau$$

Όπου N_o =ο αρχικός αριθμός της *Chlorella* sp.

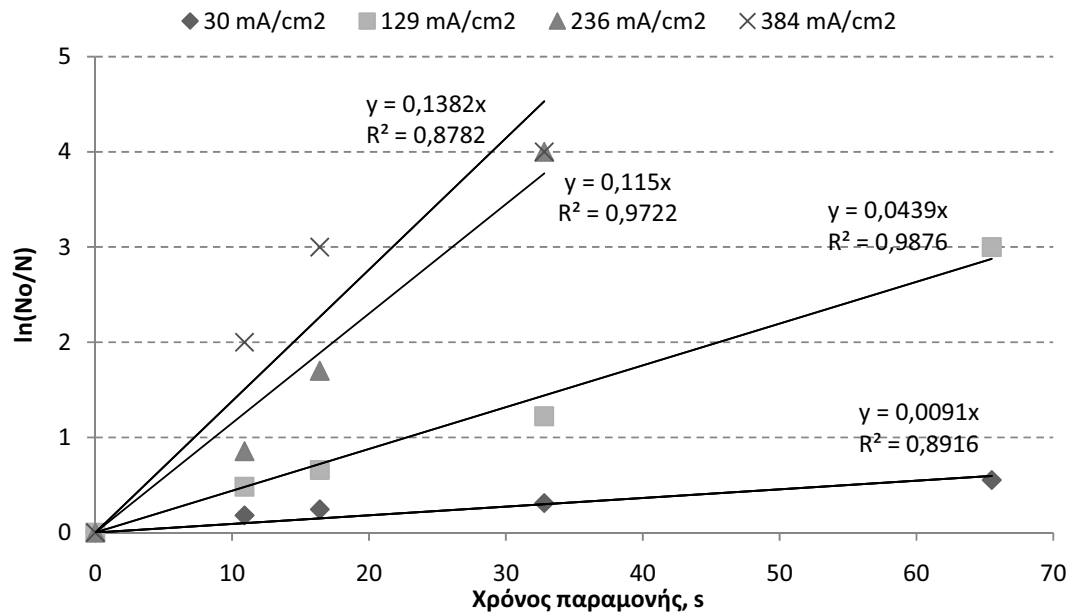
τ =ο χρόνος παραμονής που υπολογίζεται από τη σχέση $\tau=V/Q$

V =ο διαθέσιμος όγκος προς απολύμανση, L

Q = η παροχή του θαλάσσιου έρματος, L/sec

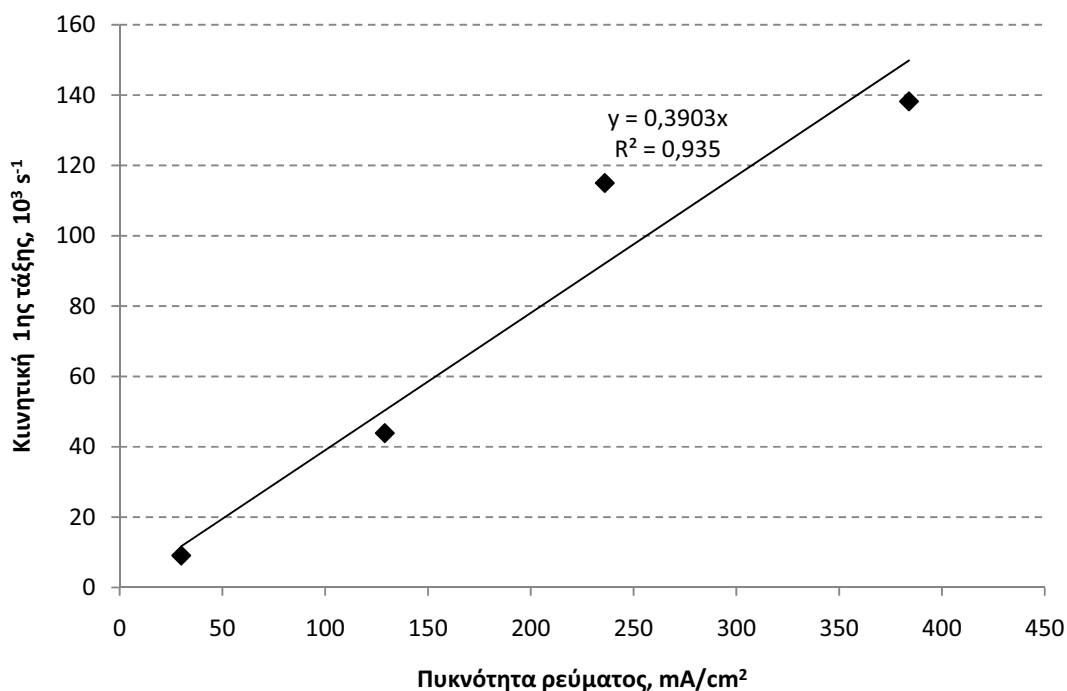
Τα αποτελέσματα του μοντέλου για τη περίπτωση του οργανισμού της *Chlorella* sp. παρουσιάζουν επίσης μία διακριτή διαφορά μεταξύ της αποτελεσματικότητας της τεχνολογίας για κάποιο εύρος πυκνοτήτων ρεύματος. Όσο μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζει η πυκνότητα ρεύματος, τόσο αυξάνεται και η κινητική σταθερά όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.16.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 4.16 Αποτελέσματα του μοντέλου για τον πληθυσμό της *Chlorella* sp για 4 διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος 30;129;236 και 384 mA/cm²

Εκφράζοντας και πάλι τις τιμές των σταθερών ως προς την πυκνότητα του ρεύματος προκύπτει το Σχήμα 4.17.



Σχήμα 4.17 Γραμμική συσχέτιση κινητικών σταθερών 1^{ης} τάξης στη περίπτωση της *Chlorella* sp για 4 διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος 30;129;236 και 384 mA/cm²

Συμπεραίνουμε και πάλι ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της κινητικής σταθεράς και της πυκνότητας ρεύματος. Για αυτό το λόγο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το ολικό κινητικό μοντέλο για τη θνησιμότητα της *Chlorella* sp. που περιγράφεται από τη σχέση: $\ln \frac{N_0}{N_t} = k' I t$

Όπου I = η πυκνότητα ρεύματος, mA/cm².

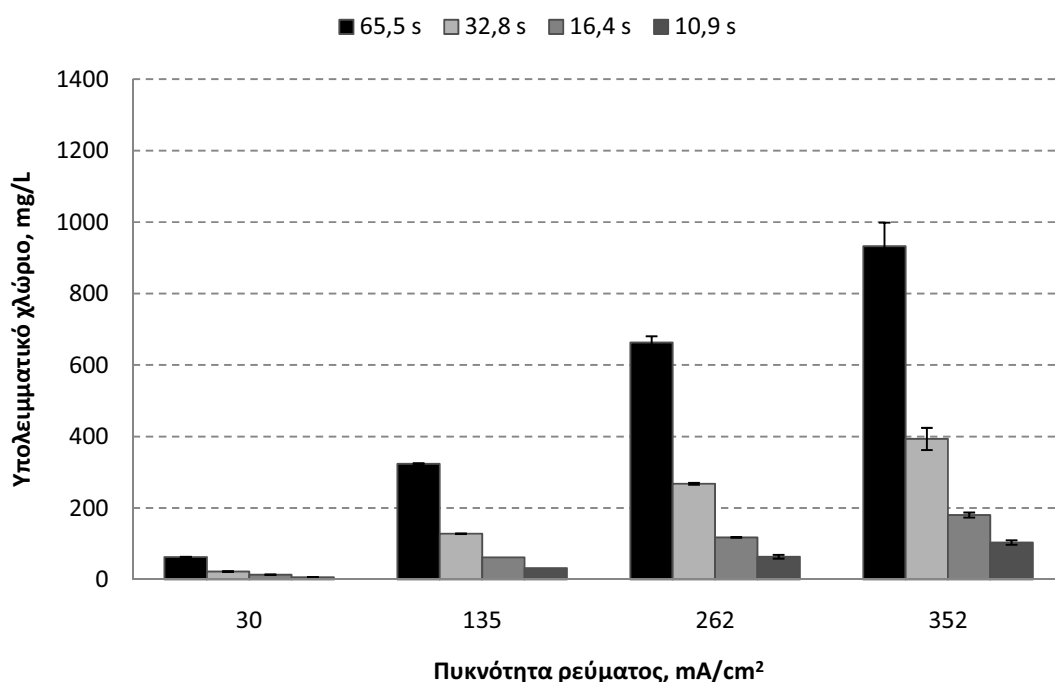
k' = η ολική σταθερά κινητικής 1^{ης} τάξης = $0,3903 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{As}$

4.2.2.3 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου

Κατά τη δεύτερη περίπτωση όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.18 οι τιμές των συγκεντρώσεων του υπολειμματικού χλωρίου, σε χρόνο παραμονής 10,9 s κυμαίνονταν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

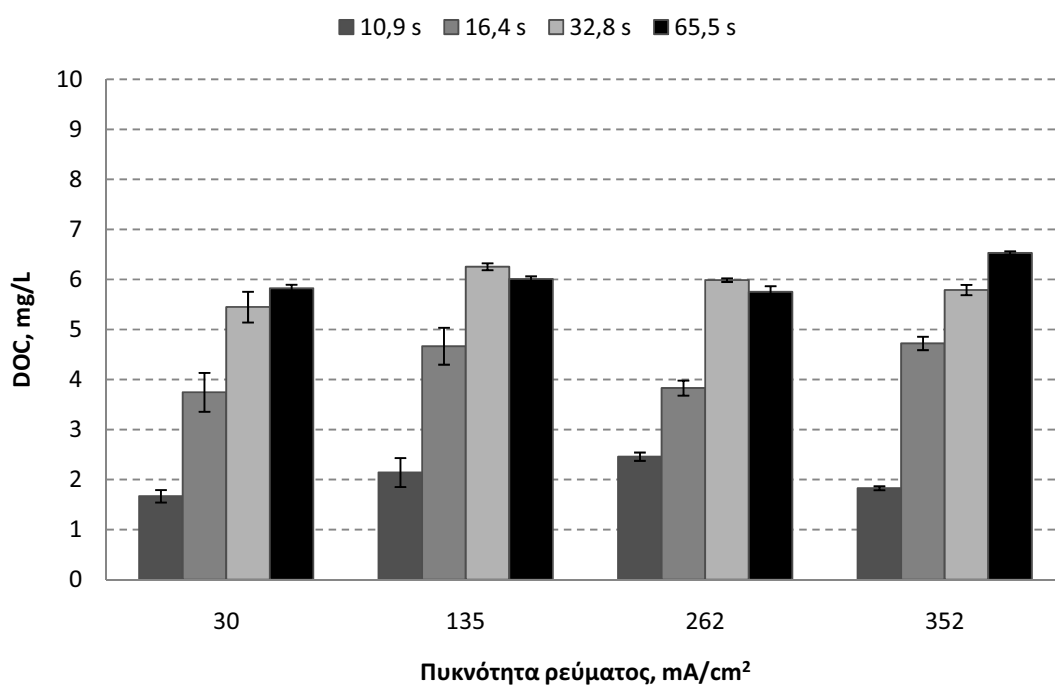
από 7-113 mg/L και όσο αυξανόταν ο χρόνος παραμονής υπήρξε και αύξηση της συγκεντρώσεως. Έτσι, για χρόνο παραμονής 16,4 s, οι συγκεντρώσεις ήταν της τάξης του 16-174 mg/L. Στους μεγάλους χρόνους παραμονής, οι συγκεντρώσεις παρουσίαζαν μεγαλύτερο εύρος και υψηλότερες τιμές. Σε χρόνους παραμονής 32,8 s και 65,5 s οι συγκεντρώσεις ήταν μεταξύ 42-611 mg/L και 63-1043 mg/L, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.18 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου στη περίπτωση χρήσης *Chlorella* sp για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 4 πυκνότητες ρεύματος (30;135;262 και 352 mA/cm²)

4.2.2.4 Διαλυτός οργανικός άνθρακας

Τα επίπεδα της συγκέντρωσης του DOC εμφάνιζαν μία αύξηση της τάξης του 50% (1,5-6,5 mg/L), όταν χρησιμοποιήθηκε η *Chlorella* sp. όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.19



Σχήμα 4.19 Συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα στη περίπτωση της χρήσης της *Chlorella* sp. για 4 χρόνους παραμονής (65,5;32,8;16,4 και 10,9 s) και 4 πυκνότητες ρεύματος (30;135;262 και 352 mA/cm²)

4.3 Πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας

Στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας αρχικά αξιολογήθηκε η θνησιμότητα της *Artemia* και ακολούθησε η θνησιμότητα των παθογόνων οργανισμών. Οι επιλεγόμενοι παθογόνοι οργανισμοί ήταν οι *E.coli*, *Enterococcus*, *Vibrio cholerae*, και *Total coliforms*. Ακολούθησε ο προσδιορισμός των χημικών παραμέτρων του συστήματος και περιελάμβανε: μελέτη της παραγωγής υπολειμματικού χλωρίου, διαλυτού οργανικού άνθρακα και ανεπιθύμητων προϊόντων χλωρίωσης, μετρήσεις τοξικότητας και ενεργειακής κατανάλωσης του συστήματος και προσδιορισμό λοιπών παραμέτρων όπως το pH, η αγωγιμότητα, τα ιόντα του συστήματος και το περιεχόμενο σε χλωροφύλλη.

4.3.1 Θνησιμότητα του οργανισμού της *Artemia* sp.

Η συμπεριφορά της *Artemia* sp. εξετάστηκε στη μονάδα μεγάλης κλίμακας, αφού προστέθηκε στο σύστημα. Η θνησιμότητα της εξετάστηκε στη μεγαλύτερη παροχή των 3 L/s (10.800L/h ή 10,8 m³/h) που αντιστοιχούσε σε χρόνο παραμονής 3,8 s. Η απομάκρυνση της ήταν 100% με ένα ποσοστό της τάξης του 15-25% που οφειλόταν στην μηχανική καταπόνηση του συστήματος.

