



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

Διάλεξη 10



Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

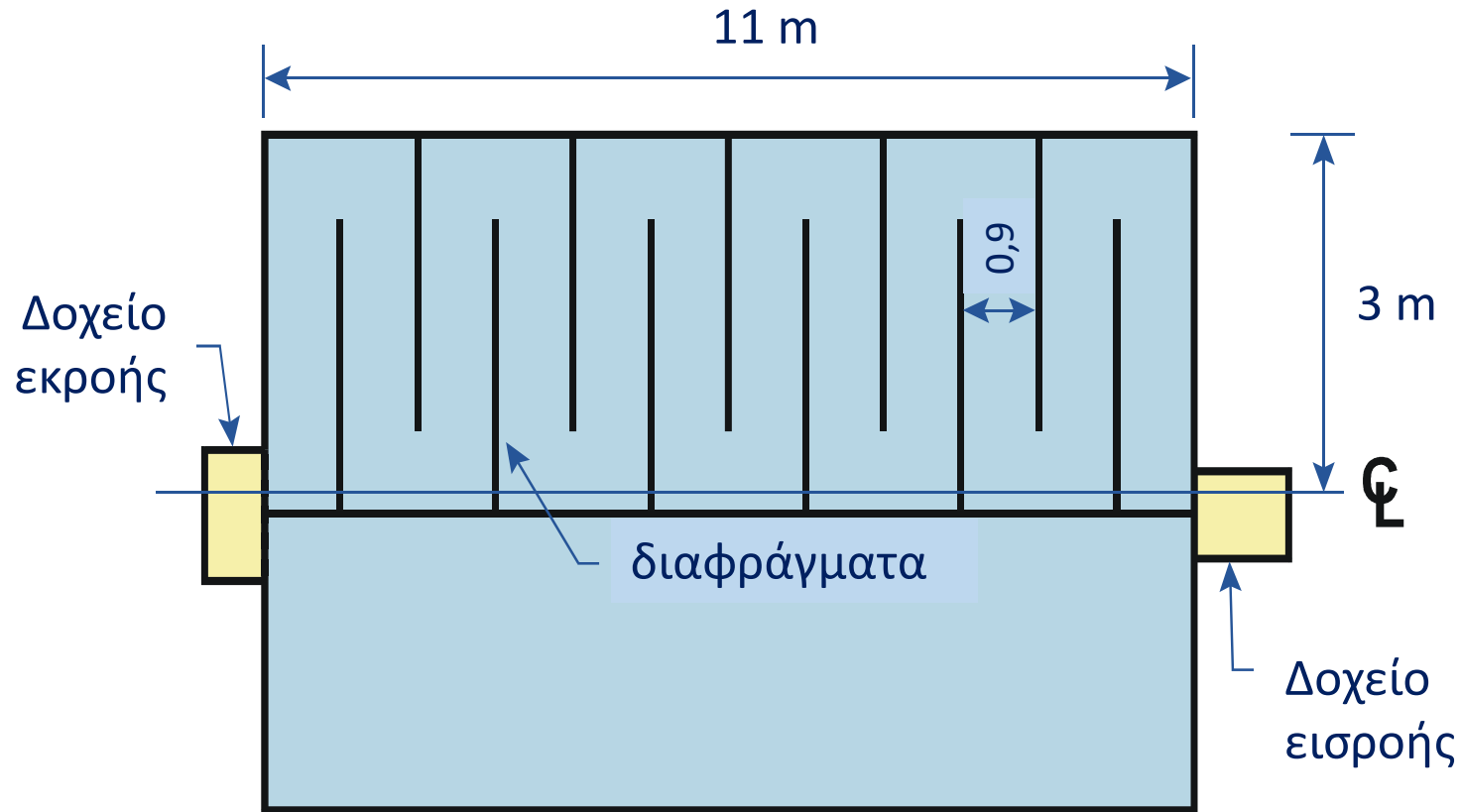
Κτήριο Κ3, Γραφείο Α23, Τηλ: 28210 06121

astefanakis@enveng.tuc.gr

www.leem.tuc.gr

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ

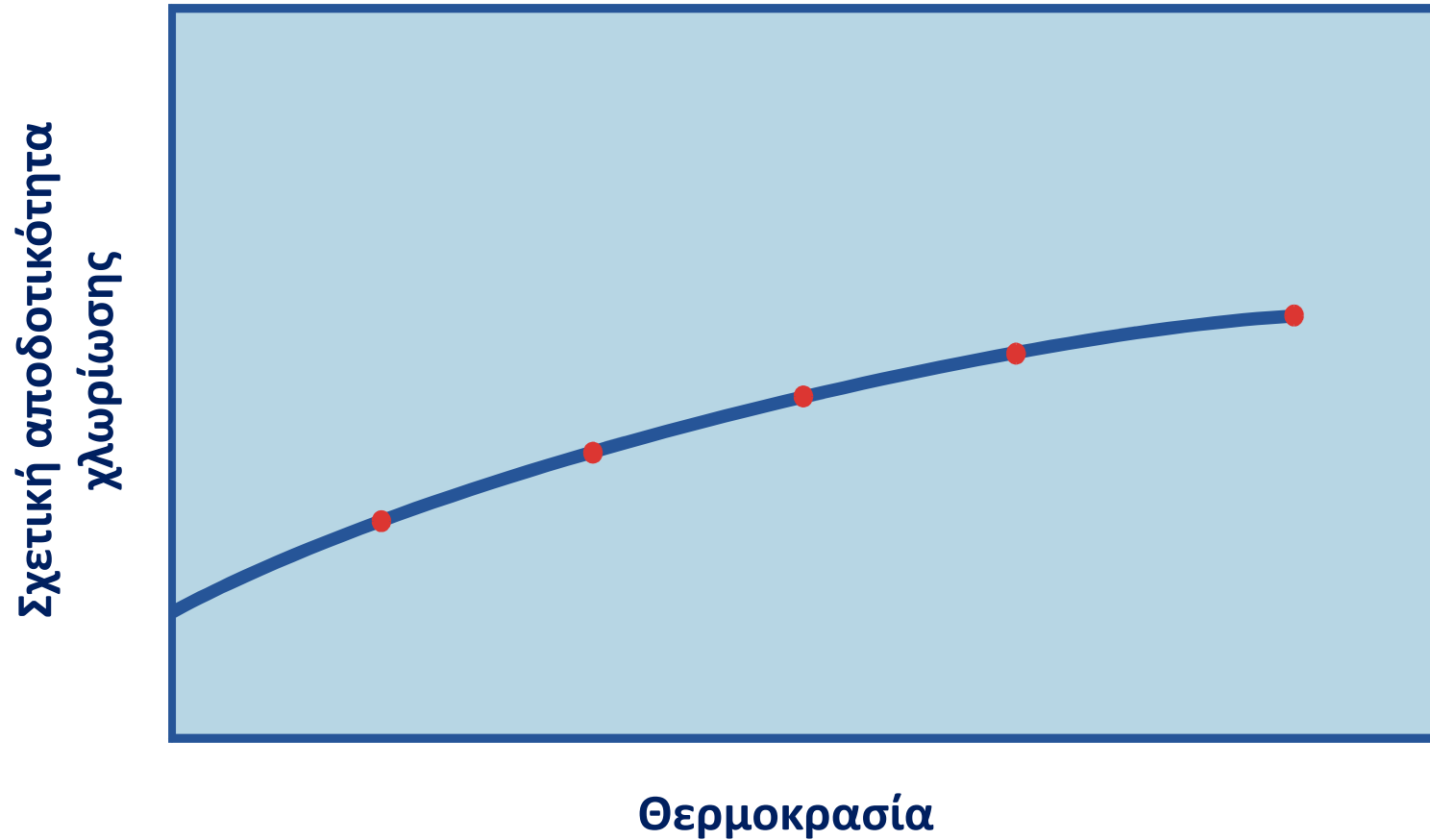




Σχεδιαστικές απαιτήσεις

- μήκος: πλάτος = 40:1
- 15 λεπτά ελάχιστος χρόνος επαφής για την ωριαία παροχή αιχμής
- 30 λεπτά χρόνος επαφής για τη μέγιστη μηνιαία μέση παροχή

