



# Πολυτεχνείο Κρήτης

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Δ.Π.Μ.Σ «Έλεγχος ποιότητας και διαχείριση  
περιβάλλοντος»



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ  
ΦΡΟΝΤΙΣΤΗ ΖΑΧΑΡΙΑ

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΔΙΑΣΤΑΛΛΑΓΜΑΤΩΝ  
ΧΥΤΑ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΟΖΟΝΤΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ :**

ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ Αν.Καθηγητής

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ Αν.Καθηγητής  
ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ Καθηγητής  
ΚΑΡΑΦΥΛΛΗΣ ΙΑΣΩΝ Επ.Καθηγητής



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας Δρ. Διονύσιο Μαντζαβίνο και το προσωπικό του εργαστηρίου Χημικών διεργασιών και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά την διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας , καθώς και τον Δρ Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε κάθε φορά που χρειάστηκε. Τελειώνοντας θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής που αποτελείται από τον καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και τον Επίκουρο καθηγητή Ιάσων Καραφύλλη για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση αυτής της εργασίας

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α

1.1 Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α .....	2
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν ποσότητα & ποιότητα στραγγισμάτων .....	7
1.3 Φαινόμενα που Λαμβάνουν Χώρα σε Χώρους Διάθεσης Αποβλήτων.....	10
1.4 Βιολογική Διεργασία Αποδόμησης των Απορριμμάτων.....	10
1.5 Έκπλυση Απορριμμάτων - Μεταφορά Ουσιών στην Υγρή Φάση .....	12
1.6 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας.....	20
1.7 Οι εγκαταστάσεις της ΔΕΔΙΣΑ ΧΑΝΙΩΝ .....	28

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Όζον

2.1 Εισαγωγή .....	31
2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης όζοντος .....	33
2.3 Η παραγωγή του όζοντος.....	35
2.4 Μηχανισμός Οζονόλυσης .....	40
2.5 Η Χημεία των ριζών που προέρχονται από το όζον .....	43
2.6 Διαλυτότητα του όζοντος .....	51
2.7 Κινητική της Οζόνωσης .....	54
2.8 Αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδας .....	56
2.9 Όζον και ασφάλεια στην εργασία.....	60
2.10 Εφαρμογές όζοντος.....	63
2.11 Η οζονόλυση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	67

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Παραγοντικός σχεδιασμός

3.1 Ο Παραγοντικός σχεδιασμός.....	70
3.2 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων .....	73
3.3 Επίδραση και αλληλεπίδραση παραγόντων.....	75
3.4 Επιλογή μεταβλητών.....	76
3.5 Μεταβλητές απόκρισης.....	78
3.6 Εκτίμηση κύριων επιδράσεων- αλληλεπιδράσεων.....	78

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Πειραματική Διάταξη

4.1 Πειραματική διάταξη .....	80
-------------------------------	----

4.2 Μέτρηση φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu .....	84
4.3 Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) .....	85
4.4 Απομάκρυνση Χρώματος .....	86
4.5 Μέτρηση BOD .....	88
4.6 Μέτρηση διαλυμένου όζοντος – Indigo .....	89
4.7 Καταστροφή όζοντος στην αέρια φάση .....	91
4.8 Προκαταρκτικά πειράματα .....	92

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Πειραματικά αποτελέσματα**

5.1 Απομάκρυνση COD .....	96
5.2 Απομάκρυνση χρώματος % στα 270 nm .....	103
5.3 Απομάκρυνση χρώματος % στα 436 nm .....	108
5.4 Η επίδραση του pH .....	113
5.5 Ο λόγος BOD <sub>5</sub> / COD.....	114

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Μοντελοποίηση**

6.1 Μοντελοποίηση της απομάκρυνσης COD .....	115
--	-----

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Συμπεράσματα - Προτάσεις**

7.1 Συμπεράσματα .....	119
7.2 Προτάσεις – Έρευνα .....	120
Βιβλιογραφία .....	121

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α

Εικόνα 1.1 Κίνηση & Παραγωγή Στραγγισμάτων .....	3
Εικόνα 1.2 .Συγκέντρωση των ρυπαντών στα στραγγίσματα σε συνάρτηση με τον χρόνο .....	4
Εικόνα 1.3 .Εποχιακή διακύμανση των pH,BOD5 και COD .....	9
Εικόνα 1.4 Εποχιακή διακύμανση των NH <sub>3</sub> ,TKN NO <sub>3</sub> .....	9
Εικόνα 1.5 Αποδόμηση οργανικού φορτίου .....	12
Εικόνα 1.6 Βιοαποδόμηση υδατανθράκων .....	14
Εικόνα 1.7 Βιοαποδόμηση λιπιδίων .....	15
Εικόνα 1.8 .Βιοαποδόμηση πρωτεϊνών .....	16
Εικόνα 1.9 .Ρύπανση αποδεκτών από ανεπεξέργαστα στραγγίσματα .....	22
Εικόνα 1.10 Πραγματική σύσταση απορριμμάτων νομού Χανίων .....	28
Εικόνα 1.11 Αεροφωτογραφία της μονάδας επεξεργασίας των στραγγισμάτων στην θέση Κορακίες .....	29
Εικόνα 1.12 Σύστημα επεξεργασίας στραγγισμάτων ΔΕΔΙΣΑ Χανίων .....	29
Εικόνα 1.13 τεχνητός υδροβιότοπος στην θέση Κορακίες Χανίων .....	30
Εικόνα 1.14 Συνολική εκτιμώμενη παραγωγή στραγγισμάτων .....	30

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .Οζον

Εικόνα 2.1 Διάταξη του μορίου του όζοντος .....	32
Εικόνα 2.2 Δυναμικό διάφορων οξειδωτικών .....	32
Εικόνα 2.3 Σχεδιάγραμμα γεννήτριας όζοντος .....	36
Εικόνα 2.4 Γεννήτρια όζοντος εξωτερικά και εσωτερικά .....	37
Εικόνα 2.5 Παραγωγή του όζοντος συναρτήσει της παροχής / σημείο δρόσου .....	39
Εικόνα 2.6 Μηχανισμός Criegee για την οξείδωση με όζον των αλκενίων .....	41
Εικόνα 2.7 Ηλεκτρονιοφιλική επίθεση του όζοντος σε ένα αρωματικό συστατικό...42	
Εικόνα 2.8 Οργανικές ενώσεις «ανοιχτές « στην επίθεση του όζοντος .....	43
Εικόνα 2.9 Αποδόμηση του όζοντος ως προς το pH και H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	45
Εικόνα 2.10 . Απλοποιημένη αναπαράσταση της κινητικής της αποδόμησης του όζοντος .....	46
Εικόνα 2.11 . Διάγραμμα για την αποδόμηση που προέρχεται από OH-και HOO ..	46
Σχήμα 2.12. Σχηματικά η αντίδραση όπου συμμετέχουν τόσο το OH- όσο	

και το HOO- .....	47
Εικόνα 2.13 .Σταθερές αντίδρασης οργανικών με όζον και ρίζες . .....	48
Εικόνα 2.14 .Two film theory .....	53
Εικόνα 2.15 Ομογενής και ετερογενής ροή σε στήλη φυσαλίδας .....	58
Εικόνα 2.16 Αντιδραστήρες όζοντος .....	58
Εικόνα 2.17 Σχεδιασμός αντιδραστήρα όζοντος .....	59
Εικόνα 2.18 Συγκέντρωση όζοντος και τοξικότητα .....	62

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Παραγοντικός σχεδιασμός**

Εικόνα 3.1: Γεωμετρική απεικόνιση των κύριων επιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων τριών παραγόντων .....	71
Εικόνα 3.2 : Παράδειγμα της επιλογής μορίων για την περιγραφή. Του συνόλου... ..	72

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Πειραματική Διάταξη**

Εικόνα 4.1. Πειραματική διάταξη .....	81
Εικόνα 4.2 Διάγραμμα υπολογισμού συγκέντρωσης όζοντος στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα .....	82
Εικόνα 4.3 Η Γεννήτρια όζοντος δίπλα στην στήλη . .....	82
Εικόνα 4.4 .Η στήλη με διασταλλάγματα (αριστερά) και απιονισμένο νερό (δεξιά) .	83
Εικόνα 4.5 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης .....	84
Εικόνα 4.6 COD Reactor της εταιρίας HACH, Model 45600 (α), Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010 (β). .....	86
Εικόνα 4.7 φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, .....	87
Εικόνα 4.8 Ψηφιακό pH Metter 225 , Metter Toledo instruments .....	87
Εικόνα 4.9 .Φιάλες μέτρησης BOD .....	89
Εικόνα 4.10 Αντίδραση indigo με όζον .....	90
Εικόνα 4.11 Αποχρωματισμός indigo από όζον .....	91
Εικόνα 4.12 «Παγίδες» ιωδίου πριν και μετά την αντίδραση με όζον .....	92
Εικόνα 4.13 Αποδόμηση του COD ως προς τον χρόνο .....	93
Εικόνα 4.14 Φάσμα της απορρόφησης διασταλλαγμάτων .....	94
Εικόνα 4.15 Οπτική παρατήρηση αποχρωματισμού στραγγισμάτων .....	95
Εικόνα 4.16 Οπτική παρατήρηση αποχρωματισμού στραγγισμάτων .....	95

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Πειραματικά αποτελέσματα

Εικόνα 5.1 .Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την οξείδωση του COD .....	97
Εικόνα 5.2 . Διάγραμμα Pareto για την απομάκρυνση του COD .....	98
Εικόνα 5.3 .Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων των επιδράσεων .....	98
Εικόνα 5.4 Αλληλεπίδραση παραγόντων αναφορικά με την απομάκρυνση COD...	100
Εικόνα 5.5 Διάγραμμα Κύβου των μέσων όρων για την απομάκρυνση COD.....	101
Εικόνα 5.6 Διάγραμμα ισουψών όταν οι σταθεροί όροι είναι στο χαμηλό επίπεδο.	102
Εικόνα 5.7 Διάγραμμα ισουψών όταν οι σταθεροί όροι είναι στο υψηλό επίπεδο.	102
Εικόνα 5.8. Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος στα 270 nm .....	103
Εικόνα 5.9 Διάγραμμα Pareto για την % απομάκρυνση χρώματος (270 nm) .....	104
Εικόνα 5.10 Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για % απομάκρυνση χρώματος (270nm) .....	104
Εικόνα 5.11 Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος (270 nm ).....	105
Εικόνα 5.12 Διάγραμμα ισουψων καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για την διεργασία επίπεδο.....	106
Εικόνα 5.13 Διάγραμμα ισουψων καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την διεργασία επίπεδο .....	106
Εικόνα 5.14 Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος στα 436 nm .....	108
Εικόνα 5.15 Διάγραμμα Pareto για την % απομάκρυνση χρώματος (270 nm ) .....	109
Εικόνα 5.16 Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για % απομάκρυνση χρώματος (270nm) .....	109
Εικόνα 5.17 Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος (436 nm ) .....	110
Εικόνα 5.18 Διάγραμμα ισουψων καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την διεργασία επίπεδο .....	111



Εικόνα 5.19 Διάγραμμα ισοψων καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για την διεργασία επίπεδο.....	111
Εικόνα 5.20. Μεταβολή του pH κατά την διάρκεια της οζόνωσης.....	113
Εικόνα 5.21 Λόγος BOD/COD για διαφορετικές αραιώσεις / δόσεις όζοντος .....	114

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Μοντελοποίηση**

Εικόνα 6.1 Διαγράμματα υπολοίπων μοντέλου παλινδρόμησης.....	116
--	-----

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α

Πίνακας 1.1 .Τιμές χαρακτηριστικών παραμέτρων των στραγγισμάτων .....	4
Πίνακας 1.2 παράμετροι διασταλλαγμάτων .....	6
Πίνακας 1.3 Μηχανισμοί επιβάρυνσης νερού από ρυπαντές .....	20
Πίνακας 1.4 ,Μέθοδοι επεξεργασίας στραγγισμάτων Χ.Υ.Τ.Α .....	23
Πίνακας 1.5 Σύσταση αστικών απορριμμάτων Χανίων .....	28

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Όζον

Πίνακας 2.1 Φυσικές ιδιότητες όζοντος .....	33
Πίνακας 2.2 Παραπροϊόντα οζονισμού .....	35
Πίνακας 2.3 Τεχνολογίες γεννήτριας όζοντος . .....	35
Πίνακας 2.4 Μερικά χαρακτηριστικά είδη που υπάρχουν κατά την αποδόμηση του όζοντος .....	50
Πίνακας 2.5 Διαλυτότητα αερίων στο νερό .....	51
Πίνακας 2.6 Τιμές της σταθεράς Henry για διαφορετικές θερμοκρασίες .....	52
Πίνακας 2.7 Κινητική εξίσωση και περιογή ανάλογα με τον αριθμό Hatta .....	56
Πίνακας 2.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαχυτήρων φυσαλίδων .....	57
Πίνακας 2.9 Οξείδωση ανόργανων συστατικών από το όζον .....	64
Πίνακας 2.10 Βαθμός απομάκρυνσης για ίχνη οργανικών σε μονάδες επεξεργασίας πόσιμου νερού μεγάλης κλίμακας .....	66
Πίνακας 2.11 Μονάδες οζονισμού μεγάλης κλίμακας στην Γερμανία .....	69

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Παραγοντικός σχεδιασμός

Πίνακας 3.1 Συμβολισμός ενός $2^3$ παραγοντικού πειράματος. ....	75
Πίνακας 3.2 Πίνακας σχεδιασμού ενός $2^3$ παραγοντικού πειράματος. ....	75
Πίνακας 3.3 Ανεξάρτητες μεταβλητές .....	77
Πίνακας 3.4 .Πίνακας Παραγοντικού σχεδιασμού και των μεταβλητών Απόκρισης .....	77

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Πειραματική Διάταξη**

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά και σύγκριση των αναλυτικών μεθόδων μέτρησης υπολλειματικού όζοντος .....	90
--	----

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Πειραματικά αποτελέσματα**

Πίνακας 5.1 Πίνακας επιδράσεων για την απομάκρυνση COD .....	100
Πίνακας 5.2 .Επιδράσεις & αλληλεπιδράσεις για την % απομάκρυνση χρώματος 270 nm .....	107
Πίνακας 5.3 .Επιδράσεις & αλληλεπιδράσεις για την % απομάκρυνση χρώματος 436 nm .....	112

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Μοντελοποίηση**

Πίνακας 6.1 Πίνακας ανάλυσης διασποράς ANOVA .....	118
Πίνακας 6.2 Τιμές του μοντέλου και υπόλοιπα .....	118

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτης της οζονόλυσης σαν μέθοδος επεξεργασίας στραγγισμάτων Χ.Υ.Τ.Α Τα απόβλητα αυτά πολλές φορές αποτελούνται από «ανθεκτικά» οργανικά και επομένως πολλές φορές η απευθείας επεξεργασία τους με τις συνηθισμένες βιολογικές διεργασίες κρίνεται από ασύμφορη έως και αδύνατη. Στα πρώτα κεφάλαια αναλύεται επαρκώς το πρόβλημα των στραγγισμάτων ενώ γίνεται και εκτενής αναφορά στην διεργασία της οζονόλυσης. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η μελέτη της διεργασίας χρησιμοποιώντας παραγοντικό πειραματικό σχεδιασμό δύο επιπέδων. Οι παράγοντες και τα αντίστοιχα επίπεδά τους που εξετάστηκαν ήταν οι εξής: Αρχικό COD : 550 και 1800 mg/l ,ένταση του οζονιστήρα ίση με 5 και 9 αντίστοιχα και τέλος χρόνος επεξεργασίας: 60 και 240 λεπτά.

Με την βοήθεια του μαθηματικού πακέτου Minitab έπειτα μελετήθηκαν οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των παραπάνω παραγόντων στην διεργασία οξείδωσης των διασταλλαγμάτων αλλά και στον αποχρωματισμό τους. Ως σημαντικότεροι παράγοντες για την οξείδωση με βάση πάντα τα επιλεγμένα επίπεδα, κρίνονται το αρχικό COD του απόβλητου , η δόση του όζοντος , καθώς και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Ο χρόνος έχει λιγότερη σημαντική επίδραση

Αναφορικά με τον αποχρωματισμό των αποβλήτων πρωταρχικό ρόλο φαίνεται ότι έχει η συγκέντρωση του όζοντος ακολουθούμενη από το COD και τον χρόνο στην περίπτωση του υπεριώδους ενώ ο χρόνος φαίνεται να είναι πιο σημαντικός παράγοντας από το αρχικό COD στο ορατό μήκος κύματος

Παράλληλα εξετάστηκαν και η διακύμανση του pH αλλά και ο λόγος BOD/COD για να εξεταστεί ο μηχανισμός της διεργασίας αλλά και η επίδραση του όζοντος στην αύξηση ή όχι της βιοαποικοδομησιμότητας

Τέλος για να υπολογίσουμε την απομάκρυνση COD χρησιμοποιήσαμε ένα γραμμικό μοντέλο όπου οι όροι που το αποτελούν είναι αυτοί που είχαν μεγάλη επίδραση στην διεργασία σύμφωνα με την ανάλυση μας. Το μοντέλο αυτό φαίνεται να αποκρίνεται αρκετά καλά στα πειραματικά δεδομένα μας.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α**

### **1.1 Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α**

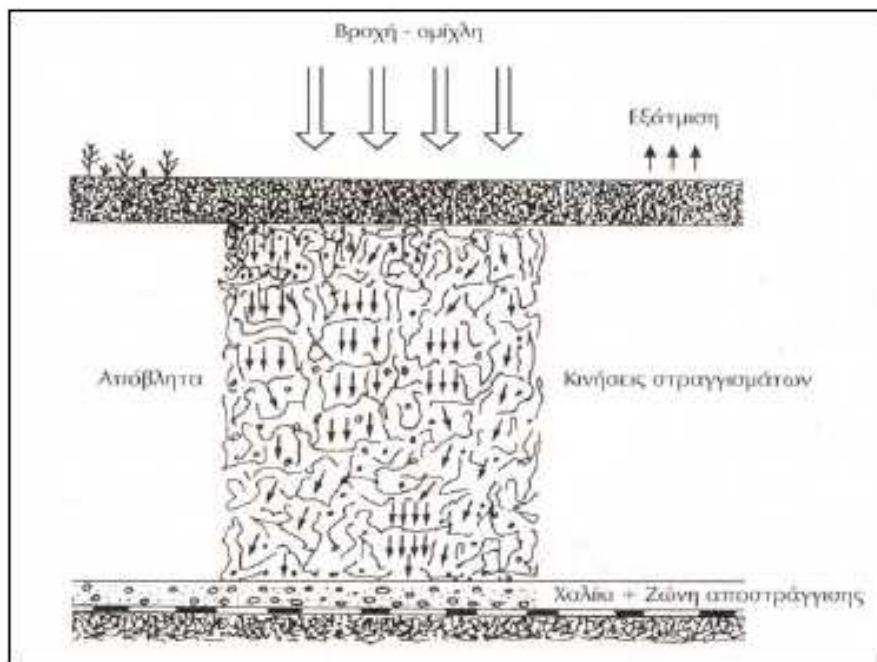
Για τον ορισμό της έννοιας των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από ένα ΧΥΤΑ υπάρχουν πολλοί ορισμοί. Ως αποπλύματα ορίζονται τα νερά που ρέουν και εκρέουν από το ΧΥΤΑ [1]. Στο ΦΕΚ 1572/2002 τα στραγγίσματα ορίζονται ως εξής: Οποιαδήποτε υγρά ρέουν δια μέσου των αποτεθέντων αποβλήτων και εκρέουν από το χώρο ταφής ή περιέχονται μέσα του [2]. Αρκετά πλήρεις εμφανίζονται και κάποιοι ορισμοί στην βιβλιογραφία, «ως διασταλλάγματα (ή στραγγίσματα ή αποπλύματα) ενός ΧΥΤΑ μπορούν να οριστούν τα υγρά που διαπερνούν την απορριμματική μάζα και τα οποία ανακύπτουν:

1. από επιφανειακά νερά (βροχόπτωση) που εισέρχονται στο σώμα του ΧΥΤΑ
2. από υγρασία που έχουν τα ίδια τα αστικά στερεά απόβλητα ή άλλα πρόσθετα (π.χ. ιλύς) και αποβάλλεται λόγω συμπίεσής τους και με τη δημιουργία καναλιών διαφυγής
3. από υγρασία που περιέχεται στις επικαλύψεις. [3]

Οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ υδατικού ισοζυγίου και βιολογικής αποδόμησης στα αστικά απορρίμματα έχουν σαν συνέπεια την εμφάνιση μεγάλων διακυμάνσεων στην ποιοτική και ποσοτική σύσταση των στραγγισμάτων. Παρόλα αυτά, είναι δυνατή η συλλογή αρκετών στοιχείων που επιτρέπουν μια εκτίμηση ποσοτική και ποιοτική της σύνθεσης των στραγγισμάτων σε μια εγκατάσταση ελεγχόμενης εναπόθεσης. Η παραγωγή των στραγγισμάτων επηρεάζεται κυρίως από τις κλιματολογικές συνθήκες, τη μορφολογία της περιοχής και τον τρόπο λειτουργίας του χώρου διάθεσης των αστικών αποβλήτων. Στο ΦΕΚ 1572/2002 ορίζεται πως η σύσταση των στραγγισμάτων ενός εν λειτουργία ΧΥΤΑ θα πρέπει να γίνεται ανά τρίμηνο ενώ κατά την φάση μετέπειτα φροντίδας ανά εξάμηνο.

Η ετερογενής σύνθεση των αστικών αποβλήτων και η ταξινόμηση τους κατά μέγεθος τα κάνει να προσομοιάζουν σε μείγμα από χοντρή άμμο, χαλίκια και βότσαλα αναμεμειγμένα με οργανικές ουσίες.

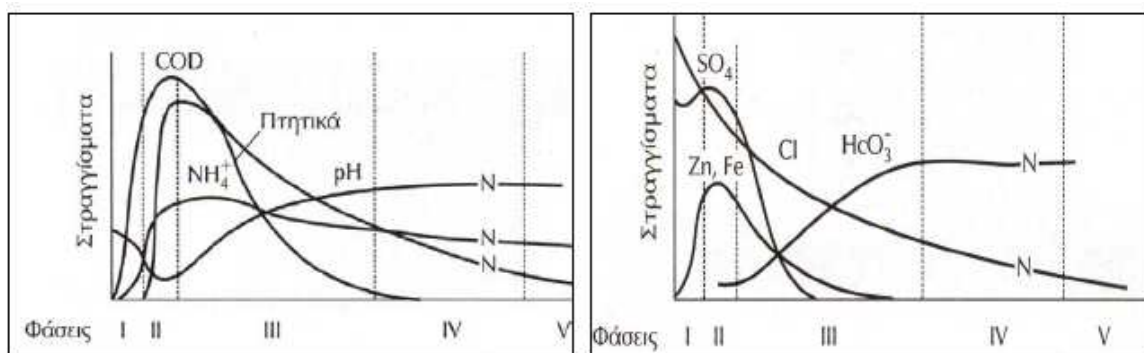
Η δομή αυτή σε συνάρτηση με τον εκάστοτε τρόπο λειτουργίας δυσκολεύει τη χρήση μαθηματικών μοντέλων για την περιγραφή της κίνησης των στραγγισμάτων. Στο επόμενο σχήμα απεικονίζεται η συμπεριφορά των στραγγισμάτων.



Εικόνα 1.1 Κίνηση & Παραγωγή Στραγγισμάτων [4 ]

Η παραγωγή των στραγγισμάτων ενός ΧΥΤΑ αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα. Οι οργανικές ουσίες αποτελούν τη σημαντικότερη επιβάρυνση των στραγγισμάτων και είναι το κυριότερο κριτήριο για την εκτίμηση της ποιότητάς τους. Έτσι, οι σπουδαιότερες παράμετροι θεωρούνται το BOD<sub>5</sub>, το COD, το TOC οι οποίες εξαρτώνται από την ηλικία της εγκατάστασης, το είδος της εφαρμοσμένης συμπίεσης και φυσικά τη σύνθεση των απορριμμάτων Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η ανάπτυξη των στραγγισμάτων σε χώρο διάθεσης αστικών αποβλήτων. Οι οργανικές ουσίες δείχνουν τάση μείωσης της συγκέντρωσης τους όσο αυξάνεται η ηλικία της εγκατάστασης. Τα ανόργανα στοιχεία των στραγγισμάτων χωρίζονται ανάλογα με την διαχρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεών τους σε τρεις κατηγορίες:

- α) παράμετροι με διαχρονική εξέλιξη συγκέντρωσης (Fe, Ca, Mg, Mn, Zn),
- β) παράμετροι με μακροπρόθεσμα ελαφρά αυξανόμενη συγκέντρωση (Cl, K, Na),
- γ) παράμετροι με τυχαίες διακυμάνσεις συγκεντρώσεων (NO<sub>x</sub>, P και βαρέα μέταλλα Pb, Ni, As, Cu, Cd, Cr, Co).



Εικόνα 1.2 .Συγκέντρωση των ρυπαντών στα στραγγίσματα σε συνάρτηση με τον χρόνο [4]

Καθώς το νερό διεισδύει μέσα από τα στερεά απόβλητα που αποσυντίθενται, τόσο τα υλικά της βιοαποδόμησης όσο και οι χημικές ενώσεις ‘στραγγίζονται’ σε ένα διάλυμα. Αντιπροσωπευτικές τιμές των χαρακτηριστικών των διασταλλαγμάτων δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 1.1 .Τιμές χαρακτηριστικών παραμέτρων των στραγγισμάτων [5]

Παράμετροι	Τιμές (mg/L)		
	Νέοι ΧΥΤΑ (ηλικίας<2 ετών)		Ωριμοί ΧΥΤΑ (ηλικίας>10 ετών)
	Διακύμανση <sup>1</sup>	Τυπική τιμή <sup>2</sup>	Διακύμανση
BOD <sub>5</sub>	2.000-30.000	10.000	100-200
TOC	1.500-20.000	6.000	80-160
COD	3.000-60.000	18.000	100-500
TSS	200-2.000	500	100-400
Οργανικό άζωτο	10-800	200	80-120
Αμμωνιακό άζωτο	10-800	200	20-40
νιτρικά	5-40	25	5-10
Ολικός φώσφορος	5-100	30	5-10
Ορθοφωσφορικά	4-80	20	4-8
Αλκαλικότητα- CaCO <sub>3</sub>	1.000-10.000	3.000	20-1.000
PH	4,5-7,5	6	6,6-7,5
Ολική σκληρότητα - CaCO <sub>3</sub>	300-10.000	3.500	200-500
Ασβέστιο	200-3.000	1.000	100-400

Μαγνήσιο	50-1.500	250	50-200
Κάλιο	200-1.000	300	50-400
Νάτριο	200-2.500	500	100-200
Χλώριο	200-3.000	500	100-400
Θεικά άλατα	50-1.000	300	20-50
Ολικός Σίδηρος	50-1.200	60	20-200

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι λόγω της διακύμανσης των συγκεντρώσεων των παραμέτρων, ιδιαίτερα για τους νέους ΧΥΤΑ, θα πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή κατά τη χρήση των τυπικών αυτών τιμών.

Η χημική σύσταση των στραγγισμάτων ποικίλει σε μεγάλο βαθμό εξαρτώμενη από την ηλικία του ΧΥΤΑ και των γεγονότων που έχουν προηγηθεί της διαδικασίας της δειγματοληψίας. Για παράδειγμα αν ένα δείγμα έχει ληφθεί κατά την φάση ΙΙΙ (από το σχήμα 1.2) τότε η τιμή του pH θα είναι χαμηλή ενώ οι τιμές των συγκεντρώσεων των BOD<sub>5</sub>, TOC, COD, θρεπτικών και των βαρέων μετάλλων θα είναι πολύ υψηλές.

Αν ωστόσο η δειγματοληψία γίνει κατά τη διάρκεια της φάσης ΙV τότε η τιμή του pH θα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 6,5-7,5 και οι τιμές των BOD<sub>5</sub>, TOC, COD και των θρεπτικών θα είναι αισθητά χαμηλότερες. Όμοια και οι τιμές στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων θα είναι χαμηλές καθώς τα περισσότερα μέταλλα είναι λιγότερο διαλυτά σε ουδέτερες τιμές του pH. Η τιμή του pH εξαρτάται όχι μόνο από την παρουσία των οξέων αλλά και από την μερική πίεση του CO<sub>2</sub> που βρίσκεται στο βιοαέριο και είναι σε επαφή με τα στραγγίσματα.

Η βιοαποδομησιμότητα των στραγγισμάτων είναι συνάρτηση του χρόνου. Η μεταβολή στην βιοαποδομησιμότητα μπορεί να ελεγχθεί από την μεταβολή του λόγου BOD<sub>5</sub>/COD. Αρχικά η τιμή του λόγου είναι μεγαλύτερη ή ίση του 0,5. Λόγοι που κυμαίνονται κοντά στην περιοχή 0,4-0,6 αποτελούν ένδειξη ότι η οργανική ύλη του στραγγίσματος είναι εύκολα βιοαποδομήσιμη. Σε παλαιούς ΧΥΤΑ, η τιμή του λόγου BOD<sub>5</sub>/COD κινείται συνήθως στην περιοχή 0,05-0,2. Ο λόγος αυτός είναι μειωμένος γιατί τα διασταλλάγματα των ώριμων ΧΥΤΑ περιέχουν φουλβικά και χουμικά οξέα τα οποία είναι χαμηλής βιοαποδομησιμότητας.[6]

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τιμές παραμέτρων διασταλλαγμάτων από μετρήσεις που έγιναν σε ΧΥΤΑ στον Ελλαδικό χώρο. Οι τιμές είναι δυνατόν να



παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις από τις τιμές της διεθνούς βιβλιογραφίας λόγω κυρίως της διαφορετικής σύστασης των απορριμμάτων στην Ελλάδα.

Πίνακας 1.2 παράμετροι διασταλλαγμάτων [6]

Παράμετροι	Αθήνα	Πάτρα	Θεσσαλονίκη	
			παλαιά	νέα
pH	8-8,5		7,3-8,8	4,9-6,7
Αγωγιμότητα			6,2-34	23-35,5
Θολότητα			76-1150	110-2700
Χρώμα	2720-9375		955-15142	6250-20000
Αλκαλικότητα	1100-3500		923-88070	3540-26200
TS	9000-19600		3100-18000	32100-77000
DS	8740-191250		3800-21800	31200-76000
SS	90-470	105-1220	10-5900	400-1900
Cl <sup>-</sup>	760-2350		1162-9209	580-10100
N-NH <sub>4</sub>	474-3870	784-2744	39-1750	1400-10250
Total Kjeldahl N			370-1800	2023-10558
Total P	5-15	14,4-24,9	1,27-19,9	1,6-655
COD	3000-8810	3940-22930	685-15000	44000-115000
BOD	450-1150		50-4200	9500-80795
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14-91		2,5-300	40-840
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	70-350		55-500	400-2500
Fe	5-22,2		0,11-25	146-160
Mn			0,5-0,42	13,22-16,2
Zn <sup>+</sup>		0,012-0,145	0,07-0,20	1,2-36,0
Cr	0,7-2,84	0,045-0,235	0,20-0,20	0,01-3,7
Cu	0,09-0,28	0,098-0,356	0,10-0,53	0,18-6,0
Ni	0,67-1,35	0,056-0,903	0,08-5,1	0,20-7,8
Cd		0,015-0,079	< αν. ορίου	0,02-6,5
Pb		0,038-0,467	< αν. ορίου	0,23-2,1
Ca <sup>+2</sup>			3,8-138	1727-3324
Mg <sup>+2</sup>	85,2-140		0,02-193	285-443

Η παραγωγή στραγγισμάτων από χώρο απόθεσης αστικών απορριμμάτων μπορεί να αποτελέσει σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα στην περίπτωση που δεν υπάρχει σωστή συλλογή και γενικότερα διαχείρισή / επεξεργασία τους.

## 1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα & ποιότητα των στραγγισμάτων

Αρκετές είναι οι παράμετροι που εμπλέκονται στην ποιότητα και την ποσότητα των διασταλλαγμάτων που προκύπτουν από ένα ΧΥΤΑ. Οι παράγοντες αυτοί είναι συνοπτικά [7] :

*Ηλικία χώρου διάθεσης.* Αρχικά η αποδόμηση των οργανικών ουσιών γίνεται κάτω από αερόβιες συνθήκες (οξυγενής φάση). Οι συνθήκες όμως σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα μεταβάλλονται σε αναερόβιες (μεθανογενής φάση) εξαιτίας της εξάντλησης του οξυγόνου. Το κύριο μέρος των οργανικών ουσιών αποδομείται κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Τα διασταλλάζοντα που παράγονται από ένα νεαρό χώρο διάθεσης (2 ετών) χαρακτηρίζεται από μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών οξέων, αμμωνίας και συνολικών διαλυτών στερεών. Όσο η ηλικία του χώρου διάθεσης μεγαλώνει, το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών ουσιών αποδομείται και επομένως το οργανικό μέρος των οργανικών ουσιών ελαττώνεται. Εκτός όμως από τα οργανικά συστατικά με το χρόνο μειώνονται και οι συγκεντρώσεις των ανόργανων ουσιών. Πιο σπουδαίος παράγοντας για την ποιοτική μελέτη των διασταλλαζόντων είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης των οργανικών ουσιών (εκφρασμένες ως BOD και ως COD) κατά το πέρασμα από την οξυγενή φάση στη μεθανογενή. Η οξυγενής φάση χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση οργανικών ουσιών, με τιμή λόγου BOD<sub>5</sub>/COD 0,4 και χαμηλή τιμή pH, παρουσία μεθανίου και παραγωγή αερίου. Μετά το πέρασμα στη μεθανογενή φάση η συγκέντρωση του μεθανίου και η τιμή του pH είναι υψηλές αλλά το BOD<sub>5</sub> και η τιμή του λόγου το BOD<sub>5</sub>/COD ελαττώνεται κάτω από την τιμή 0,1 με αποτέλεσμα ασήμαντη βιοαποικοδόμηση του οργανικού φορτίου. Τα διασταλλάζοντα τότε θεωρούνται σταθεροποιημένα.

*Ύψος χώρου διάθεσης.* Αύξηση του ύψους του χώρου διάθεσης ή αύξηση της πυκνότητας των απορριμμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την καθυστέρηση της βιοαποικοδόμησης γιατί παρεμποδίζεται η διείσδυση του νερού στα απορρίμματα. Τα διασταλλάζοντα έχουν μειωμένο ρυπαντικό φορτίο αλλά παράγονται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αύξηση όμως του ποσοστού υγρασίας των απορριμμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυπαντικού φορτίου. Με την αύξηση των βροχοπτώσεων επέρχεται μείωση του ρυπαντικού φορτίου λόγω της αραίωσης.

*Θερμοκρασία.* Αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τη βιοαποδόμηση και επομένως την αύξηση του ρυπαντικού φορτίου (μεγαλύτερη τιμή BOD).

*Εκπομπή αερίων από το χώρο διάθεσης.* Τα οργανικά οξέα προέρχονται από την αποικοδόμηση άλλων πιο σύνθετων οξέων. Τα οξέα αυτά εμπλέκονται σε παραπέρα αντιδράσεις παράγοντας αέρια ή αποπλύνονται από το χώρο διάθεσης αυξάνοντας έτσι το BOD<sub>5</sub> των διασταλλαζόντων. Επομένως όσο αυξάνει η εκπομπή αερίων από το χώρο διάθεση τόσο μειώνεται το οργανικό φορτίο των διασταλλαζόντων.

*Προεπεξεργασία απορριμμάτων.* Τα διασταλλάζοντα που παράγονται από τεμαχισμένα απορρίμματα έχουν υψηλότερες τιμές BOD<sub>5</sub> και COD από τα διασταλλάζοντα που προέρχονται από τα ακατέργαστα απορρίμματα, επειδή αυξάνεται η επιφάνεια των απορριμμάτων με αποτέλεσμα τη γρήγορη βιοαποδόμηση.

*Είδος και ηλικία απορριμμάτων.*

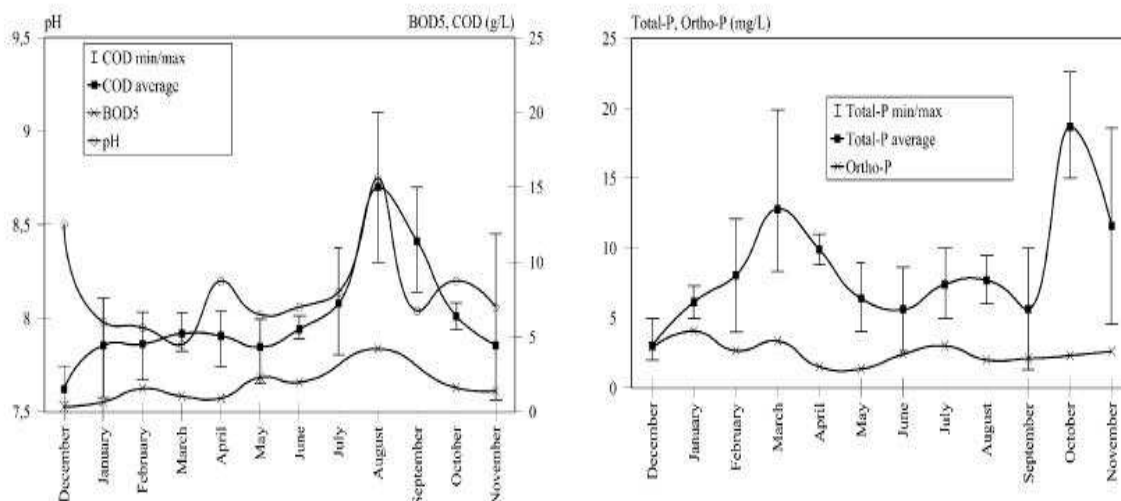
*Κλιματολογικές συνθήκες.*

*Υδρογεωλογία εδάφους.*

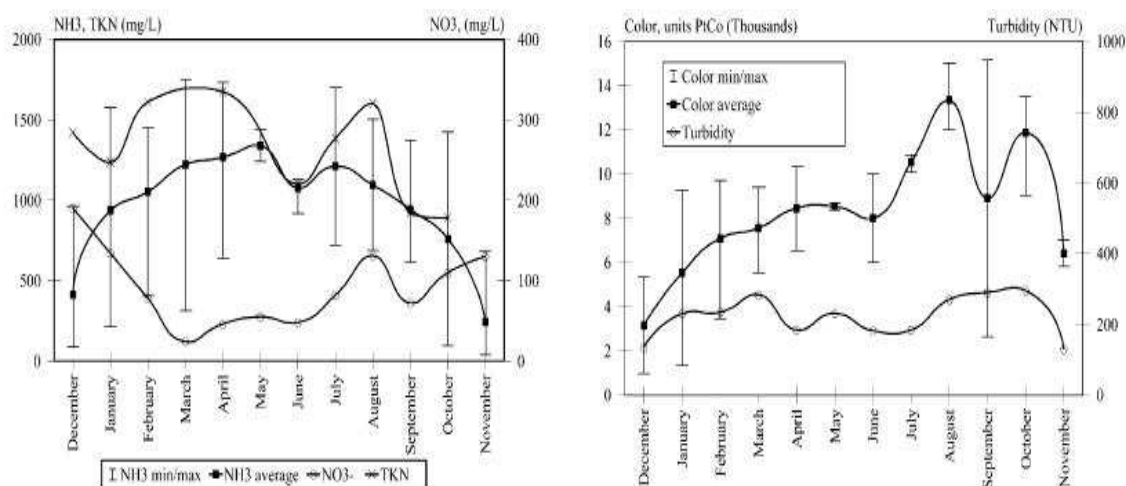
*Τρόπος διάθεσης των απορριμμάτων.*

Η βασική πηγή της υγρασίας στα απορρίμματα είναι η βροχόπτωση που συμβαίνει πάνω από το ΧΥΤΑ. Ένα τμήμα της υγρασίας καταλήγει σε επιφανειακή απορροή, άλλο τμήμα επιστρέφει στην ατμόσφαιρα λόγω της εξατμισοδιαπνοής από το έδαφος και από τη βλάστηση ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε υγρασία του εδάφους. Όταν η υγρασία υπερβεί την υδατοχωρητικότητα του εδάφους διεισδύει κάτω στον όγκο των απορριμμάτων. Η συνεχής προσθήκη ύδατος στον απορριμματικό όγκο έπειτα από κάποια περίοδο έχει σαν συνέπεια τον κορεσμό τους οπότε και η υγρασία εμφανίζεται με την μορφή των στραγγισμάτων. Ο ρυθμός της υγρασίας που διεισδύει στα απορρίμματα μετά την αρχική καθυστέρηση είναι ίσος με το ρυθμό παραγωγής των στραγγισμάτων. Σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τον ρυθμό διείσδυσης είναι η βροχόπτωση, η εξατμισοδιαπνοή, η επιφανειακή απορροή, η απορρόφηση και η μέγιστη υδατοχωρητικότητα του εδάφους και των αστικών απορριμμάτων

Όπως είδαμε παραπάνω η ποιότητα αλλά και η ποσότητα των στραγγισμάτων είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων πολλοί από τους οποίους είναι μεταβαλλόμενοι με τον χρόνο .Στα σχήματα 1.3 και 1.4 βλέπουμε την εποχιακή διακύμανση των στραγγισμάτων



Εικόνα 1.3 .Εποχιακή διακύμανση των pH,BOD<sub>5</sub> και COD για δείγματα "παλιών στραγγισμάτων".Οι μπάρες αντιπροσωπεύουν το εύρος των μετρούμενων δεδομένων και τα σημεία τις μέσες τιμές  
Εποχιακή διακύμανση των ορθο- και ολικού φωσφόρου για δείγματα "παλιών στραγγισμάτων". Οι μπάρες αντιπροσωπεύουν το εύρος των μετρούμενων δεδομένων και τα σημεία τις μέσες τιμές [6]



Εικόνα 1.4 Εποχιακή διακύμανση των  $\text{NH}_3$ , TKN  $\text{NO}_3$ -για δείγματα "παλιών στραγγισμάτων". Οι μπάρες αντιπροσωπεύουν το εύρος των μετρούμενων δεδομένων και τα σημεία τις μέσες τιμές. Εποχιακή διακύμανση του χρώματος, turbidity για δείγματα "παλιών στραγγισμάτων". Οι μπάρες αντιπροσωπεύουν το εύρος των μετρούμενων δεδομένων και τα σημεία τις μέσες τιμές [6]

### 1.3 Φαινόμενα που Λαμβάνουν Χώρα σε Χώρους Διάθεσης Αποβλήτων

Οι βασικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε χώρους διάθεσης αποβλήτων είναι η γήρανση, η αποσάθρωση και η δημιουργία στραγγισμάτων. [7]

Η *Γήρανση* είναι το σύνολο των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο εναποτιθέμενο υλικό. Πρόκειται κυρίως για αναερόβια διεργασία κατά την οποία η οργανική ύλη μετατρέπεται με βιολογική αποδόμηση σε χουμό (humus). Παράλληλα συμβαίνει και ισχυρή ορυκτοποίηση με μετατροπή των υδροξειδίων των μετάλλων σε σουλφίδια, ανθρακικά, πυριτικά και φωσφορικά άλατα.

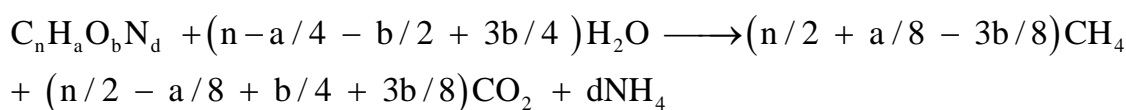
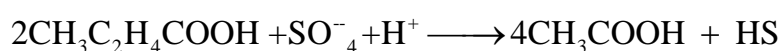
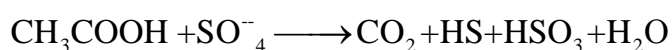
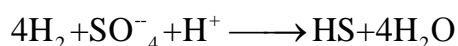
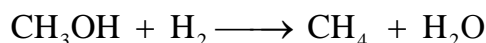
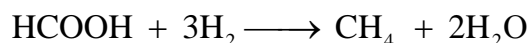
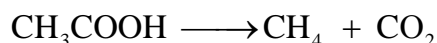
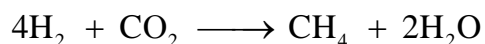
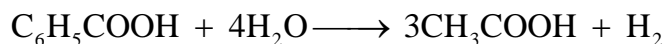
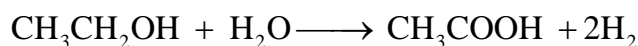
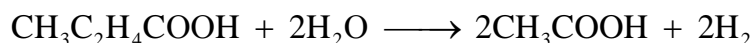
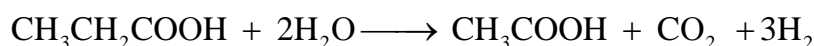
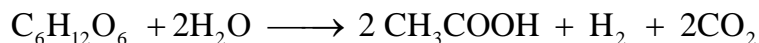
Η *Αποσάθρωση* δρα αντίστροφα. Διαβρώνει το υλικό και σχηματίζει πολλές ευδιάλυτες ουσίες. Υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ αποσάθρωσης και γήρανσης. Η φυσική αποσάθρωση που οφείλεται κυρίως στην παρουσία οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα, επιδρά με μείωση του pH, στη διάλυση στερεών λόγω σχηματισμού ανθρακικού οξέος. Επίσης η βιολογική αποσάθρωση οδηγεί σε οξείδωση των οργανικών ουσιών προς  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  και  $\text{H}_2\text{S}$

Τα *Στραγγίσματα* δημιουργούνται όταν οι ευδιάλυτες ουσίες που σχηματίζονται κατά τη γήρανση καθώς και τα διαλυτά προϊόντα της γήρανσης και αποσάθρωσης περνούν στο νερό που διέρχεται μέσα από τα διαδοχικά στρώματα απορριμμάτων.

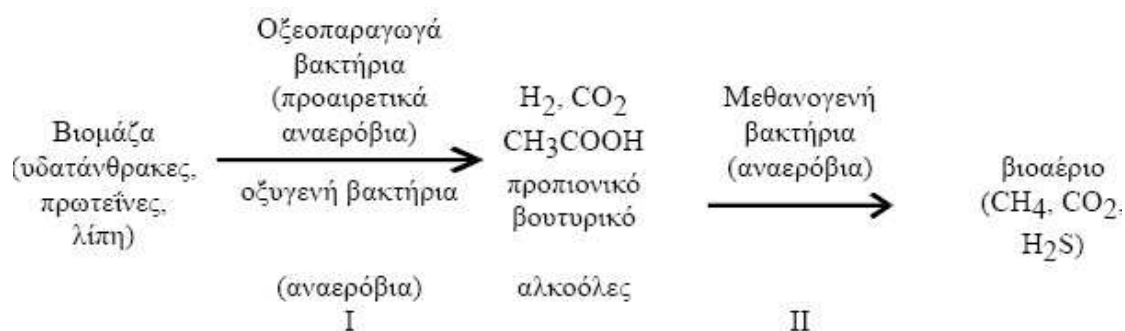
### 1.4 Βιολογική Διεργασία Αποδόμησης των Απορριμμάτων

Τα περισσότερα από τα οργανικά συστατικά των στερεών απορριμμάτων μπορούν να αποδομηθούν βιολογικά, μέσα από μια σειρά βιοχημικών διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Τις αερόβιες, κατά τις οποίες οι μικροοργανισμοί (βακτήρια και μύκητες) δρουν παρουσία οξυγόνου (οξειδωτικές συνθήκες) και τις αναερόβιες κατά τις οποίες οι μικροοργανισμοί (κυρίως βακτήρια) δρουν απουσία οξυγόνου (αναγωγικές συνθήκες).