4.3.2 Θνησιμότητα παθογόνων μικροοργανισμών στο θαλασσινό νερό

Στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας προστέθηκε ποσότητα παθογόνων μικροοργανισμών (spike) ώστε να μελετηθεί να μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος και η αποτελεσματικότητα του στην απολύμανση. Μετρήθηκε η θνησιμότητα των παθογόνων οργανισμών *E. coli*, *Enterococcus*, *Vibrio cholerae*, και *Total coliforms* για δύο χρόνους παραμονής, το μέγιστο και τον ελάχιστο. Στα τριβλία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

δεν παρουσιαζόταν ανάπτυξη αποικιών σε όλες τις πειραματικές συνθήκες με αποτέλεσμα η απομάκρυνση να ήταν 100%.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά ποσοστά απομάκρυνσης για τους δύο χρόνους παραμονής.

Πίνακας 4.1 Ποσοστά απομάκρυνσης για χρόνο παραμονής 9,5 s

	Total coliforms %	Enterococcus %	Vibrio Cholera%	E coli %
μηχανική καταπόνηση	10,38	15,00	18,18	33,33
277 mA/cm ²	100	100	100	100
401 mA/cm ²	100	100	100	100
525 mA/cm ²	100	100	100	100

Πίνακας 4.2 Ποσοστά απομάκρυνσης για χρόνο παραμονής 3,8 s

	Total coliforms %	Enterococcus %	Vibrio Cholera%	E coli %
μηχανική καταπόνηση	11,70	15,69	10,53	26,19
277 mA/cm ²	100	100	100	100
401 mA/cm ²	100	100	100	100
525 mA/cm ²	100	100	100	100

Η μηχανική καταπόνηση του συστήματος για το μέγιστο χρόνο παραμονής κυμαίνεται σε ποσοστό από 10,4 έως 33,3%, ενώ για τον ελάχιστο χρόνο παραμονής από 11,7 έως 26,19%. Και στις δύο περιπτώσεις ο μικροοργανισμός που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη καταπόνηση είναι τα E.coli.

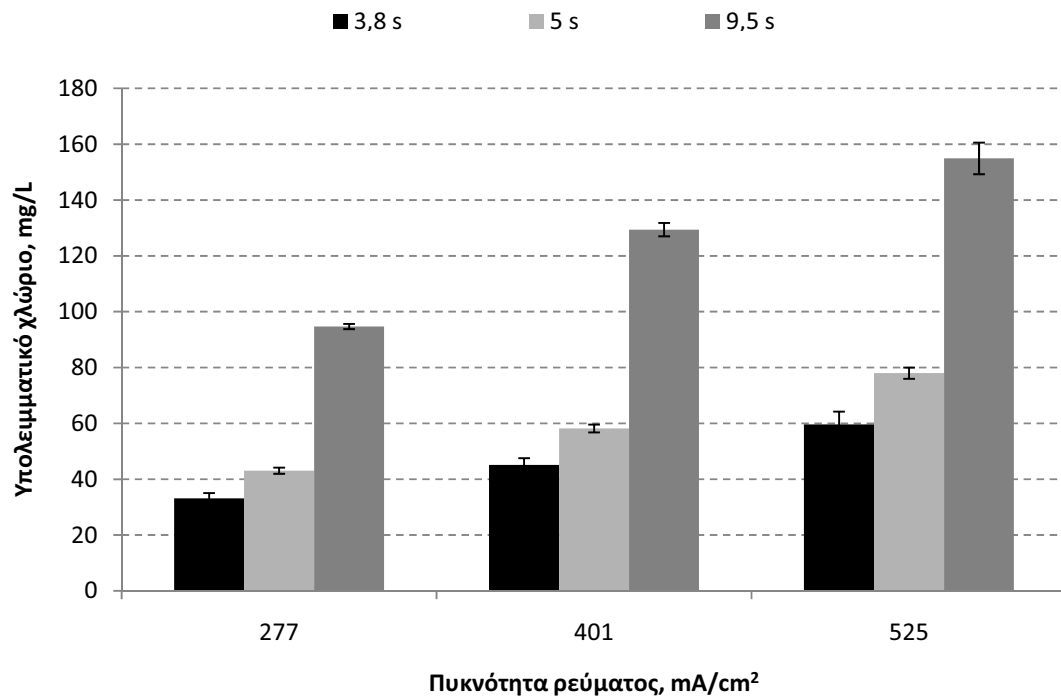
4.3.3 Παραγωγή υπολειμματικού χλωρίου

Οι τιμές του υπολειμματικού χλωρίου παρουσίαζαν τις μέγιστες τιμές (~160 mg/L) στον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής (9,5 s). Στον ενδιάμεσο χρόνο παραμονής 5 s κυμαινόταν από 40-80 mg/L. Η ηλεκτρολυτική διάταξη είχε την ικανότητα να παράγει σε χρόνο 3,8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

s, υπολειμματικό χλώριο σε συγκέντρωση που κυμαινόταν μεταξύ 30-65 mg/L.

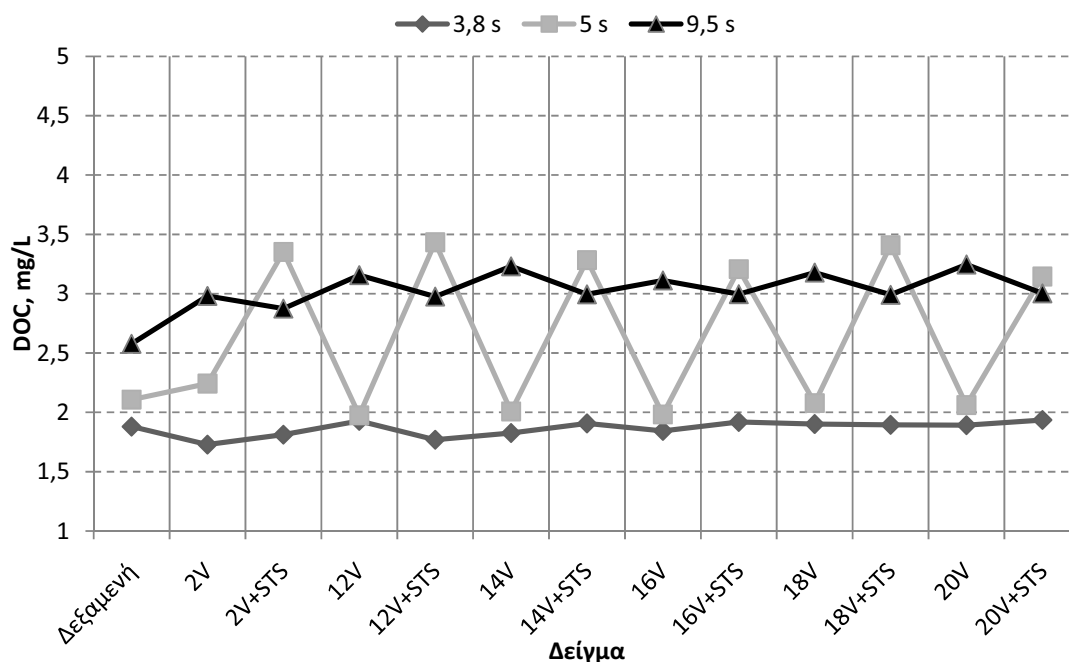
Ενδεικτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.20.



Σχήμα 4.20 Δυναμικότητα παραγωγής υπολειμματικού χλωρίου στην πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας για 3 τιμές πυκνοτήτων ρεύματος 277;401 και 525 mA/cm² και 3 χρόνους παραμονής 3,8;5 και 9,5 s

4.3.4 Διαλυτός οργανικός άνθρακας

Στα δείγματα που προέκυψαν από την πειρατική διάταξη μεγάλης κλίμακας, η συγκέντρωση του DOC περιοριζόταν στα επίπεδα από 15,5 έως 3,5 mg/L. Στο Σχήμα 4.21, παρουσιάζονται οι τιμές που μετρήθηκαν στα δείγματα κατά τη πειραματική διαδικασία στη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας. Για τους τρεις χρόνους παραμονής, 3,8 , 5 και 9,5 s, προσδιορίστηκε η τιμή του διαλυτού άνθρακα σε όλα τα δείγματα. Με αυτόν τον τρόπο εξετάστηκε κατά πόσο τα δείγματα εκροής αποχλωριωμένα ή μη διαφέρουν στο περιεχόμενό τους σε DOC. Στο μικρό χρόνο παραμονής που αντιστοιχεί στη μέγιστη παροχή, αντιστοιχούν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις DOC ενώ στο μεγαλύτερο χρόνο παραμονής οι μεγαλύτεροι. Επιπρόσθετα δεν παρουσιάζεται διακριτή διαφορά μεταξύ των δύο ειδών δειγμάτων. Στον ενδιάμεσο χρόνο παραμονής εμφανίζεται μία διαφορά μεταξύ των χλωριωμένων ή μη δειγμάτων. Με τη προσθήκη STS, η τιμή του pH αυξάνεται σε σχέση με το δείγμα που δεν περιέχει STS.

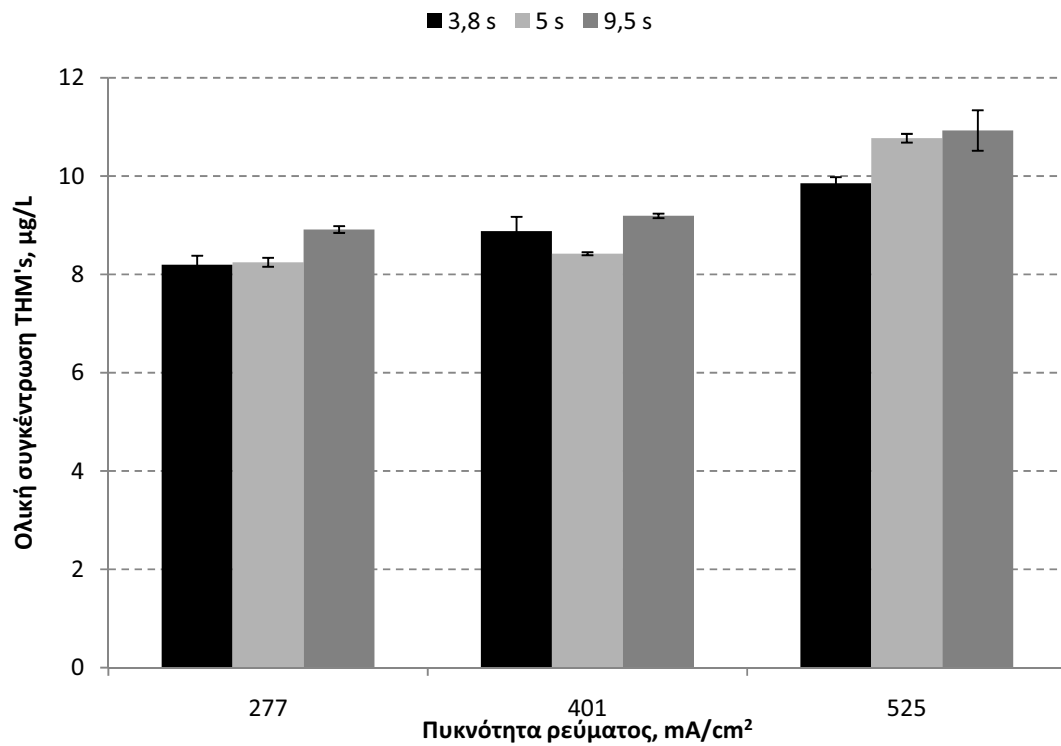


Σχήμα 4.21 Συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC:mg/L) στα αρχικά δείγματα (Δεξαμενή), δείγματα με προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου (2;12;14;16;18;20V+STS) και δείγματα χωρίς την προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου (2;12;14;16;18;20V) από τη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας

4.3.5 Παραγωγή τριαλογονομεθανίων

Το πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας, η παραγωγή των παραπροϊόντων χλωρίωσης μελετήθηκε εκτενέστερα. Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Τα ολικά τριαλογονομεθάνια, για χρόνο παραμονής 9,5 s κυμαίνονταν από 3,9-11,3 $\mu\text{g/L}$, ενώ για τον ενδιάμεσο χρόνο παραμονής των 5 s μεταξύ 2,6-10,7 $\mu\text{g/L}$. Η συγκέντρωση για τον μικρότερο χρόνο παραμονής ήταν μεταξύ 2,1-9,8 $\mu\text{g/L}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



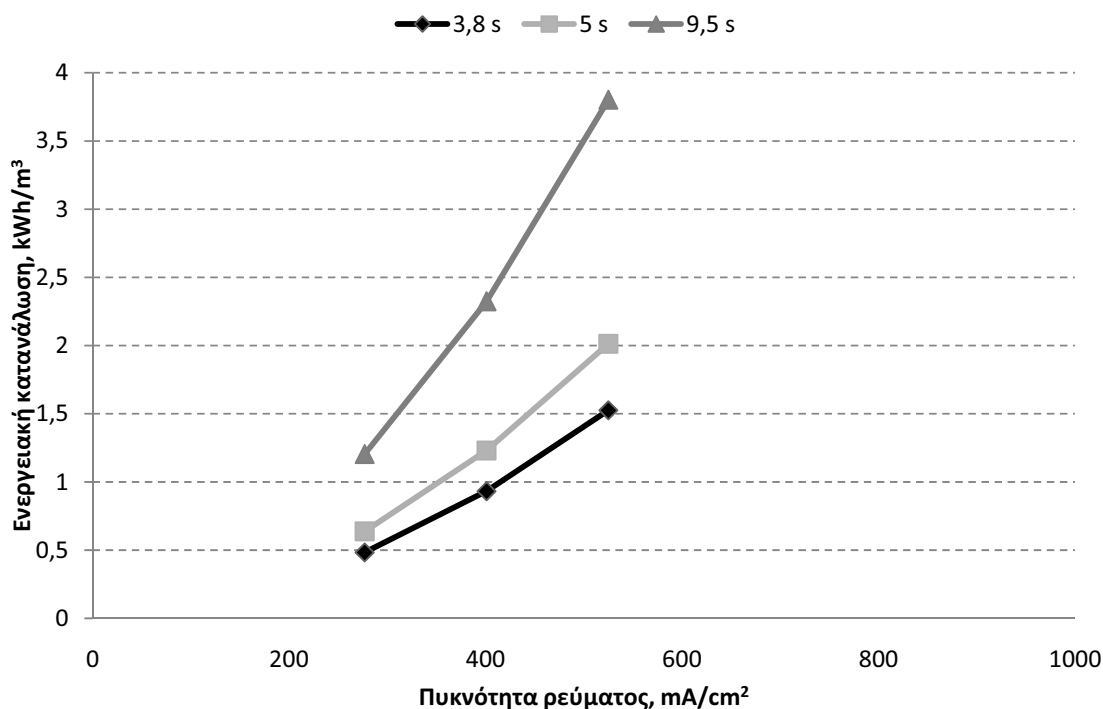
Σχήμα 4.22 Παραγωγή ολικής συγκέντρωσης THM στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας για 3 χρόνους παραμονής 3,8;5 και 9,5 s και 3 τιμές πυκνότητας ρεύματος

4.3.6 Μετρήσεις τοξικότητας

Μια σημαντική παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η τοξικότητα των δειγμάτων. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση στην τοξικότητα των δειγμάτων που προερχόταν από τη δεξαμενή και την έξοδο του συστήματος (δείγματα με προσθήκη ή μη θειοθειϊκού νατρίου). Οι μετρήσεις έδειξαν ότι τα δείγματα που περιείχαν θειοθειϊκό νάτριο δεν παρουσίαζαν τοξικότητα σε σχέση με αυτά που δεν περιείχαν.