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

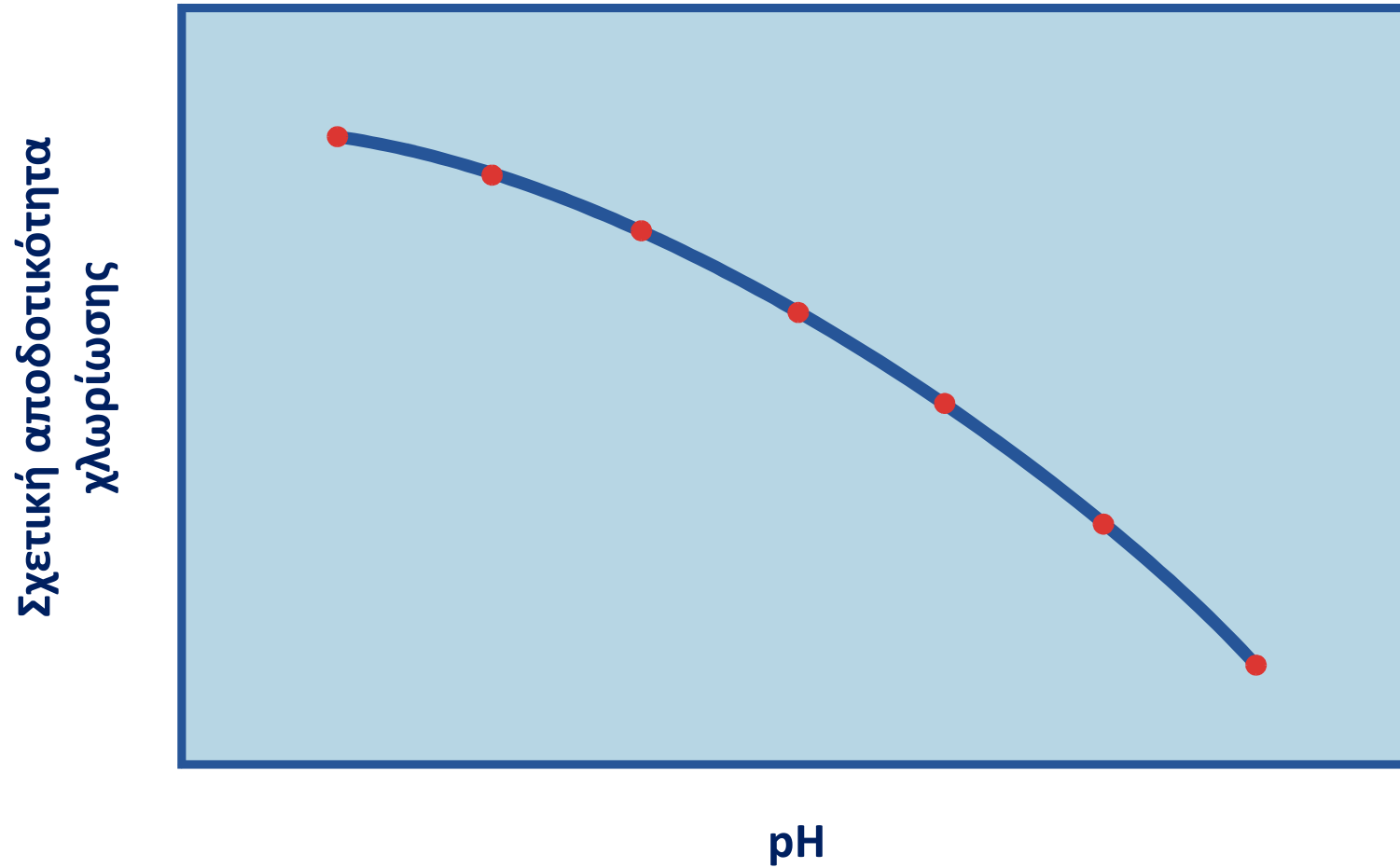


υψηλότερη θερμοκρασία



πιο αποτελεσματική
απολύμανση

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

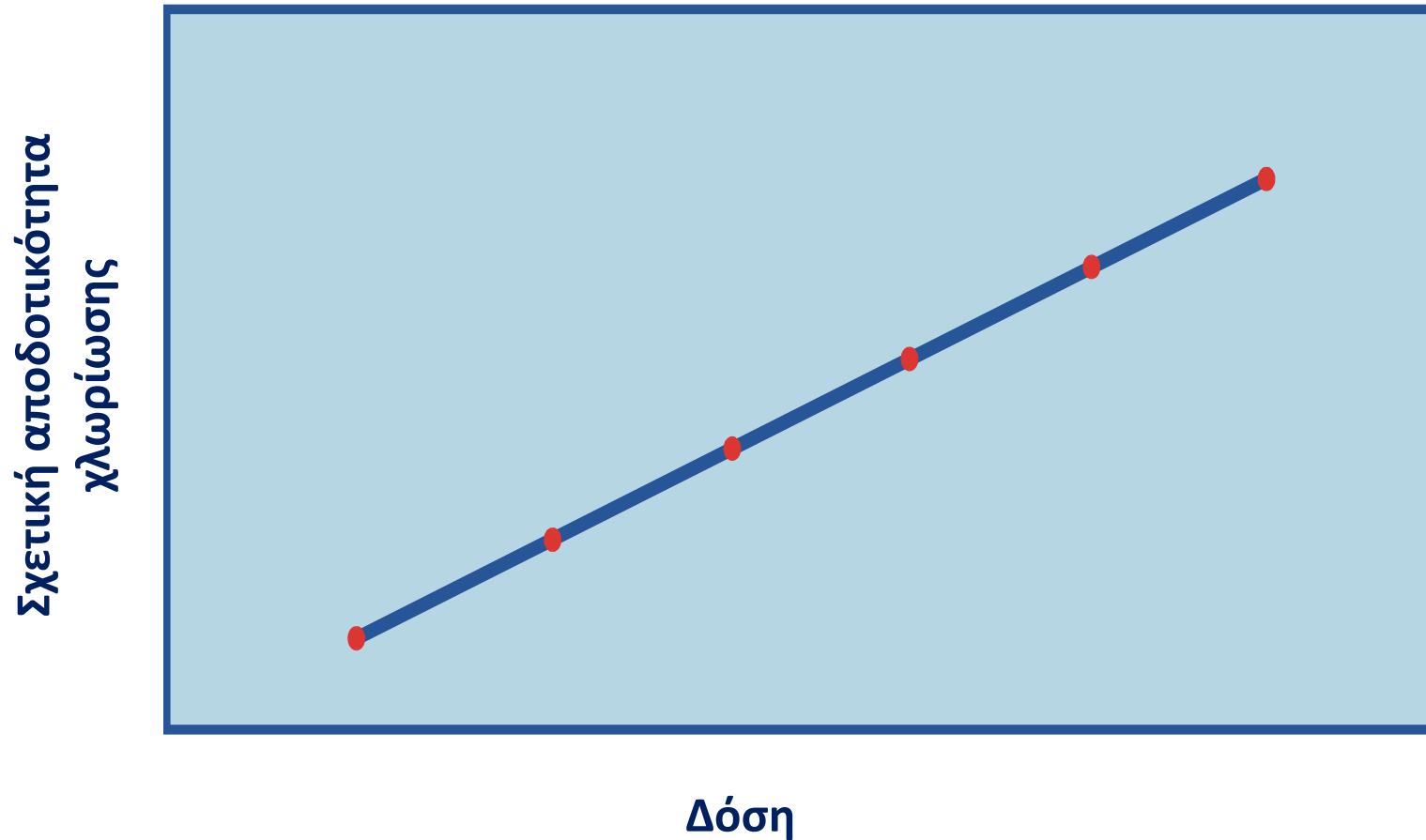


μικρότερο pH



πιο αποτελεσματική
απολύμανση

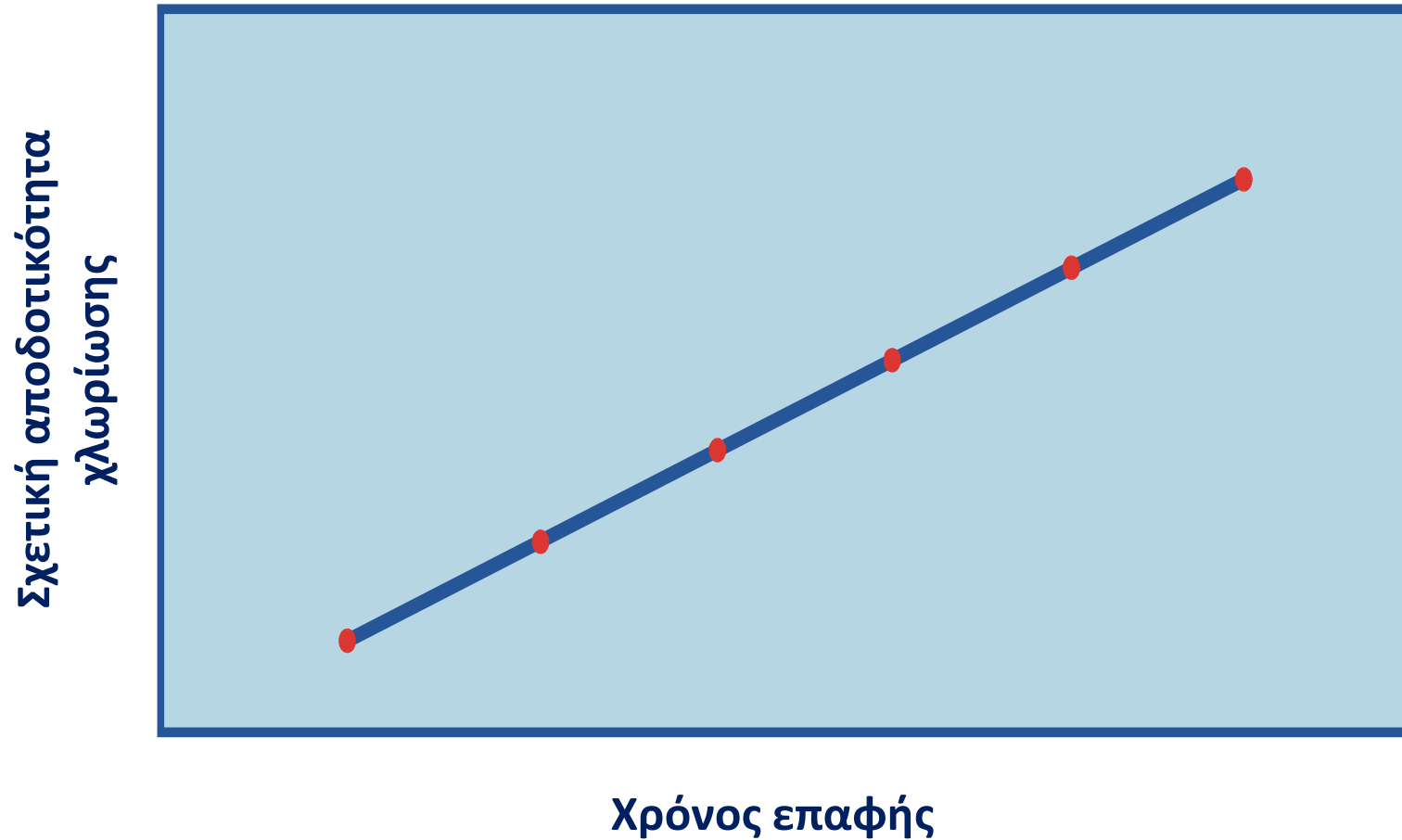
ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ



μεγαλύτερη δόση
απολυμαντικού



πιο αποτελεσματική-
γρήγορη απολύμανση

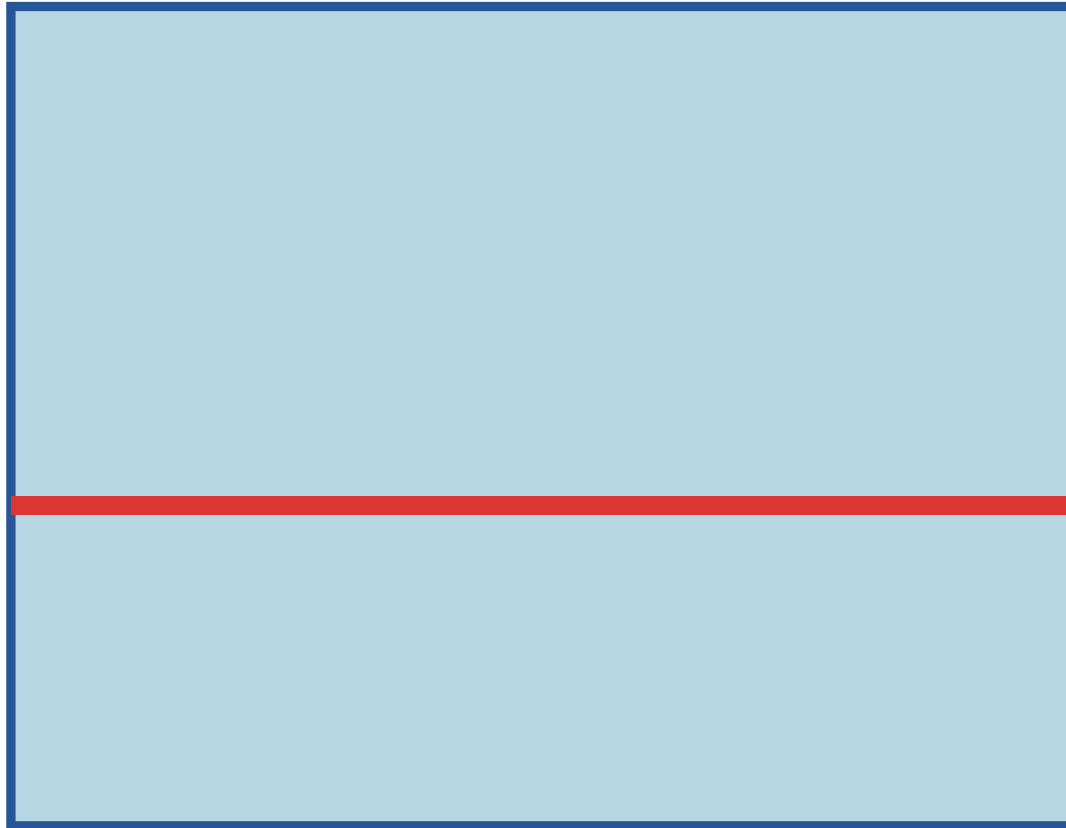


μεγαλύτερο χρόνος επαφής



πιο αποτελεσματική
απολύμανση

Ρυθμός προσθήκης χλωρίου



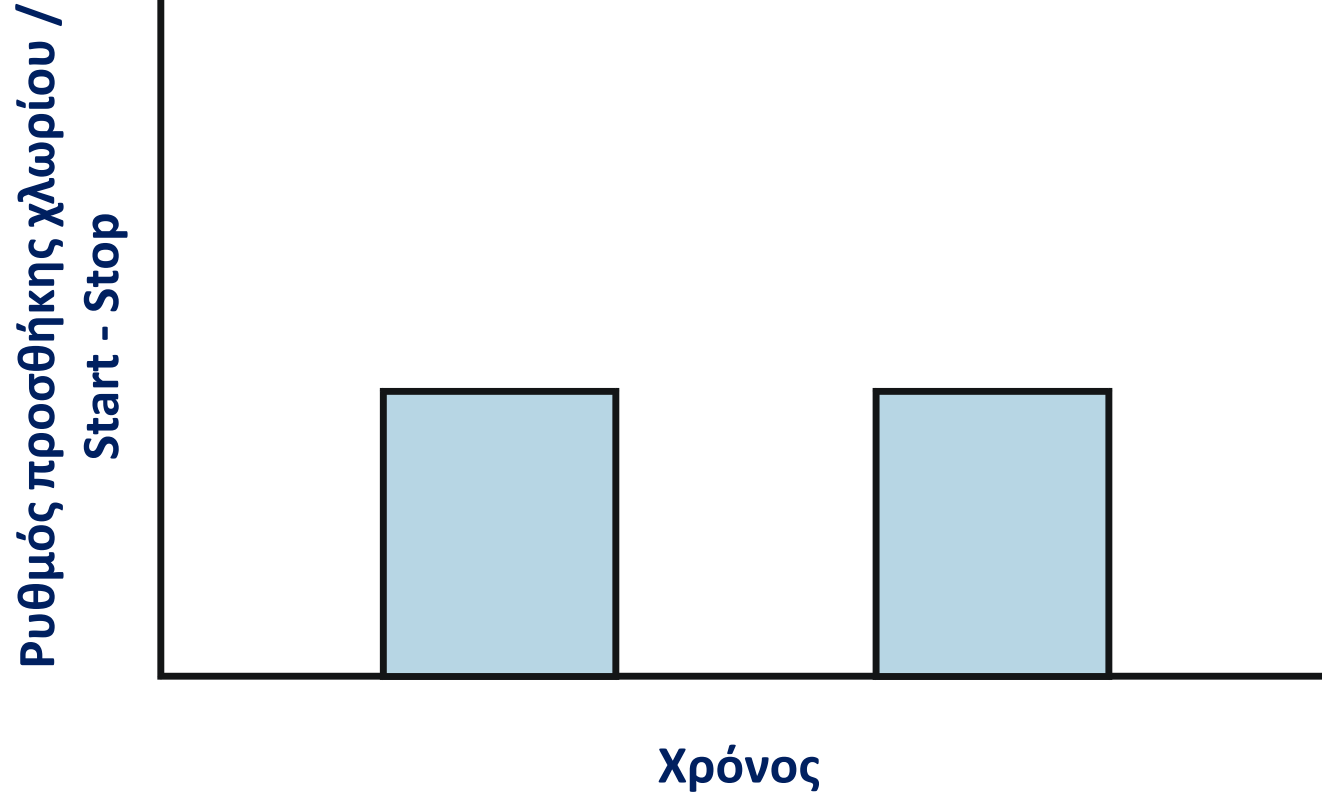
Χρόνος

Χειροκίνητος έλεγχος (manual control)

Ο χειριστής ξεκινά και σταματά το σύστημα τροφοδοσίας χλωρίου και προσαρμόζει τον ρυθμό ροής του χλωρίου. Όταν ρυθμίζεται, η παροχή παραμένει σταθερή.