Στους χώρους απόθεσης οικιακών απορριμμάτων (χωματερές) αρχικά και για μικρό χρονικό διάστημα, αναπτύσσονται οι αερόβιοι μικροοργανισμοί οι οποίοι καταναλώνουν το οξυγόνο που υπάρχει εγκλωβισμένο στα απορρίμματα. Επιπλέον τα βακτήρια δεν αναπτύσσονται σε ξηρό περιβάλλον και έτσι η αερόβια αποδόμηση αρχίζει μόνο όταν τα απορρίμματα έχουν την απαιτούμενη υγρασία. Οι πιο σπουδαίες αντιδράσεις κατά την αναερόβια διεργασία είναι:



Από τη στιγμή που η βιοαποδόμηση έχει αρχίσει, το οξυγόνο που υπάρχει στα απορρίμματα εξαντλείται σταδιακά και προς το τέλος της φάσης αυτής επικρατούν οι προαιρετικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί. Το σημείο αυτό αποτελεί ουσιαστικά την έναρξη της αναερόβιας αποδόμησης. Η αναερόβια αποδόμηση του οργανικού φορτίου μπορεί να απλουστευθεί σε δύο βασικά στάδια, αν και η ακριβής βιοχημεία είναι ιδιαίτερα σύνθετη:



Εικόνα 1.6 Αποδόμηση οργανικού φορτίου

Στο πρώτο στάδιο, που αναφέρεται ως οξυγενές, οι σύνθετες οργανικές ενώσεις βιοαποδομούνται σε απλούστερες όπως άλατα, οξέα (οξικό, προπανικό, πυροσταφυλικό κ.λπ.) ή αλκοόλες. Κατά τη διεργασία αυτή, τα βακτήρια λαμβάνουν ενέργεια και θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό τους και σαν προϊόντα του μεταβολισμού προκύπτουν οι απλούστερες χημικές ενώσεις που αναφέρονται παραπάνω. Το δεύτερο στάδιο της αναερόβιας αποδόμησης χαρακτηρίζεται από την παραγωγή μεθανίου (μεθανογένεση).

Στη μεθανογένεση, τα βακτήρια χρησιμοποιούν τα τελικά προϊόντα από το πρώτο στάδιο της αναερόβιας αποδόμησης και παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Το οξυγόνο για το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα προέρχεται κυρίως από τα οργανικά συστατικά και πιθανόν από ανόργανες ρίζες (π.χ. θειικά). Τα μεθανογενή βακτήρια προτιμούν ένα ουδέτερο pH, ενώ δρουν και σε σχετικά όξινες συνθήκες. Ο σχηματισμός οξέων στο πρώτο στάδιο της αναερόβιας αποδόμησης οδηγεί σε μείωση του pH, και αν ο σχηματισμός είναι επιτυχής, η δράση των βακτηρίων της μεθανογένεσης μπορεί να ανασταλεί. Αρχικά, το στάδιο της μεθανογένεσης είναι γενικά ασταθές, γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη ευαισθησία των βακτηρίων ως προς τις τιμές του pH, τις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις καθώς και τις αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και αλάτων. Σταδιακά, το σύστημα της αναερόβιας αποδόμησης αρχίζει να ισορροπεί και η παραγωγή μεθανίου σταθεροποιείται.

### 1.5 Έκπλυση Απορριμμάτων - Μεταφορά Ουσιών στην Υγρή Φάση

Το νερό που διέρχεται μέσα από το χώρο απόθεσης των απορριμμάτων ρυπαίνεται από πλήθος οργανικών και ανόργανων ουσιών. Η ρύπανσή του οφείλεται

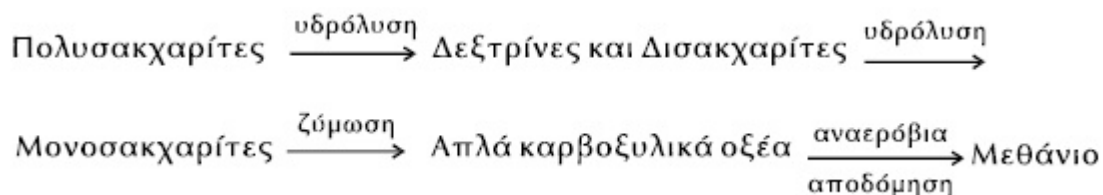
στη μεταφορά συστατικών από το χώρο απόθεσης, μέσω έκπλυσης των απορριμμάτων και του εδάφους. Σε πρώτο στάδιο, περνούν στο διερχόμενο νερό τα ευδιάλυτα ανόργανα και οργανικά συστατικά που υπάρχουν στο χώρο πριν από την έναρξη των βιοχημικών δράσεων. Αντίθετα, τα συστατικά εκείνα τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό παραμένουν στο χώρο ως έχουν. Καθώς προχωράει η βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου των απορριμμάτων ένα μεγάλο ποσοστό των οργανικών συστατικών που δεν διαλύονται στο νερό αποδομείται σε ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα τα οποία είναι ευδιάλυτα και περνούν στο διερχόμενο νερό. Το ποσοστό των οργανικών συστατικών που δεν αποδομείται εξακολουθεί να παραμένει στο χώρο ως έχει. Παράλληλα με τη βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου, λαμβάνουν χώρα και διάφορες χημικές δράσεις οι οποίες αφορούν κυρίως ανόργανα συστατικά που υπάρχουν στο χώρο. Αποτέλεσμα των δράσεων αυτών είναι η δημιουργία ευδιάλυτων ανοργάνων συστατικών τα οποία περνάνε στο διερχόμενο νερό.

Όσον αφορά στο οργανικό φορτίο των απορριμμάτων, αυτό αποτελείται - κατά αυξανόμενο ποσοστό από πρωτεΐνες, λιπίδια και υδατάνθρακες. Οι ανώτερες μορφές των υδατανθράκων είναι οι πολυσακχαρίτες, οι οποίοι έχουν εμπειρικό τύπο  $(C_6H_{10}O_5)_n$  και άγνωστο (μεγάλο) μοριακό βάρος. Οι κυριότεροι πολυσακχαρίτες που περιέχονται στα απορρίμματα είναι το άμυλο και η κυτταρίνη. Σε μικρότερες αναλογίες υπάρχουν και άλλοι πολυσακχαρίτες, όπως η ημικυτταρίνη και η ινουλίνη. Οι πολυσακχαρίτες δεν υφίστανται μικροβιακή ζύμωση, αλλά υδρολύονται παράγοντας ενδιάμεσα (ολιγοσακχαρίτες) και τελικά προϊόντα (μονοσακχαρίτες). Τα ενδιάμεσα παράγωγα της υδρόλυσης των πολυσακχαριτών είναι δεξτρίνες και δισακχαρίτες ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). Οι κυριότεροι δισακχαρίτες είναι η μαλτόζη (προϊόν υδρόλυσης του αμύλου) και η κελλοβιόζη (προϊόν υδρόλυσης της κυτταρίνης). Επιπλέον στα απορρίμματα υπάρχουν και δύο άλλοι σημαντικοί δισακχαρίτες, η σακχαρόζη και η λακτόζη.

Οι παραπάνω δισακχαρίτες δεν επιδέχονται μικροβιακή ζύμωση αλλά αποδομούνται με υδρόλυση προς μονοσακχαρίτες ( $C_6H_{12}O_6$ ). Οι μονοσακχαρίτες αποτελούν και το τελικό στάδιο υδρόλυσης των δεξτρινών (οι οποίες αρχικά υδρολύονται σε δισακχαρίτες). Οι κυριότεροι μονοσακχαρίτες που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των υδρολυτικών δράσεων είναι η γλυκόζη (προϊόν υδρόλυσης του αμύλου, της κυτταρίνης και της σακχαρόζης), η γαλακτόζη (προϊόν υδρόλυσης της λακτόζης) και η φρουκτόζη (προϊόν υδρόλυσης της ινουλίνης και της σακχαρόζης).



Οι μονοσακχαρίτες γλυκόζη και φρουκτόζη είναι επίσης παρόντες στα απορρίμματα που αποτίθενται στο χώρο ταφής. Όλοι οι μονοσακχαρίτες (σε αντίθεση με τις ανώτερες μορφές υδατανθράκων) είναι επιδεκτικοί σε μικροβιακή ζύμωση δίνοντας απλά καρβοξυλικά οξέα, ένα μέρος των οποίων υφίσταται περαιτέρω αναερόβια αποδόμηση προς παραγωγή μεθανίου. Γενικά, η δυνατότητα βιοαποδόμησης των υδατανθράκων παρουσιάζεται διαγραμματικά ως εξής:

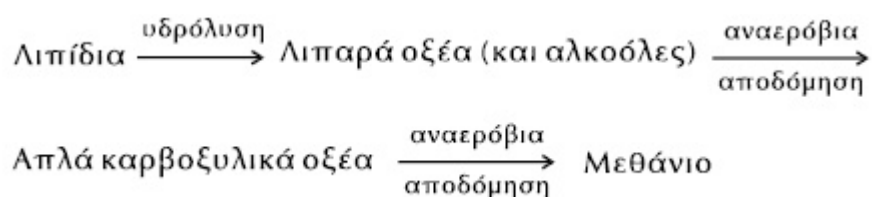


Εικόνα 1.6 Βιοαποδόμηση υδατανθράκων

Οι παραπάνω μηχανισμοί βιοαποδόμησης λαμβάνουν χώρα παράλληλα, με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν στο χώρο πολυσακχαρίτες, δεξτρίνες, δισακχαρίτες, μονοσακχαρίτες και απλά καρβοξυλικά οξέα. Όλα τα παράγωγα των πολυσακχαριτών είναι υδατοδιαλυτά, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό από αυτά να περνά στο διερχόμενο νερό μέσω υδρόλυσης. Οι πολυσακχαρίτες, αντίθετα, είναι αδιάλυτοι ή κolloειδώς διαλυτοί στο νερό και παραμένουν στο χώρο ως έχουν, με εξαίρεση ένα μικρό ποσοστό που περνά στο διερχόμενο νερό μέσω εκχύλισης.

Ένα εξίσου σημαντικό ποσοστό του οργανικού φορτίου των απορριμμάτων αποτελείται από λιπίδια. Τα λιπίδια είναι εστέρες των λιπαρών οξέων και στα απορρίμματα υπάρχουν, κυρίως, με τη μορφή μικτών τριγλυκεριδίων. Επιπλέον, υπάρχουν σε μικρότερες αναλογίες σύνθετα λιπίδια όπως τα φωσφολιπίδια τα οποία περιέχουν εκτός από τους εστέρες των λιπαρών οξέων - φωσφορικές και αζωτούχες ομάδες. Τα λιπίδια δεν επιδέχονται μικροβιακή ζύμωση, αλλά υδρολύονται σχηματίζοντας λιπαρά οξέα και αλκοόλες. Ανάλογα, η υδρόλυση των μικτών τριγλυκεριδίων δίνει τρία διαφορετικά λιπαρά οξέα και γλυκερίνη. Τα σχηματισθέντα λιπαρά οξέα παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία στη σύστασή τους και διακρίνονται σε κορεσμένα αλειφατικά, ακόρεστα με ένα ή περισσότερους διπλούς δεσμούς αλειφατικά, υδροξυ- και κετονοξέα, κυκλικά οξέα, λιπαρά οξέα με διακλαδώσεις κ.λπ. Τα λιπαρά οξέα δεν επιδέχονται μικροβιακή ζύμωση, αλλά αποδομούνται αναερόβια δίνοντας απλά καρβοξυλικά οξέα (κυρίως οξικό), ένα μέρος των

οποίων υφίσταται περαιτέρω αποδόμηση προς μεθάνιο. Γενικά, η δυνατότητα βιοαποδόμησης των λιπιδίων παρουσιάζεται διαγραμματικά ως εξής:

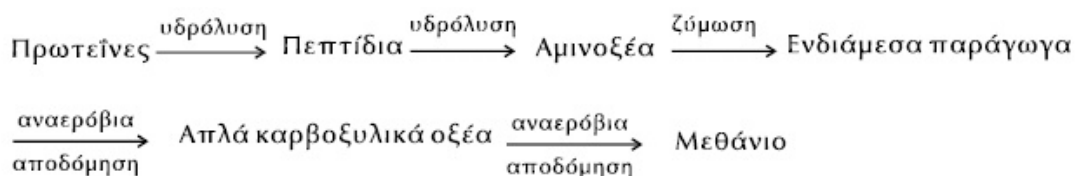


Εικόνα 1.7 Βιοαποδόμηση λιπιδίων

Όπως και στην περίπτωση της βιοαποδόμησης των υδατανθράκων, οι παραπάνω μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα παράλληλα, με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν στο χώρο λιπίδια, ανώτερα λιπαρά οξέα, αλκοόλες και απλά καρβοξυλικά οξέα. Τα λιπίδια είναι αδιάλυτα στο νερό, με αποτέλεσμα να παραμένουν στο χώρο ως έχουν. Όσον αφορά τα λιπαρά οξέα, δεν παρουσιάζουν όλα την ίδια διαλυτότητα στο νερό. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στο μόριο τους, τόσο μειώνεται η δυνατότητα διάλυσής τους. Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι να περνά στο διερχόμενο νερό μέσω διάλυσης ένα μεγάλο ποσοστό από λιπαρά οξέα που περιέχουν στο μόριο τους μέχρι έξι άτομα άνθρακα και ένα μικρό ποσοστό ανώτερων λιπαρών οξέων μέσω απλής εκχύλισης. Το μικρό ποσοστό των ευδιάλυτων απλών λιπαρών οξέων που δεν καταφέρνει να περάσει στο διερχόμενο νερό, καθώς και το μεγάλο ποσοστό των αδιάλυτων ανώτερων λιπαρών οξέων που δεν εκχυλίζεται παραμένουν στο χώρο ως έχουν.

Το τρίτο σημαντικό συστατικό του οργανικού φορτίου των απορριμμάτων είναι οι πρωτεΐνες. Οι πρωτεΐνες είναι οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, των οποίων τα δομικά συστατικά είναι τα αμινοξέα. Δεν επιδέχονται μικροβιακή ζύμωση και ορισμένες από αυτές είναι υδατοδιαλυτές, ενώ άλλες είναι αδιάλυτες. Με την υδρόλυσή τους δίνουν αρχικά πεπτίδια (μακροπεπτίδια, πολυπεπτίδια και ολιγοπεπτίδια) τα οποία με περαιτέρω υδρόλυση δίνουν αμινοξέα. Επιπλέον, στα απορρίμματα υπάρχουν και σύνθετες πρωτεΐνες (π.χ. φωσφοπρωτεΐνες) οι οποίες με την υδρόλυσή τους δίνουν εκτός από αμινοξέα και άλλα συστατικά που υπάρχουν σαν προσθετικές ομάδες στο μόριο τους (π.χ. φωσφορικά). Στη συνέχεια, τα παραχθέντα αμινοξέα υπόκεινται σε μικροβιακή ζύμωση δίνοντας απλά οργανικά ενδιάμεσα (π.χ. παράγωγα απομάκρυνσης της αμινομάδας από το μόριο τους), ένα

μέρος των οποίων υφίσταται περαιτέρω αποδόμηση προς απλά καρβοξυλικά οξέα (κυρίως οξικό) και μεθάνιο. Γενικά, η δυνατότητα βιοαποδόμησης των πρωτεϊνών παρουσιάζεται διαγραμματικά ως εξής:



Εικόνα 1.8 .Βιοαποδόμηση πρωτεϊνών

Όπως και στις περιπτώσεις της βιοαποδόμησης των πολυσακχαριτών και των λιπιδίων, οι παραπάνω μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα παράλληλα, με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν στο χώρο πρωτεΐνες, πεπτίδια, προϊόντα ζύμωσης των αμινοξέων και απλά καρβοξυλικά οξέα. Όλα τα παραπάνω οργανικά συστατικά είναι υδατοδιαλυτά και έχουν τη δυνατότητα να περάσουν στο διερχόμενο νερό μέσω διάλυσής τους. Εξαίρεση αποτελεί ένα ποσοστό πρωτεϊνών και πεπτιδίων που είναι αδιάλυτα και παραμένουν στο χώρο ως έχουν, εκτός από ένα μικρό μέρος τους που περνά στη υγρή φάση μέσω απλής εκχύλισης.

Με τους μηχανισμούς που περιγράφηκαν παραπάνω, φαίνεται ότι ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων έχει τη δυνατότητα να περάσει στην υγρή φάση ρυπαίνοντας το διερχόμενο νερό. Στην πράξη, όμως, ένα μεγάλο μέρος των συστατικών αυτών δεν περνά στο διερχόμενο νερό ως έχει, αφού υπάρχει η πιθανότητα, με βάση τις συνθήκες που επικρατούν στη χωματερή -,να τροποποιηθεί ή/και να αντιδράσει με άλλες ενώσεις που υπάρχουν στο χώρο ή δημιουργούνται κατά την εξέλιξη των διαφόρων δράσεων. Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι ο σχηματισμός ενός σημαντικού αριθμού οργανικών ενώσεων (συνθέτων και μη) των οποίων η πιθανή διάλυση ή απλή εκχύλιση στο νερό οδηγεί σε περαιτέρω επιβάρυνση του ρυπαντικού του φορτίου που επιπλέον παρουσιάζει ποικίλη σύσταση.

Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας επιβάρυνσης του διερχόμενου νερού σε οργανικό φορτίο είναι οι χουμικές ενώσεις που υπάρχουν στο έδαφος στο οποίο αποτίθενται τα απορρίμματα. Οι χουμικές ενώσεις είναι χαρακτηριστικά οργανικά συστατικά του εδάφους και προκύπτουν κατά την αποσύνθεση της τύρφης και άλλων οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους (π.χ. λιγνίνης) με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Πρόκειται για άμορφες, σκούρου χρώματος, μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ενώσεις μέσου και μεγάλου μοριακού βάρους. Στα μόρια τους

συμπεριλαμβάνονται αρωματικοί δακτύλιοι και τα κυριότερα στοιχεία που υπάρχουν σε αυτά είναι C, H, N, S και O. Με βάση το ποσοστό παρουσίας των προαναφερθέντων στοιχείων, το ποσοστό παρουσίας λειτουργικών ομάδων (κυρίως CO<sub>2</sub>H και φαινολικά υδροξύλια) καθώς και το μοριακό τους βάρος χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: α) χουμικό οξύ, β) φουλβικό οξύ και γ) χουμίνη. Οι τρεις αυτές κατηγορίες χουμικών συστατικών παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις όσον αφορά τη διαλυτότητά τους σε υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, το χουμικό οξύ είναι διαλυτό σε αλκαλικό αλλά αδιάλυτο σε όξινο περιβάλλον, το φουλβικό οξύ είναι διαλυτό τόσο σε αλκαλικές όσο και σε όξινες συνθήκες, ενώ η χουμίνη είναι γενικά αδιάλυτη στο νερό. Με βάση το γεγονός αυτό και ανάλογα με το pH που επικρατεί στο χώρο απόθεσης των απορριμμάτων- ένα σημαντικό ποσοστό του φουλβικού ή/και του χουμικού οξέος περνά στο διερχόμενο νερό ενώ, αντίθετα, η χουμίνη παραμένει ως έχει στο χώρο. Επιπλέον, ένα μέρος από αυτά σχηματίζει σύνθετες ενώσεις κατά την αντίδρασή του με μεταλλοκατιόντα και ένυδρα οξείδια που υπάρχουν σε άργιλους και άλλα ορυκτά του εδάφους. Όσες από τις σχηματιζόμενες σύνθετες ενώσεις είναι διαλυτές μπορεί να περάσουν στην υγρή φάση ρυπαίνοντας το νερό με οργανικά και ανόργανα συστατικά.

Με την έναρξη της λειτουργίας της χωματερής και καθώς η μικροβιακή δράση προχωρά, λαμβάνουν χώρα οι μηχανισμοί βιοαποδόμησης του οργανικού φορτίου που περιγράφηκαν παραπάνω. Με τους μηχανισμούς αυτούς (υδρόλυση και αναερόβια ζύμωση) το αρχικό οργανικό φορτίο μετατρέπεται, κατά ένα μεγάλο μέρος του, σε απλά τελικά προϊόντα και μεθάνιο. Το υπόλοιπο μέρος του αρχικού οργανικού φορτίου των απορριμμάτων με τη διάσπαση και ζύμωση δεν δίνει απλά τελικά προϊόντα, αλλά μέσα από πολύπλοκους μηχανισμούς (αναερόβια οξείδωση, πολυμερισμός, συμπύκνωση) και με την επίδραση μικροοργανισμών (βακτήρια, ακτινομύκητες) σχηματίζει σταθεροποιημένα ενδιάμεσα οργανικά παράγωγα. Τα οργανικά αυτά ενδιάμεσα έχουν μέσο ή μεγάλο μοριακό βάρος και αποτελούνται, κατά μεγάλο ποσοστό, από χουμικά συστατικά. Καθώς προχωράει η ζυμωτική σταθεροποίηση των οργανικών παραγώγων μεταβάλλεται η ποιοτική σύνθεσή τους, με αύξηση των χουμικών οξέων (συστατικά υψηλότερης και συνθετότερης δομής) και παράλληλη μείωση των φουλβικών οξέων (συστατικά απλούστερης δομής). Ένα παράδειγμα των παραπάνω μηχανισμών αποτελεί η αποδόμηση της λιγνίνης η οποία οδηγεί αρχικά στο σχηματισμό οργανικών (αρωματικών) οξέων. Στη συνέχεια, τα φαινολικά οξέα αποκαρβοξυλιώνονται παράγοντας ενώσεις κινόνης (αρωματικές

κετόνες). Αυτές οι ενώσεις, κινοειδούς χαρακτήρα, πολυμερίζονται και συμπυκνώνονται, ενώ συγχρόνως ετεροάτομα όπως άζωτο είτε ενσωματώνονται στον πυρήνα σχηματίζοντας πυριδινικές ενώσεις, είτε προστίθενται υπό μορφή αμινικών ομάδων ή ριζών αμινοξέων σαν αλειφατικές αλυσίδες. Από τις πολύπλοκες αυτές αντιδράσεις προκύπτει ένα σφαιροειδές χουμικό μακρομόριο που περιέχει απλούς ή σύνθετους αρωματικούς και ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Με τους προαναφερθέντες μηχανισμούς σταθεροποίησης του οργανικού φορτίου των απορριμμάτων αυξάνεται η συγκέντρωση των χουμικών συστατικών στο χώρο της χωματερής και κατ' επέκταση στο διερχόμενο νερό.

Επιπλέον, τα χουμικά συστατικά που υπάρχουν αρχικά στο χώρο της χωματερής ή (κυρίως) δημιουργούνται κατά τη ζυμωτική σταθεροποίηση του οργανικού φορτίου των απορριμμάτων έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν σύνθετα μακρομόρια με την ένωσή τους με ένα μεγάλο αριθμό οργανικών συστατικών που είναι παρόντα στο χώρο. Οι σύνθετες αυτές ενώσεις είναι κυρίως ευδιάλυτες στο νερό και προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των χουμικών συστατικών με αλκάνια, λιπαρά οξέα, φθαλικούς εστέρες και άλατα, παράγωγα πρωτεϊνών (αμινοξέα, πεπτίδια) κ.λπ. Τα υδατοδιαλυτά αυτά σύνθετα, που προκύπτουν μέσα από μια μεγάλη και πολύπλοκη σειρά δράσεων, έχουν τη δυνατότητα να περάσουν στο διερχόμενο νερό αυξάνοντας ακόμη περισσότερο τη συγκέντρωση και την ποικιλία του οργανικού φορτίου σε αυτό.

Τέλος, στο χώρο απόθεσης των απορριμμάτων υπάρχουν και αρωματικές οργανικές ενώσεις (απλές, πολυκυκλικές, φαινόλες, πολυχλωριωμένα διφαινόλια κ.λπ.) των οποίων η παρουσία και συγκέντρωση εξαρτάται από το είδος των απορριμμάτων που αποτίθενται. Τέτοιες αρωματικές ενώσεις είναι το τολουόλιο ( $C_6H_5CH_3$ ), το στυρόλιο ( $C_6H_5CH=CH_2$ ), το ξυλόλιο ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ), το βενζοϊκό οξύ ( $C_6H_5COOH$ ), το φθαλικό οξύ ( $C_6H_4(COOH)_2$ ), η ναφθαλίνη ( $C_{10}H_8$ ), η φαινόλη ( $C_6H_5OH$ ), η βενζυλαλκοόλη ( $C_6H_5CH_2OH$ ) κ.λπ.

Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για ενώσεις που είναι μερικώς διαλυτές ή αδιάλυτες στο νερό, εντούτοις ένα ποσοστό τους περνά στην υγρή φάση (μέσω μερικής διάλυσης ή απλής εκχύλισης) με αποτέλεσμα την περαιτέρω επιβάρυνση του διερχόμενου νερού σε οργανικό φορτίο.

Εξίσου σημαντική με την οργανική ρύπανση του διερχόμενου νερού είναι και η επιβάρυνσή του σε ανόργανο φορτίο. Οι κυριότεροι μηχανισμοί με τους οποίους τα

ανόργανα συστατικά περνούν στην υγρή φάση είναι οι εξής: Σε πρώτο στάδιο διαλύονται τα συστατικά εκείνα που υπάρχουν στα απορρίμματα και στο έδαφος πριν από την έναρξη των βιοχημικών δράσεων. Τέτοια συστατικά είναι χλωριούχα και θειικά άλατα καθώς και άλατα αλκαλίων (π.χ. νατρίου). Η διαλυτότητα των χλωριόντων αυξάνεται όταν η βιολογική αποδόμηση οργανικών ουσιών είναι εντονότερη. Αυτό συμβαίνει κατά το στάδιο της αερόβιας βιολογικής αποδόμησης. Ο χρόνος ημιζωής των συγκεντρώσεων των χλωριόντων είναι περίπου 60-64 χρόνια ενώ ο αντίστοιχος χρόνος για τις συγκεντρώσεις αζώτου είναι 75-82 χρόνια. Σε δεύτερο στάδιο, με την έναρξη και εξέλιξη των βιοχημικών δράσεων, λαμβάνει χώρα βιοαποδόμηση συνθέτων οργανικών ενώσεων με την οποία προκύπτουν τόσο απλούστερα οργανικά παράγωγα όσο και ανόργανα συστατικά. Τέτοια ανόργανα συστατικά είναι, κυρίως, ασβέστιο, μαγνήσιο, κάλιο, νάτριο, χλωριούχα, θειικά, φωσφορικά και αμμωνιακά τα οποία κατά μεγάλο ποσοστό περνούν στην υγρή φάση, αφού είναι ευδιάλυτα στο νερό. Τα φωσφορικά προκύπτουν κυρίως μέσω βιοαποδόμησης των φωσφολιπιδίων και των φωσφοπρωτεϊνών, ενώ με την βιοαποδόμηση άλλων οργανικών ενώσεων (κυρίως σύνθετα υδροξυλιωμένα συστατικά) ελευθερώνονται βαρέα μέταλλα που υπάρχουν στο μόριο τους.

Ακόμη, η βιοαποδόμηση αζωτούχων οργανικών ενώσεων (πρωτεΐνες και παράγωγά τους) οδηγεί στο σχηματισμό αμμωνιακών. Αμμωνιακά σχηματίζονται και με την αναγωγή νιτρωδών και νιτρικών λόγω των αναγωγικών συνθηκών που επικρατούν στο χώρο της χωματερής. Οι αναγωγικές συνθήκες ευνοούν και τη μετατροπή των αδιάλυτων ιόντων τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) σε ιόντα δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) τα οποία είναι πιο διαλυτά αυξάνοντας έτσι την παρουσία του σιδήρου στο διερχόμενο νερό. Κάποιες από τις ανόργανες ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα, όπως για παράδειγμα τα υδροξείδια του σιδήρου που προέρχονται από τη διάβρωση διαφόρων υλικών συσκευασίας, λειτουργούν ως ανασταλτικός παράγοντας στην κίνηση των μετάλλων λόγω ρόφησης.

Άλλος ανασταλτικός παράγοντας στην κίνηση των μετάλλων, είναι το σουλφιδογενές περιβάλλον που επικρατεί στη χωματερή. Τα μέταλλα σχηματίζουν θειούχες ενώσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από πολύ μικρές διαλυτότητες. Τέλος, το νερό που διέρχεται από το χώρο απόθεσης των απορριμμάτων παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών, εξαιτίας της έκπλυσης λεπτομερών στερεών υλικών.

Με τους μηχανισμούς που περιγράφηκαν παραπάνω, ένας σημαντικός αριθμός από οργανικά και ανόργανα συστατικά περνούν στο διερχόμενο νερό με αποτέλεσμα τη μεγάλη επιβάρυνσή του με διάφορες ρυπαντικές ουσίες. Μια απλοποιημένη περιγραφή των μηχανισμών αυτών παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.3. Καθώς το νερό διέρχεται μέσα από το χώρο της χωματερής (με την επίδραση της βαρύτητας), ρυπαίνεται ολοένα και περισσότερο με αποτέλεσμα όταν εξέρχεται από αυτή, σαν στράγγισμα πλέον, να είναι ιδιαίτερα βεβαρημένο σε ρυπαντικό φορτίο (οργανικό και ανόργανο).

Πίνακας 1.3 Μηχανισμοί επιβάρυνσης νερού από ρυπαντές

- Διάλυση διαλυτών συστατικών που υπάρχουν αρχικά στο χώρο, όπως $PO_4^{3-}$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , μερικά οργανικά (χουμικά και φουλβικά οξέα, σάκχαρα, κ.λπ.)
- Διάλυση οργανικών παραγώγων που σχηματίζονται κατά τη βιοαποδόμηση σύνθετων οργανικών ενώσεων (καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, αμινοξέα, σάκχαρα)
- Διάλυση οργανικών παραγώγων που σχηματίζονται κατά τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη χωματερή (σύνθετες χουμικές ενώσεις, κ.λπ.)
- Διάλυση αμμωνιακών που σχηματίζονται κατά τη βιοαποδόμηση αζωτούχων οργανικών ενώσεων και την αναγωγή νιτρικών και νιτρωδών
- Διάλυση φωσφορικών που σχηματίζονται κατά τη βιοαποδόμηση σύνθετων οργανικών που περιέχουν φώσφορο (φωσφολιπίδια, κ.λπ.)
- Διάλυση των ευδιάλυτων $Fe^{2+}$ που σχηματίζονται κατά την αναγωγή των $Fe^{3+}$

## 1.6 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Για την επεξεργασία των στραγγισμάτων των Χ.Υ.Τ.Α έχουν χρησιμοποιηθεί πλήθος διεργασιών τόσο μόνες τους όσο και σε συνδυασμούς μεταξύ τους. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας ενώ στον πίνακα 1.4 βλέπουμε συγκεντρωτικά μερικά στοιχεία για την κάθε διεργασία: [20]

- Εξισορρόπηση
- Εξουδετέρωση
- Θρόμβωση - κροκίδωση
- Καθίζηση
- Χημική Οξείδωση

- Οξείδωση με υγρό αέρα (wet air)
- Απογύμνωση (Stripping)
- Διήθηση
- Γη διατόμων
- Φίλτρα πολλαπλών στρωμάτων (multimedia)
- Μεμβράνες
  - I. Μικρο-διήθηση
  - II. Υπερ-διήθηση
  - III. Αντίστροφη όσμωση
- Ενεργός άνθρακας
- Ιοντοανταλλαγή

Χρησιμοποιούνται επίσης και βιολογικές μέθοδοι όπως φαίνεται παρακάτω

Αερόβιες μέθοδοι :

Μέθοδοι προσαρτημένης αύξησης (βιολογικά φίλτρα, βιοφίλτρα)

Διακρίνονται τα ακόλουθα συστήματα:

- I. Πάχυνση και διήθηση*
- II. Περιστρεφόμενα βιολογικά φίλτρα επαφής (RBC)*
- III. Αντιδραστήρες ρευστοστερεού στρώματος (κλίνης)*

Μέθοδοι μη-προσαρτημένης αύξησης

- Ενεργός Ιλύς
- Αναερόβιες βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας
- Τεχνητοί Υγρότοποι
- Συστήματα Νιτροποίησης – Απονιτροποίησης

Στην εικόνα που ακολουθεί βλέπουμε χαρακτηριστικά την ρύπανση που προκαλείται στην περίπτωση που τα διασταλλάγματα δεν υφίστανται την κατάλληλη επεξεργασία





Εικόνα 1.9 .Ρύπανση αποδεκτών από ανεπεξέργαστα στραγγίσματα

Πίνακας 1.4 ,Μέθοδοι επεξεργασίας στραγγισμάτων Χ.Υ.Τ.Α

		<b>Βασική Μέθοδος (περιγραφή)</b>	<b>Τεχνολογία Τεχνική Στοιχεία Λειτουργίας</b>	<b>Περιβαλλοντικό αποτέλεσμα</b>	<b>Σχόλια, Παρατηρήσεις</b>
<b>I</b>	<b>Προ-κατεργασίες</b>	Εξισορρόπηση Καθίζηση, Εξουδετέρωση.	Σε κλειστές δεξαμενές πολλαπλών διαμερισμάτων με φρεάτιο, εκτόνωση οσμών	Εξομάλυνση ροής Απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών Ρύθμιση pH	Αποτελεί ελάχιστη απαίτηση για ανακύκλωση στο σώμα ταφής
<b>II</b>	<b>Φυσικοχημικές</b>				
<b>1</b>	Θρόμβωση - κροκίδωση	Προσθήκη κροκιδωτικών αντιδραστηρίων, ταχεία μείξη, παραμονή σε δεξαμενή ηρεμίας για τον διαχωρισμό των φάσεων.	Εν χρήσει τύποι προσθέτων : * ανόργανοι ηλεκτρολύτες * οργανικά πολυμερή * συνθετικά πολυμερή.	Μείωση αιωρούμενων στερεών, βαρέων μετάλλων, θολερότητας, χρώματος ,οργανικού φορτίου	Δυνατόν να χρησιμοποιείται πριν ή μετά από άλλες μεθόδους. Η χρήση της αυξάνει την απόδοση συστημάτων που περιλαμβάνουν ιζηματοποίηση ή φίλτραυση
<b>2</b>	Χημική καθίζηση	Χρησιμοποιείται για την καταβύθιση και αφαίρεση μεταλλικών ενώσεων από διαλύματα τους (τεχνικές εφαρμογής ως άνω)	Αντιδραστήρια: • Υδροξείδια (συνήθως $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) • Σουλφίδια • $\text{CO}_2$ • Αλουμίνιο.	<u>υδροξείδια:</u> αφαίρεση αντιμονίου, αρσενικού, χρωμίου, χαλκού, μολύβδου, υδραργύρου, νικελίου και ψευδαργύρου. <u>Σουλφίδια:</u> αφαίρεση μεταλλικών ιόντων (μολύβδου, υδραργύρου, αργύρου). <u>Διοξείδιο του άνθρακα:</u> αφαίρεση αντιμονίου και μολύβδου. <u>Αλουμίνιο:</u> αφαίρεση αρσενικού και καδμίου.	Πλέον διαδεδομένη η χρήση ασβέστη, παρ' ότι είναι δύσκολο να χειριστεί (αποτελεί το πιο φτηνό υλικό).
<b>3</b>	Χημική Οξείδωση	Χρήση οξειδωτικών σε δεξαμενές πλήρους μίξης	Οξειδωτικά μέσα : • υπεροξείδιο του υδρογόνου, υποχλωρίτης, • υπερμαγγανίτης, • διοξείδιο του χλωρίου, • όζον	Μείωση COD, καταστροφή και απομάκρυνση θεικών και θειωδών, φορμαλδευδών, κυανιδίων και φαινολών, απομείωση βακτηρίων και άλλων	Η απόδοση της μονάδας εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής και την επιλογή του οξειδωτικού Συνεχής ή μη διεργασία

		Βασική Μέθοδος (περιγραφή)	Τεχνολογία Τεχνική Στοιχεία Λειτουργίας	Περιβαλλοντικό αποτέλεσμα	Σχόλια, Παρατηρήσεις
				παθογόνων οργανισμών (απολύμανση).	
4	Οξείδωση υγρό αέρα με Καύση		Η οξείδωση επιτυγχάνεται σε αντιδραστήρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 310 °C και σε πίεση 200 Bar	Εξάλειψη αποβλήτων με υψηλό COD	Συνιστά τελική επεξεργασία
5	Απογύμνωση	Απομάκρυνση πτητικών, με έλεγχο των Παραμέτρων εξάτμισης	Εκτεταμένος αερισμός, σε λίμνες ή πύργους με αντirroή αέρα (stripers)	Απομάκρυνση VOC ή/και αμμωνίας	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απελευθέρωση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα, ενδεχόμενες επιπτώσεις από οσμές.
6	Διήθηση:	Αμμόφιλτρα, γη διατόμων, φίλτρα πολλαπλών στρωμάτων (multimedia filters)	Διήθηση αποβλήτων με την βοήθεια <ul style="list-style-type: none"> <li>•σταθερού ή μετακινούμενου στρώματος άμμου.</li> <li>•γης διατόμων σε λεπτή στρώση πάνω σε κόσκινο</li> <li>•σύνθετο κοκκώδες στρώμα</li> </ul>	Διαχωρισμός σωματιδίων από την ρευστή φάση, αποχρωματισμός	Συστήματα πίεσης και βαρύτητας Χρησιμοποιείται για την συμπληρωματική αφαίρεση των εναπομενόντων αιωρούμενων στερεών μετά από χημική ή βιολογική επεξεργασία
7	Μεμβράνες:	Μικρο-διήθηση	Πορώδες μεμβρανών: 0,2 - 5 μm Πίεση λειτουργίας : <2bars	Κατακράτηση σωματιδίων σχετικά μεγάλης διαμέτρου	Υψηλό κόστος και απαιτήσεις συντήρησης
		Υπερ-διήθηση	Πορώδες μεμβρανών: 0,02 - 0,2 μm Πίεση λειτουργίας : 1 - 10bars	Κατακράτηση γαλακτωμάτων και αιωρούμενων στερεών από έλαια, λίπη, μεγάλα οργανικά μόρια και σύμπλοκα βαρέων μετάλλων.	Υψηλό κόστος και απαιτήσεις συντήρησης
		Αντίστροφη όσμωση	Πορώδες μεμβρανών: <0,02μm Πίεση λειτουργίας : 15 - 150 bar	Αφαιρεί αιωρούμενα και κολλοειδή σωματίδια, αμμωνιακό άζωτο, βαρέα μέταλλα, τα περισσότερα διαλυμένα στερεά, σημαντική	Υψηλό κόστος και απαιτήσεις συντήρησης Συνιστάται σε περιπτώσεις υψηλού βιο-αποικοδομήσιμου (κυρίως ανόργανου) φορτίου και χαμηλής υδραυλικής παροχής. Το συμπυκνωμένο

		<b>Βασική Μέθοδος (περιγραφή)</b>	<b>Τεχνολογία Τεχνική Στοιχεία Λειτουργίας</b>	<b>Περιβαλλοντικό αποτέλεσμα</b>	<b>Σχόλια, Παρατηρήσεις</b>
				μείωση του COD και του BOD των αποβλήτων	απόβλητο, μπορεί να ανακυκλωθεί.
<b>8</b>	Ξήρανση	Επιτυγχάνεται με •διοχέτευση αποβλήτων / λασπών σε υδατοστεγή ρηχά τέλματα, •διοχέτευση αποβλήτων σε ρεύμα ζεστού αέρα (π.χ. καυσαέρια εγκ/σης αξιοποίησης αερίων ταφής)	Επιδιώκεται η εξάτμιση του νερού που περιέχουν τα απόβλητα	Συμπύκνωση αποβλήτων, μείωση όγκου και αύξηση πυκνότητας εκροών, μείωση ρυπαντικού φορτίου λόγω βιολογικής δράσης, βελτίωση χειρισμών διάθεσης επεξεργασίας στερεού υπολείμματος.	Χαμηλό κόστος κατασκευής - λειτουργίας Ενδιαφέρουσα μέθοδος για τις ελληνικές ξηροθερμικές συνθήκες, ιδίως στον νησιωτικό χώρο, ανατολική Ελλάδα Δεν εφαρμόζεται σήμερα (πλήρως)
<b>9</b>	Φωτοκαταλυτική οξείδωση	Οξείδωση ρύπων από ρίζες [OH <sup>-</sup> ] που δημιουργούνται in situ φωτοχημικά σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων, και με αξιοποίηση του ηλιακού φωτός.	Χρήση φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής (π.χ. TiO <sub>2</sub> ), και ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί	Μείωση του COD και TOC	Ενδιαφέρουσα μέθοδος για τις ελληνικές συνθήκες ηλιοφάνειας (ενεργοποίηση με ηλιακό φως). Ως τώρα εφαρμογές σε πειραματική και πιλοτική κλίμακα
<b>III</b>	<b>Βιολογικές μέθοδοι</b>				
<b>1</b>	Μέθοδοι προσαρτημένης αύξησης	Βιόφιλτρα	Ενεργό φίλμ δημιουργείται σε αδρανή μέσα (πέτρες, ξύλο, πλαστικό).	Μείωση BOD	Περιορισμοί εφαρμογής στην επεξεργασία πυκνών αποβλήτων. Προβλήματα φραγής, λόγω μεγάλης παραγωγής ιλύος και αλάτων.
		Περιστρεφόμενα βιολογικά φίλτρα επαφής (RBC) (συστοιχίες περιστρεφόμενων δίσκων αξονικής βάρσης).	Καθώς οι δίσκοι περιστρέφονται, οι προσαρτημένοι μικροοργανισμοί βυθίζονται αλληλοδιαδόχως στο απόβλητο και εκτίθενται στον αέρα	Μείωση BOD Συμβολή στην νιτροποίηση του αμμωνιακού азώτου.	
		Αντιδραστήρες ρευστο-στερεού στρώματος (κλίνης)	η βιολογική καλλιέργεια (και δράση) αναπτύσσεται στην επιφάνεια	Μείωση BOD	

		Βασική Μέθοδος (περιγραφή)	Τεχνολογία Τεχνική Στοιχεία Λειτουργίας	Περιβαλλοντικό αποτέλεσμα	Σχόλια, Παρατηρήσεις
			κοκκώδους υποστρώματος από ενεργό άνθρακα ή άμμο		
2	Μέθοδοι μη-προσαρτημένης αύξησης: (Ενεργός Ιλύς)	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Κλασικό σύστημα</li> <li>•Πλήρους ανάμειξης</li> <li>•Ήπιου αερισμού</li> <li>•Βηματικού αερισμού</li> <li>•Υψηλού βαθμού ενεργού ιλύος</li> <li>•Καθαρού οξυγόνου</li> <li>•Εκτεταμένου αερισμού</li> <li>•Επαφής σταθεροποίησης</li> <li>•Τάφροι οξειδωσης</li> </ul>	Αεριζόμενες λίμνες ή δεξαμενές όπου ευνοείται η ανάπτυξη βακτηριδιακών πληθυσμών, που διασπούν και μεταβολίζουν τα οργανικά συστατικά των στραγγισμάτων	Μείωση BOD, νιτρικών	Τα συστήματα εκτεταμένου αερισμού, αποδεικνύονται στην πράξη αποτελεσματικότερα. Οι μέθοδοι πρέπει να διαφοροποιούνται σε σχέση με τις κλασικές εφαρμογές τους για λύματα, υγρά απόβλητα. Συνήθως απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής σε συνθήκες αερισμού
3	Αερόβιες - Αναερόβιες (Facultative)	Τεχνητοί Υγρότοποι : αποδόμηση αποβλήτων σε ρηχά τέλματα με υδροχαρή φυτά - κυρίως καλάμια, με ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου στα ριζώματα.	Η ύπαρξη O <sub>2</sub> , στην γειτονία των ριζών που προκαλεί την ανάπτυξη αερόβιων βακτηρίων. Δημιουργούνται έτσι οξειδωτικές ζώνες κοντά στις ρίζες, ενώ μακριά από αυτές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες.	Μείωση BOD και SS	Συνιστώνται για στραγγίσματα με “ήπια” χαρακτηριστικά, ή για Περαιτέρω επεξεργασία ήδη επεξεργασμένων αποβλήτων πριν την τελική διάθεση
		Βασική Μέθοδος (περιγραφή)	Τεχνολογία Τεχνική Στοιχεία Λειτουργίας / Παρατηρήσεις	Περιβαλλοντικό αποτέλεσμα	Σχόλια, Παρατηρήσεις
4		Ponds: αποδόμηση αποβλήτων σε βαθειά τέλματα στρωμάτωσης	Αερόβια αποδόμηση στην επιφανειακή ζώνη και αναερόβια στον πυθμένα	Μείωση BOD και SS	Για επαρκή μείωση απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής
IV	Τριτοβάθμια συστήματα				
1	Ενεργός άνθρακας	Κόκκοι ενεργού άνθρακα (GAC, PAC) χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση του εναπομείναντος οργανικού υλικού	το ανόργανο και οργανικό υλικό αφαιρείται από το απόβλητο με απορρόφηση - προσρόφηση στην επιφάνεια των κόκκων του	Αφαίρεση οργανικών υπολειμμάτων, βαρέων μετάλλων κ.λπ.	Εφαρμόζεται συνήθως μετά από βιολογική φάση. Ο ενεργός άνθρακας είναι δυνατόν να αντικατασταθεί από ανόργανα υλικά υψηλού

		<b>Βασική Μέθοδος (περιγραφή)</b>	<b>Τεχνολογία Τεχνική Στοιχεία Λειτουργίας</b>	<b>Περιβαλλοντικό αποτέλεσμα</b>	<b>Σχόλια, Παρατηρήσεις</b>
		των υγρών αποβλήτων	άνθρακα		προσοφθητικού δυναμικού (π.χ. βερμικουλίτης).ρ
2	Ιοντοανταλλαγή	Διαχωρισμός ιόντων με απορρόφηση που επιτυγχάνεται με την διέλευση του αποβλήτου από στρώμα ρητίνης		αφαίρεση βαρέων μετάλλων από σχετικά χαμηλής συγκεντρώσεως ρεύματα αποβλήτων.	Εφαρμόζεται μετά από βιολογική φάση Δυνατότητα αναγέννησης ρητινών με ή χωρίς ανάκτηση των διαχωριζόμενων μετάλλων.
3	Συστήματα Νιτροποίησης – Απονιτροποίησης	Η νιτροποίηση γίνεται από νιτροποιά βακτήρια σε αερόβιες συνθήκες που μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρικά άλατα. Η απονιτροποίηση ακολουθεί, σε ανοξικές συνθήκες το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε στοιχειακό	Αποτελεί στάδιο επέκτασης της βιολογικής αποδόμησης οργανικού άνθρακα.	Αφαίρεση αζωτούχων οργανικών ενώσεων	Εφαρμόζεται μετά από βιολογική φάση. Μόνο σε περιπτώσεις τελικής εκροής σε ευαίσθητους υδάτινους αποδέκτες

## 1.7 Οι εγκαταστάσεις της ΔΕΔΙΣΑ ΧΑΝΙΩΝ

Το Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης & Κομποστοποίησης (Ε.Μ.Α.Κ) και ο ΧΥΤΥ σχεδιάστηκε να δέχεται αστικά απορρίμματα (ΑΣΑ) των 9 δήμων μετόχων και των 6 συνεργαζόμενων, με τη ΔΕΔΙΣΑ δήμων. Η παραγωγή των ΑΣΑ έχει υπολογιστεί σε 70.000 τόνους ετησίως και των πράσινων απορριμμάτων σε 10.500 τόνους. Από την επεξεργασία των ΑΣΑ αξιοποιείται το 65% ως εμπορεύσιμο ανακυκλώσιμο υλικό και εδαφοβελτιωτικό και το υπόλοιπο 35% οδηγείται στο ΧΥΤΥ. Οι εγκαταστάσεις κατασκευάστηκαν σε έκταση 235,5 στρέμματα νότια της χαράδρας του Κουρουπητού στο Ακρωτήρι Χανίων. Η ποιοτική σύσταση των τροφοδοτούμενων στο έργο ΑΣΑ σύμφωνα με το διαχειριστικό σχέδιο, παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα [3]

Υλικά	% κ.β
Υπολείμματα κουζίνας	55
Χαρτί - χαρτόνι	18,6
Γυαλί	3,75
Αλουμίνιο	1
Σιδηρούχα μέταλλα	2,75
Πλαστικά	8,55
Ύφασμα	1,65
Δέρμα – Λάστιχο	0,5
Ξύλα – Χόρτα	1,8
Αδρανή	2

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα σύνθεσης ΑΣΑ



Πίνακας 1.5 Σύσταση αστικών απορριμμάτων Χανίων σύμφωνα με το διαχειριστικό σχέδιο [9]. Εικόνα 1.10 Πραγματική σύσταση απορριμμάτων νομού Χανίων από αναλύσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης [51]

Αναλυτικότερα οι πλήρως στεγανοποιημένοι Χώροι Υγειονομικής Ταφής Κορακιάς καταλαμβάνουν 150.000 m<sup>2</sup>, με ολική χωρητικότητα 2.200.000 m<sup>3</sup> και περιλαμβάνουν συλλεκτήριους αγωγούς στραγγισμάτων, διαμορφωμένο πυθμένα, περιμετρική τάφρο διαχείρισης ομβρίων. Η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της μονάδας εξυπηρετεί τον καθαρισμό των παραγόμενων στραγγισμάτων του Χ.Υ.Τ. καθώς και των υγρών που παράγονται από τα διάφορα στάδια της παραγωγής. Ο



σχεδιασμός της βασίζεται στην τεχνολογία των αντιδραστήρων ενεργού ιλύος διαλείποντος έργου όπου επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ενώ περιλαμβάνει και περαιτέρω επεξεργασία με την χρήση τεχνητού υδροβιότοπου ακολουθούμενου από φίλτρα ενεργού άνθρακα. Η τελική εκροή προορίζεται για την άρδευση της μονάδας ενώ υπάρχει η δυνατότητα επανακυκλοφορίας στον Χ.Υ.Τ. Αξίζει να αναφερθεί ότι η μονάδα διαθέτει πλήρως εξοπλισμένο Εργαστήριο Χημικών Αναλύσεων (Ε.Χ.Α.) στο οποίο παρακολουθούνται το σύνολο των περιβαλλοντικών παραμέτρων, όπως σύσταση βιοαερίου, σύσταση στραγγισμάτων, έλεγχος διαφυγής βιοαερίου, έλεγχος ποιότητας υπογείων υδάτων αλλά και τις διεργασίες της κομποστοποίησης και του βιολογικού καθαρισμού.[10]



Εικόνα 1.11 Αεροφωτογραφία της μονάδας επεξεργασίας των στραγγισμάτων στην θέση Κορακιά



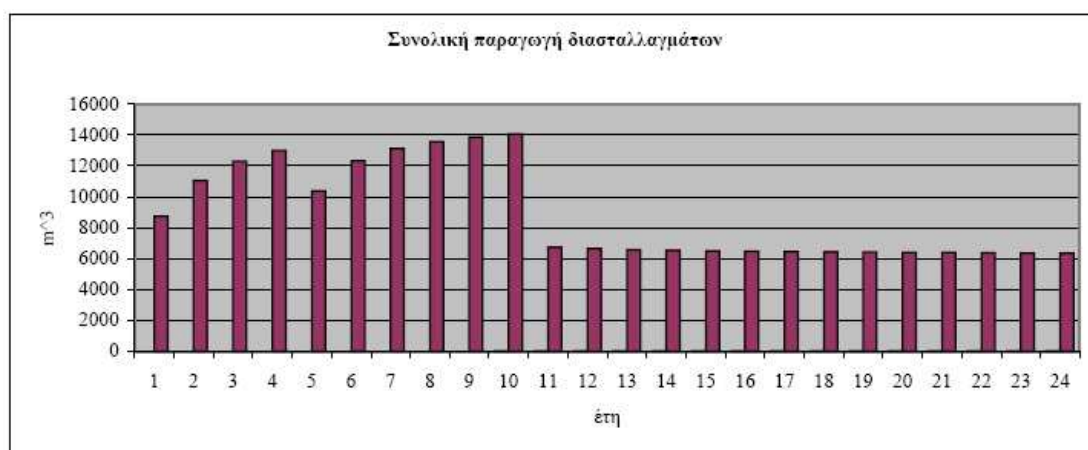


Εικόνα 1.12 .Σύστημα επεξεργασίας στραγγισμάτων (ΔΕΔΙΣΑ Χανίων)



Εικόνα 1.13 τεχνητός υδροβιότοπος στην θέση Κορακιά Χανίων

Η δεξαμενή εξισορρόπησης που υπάρχει στο χώρο, έχει διαστασιολογηθεί για να μπορεί να συλλέξει μεγάλο όγκο διασταλλαγμάτων ( $1200\text{m}^3$ ), οπότε φαίνεται να είναι επαρκής, ακόμα και για εποχές με έντονη βροχόπτωση και ακόλουθη παραγωγή στραγγισμάτων. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μια εκτίμηση της παραγωγής στραγγισμάτων των δύο κυττάρων της εγκατάστασης [3].