4.3.7 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μεγάλης κλίμακας

Η ενεργειακή κατανάλωση πιλοτικού συστήματος αξιολογήθηκε με βάση τα δεδομένα της τάσης και έντασης, του εφαρμοζόμενου ρεύματος καθώς επίσης και με την λειτουργική παροχή. Για τον υπολογισμό της ενεργειακής κατανάλωσης P χρησιμοποιήσαμε τον τύπο: $P = \frac{I \cdot V}{Q}$, όπου I είναι η ένταση του ρεύματος (A), V η τάση του ρεύματος (Volt) και Q η παροχή του συστήματος σε μονάδες (L/h). Κατά την λειτουργία του πιλοτικού συστήματος μεγάλης κλίμακας, η τιμή της βέλτιστης λειτουργίας ήταν περίπου 1 kWh/m³.



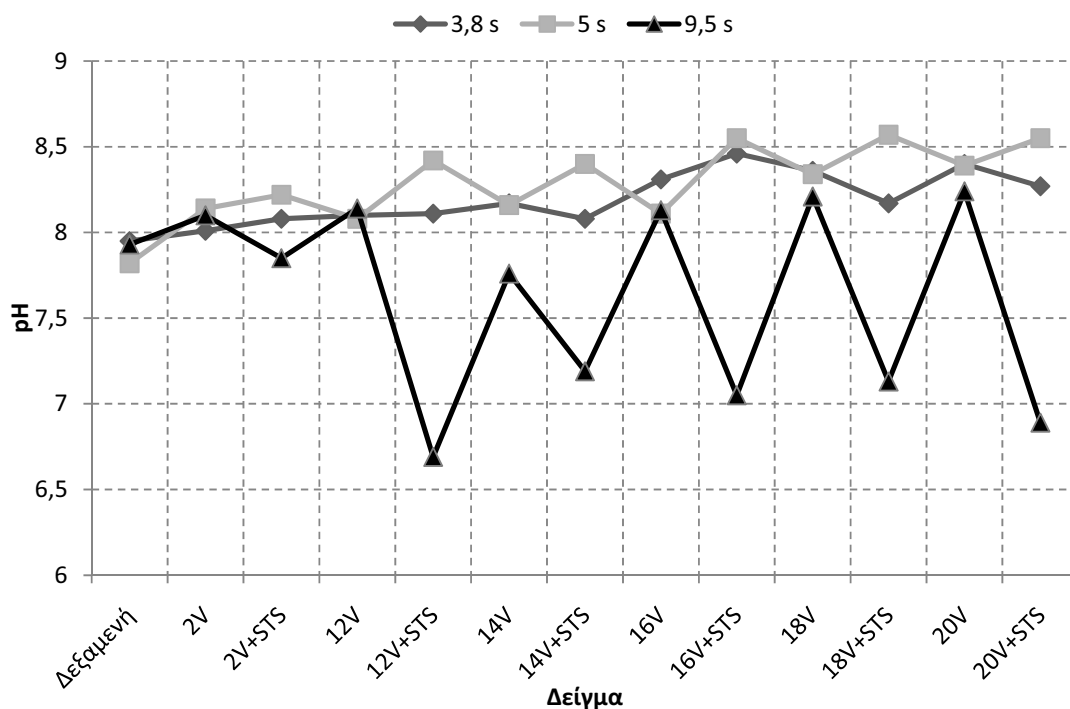
Σχήμα 4.23 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μεγάλης κλίμακας (kWh/m³) για 3 χρόνους παραμονής 3,8;5 και 9,5 s και 5 πυκνότητες ρεύματος 277;401 και 525 mA/cm²

4.4 Λοιπές παράμετροι

Άλλες παράμετροι που μετρήθηκαν στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας είναι το pH, η αγωγιμότητα, τα ιόντα και η chla των δειγμάτων του συστήματος. Οι τιμές των παραμέτρων προέκυψαν από τα δείγματα χλωριωμένα ή μη και των τριών επιλεγόμενων χρόνων παραμονής.

4.4.1 pH

Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζονται οι τιμές του pH των δειγμάτων που προέκυψαν κατά την πειραματική διαδικασία στη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας.

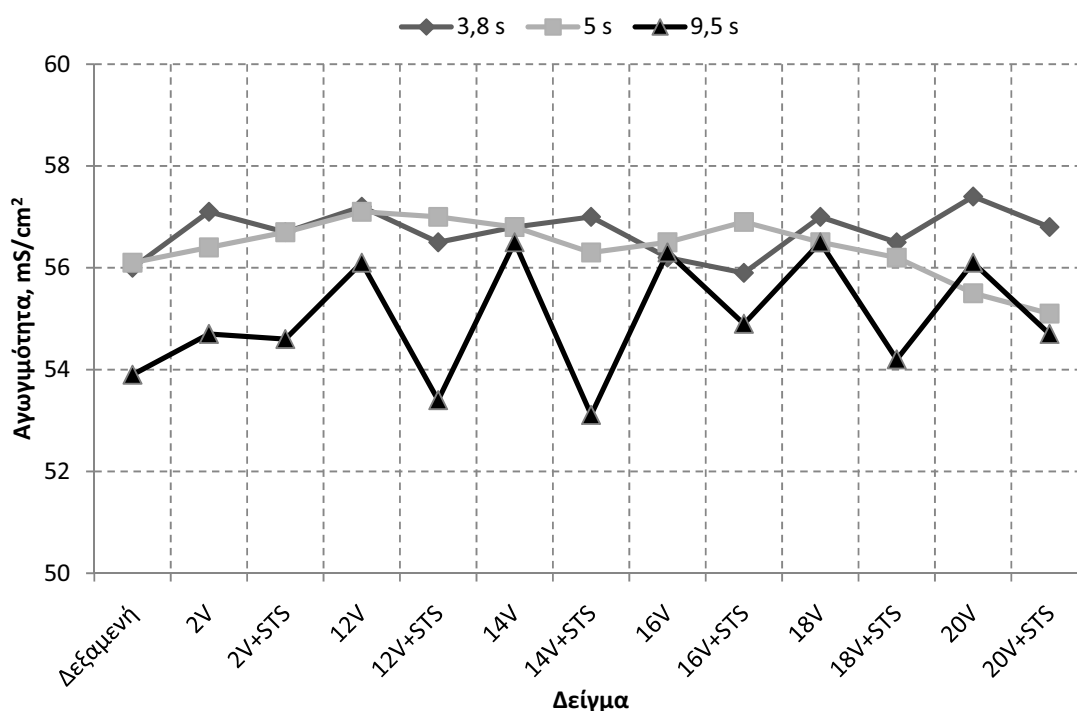


Σχήμα 4.24 Διακύμανση του pH στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας στα αρχικά δείγματα (Δεξαμενή), δείγματα με προσθήκη θειοθειικού νατρίου (2;12;14;16;18;20V+STS) και δείγματα χωρίς την προσθήκη θειοθειικού νατρίου (2;12;14;16;18;20V) από τη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας

Οι τιμές του pH των δειγμάτων που προέρχονται από το μικρό χρόνο παραμονής δεν παρουσιάζουν διακύμανση μεταξύ των χλωριωμένων και μη χλωριωμένων δειγμάτων. Όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής και μειώνεται η παροχή, η διακύμανση του pH μεταξύ των δειγμάτων γίνεται εμφανής. Έτσι τα δείγματα που προέρχονται από το μεγάλο χρόνο παραμονής παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη διακύμανση. Επίσης παρατηρούμε ότι τα δείγματα που προέρχονται από το χρόνο παραμονής των 5 s, εμφανίζουν αύξηση του pH με τη προσθήκη του STS ενώ τα δείγματα που προέρχονται από μεγάλο παραμονής παρουσιάζουν μείωση του pH.

4.4.2 Αγωγιμότητα

Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζονται οι τιμές της αγωγιμότητας των δειγμάτων που προέκυψαν κατά την πειραματική διαδικασία στη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας.



Σχήμα 4.25 Διακύμανση της αγωγιμότητας στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας στα αρχικά δείγματα (Δεξαμενή), δείγματα με προσθήκη θειοθειικού νατρίου (2;12;14;16;18;20V+STS) και δείγματα χωρίς την προσθήκη θειοθειικού νατρίου (2;12;14;16;18;20V) από τη πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας

Οι τιμές της αγωγιμότητας των δειγμάτων που προέρχονται από το μικρό χρόνο παραμονής δεν παρουσιάζουν διακύμανση μεταξύ των χλωριωμένων και μη χλωριωμένων δειγμάτων. Όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής και μειώνεται η παροχή, η διακύμανση του pH μεταξύ των δειγμάτων γίνεται εμφανής. Έτσι τα δείγματα που προέρχονται από το μεγάλο χρόνο παραμονής παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη διακύμανση στις τιμές της αγωγιμότητας. Επίσης παρατηρούμε ότι σε όλα σχεδόν τα δείγματα, με την προσθήκη του STS μειώνεται η αγωγιμότητα. Όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής τόσο

μειώνεται και η τιμή της αγωγιμότητας στα μη χλωριωμένα δείγματα σε σχέση με τα δείγματα της εκροής.

4.4.3 Ιόντα συστήματος

Στο θαλασσίνο νερό πραγματοποιήθηκε ποιοτικός χαρακτηρισμός. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στο Παράρτημα.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα δεν έδειξαν διακυμάνσεις.

4.4.4 Χλωροφύλλη

Όσον αφορά τις μετρήσεις για chl_a, σε όλα τα δείγματα που προερχόταν από το σύστημα μεγάλης κλίμακας, παρουσίαζαν συγκέντρωση από 0,9-1μg/L.

4.5 Συζήτηση

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά καθώς και τη δυναμική των πιλοτικών συστημάτων παραθέτει ο Πίνακας 4.3.

Πίνακας 4.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά των πιλοτικών μονάδων

Λειτουργικά χαρακτηριστικά	Πιλοτική μονάδα Μικρής κλίμακας	Πιλοτική μονάδα Μεγάλης κλίμακας
Χρόνος παραμονής (s)	10,9-65,5	3,8-9,5
Παροχή (L/h)	50-300	4700-12000
(m ³ /h)	0,05-0,3	4,7-12
Επιφάνεια ανόδου (cm ²)	133,52	1696
Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	0-352	0-525
Ένταση ρεύματος (A)	0-47	0-890
Τάση ρεύματος (V)	0-20	0-20
Μέσο	Συνθετικό νερό	Θαλασσινό νερό
Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου (mg/L)	0-1200	0-160
Συγκέντρωση τριαλογονομεθανίων (μg/L)	0-18	0-12
Συγκέντρωση διαλυτού οργανικού άνθρακα (mg/L)	0,8-2,5	1,5-3,5
Ενεργειακή κατανάλωση (kWh/m ³)	0-20	0,5-4
pH	-	6,5-8,7
Αγωγιμότητα (mS/cm ²)	-	53-57

Ο Πίνακας 4.4 παρουσιάζει τη δυναμικότητα των πιλοτικών συστημάτων στην επεξεργασία των οργανισμών. Η παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η θνησιμότητα (%) των επιλεγόμενων οργανισμών (*Artemia* sp. και *Chlorella* sp.). όταν αναφερόμαστε στους μικροβιακούς δείκτες, αυτό το ποσοστό αναφέρεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της θνησιμότητας. Επίσης ο πίνακας παρουσιάζει και τις συνθήκες του χρόνου παραμονής ($\tau = s$) της πυκνότητας ρεύματος ($I = \text{mA/cm}^2$) και της συγκέντρωσης του υπολειμματικού χλωρίου που σύμφωνα με τις οποίες επιτεύχθηκε η απολύμανση. Στο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

πυλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας, μελετήθηκαν επίσης και οι κινητικές σταθερές της απολύμανσης.

Πίνακας 4.4 Απόδοση των πυλοτικών συστημάτων ως προς τη θνησιμότητα των οργανισμών

Οργανισμός		Πυλοτικό σύστημα μικρής κλίμακας	Πυλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας
Artemia sp. (ζωοπλαγκτόν)	Θνησιμότητα (%)	100% ($\tau = 65 \text{ s}$, $I = 135 \text{ mA/cm}^2$)	100% ($\tau = 3,8 \text{ s}$, $I = 277 \text{ mA/cm}^2$)
	Κινητική Σταθερά	$0,234 \cdot 10^{-3}$	ΔE
Chlorella sp. (φυτοπλαγκτόν)	Θνησιμότητα (%)	98% ($\tau = 16,4 \text{ s}$, $I = 262 \text{ mA/cm}^2$)	ΔE
	Κινητική Σταθερά	$0,3903 \cdot 10^{-3}$	ΔE
E coli Enterococcus Vibrio cholerae Total coliforms	Θνησιμότητα (%)	ΔE	100% 100% 100% 100% ($\tau = 3,8 \text{ s}$, $I = 277 \text{ mA/cm}^2$)

ΔE : Δεν εξετάστηκε

Ο Πίνακας 4.5 παρουσιάζει τις εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες με κάποια χαρακτηριστικά όπως πότε γίνεται η χρήση της τεχνολογίας (ερματισμός ή κατά τη διαδικασία της απόρριψης), τι κατανάλωση ενέργειας επιτυγχάνεται, τις διαστάσεις των συστημάτων 200 και 2000 m³/h και τέλος αναφέρονται το πάγιο και το λειτουργικό κόστος. Το πάγιο κόστος αναφέρεται στο αρχικό ποσό της επένδυσης σε συστήματα 200 και 2000 m³/h ενώ το λειτουργικό κόστος ανταποκρίνεται για παροχή 1000 m³/h.