Τυπική εφαρμογή

χλωρίωση σε αγωγό λυμάτων για έλεγχο οσμών όπου η ροή και η απαίτηση σε χλώριο αναμένονται σχετικά σταθερά.



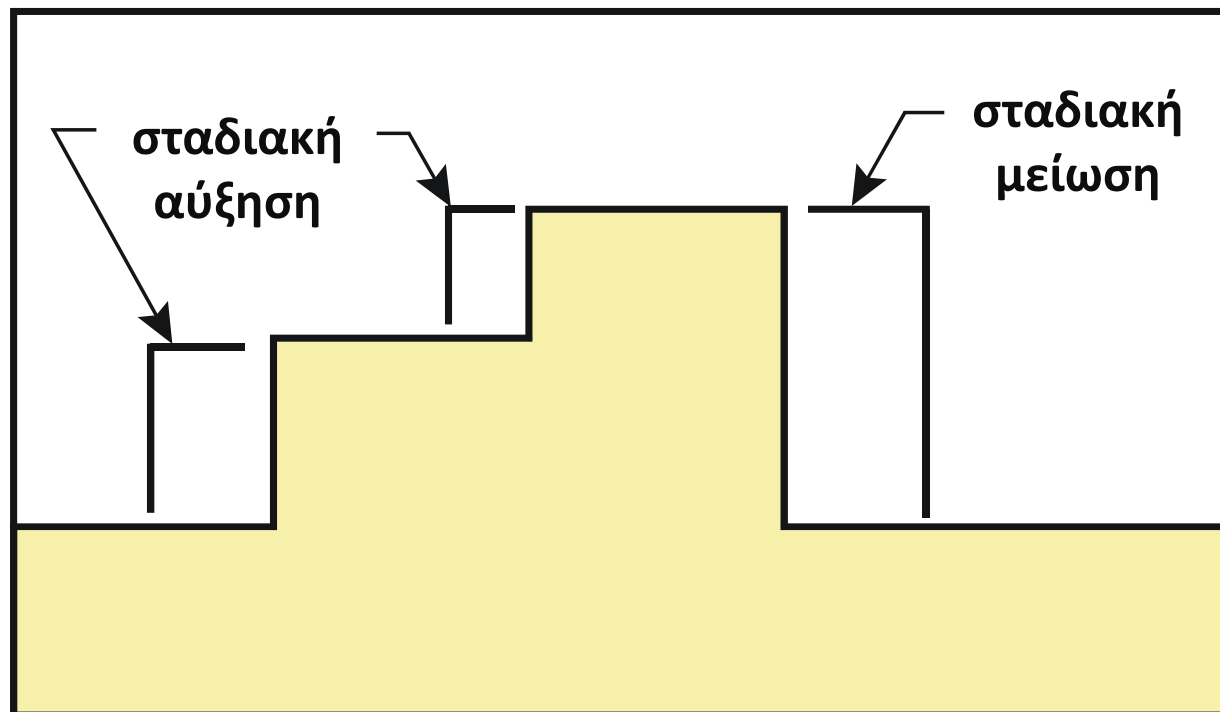
Start Stop Control

Ο χειριστής προσαρμόζει τον ρυθμό τροφοδοσίας χλωρίου. Το ξεκίνημα και σταμάτημα του συστήματος τροφοδοσίας καθορίζεται αυτόματα από έναν αισθητήρα που ελέγχει την παροχή διαμέσου του συστήματος.

Τυπική εφαρμογή

χλωρίωση ροής λυμάτων/νερού σε ένα σταθμό άντλησης που λειτουργεί περιοδικά.

Ρυθμός προσθήκης χλωρίου /
Σταθμός παροχής



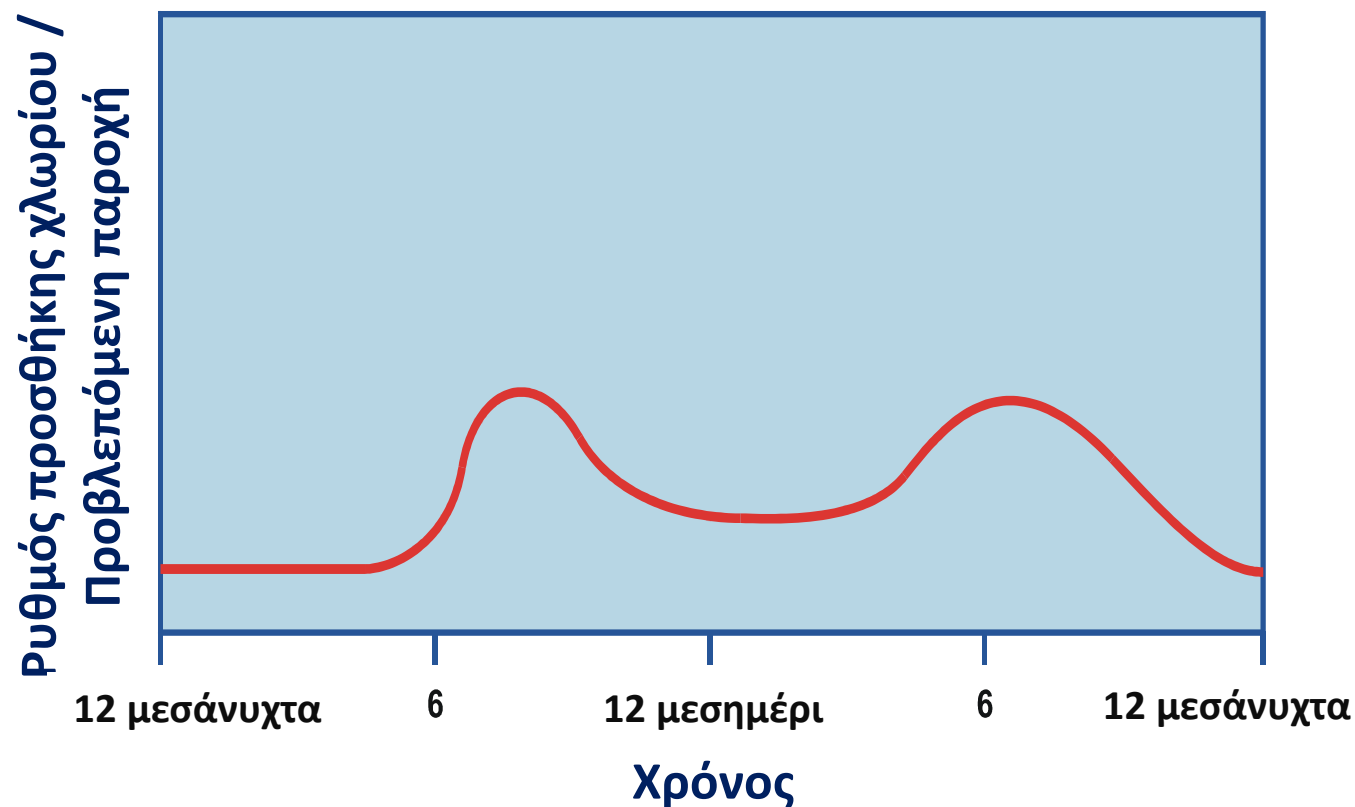
Χρόνος

Step Rate Control (Ρυθμός ελέγχου σταδίων)

Για σταδιακή αύξηση της τροφοδοσίας χλωρίου όταν οι αντλίες ενεργοποιούνται. Κάθε αύξηση της παροχής λύματος συνεπάγεται και αύξηση της τροφοδοσίας χλωρίου - και το αντίθετο.

Τυπική εφαρμογή

χλωρίωση ροής λυμάτων/νερού σε ένα σταθμό άντλησης/συλλογής με δοσολογία χλωρίου σε στάδια με βάση τον αριθμό των αντλιών που λειτουργούν.

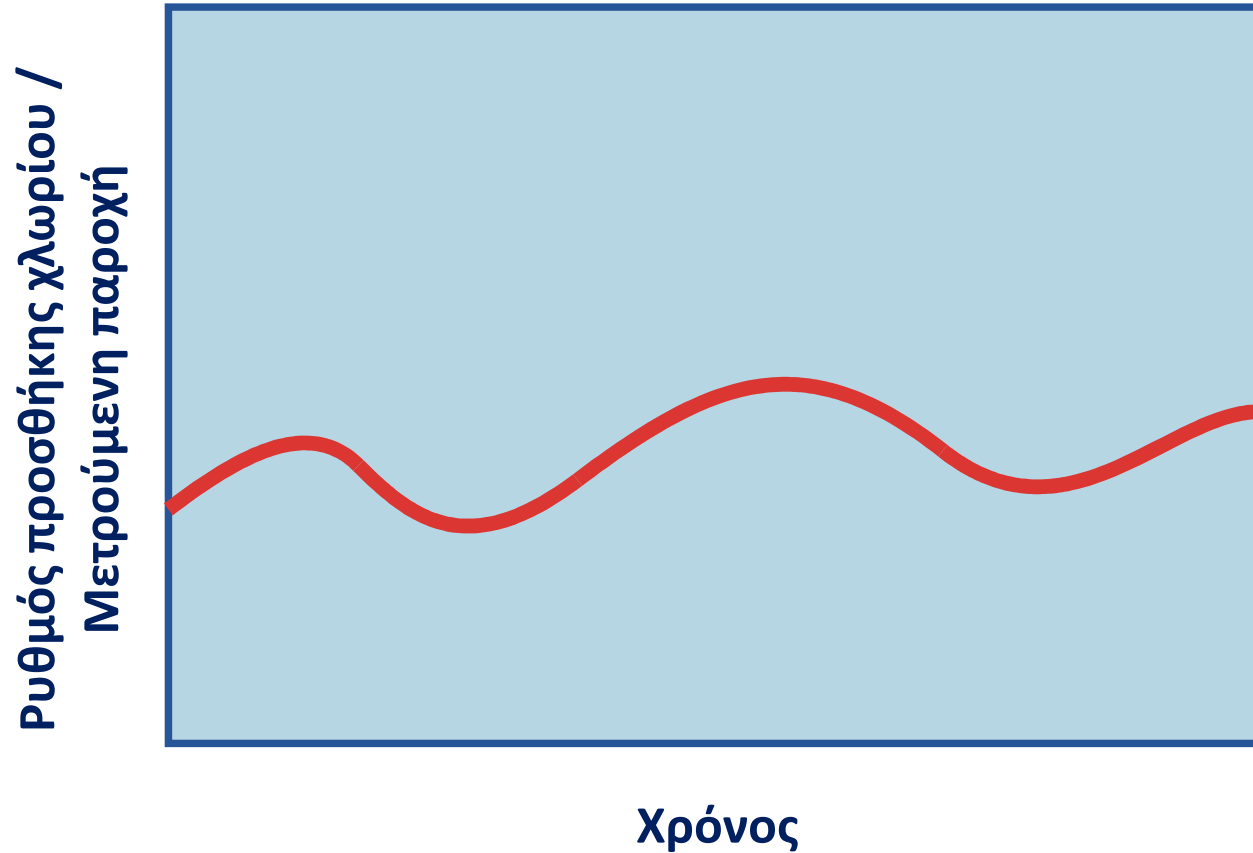


Timed Program Control (Έλεγχος χρονικού προγραμματισμού)

Η τροφοδοσία χλωρίου αυξομειώνεται ανάλογα στη διάρκεια της ημέρας με χρήση χρονοδιακόπτη, ώστε να αντιστοιχούν στις αυξομειώσεις της παροχής σε μία μέρα.