Εικόνα 1.14 Συνολική εκτιμώμενη παραγωγή στραγγισμάτων [3]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΟΖΟΝ

### 2.1 Εισαγωγή

Το Όζον ανακαλύφθηκε το 1840 ενώ η δομή του μορίου του ως τριατομικό οξυγόνο εξακριβώθηκε το 1872. Η πρώτη χρήση του όζοντος αναφέρθηκε στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα σαν απολυμαντικό σε πολλές μονάδες επεξεργασίας νερού , νοσοκομεία και κέντρα ερευνών όπως το Πανεπιστήμιο του Παρισιού όπου παρουσιάστηκε η πρώτη διδακτορική διατριβή για την οζόνωση. Παρόλο που ο αριθμός των μονάδων επεξεργασίας νερού που χρησιμοποιούσαν το όζον αυξανόταν σταθερά κατά την διάρκεια του 20ου αιώνα , ήταν προς το τέλος του 1970 όταν η χρήση του όζοντος αυξήθηκε σημαντικά. Αυτή η αύξηση ήρθε όταν τα τριαλομεθάνια και άλλα οργανο-αλογόνα συστατικά ταυτοποιήθηκαν στο πόσιμο νερό σαν παραπροϊόντα που προέρχονται από την χρήση χλωρίου. [10 ]

Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε σε έρευνα για εναλλακτικά οξειδωτικά αντί για το χλώριο. Επιπρόσθετα η έρευνα οδηγήθηκε στην ανακάλυψη του μηχανισμού της δημιουργίας των οργανοχλωριωμένων και αποδείχθηκε ότι αυτές οι ουσίες δημιουργούνται από την ηλεκτρονιοφιλική επίθεση του χλωρίου στις πυρηνόφιλες θέσεις των φυσικών χουμικών ουσιών που υπάρχουν στα επιφανειακά νερά. Επειδή το όζον είναι δυνατός ηλεκτρονιοφιλικός παράγοντας βρέθηκε ότι γενικά η εφαρμογή όζοντος πριν την χλωρίωση μείωσε σημαντικά την δημιουργία τριαλομεθανίων

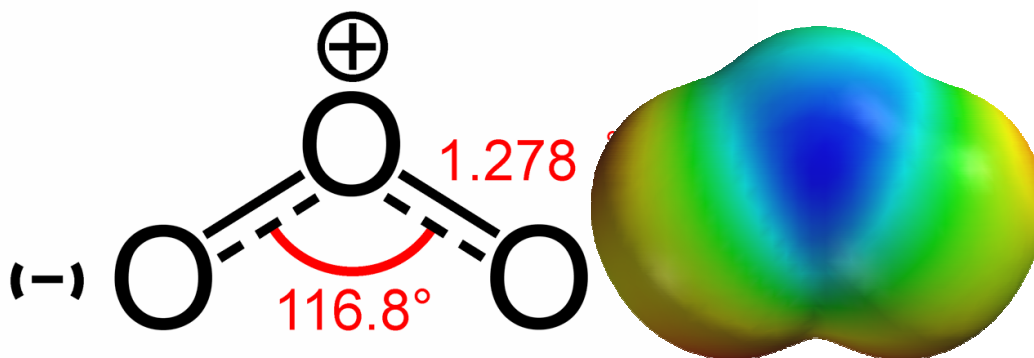
Στην συνέχεια η μελέτη των αντιδράσεων του όζοντος στο νερό οδήγησε σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών που μπορούν συνοπτικά να αναφερθούν εδώ [10]:

Χρήση σαν απολυμαντικό ή σαν βιοκτόνο, χρήση ως οξειδωτικό για την απομάκρυνση μικρορύπων και χρήση σαν συμπληρωματικού παράγοντα στην βελτίωση άλλων διεργασιών στην επεξεργασία πόσιμου και βιομηχανικού ύδατος (πχ καθίζηση ,νερό ψύξης ,προσρόφηση σε άνθρακα , απομάκρυνση σιδήρου και μαγνησίου ,βιολογική οξείδωση κλπ)

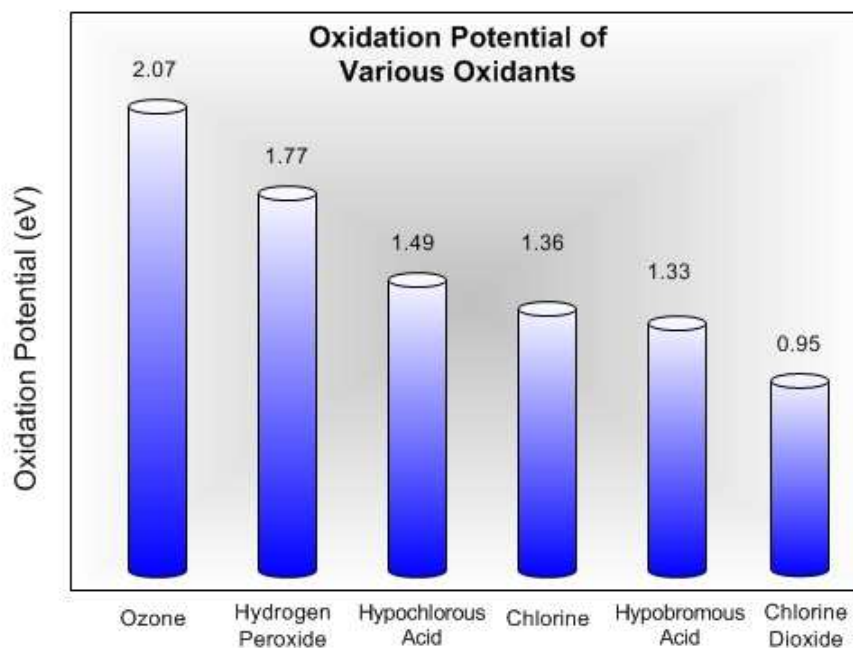
Οι εφαρμογές του όζοντος στην ιατρική έχουν επίσης αυξηθεί στις δύο τελευταίες δεκαετίες .Ακόμη περίπου στο μισό της δεκαετίας του 1980 ,η ανάγκη για την τήρηση των περιβαλλοντικών κανονισμών ως προς τα επιτρεπτά επίπεδα σε ανθεκτικές ουσίες όπως τα παρασιτοκτόνα έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη μιας νέας γενιάς διεργασιών για την επεξεργασία πόσιμου νερού με όζον. (Ozone advanced oxidations) .Αυτές οι διεργασίες βασίζεται στον συνδυασμό του όζοντος με το

υπεροξείδιο του υδρογόνου και/ή με την υπεριώδη ακτινοβολία για την δημιουργία ριζών υδροξυλίου [11]

Το όζον είναι γνωστό σαν ένας πολύ δραστικός παράγοντας και στο νερό αλλά και στον αέρα. Στο σχήμα 1.2 φαίνεται το δυναμικό του όζοντος αναφορικά με άλλους οξειδωτικούς παράγοντες



Εικόνα 2.1 Διάταξη του μορίου του όζοντος [12]



Εικόνα 2.2 Δυναμικό διάφορων οξειδωτικών

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι φυσικές ιδιότητες του όζοντος

Πίνακας 2.1 Φυσικές ιδιότητες όζοντος [14 ]

Φυσική Ιδιότητα	Τιμή
Μοριακό Βάρος	48,0
Σημείο βρασμού (101 KPa)	-111,9
Σημείο τήξης	-192,7
Κρίσιμη θερμοκρασία	-12,1
Κρίσιμη Πίεση	-5,33 MPa
Πυκνότητα ,αερίου (0 C 101 KPa)	2,144 kg m <sup>3</sup>
Πυκνότητα , υγρού (-112 C )	1358 kg m <sup>-3</sup>
Επιφανειακή τάση (-183 C)	3,84 X 10 <sup>-2</sup> N
Ιξώδες , υγρού (-183 C )	1.57 x 10 <sup>-3</sup> Pa.s
Θερμοχωρητικότητα ,υγρού	1884 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Θερμοχωρητικότητα ,αερίου (25 C)	818 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Θερμότητα εξάτμισης	15.2 kJ.mol <sup>-1</sup>

## 2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης όζοντος

Η σημαντικότερη ιδιότητα του όζοντος είναι η ισχυρή οξειδωτική του δράση, γεγονός που το καθιστά ως μια από τις πρώτες επιλογές όταν απαιτείται η εκτέλεση ισχυρά οξειδωτικών αντιδράσεων. Το όζον δρα πάνω στα αιωρούμενα ή διαλυμένα σωματίδια στο απόβλητο με άμεση ή έμμεση οξείδωση, με οζονόλυση και με κατάλυση. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι τα ακόλουθα:[15]

- Αποτελεί το ισχυρότερο χημικό οξειδωτικό μέσο. Συγκεκριμένα το δυναμικό οξειδοαναγωγής του O<sub>3</sub> (2,07 – 2,8 V ανάλογα με το μηχανισμό δράσης του), είναι μεγαλύτερο από του Cl<sub>2</sub> (~1.36 V) και του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~ 1,77 V).

- Μπορεί και έχει δύο μηχανισμούς δράσης, τον μηχανισμό της οζονόλυσης και τον μηχανισμό της παραγωγής υδροξυλικών ριζών. Οπότε παρουσιάζει και μια αυξημένη εκλεκτικότητα ως προς το είδος των οργανικών ενώσεων που οξειδώνει.

- Το όζον παράγεται μόνο επί τόπου και έτσι οι παραγόμενες ποσότητες μπορούν να προσαρμοστούν κάθε φορά στις αντίστοιχες απαιτήσεις της οξείδωσης των αποβλήτων, δηλαδή μια μονάδα παραγωγής  $O_3$  χαρακτηρίζεται από ευελιξία

- Δεν απαιτείται η αποθήκευση του σε δεξαμενές, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται η οικονομία χώρου και η αποφυγή σπατάλης χρημάτων για την αποθήκευση και συντήρηση (σε αντίθεση με το  $H_2O_2$ ).

• Κατά την οξείδωση δεν παράγονται επικίνδυνα ή και καρκινογόνα παραπροϊόντα (όπως μπορεί να συμβεί με το  $Cl_2$ ).

Όμως, η χρήση του όζοντος εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα, τα σημαντικότερα των οποίων είναι:

- Η υπολειμματική ποσότητα του όζοντος που δεν διαλύθηκε στο υγρό απόβλητο και έχει μεταβεί στα απαέρια της διεργασίας είτε χρειάζεται καταστροφή, είτε περαιτέρω επεξεργασία αν πρόκειται να ανακυκλωθεί.

- Η συσκευή παραγωγής όζοντος απαιτεί στην τροφοδοσία την ύπαρξη αέρα ή οξυγόνου απαλλαγμένου από κάθε ίχνος υγρασίας ή σκόνης. Ακόμη και μικροποσότητες των τελευταίων μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ζημιές στην εγκατάσταση.

.- Το όζον είναι ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο και πρέπει να ληφθεί ιδιαίτερη προσοχή καθώς τυχόν διαρροή του μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται τα κύρια παραπροϊόντα του οζονισμού

### Principal Known Byproducts of Ozonation

Disinfectant Byproducts	
<b>Aldehydes</b>	<b>Aldo- and Ketoacids</b>
Formaldehyde	Pyruvic acid
Acetaldehyde	<b>Brominated Byproducts*</b>
Glyoxal	Bromate ion
Methyl Glyoxal	Bromoform
<b>Acids</b>	Brominated acetic acids
Oxalic acid	Bromopicrin
Succinic acid	Brominated acetonitriles
Formic acid	<b>Others</b>
Acetic acid	Hydrogen peroxide

\*Brominated byproducts are produced only in waters containing bromide ion

### 2.3 Η παραγωγή του όζοντος

Το όζον παράγεται με πολλούς τρόπους, από τον αέρα με υπεριώδη ακτινοβολία, με έντονη θέρμανση αερίου οξυγόνου ή σαν παραπροϊόν σε ηλεκτρολυτικές και χημικές διεργασίες. Αυτές οι μέθοδοι όμως δεν έχουν τεχνικό ενδιαφέρον επειδή παράγουν μικρούς όγκους όζοντος και με πολύ μικρή απόδοση. Στην πράξη το όζον παράγεται πάντα από οξυγόνο ή αέρα υπό την επίδραση μιας ηλεκτρικής εκκένωσης γνωστή σαν διεργασία Siemens.

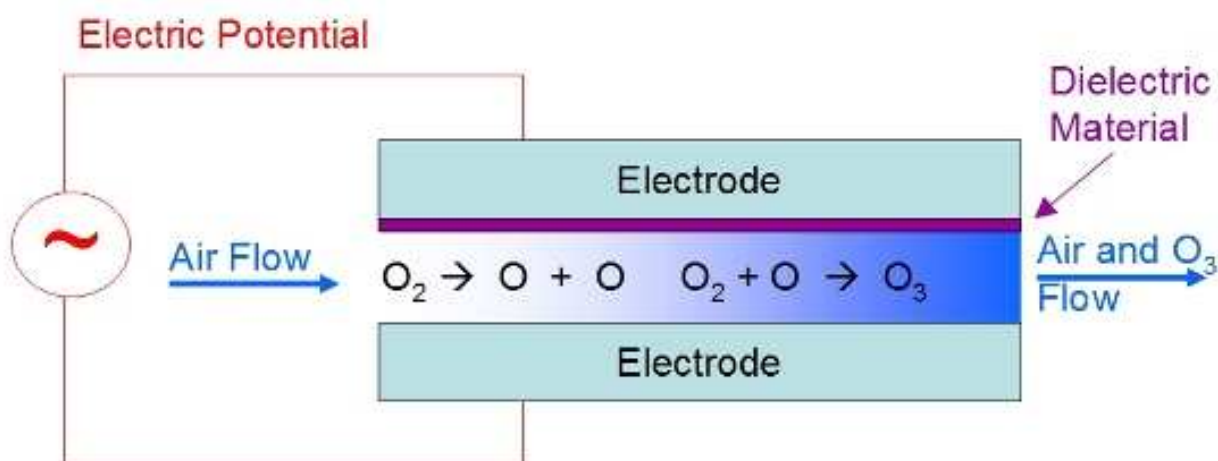
Πίνακας 2.3 .Τεχνολογίες γεννήτριας όζοντος

<b>Parameter</b>	<b>UV</b>	<b>CD</b>
Maximum ozone production rate	1.94 gr/kWh (using 185 nm bulb)	55 gr/kWh (from dry air)
Concentration of ozone <sup>1</sup> in output gas	1.8 gr/m: ~0.14% by weight <sup>2</sup>	12-60 gr/m: ~0.1%~4.8% by weight <sup>2</sup>
Energy required to generate 1 kg of ozone	44 kWh	6-8 kWh
Ozone production	Variable decline	Constant
Capital costs	Low	Moderate
Ozone solubility	Very low	High
Operating costs (electrical energy)	High	Low

#### Ozone generation--UV vs. corona discharge (CD)

1. The concentration of ozone gas is determined at a standard room temperature of 20°C (68°F) and a standard pressure of 1 atmosphere (101 KkPa).
2. 1.0% by weight is equal to 12.07 gr/m<sup>3</sup>.

Σε αυτή την διεργασία που πιο πολύ μιμείται την φυσική σύνθεση του όζοντος στον αέρα από ηλεκτρικές εκκενώσεις (αστραπές) . το οξυγόνο ή ο αέρας κυκλοφορούν ανάμεσα σε δύο επίπεδες ή κοίλες αγωγίμες επιφάνειες ή ηλεκτρόδια, τα οποία χωρίζονται από ένα μικρού πλάτους διάστημα ομοιόμορφου πάχους που λέγεται ζώνη εκκένωσης (Εικόνα 2.3). Η μάζα του αερίου που κυκλοφορεί στη ζώνη εκκένωσης, εκτίθεται σε υψηλής τάσης εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η εκλυόμενη δε υπεριώδης λάμψη καθιστά ορατή την ύπαρξη ηλεκτρικής εκκένωσης. Αν υπάρχει μόνο το οξυγόνο ή ο αέρας ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, θα δημιουργηθεί ηλεκτρικό τόξο ισοδύναμο με βραχυκύκλωμα, όταν το ηλεκτρικό πεδίο φθάσει τη διηλεκτρική ισχύ του αερίου στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Αυτό αποφεύγεται εγκλείοντας το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα διηλεκτρικό υλικό, το οποίο καθιστά την εκκένωση ομοιόμορφη σε ολόκληρη την επιφάνεια των Ηλεκτροδίων [15]

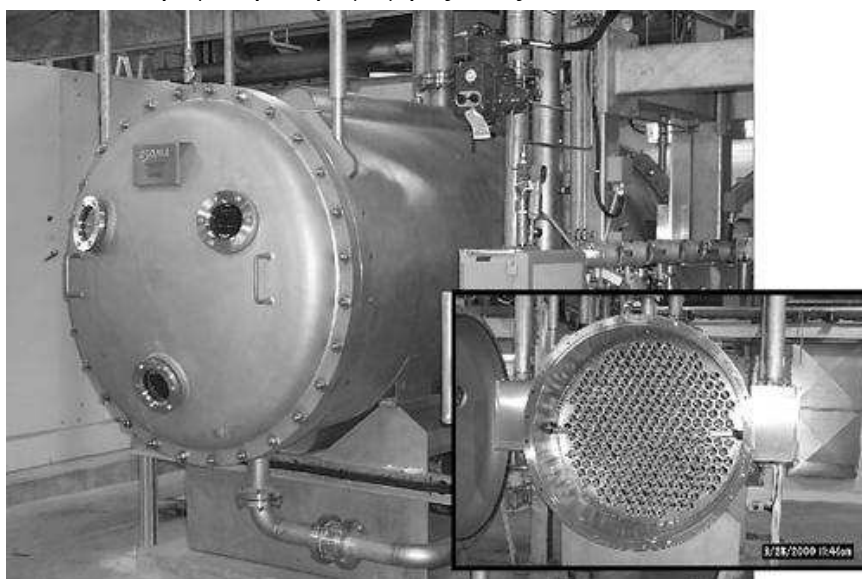


Εικόνα 2.3 Σχεδιάγραμμα γεννήτριας όζοντος

Η δημιουργία ηλεκτρικού τόξου, η οποία εμποδίζει την παραγωγή του όζοντος, μπορεί επίσης να αποφευχθεί με την επεξεργασία του αέρα ή του οξυγόνου που χρησιμοποιείται, για την βελτίωση των εξής τριών παραμέτρων:

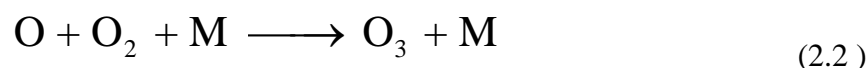
- Το αέριο πρέπει να είναι πολύ καθαρό και απαλλαγμένο από σκόνη, η οποία μεταφέροντας ηλεκτρικά φορτία ευνοεί τη δημιουργία τόξου καταναλώνοντας πολλή ενέργεια και εμποδίζοντας τη σωστή συμπεριφορά των υλικών. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει ίχνη ελαίων, τα οποία μπορεί να εναποτεθούν στις επιφάνειες.

- Το αέριο πρέπει να είναι πολύ ξηρό γιατί οι υδρατμοί ελαττώνουν τη διηλεκτρική ισχύ του ευνοώντας σχηματισμό τόξου. Επίσης, παρουσία νερού, τα οξείδια του αζώτου που προκύπτουν από την ηλεκτρική εκκένωση, ευνοούν τη δημιουργία νιτρικού οξέος που φθείρει τον εξοπλισμό και εμποδίζει τη παραγωγή όζοντος.
- Το αέριο πρέπει να είναι σε θερμοκρασία κοντά ή κάτω από αυτή του περιβάλλοντος, περίπου 20 °C, για να παρεμποδιστεί η υπερθέρμανση που πιθανόν να κατάστρεφε την παραγωγή όζοντος. [15]



Εικόνα 2.4 Γεννήτρια όζοντος εξωτερικά και εσωτερικά [ 10 ]

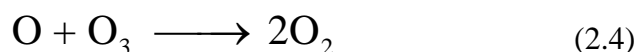
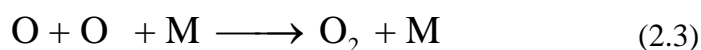
Η ηλεκτρική εκκένωση στους αυλούς έχει ως αποτέλεσμα την διάσπαση των μορίων του οξυγόνου και τον επανασυνδυασμό των δημιουργηθέντων ατόμων οξυγόνου με μόρια οξυγόνου σχηματίζοντας το όζον σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν :



Σε αυτές τις αντιδράσεις το M αντιπροσωπεύει έναν τρίτο παράγοντα σύγκρουσης όπου απορροφά την περίσσεια ενέργειας . Η θεωρητική μέγιστη απόδοση αυτή της αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας την ενέργεια σχηματισμού του όζοντος και είναι 1.22 O<sub>3</sub>/kWh .Παρόλα αυτά οι αντιδράσεις των ατόμων του οξυγόνου είναι βασικά μια διεργασία που καθορίζεται

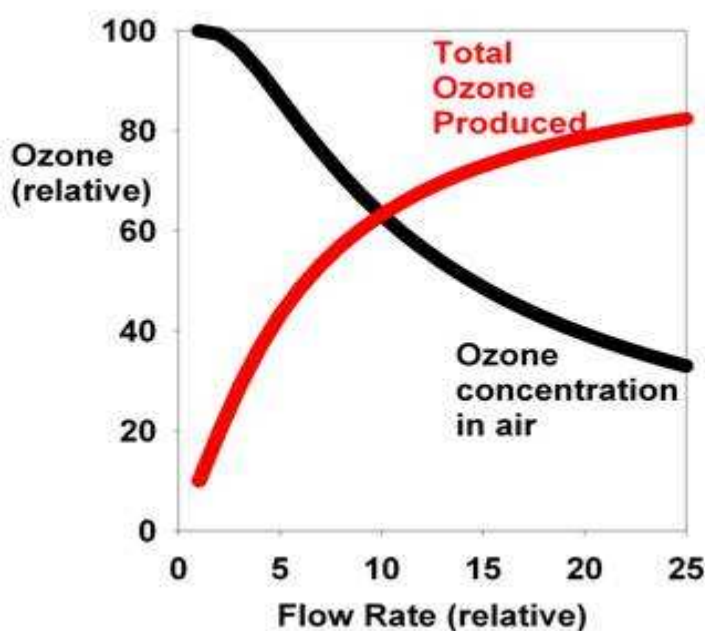


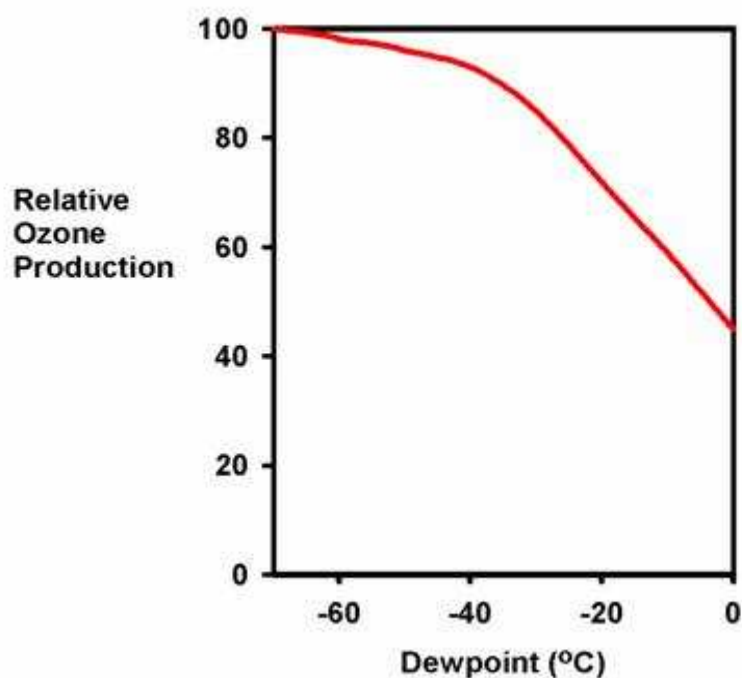
στοχαστικά , το αποτέλεσμα της οποίας καθορίζεται από το ποια είδη είναι διαθέσιμα για αντίδραση και μέρος της ενέργειας εισόδου χάνεται λόγω των παράπλευρων αντιδράσεων που φαίνονται στις παρακάτω εξισώσεις (2.3 μη παραγωγική )και 2.4 (αντίστροφη παραγωγή) Έτσι η διεργασία της δημιουργίας μπορεί να θεωρηθεί σαν μια κινητική ισορροπία



Όπως σε όλες τις περιπτώσεις ισορροπίας έτσι και η δημιουργία του όζοντος θα έχει μια περιορισμένη μέγιστη απόδοση η οποία θα καθορίζεται από τον λόγο των σταθερών της αντίδρασης. Οι γεννήτριες όζοντος στις μέρες μας έχουν μια απόδοση της τάξης των 0.05 kg O<sub>3</sub>/kWh έως 0.125 O<sub>3</sub>/kWh ανάλογα με το εάν αέρας ή καθαρό οξυγόνο χρησιμοποιείται για την παραγωγή όζοντος. Υπάρχουν λίγοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας όπου οι πιο σημαντικοί είναι

- Πίεση
- Θερμοκρασία
- Παροχή
- Υγρασία του αερίου τροφοδοσίας
- Εφαρμοσμένη ηλεκτρική τάση
- Συχνότητα της εφαρμοζόμενης υψηλής τάσης





**Table 1. The relationship between the dewpoint and the relative humidity at 70°F (21.1°C).**

Relative Humidity	Dewpoint (°C)
90	19
80	18
70	15
60	13
50	9
40	6
30	0
20	-8
6.6	-15
4.2	-20
1.5	-30
0.5	-40
0.16	-50
0.04	-60
0.01	-70
0.002	-80

Εικόνα 2.5 Παραγωγή του όζοντος συναρτήσει της παροχής / υγρασίας

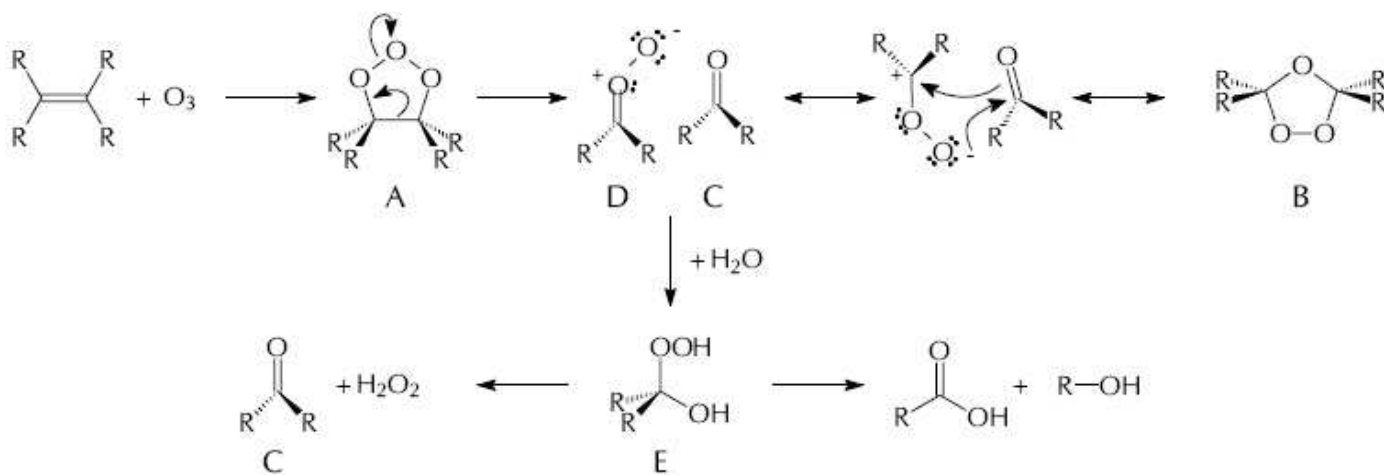
Αυξάνοντας την συχνότητα μειώνουμε την απόδοση σε όζον (ως συνάρτηση της ισχύος στην είσοδο) αλλά αυξάνεται η συγκέντρωση του όζοντος στο αέριο στην έξοδο. Ψύχοντας το μίγμα αερίων ελαττώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης 2.4 πιο πολύ από την 2.2 και έτσι μετατοπίζεται η ισορροπία την ενδόθερμης αντίδρασης παραγωγής όζοντος ( $\Delta G^0_f = 163.14 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) προς τα δεξιά πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη συγκέντρωση όζοντος

Η συγκέντρωση του όζοντος στο παραγόμενο αέριο έχει επίσης ένα μέγιστο για συγκεκριμένη ισχύ εισόδου. Αν η ισχύς είναι μεγαλύτερη από την βέλτιστη θα οδηγηθούμε σε μια αύξηση της διάσπασης του όζοντος και επομένως σε χαμηλότερη παραγωγή όζοντος. Αυτό σημαίνει ότι οι σωλήνες της γεννήτριας πρέπει να ψύχονται και η ισχύς εισόδου θα πρέπει να ελέγχεται όταν επιδιώκουμε μεγάλες αποδόσεις. Πιο αποτελεσματικός σχεδιασμός των γεννητριών έχει οδηγήσει σε υψηλότερες αποδόσεις των γεννητριών και σήμερα είναι δυνατόν να πετύχουμε συγκέντρωση όζοντος μέχρι και 10% στο παραγόμενο αέριο όταν χρησιμοποιούμε αέρα και μέχρι 16 % όταν χρησιμοποιούμε οξυγόνο

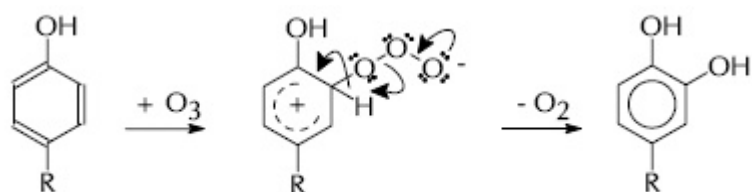
Μία άλλη βελτίωση αφορά την σχεδίαση των αυλών εκκένωσης , όπου συνήθως αποτελούνται από ένα μέταλλο (το ηλεκτρόδιο ) καλυμμένο με γυαλί (το διηλεκτρικό) αυλό. Παραδοσιακά χρησιμοποιούντα γυάλινοι σωλήνες χημικά καλυμμένοι με αλουμίνιο αλλά ένα νέο επίπεδο ανοξειδώτου χάλυβα αποδείχθηκε ανώτερο , με σημαντικά χαμηλότερο κόστος συντήρησης .[10]

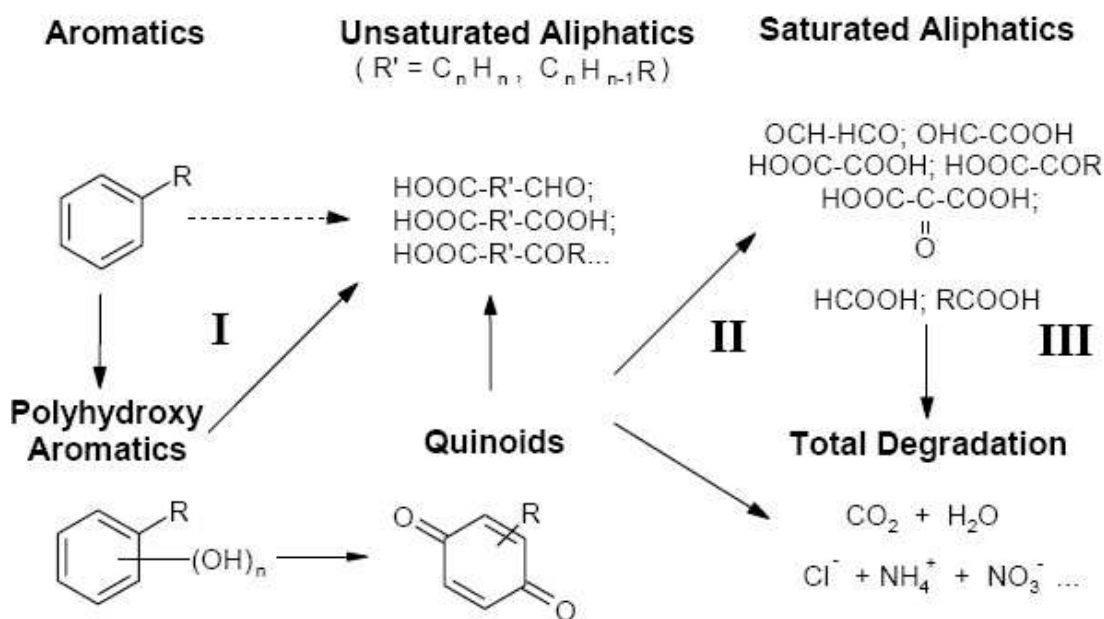
## 2.4 Μηχανισμός Οζονόλυσης

Το όζον αντιδρά απευθείας με ένα οργανικό συστατικό μέσω ηλεκτρονιοφιλικής επίθεσης , είτε μέσω του μηχανισμού Criegee ,είτε με έναν εναλλακτικό μηχανισμό .Για την οξείδωση των αρωματικών δακτυλίων στον μηχανισμό Criegee ένα προϊόν A σχηματίζεται μετά το άνοιγμα του δακτυλίου και με αναδιάταξη οδηγούμαστε στο ενδιάμεσο B .Ανάμεσα σε αυτά σχηματίζονται αλδεύδες C .Από εδώ στα υδατικά διαλύματα μπορεί να σχηματιστεί το ενδιάμεσο E που τελικά οδηγεί στα καρβοξύλια, σε αλκοόλες ή αλδεύδες .Στην αντίδραση με αρωματικά συστατικά επιπλέον παίρνει μέρος εκτός από την απαλοιφή του οξυγόνου η αντίδραση παραγωγής φαινολών. Μετά την παραγωγή της υδροκινόνης περαιτέρω οξείδωση οδηγεί στην κινόνη η οποία έπειτα αντιδρά με τον μηχανισμό Criegee που οδηγεί σε προϊόντα με ανοικτούς δακτυλίους [10]



Εικόνα 2.6 Μηχανισμός Criegee για την οξείδωση με όζον των αλκενίων

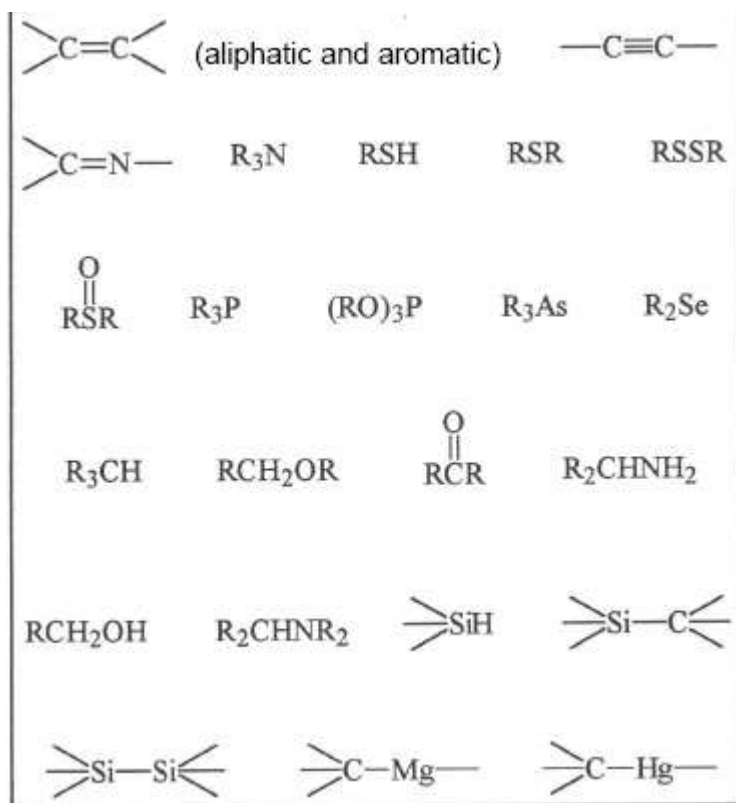




Εικόνα 2.7 Ηλεκτρονιοφιλική επίθεση του όζοντος σε ένα αρωματικό συστατικό

Το αρχικό βήμα του μηχανισμού αντίδρασης Criegee που είναι η ηλεκτρονιοφιλική επίθεση υποδηλώνει ότι συστατικά που έχουν μια ειδική περιοχή με υψηλή πυκνότητα  $\pi$ -ηλεκτρονίων θα αντιδρούν γρηγορότερα με το όζον αναφορικά με συστατικά που δεν έχουν αυτή την περιοχή. Παράδειγμα τέτοιων συστατικών είναι οι αμίνες, φαινόλες, τα αζοχρώματα και τα αλκένια.

Γενικά το όζον είναι πολύ ενεργό ως προς τα συστατικά που ενσωματώνουν έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς και που έχουν αντικαταστάτες για την απελευθέρωση ηλεκτρονίων. Το πρότυπο αντικατάστασης των οργανικών συστατικών έχει μεγάλη επίδραση στον ρυθμό της αντίδρασης αυτών των συστατικών, μεγαλώνοντας ή μειώνοντας την ενεργεία ενεργοποίησης. Η εκλεκτικότητα φαίνεται να είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Στην εικόνα 2.8 φαίνονται οι ενώσεις που είναι «ανοιχτές» στην επίθεση του όζοντος.



Εικόνα 2.8 Οργανικές ενώσεις «ανοιχτές» στην επίθεση του όζοντος [10]

## 2.5 Η Χημεία των ριζών που προέρχονται από το όζον

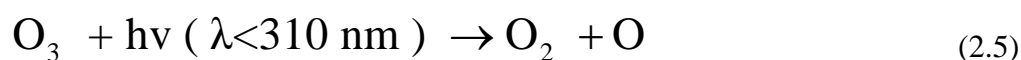
Ήδη από το 1930 είχε σημειωθεί ότι η κινητική της αντίδρασης της διεργασίας της οξειδωσης με όζον δεν ακολουθούσε σε όλες τις περιπτώσεις κινητική πρώτης τάξης (συνδυασμένη με πιθανό περιορισμό στην μεταφορά μάζας), όπως θα περιμέναμε από τον μηχανισμό της αντίδρασης που είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο 2.4

Επίσης προϊόντα της αντίδρασης ταυτοποιώντας έναν αριθμό από δευτερεύοντα οξειδωτικά, μας έδειξαν ότι ένας δεύτερος μηχανισμός πρέπει να ληφθεί υπόψη. Ένα μεγάλο βήμα μπροστά στην κατανόηση της διεργασίας της οξειδωσης με όζον έγινε στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και στις αρχές του 80 όταν η ομάδα το καθηγητή Jurg Hoigne [16,17] από την Ελβετία ερεύνησε με μεγάλη λεπτομέρεια τον μηχανισμό της αυτό-αποδόμησης του όζοντος στο νερό. Οι μελέτες τους βασίστηκαν σε παλιότερες όπως αυτές του Weiss και έδωσε σημασία στις πολύπλοκες αντιδράσεις οι οποίες ακολουθούνται από την αποδομήση του όζοντος στα υδατικά διαλύματα. Προσεχτική επιλογή των διαφορετικών συστατικών που

ταυτοποιήθηκαν και ο ποσοτικός προσδιορισμός των διαφορετικών μηχανισμών όπου εμπλέκονται οι ελεύθερες ρίζες στην διεργασία, επέτρεψε σε αυτή την ομάδα να ποσοτικοποιήσει τους ρυθμούς της αντίδρασης και να καταλήξει σε σημαντικά συμπεράσματα για τους μηχανισμούς της αντίδρασης που ακόμα ισχύουν.