Το εξεταζόμενο πυλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας παρουσίαζε μέγιστη παροχή 12 m³/h και αποτελούνταν από ζεύγος ηλεκτροδίων σε σειρά. Δεν είναι εφικτή η αξιολόγηση του κόστους για τη συγκεκριμένη παροχή καθώς απαιτείται μεγαλύτερη ώστε να ανταποκρίνεται σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 4.5 Τεχνολογίες επεξεργασίας θαλασσίου έρματος με χρήση ηλεκτροχημικής μεθόδου οξείδωσης⁹⁹

Τεχνολογία	Χρήση	Κατανάλωση ενέργειας kW/m ³ /h	Πάγιο κόστος, χιλιάδες US\$		Λειτουργικό κόστος (\$) για παροχή 1000 m ³ /h	Αποτύπωμα (m ²) για μονάδα με παροχή		Μέγιστο ύψος (m)
			200 m ³ /h	2000 m ³ /h		200 m ³ /h	2000 m ³ /h	
Electrochlor Inc.	E+A	ΔΑ	500	800	80	6,75	9,5	2,5
Electrichlor Hypochlorite Generators Inc.	E+A	>10	350	ΔΑ	19	3	ΔΑ	2
Greenship	E+A	30	300	2000	ΔΑ	1,6	15	1,8
JFE Engineering Corporation	E+A	7,7	ΔΑ	ΔΑ	40	ΔΑ	12	2,6
Resource Ballast Technology	E	13-20	200	500	ΔΑ	12	4	2
RWO GmbH	E+A	80-120	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	3	20	2,5
Severn Trent de Nora	E+A	113	350	500	13	8	11	2,5
SiCure	E	60-130	400	600	20-30	3,3	4,1	2,5
Techcross	E	60-100	297	559	3	2	6,5	2
Toagosei Group-TG Ballast cleaner	E+A	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
[E: Ερματισμός A: Απερματισμός ΔΑ: Δεν αναφέρεται]								

Κεφάλαιο 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα

Από τις πειραματικές διαδικασίες προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα που αφορούν τα προκαταρκτικά πειράματα, την πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας και την πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας.

5.1.1 Προκαταρκτικά πειράματα

- Η προσθήκη του θειοθειϊκού νατρίου δεν προκαλούσε θνησιμότητα στον πληθυσμό της *Artemia* sp. & *Chlorella* sp.
- Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων υποχλωριώδους νατρίου 50, 100 και 200 mg/L, αντιστοιχούσαν σε ποσοστά θνησιμότητας για την *Artemia* sp. 60, 70 και περισσότερο από 75%, αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι το κύριο απολυμαντικό μέσο είναι το υπολειμματικό χλώριο. Τα ποσοστά θνησιμότητας για τον πληθυσμό της *Chlorella* sp. κυμαινόνταν σε υψηλότερα επίπεδα και για τις τρεις συγκεντρώσεις του υποχλωριώδους νατρίου (78-95%).
- Διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου κανονικότητας 1N, είναι ικανό να οδηγήσει σε πλήρη αποχλωρίωση δειγμάτων που περιέχουν υπολειμματικό χλώριο σε συγκέντρωση και μεγαλύτερη των 200 mg/L.

5.1.2 Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας

- Η θνησιμότητα της *Artemia* sp. έφτασε το 100% σε περίπου 1min με 135 mA/cm². Το υπολειμματικό χλώριο ήταν αντίστοιχα 400 mg/L.
- Η θνησιμότητα της *Chlorella* sp. έφτασε σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98% σε χρόνους παραμονής μεγαλύτερους από τα 16,4 s και για πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη των 236 mA/cm². Το υπολειμματικό χλώριο κυμαινόταν μεταξύ 100-630 mg/L.
- Η αύξηση του Διαλυτού Οργανικού Άνθρακα (DOC) λόγω οξειδωτικής διάσπασης βιολογικού υλικού στην περίπτωση της *Artemia* sp. κυμαινόταν από 1-2,5 mg/L, ενώ με τη χρήση *Chlorella* sp. κυμαινόταν από 1,5-6,5 mg/L.
- Η προσθήκη θειοθειϊκού νατρίου σε συνδυασμό με τη χαμηλή συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα διατήρησε την παραγωγή των παραπροϊόντων της χλωρίωσης σε χαμηλά επίπεδα.
- Η κινητική σταθερά απολύμανσης για το μικροοργανισμό της *Chlorella* sp. ήταν κατά 80% μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη της *Artemia* sp.
- Η κατανάλωση ενέργειας κυμαινόταν μεταξύ 0,07-19,2 kWh/m³. Στις βέλτιστες συνθήκες η κατανάλωση ήταν 3,6 kWh/m³.

5.1.3 Πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας

- Υπήρχε 100% απολύμανση στους μικροβιακούς δείκτες *E. coli*, *Total coliforms*, *Enterococcus* και *Vibrio cholerae* για τους επιλεγόμενους χρόνους παραμονής.

- Σε χρόνο παραμονής 3,8 s επιτεύχθηκε 100% απομάκρυνση της *Artemia* sp.
- Δεν παρουσιαζόταν τοξικότητα στα δείγματα που είχε γίνει προσθήκη του απογλωριωτικού μέσου.
- Τα ολικά τριαλογονομεθάνια ήταν σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 12 $\mu\text{g/L}$. Το όριο που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή ένωση για το πόσιμο νερό είναι 100 $\mu\text{g/L}$.
- Η κατανάλωση ενέργειας κυμαινόταν μεταξύ 0,48-3,8 kWh/m^3 . Στις βέλτιστες συνθήκες η κατανάλωση ήταν περίπου 1 kWh/m^3 .

5.2 Μελλοντική έρευνα και προτάσεις

Τα προτεινόμενα πειράματα αφορούν πειράματα μεγάλης κλίμακας. Μπορούν να πραγματοποιηθούν στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις του ΕΕΛ του Δήμου Αρμένων κατόπιν κατάλληλης άδειας του υπευθύνου των εγκαταστάσεων.

Στη πειραματική μας διαδικασία κάναμε χρήση ενός ζεύγους ηλεκτροδίων. Αυτό μας έδωσε τη δυνατότητα, τη πραγματοποίηση πειραμάτων με ελάχιστο χρόνο παραμονής 3,8 s και με παροχή έως 12 m^3/h . Ο συγκεκριμένος χρόνος είναι αρκετός για την απολύμανση του θαλασσινού νερού. Θα μπορούσαμε να πραγματοποιήσουμε πειράματα σε μικρότερες χρόνους παραμονής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση του διαθέσιμου όγκου προς απολύμανση ή σε συνδυασμό με την αύξηση της παροχής. Για το σκοπό αυτό, μπορούν να προστεθούν ηλεκτρόδια ή ζεύγη ηλεκτροδίων σε σειρά. Έτσι μειώνεται ο χρόνος παραμονής ενώ η παροχή παραμένει σταθερή.

Οι παράμετροι που μπορούμε να εξετάσουμε είναι αυτές που ήδη χρησιμοποιήσαμε (μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου, διαλυτού οργανικού άνθρακα, παραπροϊόντων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

χλωρίωσης, pH). Επειδή ο παρακείμενος θαλάσσιος χώρος δειγματοληψίας δεν περιέχει υψηλές ποσότητες οργανικού άνθρακα, θα μπορούσαμε να προσθέσουμε στη δεξαμενή δειγματοληψίας ικανή ποσότητα οργανικών ουσιών και να μετρήσουμε τη συμπεριφορά του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD). Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να προσομοιωθεί ένα λιμάνι που περιέχει ρυπασμένα θαλάσσια ύδατα.

Μία παράμετρος που μπορεί να εξεταστεί επίσης είναι η συμπεριφορά του συστήματος στη συγκέντρωση ουσιών όπως οι ενδοκρινικοί διαταράκτες. Αυτό θα μας έδινε τη δυνατότητα να μελετήσουμε κατά πόσο η τεχνολογία για την επεξεργασία του θαλασσίου έρματος βοηθά στην μείωση ή μη της συγκέντρωσης τους. Ο πειραματικός σχεδιασμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση παραγοντικού σχεδιασμού με σκοπό την πραγματοποίηση ικανού αριθμού πειραμάτων και την εύρεση των σημαντικών παραμέτρων του συστήματος.

Όσον αφορά τους οργανισμούς που περιέχονται στο θαλασσινό νερό. Οι επιλεγόμενοι οργανισμοί χρησιμοποιήθηκαν ως ενδεικτικοί από κάθε κατηγορία οργανισμών (φυτοπλαγκτού, ζωοπλαγκτού και βιολογικών). Η εξέταση της θνησιμότητας οργανισμών με σύγχρονες τεχνικές (PCR), σε πραγματικές συνθήκες (χρήση θαλασσινού νερού) μπορούν να ενισχύσουν περισσότερο τη χρήση της τεχνολογίας για την επεξεργασία του θαλασσίου έρματος.

Πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη χρήση του ηλεκτροδίου μικρής κλίμακας στο χώρο του Εργαστηρίου Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επειδή οι χρόνοι παραμονής και η παραγωγή του υπολειμματικού χλωρίου είναι μεγαλύτερης τάξης, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η εξέταση στη μικρή πιλοτική μονάδα των ενδοκρινικών διαταρακτών και του COD.

Κεφάλαιο 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

¹ www.imo.org.

² Review of maritime transport report 2007, Report by the UNTAD secretariat. UN, New York and Geneva (2007).

³ UNCTAD United Nations Conference on trade and development , Review of maritime transport, Report by the UNCTAD secretariat, 2008

⁴ Ostenfeldt C, On the immigration of *Biddulphia sinensis* Grev. and its occurrence in the North Sea during 1903-1907. Meddelelser fra Kommissionen for Havundersogelser, Plankton 1:(6) 1-25, (1908).

⁵ Bax N, Williamson A, Aguero M, Gonzalez E and Geeves W, Marine invasive alien species: a threat to global biodiversity, Marine Policy 27:313-323, (2003).

⁶ www.thegef.org

⁷ www.undp.org

⁸ www.globallast.imo.org

⁹ www.ballasttech-niva.no

¹⁰ <http://ccse.nrl.navy.mil/default.aspx>

¹¹ www.nioz.nl

¹² www.maritime-enviro.org/index.html

¹³ <http://globallast.imo.org/index.asp?page=GIA-Launch.html&menu=true>

¹⁴ www.bp.com

¹⁵ www.vela.ae

¹⁶ www.dsme.co.kr

¹⁷ www.apl.com

¹⁸ http://globalballast.imo.org/GBP_R+D_call_for_papers_web.pdf

¹⁹ Stemming the tide: Controlling introductions of nonindigenous species by ship's ballast water ISBN-13:978-0-309-05537-6 prepared by Committee on ship's ballast operations for National Research Council (1996).

²⁰ Dames Moore, Ballast Water Exchange and Treatment: Executive Summary. Prepared for California Association of Port Authorities, Pacific Merchant Shipping Association, Steamship Association of Southern California, and Western States Petroleum Association, Jon No. 25835-033-086 (1999).

²¹ Hay C, Handley S, Dodgshun T and Gibbs W, Cawthron's Ballast Water Research Program Final Report 1996-97. Prepared for the Ministry of Agriculture, Cawthron Report No. 417 (1997).

²² Wonham MJ, Walton WC, Ruiz GM, Frese AM and Galil BS, Going to the source: the role of the invasion pathway in determining potential invaders. *Mar Ecol Prog Ser* 215:1-12 (2001).

²³ Drake LA, Ruiz GM, Galil BS, Mullady TL, Friedmann DO and Dobbs FC, Microbial ecology of ballast water during a transoceanic voyage and the effects of pen – ocean exchange. *Mar Ecol Prog Ser* 233:13-20 (2002).

-
- ²⁴ Rigby GR, On board treatment and reballasting options. Proc. Symposium on Ballast Water-A Marine Cocktail on the Move. Organised by The Royal Society of New Zealand. Misc Ser 30:106-113 (1995).
- ²⁵ Parsons MG, Harkins RW, Mackey TP, Munro DJ and Cangelosi A, Design of the Great Lakes ballast technology demonstration project. Transactions – Soc of Naval Arch & Mar Eng 105:323-348 (1998).
- ²⁶ Dickman M and Zhnag F, Mid-ocean exchange of container vessel ballast water. 2: Effects of vessel type in the transport of diatoms and dinoflagellates from Manzanillo, Mexico to Hong Kong, China. Mar Ecol Prog Ser 176:253-262 (1999).
- ²⁷ Zhang F and Dickman M, Mid-ocean exchange of container vessel ballast water. 1. Seasonal factors affecting the transport of harmful diatoms and dinoflagellates. Mar Ecol Prog Ser 176:243-251 (1999).
- ²⁸ Rigby G and Hallegraeff GM, The transfer and control of harmful marine organisms in shipping ballast water: behaviour of marine plankton and ballast water exchange on the MV “Iron Whyalla”. J of Mar Env Eng 1:91-110 (1994).
- ²⁹ Kozai K, Ishida H, Okamoto KY and Fukuyo Y, Feasibility study of ocean color remote sensing for detecting ballast water. Adv in Space Res 37:787–792 (2006).Kozai K.α.
- ³⁰ Mimura H, Katakura R and Ishida H, Changes of microbial populations in a ship’s ballast water and sediments on a voyage from Japan to Qatar. Mar Pol Bul 50:751–757 (2005).

-
- ³¹ Oyvind E, Lee Behrens H, Sigrid Brynestad S, Andersen AB, Challenges in global ballast water management. *Mar Pol Bul* 48:615–623 (2004).
- ³² Ballast water treatment methods, Prince William Sound Regional Citizens' Advisory Council, www.pwsrca.org
- ³³ Gollash S, Matej D, Voigt M, Dragsund E, Hewitt C and Fukuyo Y, Critical review of the IMO International Convention on the Management of Ships' Ballast Water and Sediments. *Harm Alg* 6:585-600 (2007).
- ³⁴ Dardeau JR, Elba A and Bivens T, Zebra mussel control with backwash filtration Waterpower. *Proc of the Inter Conf on Hydropower* 2, p.1256-1264 (1995).
- ³⁵ Cangelosi AA, Knight IT, Balcer M, Wright D, Dawson R, Blatchley C, Reid D, Mays N, and Taverna J, The Great Lakes Ballast Technology Demonstration project: Biological effectiveness test program (including MV Regal Princess trials). *Proc IMO 1st Inter Ballast Water Treatment R&D Symp*, London, UK, p.88-94 (2001).
- ³⁶ Parsons MG and Harkins RW, The Great Lakes Ballast Technology Demonstration Project filtration mechanical test program. *Mar Tech* 37:129-140 (2000).
- ³⁷ Sutherland TF, Levings CD, Elliott CC and Hesse WW, Effect of a ballast water treatment system on survivorship of natural populations of marine plankton. *Mar Ecol Prog Ser* 210:139-148 (2001).
- ³⁸ Parsons MG and Harkins RW, Full-scale particle removal performance of three types of mechanical separation devices for the primary treatment of ballast water. *Mar Tech* 39:211-222 (2002).