Τυπική εφαρμογή

χλωρίωση ροής σε ένα σταθμό συλλογής με βάση το ιστορικό διακύμανσης 24ώρου.



Flow Proportional Control (Έλεγχος αναλογικά με την παροχή)

Η τροφοδοσία χλωρίου αυξομειώνεται ανάλογα με την παροχή του λύματος. Χρησιμοποιούνται μετρητές ροής που μεταδίδουν σήμα στο σύστημα τροφοδοσίας χλωρίου για την αυξομείωση της δόσης.

Τυπική εφαρμογή

χλωρίωση σε κεντρικές μονάδες, τελική εκροή.

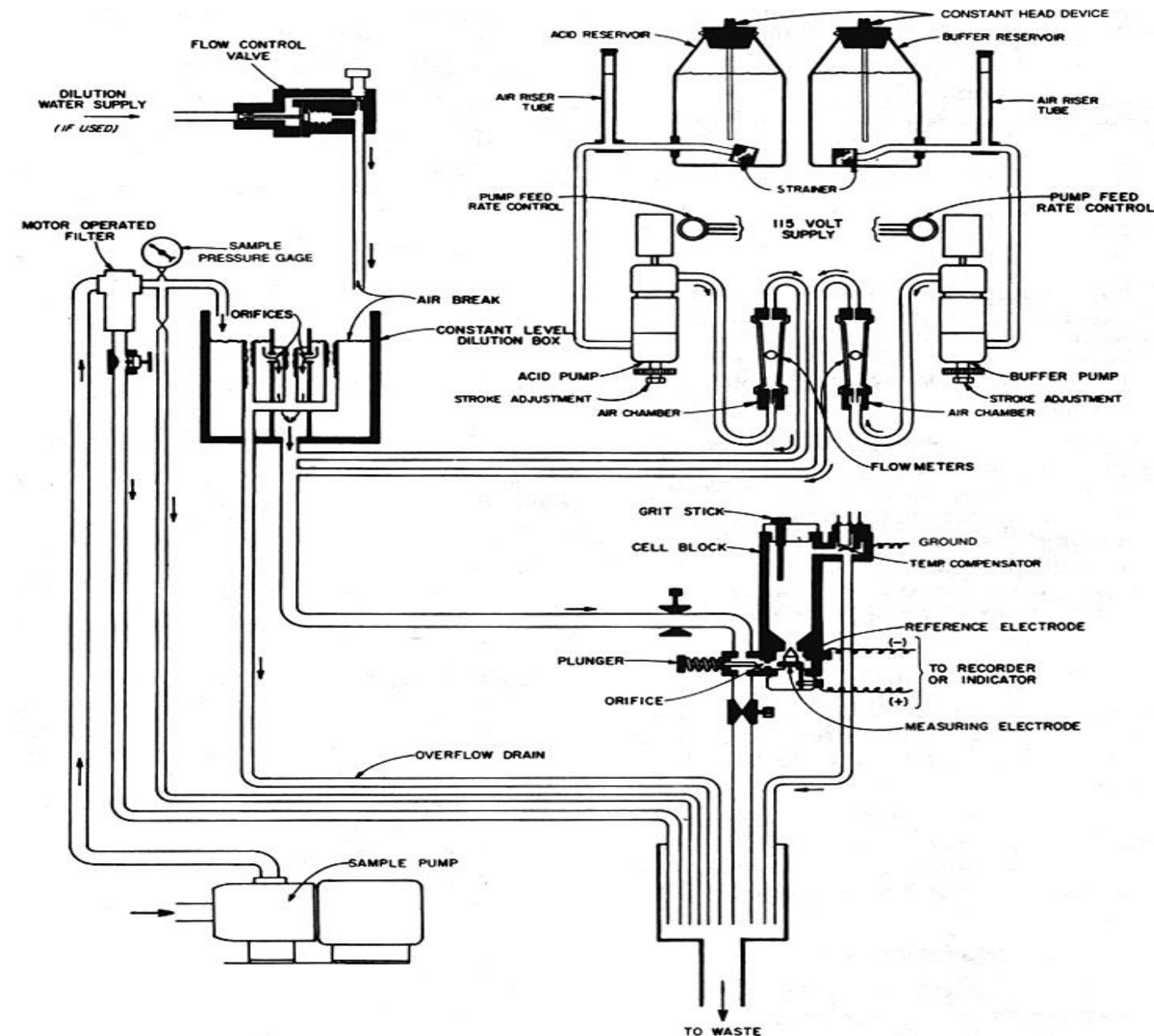
ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

Chlorine Residual Analyzer

Διάταξη χλωρίωσης για εφαρμογή χλωρίου στο υγρό απόβλητο με έναν ρυθμό παροχής ώστε να διατηρείται ένα υπόλειμμα στο τέλος της διεργασίας.

Ο αναλυτής χλωρίου χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολειμματικού χλωρίου. Αν το υπόλειμμα αυτό μετρείται εκτός του ρυθμισμένου εύρους, πραγματοποιείται μια προκαθορισμένη διορθωτική ρύθμιση στον ρυθμό παροχής για να φθάσει το υπόλειμμα στο επιθυμητό εύρος.

Αυτές οι διορθώσεις γίνονται περιοδικά. Αν το υπόλειμμα είναι χαμηλό, ο ρυθμός παροχής αυξάνει σταδιακά. Αν ο ρυθμός παροχής είναι υψηλός, ο ρυθμός παροχής μειώνεται σταδιακά.



Φυσιολογική απόκριση σε αέριο χλώριο

Επίπτωση	ppm αερίου χλωρίου
Ελαφρά συμπτώματα μετά από έκθεση αρκετών ωρών	1*
Ανιχνεύσιμη οσμή	0,08 - 0,4
Εισπνοή 60 λεπτών χωρίς σοβαρές επιπτώσεις	4
Ναυτία	5
Ενόχληση λαιμού	15
Βήχας	30
Επικίνδυνο από μισή ώρα έως 1 ώρα	40
Θάνατος μετά από μερικές βαθιές αναπνοές	1000
Occupational Safety and Health Administration (OSHA): προσδιορίζει ότι η έκθεση σε χλώριο δεν πρέπει να υπερβαίνει σε ΚΑΜΙΑ περίπτωση το 1 ppm	



ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

Το χλώριο είναι έντονα τοξικό χημικό που πρέπει να το χειριζόμαστε με προσοχή για την ελαχιστοποίηση της έκθεσης του προσωπικού στη μονάδα επεξεργασίας.

Συγκεντρώσεις 0.1% (1000 ppm) στον αέρα μπορεί να είναι θανάσιμες ακόμα και μετά από μερικές αναπνοές. Το όριο *Αμέσως επικίνδυνης συγκέντρωσης για τη ζωής και την υγεία* (IDLH) είναι 10 ppm.

Ο κανονισμός της OSHA περιορίζει την ανθρώπινη έκθεση σε όχι περισσότερο από 1 part per million 0.0001%.

Το χλώριο είναι 2,5 φορές βαρύτερο από τον αέρα, και οποιαδήποτε διαρροή σε ένα κλειστό/ήρεμο δωμάτιο θα μείνει κοντά στο έδαφος όπου και μπορεί να εισπνευσθεί από τον χειριστή/προσωπικό.



ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

Κύλινδροι χλωρίου

Κατακόρυφες κάθετες δεξαμενές χωρίς χάλυβα διαθέσιμες σε χωρητικότητα 100 ή 150 κιλών. Οι κύλινδροι διαθέτουν βαλβίδα διακοπής, εύφλεκτο πώμα και προστατευτικό κάλυμμα. Το εύφλεκτο πώμα έχει σχεδιαστεί για να αποτυγχάνει εάν οι θερμοκρασίες ανέρχονται σε κλίμακα από 70 έως 74°C.

- Παραδίδονται γενικά στη μονάδα με καλυμμένο φορτηγό.
- Όταν παραδίδονται στη μονάδα , θα πρέπει να ασφαρίζονται και να μετακινούνται με χειροκίνητο γερανό στο σημείο αποθήκευσης. Ωστόσο, μπορούν επίσης να τοποθετηθούν σε κατακόρυφη θέση σε αυτήν την τοποθεσία.
- Εάν απαιτείται ανύψωση, χρησιμοποιείται ένας σφιγκτήρας, μια βάση ή έναν φορέα. Ποτέ δεν χρησιμοποιούνται αλυσίδες, ιμάντες σχοινιών ή μαγνητικά ανυψωτικά.
- Οι κύλινδροι πρέπει να αποθηκεύονται σε όρθια θέση και να ασφαρίζονται για να αποτρέπεται η ανατροπή τους. Το προστατευτικό κάλυμμα πρέπει να παραμείνει στη θέση του έως ότου ο κύλινδρος τεθεί σε λειτουργία.
- Η αποθήκευση πρέπει να γίνεται σε ασφαλές σημείο, μακριά από υπερβολική πηγή θερμότητας και απαλλαγμένο από εύφλεκτα υλικά που θα μπορούσαν να αντιδράσουν παρουσία χλωρίου.

Chlorine Cylinder

The diagram shows a vertical chlorine cylinder. At the top is a 'Protection Hood' covering the 'Valve'. Below the valve is a 'Neck Ring'. The main part of the cylinder is the 'Cylinder Body'. At the bottom is a 'Foot Ring'. Dimension 'A' is the diameter of the cylinder body, and dimension 'B' is the total height of the cylinder.

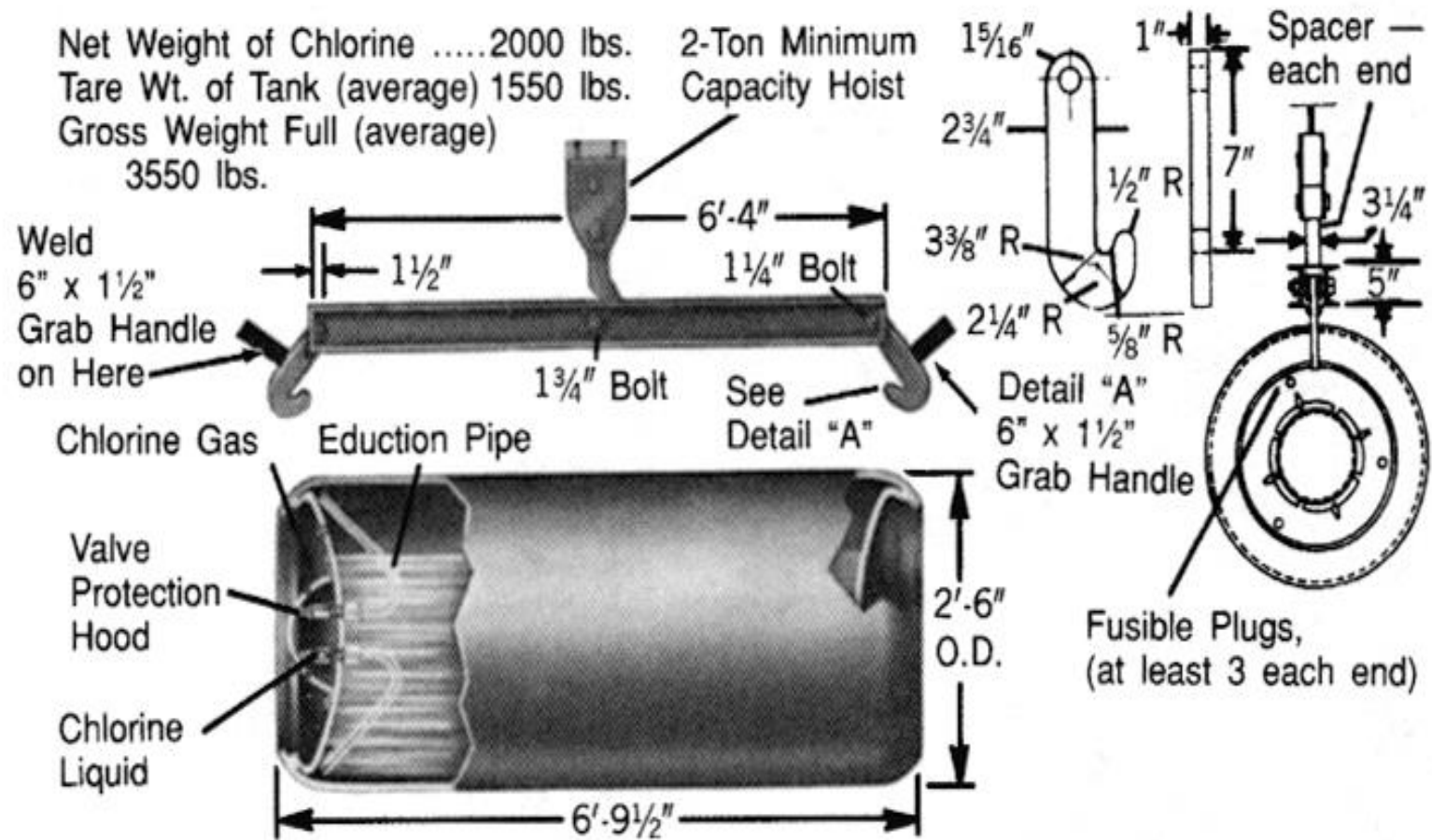
Net Cylinder Contents	Approx. Tare, Lbs.*	Dimensions, Inches	
		A	B
100 Lbs.	73	8¼	54½
150 Lbs.	92	10¼	54½