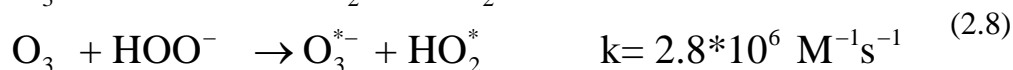
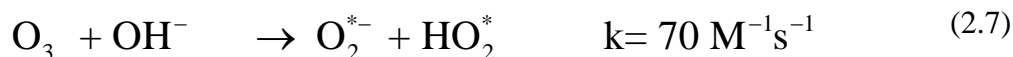
Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από τα πειράματα χρησιμοποιούνται ακόμα σαν σημείο αναφοράς στην πειραματική γνώση των διεργασιών που σχετίζονται με το όζον. Φαίνεται ότι υπάρχουν τρία μονοπάτια για την αποδόμηση του όζοντος στο νερό οι οποίες προέρχονται από την αντίδραση με το ανιόν υδροξυλίου, το ιόν υδροπεροξυλίου και από την UV ακτινοβολία αντίστοιχα

Η διάσπαση του όζοντος από την UV ακτινοβολία είναι η πιο εύκολη να περιγράφει. Ένα φωτόνιο σπάει τον δεσμό O-O στο μόριο του όζοντος, παράγοντας έτσι οξυγόνο O<sub>2</sub> και ένα άτομο οξυγόνου ( O ) αντιστρέφοντας την αντίδραση σύνθεσης όζοντος με τον τρόπο που φαίνεται στην εξίσωση 2.5. Αυτό το άτομο του οξυγόνου αντιδρά με ένα μόριο νερού και σχηματίζει δύο ρίζες υδροξυλίου



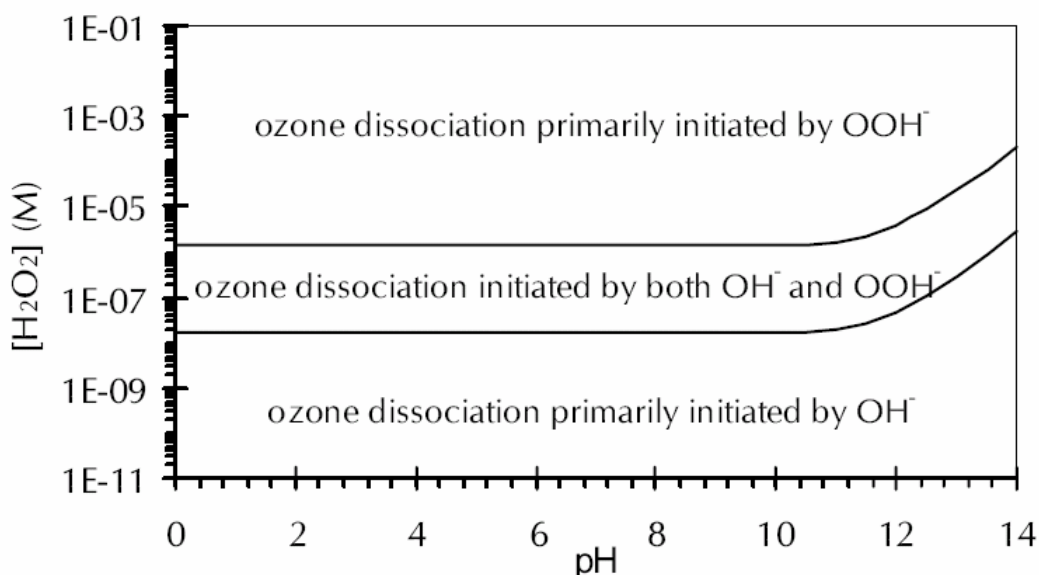
Οι αντιδράσεις αποδόμησης που ξεκινούν από τα OH<sup>-</sup> και HOO<sup>-</sup> ξεκινούν με μία επίθεση ενός από τα παραπάνω ανιόντα σε ένα μόριο όζοντος (αντιδράσεις 2.7 και 2.8) με αποτέλεσμα δύο ενδιάμεσες ρίζες:

Το ανιόν υπεροξειδίου O<sub>2</sub><sup>\*-</sup> και το οζονίδιο ανιόν O<sub>3</sub><sup>\*-</sup>. Από αυτές τις αντιδράσεις η αντίδραση 2.8 η οποία είναι μια αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου είναι πολύ ταχύτερη από την «κανονική» αντίδραση του όζοντος με το ανιόν υδροξυλίου (αντίδραση 2.7) όπως μπορούμε να δούμε και από την σταθερά της αντίδρασης k



Έτσι παρά την αφθονία των ριζών υδροξυλίου στα υδατικά διαλύματα, η αποσύνθεση του όζοντος στις προχωρημένες μεθόδους απορρύπανσης (AOP) συνήθως προέρχεται κυρίως από την αντίδραση με το HOO<sup>-</sup>, εξαρτάται από το pH και την συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στην εικόνα 2.9 σημειώνεται το κύριο είδος που είναι υπεύθυνο για την αποσύνθεση του όζοντος (για >90%) σαν συνάρτηση του pH και της αρχικής συγκέντρωσης H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Μπορεί κανείς να δει πως

ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις  $\text{H}_2\text{O}_2$  η αντίδραση 2.8 θα είναι κύριο μονοπάτι διάσπασης του όζοντος. Λαμβάνοντας υπόψη μας ότι κατά την διάρκεια της αποδόμησης του όζοντος μικρές ποσότητες ιόντων υπεροξειδίου του υδρογόνου σχηματίζονται σαν παραπροϊόντα, η κινητική της αυτό-καταλυτικής αποδόμησης του όζοντος που παρατηρήθηκε στο παρελθόν έχει μερικώς εξηγηθεί



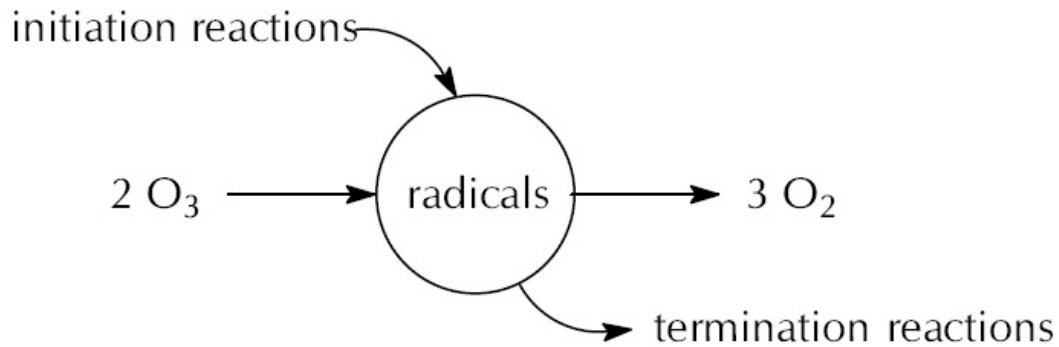
Εικόνα 2.9 Αποδόμηση του όζοντος ως προς το pH και  $\text{H}_2\text{O}_2$  [10]

Μετά από την πρώτη αντίδραση αποδόμησης (είτε είναι η αντίδραση 2.8 είτε η 2.7 μια σύνθετη ακολουθία από αντιδράσεις οδηγεί στην μετατροπή του όζοντος σε οξυγόνο. Τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα εδώ είναι τα υπεروπεροξειδία και οι ρίζες υδροξυλίου. Η ακολουθία των αντιδράσεων φαίνεται πολύ πολύπλοκη αλλά ο γενικός μηχανισμός της αποδόμησης του όζοντος είναι εύκολο να κατανοηθεί όταν σχεδιάσουμε αυτές τις αλυσίδες των αντιδράσεων σε ένα διάγραμμα – κύκλου

Όπως οι εικόνες 2.11 και 2.12

Μια περίληψη των τριών αυτών διαγραμμάτων φαίνεται στην εικόνα 2.10



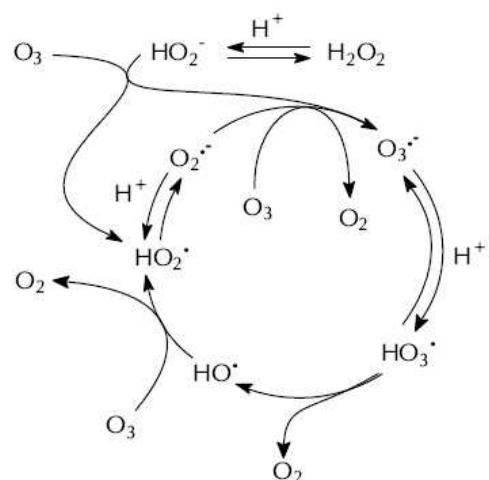
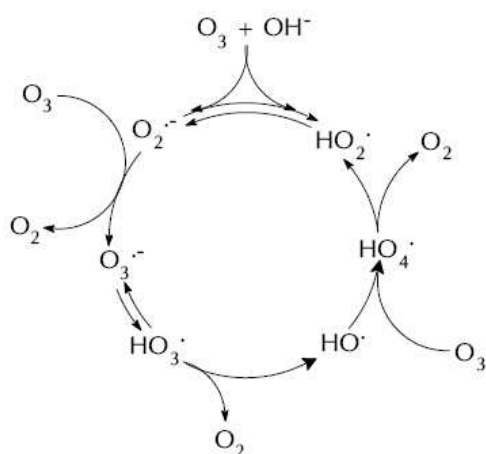


Εικόνα 2.10 . Απλοποιημένη αναπαράσταση της κινητικής της αποδόμησης του όζοντος όπως δίνεται στα σχήματα 2.11 και 2.12 [10]

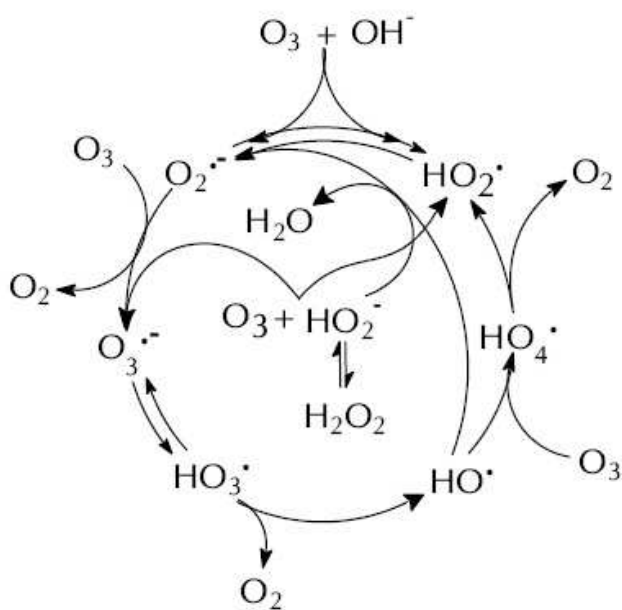
Από αριστερά στα δεξιά παρουσιάζεται η αντίδραση  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

Αυτή η αντίδραση παρόλα αυτά πραγματοποιείται μόνο όταν υπάρχουν ρίζες. Οι ρίζες παράγονται από την αντίδραση εκκίνησης και απομακρύνονται με τις αντιδράσεις τερματισμού . Ο λόγος των αντιδράσεων από την αρχή ως τον τερματισμό (Επανασχηματισμός των ριζών που παράγει μόρια ) καθορίζει την ολική συγκέντρωση σε ρίζες του διαλύματος .Σε όλα τα διαγράμματα ένα βέλος αντιπροσωπεύει μια αντίδραση και ένα διπλό βέλος μας δείχνει μια ισορροπία

Οι ρίζες που βρίσκονται σαν ενδιάμεσα στον κύκλο διάσπασης του όζοντος ( σχήμα 2.11και 2.12 ) μας δίνουν όλο το σχέδιο , μια λεπτομερής περιγραφή των αντιδράσεων που κάνουν αυτούς τους κύκλους δεν μπορεί να γίνει στα πλαίσια αυτής της εργασίας παρόλα αυτά, οι ρίζες που προκύπτουν σαν προϊόντα είναι πολύ ενεργές και τείνουν να γίνουν σημαντικά δευτερεύοντα οξειδωτικά τα οποία μπορεί να είναι υπεύθυνα για ένα σημαντικό μέρος της αποδόμησης των οργανικών συστατικών που παρατηρείται κατά την διεργασία της οξείδωσης με όζον.



Εικόνα 2.11 . Διάγραμμα για την αποδόμηση που προέρχεται από το  $\text{OH}^\cdot$  (αριστερά ) και την αποδόμηση που προέρχεται από το  $\text{HOO}^\cdot$  δεξιά. Και στα δύο σχήματα κάθε βέλος αναπαριστάει μία αντίδραση και κάθε διπλό βέλος υποδηλώνει ισορροπία. Το  $\text{HOO}^\cdot$  είναι ο εναρκτήριο παράγοντας της ακολουθίας της αντίδρασης στα δεξιά σαν ανάλογο με την κατάσταση με το την βάση  $\text{OH}^-$  που προέρχεται από το νερό. Το  $\text{HOO}^\cdot$  είναι το αντιδρών είδος στην περίπτωση που έχουμε εκκίνηση αποδόμηση του όζοντος από  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Οι μηχανισμοί των δύο αντιδράσεων εκκίνησης παρόλα αυτά είναι διαφορετικοί



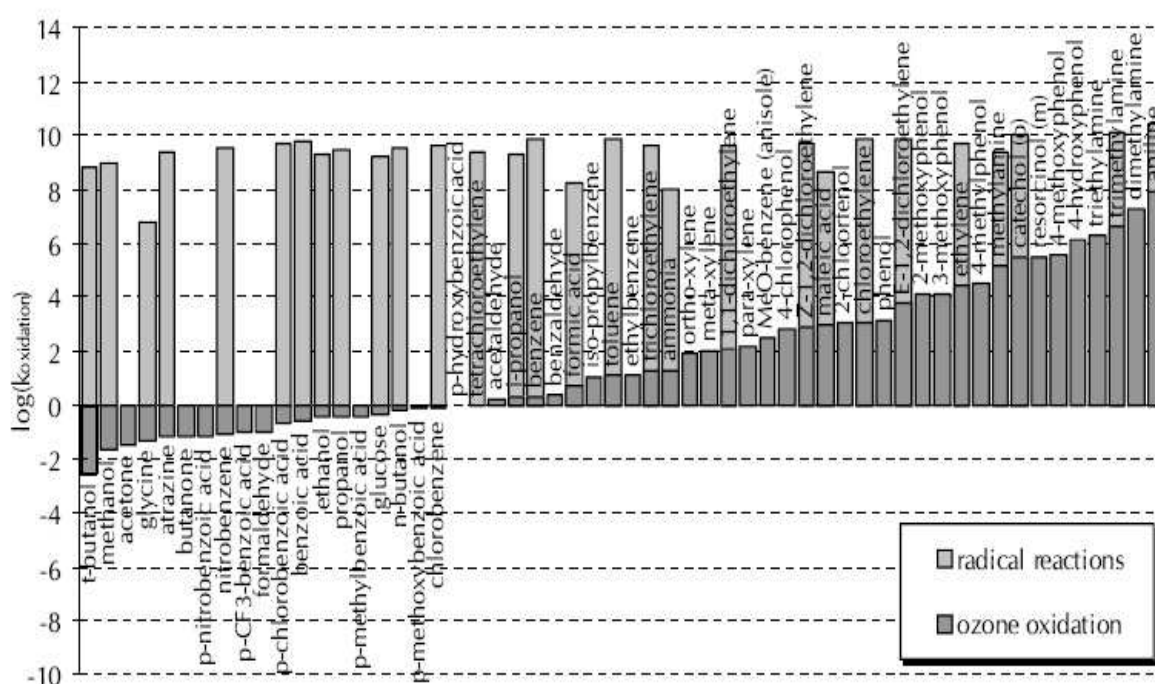
Εικόνα 2.12. Σχηματικά η αντίδραση όπου συμμετέχουν τόσο το  $\text{OH}^\cdot$  όσο και το  $\text{HOO}^\cdot$  ως μονοπάτια για την διάσπαση του όζοντος όπως φάνηκε και στην εικόνα 2.10

Οι ρίζες που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση του όζοντος θα αντιδράσουν με ένα διαφορετικό μονοπάτι από ότι το όζον ή το υπεροξείδιο μόνα τους , με φυσικό επακόλουθο διαφορές στην εκλεκτικότητα της αποδόμησης. Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω κατευθύνοντας τον μηχανισμό της οξείδωσης είναι δυνατόν να κατευθύνουμε την εκλεκτικότητα της διεργασίας της οξείδωσης σε μία συγκεκριμένη διεύθυνση

Η ολική συγκέντρωση σε ρίζες καθορίζεται από την αναλογία με την οποία οι ρίζες δημιουργούνται (initiation reactions) και απομακρύνονται (αντιδράσεις τερματισμού) . Σε κλίμακα μικρό-χρόνου (μικρή σχετικά με τον χρόνο που χρειάζεται για την αποδόμηση των οργανικών συστατικών ) μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ισχύει μια προσέγγιση σταθερής κατάστασης . Σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση των

ριζών μπορεί να εκτιμηθεί όταν οι σχετικές σταθερές των αντιδράσεων είναι γνωστές . Στην περίπτωση του δυναμικού συστήματος , η επίλυση του πολύπλοκου συστήματος των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν την διεργασία της οξείδωσης είναι δύσκολη και μόνο πρόσφατα έγινε δυνατή χωρίς την «δαπάνη» μεγάλου υπολογιστικού χρόνου

Γενικά η συγκέντρωση των ριζών μπορεί να είναι πολύ χαμηλή . Παρόλα αυτά οι υψηλές κινητικές σταθερές για τις αντιδράσεις των ριζών με τα οργανικά συστατικά μπορούν να κάνουν την συνεισφορά των αντιδράσεων των ριζών στο ολικό μονοπάτι απόδομησης σημαντική. (Συγκρίνοντας την συνεισφορά ακόμα και της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης  $\text{HOO}^\cdot$  όπως φάνηκε στην εικόνα 2.9 στην αποδόμηση του όζοντος ). Ένα πρώτο βήμα για την εξακρίβωση της σημαντικότητας των διαφορετικών διεργασιών προϋποθέτει τον υπολογισμό της αναλογίας των αντιδράσεων εκκίνησης (οι αντιδράσεις παραγωγής ριζών ) ως προς τον λόγο της απευθείας οξείδωσης των οργανικών συστατικών από το όζον



Εικόνα 2.13 .Σταθερές αντίδρασης οργανικών με όζον και ρίζες . [16]

Οι ρίζες που δημιουργούνται σαν δευτερεύοντα οξειδωτικά ,όπως οι ρίζες υδροξυλίου και επίσης το ανιόν υπέρ-οξειδίου είναι πολύ ενεργές ( Οι σταθερές της αντίδρασης για τις αντιδράσεις αυτές μας δείχνουν μια διεργασία που περιορίζεται από την διάχυση –diffusion limited processes ) αλλά λιγότερο ειδικές ως προς τον

τρόπο που ενεργούν. Και οι δυο ακόμη ενεργούν σαν ηλεκτρονιοφιλικές όμως με μια πολύ μικρή προτίμηση για περιοχές υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων στα μόρια που στοχεύουν. Εν μέρει λόγω της υψηλής ενεργότητας οι ρίζες δύσκολα δείχνουν κάποια εκλεκτικότητα μεταξύ των αντιδράσεων τους. Αυτό μπορεί να φανεί στην εικόνα 2.13 όπου οι σταθερές αντίδρασης τόσο για την απευθείας όσο και για την αντίδραση μέσω ριζών έχει σχεδιαστεί. Αυτές οι παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι η εκλεκτικότητα των διεργασιών οξειδωσης που βασίζονται στο όζον μπορεί να αλλάξει επιλέγοντας τις συνθήκες της αντίδρασης με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε τα κύρια οξειδωτικά είτε το όζον είτε ένα δευτερεύον οξειδωτικό που προέρχεται από το όζον (κάποια από τις ρίζες που φαίνονται στο σχήμα 2.11 )

Παρακολουθώντας το διάγραμμα 2.12 μπορούμε να δούμε ότι είναι διαθέσιμες πολλές επιλογές για την αύξηση της σχετικής σημαντικότητας των διεργασιών των ριζών. Στην πρώτη θέση οι αντιδράσεις των ριζών μπορούν να προαχθούν αυξάνοντας τον ρυθμό των αρχικών αντιδράσεων πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας το pH. Έπειτα μπορεί να προστεθεί υπεροξείδιο του υδρογόνου αφού το ανιόν αυτού του συστατικού μπορεί να αυξήσει σημαντικά τον ρυθμό παραγωγής ριζών όπως φαίνεται στην εξίσωση 2.6 και στην εικόνα 2.11. Ο ρόλος του υπεροξειδίου του υδρογόνου στον σχηματισμό των ριζών φαίνεται στο δεξιό μέρος της εικόνας 2.11. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι λόγω της αντίδρασης τερματισμού στην οποία δύο ρίζες υδροξυλίου συνδυάζονται να σχηματίσουν υπεροξείδιο του υδρογόνου, μια μικρή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου θα υπάρχει πάντα κατά την διεργασία της οξειδωσης με όζον, έτσι θα οδηγήσει στην κινητική αυτό-καταλυτική αποδόμηση για την καταστροφή του όζοντος που σημειώσαμε στο ξεκίνημα αυτής της παραγράφου. Τελικά η συγκέντρωση των ριζών μπορεί επίσης να αυξηθεί εμποδίζοντας τις αντιδράσεις τερματισμού (στις οποίες δύο ρίζες συνδυάζονται σε ένα μόριο). Για αυτό και η παρουσία παγίδων των ριζών πρέπει να προλαμβάνεται.

Έχοντας δείξει τις επιλογές για την αύξηση της συγκέντρωσης των ριζών για να επιτύχουμε μια οξείδωση όπου η διεργασία βασίζεται στις ρίζες είναι ξεκάθαρο με ποιους τρόπους μια διεργασία μόνο με όζον μπορεί να πραγματοποιηθεί. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να αποτραπούν οι αρχικές αντιδράσεις (χαμηλό pH, απουσία UV ακτινοβολίας, όχι υπεροξείδιο του υδρογόνου) και οι αντιδράσεις τερματισμού πρέπει να ενισχυθούν. (Προσθέτοντας ανθρακικό άλας, φωσφορικό άλας ή οργανικές παγίδες υδροξυλίου όπως η τ-βουτανόλη) [10]

Ο σχεδιασμός αντιδραστήρων μπορεί να βοηθήσει να ελέγξουμε την απόδοση των αρχικών αντιδράσεων . Για παράδειγμα η αρχική αντίδραση του ανιόντος υπεροξειδίου μπορεί να περιοριστεί από τον ρυθμό της διάχυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην επιφάνεια των φυσαλίδων. Έτσι μια απευθείας αντίδραση ευνοείται από έναν υψηλό ρυθμό μεταφοράς μάζας του όζοντος και η παραγωγή ριζών ευνοείται όταν επιβάλλεται περιορισμός στην μεταφορά της μάζας .

Όπως φαίνεται και παραπάνω οι ρίζες σχεδόν πάντα εμπλέκονται στην διεργασία της οξειδωσης με την χρήση όζοντος ,εφόσον είναι ενδιάμεσα που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της αποδομησης του όζοντος .Οι πιο σημαντικές ρίζες που βρίσκονται σε ένα διάλυμα που περιέχει όζον είναι η ρίζα υδροξυλίου και η ρίζα υπεροξειδίου καθώς και η ρίζα υδροπεροξειδίου . Μερικά χαρακτηριστικά (όπως οξύτητα σταθερά pKa , ενέργεια δημιουργίας ) αυτών αλλά και ενός αριθμού άλλων σημαντικών ειδών φαίνονται στον πίνακα 2.4

Πίνακας 2.4 Μερικά χαρακτηριστικά είδη που υπάρχουν κατά την αποσύνθεση του όζοντος [10]

**Table 2.2 Some characteristics of reactive species present during ozone decomposition.**

species	name	pK <sub>A</sub> <sup>[144]</sup>	E <sub>red</sub> <sup>[151, 152]</sup> (V, vs NHE)	ΔG <sup>b<sub>f</sub></sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	remarks
O <sub>3</sub>	ozone	-	1.66 <sup>a</sup>	163	electrophile
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hydrogen peroxide	11.8	1.35 <sup>a</sup>	139	
HO•	hydroxyl	11.9	2.32 <sup>b</sup>	13	electrophile
HOO•	hydroperoxyl	4.8	0.64 <sup>b</sup>		
O <sub>2</sub> • <sup>-</sup>	superoxide	-			nucleophile
O• <sup>-</sup>	oxide	-	1.73 <sup>b</sup>	96	nucleophile

<sup>a</sup>two-electron reduction potentials, <sup>b</sup>one-electron reduction potentials, in water at pH = 7, T = 25 °C.

## 2.6 Διαλυτότητα του όζοντος

Ένα χαρακτηριστικό του όζοντος είναι η χαμηλή διαλυτότητα του στο νερό .Αν και το όζον είναι αρκετές φορές πιο διαλυτό από το οξυγόνο , παρόλα αυτά η διαλυτότητα του πρέπει να εξεταστεί παράλληλα με την υψηλή ενεργότητα του όζοντος .Αποτέλεσμα αυτού είναι η μεταφορά μάζας να παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην κινητική της διεργασίας της οξείδωσης με όζον

Πίνακας 2.5 Διαλυτότητα αερίων στο νερό [10 ]

Substance		0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°
Argon	α	0.052 8	0.041 3	0.033 7	0.028 8	0.025 1	0.020 9	0.018 4
Helium	A	0.009 8	0.009 11	0.008 6	0.008 39	0.008 41	0.009 02	0.0009 42 <sup>70°</sup>
Hydrogen bromide	l	612	582		533 <sup>25°</sup>		469 <sup>50°</sup>	406 <sup>75°</sup>
Hydrogen chloride	α	512	475	442	412	385	339	
Krypton	α	0.110 5	0.081 0	0.062 6	0.051 1	0.043 3	0.035 7	
Neon	A		0.011 7 <sup>9°</sup>	0.010 6	0.010 0	0.009 48 <sup>42°</sup>		0.009 84 <sup>73°</sup>
Nitrous oxide	A		0.88	0.63				
Ozone	g · L <sup>-1</sup>	0.039 4	0.029 9 <sup>12°</sup>	0.021 0 <sup>19°</sup>	0.0139 <sup>27°</sup>	0.004 2	0	
Radon	α	0.510	0.326	0.222	0.162	0.126	0.085	
Xenon	α	0.242	0.174	0.123	0.098	0.082		

Η διαλυτότητα στο νερό οποιουδήποτε αερίου μπορεί να συσχετιστεί με την μερική πίεση του αερίου που είναι σε ισορροπία με το διάλυμα όπως καθορίζεται στην εξίσωση 2.9 όπου [ gas ] είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του αερίου ,  $p_{gas}$  η μερική πίεση και H είναι η σταθερά Henry

$$[gas]^o * H = p_{gas} \quad (2.9)$$

Η διαλυτότητα στο νερό είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει πραγματική θερμοδυναμική ισορροπία όπως απαιτείται από τον νόμο του Henry αλλά μία κατάσταση όπου μετά την ισορροπία διάλυσης του όζοντος πραγματοποιείται διάσπαση του όζοντος. Ο μηχανισμός της αποδόμησης του όζοντος αναλύθηκε εκτενέστερα στην προηγούμενη παράγραφο

Λόγω της αυτό-αποδόμησης του όζοντος ,η συγκέντρωση διαλυμένου όζοντος σε ισορροπία με την αέρια φάση που περιέχει όζον σε μια συγκεκριμένη μερική πίεση θα επηρεάζεται επίσης από τους παράγοντες που καθορίζουν την αποσύνθεση του όζοντος. Η αυτό – αποδόμηση του όζοντος επηρεάζεται εμφανώς από τις ρίζες υδροξυλίου αλλά επίσης επηρεάζεται και από κάποια άλατα. Επομένως μια ιωνεί

μόνιμη κατάσταση υπάρχει κατά την οποία η αυτό-αποδόμηση του όζοντος είναι σε ισορροπία με την μεταφορά στην διεπιφάνεια υγρού-αερίου

Πίνακας 2.6 Τιμές της σταθεράς Henry για διαφορετικές θερμοκρασίες [10]

Temp. (°C)	H (M.atm <sup>-1</sup> )	[O <sub>3</sub> ] (mg.l <sup>-1</sup> ) (P <sub>O<sub>3</sub></sub> =0.05 atm)
0	0.0223	53.5
20	0.0125	30.1
40	0.0076	18.2
60	0.0049	11.7
80	0.0033	7.9

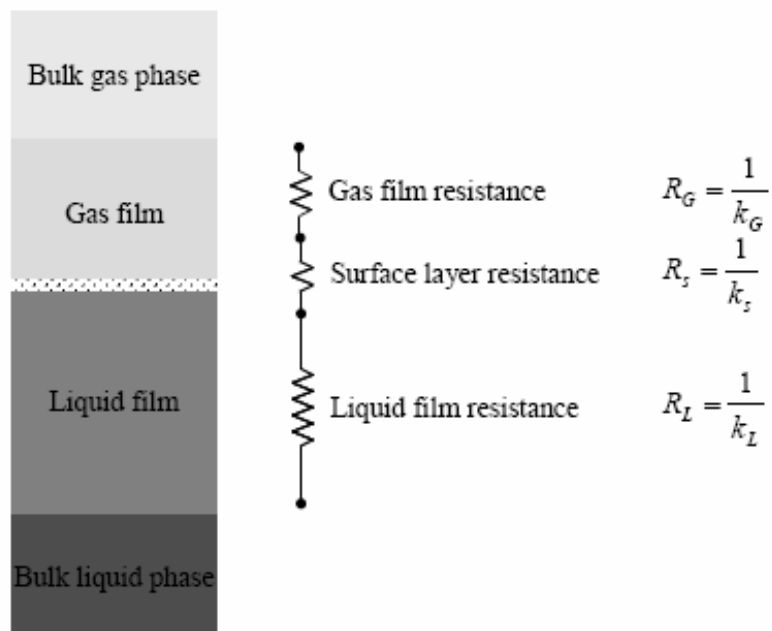
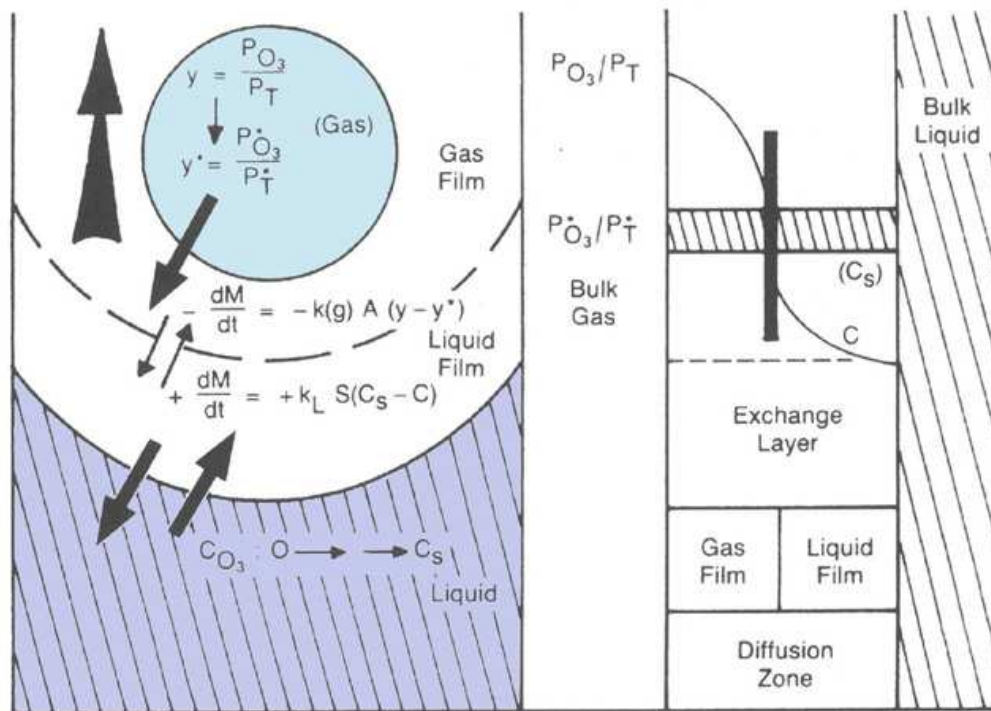
Όπως όλα τα αέρια έτσι και το όζον γίνεται λιγότερο διαλυτό όταν αυξάνει η θερμοκρασία. Σαν αποτέλεσμα της αυτό- αποδόμησης η συγκέντρωση του όζοντος στην αέρια και στην υγρή φάση δεν θα είναι μόνο μια συνάρτηση της θερμοκρασίας αλλά και του pH και της ιοντικής δύναμης επίσης. Κάτω από συνθήκες όπου η διάλυση του όζοντος είναι σημαντική συγκρινόμενη με την μεταφορά από την διεπιφάνεια αερίου / υγρού ο παρατηρούμενος συντελεστής H' θα αποκλίνει σημαντικά από τον συντελεστή του νόμο του Henry. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο παρελθόν αυτή η επίδραση είχε αγνοηθεί ή παραβλεφθεί από αρκετούς ερευνητές και έτσι αρκετές διαφορετικές τιμές μπορούν να βρεθούν για τον συντελεστή H για μια δεδομένη θερμοκρασία

Μια καλή εκτίμηση του συντελεστή διαμερισματοποίησης H' μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας την εξίσωση Roth – Sullivan [11]

$$H' = 3.8428 * 10^7 [\text{OH}^-] e^{(-2428/T)} \text{ atm.M}^{-1} \quad (2.10)$$

Οι Sotelo et Al πρότειναν μια ακόμα πιο εκτεταμένη εξίσωση στην λαμβάνεται υπόψη επίσης μια διόρθωση για την ιοντική δύναμη, αλλά η διαλυτότητα του όζοντος που υπολογίζεται με αυτή την σχέση διαφέρει ελάχιστα από την διαλυτότητα που υπολογίζεται με την εξίσωση Roth – Sullivan σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων

Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται συνοπτικά η μεταφορά μάζας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης . Σύμφωνα με τους περισσότερους ερευνητές η μεταφορά μάζας συμφωνεί με την θεωρία των δυο υμενίων (Two film theory )



Εικόνα 2.14 .Two film theory



## 2.7 Κινητική της Οζόνωσης

Όπως ήδη αναφέραμε για τον σχεδιασμό της διεργασίας της οζόνωσης απαιτείται γνώση της κινητικής της διεργασίας, δηλαδή της ταχύτητας με την οποία οι ρυπαντές ή το υλικό που υπάρχει μέσα στο νερό αντιδρούν με το όζον, είτε απευθείας είτε εμμέσως μέσω των ριζών και επομένως και η απορρόφηση όζοντος. Οι ταχύτητες της αντίδρασης μπορούν να υπολογισθούν αν είναι γνωστές οι σταθερές ταχύτητας αυτών των αντιδράσεων. Επομένως ο καθορισμός των σταθερών ταχύτητας αντιπροσωπεύει ένα κρίσιμο σημείο στον σχεδιασμό της διεργασίας. Στην πράξη η οζονόλυση είναι μια ετερογενής διεργασία όπου υπεισέρχεται η μεταφορά όζοντος από τον αέρα ή το οξυγόνο στην υδάτινη φάση και ταυτόχρονα χημικές αντιδράσεις στην υγρή φάση. Οι κινητικές αυτού του τύπου των διεργασιών μπορούν να εξακριβωθούν αν είναι γνωστή η κινητική περιοχή της απορρόφησης του όζοντος. Αυτή η διεργασία απαιτεί την γνώση της σχετικής σημαντικότητας τόσο της φυσικής όσο και της χημικής ταχύτητας (Διάχυση του όζοντος και χημικές αντιδράσεις) οι οποίες πρέπει να προσδιοριστούν ποσοτικά από τον αδιάστατο αριθμό Hatta

Για κάθε αντίδραση οργανικών με όζον στο νερό συνήθως πραγματοποιείται μια αντίδραση δευτέρας τάξεως ( Πρώτης τάξης ως προς το όζον και ως προς το συστατικό M )



Ο αντίστοιχος αριθμός Hatta ,Ha, επομένως μειώνεται στην ακόλουθη έκφραση:

$$Ha = \sqrt{\frac{k_D C_M D_{O_3}}{k_L^2}} \quad (2.12)$$

Η ρίζα αυτού του αριθμού αντιπροσωπεύει τον λόγο μεταξύ της μέγιστης αντίδρασης του όζοντος κοντά στην διεπιφάνεια του νερού (film thickness) και την μέγιστη ταχύτητα απορρόφησης (δηλαδή την απορρόφηση χωρίς αντίδραση) στην εξίσωση 2.12 τα  $k_D$  και  $k_L$  είναι παράμετροι που αντιπροσωπεύουν τις σταθερές ταχύτητας της χημικής αντίδρασης και της φυσικής διάχυσης αντίστοιχα, επομένως είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης του όζοντος με το συστατικό M και ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στην υγρή φάση. Οι τιμές τους

είναι ενδεικτικές της σημαντικότητας τόσο του φυσικού όσο και του χημικού βήματος στις αντίστοιχες ταχύτητες. Παρόλα αυτά στην εξίσωση 2.12 χρειάζονται δύο επιπλέον παράμετροι :

Η συγκέντρωση του συστατικού  $C_M$  και η διαχυτότητα του όζοντος στο νερό  $D_{O_3}$ . Η διαχυτότητα του όζοντος στο νερό μπορεί να υπολογιστεί από εμπειρικές εξισώσεις όπως αυτές των Wilke και Chang ,Matrozon et Al και Johnson και Davies .Από αυτές τις εξισώσεις η διαχυτότητα του όζοντος στους 20 C βρέθηκε να είναι ίση με  $1.62 \cdot 10^{-9}$  ,  $1.25 \cdot 10^{-9}$  και  $1.76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  αντίστοιχα [11]

Η τιμή του αριθμού Hatta , $Ha$  , καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης με όζον. Έτσι για  $Ha < 0.3$  η αντίδραση με όζον είναι αργή αντίδραση ενώ για  $Ha > 3$  έχουμε γρήγορες αντιδράσεις. Υπάρχει επίσης ένα ενδιάμεσο κινητικό καθεστώς προσδιορισμένο ως μέτριο ,όπου είναι σχετικά δύσκολο να περιγράψουμε την κινητική

Παρόλα αυτά για τις περισσότερες συχνές περιπτώσεις , οι αντιδράσεις του όζοντος στο πόσιμο νερό καθορίζονται ως αργές αντιδράσεις. Αυτό δεν σημαίνει ότι ο χρόνος που χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί ο οζονισμός είναι μεγάλος (Ο χρόνος που χρειάζεται για να έχουμε μεγάλη αποδόμηση των ρυπαντών ) ,αλλά ότι η μεταφορά της μάζας είναι γρηγορότερη από την ταχύτητα της αντίδρασης. Για παράδειγμα στις περισσότερες περιπτώσεις ο οζονισμός μικρορύπων που βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (mg/l ή  $\mu\text{g/l}$ ) βρίσκονται στην κινητική περιοχή .Σε άλλες περιπτώσεις όταν η συγκέντρωση των ρυπαντών είναι μεγαλύτερη (πχ απόβλητα που περιέχουν συστατικά που αντιδρούν πολύ γρήγορα με το όζον όπως οι φαινόλες σε υψηλές συγκεντρώσεις) , η ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων είναι ίσες ή και μεγαλύτερες από την μεταφορά μάζας και έτσι η κινητική κατάσταση είναι γρήγορη ή ακαριαία. Για την διάκριση μεταξύ των κινητικών περιοχών των γρήγορων αντιδράσεων πρέπει να καθοριστεί ένας άλλος αδιάστατος αριθμός , ο ακαριαίος παράγοντας της αντίδρασης  $E_i$

$$E_i = 1 + \frac{z D_M C_M}{D_{O_3} C_{O_3}^*} \quad (2.13)$$

Στην εξίσωση 2.13 ο  $z$  είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής της αντίδρασης όζοντος με το συστατικό (αντίδραση 2.11) ,  $D_M$  είναι η διαχυτότητα του συστατικού  $M$  στο νερό (ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Wilke and Chang)

και  $C^*_{O_3}$  είναι η διαλυτότητα του όζοντος (ή σωστότερα ορισμένη η συγκέντρωση του όζοντος στην διεπιφάνεια αερίου / υγρού). Αν είναι γνωστές οι παράμετροι των εξισώσεων 2.13 και 2.12 μπορεί εξακριβωθεί η κινητική κατάσταση και επομένως μπορεί να προσδιοριστεί και η κινητική του οζονισμού

Ο Πίνακας 2.7 μας δίνει τις κινητικές εξισώσεις που ανταποκρίνονται σε διαφορετικές κινητικές καταστάσεις που μπορούν να βρεθούν στην διεργασία της οζόνωσης. Όπως μπορούμε να συμπεράνουμε από τον πίνακα 2.7 η σταθερά της ταχύτητας, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας και η διαλυτότητα του όζοντος πρέπει να είναι προηγουμένως γνωστά για να διαπιστώσουμε την πραγματική κινητική του όζοντος.

Πίνακας 2.7 Κινητική εξίσωση και περιοχή ανάλογα με τον αριθμό Hatta [12]

Kinetic Equations and Absorption Kinetic Regimes for Second-Order Irreversible Ozone–Organic Gas–Liquid Reactions<sup>a</sup>

Kinetic regime	Kinetic equation	Conditions
Very slow	$N_{O_3} = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}) = \frac{dC_{O_3}}{dt} + \sum_i r_i$	$Ha < 0.02$ $C_{O_3} \neq 0$
Diffusional	$N_{O_3} = k_L a C_{O_3}^*$	$0.02 < Ha < 0.3$ $C_{O_3} = 0$
Fast	$N_{O_3} = k_L a \frac{Ha}{1 + Ha}$	$Ha > 3$ $C_{O_3} = 0$
Fast pseudo first order	$N_{O_3} = a C_{O_3}^* \sqrt{k_D D_{O_3} C_M}$	$3 < Ha < E_i/2$ $C_{O_3} = 0$
Instantaneous	$N_{O_3} = k_L a C_{O_3}^* E_i$	$Ha > n E_i$ $C_{O_3} = 0$

## 2.8 Αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδας

Οι αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδας χρησιμοποιούνται ευρέως για την οζόνωση τόσο στις Η.Π.Α όσο και στον υπόλοιπο κόσμο. Η μέθοδος αυτή προσφέρει το πλεονέκτημα ότι δεν χρειάζεται επιπρόσθετη ενέργεια, επιτυγχάνει υψηλό ρυθμό μεταφοράς του όζοντος, είναι μια διεργασία ευέλικτη και απλή κατά την λειτουργία της και τέλος δεν έχει κινούμενα μέρη

Οι στήλες αυτές συνήθως κατασκευάζονται με ύψος νερού μεταξύ 18-22 ποδιών ώστε να πετύχουν μια μεταφορά του όζοντος της τάξης 85-95 %. Επειδή δεν μεταφέρεται όλο το όζον στο νερό, τα απαέρια κατευθύνονται σε μια μονάδα καταστροφής του όζοντος, συνήθως αυτή είναι καταλυτική ή θερμική. Οι στήλες φυσαλίδας χρησιμοποιούν κεραμικούς διαχυτήρες ή από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο σχεδιασμός αυτών των διαχυτήρων περιλαμβάνει:

-ροή αερίου από 0.5-4.0 scfm

-Μέγιστη headloss 0.5 psig

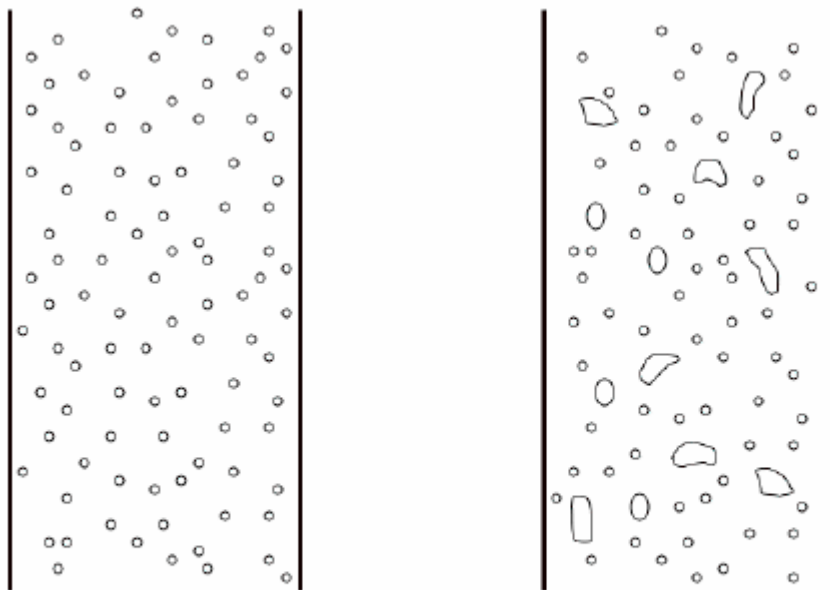
-Διαπερατότητα από 2 ως 15 cfm/ft<sup>2</sup> και πορώδες από 35-45 %

Η διάταξη της στήλης πρέπει να σχεδιάζεται έτσι ώστε να μας παρέχει υδραυλική αυλωτής ροής (plug flow ). Η διάταξη αυτή ελαχιστοποιεί τον συνολικό όγκο του αντιδραστήρα ενώ πληρεί τις απαιτήσεις του συστήματος (πχ CT για απολύμανση) Ο πίνακας που ακολουθεί συνοψίζει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αντιδραστήρων στήλης φυσαλίδων. Επίσης η απόφραξη των πόρων των διαχυτήρων μπορεί να είναι ένα πρόβλημα όταν οι δόσεις του όζοντος είναι διακοπτόμενες ή/και όταν είναι αναγκαία η οξείδωση σιδήρου ,μαγγανίου.

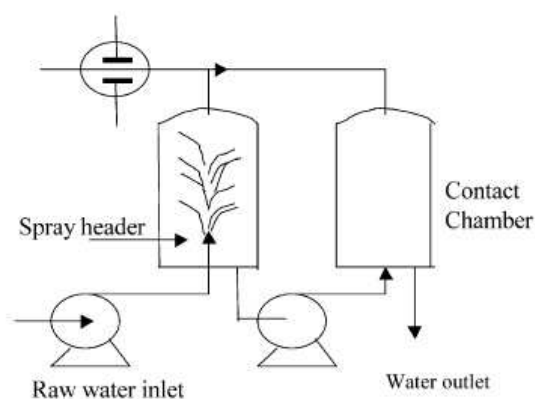
Η κατανομή των φυσαλίδων εξαρτάται από τον τύπο των διαχυτήρων που χρησιμοποιούνται αλλά και από το κενό μεταξύ τους [13]

Πίνακας 2.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαχυτήρων φυσαλίδων [13]

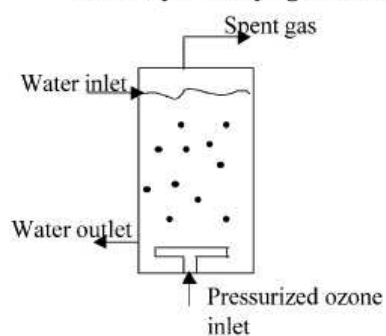
<b>Bubble Diffuser Contactor Advantages and Disadvantages</b>	
<b>Advantages</b>	<b>Disadvantages</b>
No moving parts	Deep contact basins
Effective ozone transfer	Vertical channeling of bubbles
Low hydraulic headloss	Maintenance of gaskets and piping.
Operational simplicity	



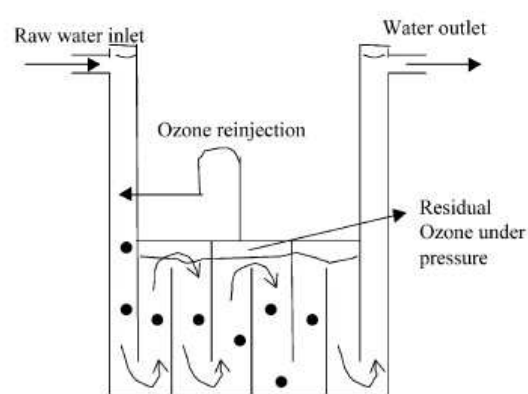
Εικόνα 2.15 Ομογενής και ετερογενής ροή σε στήλη φυσαλίδας



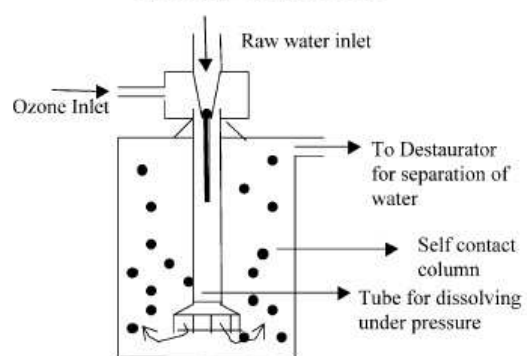
**Film Layer Purifying Chamber Process**



**Counter current bubble column**



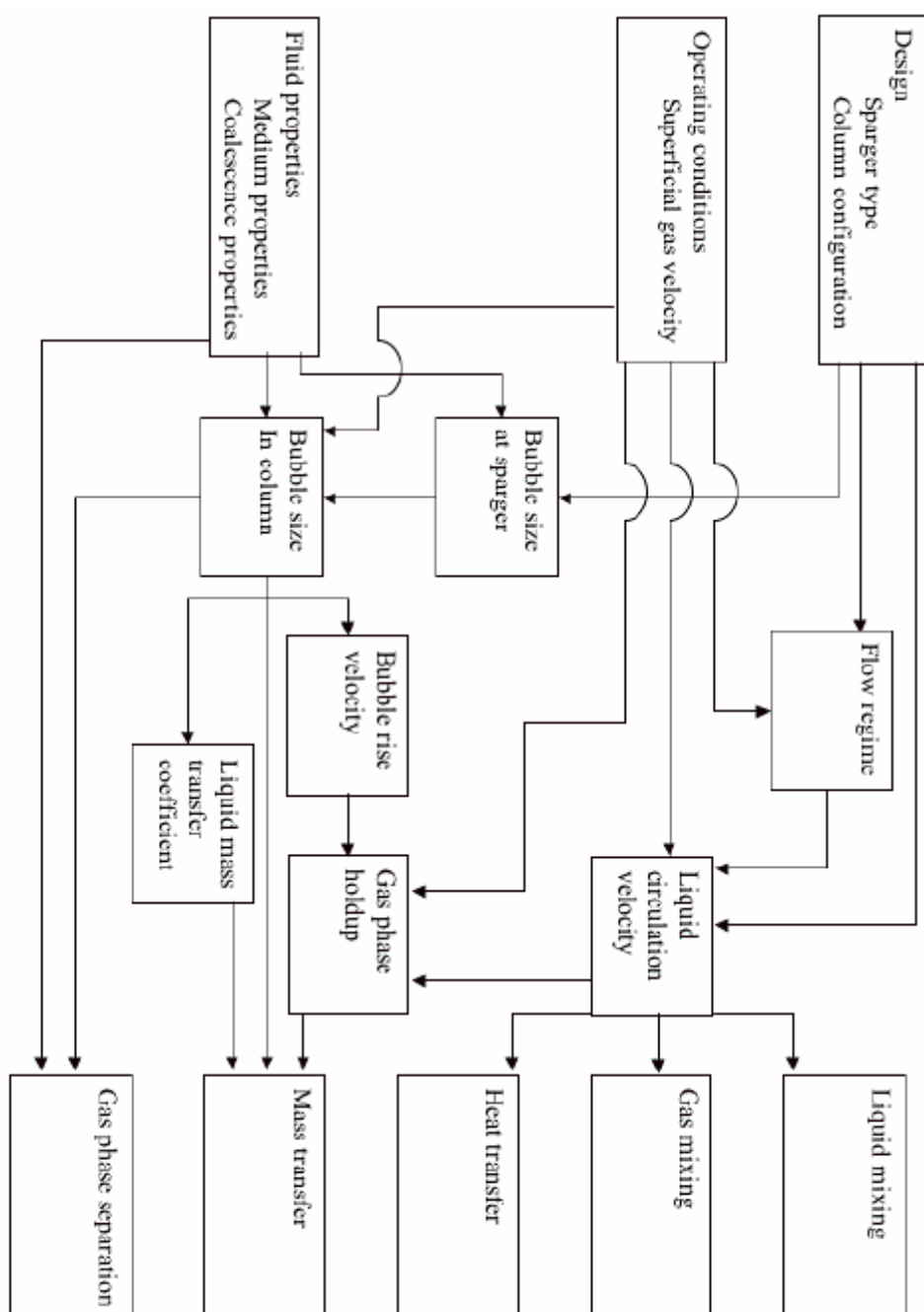
**Torricelli Apparatus**



**Otto Apparatus**

Εικόνα 2.16 Αντιδραστήρες όζοντος

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η διαδικασία σχεδιασμού ενός αντιδραστήρα όζοντος



Εικόνα 2.17 Σχεδιασμός αντιδραστήρα όζοντος [ 19 ]

## 2.9 Όζον και ασφάλεια στην εργασία

Δεδομένου ότι το όζον είναι αέριο ιδιαίτερα τοξικό υπάρχει μεγάλη ανησυχία για την ασφάλεια στις εγκαταστάσεις ακόμη και με κίνδυνο να γίνουμε υπέρ επιφυλακτικοί. Η λύση θα ήταν να ακολουθηθούν οι πρακτικές που έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς σε άλλα οξειδωτικά κατά τη διάρκεια των ετών. Αυτά περιλαμβάνουν την απομόνωση γενικά του συστήματος οζονισμού από το υπόλοιπο των εγκαταστάσεων. Αυτό δεν πρέπει να ερμηνευθεί ως ένα χωριστό κτήριο, αλλά αντίθετα χωριστά δωμάτια με ξεχωριστές εξωτερικές εισόδους, ξεχωριστά τα συστήματα εξαερισμού και θέρμανσης, τον έλεγχο θορύβου, κ.λπ. Αυτή η μέθοδος ήδη εκδηλώνεται σε μερικές από τις ευρωπαϊκές εγκαταστάσεις οζόνωσης αλλά σε μια μικρότερη κλίμακα.