-
- ³⁹ Waite TD, Kazumi J, Lane PVZ, Farmer LL, Smith SG, Smith SL, Hitchcock G and Capo TR, Removal of natural populations of marine plankton by a large-scale ballast water treatment system. *Mar Ecol Prog Ser* 258:51-63 (2003).
- ⁴⁰ Tang Z, Butkus MA and Xie YF, The effects of various factors on ballast water treatment using crumb rubber filtration: Statistic analysis. *Env Eng Sci* 23:561-569 (2006).
- ⁴¹ Tang Z, Butkus MA and Xie YF, Crumb rubber filtration: A potential technology for ballast water treatment. *Mar Env Res* 61:410-423 (2006).
- ⁴² Tang Z, Butkus MA and Xie YF, Enhanced performance of crumb rubber filtration for ballast water treatment. *Chem* 74: 1396-1399 (2009).
- ⁴³ Veldhuis MJW, Fuhr F, Boon JP and Ten Hallers-Tjabbers CC, Treatment of Ballast Water; How to Test a System with a Modular Concept? *Env Tech* 27:909-921 (2006).
- ⁴⁴ Kong X, Zhu Y, Zhang M, Sun X and Zhang W, Simulated experiment on minimizing the presence chlorella and bacteria in ballast water by combination of micro-hole filtration and UV radiation. *J of Adv Oxid Tech* 10:186-188 (2007).
- ⁴⁵ Metcalf & Eddy, 1991. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th Edition. McGraw Hill ISBN 0-07-112250-8.
- ⁴⁶ Montani S, Meksumpun L and Ichimi K, Chemical and physical treatments for destruction of phytoflagellate cysts. *J Mar Biotechno* 2:179–181 (1995).
- ⁴⁷ Sassi J, Viitasalo S, Rytönen J and Leppäkoski E, Experiments with ultraviolet light, ultrasound and ozone technologies for onboard ballast water treatment. *VTT Tiedotteita-Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus* 2313:1-80 (2005).
-

-
- ⁴⁸ Oemcke DJ, Parker N and Mountfort D, Effect of UV irradiation on viability of micro scale and resistant forms of marine organisms: Implications for the treatment of ship's ballast water. *J of Mar Env Eng* 7:153-171 (2004).
- ⁴⁹ Sutherland TF, Levings CD, Petersen S and Hesse WW, Mortality of zooplankton and invertebrate larvae exposed to cyclonic pre-treatment and ultraviolet radiation. *Mar Tech Soc J* 37:3-12 (2003).
- ⁵⁰ Wright DA, Dawson R, Orano-Dawson CE and Moesel SM, A test of the efficacy of a ballast water treatment system aboard the vessel Coral Princess. *Mar Tech* 44:57-67 (2007).
- ⁵¹ Mackey TP, Tagg RD and Parsons MG, Technologies for ballast water management. *Proc 8th ICMES/SNAME Symp*, New York, USA, (2000).
- ⁵² Bolch CJ and Hallegraeff GM, Chemical and physical treatment options to kill toxic dinoflagellate cysts in ships. *J of Mar Env Eng* 1:23-29 (1993).
- ⁵³ Rigby GR and Hallegraeff GM, Sutton CA, Novel ballast water heating technique offers cost-effective treatment to reduce the risk of global transport of harmful marine organisms. *Mar Ecol Prog Ser* 191:289-293 (1999).
- ⁵⁴ Thornton GA and Chapman JE, The use of heat for ballast water disinfection – the Aqua Therm method. *Proc IMO 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symp*, London, UK, p.88-102 (2003).
- ⁵⁵ Meshabi E, Norman RA, Vourdashas A and Qutkez – Badia G, Design of high-temperature thermal ballast water treatment system. *Proc.IMEchE Part M: J Eng for the Mar Env* 39: (2007).
-

-
- ⁵⁶ Badia G, McCollin T, Josefsen KD, Vourdachas A, Gill ME, Mesbahi E and Frid CLJ, On board short time high temperature heat treatment of ballast water: A field trial under operational conditions. *Mar Pol Bul* 56:127-135 (2008).
- ⁵⁷ Boldor D, Balasubrama S, Purohit S and Rusch KA, Design and implementation of a continuous microwave heating system for ballast water treatment. *Env Sci Tech* 42:4121-4127 (2008).
- ⁵⁸ Balasubramanian S, Ortego J, Rusch KA and Boldor D, Efficiency of *Artemia* cysts removal as a model invasive spore using a continuous microwave system with heat recovery. *Env Sci Tech* 42:9363-9369 (2009).
- ⁵⁹ Gavand MR, McClintock JM, Amsler CD, Peters RW and Angus RA, Effects of sonication and advanced chemical oxidants on the unicellular green alga *Dunaliella tertiolecta* and cysts, larvae and adults of the brine shrimp *Artemia salina*: A prospective treatment to eradicate invasive organisms from ballast water. *Mar Pol Bul* 54:1777-1788 (2007).
- ⁶⁰ Sassi J, Viitasalo S, Rytönen J and Leppäkoski E, Experiments with ultraviolet light, ultrasound and ozone technologies for onboard ballast water treatment. *VTT Tied- Val Tekn Tutk* 2313:1-80 (2005).(URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)
- ⁶¹ Holm ER, Stamper DM, Brizzolara RA, Barnes L, Deamer N and Burkholder, Sonication of bacteria, phytoplankton and zooplankton: Application to treatment of ballast water. *Mar Pol Bul* 56: 1201-1208 (2008).
- ⁶² www.nei-marine.com

-
- ⁶³ Tamburri MN, Wasson K and Matsuda M, Ballast water deoxygenation can prevent aquatic introductions while reducing ship corrosion. *Biol Con* 103:331-341 (2002).
- ⁶⁴ Husain M, Felbeck H, Altshuller D and Quirmbach C, Ballast water treatment by deoxygenation with elevated CO₂ for a shipboard installation – a potentially affordable solution. *IMO Proc 2nd Inter Bal Wat Tr R&D Symp*, 48-66 (2002).
- ⁶⁵ Sano L, Steven M, Bartell SM and Landrum PF, Decay model for biocide treatment of unballasted vessels: Application for the Laurentian Great Lakes. *Mar Pol Bul* 50: 1050-1060 (2005).
- ⁶⁶ Sano L, Krueger AM and Landrum PF, Chronic toxicity of glutaraldehyde: differential sensitivity of three freshwater organisms. *AquTox* 71:283-296 (2005).
- ⁶⁷ Chelossi E and Faimali M, Comparative assessment of antimicrobial efficacy of new potential biocides for treatment of cooling and ballast waters. *Sci of the Tot Env* 356:1-10 (2006).
- ⁶⁸ Faimali M, Garaventa F, Chelossi E, Piazza V, Saracino OD, Rubino F, Mariottini GL and Pane AL, A new photodegradable molecule as a low impact ballast water biocide: efficacy screening on marine organisms from different trophic level. *Mar Bio* 149:7–16 (2006).
- ⁶⁹ Gregg MD and Hallegraeff GM, Efficacy of three commercially available ballast water biocides against vegetative microalgae, dinoflagellate cysts and bacteria. *Harm Alg* 6:567-584 (2007).

-
- ⁷⁰ Wright DA, R. Dawson SJ, Cutler HG, Cutler Dawson-Orano CE and Graneli E, Naphthoquinones as broad spectrum biocides for treatment of ship's ballast water: Toxicity to phytoplankton and bacteria. *Wat Res* 41:1294-1302 (2007).
- ⁷¹ de Lafontaine Y, Despatie SP and Wiley C, Effectiveness and potential toxicological impact of the PERACLEAN® Ocean ballast water treatment technology. *Eco Env Saf* 71:355-369 (2008).
- ⁷² <http://www.michigan.gov/mesb>
- ⁷³ Simpson G, Ballast Water disinfection with ClO₂. *Proc of the 2nd Int Conf on Mar Bio* New Orleans, LA: 131 (2001).
- ⁷⁴ Jessen A, Randall A, Reinhart D and Daly L, Effectiveness and kinetics of ferrate as a disinfectant for ballast water. *Water Env Res* 80 :(6) 561-569 (2008)
- ⁷⁵ Smit MGD, Ebbens E, Jak RG and Huijbregts MAJ, Time and concentration dependency in the potentially affected fraction of species: the case of hydrogen peroxide treatment of ballast water. *Env Tox & Chem* 27:(3) 746-753 (2008).
- ⁷⁶ Fuchs R and de Wilde I, Paraclean â Ocean – a potential treatment option for ballast water. *IMO Proc 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium*: 175-181 (2003).
- ⁷⁷ www.daff.gov.au
- ⁷⁸ Zhang S, Chen X, Yang D, Gong W, Wang Q, Xiao J, Zhang H and Wang Q, Effects of the chlorination for ballast water. *IMO Proc 2nd Inter Bal Wat Treat R&D Symp* 148-157 (2003).

-
- ⁷⁹ Vianna daSilva JS and da Costa Fernandes F, Use of chlorine for ballast water treatment. IMO Proc 2nd Inter Bal Wat Treat R&D Symp 158-164 (2003).
- ⁸⁰ Gray DK, Duggan IC and Mac Isaac HJ, Can sodium hypochlorite reduce the risk of species introductions from diapausing invertebrate eggs in non-ballasted ships? Mar Pol Bul 52:689–695 (2006).
- ⁸¹ Dernat M and Pouillot M, Theoretical and Practical Approach to the Disinfection of Municipal Wastewater Using Chlorine Dioxide. Wat Sci and Tech 25:145-154 (1992).
- ⁸² Ichikawa S, Wakao Y, Fukuyo Y, Extermination efficacy of hydrogen peroxide against cysts of red tide toxic dinoflagellates and its adaptability to ballast water of cargo ships. Nip Su Gak 58:2229-2233 (1992).
- ⁸³ Reynolds GL, Mekras C, Perry R and Graham N, Alternative Disinfectant Chemicals for Trihalomethane Control – A review. Env Tech Lett. 10:591-600 (1989).
- ⁸⁴ Oemcke DJ, Parker N and Mountfort D, Effect of UV irradiation on viability of micro scale and resistant forms of marine organisms: Implications for the treatment of ship's ballast water. J of Mar Env Eng 7:153-171 (2004).
- ⁸⁵ Oemcke DJ and van Leeuwen J, Seawater ozonation of *Bacillus subtilis* spores: Implications for the use of ozone in ballast water. Oz Sci and Eng 26:389-40 (2004).
- ⁸⁶ Oemcke DJ and van Leeuwen J, Ozonation of the marine dinoflagellate alga *Amphidinium* sp. - Implications for ballast water disinfection. Wat Res 39: (20),5119-5125 (2005)

-
- ⁸⁷ Viitasalo S, Sassi J, Rytönen J and Leppäkoski E, Ozone, ultraviolet light, ultrasound and hydrogen peroxide as ballast water treatments - Experiments with mesozooplankton in low-saline brackish water. *J of Mar Env Eng* 8:35-55 (2005).
- ⁸⁸ Perrins JC, Cooper WJ, van Leeuwen JH and Herwig RP, Ozonation of seawater from different locations: Formation and decay of total residual oxidant implications for ballast water treatment. *Mar Pol Bul* 52:1023-1033 (2006).
- ⁸⁹ Perrins JC, Cordell JR, Ferm NC, Grocock JL and Herwig RP, Mesocosm experiments for evaluating the biological efficacy of ozone treatment of marine ballast water. *Mar Pol Bul* 52:1756-1767 (2006).
- ⁹⁰ Jones, AC, Gensemer RW, Stubblefield WA, van Genderen E, Dethloff GM and Cooper WJ, Toxicity of ozonated seawater to marine organisms. *Env Tox and Chem* 25:2683-2691 (2006).
- ⁹¹ Herwig RP, Cordell JR, Perrins JC, Dinnel PA, Gensemer RW, Stubblefield WA, Ruiz GM, Kopp JA, House ML and Cooper WJ, Ozone treatment of ballast water on the oil S/T Tonsina: chemistry, biology and toxicity. *Mar Ecol Progr Ser* 324:37-55 (2006).
- ⁹² www.adamant-technologies.com
- ⁹³ Fryda M, Matthe T, Mulcahy S, Hampel A, Schafer L and Troster I, Fabrication and application of Diachem electrodes. *Diam and Rel Mat* 12:1950–1956 (2003).
- ⁹⁴ www.csem.ch
- ⁹⁵ Matousek RC, Hill DW, Herwig RP, Cordell JR, Nielsen BC, Ferm NC, Lawrence DJ and Perrins JC, Electrolytic sodium hypochlorite system for treatment of ballast water. *J of Sh Prod* 22:160-171 (2006).
-

⁹⁶ Nakayama T, Wake H, Ozawa K, Kodama H, Nakamura N and Matsunaga T, Use of a Titanium Nitride for Electrochemical Inactivation of Marine Bacteria. *Env Sc Tech* 32:798-801 (1998).

⁹⁷ Dang K, Yin P, Sun P and Song Y, Application study of ballast water treatment by electrolyzing seawater. *IMO Proc 2nd Int Bal Wat Tr R&D Symp*, 103-111 (2003).

⁹⁸ Dang K, Sun P, Xiao J and Song Y, Eradication of algae in ships' ballast water by electrolyzing. *J of Mar Sc & Applic* 5: (4)58-61 (2006).

⁹⁹ Lloyd's Register Report, Ballast water treatment technology:Current status, Sempember 2008. Available online (<http://www.lr.org/News+and+Events/2808+ballast+water+guide.htm>)

^cwww.watersafe-eu.com

¹⁰¹ Antoniou C., Koukouraki E.,Diamadopoulos E., Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace solid phase microextracion-gas chromatography. *Journal of Chromatography A* (1132), pp. 310-314.

Πίνακας 1 Προκαταρκτικά πειράματα *Artemia* sp.

Πίνακας 2 Προκαταρκτικά πειράματα *Chlorella* sp.