* Stamped tare weight on cylinder shoulder does not include valve protection hood.

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

Δοχεία Τον

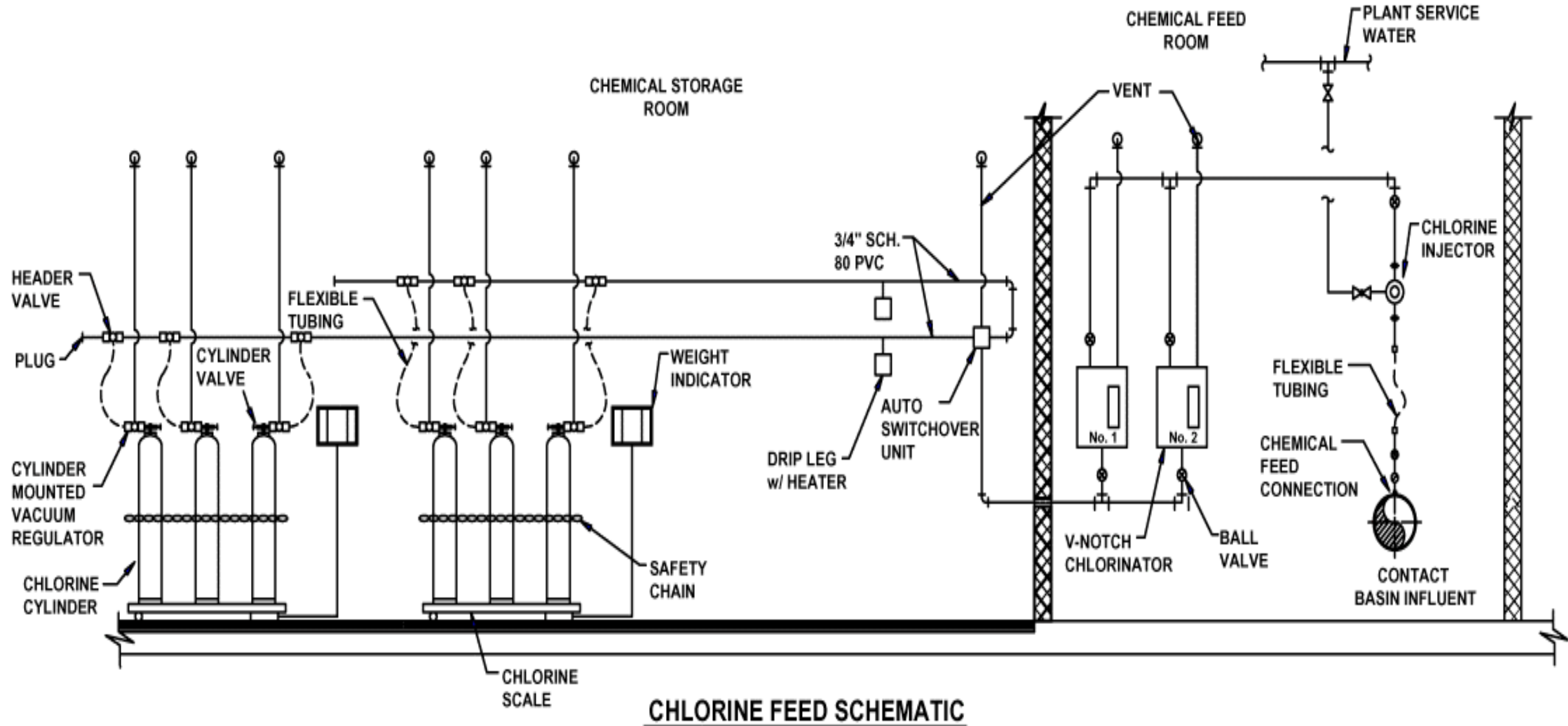
οριζόντιες συγκολλημένες δεξαμενές
χάλυβα με ονομαστική χωρητικότητα 1
τόνο. Το συνολικό βάρος του δοχείου
και των περιεχομένων μπορεί να
φθάσει και τους 2 τόνους.