Οι γεννήτριες όζοντος πρέπει να στεγαστούν στο εσωτερικό για την προστασία από το περιβάλλον και να προστατεύσουν το προσωπικό από τυχόν διαρροή όζοντος στην περίπτωση μιας δυσλειτουργίας. Πρέπει επίσης να υπάρχει επαρκής εξαερισμός για να αποτρέψει την υπερβολική άνοδο θερμοκρασίας στο δωμάτιο γεννητριών, και για να έχουμε απαγωγή όζοντος από το δωμάτιο στην περίπτωση μιας διαρροής.

Πρέπει να υπάρχει επαρκές χώρος για την αφαίρεση των σωλήνων από το κυρίως σώμα των γεννητριών και για την συντήρηση των παροχών ηλεκτρικού ρεύματος των γεννητριών. Τα συστήματα ετοιμασίας του αέρα τείνουν να είναι θορυβώδη επομένως, είναι επιθυμητό να χωριστούν από τις γεννήτριες όζοντος. Κατά την καταστροφή του όζοντος των απαερίων οι μονάδες μπορούν να είναι τοποθετημένες σε εξωτερικό χώρο εάν το κλίμα δεν είναι πάρα πολύ ακραίο. Εάν όμως είναι τοποθετημένες μέσα, τότε ένας ανιχνευτής όζοντος στον περιβάλλοντα χώρο πρέπει να παρασχεθεί στην περίφραξη. Όλα τα δωμάτια πρέπει να αερίζονται κατάλληλα, να θερμαίνονται, ή και να ψύχονται για να ταιριάζουν με τις συνθήκες λειτουργίας του εξοπλισμού

Επιπλέον είναι απαραίτητο να υπάρχουν όργανα συνεχούς ελέγχου για να ελέγχουν τα επίπεδα όζοντος στα δωμάτια. Οι δε ανεξάρτητες συσκευές αναπνοής πρέπει να βρεθούν στους διαδρόμους έξω από τα δωμάτια που είναι εκτεθειμένα σε κινδύνους λόγω του όζοντος. Τα επίπεδα έκθεσης όζοντος, που έχουν προταθεί από τις αρμόδιες Αμερικάνικες οργανώσεις, συνοψίζονται παρακάτω. Τα μέγιστα συνιστώμενα επίπεδα όζοντος είναι τα ακόλουθα:[13]

- Διοίκηση ασφάλειας και υγιεινής στην εργασία:

Η μέγιστη επιτρεπόμενη έκθεση στις αερομεταφερόμενες συγκεντρώσεις του όζοντος δεν πρέπει να είναι παραπάνω από 0,1 mg/L .Υπολογισμένη κατά μέσο για μια εργασία οχτώ ωρών

-Αμερικανικό εθνικό ίδρυμα προτύπων/αμερικανική ένωση για τη δοκιμή των υλικών (ANSI /ASTM )

Έκθεση ελέγχου έτσι ώστε ο εργαζόμενος να μην εκτεθεί στις συγκεντρώσεις όζοντος παραπάνω από έναν σταθμισμένο στο χρόνο μέσο όρο 0,1 mg/L για οκτώ ώρες ή περισσότερες ανά εργάσιμη ημέρα, και ότι κανένας εργαζόμενος δεν εκτίθεται σε μια ανώτατη συγκέντρωση του όζοντος παραπάνω από 0,3 mg/L για περισσότερο από δέκα λεπτά .

Υπάρχει ένα ζήτημα σχετικά με το εάν η παρατεταμένη έκθεση στο όζον μπορεί να εξασθενήσει τη δυνατότητα ενός εργαζομένου να μυρίσει ή να γνωρίζει τα επίπεδα όζοντος σε επίπεδα λιγότερο από τα κρίσιμα .Δεν πρέπει να στηριζόμαστε στην συνειδητοποίηση του όζοντος από την οσμή .Πρέπει να παρασχεθούν τα όργανα και ο εξοπλισμός για να μετρήσουν τα περιβαλλοντικά επίπεδα όζοντος και να εκτελέσουν τις ακόλουθες λειτουργίες ασφάλειας:

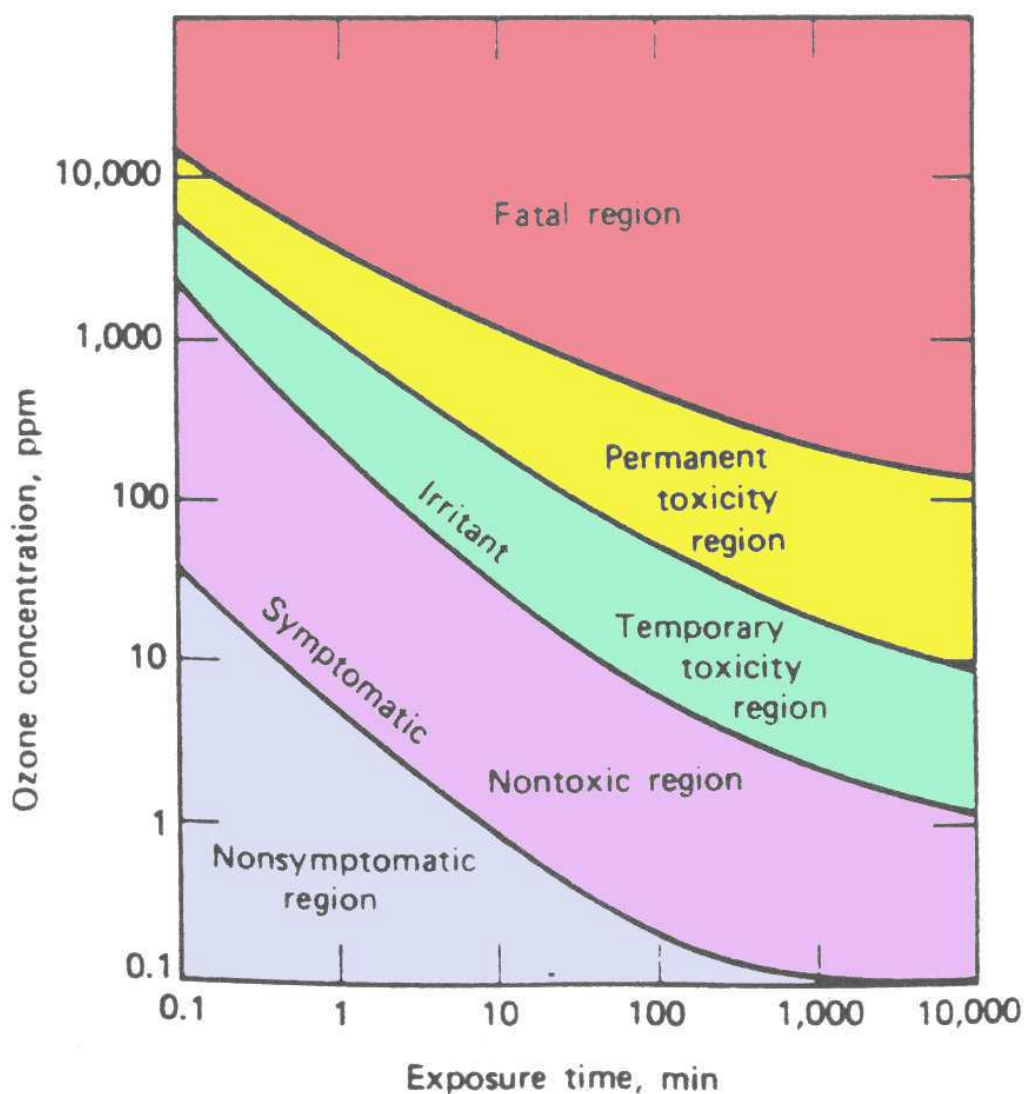
- Αρχίστε ένα σήμα συναγερμών σε επίπεδο όζοντος ίσο με 0,1 mg/L . Οι συναγερμοί πρέπει να περιλαμβάνουν φώτα προειδοποίησης στον κύριο πίνακα ελέγχου και στις εισόδους στις εγκαταστάσεις οζονισμού καθώς επίσης και συναγερμούς που ακούγονται εύκολα.

-Εκκίνηση ενός δεύτερου σήματος συναγερμών σε περιβαλλοντικά επίπεδα όζοντος ίσα με 0,3 mg/L (κατ' όγκο). Αυτό το σήμα θα διακόπτει αμέσως τον εξοπλισμό παραγωγής όζοντος και θα άρχιζε ένα δεύτερο σύνολο οπτικών και συναγερμών που ακούγονται εύκολα στον κύριο πίνακα ελέγχου και στις εισόδους των εγκαταστάσεων παραγωγής όζοντος. Επίσης στον συναγερμό επιπέδων όζοντος 0,3 mg/L θα είναι συνδεδεμένο το σύστημα εξαερισμού έκτακτης ανάγκης ικανό να βγάλει τα απαέρια από δωμάτιο εντός μιας περιόδου 2 έως 3 λεπτών

Συνοψίζοντας το όζον είναι ένα επικίνδυνο αέριο και πρέπει να αντιμετωπιστεί αναλόγως. Τα επίπεδα όζοντος στον περιβάλλον χώρο πρέπει να παρακολουθούνται και ο εξοπλισμός να κλείνεται όταν τα επίπεδα υπερβαίνουν τα



0,1 PPM . Εξαερισμός εκτάκτου ανάγκης συνήθως παρέχεται για κλειστές περιοχές. Οι κώδικες κτηρίου και πυρκαγιάς μπορούν να μας παράσχουν επιπρόσθετες οδηγίες. Το όριο έκθεσης για μια απασχόληση οκτώ ωρών είναι 0.1 PPM . Η χαρακτηριστική μυρωδιά του όζοντος μπορεί να παράσχει την προειδοποίηση στους χειριστές οποιασδήποτε πιθανής διαρροής όζοντος. Αλλά δεν πρέπει να βασίζομαστε μόνο σε αυτά αντιθέτως πρέπει να υπάρχει ο απαραίτητος εξοπλισμός



Εικόνα 2.18 Συγκέντρωση όζοντος και τοξικότητα

## 2.10 Εφαρμογές όζοντος

Γενικά οι περιοχές όπου χρησιμοποιείται το όζον είναι:

- Απολύμανση
- Οξείδωση ανόργανων συστατικών
- Οξείδωση οργανικών συστατικών ,συμπεριλαμβάνοντας γεύση / μυρωδιά απομάκρυνση χρώματος και
- Απομάκρυνση σωματιδίων

### *Επεξεργασία πόσιμου νερού*

Τα αποθέματα πόσιμου νερού βασίζονται είτε στα φυσικά υπόγεια νερά είτε σε επιφανειακά φιλτραρισμένα νερά σε λίμνες ή σε ποτάμια. Το όζον συνήθως εφαρμόζεται ως προ- απολυμαντικός παράγοντας για τον έλεγχο των αλγών και την απενεργοποίηση των βακτηρίων και ιών στις διεργασίες φιλτραρίσματος , και ως ένας προ ή ενδιάμεσο οξειδωτικό για ανόργανη και οργανική ύλη για να εξουδετερώσει την γεύση/οσμή και το χρώμα ,να απομακρύνει την θολότητα , τα ιόντα μετάλλων και να μειώσει τα επίπεδα των τριαλομεθανίων (THM)

### *Απολύμανση*

Η εισαγωγή του όζοντος στην επεξεργασία νερού άρχισε περίπου έναν αιώνα πριν σαν απολυμαντικό σε νερό μικροβιολογικά μολυσμένο. Το όζον είναι πολύ δραστικό εναντία στα βακτήρια αφού ακόμα και συγκεντρώσεις χαμηλές όσο 0.01 ppm είναι τοξικές στα βακτήρια . Ενώ η απολύμανση των βακτηρίων από το χλώριο εμπλέκει την διάχυση του HOCl μέσα στην μεμβράνη του κυττάρου , η απολύμανση μέσω όζοντος επιφέρει την διάρρηξη του κυτταρικού τοιχώματος. Ο ρυθμός απολύμανσης εξαρτάται από τον τύπο των οργανισμών και επηρεάζεται από την συγκέντρωση του όζοντος , την θερμοκρασία ,το pH ,την θολότητα, τις ουσίες που οξειδώνονται και τον τύπο του αντιδραστήρα. Στον σχεδιασμό χημικής απολύμανσης χρησιμοποιείται συνήθως ο ορισμός του c-t (Συγκέντρωση του ελεύθερου απολυμαντικού C πολλαπλασιασμένη επί τον διαθέσιμο χρόνο επαφής t ) ο οποίος βασίζεται στον νόμο των Chick/Watson (1908) .Πολύ συχνά μια τιμή c-t της τάξης των 1.6-2 mg/l\*min (δηλαδή 0.4 mg/l όζον για 5 λεπτά ) θεωρείται αρκετή για αποτελεσματική απολύμανση ,

### Οξείδωση ανόργανων συστατικών

Ενώ η χρήση του όζοντος για την οξείδωση μεταλλικών επιφανειών στην βιομηχανία ημιαγωγών αυξάνεται , η οζονόλυση για την απομάκρυνση ή των μετασχηματισμό των ανόργανων συστατικών σε πόσιμο νερό ή στα υγρά απόβλητα είναι μια αρκετά σπάνια εφαρμογή ,επειδή υπάρχουν άλλες μέθοδοι για τα περισσότερα συστατικά .Παρόλα αυτά ανόργανα συστατικά μπορεί να οξειδώνονται σαν δευτερεύον επίδραση του όζοντος για άλλες δράσεις (απομάκρυνση σωματιδίων ,οξείδωση οργανικών ).Ο πίνακας 2.9 μας δίνει μια επισκόπηση των συστατικών αλλά και των παραγωγών τους και τον ρυθμό οξείδωσης σε πόσιμο νερό αλλά και σε υγρά απόβλητα. Μια κρίσιμη αντίδραση είναι ο σχηματισμών βρωμικών ,ενός δυνητικά καρκινογόνου , από το βρωμιούχα στο νερό για τα οποία η Ευρωπαϊκή ένωση έθεσε σαν τιμή περιορισμού τα 10μg/l .Πιθανές λύσεις για τον περιορισμό του σχηματισμού βρωμικών είναι : Μεταβολή της δοσολογίας όζοντος ,ή δόση μιας μικρής ποσότητας αμμωνίας ή υπεροξειδίου του υδρογόνου

Πίνακας 2.9 οξείδωση ανόργανων συστατικών από το όζον [21]

Συστατικό	Προϊόντα	Ρυθμός οξείδωσης	Παρατηρήσεις
Fe <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Γρήγορος	
Mn <sup>2+</sup>	MnO(OH) <sub>2</sub>	Γρήγορος	Απαιτείται η απομάκρυνση στερεών
	MnO <sub>4</sub>	Γρήγορος	Εφαρμογή στα οινόπνευματώδη Σε υψηλές συγκ.όζοντος απαιτείται ελάτωση και απομ.στερεών
NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Γρήγορος	Τα νιτρώδη είναι τοξικά συστατικά
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Αργός σε pH <9 Μέτριος σε pH>9	
CN <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Γρήγορος	Εφαρμογή στα υγρά απόβλητα
H <sub>2</sub> S / S <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Γρήγορος	
As- III	As-V	Γρήγορος	
Cl <sup>-</sup>	HOCl	Σχεδόν 0	
Br <sup>-</sup>	HOBr/OBR- BrO <sub>3</sub>	Μέτριος	Βρωμικό άλας ως τοξικό παραπροιον
I <sup>-</sup>	HOI/OI-/IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Γρήγορος	
HOCl/OCl <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Αργός Μέτριος	Απώλεια ελεύθερου χλωρίου Απώλεια χλωρίου
Χλωραμίνες			
Βρωμοαμίνες			
ClO <sub>2</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Γρήγορος	Απώλεια διοξειδίου του χλωρίου
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Γρήγορος	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	Μέτριος	Βάση της διεργασίας O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (AOP)

### *Οξείδωση Οργανικών συστατικών :*

Όλες οι πηγές νερού περιέχουν φυσικό οργανικό υλικό (NOM) ,αλλά η συγκέντρωση (συνήθως μετρημένη σαν διαλυμένος οργανικός άνθρακας DOC ) διαφέρει από 0,2 ως και περισσότερο από 10 mg/l. Η χρήση του όζοντος σε αυτή την περίπτωση συνίσταται για την:

-Απομάκρυνση του χρώματος και της UV-απορρόφησης : Τα επιφανειακά νερά συνήθως είναι χρωματισμένα από οργανικό υλικό όπως χουμικά / φουλβικά και δεσμικό οξύ . Αυτά τα συστατικά περιέχουν πολλαπλούς διπλούς δεσμούς , κάποιον από τους οποίους "σπάνε" εύκολα από το όζον (ειδική κατανάλωση όζοντος κάτω από 1 g O<sub>3</sub>/ g DOC

-Αύξηση στον βιοδιασπώμενο οργανικό άνθρακα πριν τα βιολογικά στάδια .Για βέλτιστη παραγωγή βιοδιασπώμενου DOC ανάλογα με το όζον προτείνεται μια κατανάλωση της τάξης του 1-2 g/g

-Μείωση της παραγωγής παραπροϊόντων από την απολύμανση συμπεριλαμβάνοντας τα τριαλομεθάνια : Ίχνη συγκέντρωσης οργανικών υλικών σε επεξεργασμένο νερό με χλώριο παράγει THMs .Επειδή κάποια από αυτά τα συστατικά είναι καρκινογόνα η EPA έχει θέσει σαν μέγιστο όριο για τα ολικά THMs το 0.1 mg/l. Η κύρια στρατηγική για τον έλεγχο των THMs είναι η μείωση των προπομπών τους. Στην προ - οζόνωση προσθέτουμε όζον σε χαμηλές δόσεις στην αρχή της μονάδας για να βοηθήσουμε την μερική απομάκρυνση των ουσιών που ίσως αργότερα παράγουν THM. .Η μείωση της παραγωγής DBP επίσης εξαρτάται από την ειδική κατανάλωση όζοντος. Τυπικές τιμές απομάκρυνσης είναι μεταξύ 10 και 60 % (συγκρίνοντας με νερό χωρίς όζον ) σε μια δόση όζοντος μεταξύ 0,5-2 g O<sub>3</sub>/g DOC που αρχικά υπάρχει

-Απευθείας μείωση των επιπέδων DOC/TOC με μεταλλοποίηση: Λιγότερο εφαρμοζόμενο λόγω της υψηλής απαίτησης όζοντος για την απευθείας χημική μεταλλοποίηση .Συνήθως απαιτούνται περισσότερα από 3 g O<sub>3</sub>/g DOC που αρχικά υπάρχει για να επιτύχουμε μια απομάκρυνση της τάξης του 20% ή περισσότερο Οργανικοί μικρόρυποι βρίσκονται στα επιφανειακά αλλά και στα υπόγεια νερά , πάντα συσχετίζονται με περισσότερα ή λιγότερα NOM αλλά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 0.1 μg/l -100 μg/l .Σε εφαρμογές της οζονολυσης στην πράξη η οξείδωση ιχών οργανικών δεν είναι ο πρωτεύον σκοπός μας αλλά θεωρείται σαν μια θετική παρενέργεια. Μια ποσοτική παρουσίαση του αναμενόμενου βαθμού απομάκρυνσης σε μονάδες μεγάλης κλίμακας επεξεργασίας πόσιμου νερού φαίνεται στον πίνακα 2.10

*Απομάκρυνση σωματιδίων.* Η θολότητα στο νερό απομακρύνεται με τον οζονισμό μέσω ενός συνδυασμού χημικής οξείδωσης και ουδετεροποίησης του φορτίου. Τα κολλοειδή σωματίδια που προκαλούν την θολότητα διατηρούνται σε αιώρηση από αρνητικά φορτισμένα σωματίδια τα οποία γίνονται ουδέτερα από το όζον. Το όζον επίσης μεταβάλλει τις επιφανειακές ιδιότητες των κολλοειδών υλικών οξειδώνοντας το οργανικό υλικό που υπάρχει στην επιφάνεια των κολλοειδών σφαιρικών σωματιδίων. Συνήθως η τυπική βέλτιστη τιμή είναι της τάξης των 0.5 mg/l

Πίνακας 2.10 Βαθμός απομάκρυνσης για ίχνη οργανικών σε μονάδες επεξεργασίας πόσιμου νερού μεγάλης κλίμακας [13]

Ουσία	Βαθμός απομάκρυνσης %	Παρατηρήσεις
Οσμή και γεύση	20-90	
Methylisoborneol geosmin	40-95	Βελτίωση με ΠΟΜΑ O3/H2O2 & O3/UV
Αλκάνια	<10	
Αλκένια και χλωριωμένα	10-100	Σημαντικό το περιεχόμενο σε χλώριο
Αλκένια		
Αρωματικά και χλωροαρωματικά	30-100	Οι αλογομένες φαινόλες είναι δύσκολο να οξειδωθούν
Αλδεύδες / αλκοόλες		
Καρβονικά οξέα	Χαμηλός	Τυπικά προϊόντα οζονισμού υψηλά Βιοαποδομήσιμα
Αλειφατικά και αρωματικά που περιέχουν N	0-50	οι ΠΟΜΑ μπορεί να αυξήσουν τον ρυθμό οξείδωσης
Παρασιτοκόνα	0-80	Μεγάλη ειδίκευση στις ουσίες
		Οι Τριαζίνες απαιτούν ΠΟΜΑ
Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες	υψηλός έως και 100	

*Νερό υψηλής καθαρότητας :*

Οι ζυθοποιίες και η κονσερβοποιίες χρησιμοποιούν την οζονόλυση για να απομακρύνουν τυχόν υπολλείματα γεύσης και οσμής και για να σιγουρευτούν για την απουσία μικροοργανισμών. Η βιομηχανία των αναψυκτικών απομακρύνει το υπολλειματικό όζον σε ένα δωμάτιο απαεριοποίησης πριν την εμφιάλωση. Η δε βιομηχανία εμφιαλωμένου νερού απαιτεί ότι ένα υπολλειμα όζοντος θα υπάρχει μέσα στο νερό που εμφιαλώνεται. Το υπόλειμμα αυτό απολυμαίνει το εσωτερικό του μπουκαλιού όπου υπάρχει επαφή, παρόλα αυτά κάποιο όζον διαφεύγει στην αέρια φάση όπου επίσης απολυμαίνει το εσωτερικό από το καπάκι και μέρος της

συσκευασίας που δεν είναι σε επαφή με το νερό. Τελικά το υπόλλειμα όζοντος εξαφανίζεται αφού αποτίθεται σε οξυγόνο.

*Φαρμακευτική βιομηχανία:* Η αποστείρωση των συστημάτων για τον απιονισμό του νερού πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ένα υπόλλειμα όζοντος του οποίου η συγκέντρωση διατηρείται σε επίπεδα  $> 0,3 \text{ ppm}$ . Πριν από την παραγωγή συστατικών το υπόλλειμα αφαιρείται μέσω της επαφής με UV ακτινοβολία για  $< 1$  δευτερόλεπτο

*Βιομηχανία Ηλεκτρονικών:* Νερό υψηλής καθαρότητας απαιτείται για το πλύσιμο με νερό μεταξύ των διαφορετικών σταδίων της διεργασίας. Το όζον προστατεύει αυτά τα συστήματα από το βιολογικό φράξιμο χωρίς να προκαλεί μόλυνση με ιόντα ή μικροσωματίδια

## **2.11 Η οζονόλυση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων**

Μία από τις πρώτες βιομηχανικές χρήσεις του όζοντος στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ήταν η οξείδωση των φαινολών και κυανιδίων. Μαζί με την επεξεργασία των αποβλήτων υφαντουργείων / χρωστικών παραμένει η τρίτη μεγαλύτερη εφαρμογή του όζοντος σε βιομηχανικά απόβλητα. Τα απόβλητα έχουν είτε φυσικό χρώμα (πχ ταννίνες από βιομηχανίες χαρτοπολτού και χαρτιού) είτε έχουν συνθετικό χρώμα το οποίο μπορεί να αποχρωματισθεί από το όζον

Ως μονάδες επεξεργασίας μεγάλης κλίμακας μπορούμε να ορίσουμε τα συστήματα με μια δυνατότητα παραγωγής όζοντος περισσότερο από  $0,5 \text{ kg/h}$ . Τέτοιες μονάδες μπορούν να βρεθούν σε διάφορες εφαρμογές σε όλα τα είδη της βιομηχανίας και επεξεργάζονται σχεδόν όλα τα είδη των αποβλήτων. Σε πολλές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας το μεταβλητό κόστος για ενέργεια και οξυγόνο είναι καθοριστικός παράγοντας. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι αντιδραστήρες είναι οι στήλης φυσαλίδας ή έγχυση Venturi

*Απολύμανση :* Απολύμανση των αποβλήτων πριν την απελευθέρωση του νερού στους αποδέκτες απαιτείται μερικές φορές για να ικανοποιήσουμε τα όρια για την ποιότητα του νερού ή είναι επιθυμητό όταν η επεξεργασμένη εκροή χρησιμοποιείται για άρδευση ή άλλες διεργασίες

#### *Οξείδωση Ανόργανων συστατικών:*

Η οζονόλυση ανόργανων συστατικών στα απόβλητα είναι πιο πολύ περιορισμένη στην απομάκρυνση υδροκυανίων. Το υδροκυάνιο χρησιμοποιείται συνήθως στις διεργασίες γαλβανισμού στην επεξεργασία μετάλλων και στην βιομηχανία ηλεκτρονικών όπου μπορεί να εμφανιστεί σαν ελεύθερο υδροκυάνιο αλλά πιο συχνά εμφανίζεται σε σύνθετες μορφές μαζί με τον σίδηρο ή τον χαλκό. Ενώ το όζον αντιδρά πολύ γρήγορα με το ελεύθερο υδροκυάνιο τα σύνθετα κυανίδια είναι πιο σταθερά στην επίθεση του μοριακού όζοντος. επίσης μερικές φορές πραγματοποιείται και απομάκρυνση νιτρικών και υδρόθειου από τα απόβλητα κατά τον οζονισμό

#### *Οξείδωση οργανικών συστατικών:*

Η πλειοψηφία των προβληματικών ουσιών στα βιομηχανικά απόβλητα είναι οργανικές ουσίες. Συχνά πρέπει να επεξεργαστούμε ένα πολύπλοκο μείγμα που αποτελείται από πολλές ανεξάρτητες ουσίες που υπάρχουν σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από mg έως g/l .Τα κυριότερα μέρη που σχετίζονται με την οζονόλυση των αποβλήτων είναι :

- Ο Μετασχηματισμός των τοξικών συστατικών (συχνά υπάρχουν σε συγκριτικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο διάλυμα)
- Η μερική οξείδωση του βιολογικά ανθεκτικού μέρους του DOC , κυρίως εφαρμόζεται για να βελτιώσουμε την βιοαποδόμηση στα επόμενα βήματα
- Η απομάκρυνση του χρώματος

Οι μονάδες μεγάλης κλίμακας έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία αποβλήτων όπως διασταλλάγματα X.Y.T.A καθώς και απόβλητα από βιομηχανίες υφασμάτων ,φαρμακευτικές και χημικές βιομηχανίες. Οι κύριοι ρυπαντές που σχετίζονται με αυτά τα απόβλητα είναι ανθεκτικά οργανικά τα οποία μπορούν να χαρακτηρισθούν ως :

- Χουμικά συστατικά (Καφέ η κίτρινου χρώματος) και οργανο-αλογόνα στα στραγγίσματα X.Y.T.A
- Χρωματισμένα πολυ-αρωματικά συστατικά , συχνά συμμετέχουν και σημαντικές ποσότητες ιόντων μετάλλων (Cu,Ni,Zn ,Cr ) στα απόβλητα υφαντουργείων

- Τοξικές ή ζιζανιοκτόνες ουσίες (παρασιτοκτόνα ) στη φαρμακευτική και χημική βιομηχανία
- Επιφανειοδραστικές ουσίες από την αισθητική και άλλες βιομηχανίες
- COD και χρωματισμένα συστατικά σε διαλύματα από τις βιομηχανίες χαρτιού

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται μερικές μονάδες μεγάλης κλίμακας εφαρμογής όζοντος στην Γερμανία

Πίνακας 2.11 Μονάδες οζονισμού μεγάλης κλίμακας στην Γερμανία [ 13]

Πεδίο εφαρμογής	Ολικός αριθμός Μονάδων	% Ολικών	Τυπική δόση Όζοντος	Μονάδες δόσης Όζοντος
Επεξεργασία πόσιμου νερού :				
Πόσιμο νερό	694	10,5	0,5-1,2	g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>
οινοπνευματώδη ποτά	772	12		
Επεξεργασία υγρών αποβλήτων				
Νερό διεργασιών	660	10	0,5-> 3,5	g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>
Απόβλητα - Καυσαέρια	221	3	2-50 /5-20	g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>
Στραγγίσματα	32	0,5	0,5-30	g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> ΔCOD
Βιομηχανία υφασμάτων	6	<0,1	>0,13	g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> ΔCOD
Χαρτοβιομηχανία	9	<0,1		
Νερό ψύξης	47	0,7		
Άλλες εφαρμογές				
Νερό - Πισίνες κολύμβησης	3587	55	1 (28 C) 1.5 (35 C)	g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>
Άλλα	536	8		
Σύνολο	6566	100		



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Παραγοντικός σχεδιασμός

### 3.1 Ο Παραγοντικός σχεδιασμός

Στο παρελθόν χρησιμοποιούνταν ευρέως η μέθοδος της μεταβολής ενός παράγοντα κάθε φορά (one factor at a time) .Όπως μας λέει και το όνομα της ,σε αυτή την περίπτωση οι παράγοντες εξετάζονται ένας προς έναν ενώ οι υπόλοιποι μένουν σταθεροί. Αν και αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι είναι σχετικά απλή έχει το σημαντικό μειονέκτημα ότι ουσιαστικά μας δίνει μια εκτίμηση της επίδρασης ενός παράγοντα που εμείς επιλέξαμε σε συγκεκριμένες συνθήκες των υπόλοιπων παραγόντων υποθέτοντας ότι η επίδραση του παράγοντα που επιλέξαμε θα είναι ίδια ακόμα και αν μεταβάλλουμε κάποιους ή όλους από τους υπόλοιπους παράγοντες., στην πράξη βέβαια αυτή η παραδοχή πολλές φορές απέχει πολύ από την πραγματικότητα

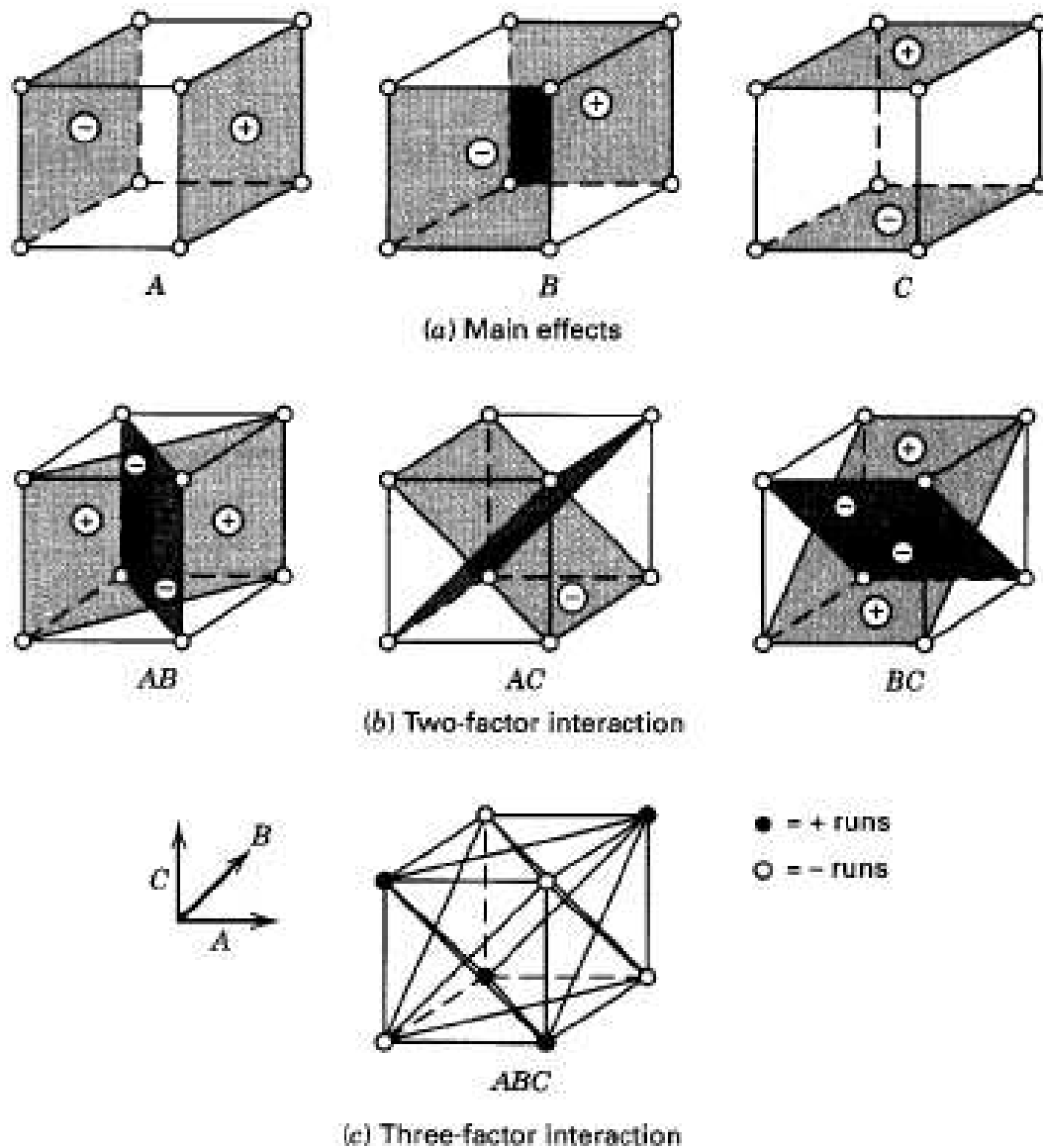
Ο παραγοντικός σχεδιασμός (factorial design of experiments) μελετά την ταυτόχρονη μεταβολή δύο ή περισσότερων παραγόντων σε κάποιο παρατηρούμενο μέγεθος το οποίο ονομάζουμε μεταβλητή απόκρισης. Μεταβλητή απόκρισης πχ μπορεί να είναι η απομάκρυνση COD ,TOC , το χρώμα , η συγκέντρωση ενός προϊόντος κ.α

Με τον όρο παράγοντας εννοούμε κάποιο χαρακτηριστικό των συνθηκών του πειράματος πχ συγκέντρωση ,pH , θερμοκρασία ,πίεση κλπ .Ένας παράγοντας μπορεί να πάρει διάφορες τιμές, οι οποίες ονομάζονται επίπεδα το δε σύνολο των επιπέδων όλων των παραγόντων μιας δεδομένης δοκιμής καλείται πειραματικός σχεδιασμός ,τα επίπεδα μπορεί να είναι είτε ποσοτικά είτε ποιοτικά

Εάν το πλήθος των παραγόντων σε ένα παραγοντικό πείραμα συμβολίζεται με  $K$ , το πλήθος των επιπέδων του πρώτου παράγοντα συμβολίζεται με  $\lambda_1$ , του δεύτερου παράγοντα με  $\lambda_2$  και του τελευταίου  $K$  παράγοντα με  $\lambda_K$ , τότε το πλήθος των δοκιμών του παραγοντικού πειράματος είναι:  $N = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_K$ . Η διάταξη των  $N$  δοκιμών του πειράματος καλείται  $N$  παραγοντικός σχεδιασμός. Στην απλούστερη περίπτωση που  $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_K = 2$ , ο σχεδιασμός λέγεται παραγοντικός σχεδιασμός 2 επιπέδων με πλήθος δοκιμών  $2^K$ . [28]

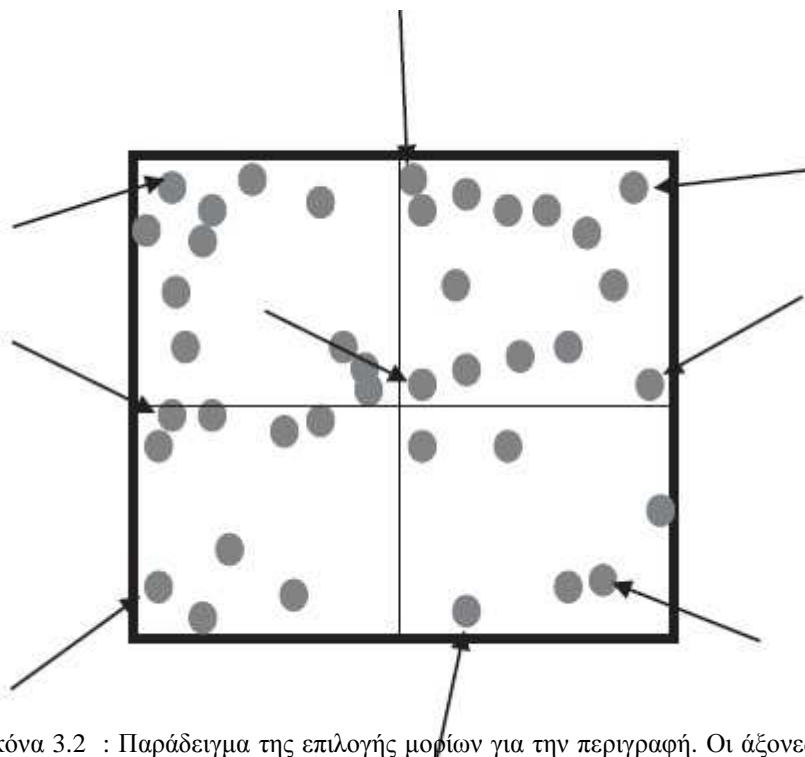
Ως επίδραση ενός παράγοντα ορίζεται η μεταβολή στη μεταβλητή απόκρισης λόγω αλλαγής του επιπέδου του συγκεκριμένου παράγοντα. Στην περίπτωση που δύο παράγοντες δεν δρουν στη μεταβλητή απόκρισης ανεξάρτητα (δηλαδή προσθετικά)

και η επίδραση του ενός παράγοντα εξαρτάται από το επίπεδο του άλλου (δηλαδή είναι διαφορετική για τα διάφορα επίπεδα του άλλου παράγοντα), τότε λέγεται ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων.



Εικόνα 3.1: Γεωμετρική απεικόνιση των κύριων επιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων τριών παραγόντων [29]

Η εικόνα 3.2 μας παρουσιάζει ένα απλό πρόβλημα. Ας υποθέσουμε ότι ένας ερευνητής ενδιαφέρεται να μελετήσει την επίδραση της υδροφοβικότητας και των δίπολων σε μια ομάδα υποψήφιων συστατικών. Ο ερευνητής μπορεί να βρει τις τιμές απλώς διαβάζοντας την βιβλιογραφία και μπορεί να τις σχεδιάσει σε ένα απλό διάγραμμα. Κάθε κύκλος στο διάγραμμα αναπαριστά ένα συστατικό. Πώς όμως μπορεί να περιορίσει τα συστατικά ;Ένας απλός σχεδιασμός περιλαμβάνει 9 υποψήφια συστατικά ,αυτά στις γωνίες ,στις ακμές και στο κέντρο του κύβου που επισημαίνονται με ένα βέλος στην εικόνα 3.2. Μπορούμε στην συνέχεια να πραγματοποιήσουμε πειράματα γι' αυτές τις τιμές και να βγάλουμε συμπεράσματα που επεκτείνονται σε όλο το εύρος των συστατικών. Στην πραγματικότητα τα πράγματα είναι πιο περίπλοκα αλλά η βασική ιδέα παραμένει η ίδια , μπορούμε πχ αντί για ιδιότητες να χρησιμοποιήσουμε στατιστικές συναρτήσεις τους και να μειώσουμε έτσι τον αριθμό των αξόνων συνήθως κοντά στους 3 ,στην συνέχεια μπορούμε να έχουμε μια αρκετά καλή και εύκολα διαχείριση αναφορικά με την επιλογή των συστατικών [30]



Εικόνα 3.2 : Παράδειγμα της επιλογής μορίων για την περιγραφή. Οι άξονες μπορεί να αναφέρονται σε φυσικές ιδιότητες πχ δίπολα και υδροφοβικότητα , και με βελάκι είναι τα εννέα συστατικά που επιλέχθηκαν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πειράματα που περιγράφουν καλύτερα την συμπεριφορά των άλλων συστατικών

Τα πλεονεκτήματα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι τα ακόλουθα: [29]

- Απαιτούνται σχετικά λίγες επαναλήψεις πειραμάτων για τον κάθε παράγοντα και οι απαραίτητες πληροφορίες λαμβάνονται με τον πιο αποδοτικό και οικονομικό τρόπο.
- Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του παραγοντικού πειράματος μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας κοινή λογική και στοιχειώδη έως απλά μαθηματικά.
- Είναι δυνατός ο υπολογισμός των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων
- Με τον κατάλληλο σχεδιασμό μειώνεται το πειραματικό σφάλμα, το οποίο είναι δυνατόν να υπολογιστεί. Έτσι, επιτρέπεται η διάκριση μεταξύ σημαντικών και ασήμαντων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων.

### **3.2 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων**

Επειδή υπάρχουν μόνο δύο επίπεδα για κάθε παράγοντα ,μπορούμε να υποθέσουμε ότι η απόκριση είναι σχεδόν γραμμική σε όλο το εύρος μεταξύ των επιπέδων που διαλέξαμε. Σε πολλά πειράματα όταν απλώς αρχίζουμε να μελετάμε την διεργασία (factor screening experiments) αυτή είναι μια λογική παραδοχή .Μια διαδικασία που μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για το αν η γραμμικότητα ισχύει ή όχι είναι η διεξαγωγή πειραμάτων στο μέσο του σχεδιασμού , επιπλέον αυτά τα πειράματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του τυπικού σφάλματος στην περίπτωση που δεν έχουμε επαναληπτικά πειράματα.

Όταν ένα παραγοντικό πείραμα εκτελείται με τον κάθε παράγοντα να εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, τα πλεονεκτήματα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι τα εξής [29]:

- Οι δοκιμές που απαιτούνται για ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα είναι λίγες. Στην περίπτωση αυτή, παρά το γεγονός ότι δεν διερευνάται μια ευρεία περιοχή επιπέδων των παραγόντων, το πείραμα υποδεικνύει τάσεις που υπάρχουν.
- Όταν καταστεί αναγκαία μια πιο λεπτομερής διερεύνηση σε κάποια πειραματική περιοχή, το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων μπορεί να μεγαλώσει σχηματίζοντας σύνθετους πειραματισμούς.
- Το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίθος πάνω στον οποίο κτίζονται και άλλα πειράματα, ώστε να προκύψει εύκολα ένας σχεδιασμός που να ανταποκρίνεται στην πολυπλοκότητα του προβλήματος.

Ο αριθμός των δοκιμών που απαιτεί ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα  $2^K$ , στο οποίο εξετάζονται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των 2 επιπέδων των διαφόρων παραγόντων, αυξάνει γεωμετρικά όσο το  $K$  αυξάνει. Στις περιπτώσεις εκείνες που το  $K$  είναι μεγάλο, είναι δυνατόν να ληφθούν οι απαιτούμενες πληροφορίες εκτελώντας μόνο ένα μέρος του πλήρους παραγοντικού πειράματος. Οι κατάλληλοι σχεδιασμοί για αυτόν τον σκοπό καλούνται κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί.

Στα παραγοντικά πειράματα  $2^K$  χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Οι παράγοντες συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα. Επίσης, το χαμηλό επίπεδο του κάθε παράγοντα παριστάνεται με  $(-)$  ή  $(1)$ , ενώ το υψηλό με  $(+)$  ή το μικρό γράμμα του αντίστοιχου κεφαλαίου που παριστάνει τον κάθε παράγοντα [30]

Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει τους συμβολισμούς που χρησιμοποιούνται για ένα  $2^3$  παραγοντικό πείραμα. Στην περίπτωση αυτή, οι παράγοντες είναι τρεις ( $K = 3$ ) και παριστάνονται με  $A$ ,  $B$  και  $C$ . Τα ονόματα των  $2^3 = 8$  δοκιμών είναι τα ακόλουθα:  $(1)$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $ab$ ,  $c$ ,  $ac$ ,  $bc$  και  $abc$ . Κάθε γράμμα του ονόματος της κάθε δοκιμής υποδηλώνει ποιος ή ποιοι παράγοντες βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο στην κάθε δοκιμή (π.χ. στη δοκιμή  $ab$  οι παράγοντες  $A$  και  $B$  βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο και ο παράγοντας  $C$  στο χαμηλό του επίπεδο). Στη δοκιμή  $(1)$  και οι τρεις παράγοντες βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο.

Ο Πίνακας 3.2, ο οποίος ονομάζεται και πίνακας προσήμων, παρουσιάζει την πλήρη διάταξη των δοκιμών ενός  $2^3$  παραγοντικού σχεδιασμού. Τα πρόσημα στις στήλες των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων ( $AB$ ,  $AC$ ,  $BC$  και  $ABC$ ) προκύπτουν από τα γινόμενα των προσήμων των αντίστοιχων στηλών, δηλαδή των παραγόντων που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση. Τα πρόσημα αυτά δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα όσον αφορά στο σχεδιασμό του πειράματος, αλλά αξιοποιούνται στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων. Στην τελευταία στήλη του πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης για κάθε δοκιμή.

Πίνακας 3.1 Συμβολισμός ενός  $2^3$  παραγοντικού πειράματος. [31]

Π.Σ.	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	M.A.
(1)	-	-	-	+	+	+	-	$Y_1$
a	+	-	-	-	-	+	+	$Y_2$
b	-	+	-	-	+	-	+	$Y_3$
ab	+	+	-	+	-	-	-	$Y_4$
c	-	-	+	+	-	-	+	$Y_5$
ac	+	-	+	-	+	-	-	$Y_6$
bc	-	+	+	-	-	+	-	$Y_7$
abc	+	+	+	+	+	+	+	$Y_8$

Πίνακας 3.2 .Πίνακας σχεδιασμού ενός  $2^3$  παραγοντικού πειράματος.

Run	A	B	C	Labels	A	B	C
1	-	-	-	(1)	0	0	0
2	+	-	-	a	1	0	0
3	-	+	-	b	0	1	0
4	+	+	-	ab	1	1	0
5	-	-	+	c	0	0	1
6	+	-	+	ac	1	0	1
7	-	+	+	bc	0	1	1
8	+	+	+	abc	1	1	1

### 3.3 Επίδραση και αλληλεπίδραση παραγόντων

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η επίδρασή του (*effect*) ισούται με τη διαφορά της μέσης τιμής της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών που γίνονται με τον παράγοντα στο υψηλό επίπεδο μείον τη μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών με τον παράγοντα στο χαμηλό επίπεδο. Για παράδειγμα για τον παράγοντα A σε ένα  $2^3$  παραγοντικό πείραμα, η επίδραση (ή αλλιώς κύρια επίδραση) δίδεται από τη σχέση:

$$\frac{Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8}{4} - \left( \frac{Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7}{4} \right)$$

Ο ίδιος τύπος προκύπτει και εάν προστεθούν αλγεβρικά οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης του Πίνακα 3.2 με τα πρόσημα της στήλης του παράγοντα A και διαιρεθούν δια του 4. Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η αλληλεπίδραση (interaction) δύο παραγόντων (π.χ. η AC) ισούται με τη διαφορά της επίδρασης που έχει ο ένας παράγοντας (π.χ. ο A), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο υψηλό του επίπεδο μείον την επίδραση του ιδίου παράγοντα (π.χ. του A), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο χαμηλό του επίπεδο, διαιρούμενη δια του 2. Για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση AC σε ένα  $2^3$  πείραμα, δίδεται από τη σχέση:

$$\frac{Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8}{4} - \frac{(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7)}{4}$$

Ο ίδιος τύπος προκύπτει και εάν προστεθούν αλγεβρικά οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης του Πίνακα 3.2 με τα πρόσημα της στήλης της αλληλεπίδρασης AC και διαιρεθούν δια του 4

### 3.4 Επιλογή μεταβλητών

Ως *πρώτο* παράγοντα σχεδιασμού επιλέξαμε το αρχικό COD του αποβλήτου. Έπειτα από εκτίμηση των τιμών που προέκυψαν από τα προκαταρκτικά πειράματα επιλέχθηκαν οι τιμές 550 και 1800 mg /l αντίστοιχα που αντιστοιχούν σε αραιώσεις του απόβλητου ίσες με 1:10 και 1:3.3

*Δεύτερος* παράγοντας ήταν η συγκέντρωση του όζοντος. Πιο συγκεκριμένα όπως είδαμε η συγκέντρωση του όζοντος για δεδομένη παροχή οξυγόνου μπορεί να ρυθμιστεί με ένα ποτενσιόμετρο που υπάρχει στον οζονιστήρα. Έτσι επιλέχθηκαν οι τιμές του ποτενσιόμετρου 9 και 5 ( σε κλίμακα 1-10) που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση του όζοντος στην αέρια φάση ίση με 38 και 19 mg/l αντίστοιχα σύμφωνα με τον κατασκευαστή του οζονιστήρα. Σύμφωνα δε με τα πειράματα που

κάναμε με την χρήση indigo οι εντάσεις αυτές οδηγούν σε διαλυμένο όζον ίσο περίπου με 3 και 0.5 mg/l σε απιονισμένο νερό (  $T=27^{\circ}\text{C}$  )

Τρίτος παράγοντας επιλέχθηκε ο χρόνος αντίδρασης .Ο χρόνος αυτός αφού συνυπολογίσαμε τα αποτελέσματα από τα προκαταρκτικά πειράματα αποφασίσαμε να είναι 60 και 240 λεπτά αντίστοιχα.