Πίνακας 3 Θνησιμότητα *Artemia* sp. μονάδα μικρής κλίμακας

Πίνακας 4 Θνησιμότητα *Chlorella* sp. μονάδα μικρής κλίμακας

Πίνακας 5 Θνησιμότητα μικροοργανισμών στο σύστημα μεγάλης κλίμακας

Πίνακας 6 Μέτρηση χαρακτηριστικών του συστήματος για $\tau=3,5$ s

Πίνακας 7 Μέτρηση χαρακτηριστικών του συστήματος για $\tau=9,5$ s

Πίνακας 8 Μέτρηση DOC στη μονάδα μικρής κλίμακας στην περίπτωση *Artemia* sp.

Πίνακας 9 Μέτρηση DOC στη μονάδα μικρής κλίμακας στην περίπτωση *Chlorella* sp.

Πίνακας 10 Μέτρηση TRC (Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας περίπτωση χρήσης *Artemia* sp.)

Πίνακας 11 Μέτρηση TRC (Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας περίπτωση χρήσης *Chlorella* sp.)

Πίνακας 12 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μικρής κλίμακας

Πίνακας 13 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μεγάλης κλίμακας

Πίνακας 14 Λοιπές παράμετροι του συστήματος (pH, DOC, Αγωγιμότητα)

Πίνακας 15 Ποιοτικά χαρακτηριστικά θαλασσινού νερού (Μέτρηση ιόντων)

Πίνακας 16 Μονάδα μεγάλης κλίμακας (μέγιστη παροχή συστήματος)

Πίνακας 17 Μονάδα μεγάλης κλίμακας (ενδιάμεση παροχή συστήματος)

Πίνακας 18 Μονάδα μεγάλης κλίμακας (ελάχιστη παροχή συστήματος)

Πίνακας 19 Θνησιμότητα *Artemia* sp. στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας

Πίνακας 20 Μέτρηση THM στη μονάδα μικρής κλίμακας για πυκνότητα ρεύματος 384 mA/cm²

Πίνακας 21 Μέτρηση THM και TTHM's σε χρόνο παραμονής 16,4 s και με πυκνότητα ρεύματος 30;135;262 και 352 mA/cm²

Πίνακας 22 Μέτρηση TRC (mg/L) στο σύστημα μεγάλης κλίμακας

Πίνακας 23 Μέτρηση TTHM's στο σύστημα μεγάλης κλίμακας

Πίνακας 1 Προκαταρκτικά πειράματα *Artemia* sp.

Artemia sp.			
STS 1N 2mL			
0	4,2		
5	9,5		
10	16,7		
15	13,7		
30	17,5		
45	13,3		
TRC+STS			
	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
0	10,77	3,17	4,17
5	4,88	1,64	8,2
10	7,58	10,26	10
15	13,46	2,67	10,53
30	10	4,11	3,77
45	8,75	6,6	8,47
TRC mortality			
	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
0	13,16	4,41	14,46
5	23,08	46,15	46,15
10	23,44	42,86	60,34
15	26,47	49,02	75,93
30	41,4	52,3	84,48
45	61,43	67,24	88,1

Πίνακας 2 Προκαταρκτικά πειράματα *Chlorella* sp.

Chlorella sp.			
STS 1N 2mL			
0	1,9		
5	3,1		
10	4,8		
15	6,7		
30	6,3		
45	7,9		
TRC+STS			
	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
0	2,06	2,98	3,64
5	3,9	3,98	4,87
10	4,81	5,92	4,93
15	7,03	7,89	7,96
30	6,92	6,54	9,97
45	7,83	8,03	10,98
TRC mortality			
	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
0	29,97	45,04	53
5	34,97	47,11	59,95
10	28,96	49,74	69,52
15	46,73	58,88	75,34
30	65,84	70,98	81,82
45	78,02	82,02	95,21

Οι τιμές αντιστοιχούν σε % ποσοστό θνησιμότητας

Πίνακας 3 Θνησιμότητα *Artemia* sp. μονάδα μικρής κλίμακας

	65,5 s	32,8 s	16,4 s	10,9 s
30	65	50	32	22
mA*cm ²	62	49	29	19
	61	48	33	23
Average	62,67	49,00	31,33	21,33
SD	2,082	1,000	2,082	2,082
82	89	64	49	48
mA*cm ²	94	67	53	46
	91	63	52	48
Average	91,33	64,67	51,33	47,33
SD	2,517	2,082	2,082	1,155
135	100	89	72	47
mA*cm ²	100	92	73	45
	100	90	70	42
Average	100,00	90,33	71,67	44,67
SD	0,000	1,528	1,528	2,517
262	100	91	92	73
mA*cm ²	100	94	94	70
	100	90	91	69
Average	100	91,66667	92,33333	70,66667
SD	0,000	2,082	1,528	2,082
352	100	99	97	86
mA*cm ²	100	98	96	89
	100	98	98	90
Average	100,00	98,33	97,00	88,33
SD	0,000	0,577	1,000	2,082

Πίνακας 4 Θνησιμότητα *Chlorella* sp. μονάδα μικρής κλίμακας

	65,5 s	32,8 s	16,4 s	10,9 s
30	71	49	42	33
mA*cm ²	74	52	44	35
	70	53	43	36
Average	71,67	51,33	43,00	34,67
SD	2,082	2,082	1,000	1,528
135	100	95	77	66
mA*cm ²	100	94	76	68
	100	92	79	67
Average	100,00	93,67	77,33	67,00
SD	0,000	1,528	1,528	1,000
262	100	99	97	86
mA*cm ²	100	98	96	87
	100	99	98	89
Average	100,00	98,67	97,00	87,33
SD	0,000	0,577	1,000	1,528
352	100	100	100	100
mA*cm ²	100	100	100	100
	100	100	100	100
Average	100,00	100,00	100,00	100,00
SD	0,000	0,000	0,000	0,000

Πίνακας 5 Θνησιμότητα μικροοργανισμών στο σύστημα μεγάλης κλίμακας

Χρόνος παραμονής	9,5 sec	3,5 sec	9,5 sec	3,5 sec	9,5 sec	3,5 sec	9,5 sec	3,5 sec
	Total coliforms	Total coliforms	Enterococcus	Enterococcus	Vibrio Cholera	Vibrio Cholera	E coli	E coli
	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL
Δεξαμενή Επιφ.	580	480	400	260	560	280	500	230
Δεξαμενή Πυθμ.	480	460	600	250	430	290	400	190
0V I	610	390	400	220	400	310	350	250
0V II	560	440	450	210	410	320	250	280
12V I	0	0	0	0	0	0	0	0
12V II	0	0	0	0	0	0	0	0
16V I	0	0	0	0	0	0	0	0
16 V II	0	0	0	0	0	0	0	0
20V	0	0	0	0	0	0	0	0
20 V II	0	0	0	0	0	0	0	0
Μέση τιμή	τ=9,5 sec				τ=3,5sec			
	Total coliforms	Enterococcus	Vibrio Cholera	E coli	Total coliforms	Enterococcus	Vibrio Cholera	E coli
	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL
Δεξαμενή	530	500	495	450	470	255	285	210
0 V	585	425	405	300	415	215	315	265
12 V	0	0	0	0	0	0	0	0
16 V	0	0	0	0	0	0	0	0
20 V	0	0	0	0	0	0	0	0

Standard deviation	$\tau=9,5 \text{ sec}$				$\tau=3,5\text{sec}$			
	Total coliforms	Enterococcus	Vibrio Cholera	E coli	Total coliforms	Enterococcus	Vibrio Cholera	E coli
	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL
Δεξαμενή	70,71	141,42	91,92	70,71	14,14	7,07	7,07	28,28
0 V	35,36	35,36	7,07	70,71	35,36	7,07	7,07	21,21
12 V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16 V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20 V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ποσοστό απομάκρυνσης	$\tau=9,5 \text{ sec}$				$\tau=3,5\text{sec}$			
	Total coliforms	Enterococcus	Vibrio Cholera	E coli	Total coliforms	Enterococcus	Vibrio Cholera	E coli
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
μηχανική καταπόνηση	10,38	15,00	18,18	33,33	11,70	15,69	10,53	26,19
277	100	100	100	100	100	100	100	100
401	100	100	100	100	100	100	100	100
525	100	100	100	100	100	100	100	100

Τα τριβλία μετά τα 12V η απομάκρυνση των τριών δεικτών ήταν 100%.

Πίνακας 6 Μέτρηση χαρακτηριστικών του συστήματος για $\tau=3,5$ s

Δείγμα	Ένταση (A)	(mA/cm ²)	Residual Chlorine (ppm)
20 V (II)	770	3500	40,6525
20 V (I)	770	3500	45,955
16 V (II)	590	2682	37,1175
16 V (I)	590	2682	33,5825
12 V (II)	420	1909	30,0475
12 V (I)	420	1909	28,28

Πίνακας 7 Μέτρηση χαρακτηριστικών του συστήματος για $\tau=9,5$ s

Δείγμα	Ένταση (A)	(mA/cm ²)	Residual Chlorine (ppm)
20 V (II)	770	3500	134,33
20 V (I)	770	3500	137,87
16 V (II)	590	2682	109,59
16 V (I)	590	2682	106,05
12 V (II)	420	1909	91,91
12 V (I)	420	1909	77,77

Πίνακας 8 Μέτρηση DOC στη μονάδα μικρής κλίμακας στην περίπτωση *Artemia* sp.

	65,5 s						32,8 s				
mA/cm²	30	82	135	262	352	mA/cm²	30	82	135	262	352
replicate 1	1,356	1,239	1,479	1,743	2,174	replicate 1	1,933	1,334	1,384	1,376	1,493
replicate 2	1,456	1,159	1,485	1,689	2,245	replicate 2	1,89	1,002	1,395	1,386	1,514
replicate 3	1,369	1,148	1,492	1,548	2,189	replicate 3	1,989	0,9956	1,397	1,423	1,596
n	3	3	3	3	3	n	3	3	3	3	3
Average	1,39	1,18	1,49	1,66	2,20	Average	1,94	1,11	1,39	1,40	1,53
SD	0,05	0,05	0,01	0,10	0,04	SD	0,05	0,19	0,01	0,02	0,05

	16,4 s						10,9 s				
mA/cm²	30	82	135	262	352	mA/cm²	30	82	135	262	352
replicate 1	1,128	1,008	1,013	1,647	1,092	replicate 1	2,784	2,522	2,54	2,776	2,49
replicate 2	1,195	1,002	1,23	1,568	1,085	replicate 2	1,895	1,965	2,123	2,056	2,001
replicate 3	1,156	0,9956	1,123	1,456	1,063	replicate 3	2,346	2,138	2,476	2,695	2,598
n	3	3	3	3	3	n	3	3	3	3	3
Average	1,16	1,00	1,12	1,56	1,08	Average	2,34	2,21	2,38	2,51	2,36
SD	0,03	0,01	0,11	0,10	0,02	SD	0,44	0,29	0,22	0,39	0,32

Πίνακας 9 Μέτρηση DOC στη μονάδα μικρής κλίμακας στην περίπτωση *Chlorella* sp.

	65,5 s					32,8 s			
mA/cm²	30	135	262	352	mA/cm²	30	135	262	352
replicate 1	5,752	5,956	5,634	6,467	replicate 1	5,142	6,187	6,023	5,687
replicate 2	5,895	6,064	5,867	6,534	replicate 2	5,756	6,324	5,952	5,892
n	2	2	2	2	n	2	2	2	2
Average	5,82	6,01	5,75	6,53	Average	5,45	6,26	5,99	5,79
SD	0,10	0,08	0,16	0,05	SD	0,43	0,10	0,05	0,14

	16,4 s					10,9 s			
mA/cm²	30	135	262	352	mA/cm²	30	135	262	352
replicate 1	3,356	5,035	3,679	4,589	replicate 1	1,542	2,431	2,542	1,789
replicate 2	4,134	4,298	3,98	4,856	replicate 2	1,793	1,853	2,376	1,867
n	2	2	2	2	n	2	2	2	2
Average	3,75	4,67	3,83	4,72	Average	1,67	2,14	2,46	1,83
SD	0,55	0,52	0,21	0,19	SD	0,18	0,41	0,12	0,06

Πίνακας 10 Μέτρηση TRC (Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας περίπτωση χρήσης *Artemia* sp.)

mA/cm ²	65,5 s					mA/cm ²	32,8 s				
	30	82	135	262	352		30	82	135	262	352
	95,72	163,07	372,23	655,83	1240,75		40,77	104,58	171,93	317,28	709,00
	85,08	237,52	294,24	655,83	1098,95		42,54	111,67	161,30	311,96	496,30
	56,72	207,38	370,45	620,38	691,28		42,54	108,12	175,48	303,10	549,48
	88,63	180,80	319,05	602,65	1276,20		39,00	109,90	164,84	317,28	531,75
	85,08	124,08	336,78	673,55	1293,93		42,54	113,44	175,48	311,96	602,65
	81,54	166,62	375,77	602,65	1329,38		39,00	111,67	171,93	311,96	567,20
	85,08	108,12	358,05	638,10	1134,40		42,54	106,35	163,07	313,73	638,10
	81,54	148,89	347,41	602,65	1098,95		46,09	109,90	175,48	319,05	673,55
	76,22	163,07	350,96	602,65	1276,20		44,31	108,12	171,93	311,96	726,73
n	9	9	9	9	9	n	9	9	9	9	9
Average	81,73	166,62	347,21	628,25	1160,00	Average	42,15	109,30	170,16	313,14	610,53
SD	10,80	39,47	26,98	28,18	196,20	SD	1,02	3,54	7,38	7,16	110,69
mA/cm ²	16,4 s					mA/cm ²	10,9 s				
	30	82	135	262	352		30	82	135	262	352
	23,04	56,72	106,35	177,25	248,15		9,22	29,07	47,86	93,94	140,03
	26,59	56,72	106,35	177,25	265,88		10,28	28,36	47,86	92,17	138,26
	81,54	58,49	124,08	177,25	248,15		10,10	35,45	53,18	97,49	120,53
	24,82	54,95	141,80	177,25	265,88		9,22	53,53	46,09	95,72	124,08
	28,36	56,72	194,98	177,25	283,60		8,86	60,27	47,86	88,63	124,08
	23,04	58,49	212,70	177,25	248,15		9,04	62,04	49,63	102,81	125,85
	23,04	56,72	124,08	194,98	283,60		9,93	48,57	46,09	88,63	152,44
	26,59	53,18	106,35	212,70	248,15		10,10	56,72	42,54	99,26	163,07
	24,82	49,63	141,80	248,15	283,60		9,75	53,18	49,63	95,72	155,98
n	9	9	9	9	9	n	9	9	9	9	9
Average	31,31	55,74	139,83	191,04	263,91	Average	9,61	47,46	47,86	94,93	138,26
SD	18,93	2,82	39,08	24,72	16,45	SD	0,57	3,90	3,07	2,71	10,78