Chlorine Leaks & Response

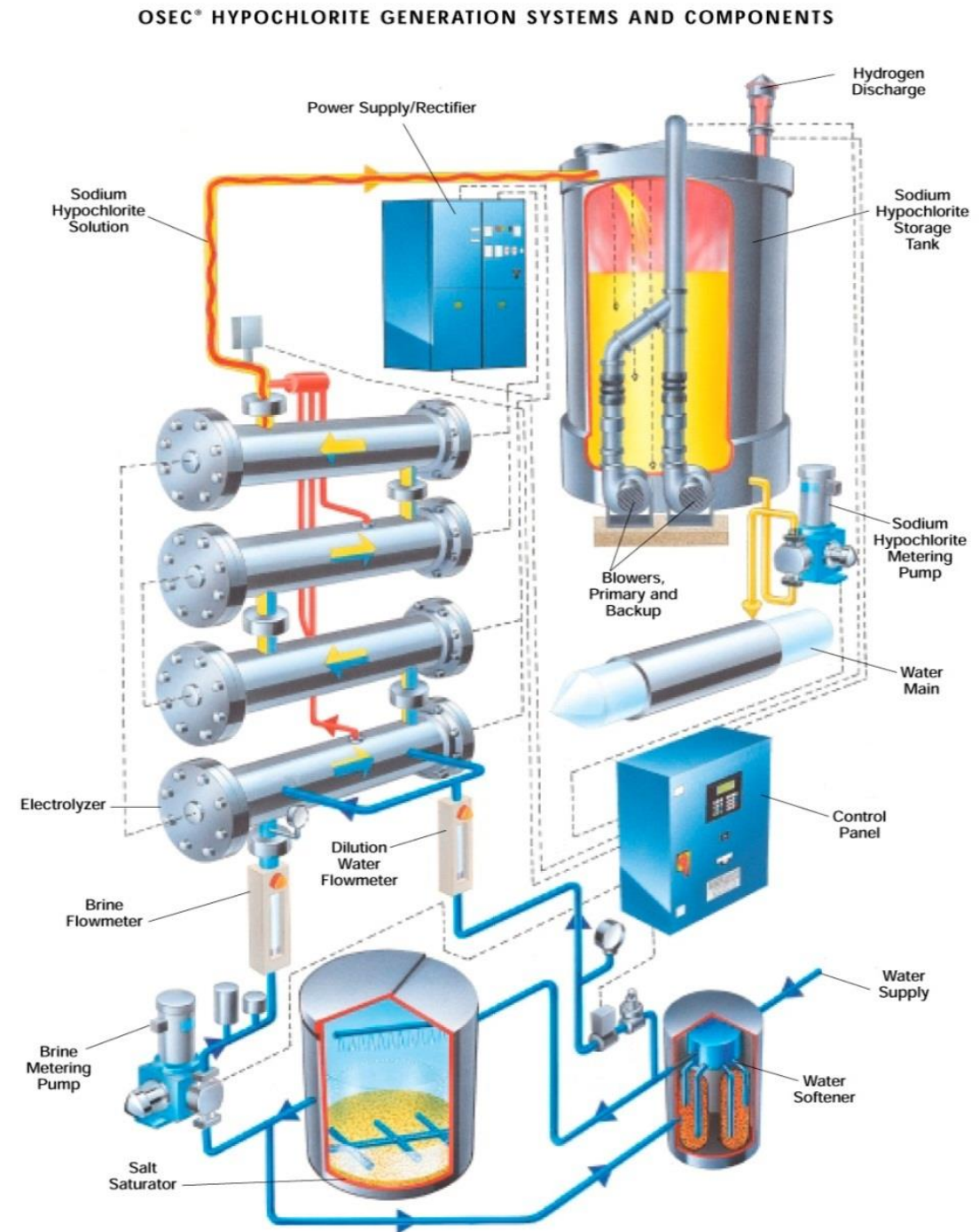


Σύστημα παροχής αερίου



ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

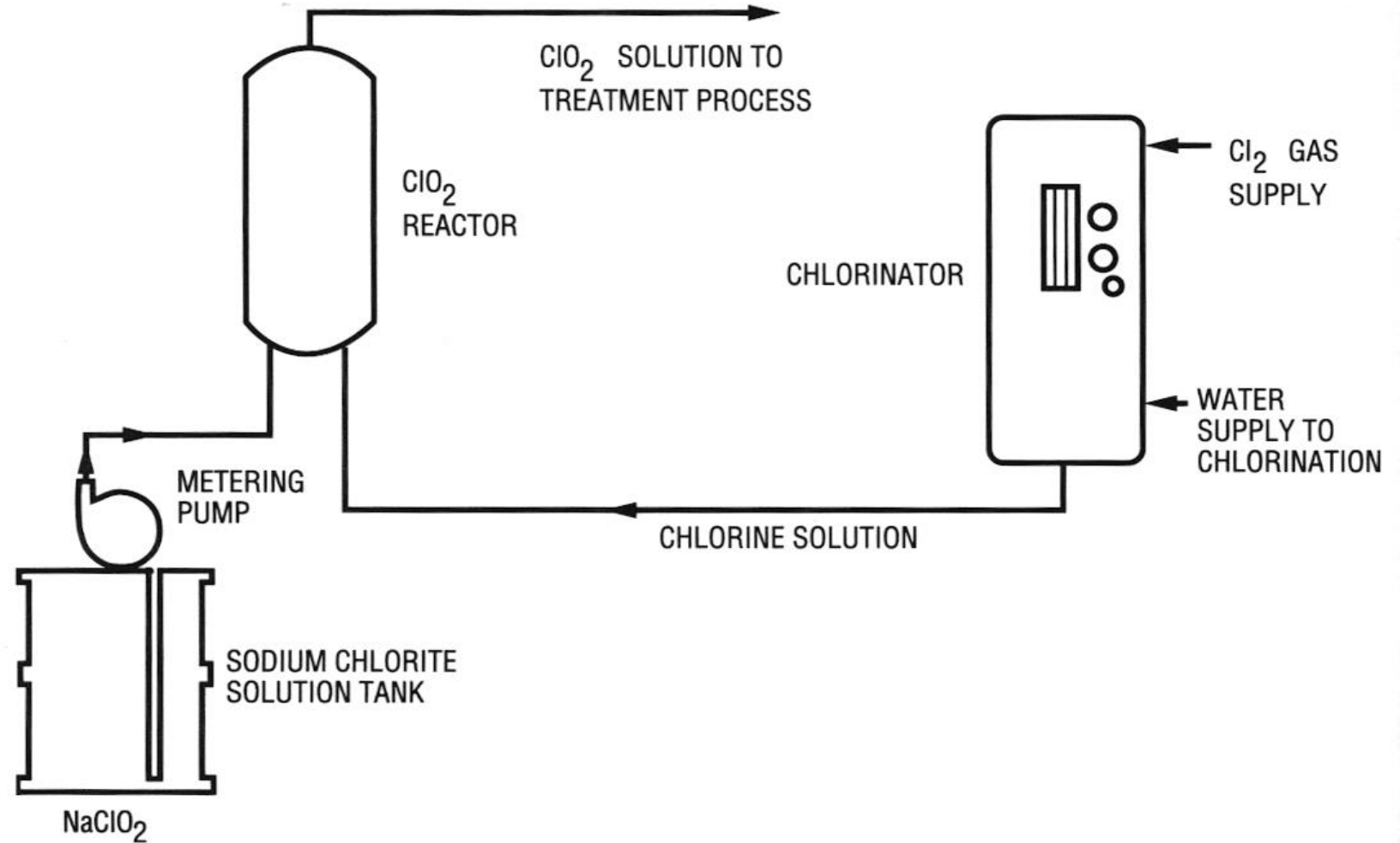
γεννήτρια παραγωγής υποχλωριώδους



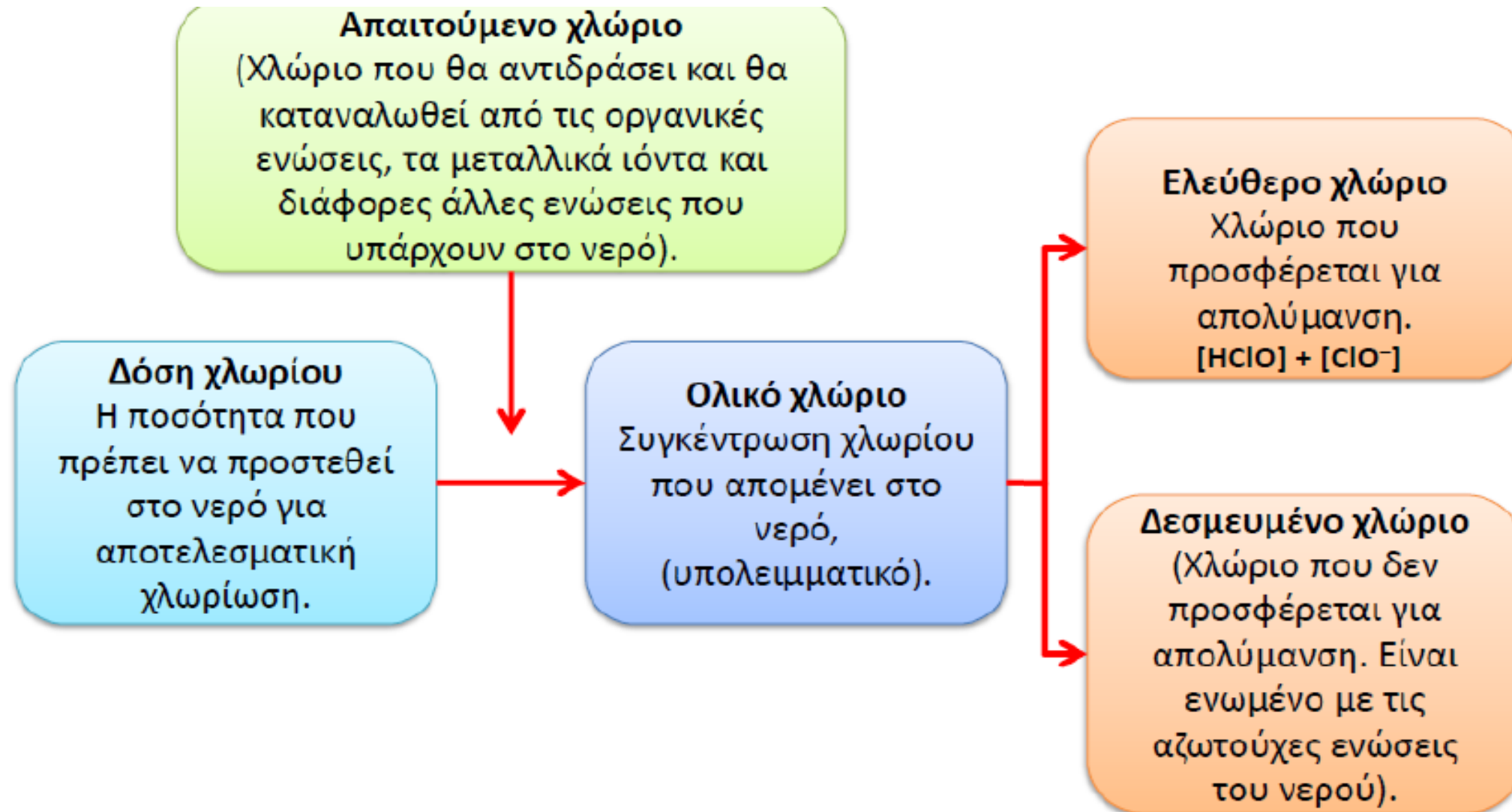
ζήτησης
ικόν Περιβάλλοντος

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ

Εγκατάσταση παραγωγής
διοξειδίου χλωρίου



ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ



- **Δόση χλωρίου:** Η ποσότητα χλωρίου που πρέπει να προστεθεί στο νερό για αποτελεσματική χλωρίωση
- **Απαιτούμενο χλώριο:** Χλώριο που θα αντιδράσει άμεσα και θα καταναλωθεί από τις οργανικές ενώσεις, τα μεταλλικά ιόντα και διάφορες άλλες ενώσεις που υπάρχουν στο νερό, πριν αρχίσει η απολυμαντική του δράση
- **Ελεύθερο διαθέσιμο ή ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο:** το ποσοστό του συνολικά υπάρχοντος ενεργού χλωρίου, το οποίο βρίσκεται σε μορφή υποχλωριώδους οξέος HOCl και υποχλωριωδών ιόντων (OCl^-)
- **Δεσμευμένο διαθέσιμο ή δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο:** Χλώριο που δεν προσφέρεται για απολύμανση (πολύ μικρή απολυμαντική δράση). Είναι ενωμένο με τις αζωτούχες ενώσεις του νερού (πχ NH_3)

ΤΥΠΙΚΗ ΔΟΣΟΛΟΓΙΑ ΧΛΩΡΙΟΥ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟ ΕΠΑΦΗΣ 30 MIN

Τύπος υγρών αποβλήτων	Αρχική μέτρηση CFU/100mL	Δόση χλωρίου (mg/L) για μείωση σε:			
		1000 CFU/100mL	200 CFU/100mL	23 CFU/100mL	≤22 CFU/100mL
Ανεπεξέργαστα απόβλητα	$10^7 - 10^9$	15 – 40	-	-	-
Πρωτοβάθμια εκροή	$10^7 - 10^9$	10 – 30	20 – 40	-	-
Εκροή ενεργού ιλύος	$10^5 - 10^6$	2 – 10	5 – 15	10 - 30	-
Διηθημένη εκροή ενεργού ιλύος	$10^4 - 10^6$	4 – 8	5 – 15	6 – 20	8 - 30
Εκροή αμμόφιλτρου	$10^2 - 10^4$	1 – 5	2 – 8	5 – 10	8 - 18

- Όλα τα παραπάνω χημικά είδη τα οποία αποτελούν το ελεύθερο και το δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο έχουν διαφορετικά μοριακά βάρη
- Επιπλέον διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την οξειδωτική τους ικανότητα
- Συχνά (αν όχι πάντα!) στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, οι συγκεντρώσεις του ελεύθερου και του δεσμευμένου υπολειμματικού χλωρίου εκφράζονται ως ισοδύναμα Cl_2 , μετρημένα σε mg/L.
- Τα ισοδύναμα του Cl_2 ορίζονται με βάση την οξειδωτική ικανότητα των διαφόρων χημικών ειδών ως προς την οξειδωτική ικανότητα του καθαρού χλωρίου Cl_2 .

Με βάση την οξειδωτική ικανότητα των απολυμαντικών ισχύει ότι:

- ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 1 mol/L HOCl , OCl^- , NaOCl και NH_2Cl είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με ένα άλλο διάλυμα το οποίο περιέχει 1 mol/L Cl_2 .
- ένα διάλυμα το οποίο περιέχει $1 \text{ mol/L Ca(OCl)}_2$ και NHCl_2 είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με ένα άλλο διάλυμα το οποίο περιέχει 2 mol/L Cl_2 .
- ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 1 mol/L NCl_3 είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με ένα άλλο διάλυμα το οποίο περιέχει 3 mol/L Cl_2 .

Τα ισοδύναμα χλωρίου τα οποία είναι διαθέσιμα για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων οξείδωσης ονομάζονται διαθέσιμο χλώριο (available chlorine).

Για να μετατρέψουμε την ποσότητα ενός απολυμαντικού εκφρασμένη σε mg/L σε ισοδύναμα διαθέσιμου χλωρίου εκφρασμένα σε mg/L Cl_2 .

- Διαιρούμε τη συγκέντρωση του απολυμαντικού εκφρασμένη σε mg/L με το μοριακό του βάρος, για να τη μετατρέψουμε σε mmol/L.
- Πολλαπλασιάζουμε με τον αριθμό των ισοδυνάμων Cl_2 .
- Πολλαπλασιάζουμε με το μοριακό βάρος του Cl_2 , για να υπολογίσουμε τα ισοδύναμα διαθέσιμου χλωρίου εκφρασμένα σε mg/L Cl_2 .

ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΙΣΟΔΥΝΑΜΩΝ Cl₂

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων

																		VIII _A 18			
I _A 1																		2			
1 H 1,008 Υδρογόνο																		2 He 4,002602 Ήλιο			
2 Li 6,94 Λίθιο		4 Be 9,012182 Βηρύλλιο														5 B 10,81 Βόριο	6 C 12,011 Ανθράκας	7 N 14,007 Αζώτο	8 O 15,999 Οξυγόνο	9 F 18,998403 Φθόριο	10 Ne 20,1797 Νέο
3 Na 22,989769 Νάτριο		12 Mg 24,3050 Μαγνήσιο		III _B 3		IV _B 4	V _B 5	VI _B 6	VII _B 7	VIII _B 8 9 10		I _B 11	II _B 12	13 Al 26,981539 Αργίλιο	14 Si 28,085 Πυρίτιο	15 P 30,973762 Φωσφόρος	16 S 32,06 Θείο	17 Cl 35,45 Χλώριο	18 Ar 39,948 Αργό		
4 K 39,0983 Κάλιο		Ca 40,078 Ασβέστιο		Sc 44,955912 Σκότιο	Ti 47,867 Τιτάνιο	V 50,9415 Βανάδιο	Cr 51,9961 Χρόμιο	Mn 54,938045 Μαγγάνιο	Fe 55,845 Σίδηρος	Co 58,933195 Κοβάλτιο	Ni 58,6934 Νικέλιο	Cu 63,546 Χαλκός	Zn 65,38 Ψευδάργυρος	Ga 69,723 Γάλλιο	Ge 72,63 Γερμάνιο	As 74,92160 Αρσενικό	Se 78,96 Σελήνιο	Br 79,904 Βρώμιο	Kr 83,798 Κρυστό		
5 Rb 85,4678 Ρουβίδιο		Sr 87,62 Στρώντιο		Y 88,90585 Ύτριο	Zr 91,224 Ζιρκόνιο	Nb 92,90638 Νιόβιο	Mo 95,96 Μολυβδαίνιο	Tc 97,9072 Τεχνήτιο	Ru 101,07 Ρουθένιο	Rh 102,90550 Ρόδιο	Pd 106,42 Παλλάδιο	Ag 107,8682 Αργήριος	Cd 112,411 Κόδανο	In 114,818 Ινδίο	Sn 118,710 Κασσίτερος	Sb 121,760 Αντιμόνιο	Te 127,60 Τελουρίο	I 126,90447 Ιώδιο	Xe 131,293 Ξένο		
6 Cs 132,90545 Καίσιο		Ba 137,327 Βάριο		La* 138,90547 Λανθάνιο	Hf 178,49 Αφνίο	Ta 180,94788 Ταντάλιο	W 183,84 Βολφράμιο	Re 186,207 Ρήνιο	Os 190,23 Όσμιο	Ir 192,217 Ιρίδιο	Pt 195,084 Λευκόχρυσος	Au 196,96657 Χρυσός	Hg 200,59 Υδράργυρος	Tl 204,38 Θάλλιο	Pb 207,2 Μόλυβδος	Bi 208,98040 Βισμούθιο	Po 208,9824 Πολόνιο	At 209,9871 ΑΣΤΑΤΙΟ	Rn 222,0176 Ραδόνιο		
7 Fr 223,0197 Φράνκιο		Ra 226,0254 Ραδίο		Ac** 227,0278 Ακτίτιο	104 Rf 265,1167 Ροδενόβιο	105 Db 268,125 Ντοσμπένιο	106 Sg 271,133 Σιμπόργκιο	107 Bh 267,1277 Μπόριο	108 Hs 277,150 Χάσιο	109 Mt 276,151 Μεντβέριο	110 Ds 281,162 Ντοσσοβάνιο	111 Rg 280,164 Ρεντγκενίο	112 Cn 285,174 Κοπερνίκιο	113 Uut 284,178 Uunatrium	114 Uuq 289,187 Uusquevadum	115 Uup 288,192 Uusuperfium	116 Uuh 293 Uunhexium	117 Uus 294 Uusseptium	118 Uuo 294 Uunooctium		
*Λανθανίδες				58 Ce 140,116 Διπρωτίτιο	59 Pr 140,90765 Προμωθίο	60 Nd 144,242 Νεοδύμιο	61 Pm 144,9127 Προμώθιο	62 Sm 150,36 Σαμάριο	63 Eu 151,964 Ευρόπιο	64 Gd 157,25 Γαδολίνιο	65 Tb 158,92535 Τέρβιο	66 Dy 162,500 Διοσπρόσιο	67 Ho 164,93032 Ολμιο	68 Er 167,259 Ερβίο	69 Tm 168,93421 Θούλιο	70 Yb 173,054 Υττάβιο	71 Lu 174,9668 Λουτécιο				
**Ακτινίδες				90 Th 232,03806 Θόριο	91 Pa 231,03588 Πρωακτινίδιο	92 U 238,02891 Ουράνιο	93 Np 237,0482 Προακτινίδιο	94 Pu 244,0642 Πλουτώνιο	95 Am 243,0614 Αμερίκιο	96 Cm 247,0704 Κουρίτιο	97 Bk 247,0703 Μπαρκελίο	98 Cf 251,0796 Καλιφόρνιο	99 Es 252,0830 Αϊσάτιο	100 Fm 257,0951 Φέρμιο	101 Md 258,0984 Μεντλέβιο	102 No 259,1010 Νομπόριο	103 Lr 262,1096 Λορέντζιο				