Πίνακας 3.3 Ανεξάρτητες μεταβλητές

Επίπεδο τιμής	Αρχικό COD mg/l	Συγκέντρωση όζοντος mg/l	Χρόνος λεπτά
-	550	19	60
+	1800	38	240

Το πλήθος το παραγόντων είναι ίσο με 3 άρα και το πλήθος των δοκιμών είναι  $2^3$  δηλαδή 8 .Επειδή πραγματοποιήσαμε επιπλέον μια επανάληψη για κάθε πείραμα τελικά ο αριθμός των πειραμάτων είναι  $8 + 8 = 16$

Στην συνέχεια βλέπουμε τον πίνακα σχεδιασμού :που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία η κατάταξη είναι σύμφωνα με την σειρά που εκτελέσαμε τα πειράματα (Run order ) η οποία επιλέχθηκε τυχαία από το λογισμικό Minitab

Πίνακας 3.4 Πίνακας Παραγοντικού σχεδιασμού και των μεταβλητών απόκρισης

RunOrder	COD	Ozone	Time	Cod removed	UV 270	Ορατό 436
1	+	-	+	405,00	10,42	13,79
2	-	+	+	371,10	81,00	92,54
3	+	-	-	206,00	10,42	13,79
4	-	+	+	311,00	72,83	87,82
5	-	-	-	113,00	1,52	29,40
6	+	+	+	1022,00	41,80	87,63
7	-	-	+	222,00	35,14	70,92
8	+	-	-	264,00	11,12	14,73
9	-	+	-	164,02	57,70	79,63
10	+	+	+	1198,86	49,00	91,15
11	-	-	+	155,50	33,50	35,40
12	+	+	-	1047,00	31,00	56,07
13	-	-	-	78,82	8,87	24,40
14	+	+	-	828,00	29,00	54,07
15	+	-	+	536,81	22,60	42,50
16	-	+	-	229,07	63,36	84,37



### 3.5 Μεταβλητές απόκρισης

Σαν πρώτη μεταβλητή απόκρισης επιλέχτηκε η μείωση του COD

Σαν δεύτερη μεταβλητή επιλέξαμε την μείωση % της απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας του διαλύματος στα 270 nm ενώ σαν τρίτη η αντίστοιχη μείωση % της απορρόφησης ορατού στα 436 nm

### 3.6 Εκτίμηση κύριων επιδράσεων- αλληλεπιδράσεων

Στις περισσότερες περιπτώσεις, στα παραγοντικά πειράματα, η δραστηριότητα των παραγόντων περιγράφεται με όρους «κύριας επίδρασης – αλληλεπίδρασης». Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η κύρια επίδρασή του ισούται με τη διαφορά της μέσης τιμής της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών που γίνονται με τον παράγοντα στο υψηλό επίπεδο μείον τη μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών με τον παράγοντα στο χαμηλό επίπεδο.

Η αλληλεπίδραση δύο παραγόντων ισούται με τη διαφορά της επίδρασης που έχει ο ένας παράγοντας, όταν ο άλλος βρίσκεται στο υψηλό του επίπεδο μείον την επίδραση του ιδίου παράγοντα, όταν ο άλλος βρίσκεται στο χαμηλό του επίπεδο, διαιρεμένης με το 2. Με αντίστοιχο τρόπο ορίζονται και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ περισσότερων παραγόντων. Γενικά όσο μεγαλύτερη (σε απόλυτη τιμή) είναι η κύρια επίδραση ενός παράγοντα σε κάποια μεταβλητή απόκρισης, τόσο σημαντικότερος είναι ο παράγοντας αυτός.

Το πρόσημο της επίδρασης σχετίζεται με το αν μεταβολή του παράγοντα από την χαμηλή στην υψηλή τιμή προκάλεσε αύξηση ή μείωση της μεταβλητής απόκρισης. Παρόλα αυτά οι κύριες επιδράσεις δεν πρέπει να ερμηνεύονται μόνες του καθώς σε περίπτωση που και οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές, αυτές θα πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Η εκτίμηση της μέσης επίδρασης, των κυρίων επιδράσεων (δηλαδή των επιδράσεων κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής στην μεταβλητή απόκρισης) και οι αλληλεπιδράσεις δεύτερης και μεγαλύτερης τάξης πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του στατιστικού πακέτου Minitab 14.20. για να προσδιορίσουμε την σημαντικότητα των επιδράσεων είναι απαραίτητη μια εκτίμηση του τυπικού σφάλματος.

Μια εκτίμηση του τυπικού σφάλματος συνήθως γίνεται πραγματοποιώντας επαναληπτικά πειράματα. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι αλληλεπιδράσεις τρίτης και παραπάνω τάξης, εφόσον αυτές οι αλληλεπιδράσεις

μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες και μπορεί κάποιος να μετρήσει τις διαφορές που προκύπτουν από το πειραματικό λάθος. Η διαφορά κάθε επίδρασης επομένως θα είναι

$$Variance\_of\_effects = \frac{\sum (three\_and\_higher\_order\_effect)^2}{Number\_of\_three\_and\_higher\_order\_effects}$$

Το τυπικό σφάλμα είναι έπειτα η τετραγωνική ρίζα της διαφοράς (μισό από το μέσο όρο). Εάν μια επίδραση είναι κοντά ή κάτω από το τυπικό σφάλμα, μπορεί να θεωρηθεί ασήμαντη. Η συμβολή μιας μεταβλητής, εντούτοις, της οποίας επίδραση εμφανίζεται διαφορετική από μηδέν, δεν είναι απαραίτητα πολύ μεγάλη. Ένας τρόπος να προσδιοριστούν τα σημαντικότερα αποτελέσματα είναι να κατασκευαστεί το διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων (normal probability plot) [33]

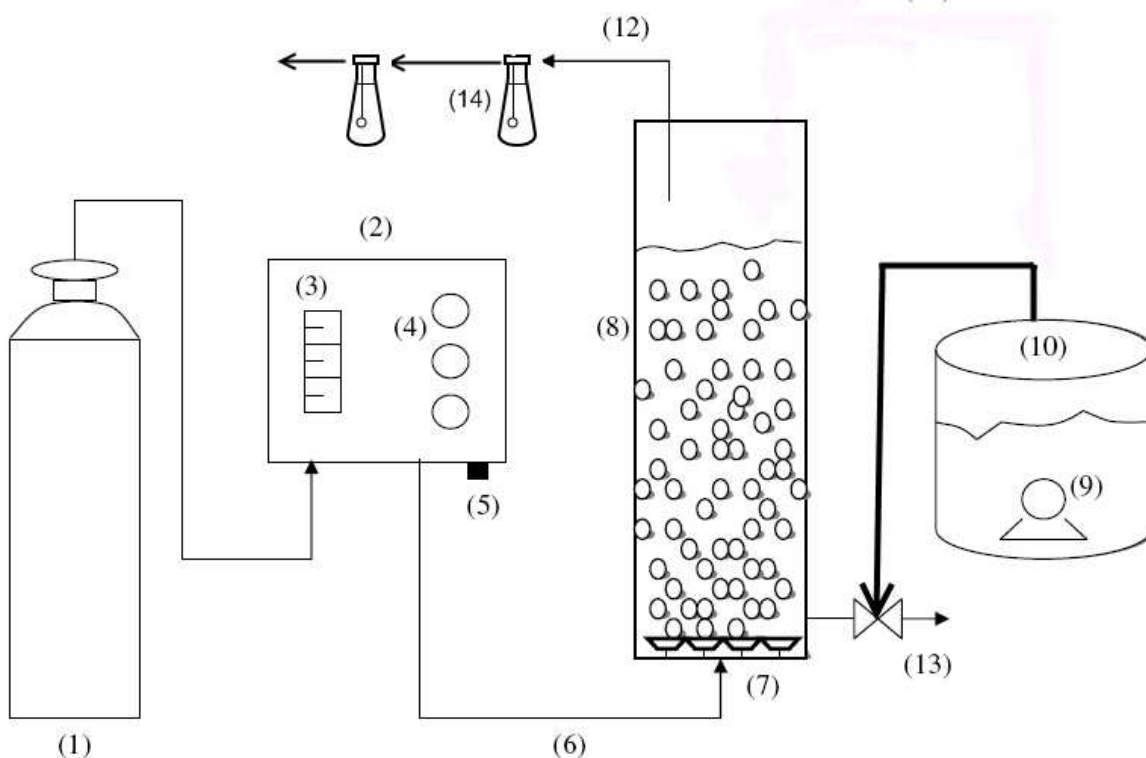
Όλες οι επιδράσεις που είναι μικρές μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος, που ακολουθεί μια κανονική κατανομή με έναν μέσο όρο ίσο με μηδέν. Στο διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων αυτά τα αποτελέσματα θα εμφανιστούν ως μια ευθεία γραμμή. Οποιαδήποτε επίδραση με σημαντική συμβολή θα βρεθεί μακριά από την κανονική γραμμή πιθανότητας

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Πειραματική Διάταξη

### 4.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα τύπου στήλης φυσαλίδων(bubble column reactor), μέσα στον οποίο εισάγεται αρχικά μια ποσότητα τροφοδοσίας (υγρό απόβλητο) και έπειτα με την εισαγωγή ενός μίγματος οξυγόνου/όζοντος διαμέσω της στήλης λαμβάνει χώρα η μεταφορά μάζας όζοντος από την αέρια στην υγρή φάση, άρα και η οξειδωση του αποβλήτου. Ο αντιδραστήρας είναι μια κυλινδρική στήλη κατασκευασμένη από Plexiglass με εσωτερική διάμετρο ίση με 10.2 cm ύψος ίσο με 1,84 m και συνολικό όγκο πλήρωσης 15 L.

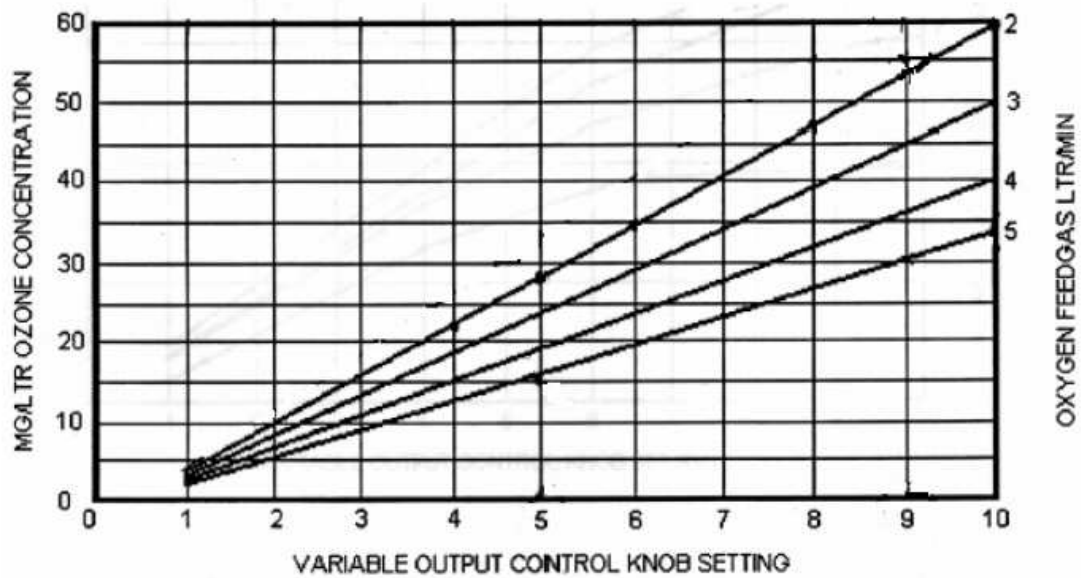
Αρχικά λοιπόν και αφού ο αντιδραστήρας έχει τροφοδοτηθεί με το υγρό απόβλητο, μέσω μιας φιάλης οξυγόνου, γίνεται μεταβίβαση του καθαρού αερίου οξυγόνου, στην συσκευή παραγωγής όζοντος (OZONIA PLANT LTD), μέσα στην οποία ασκείται το κατάλληλο ηλεκτρικό δυναμικό που προκαλεί τον ιονισμό του οξυγόνου και τη μετατροπή ενός μέρους αυτού σε όζον. Έτσι από τον οζονιστήρα εξέρχεται ένα μίγμα οξυγόνου και όζοντος μέσω σωληνώσεων και καταλήγει σε κεραμικούς διαχυτήρες που βρίσκονται στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Οι διαχυτήρες αυτοί έχουν ως αποτέλεσμα την εισαγωγή του αερίου μίγματος στον αντιδραστήρα υπό μορφή μικρών φυσαλίδων, ώστε να επιτελείται ορθά η μεταφορά μάζας. Ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος ρυθμίζεται η παροχή του αερίου οξυγόνου που εισάγεται στον οζονιστήρα. Ο δε οζονιστήρας έχει την ικανότητα για συγκεκριμένη παροχή αερίου οξυγόνου και για δεδομένη ασκούμενη ιονική ισχύ, να παράγει ένα μίγμα οξυγόνου και όζοντος συγκεκριμένης κάθε φορά συγκέντρωσης σε όζον. όπως γίνεται άμεσα αντιληπτό, όσο πιο μικρή είναι η παροχή του οξυγόνου, τόσο αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής του οξυγόνου στον οζονιστήρα, οπότε και μεγαλύτερη ποσότητα αυτού μετατρέπεται σε όζον. Παρακάτω απεικονίζεται αναλυτικά η χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη:



Εικόνα 4.1. Πειραματική διάταξη

- 1) Φιάλη οξυγόνου 2) Γεννήτρια όζοντος 3) Ροόμετρο 4) Διακόπτης on/off  
 5) Ποτενσιόμετρο 6) Ρεύμα εισόδου  $O_2/O_3$  7) Κεραμικοί διαχυτήρες 8) Αντιδραστήρας στήλης  
 φυσαλίδων 9) Αντλία 10) Δοχείο με Απόβλητο 11) Σωλήνας εισόδου αποβλήτων 12) Έξοδος απαερίων  
 13) Σωλήνας δειγματοληψίας 14) "Παγίδες" όζοντος

Ο οζονιστήρας έχει την ικανότητα να είναι μεταβαλλόμενης ιονικής ισχύος και μάλιστα αυτό να γίνεται μέσω ενός διακόπτη ρυθμίζεται μεταξύ των θέσεων 1 έως 10. Επομένως σε κάθε πείραμα για συγκεκριμένη παροχή οξυγόνου και για δεδομένο βαθμό απόδοσης του οζονιστήρα (Variable Output) προκύπτει ένα μίγμα οξυγόνου- όζοντος, συγκεκριμένης συγκέντρωσης ως προς το όζον, το οποίο διαβιβάζεται στο πυθμένα του αντιδραστήρα μέσω τεσσάρων κεραμικών διαχυτήρων. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας του  $O_3$  στο αέριο μίγμα υπολογίστηκε για κάθε πείραμα, μέσω του ακόλουθου διαγράμματος:



Εικόνα 4.2 Διάγραμμα υπολογισμού συγκέντρωσης όζοντος στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα [23]



Εικόνα 4.3 Η Γεννήτρια όζοντος δίπλα στην στήλη .

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μεταβλήθηκε τόσο η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας (μέσω της αντίστοιχης αραίωσης του αρχικού αποβλήτου ) όσο και η συγκέντρωση του όζοντος στο αέριο μίγμα (μέσω την έντασης του ποτενσιόμετρου της γεννήτριας όζοντος ) της τροφοδοσίας. Σε κάθε περίπτωση ελήφθησαν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα (0,30,60,90,120,180,240 λεπτά ) στα οποία μετρήθηκε το COD, το BOD , η % απομάκρυνση χρώματος και η μεταβολή του pH. Έτσι καθίσταται δυνατό να γνωρίζουμε πως μεταβάλλονται συναρτήσει του χρόνου, όλοι αυτοί οι παράμετροι

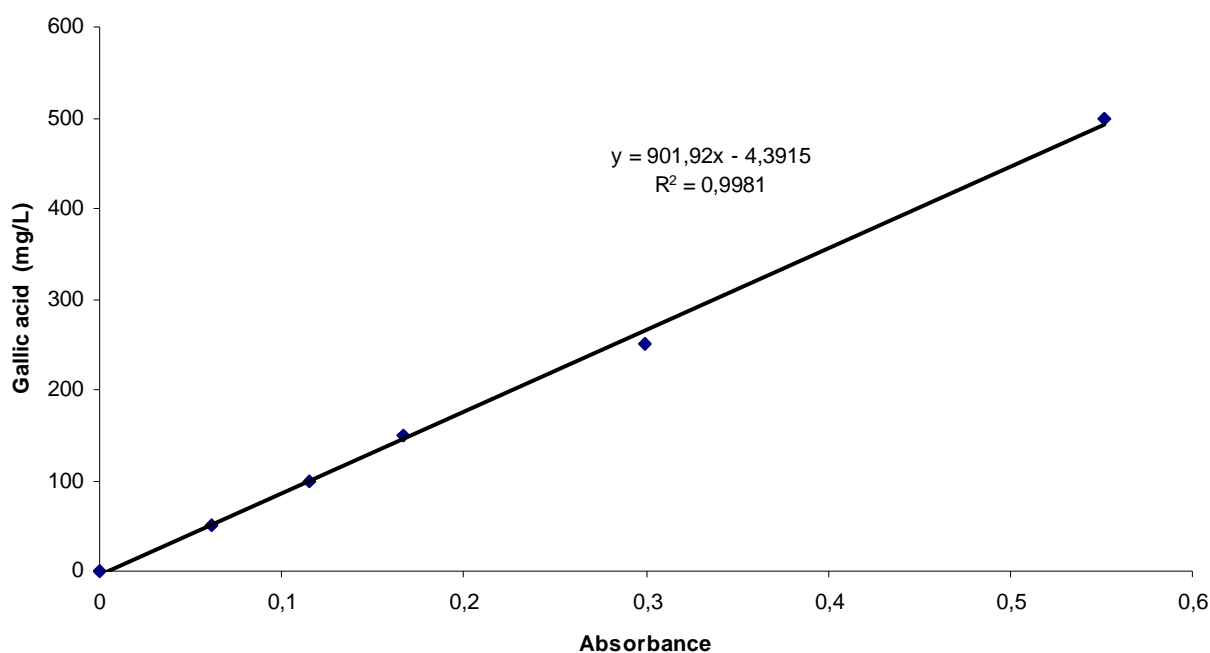


Εικόνα 4.4 .Η στήλη με διασταλλάγματα (αριστερά) και απιονισμένο νερό (δεξιά)



## 4.2 Μέτρηση φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

Ο προσδιορισμός των φαινολών βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (ως γαλλικό οξύ) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin.[24] Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα οπότε και διαφορετική απορρόφηση. Έτσι με χάραξη της πρότυπης καμπύλης απορρόφησης συναρτήσει συγκέντρωσης, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός ενός αγνώστου δείγματος μέσω της μέτρησης απορρόφησης. Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται με την εξής διαδικασία : Αρχικά παρασκευάζεται ένα διάλυμα γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 40  $\mu\text{g/l}$ . Κατόπιν λαμβάνονται 6 φιάλες των 25ml και στη καθεμία προστίθενται 10ml απιονισμένου νερού. Έστερα στις 6 φιάλες προστίθενται αντίστοιχα 0.5, 1, 1.5, 2.5, και 5ml από το πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος ενώ στην τελευταία φιάλη προστίθεται 1ml απιονισμένου νερού (τυφλό). Στη συνέχεια σε κάθε φιάλη τοποθετείται 0.5ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και μετά την πάροδο περίπου 3min εισάγεται 1ml κορεσμένου διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Η κάθε φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό, αναδεύεται καλά και τοποθετείται σε σκοτεινό χώρο για περίπου 1 ώρα. Έπειτα ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης των διαλυμάτων κάθε φιάλης στα 725nm όποτε και προκύπτει μια ευθεία της ακόλουθης μορφής :



Εικόνα 4.5 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολών στα επεξεργασμένα δείγματα του αποβλήτου, επιτυγχάνεται με ίδιο τρόπο, μόνο που χρησιμοποιούνται πλαστικές κυψελίδες 2ml όπου προστίθεται 20μl δείγματος, 1,58ml απιονισμένου νερού, 100μl αντιδραστηρίου Folin και 300μl  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Αφού προσθέσουμε όλα τα παραπάνω οι κυψελίδες τοποθετούνται σε σκοτεινό μέρος για δύο ώρες και στην συνέχεια μετρούνται. Η μετρούμενη απορρόφηση μετατρέπεται σε  $\mu\text{g}$  γαλλικού οξέος βάση της εξίσωσης της ευθείας της καμπύλης αναφοράς και ανάγεται στην τιμή της συγκέντρωσης των φαινολών στο απόβλητο. Η μέτρηση των ολικών φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα στηρίζεται στην επιλεκτική αντίδρασή τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Οι μετρήσεις των διαλυμάτων έγιναν σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 της εταιρείας Shimadzu

### **3.3 Μέτρηση χημικός απαιτούμενου οξυγόνου (COD)**

Ίσως η πιο ευρεία μέθοδος προσδιορισμού του COD είναι η χρωματομετρική. Κάθε δείγμα αραιώνεται κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην Περιοχή COD από 0  $\text{mg/l}$  έως 1500  $\text{mg/l}$  και στην συνέχεια 2ml δείγματος προστίθεται σε φιαλίδιο με αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Αναδεύεται καλά και στην συνέχεια τοποθετείται στην συσκευή θέρμανσης (COD Reactor της εταιρείας HACH, Model 45600 - Σχήμα 4.6α) και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150°C. Το δείγμα αφού πρώτα ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στην συνέχεια μετριέται σε ειδικό φασματοφωτόμετρο (Portable Data logging spectrophotometer της εταιρείας HACH, DR/2010-Σχήμα 4.6β), σε μήκος κύματος 620 nm.





Εικόνα 4.6 COD Reactor της εταιρίας HACH, Model 45600 (α), Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010 (β).

Το συγκεκριμένο φασματοφωτόμετρο έχει την δυνατότητα να μετρά τόσο την συγκέντρωση του COD, όσο και την απορρόφησή του. Στην δική μας περίπτωση γίνονταν μέτρηση και των δυο τιμών αλλά η πραγματική συγκέντρωση του COD υπολογιζόταν με βάση την απορρόφηση του κάθε δείγματος και μια πρότυπης καμπύλης αναφοράς που δημιουργήθηκε για το συγκεκριμένο όργανο από το προσωπικό του εργαστηρίου

Στο σημείο αυτό είναι καλό να αναφερθεί πως ο θειικός υδράργυρος που περιέχει κάθε φιαλίδιο εξαλείφει την επίδραση των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων, ώστε να μην υπάρχει καμία παρεμβολή, είναι για τα συγκεκριμένα φιαλίδια 2000 mg/l

#### 4.4 Απομάκρυνση Χρώματος

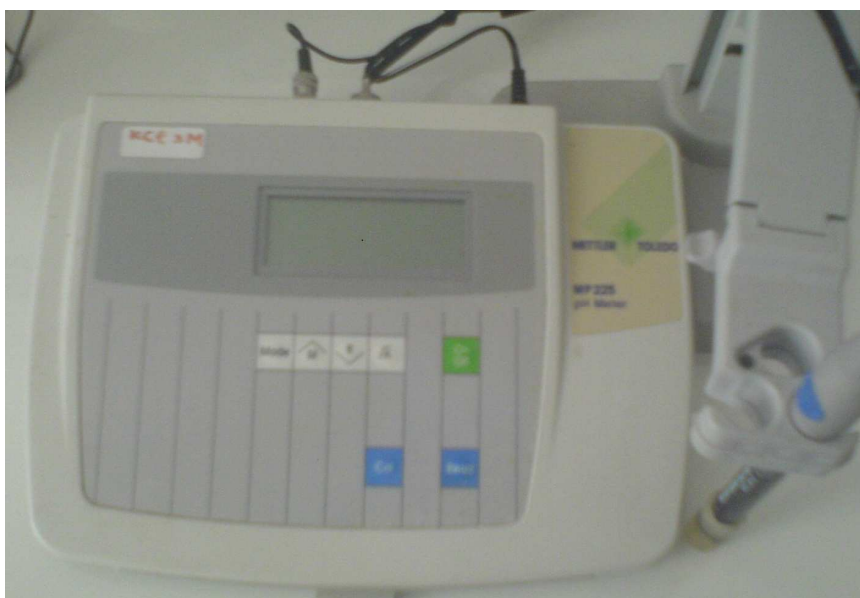
Το χρώμα του αποβλήτου είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί κατά την επεξεργασία του πριν την απόρριψή τους σε ποτάμια ή στη θάλασσα. Το προτεινόμενο εύρος για τη μέτρηση διαλυμάτων κίτρινου χρώματος είναι 400-500 nm ενώ για διαλύματα κόκκινου χρώματος είναι 500-600 nm. Ωστόσο για να έχουμε

μια γενική εικόνα για το απόβλητό δεν πραγματοποιήθηκε απλή μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων σε συγκεκριμένο μήκος κύματος αλλά πάρθηκε όλο το φάσμα της απορρόφησης του. Τόσο στο ορατό (400-700nm) όσο και στο υπεριώδες (200-500nm) μήκος κύματος του φωτός. Οι μετρήσεις έγιναν με χρήση φασματοφωτόμετρου UVmini 1240, Shimadzu, έναντι δείγματος με απιονισμένο νερό (τυφλο).



Εικόνα 4.7 φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu,

Όσο αφορά το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με χρήση ψηφιακού πεχάμετρου, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo instruments.



Εικόνα 4.8 Ψηφιακό pH Mettler 225 , Mettler Toledo instruments

## 4.5 Μέτρηση BOD

Η σημασία του BOD έγκειται στο ότι αποτελεί μέτρο της κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς για την οξειδωση της οργανικής ύλης η οποία είναι το κυριότερο ρυπαντικό αποτέλεσμα των αποβλήτων στους αποδέκτες. Είναι όμως προσδιορισμός ιδιαίτερα ευαίσθητος καθώς η παρουσία τοξικών ουσιών (π.χ βαρέων μετάλλων) καταστρέφει το σύνολο ή μέρος των μικροοργανισμών και παρεμποδίζει τον παραπάνω προσδιορισμό.. Στο καθαρό νερό η τιμή του BOD<sub>5</sub> είναι 1ppm. Όταν η τιμή του BOD<sub>5</sub> προσεγγίζει τα 5ppm, το νερό έχει ρυπανθεί, τα ακατέργαστα λύματα μιας πόλης έχουν συνήθως τιμές BOD<sub>5</sub> 100 - 400mg/l, ενώ στα βιομηχανικά απόβλητα οι τιμές του BOD<sub>5</sub> μπορεί και να ξεπερνούν τα 10.000mg/l. Η μέτρηση του BOD έγινε στο εργαστήριο με την μέθοδο του BOD<sub>5</sub> δηλαδή την μέτρηση του BOD των πρώτων 5 ημερών με την παρακάτω διαδικασία:

Αρχικά αραιώνουμε τα δείγματα μας γιατί κατά την πενθήμερη επώαση απαιτείται περισσότερο οξυγόνο από αυτό που βρίσκεται διαλυμένο στο δείγμα. Η αραιώση γίνεται σε ογκομετρική φιάλη του 1l με νερό αραιώσης που είναι ήδη έτοιμο. Η αραιώση που θα γίνει καθορίζεται από την τιμή του αναμενόμενου BOD. Τοποθετούμε τα δείγματα σε γυάλινες φιάλες επώασης, με εσφυρισμένο πώμα, γνωστού όγκου (περίπου 300ml), οι οποίες είναι κατάλληλες για προσδιορισμό BOD<sub>5</sub>. Κάθε φιάλη και το πώμα της θα πρέπει να έχουν τον ίδιο αριθμό αναγνώρισης. Κατόπιν τις τοποθετούμε σε επωαστικό κλίβανο, ο οποίος πρέπει να είναι σκοτεινός, ώστε να αποκλείεται η πιθανότητα παραγωγής DO με το μηχανισμό της φωτοσύνθεσης και σταθερής θερμοκρασίας περίπου 20 + 1°C. Αν το προς εξέταση δείγμα είναι φτωχό σε μικροοργανισμούς, τότε πρέπει να γίνει εμβολιασμός του με πληθυσμό μικροοργανισμών ικανό να οξειδώσει τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτό, το οποίο όμως δεν χρειάστηκε στις μετρήσεις. Οι φιάλες παραμένουν μέσα στο επωαστικό θάλαμο για πέντε ημέρες, κατά την διάρκεια το δείγμα αναδεύετε με κατάλληλο μηχανισμό και στο τέλος της πέμπτης ημέρας παίρνουμε τις τελικές μετρήσεις.



Εικόνα 4.9 .Φιάλες μέτρησης BOD



#### 4.6 Μέτρηση διαλυμένου όζοντος – Indigo

Η χρωματομετρική μέθοδος ινδικο (indigo) είναι η μόνη μέθοδος για το υπολλειματικό όζον στις Standard methods for the examination of water and wastewater [25] 1995. Η χρωματομετρική μέθοδος indigo είναι ευαίσθητη, ακριβής, γρήγορη, και εκλεκτικότερη για το όζον από άλλες μεθόδους.

Υπάρχουν δύο χρωματομετρικές μέθοδοι indigo : φωτομετρική και οπτική. Για τη φωτομετρική διαδικασία το χαμηλότερο όριο της ανίχνευσης είναι 2 mg/L, ενώ για την οπτική διαδικασία το όριο ανίχνευσης είναι 10 mg/L. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το χλώριο, τα ιόντα μαγγανίου, τα προϊόντα αποσύνθεσης όζοντος, και τα προϊόντα της οζόνωσης των οργανικών ουσιών έχουν τη μικρότερη παρέμβαση με τη χρωματομετρική μέθοδο indigo από οποιεσδήποτε από τις άλλες μεθόδους

Εντούτοις, η κάλυψη του χλωρίου παρουσία του όζοντος μπορεί να καταστήσει τη μέθοδο indigo προβληματική. Παρουσία του υποβρωμιώδους οξέος, που δημιουργείται κατά τη διάρκεια του οζονισμού του ιόντος βρωμίδιου που περιέχεται στις μεθόδους, μια ακριβής μέτρηση δεν μπορεί να γίνει με αυτήν την μέθοδο [26]

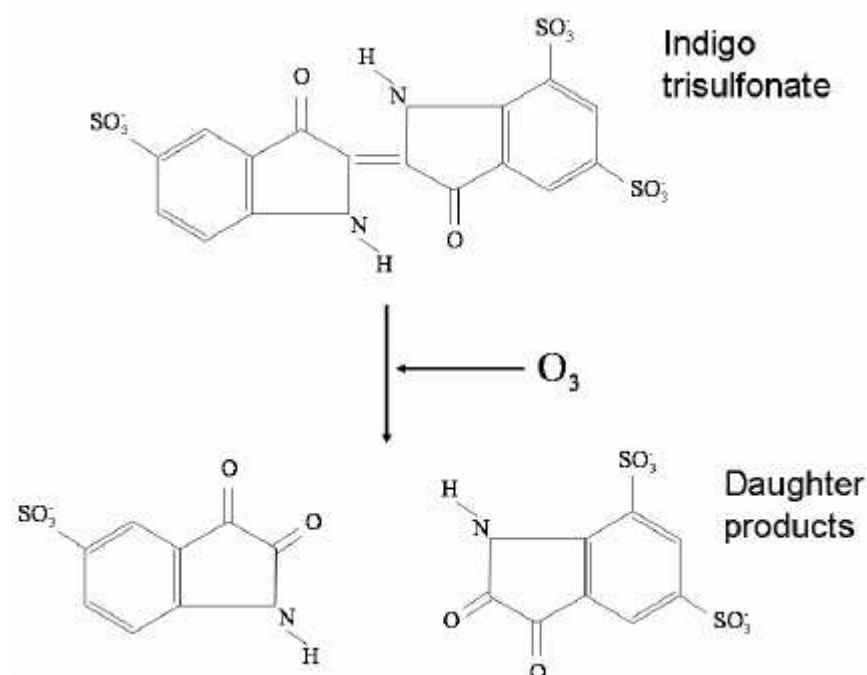
Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά και σύγκριση των αναλυτικών μεθόδων μέτρησης υπολλειματικού όζοντος

**Table 3-11. Characteristics and Comparisons of Residual Ozone Analytical Methods**

Type of Test	Working Range (mg/L)	Expected Accuracy (± %)	Expected Precision (± %)	Skill Level <sup>a</sup>	Interferences	pH Range	Field Test	Automated Test	Current Status
Indigo Colorimetric, Spectrophotometric	0.01 - > 0.3	1	0.5	1	Chlorine, Manganese ions, Bromine, Iodine	2	No	Yes	Recommended
Indigo Colorimetric, Visual	0.01 - > 0.1	1	0.5	1	Chlorine, Manganese ions, Bromine, Iodine	2	No	Yes	Recommended
ACVK	0.05 - 1	NR	NR	1	Manganese ions > 1 mg/L, Chlorine > 10 mg/L	2	No	No	Recommended
Bis-(Terpyridine) Iron(II)	0.05 - 20	2.7	2.1	3	Chlorine	< 7	No	Yes	Recommended Lab Test

Source: Gordon et al., 1992.

Notes: <sup>a</sup> Operator Skill Levels: 1 = minimal, 2 = good technician, 3 = experienced chemist. NR = Not reported in literature cited by referenced source.



Εικόνα 4.10 Αντίδραση indigo με όζον :

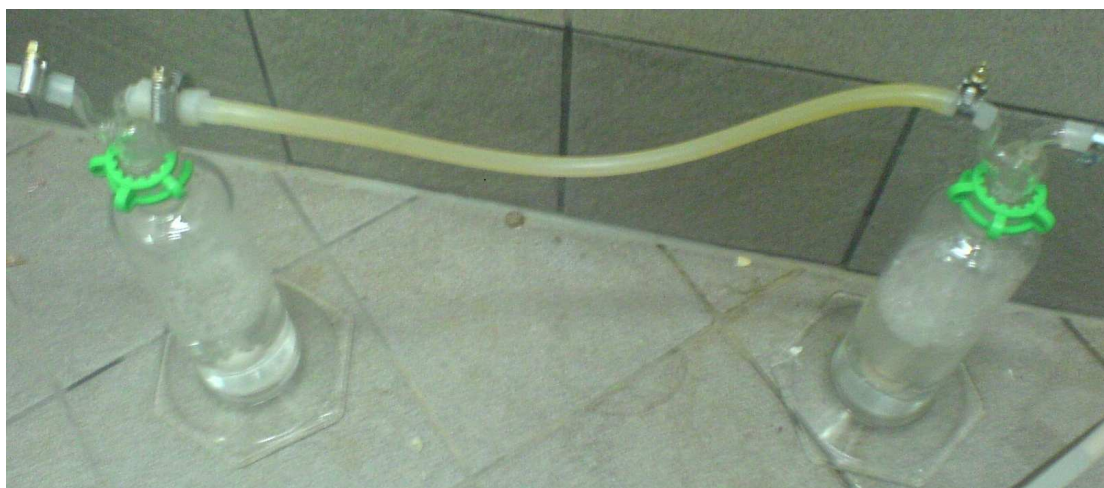


Εικόνα 4.11 Αποχρωματισμός indigo από όζον

#### 4.7 Καταστροφή όζοντος στην αέρια φάση

Δεδομένου ότι το όζον είναι ιδιαίτερα τοξικό πρέπει να ληφθεί ειδική μέριμνα για την καταστροφή του αερίου που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα. Η καταστροφή της συγκέντρωσης του όζοντος που έμεινε ύστερα από την μεταφορά μέρους της στην υγρή φάση πραγματοποιήθηκε με την αντίδραση της με διάλυμα Ιωδιούχου Καλίου 2 %. Με αυτή την τεχνική είναι δυνατόν μάλιστα να μετρηθεί και η συγκέντρωση όζοντος στην αέρια φάση [27] πράγμα όμως που δεν κατέστη δυνατό στην παρούσα εργασία αφού υπήρχε μεγάλη παραγωγή αφρού (foaming) λόγω της φύσης του αποβλήτου, πράγμα που έχει διαπιστωθεί και στην βιβλιογραφία. Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται οι "παγίδες" όζοντος που χρησιμοποιήθηκαν όπου είναι εμφανής και η αλλαγή στο χρώμα τους κατά την αντίδραση του ιωδίου με το όζον.





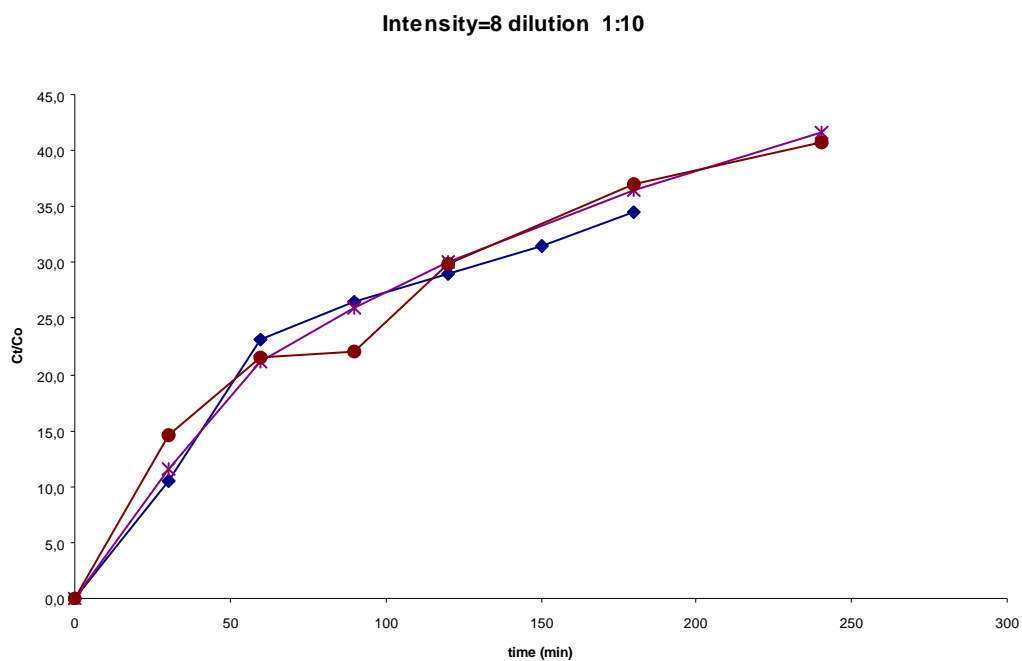
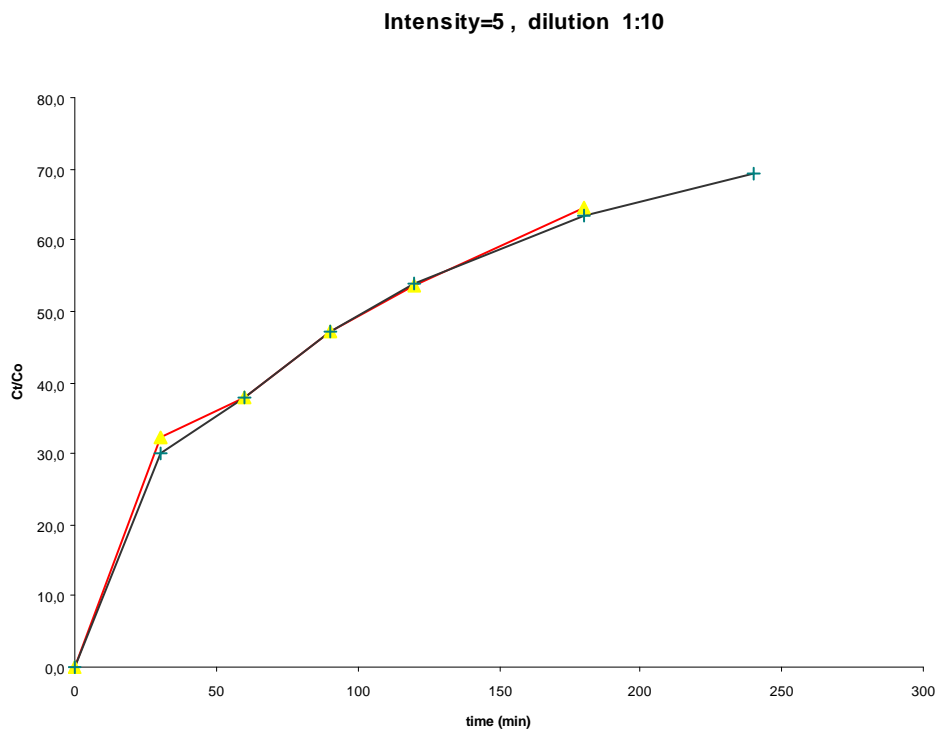
Εικόνα 4.12 «Παγίδες» ιωδίου πριν και μετά την αντίδραση με όζον



Στην πράξη αφού δεν μπορέσαμε να μετρήσουμε την συγκέντρωση του όζοντος στην αέρια φάση τελικά χρησιμοποιήσαμε αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση ΚΙ από τα 2% που προτείνεται στην βιβλιογραφία .

#### 4.8 Προκαταρκτικά πειράματα

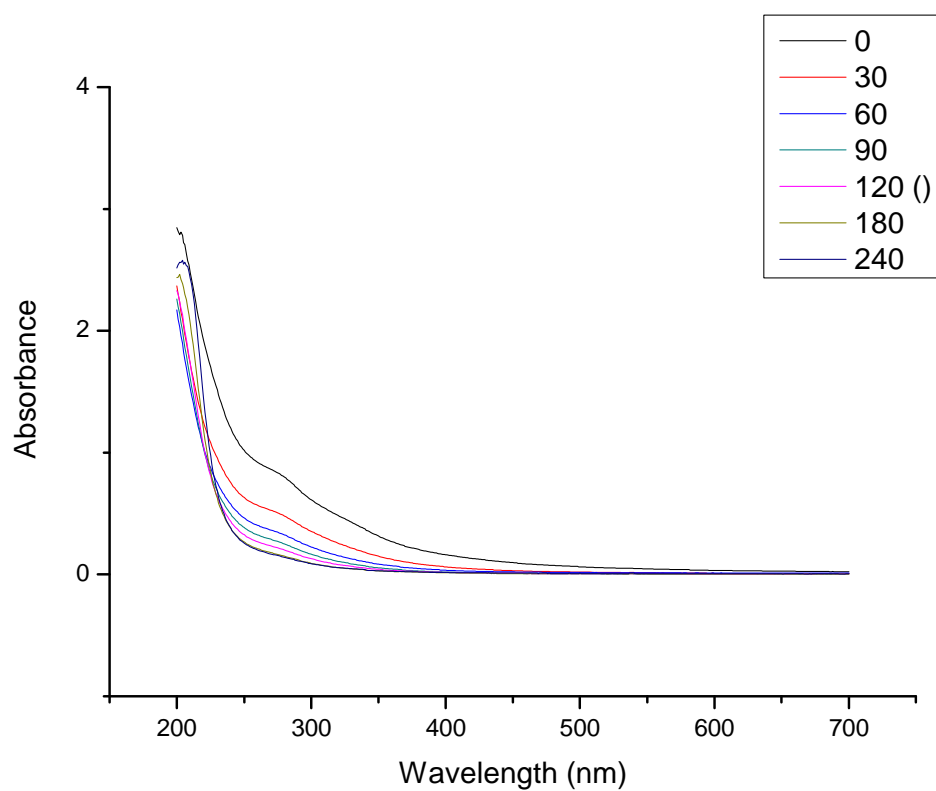
Πραγματοποιήθηκε ένας μικρός αριθμός προκαταρκτικών πειραμάτων προκειμένου να πάρουμε μια πρώτη ιδέα για την απόδοση της διεργασίας αλλά και να μπορέσουμε να επιλέξουμε τις τιμές που θα δώσουμε στις παραμέτρους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό. Μπορέσαμε επιπλέον να εξετάσουμε σε πρώτη φάση και την επαναληψιμότητα των πειραμάτων μας Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά μερικά αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών αναφορικά με το COD ( $V=10L$ , Αραίωση 1:10, Ένταση οζονιστήρα =5, Παροχή=4.25 l/minO<sub>2</sub>



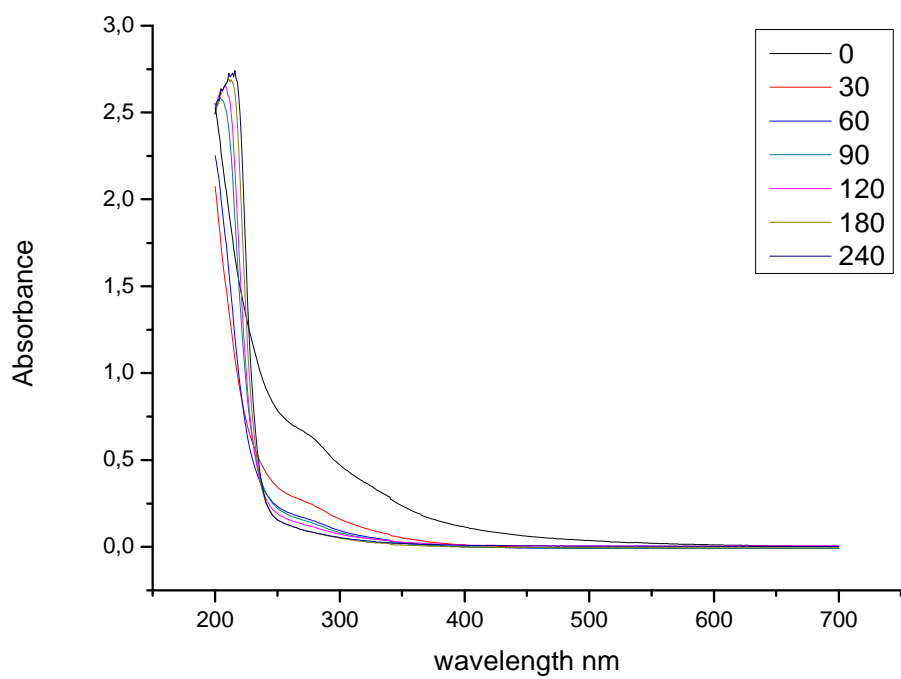
Εικόνα 4.13 Απομάκρυνση του COD με τον χρόνο

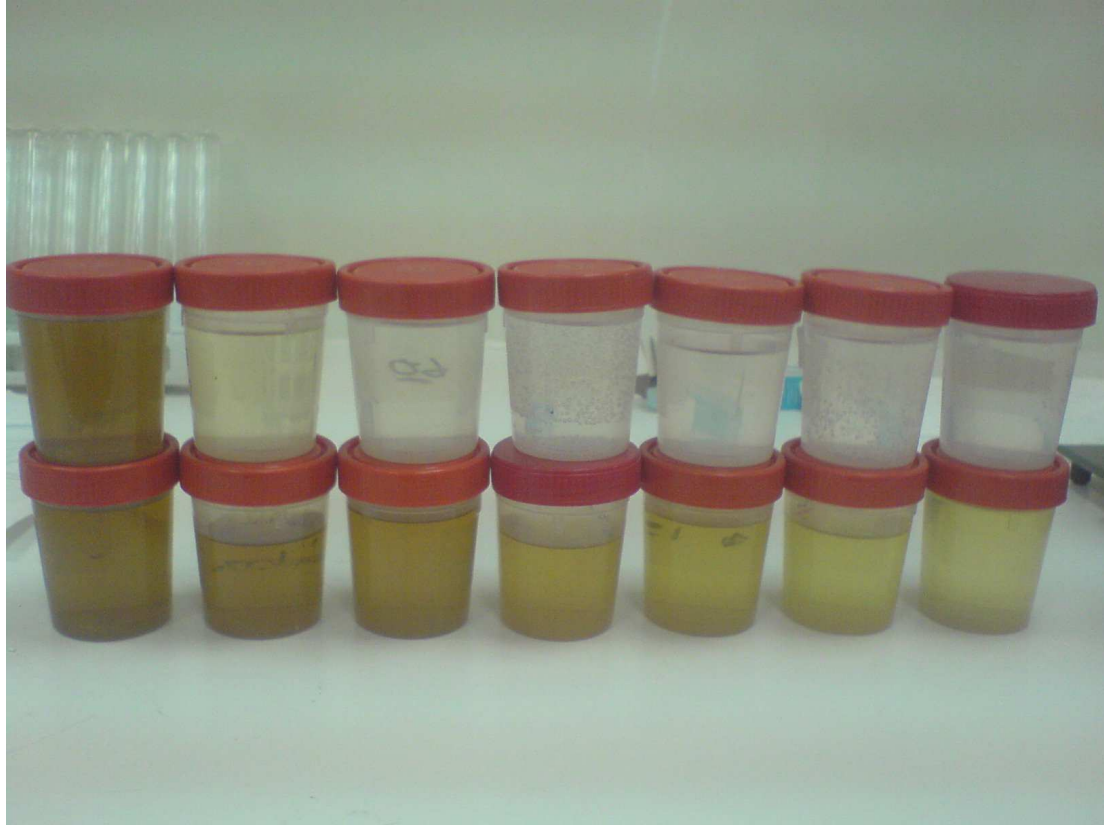
Παρακάτω φαίνεται και ενδεικτικά το φάσμα της απορρόφησης , οι συνθήκες του πειράματος είναι αραίωση 1:10 , Ένταση οξονιστήρα = 5 (I),8 (II) , pH =8 , V=10 lt





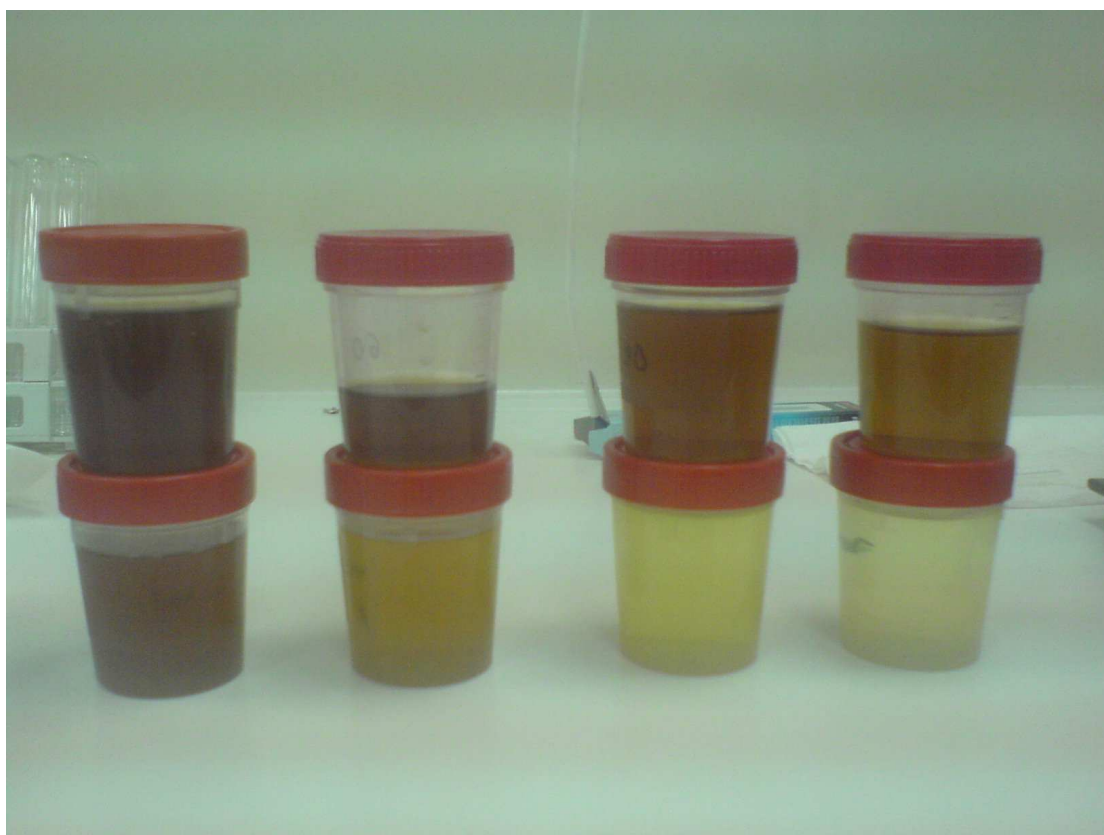
Εικόνα 4.14 Φάσμα της απορρόφησης διασταλλαγμάτων





Εικόνα 4.15 Οπτική παρατήρηση αποχρωματισμού στραγγισμάτων .