Πίνακας 11 Μέτρηση TRC (Πιλοτική μονάδα μικρής κλίμακας περίπτωση χρήσης *Chlorella* sp.)

mA/cm ²	65,5 s			
	30	135	262	352
	63,63	325,22	680,49	866,08
	61,86	321,69	645,14	998,64
n	2	2	2	2
Average	62,75	323,45	662,81	932,36
SD	1,25	2,50	25,00	93,74

mA/cm ²	16,4 s			
	30	135	262	352
	12,37	61,86	116,66	173,22
	14,14	61,86	118,42	187,36
n	2	2	2	2
Average	13,26	61,86	117,54	180,29
SD	1,25	0,00	1,25	10,00

mA/cm ²	32,8 s			
	30	135	262	352
	21,21	129,03	265,13	362,34
	22,98	127,26	270,43	424,20
n	2	2	2	2
Average	22,09	128,14	267,78	393,27
SD	1,25	1,25	3,75	43,74

mA/cm ²	10,9 s			
	30	135	262	352
	6,18625	31,815	68,93	109,59
	5,83275	31,815	58,33	97,21
n	2	2	2	2
Average	6,01	31,82	63,63	103,40
SD	0,25	0,00	7,50	8,75

Πίνακας 12 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μικρής κλίμακας

Ένταση ρεύματος (A)	Τάση ρεύματος (Volt)	Παροχή (L/h)	Ενεργειακή κατανάλωση (kWh/m ³)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)
4	5	50	0,40	30
11	7,5	50	1,65	82
18	10	50	3,60	135
35	15	50	10,50	262
48	20	50	19,20	352
4	5	100	0,20	30
11	7,5	100	0,83	82
18	10	100	1,80	135
35	15	100	5,25	262
48	20	100	9,60	352
4	5	200	0,10	30
11	7,5	200	0,41	82
18	10	200	0,90	135
35	15	200	2,63	262
48	20	200	4,80	352
4	5	300	0,07	30
11	7,5	300	0,28	82
18	10	300	0,60	135
35	15	300	1,75	262
48	20	300	3,20	352

Πίνακας 13 Ενεργειακή κατανάλωση συστήματος μεγάλης κλίμακας

Ένταση ρεύματος (A)	Τάση ρεύματος (Volt)	Παροχή (L/h)	Ενεργειακή κατανάλωση (kWh/m ³)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)
470	12	4681	1,20	554
680	16	4681	2,32	802
890	20	4681	3,80	1050
470	12	8843	0,64	554
680	16	8843	1,23	802
890	20	8843	2,01	1050
470	12	11669	0,48	554
680	16	11669	0,93	802
890	20	11669	1,53	1050

Πίνακας 14 Λοιπές παράμετροι του συστήματος (pH, DOC, Αγωγιμότητα)

	3,8 s			5 s			9,5 s		
	pH	DOC (mg/L)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	pH	DOC (mg/L)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	pH	DOC (mg/L)	Αγωγιμότητα (mS/cm)
Δεξαμενή	7,95	1,88	56	7,82	2,107	56,1	7,93	2,578	53,9
2V	8,01	1,728	57,1	8,14	2,242	56,4	8,1	2,981	54,7
2V+STS	8,08	1,812	56,7	8,22	3,352	56,7	7,85	2,875	54,6
12V	8,1	1,928	57,2	8,08	1,975	57,1	8,14	3,156	56,1
12V+STS	8,11	1,769	56,5	8,42	3,433	57	6,69	2,976	53,4
14V	8,17	1,826	56,8	8,16	2,008	56,8	7,76	3,231	56,5
14V+STS	8,08	1,907	57	8,4	3,283	56,3	7,19	2,995	53,11
16V	8,31	1,844	56,2	8,11	1,982	56,5	8,13	3,112	56,3
16V+STS	8,46	1,919	55,9	8,55	3,207	56,9	7,05	2,996	54,9
18V	8,36	1,902	57	8,34	2,078	56,5	8,21	3,178	56,5
18V+STS	8,17	1,895	56,5	8,57	3,408	56,2	7,13	2,991	54,2
20V	8,4	1,892	57,4	8,39	2,061	55,5	8,24	3,246	56,1
20V+STS	8,27	1,936	56,8	8,55	3,145	55,1	6,89	3,003	54,7

Πίνακας 15 Ποιοτικά χαρακτηριστικά θαλασσινού νερού (Μέτρηση ιόντων)

Χαρακτηρισμός θαλασσινού νερού			
NH ₄ -N	ppm	<1	kit merck
NO ₂	ppm	<0,02	kit merck
PO ₄	ppm	<2	kit merck
Cl ⁻	grL ⁻¹	24	IC
SO ₄	grL ⁻¹	2,9	IC
Br ⁻	ppm	108	IC
NO ₃	ppm	<2	IC
F ⁻	ppm	<2	IC

Πιλοτική Μονάδα Καλύβες

Διαθέσιμος όγκος για απολύμανση

Ο διαθέσιμος όγκος προς απολύμανση δίνεται από τον τύπο:

$$V = \frac{(L_1 \cdot \pi \cdot D^2 - L_2 \cdot \pi \cdot d^2)}{4}$$

A/A	L(mm)	D(mm)	L(mm)	d(mm)	V(mm ³)	
1	900	94	900	30	5606784,00	
					5606,78	cm ³
				11213,568	11,21	L

Χρησιμοποίηση 2 ηλεκτροδίων σε σειρά:

Για τη μέτρηση της ικανότητας ανόδου , πρέπει να υπολογίσουμε την επιφάνεια της.

Δίνεται από τον τύπο $E = \pi \cdot D \cdot H$

E 84780 mm² 848 1696

Υπολογίστηκε ότι είναι ίση με 95 cm² ανά ηλεκτρόδιο

Συνολική διαθέσιμη επιφάνεια 190 cm²

I (Ampere)	Voltage (Volt)	Διαθέσιμη επιφάνεια (cm ²)	Current density (mAcm ⁻²)
470	12	1696	277
680	16	1696	401
890	20	1696	525

Πιλοτική Μονάδα στο εργαστήριο

Διαθέσιμος όγκος για απολύμανση

Ο διαθέσιμος όγκος προς απολύμανση δίνεται από τον τύπο:

$$V = \frac{(L_1 \cdot \pi \cdot D^2 - L_2 \cdot \pi \cdot d^2)}{4}$$

A/A	L(cm)	D(cm)	L(cm)	d(cm)	V(cm ³)
1	23	7,2	17	2,5	852,56
					0,85

L

Για τη μέτρηση της ικανότητας ανόδου , πρέπει να υπολογίσουμε την επιφάνεια της.

Το σύστημα που διαθέτουμε στο εργαστήριο έχει τις παρακάτω προδιαγραφές τάσης έντασης

Volt	Ampere	A/m ²	A/cm ²
5	4	30	533,8
7,5	11	82	1467,95
10	18	135	2402,1
15	35	262	4670,75
20	47	352	6272,15

133,45	cm ²
0,13345	m ²

Πίνακας 16 Μονάδα μεγάλης κλίμακας (μέγιστη παροχή συστήματος)

Χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο

Ο χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο δίνεται από τον τύπο:

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

L	sec		L/sec
200	0		
300	29	100	3,448
400	60	200	3,333
500	96	300	3,125
600	123	400	3,252
700	158	500	3,165
800	192	600	3,125
Average			11669
			L/hr
			3
			L/sec

Ο χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο δίνεται από τον τύπο:

3,46	sec
------	-----

Πίνακας 17 Μονάδα μεγάλης κλίμακας (ενδιάμεση παροχή συστήματος)

Χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο

Ο χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο δίνεται από τον τύπο:

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

L	sec		L/sec
200	0		
400	62	200	2,083
500	96	300	2,439
600	123	400	2,614
700	153	500	2,646
800	189	600	2,500
900	240	700	2,456
Average			8843
			L/hr
			2
			L/sec

Ο χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο δίνεται από τον τύπο:

4,56	sec
------	-----

Πίνακας 18 Μονάδα μεγάλης κλίμακας (ελάχιστη παροχή συστήματος)

Χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο

Ο χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο δίνεται από τον τύπο:

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

L	sec	L/sec	
200	0		
300	76	100	1,316
400	147	200	1,361
500	223	300	1,345
600	307	400	1,303
700	384	500	1,302
800	477	600	1,258
900	575	700	1,217
		4681	L/hr
Average		1	L/sec

Ο χρόνος παραμονής μέσα στο ηλεκτρόδιο δίνεται από τον τύπο:

8,62	sec
------	-----

Πίνακας 19 Θνησιμότητα Artemia sp. στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας

Πειραματικές συνθήκες για θνησιμότητα Artemia sp. στο πιλοτικό σύστημα μεγάλης κλίμακας

Χρόνος παραμονής: 3,8 sec

Προετοιμασία καλλιέργεια Artemia

-μετά από πειράματα βρέθηκε η κατάλληλη ποσότητα καλλιέργειας της Artemia που έπρεπε να προστεθεί ώστε μετά την επεξεργασία να έχουμε ανιχνεύσιμη την ποσότητας των οργανισμών [5L]

-προστέθηκαν 50 mL stock Artemia)

Πραγματοποιούνταν ανακυκλοφορία για 60 min

-για τη μέτρηση της Artemia sp. χρησιμοποιήθηκε φιάλη των 750 mL στην οποία είχε προστεθεί η κατάλληλη ποσότητα θειοθειικού νατρίου [2 mL 1N STS].

-μετά από ανάδευση για την ομογενοποίηση του δείγματος, εξάγονταν 100 mL. Από τα 100 mL μετρούνταν 3 δείγματα Artemia όγκου 5 mL, με βάση την κίνηση τους.

-σε κάθε τάση λαμβάνονταν 2 δείγματα.

ΠΕΙΡΑΜΑ 1	5mL	5mL	5 mL	15 mL	100 mL	1000 mL	αρχική συγκέντρωση Artemia /L	lnN0/N
1ΔΕΞ. ΠΥΘΜ.	6	10	12	28	187	1867	1767	0,05506
2ΔΕΞ. ΠΥΘΜ.	5	9	15	29	193	1933		0,090151
1ΔΕΞ. ΕΠΙΦ.	8	4	9	21	140	1400		0,232622
2ΔΕΞ. ΕΠΙΦ.	9	10	9	28	187	1867		0,05506
1ΔΕΞ.ΠΥΘ.ΤΕΛΟΣ	8	6	6	20	133	1333		0,281412
2ΔΕΞ.ΠΥΘ.ΤΕΛΟΣ	10	7	7	24	160	1600		0,099091
0V I	7	6	11	24	160	1600		0,099091

0V II	9	5	4	18	120	1200		0,386773
12V I	2	2	1	5	33	333		1,667707
12V II	1	1	2	4	27	267		1,89085
16V I	1	0	0	1	7	67		3,277145
16V II	1	0	0	1	7	67		3,277145
20V I	1	0	0	1	7	67		3,277145
20V II	1	0	0	1	7	67		3,277145
ΠΕΙΡΑΜΑ 2	5mL	5mL	5 mL	15 mL	100 mL	1000 mL	αρχική συγκέντρωση Artemia /L	lnN0/N
1ΔΕΞ. ΠΥΘΜ.	7	13	9	29	193	1933	2067	0,090151
2ΔΕΞ. ΠΥΘΜ.	8	10	10	28	187	1867		0,05506
1ΔΕΞ. ΕΠΙΦ.	14	7	9	30	200	2000		0,124053
2ΔΕΞ. ΕΠΙΦ.	15	11	11	37	247	2467		0,333773
1ΔΕΞ.ΠΥΘ.ΤΕΛΟΣ	9	14	7	30	200	2000		0,124053
2ΔΕΞ.ΠΥΘ.ΤΕΛΟΣ	8	11	9	28	187	1867		0,05506
0V I	8	5	13	26	173	1733		0,019048
0V II	9	7	7	23	153	1533		0,141651
12V I	3	1	2	6	40	400		1,485385
12V II	2	3	1	6	40	400		1,485385
16V I	1	0	0	1	7	67		3,277145
16V II	1	0	0	1	7	67		3,277145
20V I	1	0	0	1	7	67		3,277145
20V II	1	0	0	1	7	67		3,277145

Πίνακας 20 Μέτρηση THM στη μονάδα μικρής κλίμακας για πυκνότητα ρεύματος 384 mA/cm²

	300 L/h	200 L/h	100 L/h
TCM	6,66	13,71	19
	6,08	14,63	18,76
	7,21	13,99	17,89
Average	6,65	14,11	18,55
SD	0,565	0,472	0,584
DCBM	2,63	4,47	11,06
	3,14	5,03	11,32
	2,86	5,14	10,96
Average	2,88	4,88	11,11
SD	0,255	0,359	0,186
DBCM	3,74	4,76	8,69
	3,98	4,95	8,99
	4,11	4,91	9,11
Average	3,94	4,87	8,93
SD	0,188	0,100	0,216
TBM	4,85	4,54	5,96
	4,98	4,68	6,06
	5,02	4,74	5,93
Average	4,95	4,65	5,98
SD	0,089	0,103	0,068

Πίνακας 21 Μέτρηση THM και TTHM's σε χρόνο παραμονής 16,4 s και με πυκνότητα ρεύματος 30;135;262 και 352 mA/cm²

	TCM	DBCM	DCBM	TBM	TTHM's
30	0,89	0,48	0,38	0,65	2,4
	0,85	0,49	0,36	0,64	2,34
	0,87	0,48	0,32	0,63	2,3
Average	0,87	0,48	0,35	0,64	2,35
SD	0,020	0,006	0,031	0,010	0,07
135	1,01	2,74	2,17	1,08	7
	1,08	2,73	2,18	1,13	7,12
	1,1	2,84	2,33	1,21	7,48
Average	1,06	2,77	2,23	1,14	7,20
SD	0,047	0,061	0,090	0,066	0,26
262	2,23	3,88	4,15	2,12	12,38
	2,31	4,23	4,08	2,56	13,18
	2,29	3,98	4,96	3,2	14,43
Average	2,28	4,03	4,40	2,63	13,33
SD	0,042	0,180	0,489	0,543	1,25
352	3,98	4,57	4,79	4,23	17,57
	4,32	4,38	4,9	4,76	18,36
	4,5	4,86	5,2	4,92	19,48
Average	4,27	4,60	4,96	4,64	18,47