Να υπολογίσετε την ποσότητα του διαθέσιμου χλωρίου εκφρασμένη σε mg/L Cl_2 των παρακάτω υδατικών διαλυμάτων

i. $5,0 \text{ mg/L NaOCl}$

ii. $7,6 \text{ mg/L Ca(OCl)}_2$

iii. $3,1 \text{ mg/L NCl}_3$

Τα μοριακά βάρη M_r των παραπάνω ενώσεων είναι:

$$M_r(\text{Cl}_2) = 70,90 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{NaOCl}) = 74,44 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{CaOCl}_2) = 142,98 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{NCl}_3) = 120,36 \text{ g/mol}$$

$$(i) \quad 5,0 \text{ mg/L NaOCl} = \frac{5,0 \text{ mg/L NaOCl}}{M_r(\text{NaOCl})} \cdot M_r(\text{Cl}_2) =$$
$$\frac{5,0}{74,44} \cdot 70,90 = 4,8 \text{ mg/L Cl}_2$$

$$(ii) \quad 7,6 \text{ mg/L Ca(OCl)}_2 = 2 \cdot \frac{7,6 \text{ mg/L Ca(OCl)}_2}{M_r(\text{Ca(OCl)}_2)} \cdot M_r(\text{Cl}_2) =$$
$$2 \cdot \frac{7,6}{142,98} \cdot 70,90 = 7,5 \text{ mg/L Cl}_2$$

$$(iii) \quad 3,1 \text{ mg/L NCl}_3 = 3 \cdot \frac{3,1 \text{ mg/L NCl}_3}{M_r(\text{NCl}_3)} \cdot M_r(\text{Cl}_2) =$$
$$3 \cdot \frac{3,1}{120,36} \cdot 70,90 = 5,5 \text{ mg/L Cl}_2$$

Για να υπολογίσουμε το **επί τοις εκατό** ποσοστό του διαθέσιμου χλωρίου των διαφόρων απολυμαντικών μέσων:

1. Πολ/με επί 100 και διαιρούμε με το μοριακό βάρος του απολυμαντικού
2. Πολλαπλασιάζουμε με τον αριθμό των ισοδυνάμων Cl_2
3. Πολλαπλασιάζουμε με το μοριακό βάρος του Cl_2

Να υπολογίσετε το επί τοις εκατό ποσοστό του διαθέσιμου χλωρίου των παρακάτω απολυμαντικών μέσων



Τα μοριακά βάρη M_r των παραπάνω ενώσεων είναι:

$$M_r(\text{Cl}_2) = 70,90 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{NaOCl}) = 74,44 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{CaOCl}_2) = 142,98 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{NCl}_3) = 120,36 \text{ g/mol}$$

(i) NaOCl ποσοστό διαθέσιμου χλωρίου = $100 \cdot 1 \cdot \frac{M_r(\text{Cl}_2)}{M_r(\text{NaOCl})} = \frac{100 \cdot 70,90}{74,44}$
= 95,2 %

(ii) Ca(OCl)_2 ποσοστό διαθέσιμου χλωρίου = $100 \cdot 2 \cdot \frac{M_r(\text{Cl}_2)}{M_r(\text{Ca(OCl)}_2)}$
= $\frac{100 \cdot 2 \cdot 70,90}{142,98} = 99,2 \%$

(iii) NCl_3 ποσοστό διαθέσιμου χλωρίου = $100 \cdot 3 \cdot \frac{M_r(\text{Cl}_2)}{M_r(\text{NCl}_3)}$
= $\frac{100 \cdot 3 \cdot 70,90}{120,36} = 176,7 \%$

ΠΟΣΟΣΤΟ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ

Ένωση	Μοριακό βάρος	Διαθέσιμο χλώριο	
		mol/mol	%
Cl_2	70,90	1	100,0
HOCl	52,46	1	135,2
NaOCl	74,44	1	95,2
Ca(OCl)_2	142,98	2	99,2
NH_2Cl	51,47	1	137,8
NHCl_2	85,92	2	165,0
NCl_3	120,36	3	176,7

Να υπολογίσετε τον όγκο V ενός υδατικού διαλύματος NaOCl περιεκτικότητας 10% w/v ο οποίος πρέπει να προστεθεί σε 1000 m^3 νερού έτσι ώστε να προκύψει συγκέντρωση ισοδυνάμων χλωρίου Cl_2 ίση με $3,0 \text{ mg/L}$

Σημείωση: η περιεκτικότητα των διαλυμάτων NaOCl εκφράζεται ως επί τις εκατό βάρος κατ' όγκο ισοδυνάμων χλωρίου Cl_2

Ισχύει ότι: $10\% \text{ w/v} = 10 \text{ g ισοδυνάμων } \text{Cl}_2 / 100 \text{ mL διαλύματος}$
 $= 100 \text{ g/L} = 0,1 \text{ kg/L ισοδυνάμων } \text{Cl}_2$

Η μάζα των ισοδυνάμων χλωρίου η οποία πρέπει να προστεθεί σε 1000 m^3 νερού έτσι ώστε να προκύψει συγκέντρωση ίση με $3,0 \text{ mg/L}$ ισοδυνάμων Cl_2 ισούται με:

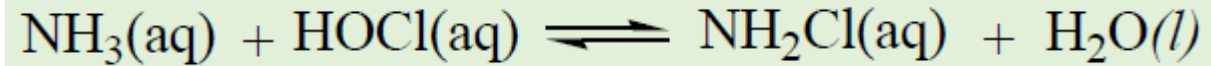
$$\begin{aligned} \text{μάζα ισοδυνάμων } \text{Cl}_2 &= 3 \text{ mg/L} \times 1000 \text{ m}^3 = 3 \text{ mg/L} \times 10^6 \text{ L} = \\ &3 \times 10^6 \text{ mg} = 3 \text{ kg ισοδυνάμων } \text{Cl}_2 \end{aligned}$$

Κατά συνέπεια, ο όγκος V του υδατικού διαλύματος NaOCl υπολογίζεται ως εξής:

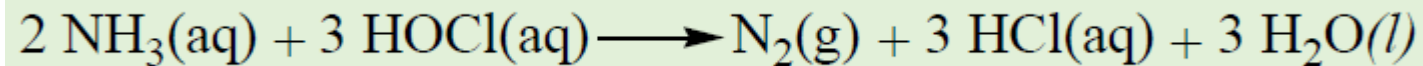
$$3 \text{ kg ισοδυνάμων } \text{Cl}_2 = 0,1 \frac{\text{kg ισοδυνάμων } \text{Cl}_2}{\text{L}} \cdot V \Leftrightarrow V = \frac{3 \text{ kg}}{0,1 \text{ kg/L}} = 30 \text{ L διαλύματος } \text{NaOCl}$$

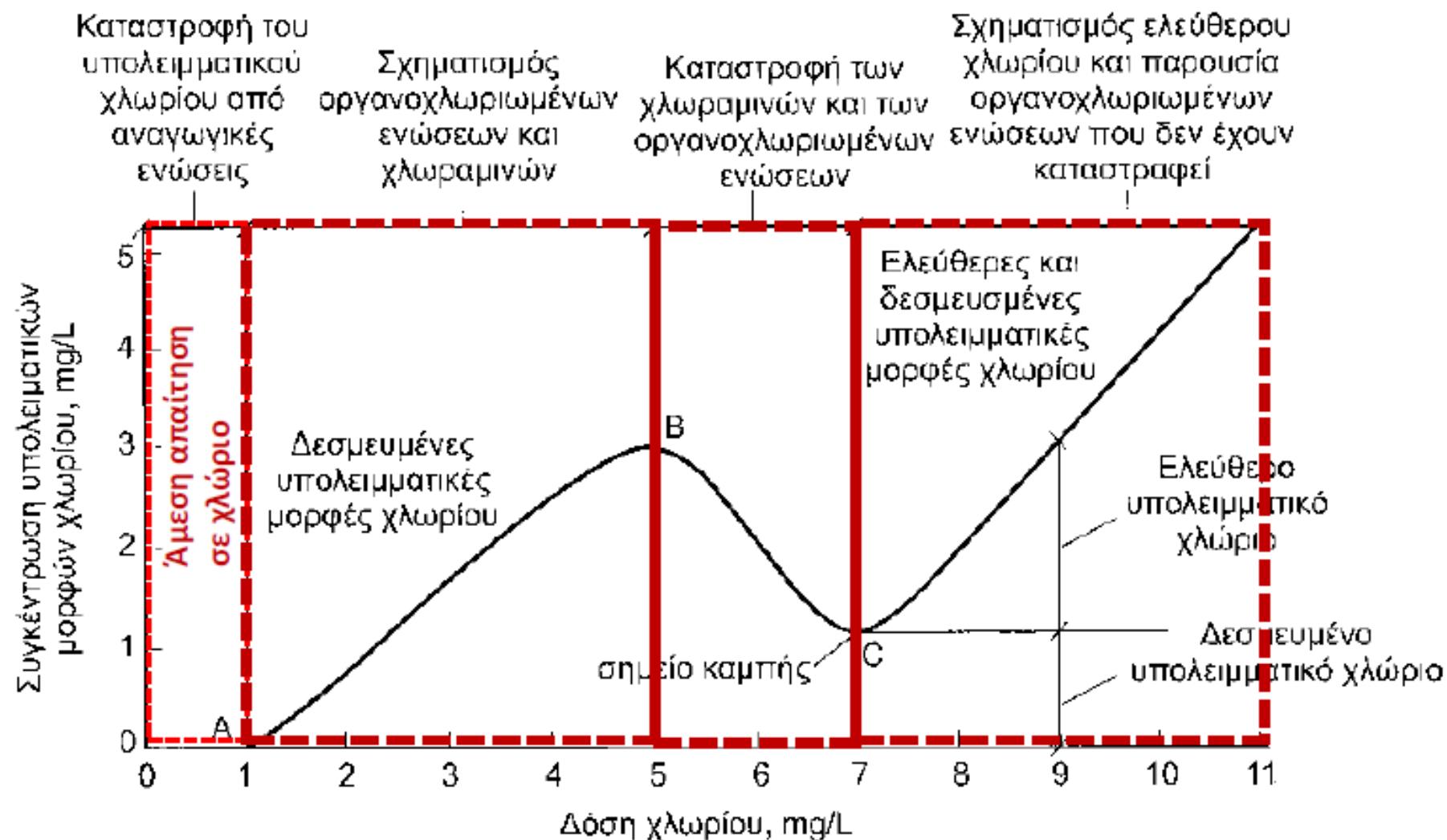
Να υπολογίσετε τον στοιχειομετρικό λόγο βάρους των ισοδυνάμων χλωρίου προς το αμμωνιακό άζωτο στα σημεία Β και C της καμπύλης χλωρίωσης.