οι συνθήκες του πειράματος είναι αραιώση 1:10 , Ένταση οξονιστήρα = 5,9 pH =8 , V=10 lt



Εικόνα 4.16 Οπτική παρατήρηση αποχρωματισμού στραγγισμάτων .

οι συνθήκες του πειράματος είναι αραιώση 1:3 , Ένταση οξονιστήρα = 5,9 , pH =8 , V=10 lt

## 5ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ Πειραματικά αποτελέσματα

### 5.1 Πειραματικά αποτελέσματα – απομάκρυνση COD

Όπως είδαμε και προηγουμένως συχνά στον παραγοντικό σχεδιασμό έχουμε ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων συνδυασμένο με έναν μικρό αριθμό επιπέδων, έτσι αρκετές φορές η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων με τους συνήθεις τρόπους είναι δύσκολη. Για τον λόγο αυτό η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των παραγοντικών πειραμάτων γίνεται με χρήση ειδικού λογισμικού, ενώ χρησιμοποιούνται διαγράμματα τα οποία δεν εξετάζουν τα αποτελέσματα του κάθε πειράματος χωριστά, αλλά τα αξιολογούν σε επίπεδο επίδρασης και αλληλεπίδρασης των παραγόντων του πειράματος, για συγκεκριμένη μεταβλητή απόκρισης.

Μερικά από αυτά είναι το διάγραμμα των κύριων επιδράσεων, το διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων, το διάγραμμα Pareto, το διάγραμμα ισοϋψών καμπύλων και το τρισδιάστατο διάγραμμα αλληλεπίδρασης δύο παραγόντων. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι το Minitab v.14.20

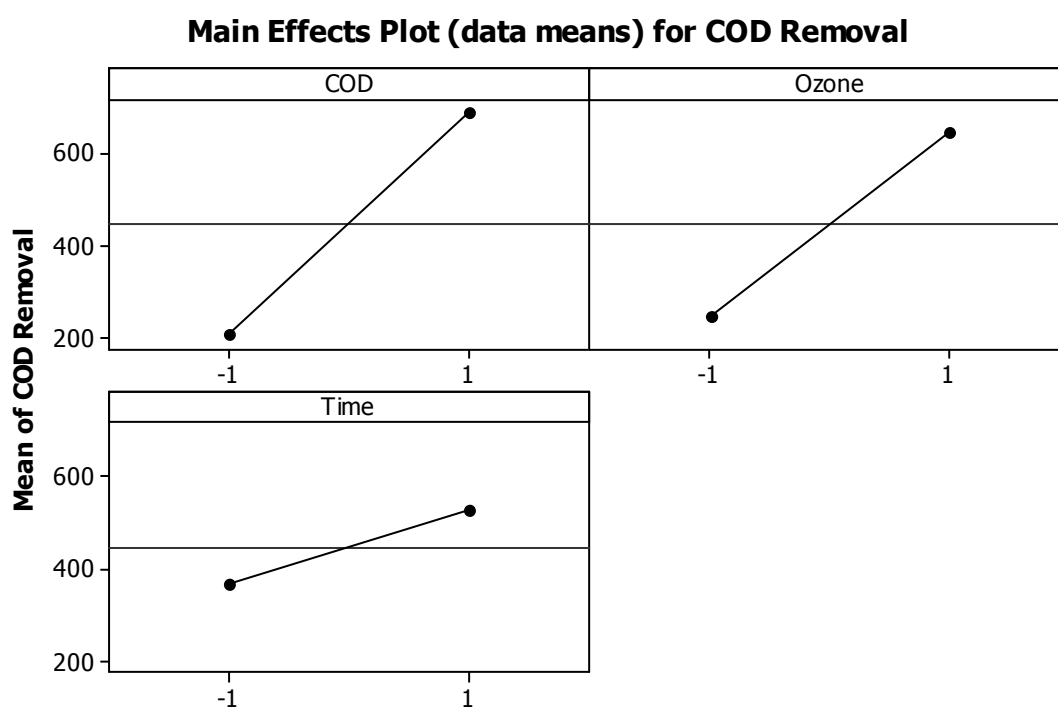
Το διάγραμμα των κύριων επιδράσεων για την απομάκρυνση COD (εικόνα 5.1), απεικονίζει την επίδραση που έχει η μεταβολή των παραγόντων στην μεταβλητή αυτή. Όταν η ευθεία που ενώνει τα δύο σημεία για τον κάθε παράγοντα είναι φθίνουσα, τότε η αύξηση του συγκεκριμένου παράγοντα προκαλεί μείωση της απόδοσης της διεργασίας οξείδωσης των στραγγισμάτων ενώ αν είναι αύξουσα, προκαλεί αύξησή της. Όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της ευθείας, τόσο πιο σημαντική είναι η επίδραση του αντίστοιχου παράγοντα. Η οριζόντια γραμμή, η οποία είναι κοινή για όλα τα διαγράμματα, είναι η μέση απομάκρυνση του COD για όλα τα πειράματα.

Η κατάταξη των παραγόντων και των συνδυασμών τους, ανάλογα με το μέγεθος της επίδρασης που έχουν στην μεταβλητή απόκρισης μπορεί να απεικονιστεί γραφικά με το διάγραμμα Pareto. Το διάγραμμα Pareto παρατίθεται παρακάτω (εικόνα 5.2). Στατιστικώς σημαντικές θεωρούνται οι επιδράσεις που ξεπερνούν την γραμμή αναφοράς (κόκκινη κατακόρυφη γραμμή). Η γραμμή αυτή χαράσσεται, είτε με βάση τη θεωρία του Lenth [37] αν έχουμε σχεδιασμό χωρίς επαναλήψεις ή με βάση την  $t$  κατανομή και τους βαθμούς ελευθερίας για τον υπολογισμό του τυπικού σφάλματος αν έχουμε επαναληπτικά πειράματα και ανάλογα με το επίπεδο

εμπιστοσύνης (confidence level) των αποτελεσμάτων (στην παρούσα εργασία όπως και στις περισσότερες στην βιβλιογραφία ,[36] ,[38] χρησιμοποιήθηκε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).

Η τιμή της τυπικής απόκλισης του Lenth (Lenth's PSE), η οποία χρησιμοποιείται συνήθως στον υπολογισμό της γραμμής αναφοράς, βασίζεται στην παραδοχή ότι η διακύμανση των μικρότερων επιδράσεων οφείλεται σε τυχαία σφάλματα. [37]

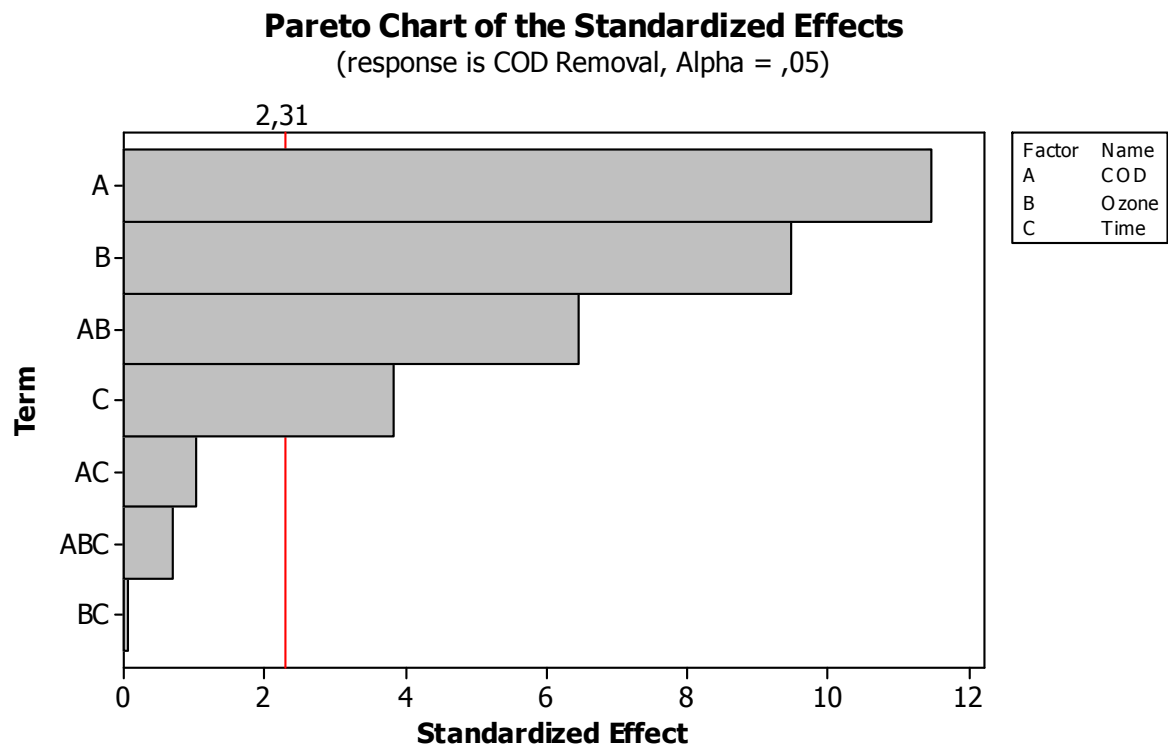
Τα παραπάνω φαίνονται και στο διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων (εικόνα 5.3). Το λογισμικό χαράσσει την μπλε γραμμή ενώνοντας τα σημεία που θα προέκυπταν αν δεν υπήρχαν επιδράσεις και η κατανομή ήταν κανονική. Οι παράγοντες που βρίσκονται εκτός της περιοχής της μπλε γραμμής είναι στατιστικώς σημαντικοί, ενώ όσο πιο μακριά βρίσκεται ένας παράγοντας από την μπλε γραμμή, τόσο σημαντικότερη είναι η επίδρασή του.



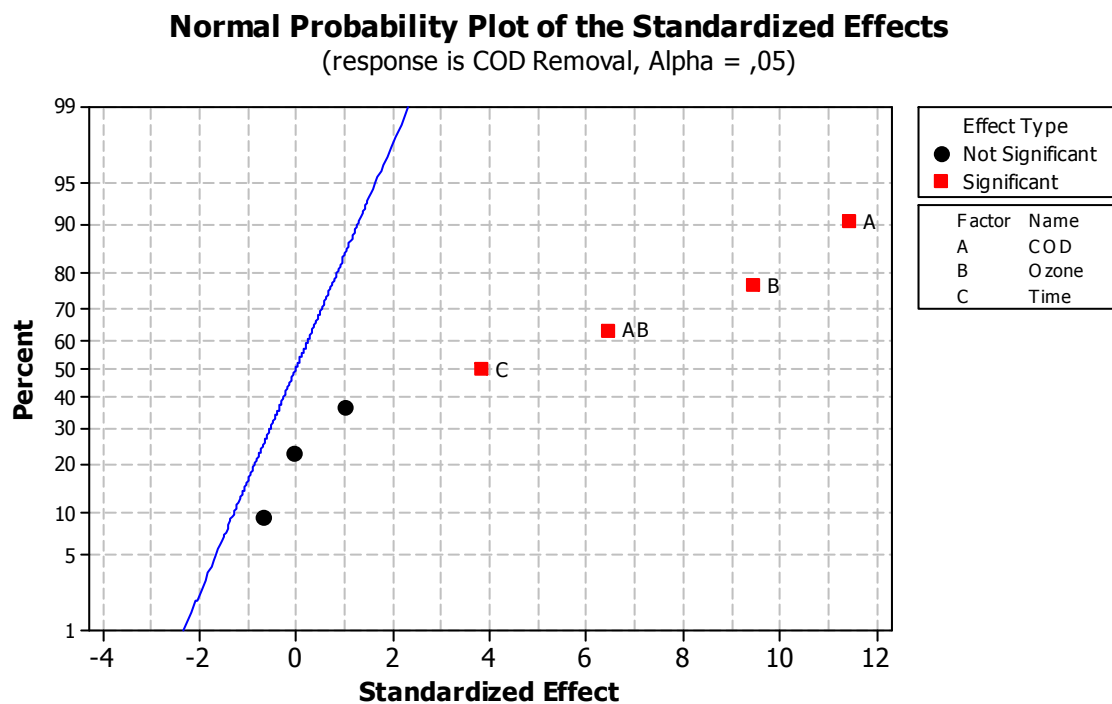
Εικόνα 5.1 Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την οξείδωση του COD

Βλέποντας την εικόνα 5.1 παρατηρούμε ότι όλοι οι παράγοντες φαίνονται να είναι σημαντικοί όσο αναφορά την απομάκρυνση του COD. Παρατηρούμε επίσης ότι όλες οι ευθείες είναι αύξουσες ,πράγμα που σημαίνει ότι μια αύξηση από το χαμηλό επίπεδο (-1) στο υψηλό +1 επιφέρει και αύξηση στην μάζα του COD που απομακρύνθηκε .Πράγμα αναμενόμενο από την βιβλιογραφία αφού υψηλότερη συγκέντρωση όζοντος οδηγεί σε υψηλότερη αποδόμηση [39] [40] [41]

Στην συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα Pareto και το διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για την επίδραση των παραγόντων στην απομάκρυνση του COD



Εικόνα 5.2 . Διάγραμμα Pareto για την απομάκρυνση του COD



Εικόνα 5.3 . Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων των επιδράσεων

Παρατηρώντας προσεκτικά τα διαγράμματα Pareto και κανονικών πιθανοτήτων βλέπουμε ότι η πλέον σημαντική επίδραση είναι αυτή του αρχικού COD , πράγμα αναμενόμενο αφού αν έχουμε μεγαλύτερο αρχικό COD μπορούμε ακόμα και με μικρότερη απόδοση να απομακρύνουμε μεγάλες ποσότητες COD (Υπενθυμίζουμε ότι η απομάκρυνση COD δεν μετριέται σε ποσοστό % αλλά σε απόλυτες τιμές.

Δεύτερος παράγοντας βλέπουμε ότι είναι το όζον .(Δηλαδή η συγκέντρωση του όζοντος που εφαρμόζεται στο διάλυμα που αντιστοιχεί σε μια επιλογή του ποτενσιόμετρου στην γεννήτρια όζοντος) και αυτή η επίδραση ήταν αναμενόμενη αφού από την κινητική της αντίδρασης είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια ότι σημαντικό ρόλο παίζει η συγκέντρωση του όζοντος στο διάλυμα

Τρίτος παράγοντας και μεγαλύτερος από την κύρια επίδραση του χρόνου φαίνεται να είναι η αλληλεπίδραση αρχικού COD με την συγκέντρωση όζοντος . Σε αυτό το σημείο μάλιστα φαίνεται να επιβεβαιώνεται η επιλογή μας να πραγματοποιήσουμε παραγοντικό σχεδιασμό αφού η αλληλεπίδραση δύο παραγόντων είναι μεγαλύτερη από την κύρια επίδραση του χρόνου πράγμα που πιθανόν να μην μπορούσαμε να δούμε με τον συνήθη σχεδιασμό one factor at a time.

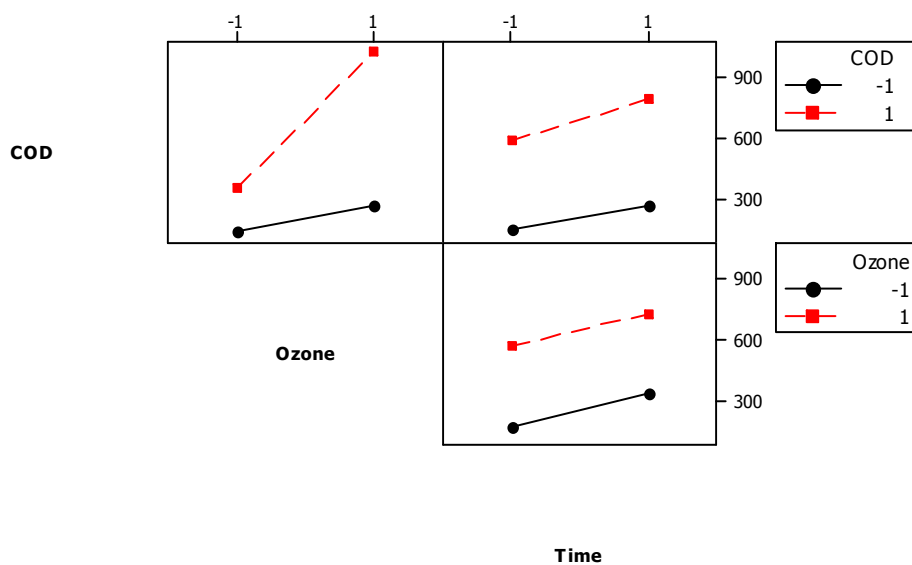
Στην συνέχεια ακολουθεί ο χρόνος ο οποίος όπως είναι λογικό παίζει σημαντικό ρόλο στην διεργασία. Οι αλληλεπιδράσεις του COD με τον χρόνο αλλά και οι υπόλοιπες που ακολουθούν σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας δεν είναι στατιστικά σημαντικές

Παρακάτω φαίνεται ο πίνακας των επιδράσεων όπου το τυπικό σφάλμα υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας της επαναληπτικές μετρήσεις

Πίνακας 5.1 Πίνακας επιδράσεων για την απομάκρυνση COD

Επίδραση	Απομάκρυνση COD
Μέση επίδραση	447.01 $\pm$ 21.05
Κύριες επιδράσεις	
COD	482.89 $\pm$ 42.10
Όζον	398.74 $\pm$ 42.10
Χρόνος	161.55 $\pm$ 42.10
Αλληλεπιδράσεις δύο παραγόντων	
COD X Όζον	272.27 $\pm$ 42.10
COD X Χρόνος	42.87 $\pm$ 42.10
Όζον X Χρόνος	- 2.83 $\pm$ 42.10
Αλληλεπιδράσεις τριών παραγόντων	
COD X Όζον X Χρόνος	-28.66 $\pm$ 42.10

Interaction Plot (data means) for COD Removal



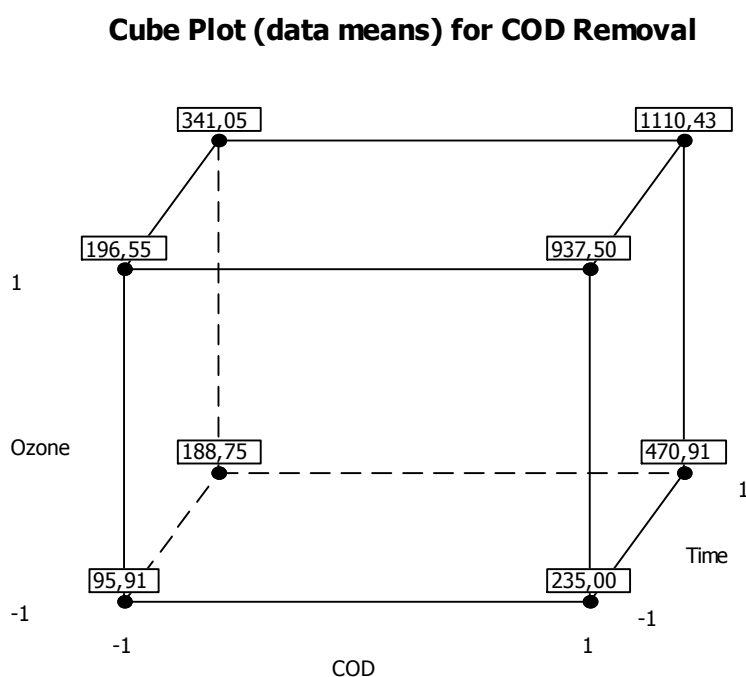
Εικόνα 5.4 Αλληλεπίδραση παραγόντων αναφορικά με την απομάκρυνση COD

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων φαίνονται καλύτερα στην εικόνα 5.4

Παράλληλα στην εικόνα 5.5 παρατίθεται και ένα διάγραμμα κύβου αναφορικά με την απομάκρυνση COD από το οποίο μπορούμε να έχουμε εύκολα μια εποπτική ιδέα της απομάκρυνσης που επιτυγχάνει η διεργασία ανάλογα με την τιμή που έχουν οι παράγοντες μας. Οι τιμές που βλέπουμε για την απομάκρυνση COD είναι ο μέσος όρος των 2 πειραματικών μετρήσεων

Τα διαγράμματα ισοϋψών καμπύλων μπορούν να μας δείξουν και αυτά μια πολύ καλή εικόνα των αλληλεπιδράσεων δύο παραγόντων. Ουσιαστικά πρόκειται για δυσδιάστατα γραφήματα όπου όλα τα σημεία τα οποία έχουν την ίδια απόκριση συνδέονται με ισοϋψείς καμπύλες. Κάθε διάγραμμα αυτού του τύπου είναι χωρισμένο σε περιοχές όπου η μεταβλητή απόκρισης βρίσκεται στην ίδια περιοχή τιμών.

Σημειώνεται ότι οι παράγοντες των οποίων δεν εξετάζεται η αλληλεπίδραση, διατηρούνται σταθεροί. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα ισοϋψών καμπύλων όπου οι σταθεροί παράγοντες είναι στο ευνοϊκό και στο δυσμενέστερο για την απόδοση της διεργασίας επίπεδο αντίστοιχα..

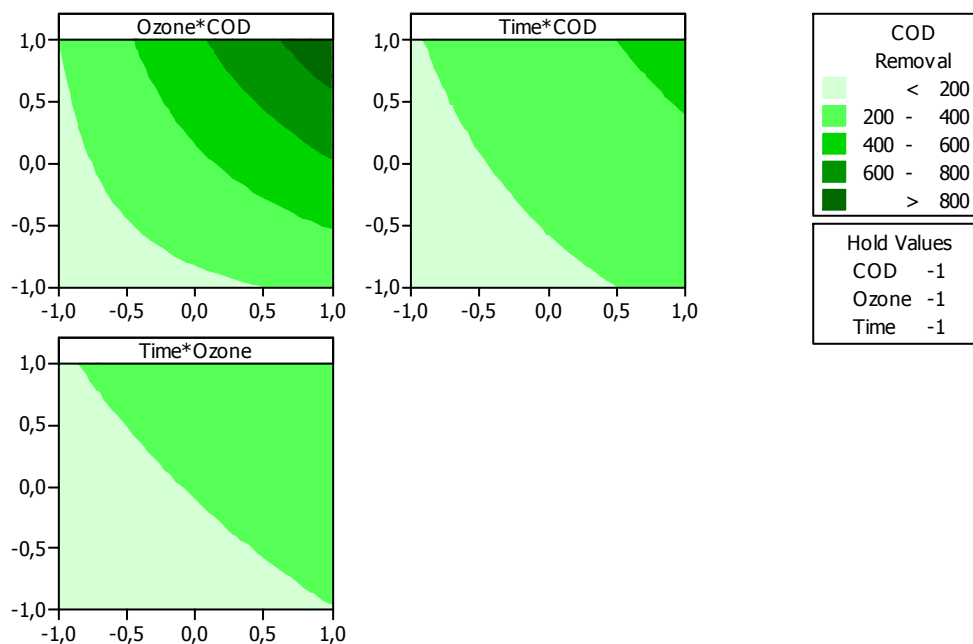


Εικόνα 5.5 Διάγραμμα Κύβου των μέσων όρων για την απομάκρυνση COD

Παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές της απομάκρυνσης αυξάνουν όσο αυξάνονται και οι τιμές των παραγόντων φτάνοντας στο σημείο που έχουμε τους παράγοντες ίσους με 1 που είναι και το βέλτιστο σημείο του σχεδιασμού μας. Το ότι οι καμπύλες έχουν διαφορετική μορφή αντικατοπτρίζει την διαφορετική επίδραση που έχουν οι παράγοντες όπως είδαμε προηγουμένως.

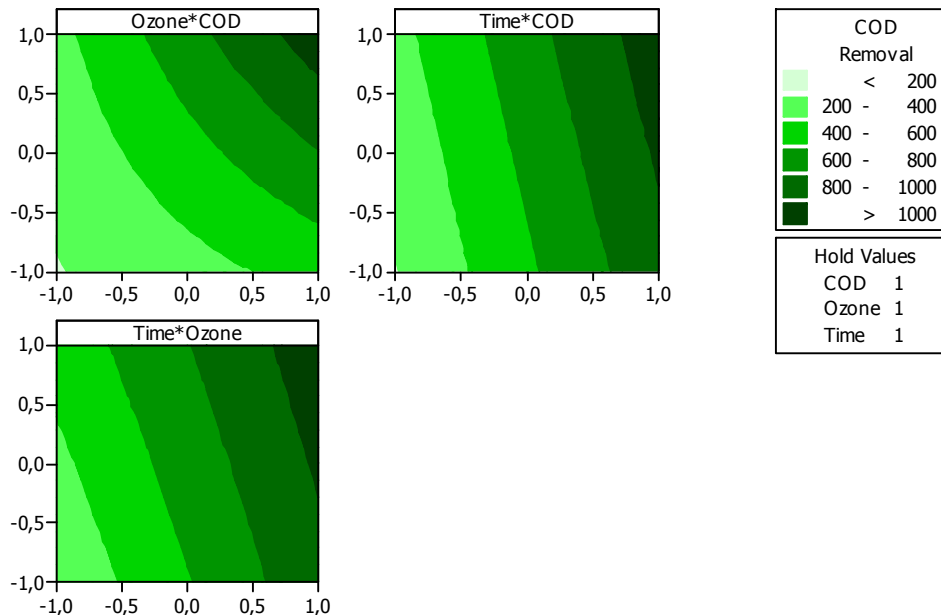


### Contour Plots of COD Removal



Εικόνα 5.6 Διάγραμμα ισοϋψών με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την διεργασία επίπεδο

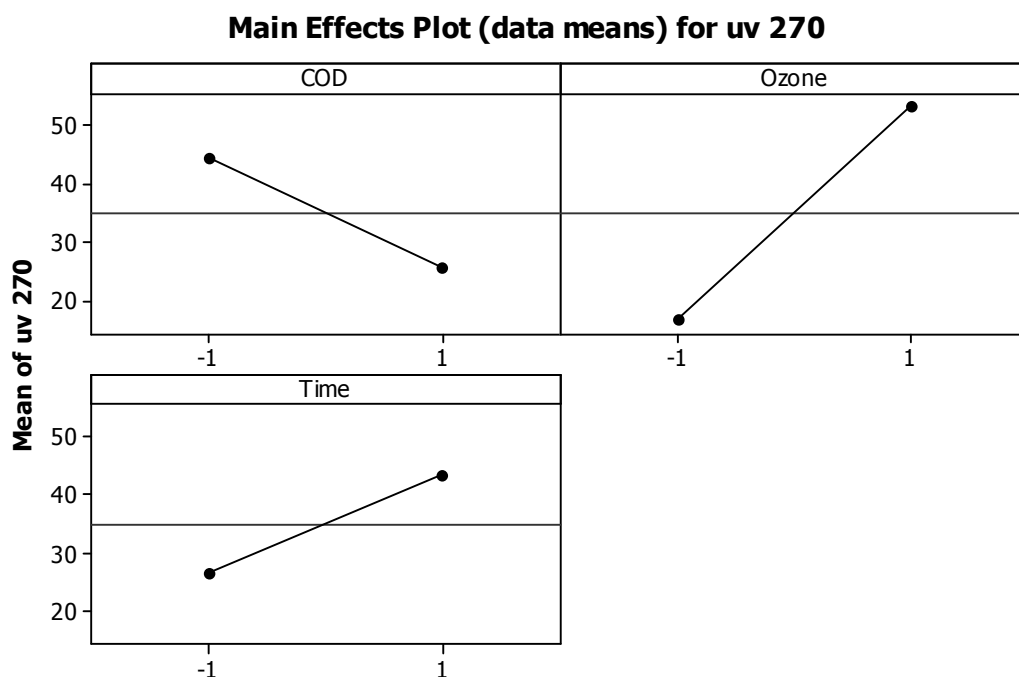
### Contour Plots of COD Removal



Εικόνα 5.7 Διάγραμμα ισοϋψών με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για την διεργασία επίπεδο

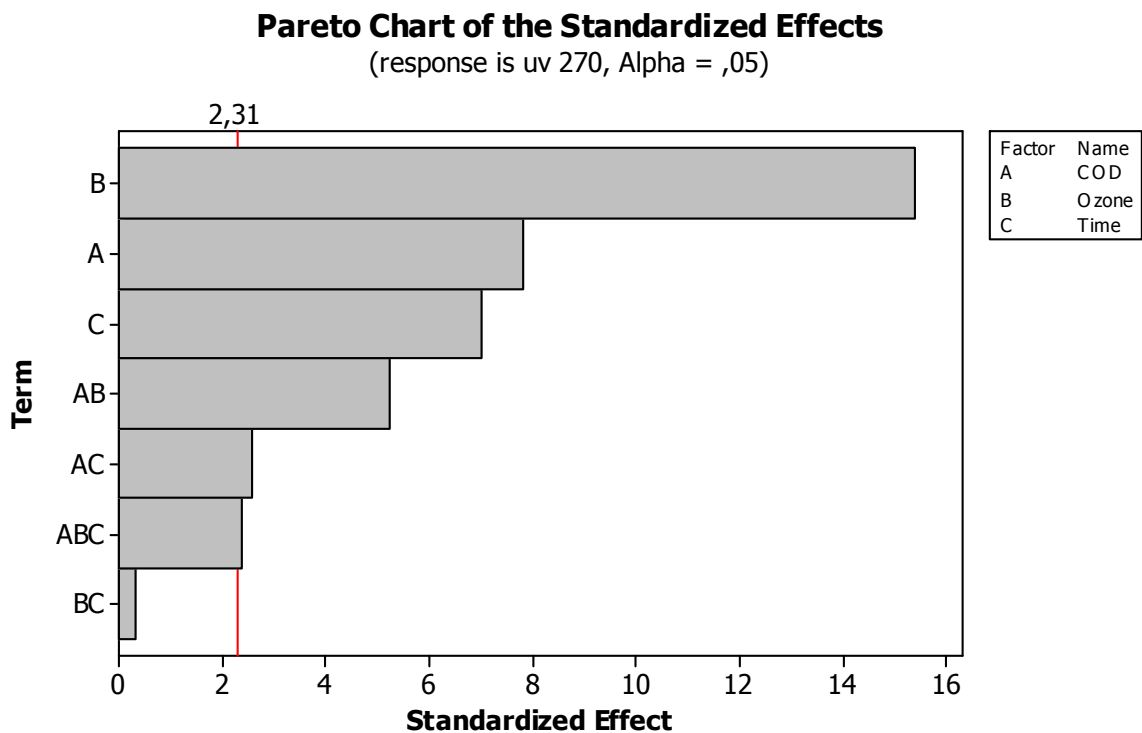
## 5.2 Απομάκρυνση χρώματος % στα 270 nm

Στην περίπτωση όπου η μεταβλητή απόκρισης είναι η απομάκρυνση χρώματος στην υπεριώδη περιοχή (270 nm) σε ποσοστό επί τοις εκατό όπως μπορούμε να δούμε από την εικόνα 5.7 από τους κύριους παράγοντες φαίνεται ότι έχουν θετική επίδραση η δόση του όζοντος και ο χρόνος ενώ αντίθετα βλέπουμε ότι το αρχικό COD έχει αρνητική επίδραση (Δηλαδή με αύξηση του αρχικού COD έχουμε μείωση της % απομάκρυνσης χρώματος.)

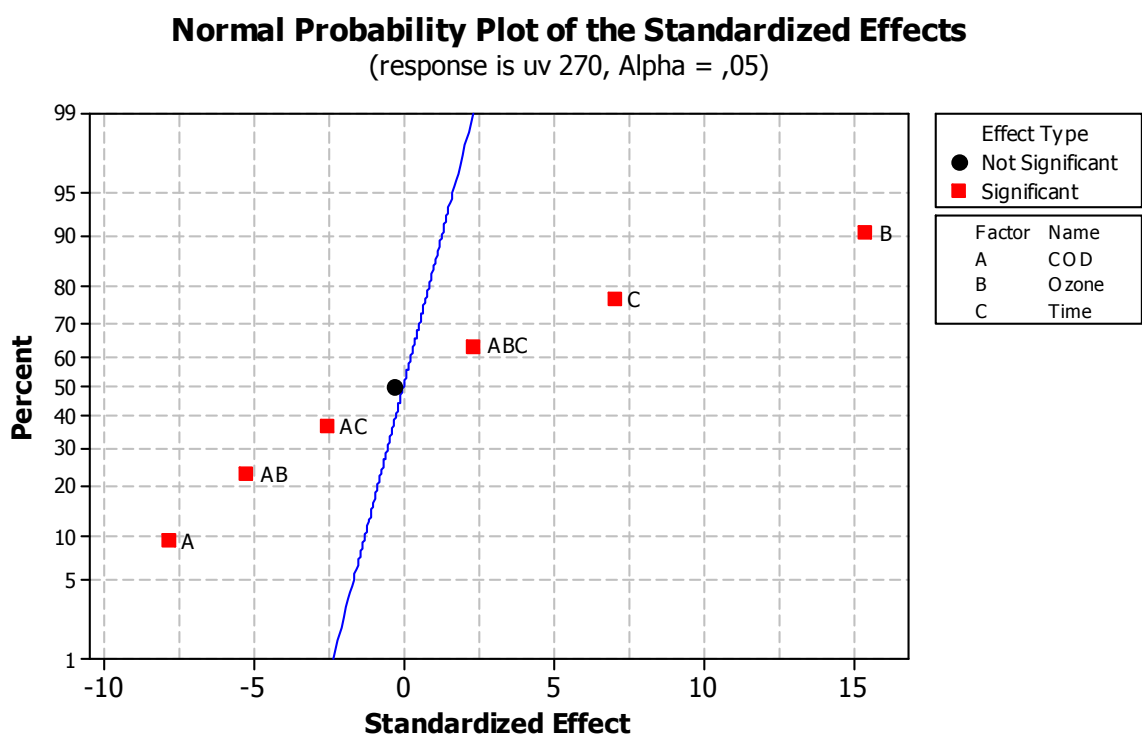


Εικόνα 5.7. Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος στα 270 nm

Βλέποντας στην εικόνα 5.8 το διάγραμμα Pareto αλλά και το αντίστοιχο διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων φαίνεται ότι ο πλέον σημαντικός παράγοντας είναι η δόση του όζοντος και ακολουθεί το αρχικό COD και έπειτα ο χρόνος. Από τις αλληλεπιδράσεις πιο σημαντική φαίνεται ότι είναι η αλληλεπίδραση του όζοντος με το αρχικό COD και ακολουθούν το αρχικό COD με τον χρόνο και η αλληλεπίδραση και των τριών μεταβλητών

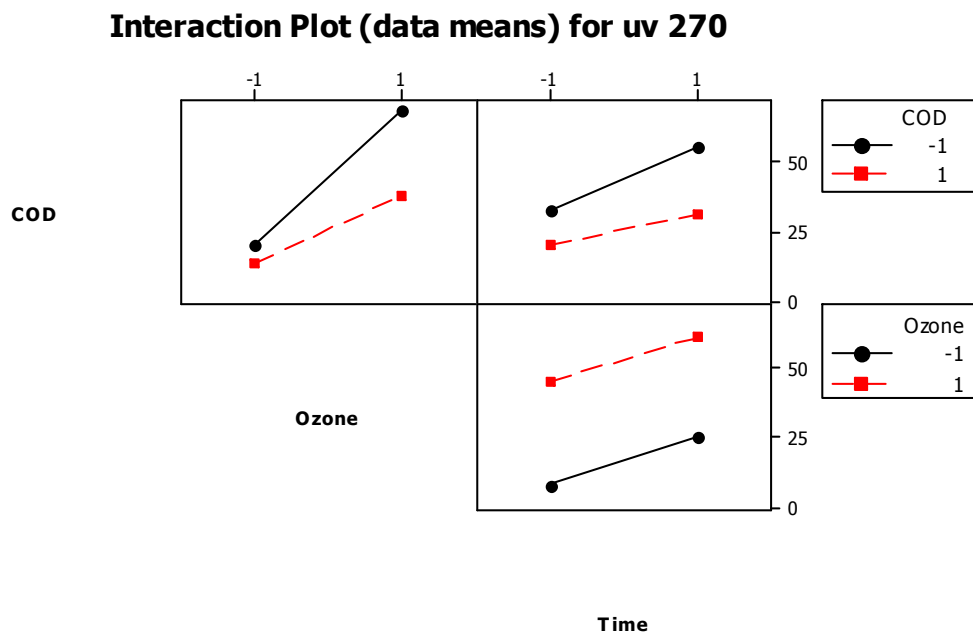


Εικόνα 5.8 Διάγραμμα Pareto για την % απομάκρυνση χρώματος (270 nm)



Εικόνα 5.9 Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για % απομάκρυνση χρώματος (270nm)

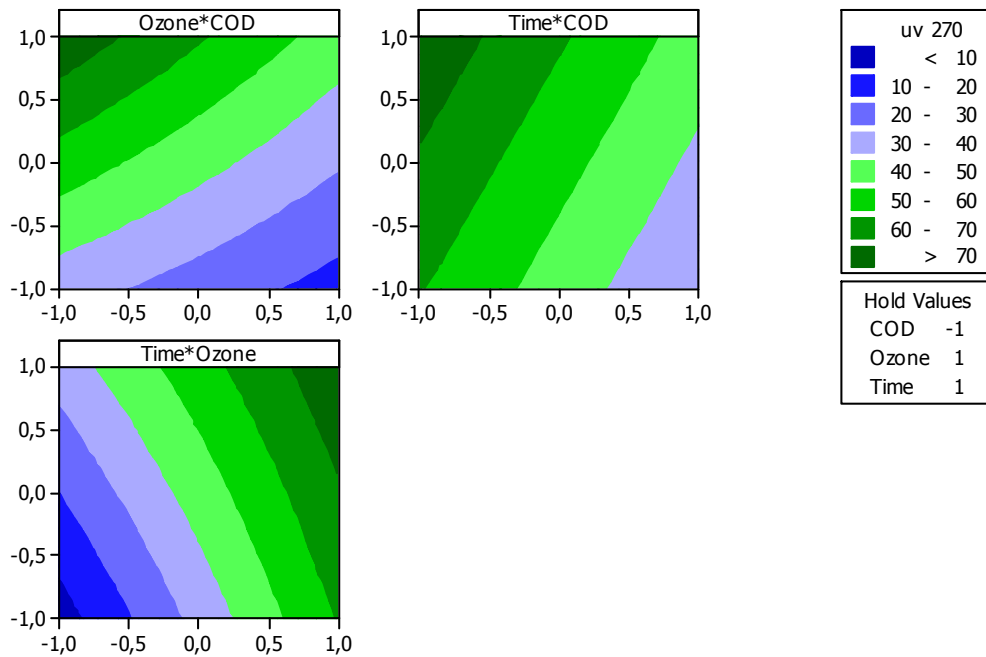
Μια καλύτερη εικόνα για της αλληλεπιδράσεις των παραγόντων μπορούμε να πάρουμε από την εικόνα 5.10. Παρόλα αυτά πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι αναφορικά με την απομάκρυνση χρώματος στα 270 nm, οι αλληλεπιδράσεις που υπολογίσαμε ως στατιστικά σημαντικές σύμφωνα με την ανάλυση μας είναι αυτές του όζοντος με το αρχικό COD και έπειτα το αρχικό COD με τον χρόνο



Εικόνα 5.10 Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος (270 nm )

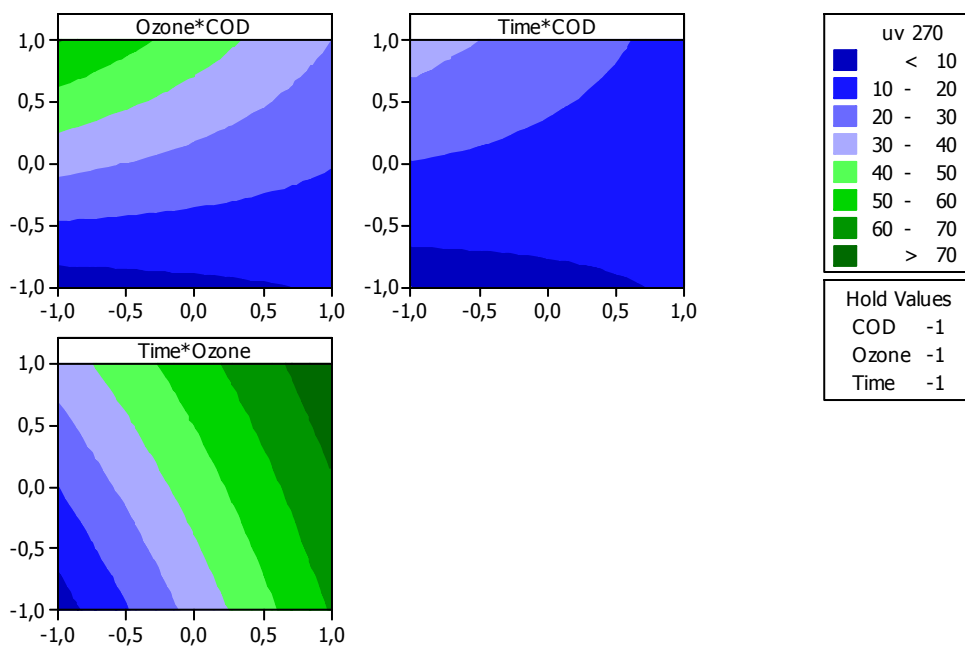
Ακολουθούν όμοια με προηγουμένως τα διαγράμματα ισοϋψών καμπύλων όπου οι σταθεροί παράγοντες είναι αρχικά στο υψηλό επίπεδο αναφορικά με την απομάκρυνση χρώματος και έπειτα στο χαμηλό αντίστοιχα

### Contour Plots of uv 270



Εικόνα 5.11 Διάγραμμα ισοϋψών καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για την διεργασία επίπεδο

### Contour Plots of uv 270



Εικόνα 5.12 Διάγραμμα ισοϋψών καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την διεργασία επίπεδο

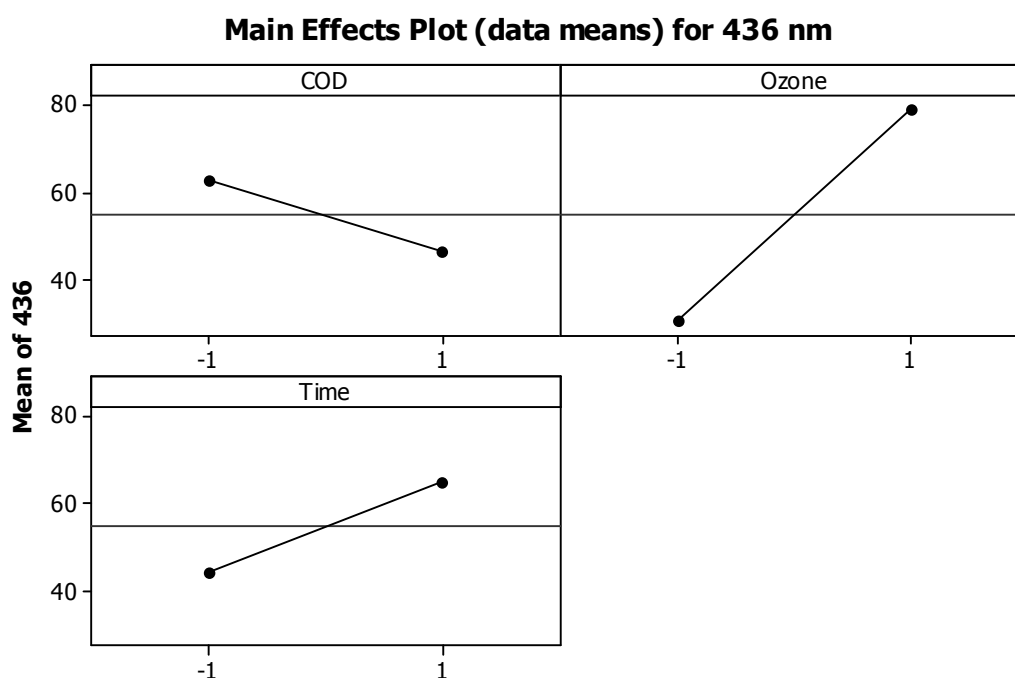
Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται ο υπολογισμός των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων που πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Minitab :

Πίνακας 5.2 .Επιδράσεις & αλληλεπιδράσεις για την % απομάκρυνση χρώματος 270 nm

Επίδραση	Απομάκρυνση % 270 nm
Μέση επίδραση	34.95 $\pm$ 1,19
Κύριες επιδράσεις	
COD	-18.57 $\pm$ 2.38
Όζον	36.51 $\pm$ 2.38
Χρόνος	16.66 $\pm$ 2.38
Αλληλεπιδράσεις δύο παραγόντων	
COD X Όζον	-12.45 $\pm$ 2.38
COD X Χρόνος	-6.09 $\pm$ 2.38
Όζον X Χρόνος	-0.77 $\pm$ 2.38
Αλληλεπιδράσεις τριών παραγόντων	
COD X Όζον X Χρόνος	5.60 $\pm$ 2.38

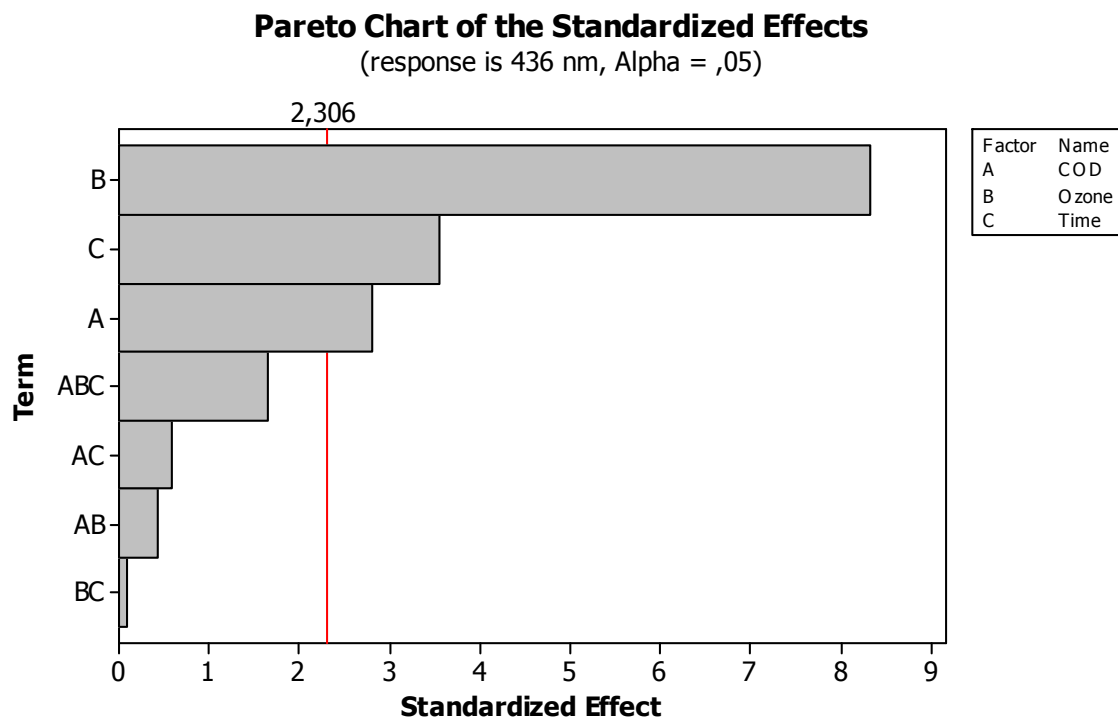
### 5.3 Απομάκρυνση χρώματος % στα 436 nm

Στην περίπτωση όπου η μεταβλητή απόκρισης είναι η απομάκρυνση χρώματος στην ορατή περιοχή (436 nm) σε ποσοστό επί τοις εκατό όπως μπορούμε να δούμε από την εικόνα 5.13 από τους κύριους παράγοντες φαίνεται ότι έχουν θετική επίδραση η δόση του όζοντος και ο χρόνος ενώ αντίθετα βλέπουμε ότι το αρχικό COD έχει αρνητική επίδραση όπως και στην περίπτωση της απομάκρυνσης στην περιοχή του υπεριώδους (Δηλαδή με αύξηση του αρχικού COD έχουμε μείωση της % απομάκρυνσης χρώματος).