SD	0,264	0,242	0,212	0,361	1,08
----	-------	-------	-------	-------	------

Πίνακας 22 Μέτρηση TRC (mg/L) στο σύστημα μεγάλης κλίμακας

	sample	TRC (mg/L)	Current density (mA/cm ²)
3.8 sec	12V	32	277
	16V	46	401
	20V	60	525
3.8 sec	12V	32	277
	16V	47	401
	20V	64	525
3.8 sec	12V	35	277
	16V	42	401
	20V	55	525
3.8 sec	12V	33	277
	16V	45	401
	20V	60	525
5 sec	12V	44	277
	16V	57	401
	20V	76	525
5 sec	12V	42	277
	16V	59	401
	20V	80	525
5 sec	12V	43	277
	16V	59	401
	20V	78	525
5 sec	12V	43	277
	16V	58	401
	20V	78	525
9.5 sec	12V	95	277
	16V	132	401
	20V	159	525
9.5 sec	12V	95	277
	16V	129	401
	20V	157	525
9.5 sec	12V	94	277
	16V	127	401
	20V	148	525
5 sec	12V	95	277
	16V	129	401
	20V	155	525

Πίνακας 23 Μέτρηση TTHM's στο σύστημα μεγάλης κλίμακας

run#1

TTHM's (ppt)				Current density mA/cm ²		
δεξαμενή						
2V					Average	std
12V	8344	8256	7986	277	8,2	0,186493
16V	8552	8978	9109	401	8,9	0,291175
20V	9727	9858	9978	525	9,9	0,125696

run#2

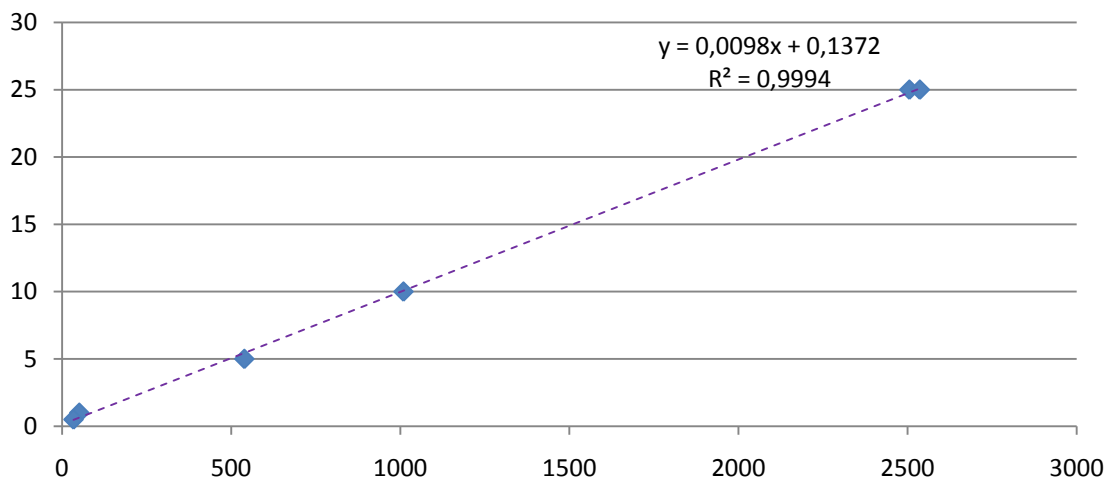
TTHM's (ppt)				Current density mA/cm ²		
δεξαμενή						
2V					Average	std
12V	8349	8178	8213	277	8,2	0,09052
16V	8397	8457	8412	401	8,4	0,031314
20V	10687	10863	10764	525	10,8	0,088229

run #3

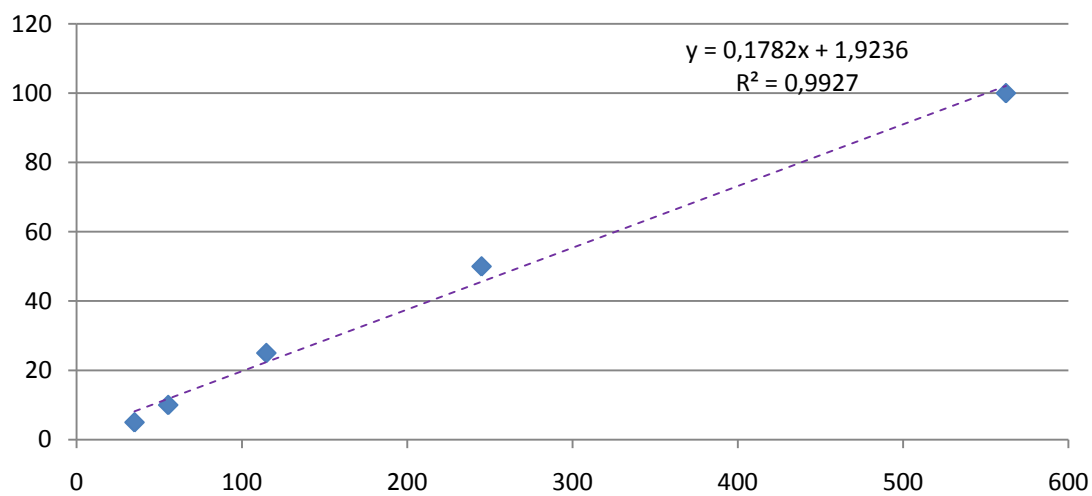
TTHM's (ppt)				Current density mA/cm ²		
δεξαμενή						
2V					Average	std
12V	8837	8971	8932	277	8,9	0,06877
16V	9145	9235	9197	401	9,2	0,045279
20V	11300	10998	10486	525	10,9	0,41149

Καμπύλες βαθμονόμησης [Αξονας x:Area (mV.sec) ; Αξονας y: Συγκέντρωση]

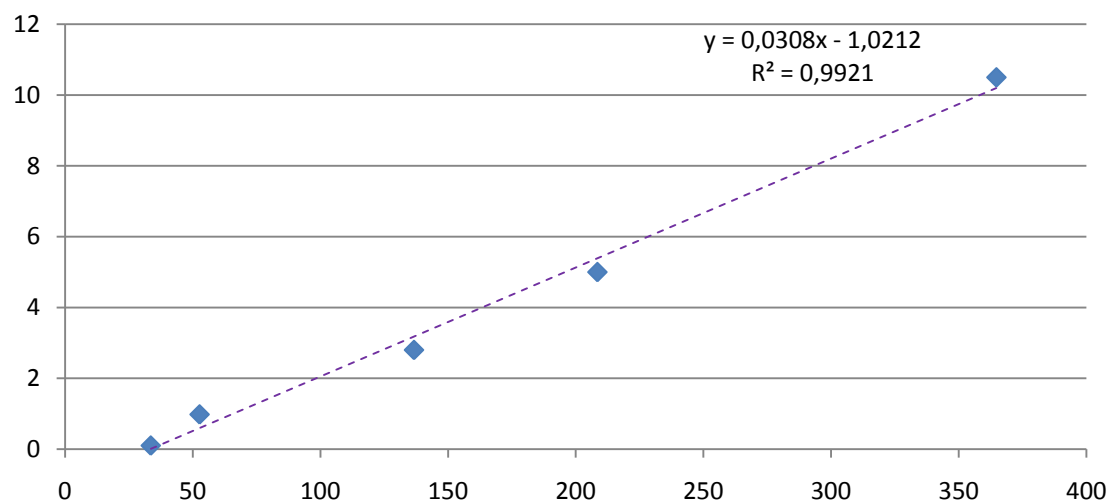
1. PCE [0,5-25 ppt]



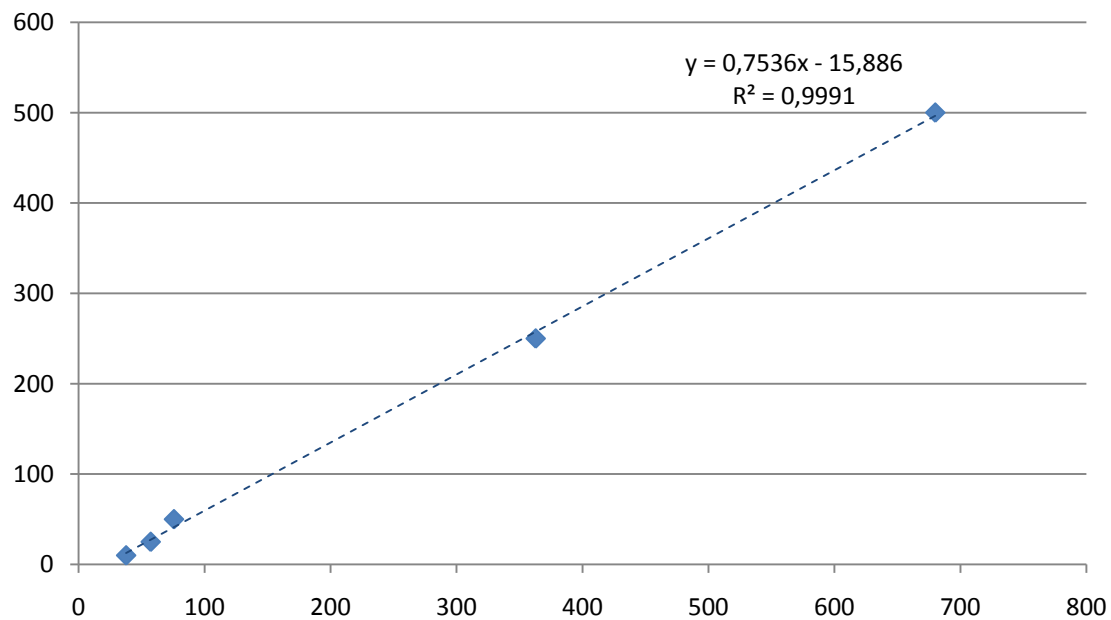
2. TCE [5-100 ppt]



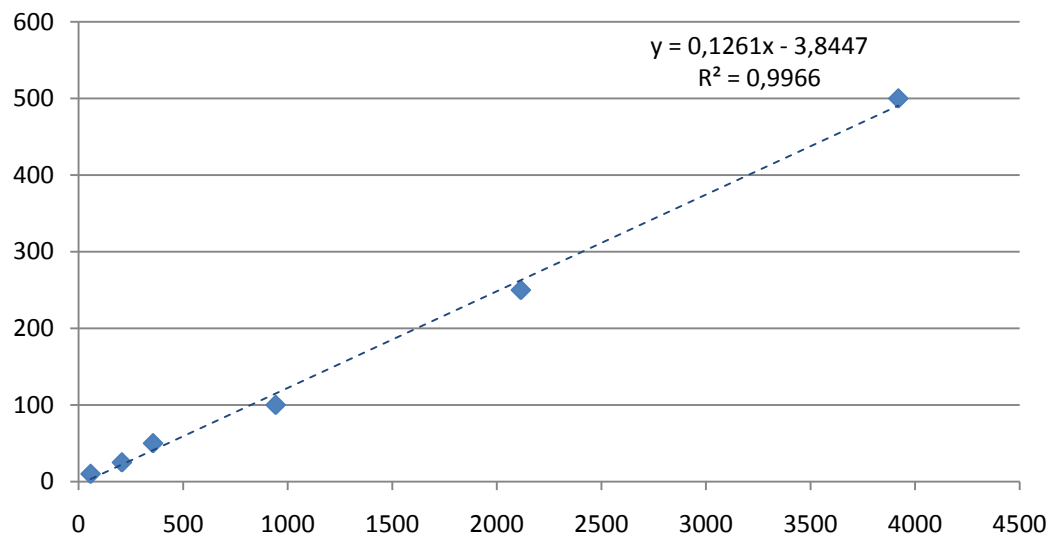
3. 1,2 DCA [0,25-10ppb]



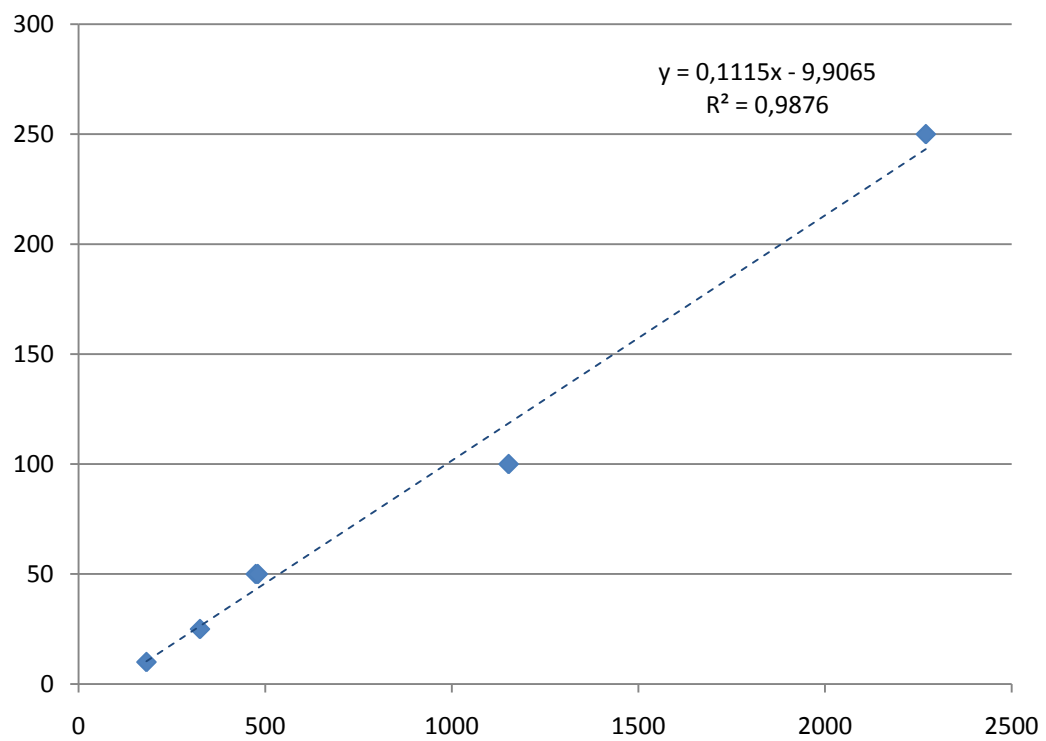
4. TCM [10-500 ppt]



5. DBCM [10-500 ppt]



6. DCBM [10-250 ppt]



7. TBM [10-500 ppt]