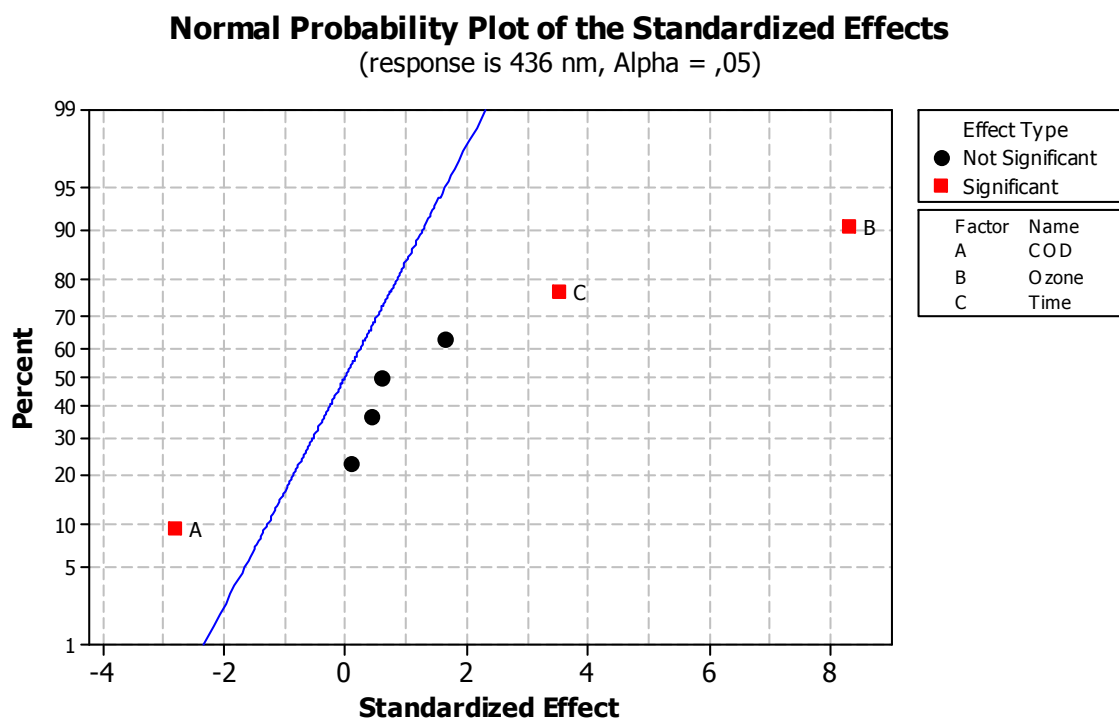


Εικόνα 5.13 Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος στα 436 nm

Βλέποντας στην εικόνα 5.14 το διάγραμμα Pareto αλλά και το αντίστοιχο διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων 5.15 φαίνεται πλέον καθαρά ότι ο πλέον σημαντικός παράγοντας είναι η δόση του όζοντος ακολουθεί ο χρόνος και έπειτα ακολουθεί το αρχικό COD. Οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων φαίνεται ότι σε αυτή την περίπτωση δεν είναι στατιστικώς σημαντικές αφού είναι αριστερά από την κόκκινη γραμμή στο διάγραμμα Pareto και φαίνεται ότι είναι κοντά στην μπλε γραμμή στο διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων



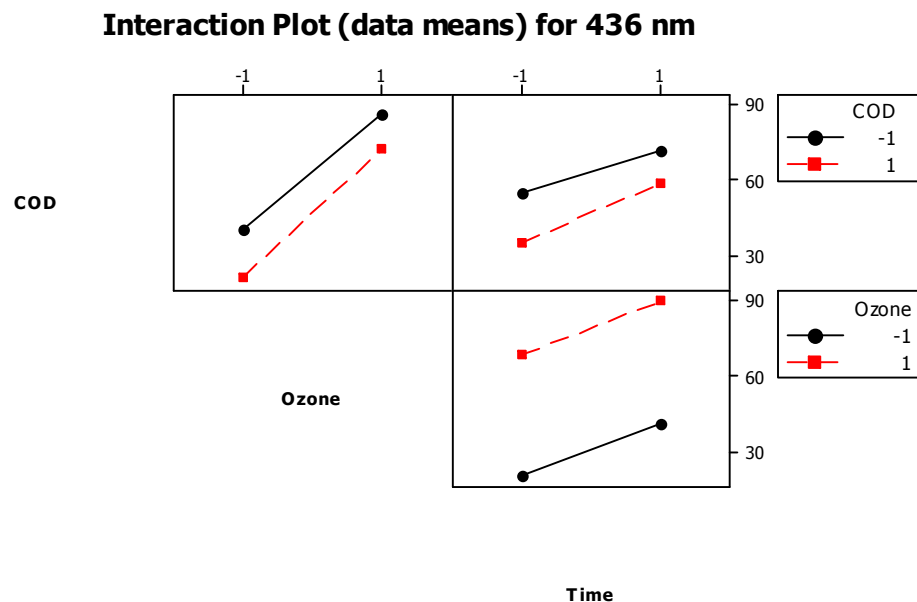
Εικόνα 5.14 Διάγραμμα Pareto για την % απομάκρυνση χρώματος (436 nm )



Εικόνα 5.15 Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για % απομάκρυνση χρώματος (436nm)

Όμοια με πριν μια καλύτερη εικόνα για τις αλληλεπιδράσεις των παραγόντων μπορούμε να πάρουμε από την εικόνα 5.16 . Παρόλα αυτά πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι αναφορικά με την απομάκρυνση χρώματος στα 436 nm , σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας δεν εμφανίζεται καμία αλληλεπίδραση ως στατιστικά σημαντική

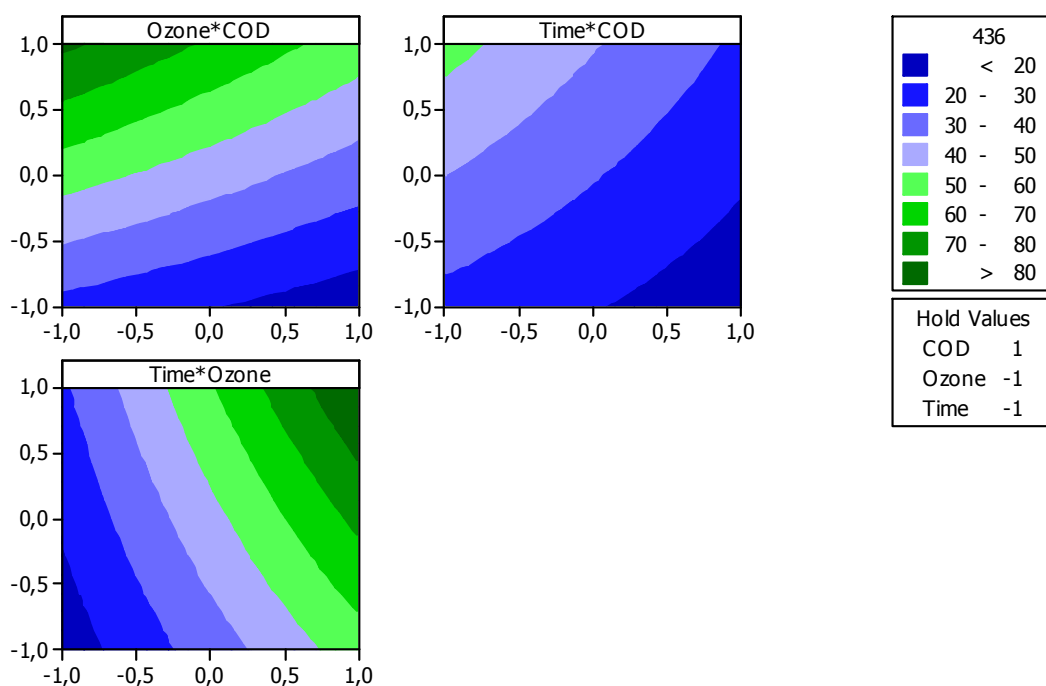




Εικόνα 5.16 Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων για την % απομάκρυνση χρώματος (436 nm )

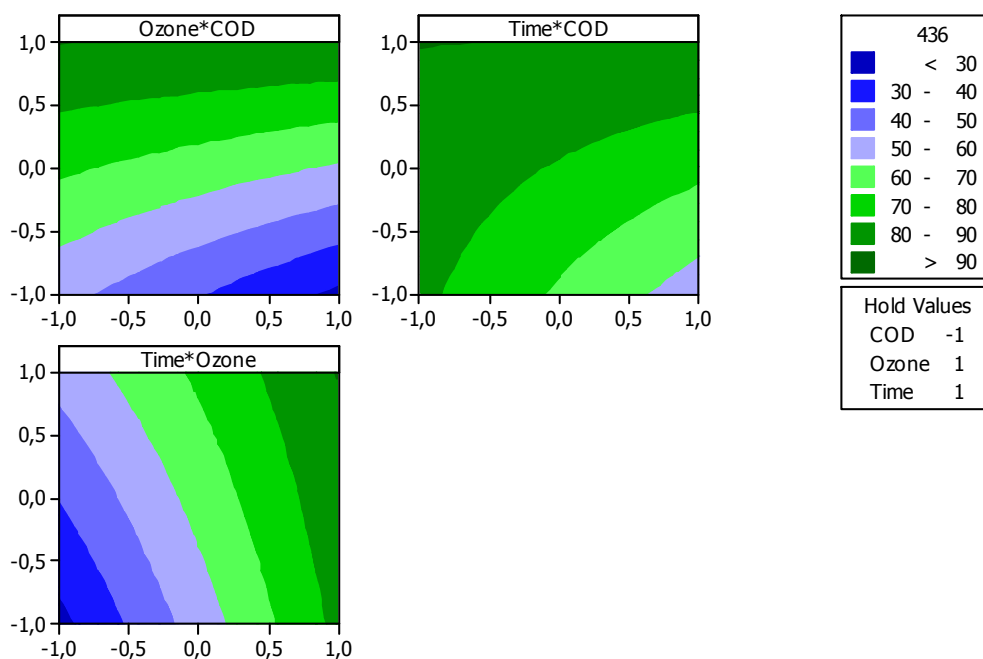
Ακολουθούν τα διαγράμματα ισοϋψών καμπύλων όπου οι σταθεροί παράγοντες είναι αρχικά στο επίπεδο που η διεργασία έχει την μικρότερη απόδοση και έπειτα εκεί που έχει την μεγαλύτερη αντίστοιχα αναφορικά με την απομάκρυνση χρώματος % και ο πίνακας 5.3 που παρουσιάζονται όλες οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των παραγόντων καθώς και το σφάλμα που υπολογίσαμε

### Contour Plots of 436 nm



Εικόνα 5.17 Διάγραμμα ισοϋψών καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την διεργασία επίπεδο

### Contour Plots of 436 nm



Εικόνα 5.18 Διάγραμμα ισοϋψών καμπύλων για την % απομάκρυνση χρώματος με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για την διεργασία επίπεδο

Και στις δύο περιπτώσεις αναφορικά με την απομάκρυνση χρώματος παρατηρήσαμε ότι το αρχικό COD έχει αρνητική επίδραση στην διεργασία. Αυτό οφείλεται στο ότι η μεταβλητή απόκρισης στην περίπτωση του χρώματος μετριέται σε % πράγμα που δεν συμβαίνει με την περίπτωση της απομάκρυνσης του COD όπου εκεί σε υψηλό αρχικό COD ακόμα και αν έχουμε μικρότερη επί τοις % οξείδωση η μάζα του COD που απομακρύνθηκε είναι μεγάλη επομένως το αρχικό COD φαίνεται να έχει θετική επίδραση σε αυτή την περίπτωση

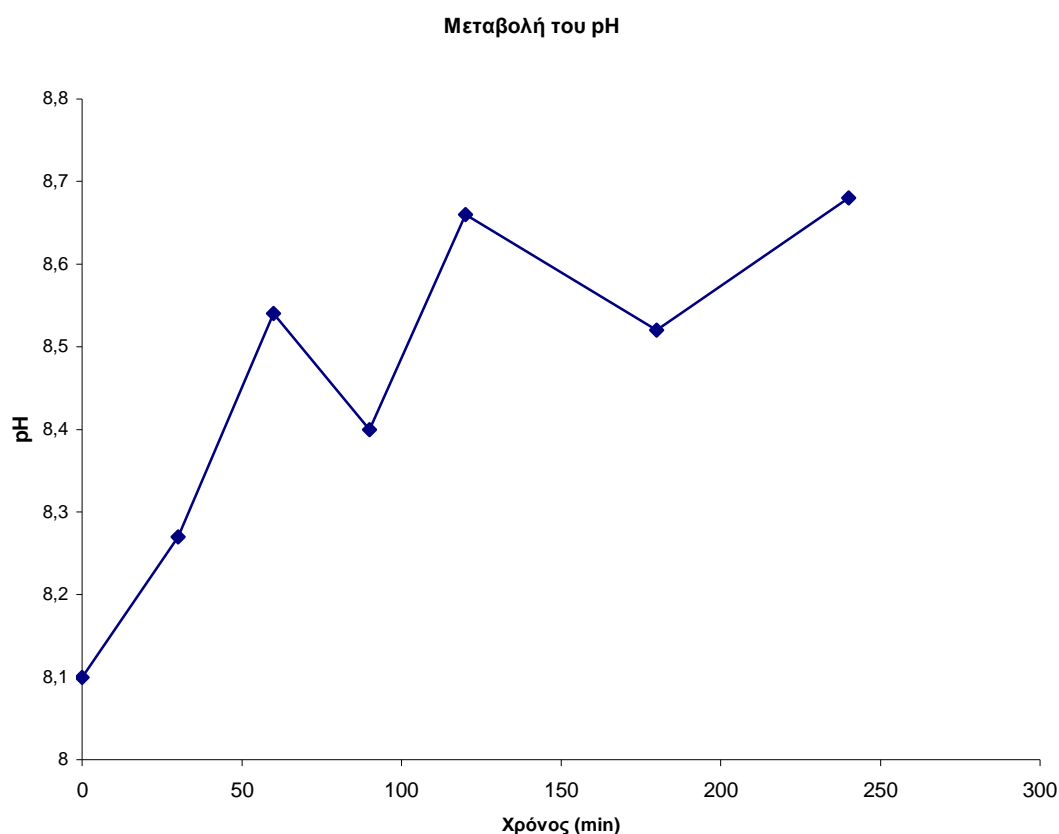
Πίνακας 5.3 .Επιδράσεις & αλληλεπιδράσεις για την % απομάκρυνση χρώματος 436 nm

Επίδραση	Απομάκρυνση % 436 nm
Μέση επίδραση	54.89 $\pm$ 2.91
Κύριες επιδράσεις	
COD	-16.34 $\pm$ 5.82
Όζον	48.54 $\pm$ 5.82
Χρόνος	20.66 $\pm$ 5.82
Αλληλεπιδράσεις δύο παραγόντων	
COD X Όζον	2.48 $\pm$ 5.82
COD X Χρόνος	3.44 $\pm$ 5.82
Όζον X Χρόνος	0.59 $\pm$ 5.82
Αλληλεπιδράσεις τριών παραγόντων	
COD X Όζον X Χρόνος	9.63 $\pm$ 5.82

## 5.4 Η Διακύμανση του pH

Παρατηρήθηκε δε ότι το pH κατά την διάρκεια της διεργασίας αυξάνει και τείνει προς το 8.7 .Αν και συνήθως στην βιβλιογραφία παρατηρείται μείωση του pH κατά την οζονόλυση έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις στην επεξεργασία αποβλήτων και δη διασταλλαγμάτων που έχουμε αύξηση του pH. Η αύξηση αυτή φαίνεται ότι οφείλεται στην απογύμνωση (stripping )  $\text{CO}_2$  και αμμωνίας καθώς και πτητικών λιπαρών οξέων [39] , [43]

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή του pH κατά την διάρκεια ενός πειράματος. (Συνθήκες :Αραίωση =1:3 , Ένταση όζοντος =9 , V=10 l ,Παροχή 4.25 l/min ,το αρχικό pH είναι ίσο με 8.1

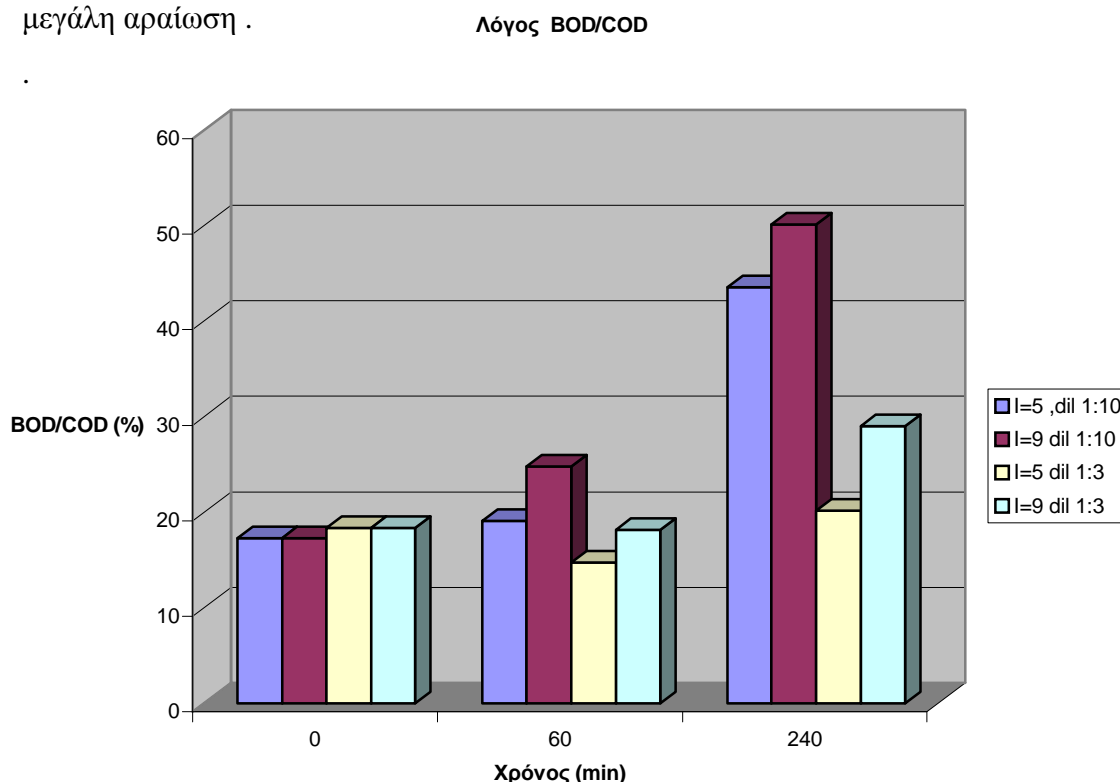


Εικόνα 5.19. Μεταβολή του pH κατά την διάρκεια της οζόνωσης

## 5.5 Ο λόγος BOD<sub>5</sub> / COD

Ο λόγος BOD<sub>5</sub> / COD χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές αντίστοιχες μελέτες οξείδωσης αποβλήτων για να μας δείξει πιο ποσοστό του αποβλήτου μπορεί να διασπαστεί εύκολα βιολογικά. Για λόγους σύγκρισης να αναφέρουμε ότι η τιμή αυτή είναι κοντά στο 0.80 για αστικά λύματα ενώ στην περίπτωση των στραγγισμάτων που χρησιμοποιήσαμε ο λόγος ισούται με 0.19. Πράγμα που επιβεβαιώνει την πληροφόρηση που είχαμε από την Δ.Ε.Δ.Ι.Σ.Α ότι τα απόβλητα ήταν σταθεροποιημένα .

Στην περίπτωση του οζονισμού που μελετήσαμε η αύξηση του λόγου BOD<sub>5</sub> / COD δεν οφειλόταν τόσο στην αύξηση του BOD που είναι αριθμητής αφού αυτό είχε μικρές αυξομειώσεις κατά την διάρκεια της διεργασίας όσο στην σημαντική μείωση του COD που είναι στον παρανομαστή λόγω της οζονόλυσης. Παρατηρούμε δε από την εικόνα 5.20 ότι ο λόγος γίνεται μεγαλύτερος στην περίπτωση που έχουμε μεγάλη απόδοση ως προς την απομάκρυνση COD δηλαδή όταν η δόση όζοντος που εφαρμόζουμε στο απόβλητο είναι μέγιστη και έχουμε μεγάλη αραίωση .



Εικόνα 5.20 Λόγος BOD/COD για διαφορετικές αραιώσεις / δόσεις όζοντος

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Μοντελοποίηση

### 6.1 Μοντελοποίηση της απομάκρυνσης COD

Βασιζόμενοι στους παράγοντες και στις αλληλεπιδράσεις που θεωρούνται στατιστικώς σημαντικές σύμφωνα με την ανάλυση που πραγματοποιήσαμε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα μοντέλο που θα περιγράφει την μεταβλητή απόκρισης (Απομάκρυνση του COD) :

$$Y_i = 447.01 + \frac{482.9}{2} X_1 + \frac{398.74}{2} X_2 + \frac{272.28}{2} X_1 * X_2 + \frac{161.54}{2} X_3$$

Όπου  $Y_i$  είναι η μάζα του COD που έχει οξειδωθεί και  $X_i$  είναι η μετασχηματισμένη μορφή των ανεξαρτήτων μεταβλητών σύμφωνα με την σχέση

$$X_i = \frac{Z_i - \frac{Z_{\text{high}} + Z_{\text{low}}}{2}}{\frac{Z_{\text{high}} - Z_{\text{low}}}{2}}$$

Όπου  $Z_i$  είναι οι τιμές των μεταβλητών

Ουσιαστικά οι συντελεστές που εμφανίζονται στην παραπάνω σχέση είναι το μισό των υπολογισμένων επιδράσεων, αυτό συμβαίνει γιατί μια αλλαγή από την τιμή  $X=-1$  έως την τιμή  $X=1$  είναι μια αλλαγή δύο μονάδων κατά τον  $X$  άξονα. Το μοντέλο αυτό μπορεί να προβλέψει την μάζα του COD που οξειδώνεται από μια γραμμική σχέση των παραγόντων λειτουργίας

Η ανάλυση των υπολοίπων είναι ένα από τα βασικότερα εργαλεία όχι μόνο για την γραμμική παλινδρόμηση αλλά γενικότερα για κάθε μοντέλο παλινδρόμησης (γραμμικής ή μη) και ανάλυσης διακύμανσης [ 50]

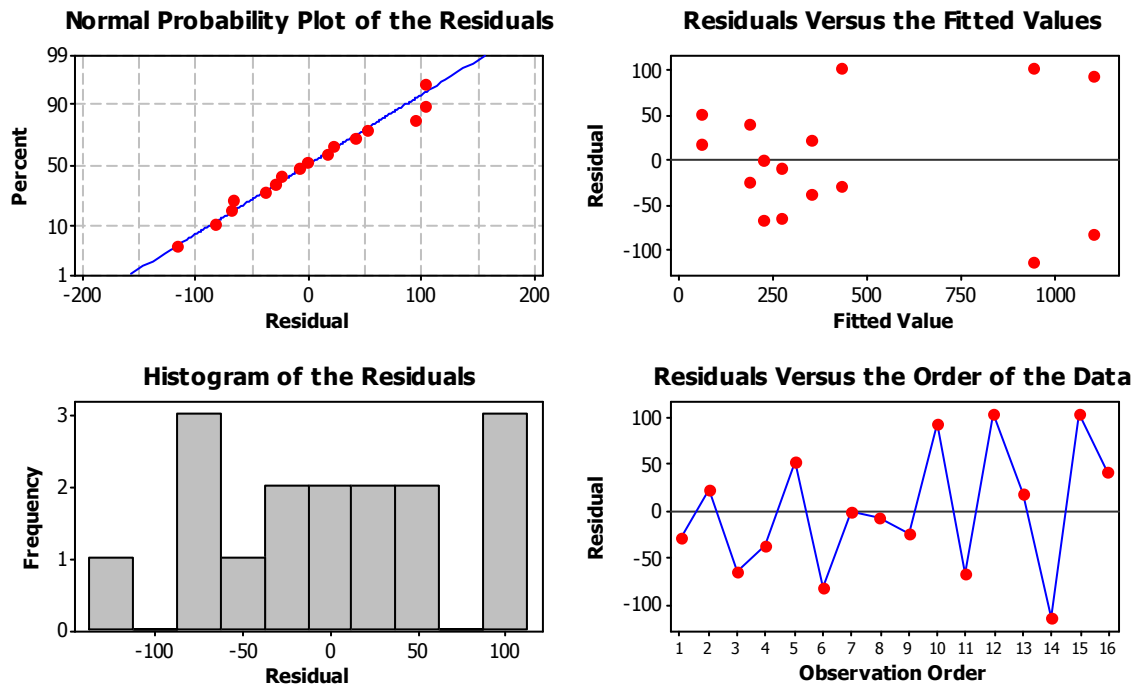
Η σπουδαιότητα των υπολοίπων έγκειται στη δυνατότητα που μας παρέχουν να ελέγχουμε αφ' ενός μεν τις τρεις υποθέσεις για τα σφάλματα ει δηλαδή

- i)  $\text{Cov}(e_i, e_j) = 0, i \neq j$
- ii)  $\text{Var}(e_i | x_i) = \sigma^2$  σταθερή αλλά άγνωστη ,
- iii)  $e_i \sim N(0, \sigma^2)$ ,

αφ' ετέρου δε την ορθότητα ή μη του χρησιμοποιούμενου μοντέλου

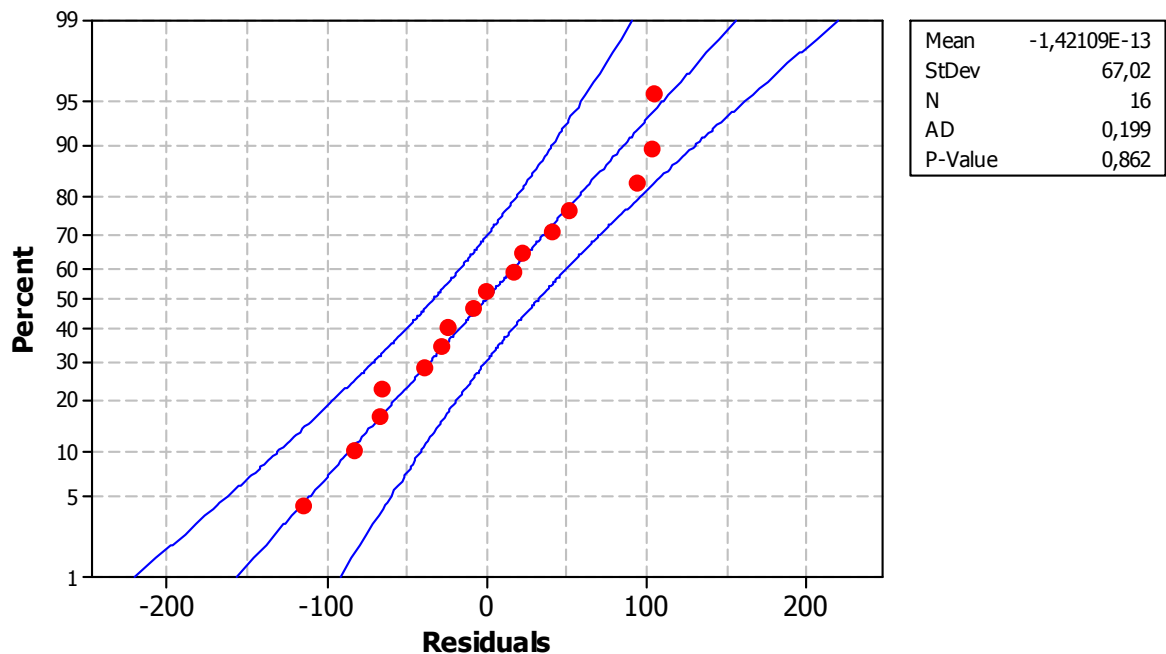
Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι τιμές των υπολοίπων

### Residual Plots for COD Removal



### Probability Plot of Residuals

Normal - 95% CI



Εικόνα 6.1 Διαγράμματα υπολοίπων μοντέλου παλινδρόμησης

Στην συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας ANOVA που προκύπτει από την γραμμική παλινδρόμηση :

Πίνακας 6.1 Πίνακας ανάλυσης διασποράς ANOVA

Analysis of Variance					
Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	4	1969641	492410	80,39	0,000
Residual Error	11	67376	6125		
Lack of Fit	3	10670	3557	0,50	0,692
Pure Error	8	56706	7088		
Total	15	2037017			

R-Sq = 96,7% R-Sq(adj) = 95,5%

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι τιμές που προβλέπει το μοντέλο και οι πραγματικές τιμές ,καθώς και τα υπόλοιπα αλλά και οι τιμές που προβλέπει το μοντέλο μέσα σε διάστημα εμπιστοσύνης ίσο με 95 %

Πίνακας 6.2 Τιμές του μοντέλου και υπόλοιπα

Row	Observed Value	Fitted Value	Residual	Studentized Residual	Std. Error CL for Forecast	Lower 95,0% CL for Forecast
1	405,0	433,72	-28,725	-0,425867	89,6615	236,381
2	371,1	349,57	21,53	0,317936	89,6615	152,226
3	206,0	272,18	-66,18	-1,0219	89,6615	74,836
4	311,0	349,57	-38,57	-0,576035	89,6615	152,226
5	113,0	61,557	51,442	0,778408	89,6615	-135,786
6	1022,0	1104,7	-82,737	-1,31686	89,6615	907,394
7	222,0	223,10	-1,1025	-0,016199	89,6615	25,7585
8	264,0	272,18	-8,18	-0,120276	89,6615	74,836
9	164,02	188,02	-24,005	-0,354921	89,6615	-9,31898
10	1198,86	1104,7	94,122	1,53779	89,6615	907,394
11	155,5	223,10	-67,602	-1,04624	89,6615	25,7585
12	1047,0	943,19	103,80	1,74116	89,6615	745,849
13	78,82	61,557	17,262	0,254458	89,6615	-135,786
14	828,0	943,19	-115,19	-2,00368	89,6615	745,849
15	536,81	433,72	103,08	1,72542	89,6615	236,381
16	229,07	188,02	41,045	0,614351	89,6615	-9,31898



<i>Row</i>	<i>Upper 95,0% CL for Forecast</i>	<i>Lower 95,0% CL for Mean</i>	<i>Upper 95,0% CL for Mean</i>
1	631,069	337,431	530,019
2	546,914	253,276	445,864
3	469,524	175,886	368,474
4	546,914	253,276	445,864
5	258,901	-34,7365	157,852
6	1302,08	1008,44	1201,03
7	420,446	126,808	319,397
8	469,524	175,886	368,474
9	385,369	91,731	284,319
10	1302,08	1008,44	1201,03
11	420,446	126,808	319,397
12	1140,54	846,898	1039,49
13	258,901	-34,7365	157,852
14	1140,54	846,898	1039,49
15	631,069	337,431	530,019
16	385,369	91,731	284,319

Αν συνυπολογίσουμε την εικόνα που μας δίνουν τα διαγράμματα των υπολοίπων αλλά και ο πίνακας ANOVA (με  $R-Sq = 96,7\%$   $R-Sq(adj) = 95,5\%$  ) μπορούμε να πούμε ότι με βάση τα δεδομένα μας το μοντέλο δεν φαίνεται να έχει έλλειψη προσαρμογής

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### 7.1 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας στα πρώτα κεφάλαια είδαμε ότι η διαχείριση /επεξεργασία των στραγγισμάτων Χ.Υ.Τ.Α αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα για την λύση του οποίου έχουν δοκιμαστεί πάρα πολλές τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων .Στην παρούσα εργασία εξετάσαμε την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας τους με την χρήση όζοντος ,βασίζόμενοι στην μέθοδο του παραγοντικού σχεδιασμού. Η οζόνωση φαίνεται να έχει πολύ καλή απόδοση αναφορικά με τον αποχρωματισμό των αποβλήτων ,φτάνοντας το 81% και 93% για μήκος κύματος ίσο με 270 και 436 nm αντίστοιχα, ο αποχρωματισμός δε στις βέλτιστες συνθήκες πραγματοποιούνταν αρκετά γρήγορα (60-90 λεπτά). Αναφορικά με την μείωση του COD, αυτή ήταν από πολύ μικρή, έως περίπου 67 % στο βέλτιστο για την διεργασία επίπεδο .Σύμφωνα με την μεθοδολογία που ακολουθήσαμε οι παράγοντες που έχουν μεγάλη επίδραση στην οξειδωση είναι κυρίως η αρχική συγκέντρωση COD και η συγκέντρωση του όζοντος ακολουθούμενοι από την αλληλεπίδραση τους ενώ τελευταίος έρχεται ο χρόνος. Για την απομάκρυνση χρώματος αντίθετα και στα δύο μήκη κύματος που μελετήσαμε ο σημαντικότερος παράγοντας φαίνεται ότι είναι η δόση όζοντος ενώ το αρχικό COD φαίνεται ότι έχει αρνητική επίδραση

.Παρατηρήθηκε επίσης μια αύξηση του λόγου BOD/COD που όμως οφείλεται κυρίως στην μείωση του COD παρά στην αύξηση του βιοδιασπόμενου μέρους των αποβλήτων .Η τιμή του pH η οποία είναι μεγαλύτερη του 8 κατά την διάρκεια της διεργασίας υποδηλώνει ότι η διεργασία πραγματοποιείται και με τους 2 πιθανούς μηχανισμούς δηλαδή μέσω απευθείας οζονόλυσης αλλά και μέσω της αντίδρασης με ενεργές ρίζες.

Λαμβάνοντας υπόψη μας όλα τα παραπάνω μπορούμε να προτείνουμε την χρήση όζοντος για επεξεργασία αποβλήτων με «ανθεκτικά» οργανικά ,η χρήση όμως αυτή προτιμότερο θα ήταν να είναι να συνδυαστεί με κάποια άλλη διεργασία όπως πχ βιολογική οξείδωση έτσι ώστε να μειώσουμε την συγκέντρωση του όζοντος που είναι απαραίτητη αλλά και το χρόνο παραμονής επομένως το κόστος της επεξεργασίας. Σε κάθε περίπτωση χρειάζεται μια ολοκληρωμένη εκτίμηση του κόστους που προκύπτει από τους διαφορετικούς συνδυασμούς των διεργασιών για την επεξεργασία αποβλήτων

## 7.2 Προτάσεις - Έρευνα

Έχοντας ήδη δει ποιες μεταβλητές είναι σημαντικές μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα νέο βέλτιστο σχεδιασμό  $2^2$  με παράγοντες το αρχικό COD και τον χρόνο (Λαμβάνοντας υπόψη μας ότι η συγκέντρωση του όζοντος είναι ήδη στο μέγιστο επίπεδο που επιτρέπει η πειραματική μας διάταξη) . Μπορούμε επιπλέον στον νέο σχεδιασμό να χρησιμοποιήσουμε σαν μεταβλητή απόκρισης την μάζα των φαινολών που απομακρύνθηκαν ή και το TOC όπου θα μπορούσαμε να πάρουμε και επιπλέον πληροφορίες για τον βαθμό που έχουμε μερική οξειδωση και μεταλλοποίηση .Αναφορικά με την βιοαποδόμηση ίσως θα ήταν προτιμότερο να γίνεται έλεγχος της τοξικότητας παρά να υπολογίζουμε τον λόγο BOD/COD

Για την διεργασία του οζονισμού πέρα από τον παραγοντικό σχεδιασμό μπορούμε επίσης να δοκιμάσουμε την χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιείται ευρέως στην βιβλιογραφία (Peroxone) είτε την καταλυτική Οζόνωση (με Cu,Fe ,TiO<sub>2</sub> , άνθρακα κ.α ) Θα μπορούσε επίσης να διερευνηθεί η συνδυασμένη χρήση του όζοντος είτε πριν από κάποιο βιολογικό στάδιο ή από προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα , είτε κάποιος συνδυασμός της οζονόλυσης με την κροκίδωση που μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερα αποτελέσματα με την εφαρμογή μειωμένης δόσης όζοντος αλλά και μικρότερο χρόνο παραμονής επομένως και μικρότερο κόστος.

Ερευνητικά ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει ο υπολογισμός της πραγματικής δόσης όζοντος που εφαρμόζεται στο απόβλητο με τον υπολογισμό της οποίας μπορούμε και να περάσουμε στην προσομοίωση της διεργασίας αλλά και να εξάγουμε αξιόπιστα στοιχεία για το κόστος της επεξεργασίας ,κάτι τέτοιο βέβαια προϋποθέτει την μέτρηση του όζοντος στα απαέρια που δεν αντέδρασε, προκειμένου να μπορούμε να υπολογίσουμε ένα ισοζύγιο μάζας

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΦΕΚ 1016/1997, **‘Κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων, Εθνικός σχεδιασμός διαχείρισης στερεών αποβλήτων**, (γενικές κατευθύνσεις της πολιτικής διαχείρισης των στερεών αποβλήτων)’
2. ΦΕΚ 1572/2002, **‘Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων ’**
3. Γκούσκος Ζ. **Εκτίμηση Ιδιοτήτων αστικών απορριμμάτων και ποσότητας διασταλλαγμάτων που προκύπτουν από χώρο υγειονομικής ταφής**. Μεταπτ. εργασία Πολ.Κρήτης.
4. Σκορδύλης Α., **‘Ελεγχόμενη Εναπόθεση Στερεών μη Επικίνδυνων Αποβλήτων ’**, Εκδόσεις ΙΩΝ, 2001
5. Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S., **‘Integrated Solid Waste Management.Engineering Principles and Management issues’** Mc Graw Hill, 1993
6. Tatsi A., Zouboulis I., **‘A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate** (Thessaloniki Greece)’, 270-219pp, Advances in Environmental Research, 2002
7. Δρ. Κάσινου. Δ.: **Πανεπιστημιακές σημειώσεις: Υγειονομική Ταφή Απορριμμάτων** Πανεπιστήμιο Κύπρου
8. <http://www.int-ozone-assoc.org/>
9. [www.dedisa.gr](http://www.dedisa.gr)
10. Boncz ,M..**Selective Oxidation of organic compounds in wastewater by ozone -based oxidation processes**, PhD thesis, Wageningne University (2002)
11. Tarr. Matthew. **Chemical degradation Methods for wastes and Pollutants .Envirovmental and Industrial Applications** .Marcel Dekker 2003
12. [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
13. **Alternative Disinfectants and Oxidants**, EPA Guidance Manual 3-16 April 1999
14. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry** 1995
15. Καραγεώργος .Π., **Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιολιτριβείου με χρήση όζοντος** , Μεταπτυχιακή διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης 2005
16. Staehelln J. and Holgne J: **Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide** .Environ. Sci. Technol.( 1982), 16 676-681
17. Hoigne J et Bader H. **The role of Hydroxyl Radical Reactions in ozonation processes in aqueous solutions** .Water Research (1986) Vol 10 ,377-286
18. Kuosa M, Laari A et Kallas J. **Determination of the Henry's Coefficient and Mass transfer for ozone in a bubble column at different pH values of water** .Ozone science & Engineering 2004 p 277-286
19. Bartrand T.A. **High Resolution Experimental Studies and Numerical Analysis of Fine Bubble**. PhD thesis, Drexel University
20. Υ.Π.Ε.Χ.Ω.Δ.Ε-Γενική διεύθυνση περιβάλλοντος: **Η οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές :Διαχείριση αποβλήτων**

- 21 Langlais, B., D. A. Reckhow and D. R. Brink, Eds. (1991). **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. Chelsea, MI, Lewis Publishers, Inc.
- 22.Hoigne, J.; Bader, H., **Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II : Dissociating organic compounds**. Water Res. 1983, 17, 185-194.
- 23.Ozonix: **Ozone generator TOG-C2B .Operation & Maintenance instructions**
- 24.Waterhouse .A . **Folin-Ciocalteu Micro Method for Total Phenol in Wine** , Department of Viticulture & Enology ,University of California, Davis
25. American Public Health Association :**Standard methods for the examination of water and wastewater 20<sup>th</sup> edition**. Washington, DC. 1995.
- 26.Bader H and Hoigne J. **Determination of Ozone in water by the indigo method** .Water Research Vol. 15, pp. 449-456, 1981
- 27.Rakness K, Gordon.G, Langlais B, Masschelein W, Matsumoto N ,Richard Y, Robson C.M et Somiya I: **Guideline for measurement of ozone concentration in the Process Gas from an Ozone Generator** .Ozone science& Engineering Vol 18 ,pp 209-229
- 28.Κατσαρού Ε., **Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών που παράγονται από ιπτάμενη τέφρα λιγνιτικών σταθμών** .Πολυτεχνείο κρήτης 2006
- 29.Box.G.E.O,Hunter W.G and Hunter J.S 2002 .**Statistics for experiments** ,John Wiley new York
- 30.Brereton. R.G. **Applied Chemometrics for Scientists 2007**,John Wiley & Sons
- 31.Τσίμας.Μ:**Ταυτόχρονη επεξεργασία As(III) και Χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης** ,Μεταπτυχιακή διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης 2007
32. Montgomery D.C.**Design and Analysis of experiments Fifth edition**.John Wiley & Sons 2001
- 33.Hinkelmann.K & Kempthorne.E **Design and Analysis of Experiments Volume 2 Advanced Experimental Design** , Willey Interscience 2005
- 34.Dean A et Voss.D: **Design and Analysis of Experiments** ,Springer 1999
35. Lazic.Z.R **Design of Experiments in Chemical Engineering A Practical Guide** Willey -Vch 2004
- 36.Deligiorgis A, Xekoukoulotakis N.P, Diamadopoulos.E et Mantzavinos.D: **Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron doped diamond electrodes : Treatment optimization by factorial design** (In press)
37. Lenth R.V. **Quick and easy analysis of unreplicated factorials**, Technometrics 31, 1989, 469-473
- 38.Mosteo,R..Ormad.P, Mozas. E ,Sarasa.J et .Ovelleiro J.L.**Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process**.  
Water research 40 (2006) 1561-1568
- 39.Ntampoy X,Zouboulis.A.I,Samaras.P. **Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates** .Chemosphere 62 (2006) 722–730
- 40..Bila D.M.,Montalvao A.F.,Silva A.C et Dezotti M , **Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement** ,Journal of Hazardous Materials B117 (2005) 235–242

- 41.Rivas F.J ,Beltran F ,Gimeno O.,Acedo B et Carvalho F. **Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics** .Water Research 37 (2003) 4823–4834
42. Silva A ,Dezotti M et Sant'Anna Jr. **Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate**.Chemosphere 55 (2004) 207–214
- 43.Wu J,Wu.C, Ma Hong et Chang C. **Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes** .Chemosphere 54 (2004) 997–1003
- 44.MizunovT,Tauno H et Yamada H . **Development of Ozone Self-Decomposition Model for Engineering Design** .Ozone science & Engineering 29 55-63
- 45.Buffle M,Schumacher ,Meylar S,Jekel M and von Gunten Urrs. **Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O<sub>3</sub> Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation** .Ozone science & Engineering 28:4, 247 - 259
- 46.Tizaoui C, Mansouri L et Bousselmi K .**Ozone catalysed with solids as an advanced oxidation process for landfill leachate treatment**. Water science and Technology Vol 55 no 12 ,237-243
- 47.Ried A , Mielcke L , Wieland A , Schaefer S et Sievers M .**An overview of the integration of ozone systems in biological treatment steps**. Water science and Technology Vol 55 no 12 ,253-258
- 48.Legube B, Karpel Vel Leitner .**Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment** .Catalysis Today 53 (1999) 61–72
- 49.Yong K ,Wu J et Andrews S. **Heterogeneous Catalytic Ozonation of Aqueous Reactive dye** .Ozone science & Engineering 27 267-263
- 50.Καρακώστας .Κ.Ξ :**Παλινδρόμηση – Γραμμικά μοντέλα – Ανάλυση Διακύμανσης** .Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- 51.Μύρκου.Κ.:**Εξέλιξη των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των στερεών απορριμμάτων του Νομού Χανίων** .Διπλωματική εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης 2006