Να θεωρήσετε ότι στο σημείο Β (το οποίο αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα του δεσμευμένου υπολειμματικού χλώριο) ολοκληρώνεται η αντίδραση:



Ενώ στο σημείο C (σημείο πλήρους οξείδωσης, chlorination breakpoint) ολοκληρώνεται η αντίδραση:





Υπενθύμιση: 1 mol HOCl είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με 1 mol Cl₂.

1 mol NH₃ περιέχει 1 mol ατόμων N.

Σημείο Β: Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται ότι η αναλογία mol HOCl/NH₃ είναι 1/1. Άρα έχουμε:

$$\frac{1 \text{ mol HOCl}}{1 \text{ mol NH}_3} = \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol N}} = \frac{70,90 \text{ g Cl}_2/\text{mol}}{14,01 \text{ g N/mol}} = \frac{5,1 \text{ mg Cl}_2}{\text{mg N}}$$

Δηλαδή, στο σημείο Β απαιτούνται 5,1 mg ισοδυνάμων χλωρίου Cl₂ ανά mg αμμωνιακού αζώτου.

Σημείο C: Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται ότι η αναλογία mol HOCl/NH₃ είναι 1,5/1. Άρα έχουμε:

$$\frac{1,5 \text{ mol HOCl}}{1 \text{ mol NH}_3} = \frac{1,5 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol N}} = \frac{1,5 \cdot 70,90 \text{ g Cl}_2/\text{mol}}{14,01 \text{ g N/mol}} = \frac{7,6 \text{ mg Cl}_2}{\text{mg N}}$$

Δηλαδή, στο σημείο C απαιτούνται 7,6 mg ισοδυνάμων χλωρίου Cl₂ ανά mg αμμωνιακού αζώτου.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 έχει βρεθεί ότι η αντίδραση του υπολειμματικού χλωρίου με την περιεχόμενη στα νερά/λύματα οργανική ύλη οδηγεί στο σχηματισμό **αλογονομένων παραπροϊόντων απολύμανσης** (Halogenated Disinfection By Products, DBPs)

Έως τώρα έχει ανιχνευθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός παραπροϊόντων χλωρίωσης, και συνεχώς ανιχνεύονται επιπρόσθετα, σε συγκεντρώσεις της τάξης των $\mu\text{g/L}$ έως ng/L .

Τα οργανοαλογονωμένα παράγωγα της χλωρίωσης (ΟΑΠ) τα οποία απαντώνται πιο συχνά και με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι:

τα **τριαλογονομεθάνια** (trihalomethanes)

Τα **οργανικά προϊόντα χλωρίωσης** σχηματίζονται είτε με οξείδωση των οργανικών, που υπάρχουν στο νερό, από το χλώριο είτε με αντίδραση αντικατάστασης όπου το άτομο χλωρίου αντικαθιστά ένα άτομο υδρογόνου.

Οι φυσικές οργανικές ουσίες που είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό των οργανικών παραπροϊόντων είναι μεγαλομοριακές ενώσεις που ονομάζονται χουμικά και φουλβικά οξέα.

- πχ χλωροφαινόλες
- εάν υπάρχει φαινόλη στο νερό, σχηματίζονται μονο-, δι- και τρι-χλωροφαινόλες
- υπάρχουν και τετρα-χλωροφαινόλες και η πεντα-χλωροφαινόλη

Η παρουσία χλωροφαινολών στο νερό προσδίδουν μια «ιατρική» γεύση και οσμή. Η σειρά τοξικότητας των χλωροφαινολών σε πειράματα με ζώα είναι:



ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ

Χημική ένωση	Χημικός τύπος	Επιπτώσεις στην υγεία
Τριχλωρομεθάνιο (χλωροφόρμιο)	CHCl ₃	Καρκινογόνο, ηπατοτοξικό, νεφροτοξικό
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	CHBr ₂ Cl	Ηπατοτοξικό, νεφροτοξικό
Διχλωροβρωμομεθάνιο	CHCl ₂ Br	Ηπατοτοξικό, νεφροτοξικό
Τριβρωμομεθάνιο (βρωμοφόρμιο)	CHBr ₃	Ηπατοτοξικό, νεφροτοξικό
Διχλωρο-οξεϊκό οξύ	CHCl ₂ COOH	Νευροτοξικό, προκαλεί μεταβολικές ανωμαλίες οφθαλμολογικές βλάβες και ασπερματογένεση
Τριχλωρο-οξεϊκό οξύ	CCl ₃ COOH	Ηπατοτοξικό
Αλογονο-αλδεΐδες	CX ₃ CHO x(1,2,3 Cl ή Br)	Καρκινογόνες
Χλωροακεταλδεΐδη	CH ₂ ClCHO	Καρκινογόνες
Τριχλωροακεταλδεΐδη	CCl ₃ CHO	Καρκινογόνες
Αλογονο-κετόνες	CX ₃ COC ₂ H ₅ x(1,2,3 Cl ή Br)	Μεταλλαξιογόνες
Αλογονο-ακετονιτρίλια	CX ₃ C≡N x(1,2,3 Cl ή Br)	Γενοτοξικά, προκαλούν πλημελή ανάπτυξη, μεταλλαξιγόνα
Χλωροπικρίνη	CCl ₃ NO ₂	Μεταλλαξιγόνο
Χλωροφαινόλες		Πιθανό καρκινογόνο

Τα σημαντικότερα παραπροϊόντα της χλωρίωσης	
Τριαλογονομεθάνια Χλωροφόρμιο	• Αλογονωμένες αλδεΐδες Χλωροακεταλδεΐδη
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	Διχλωροακεταλδεΐδη
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	Τριχλωροακεταλδεΐδη
Βρωμοφόρμιο	Βρωμοακεταλδεΐδη
	Διβρωμοακεταλδεΐδη
	Τριβρωμοακεταλδεΐδη
Αλογονωμένα οξικά οξέα	• Αλογονωμένες κετόνες
Χλωροοξικό οξύ	1,1 Διχλωροπροπανάνη
Διχλωροοξικό οξύ	1,3 Διχλωροπροπανάνη
Τριχλωροοξικό οξύ	1,1,1 Τριχλωροπροπανάνη
Βρωμοοξικό οξύ	
Διβρωμοοξικό οξύ	• Αλογονωμένες φαινόλες
Τριβρωμοοξικό οξύ	2 Χλωροφαινόλη
Βρωμοχλωροοξικό οξύ	2,4 Διχλωροφαινόλη
Βρωμοδιχλωροοξικό οξύ	2,4,6 Τριχλωροφαινόλη
Διβρωμοχλωροοξικό οξύ	
Αλογονωμένα ακετονιτρίλια	• Αλογονοκυάνια
Διχλωροακετονιτρίλιο	Χλωροκυάνιο
Τριχλωροακετονιτρίλιο	Βρωμοκυάνιο
Τριβρωμοακετονιτρίλιο	
Βρωμοχλωροακετονιτρίλιο	• Χλωροπικρίνη
	Βρωμοπικρίνη
	• 3-χλωρο-4-(διχλωρομέθυλ)- 2(5H)-φουρανόνη

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

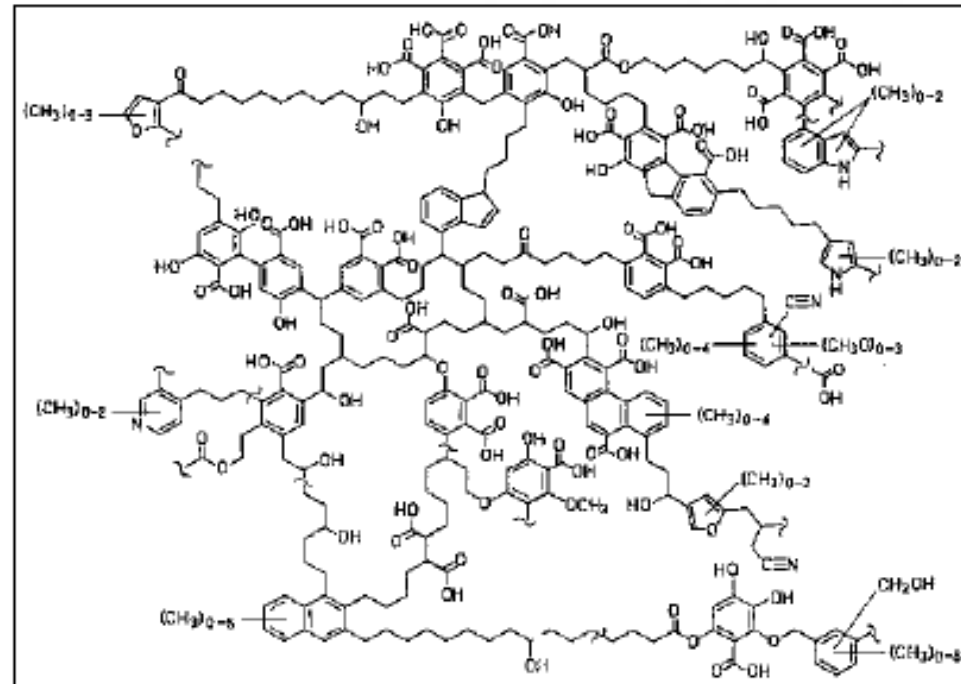
Ο σχηματισμός των παραπροϊόντων είναι ιδιαίτερης σημασίας εξαιτίας των πιθανών επιπτώσεων των ενώσεων αυτών στη δημόσια υγεία και στο περιβάλλον:

- Το χλωροφόρμιο, CHCl_3 , καθώς και άλλα αλογονο μεθάνια είναι καρκινογόνα
- Επιπλέον αρκετές από τις ενώσεις αυτές έχουν κατηγοριοποιηθεί ως πιθανώς καρκινογόνες ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό.
- Επίσης κάποιες από τις ενώσεις αυτές είναι γνωστό ότι προκαλούν χρωμοσωμικές διαταραχές και ανωμαλίες στο σπέρμα.

Χλώριο + Χουμικά οξέα (humic acids)

Τα χουμικά οξέα ανήκουν στις **φυσικές οργανικές ενώσεις** του νερού (Natural Organic Matter, NOM) και προκύπτουν ως αποτέλεσμα των χημικών και μικροβιακών διεργασιών αποδόμησης υλικών φυτικής ή ζωικής προέλευσης (χουμοποίηση)

Πρόκειται για ένα πολύπλοκο
μείγμα οργανικών ενώσεων με
συχνά αδιευκρίνιστη δομή.



Οι αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό ενώσεων του τύπου CHX_3 όπου X : Cl ή Br (π.χ. **χλωροφόρμιο** CHCl_3 , **βρωμοδιχλωρομεθάνιο** CHCl_2Br , **διβρωμοχλωρομεθάνιο** CHClBr_2 , **βρωμοφόρμιο** CHBr_3).

Ένωση	Χημικός τύπος
Χλωροφόρμιο ή Τριχλωρομεθάνιο	CHCl_3
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	CHCl_2Br
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	CHClBr_2
Βρωμοφόρμιο ή Τριβρωμομεθάνιο	CHBr_3

Ο σχηματισμός τους κατά την χλωρίωση εξαρτάται κατ' αρχήν από την ύπαρξη οργανικών ενώσεων, που με το χλώριο δίνουν αυτά τα προϊόντα.

Οι οργανικές αυτές ενώσεις ονομάζονται **πρόδρομοι** των THM και οι χουμικές ενώσεις (ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, από 100 έως και 100.000) θεωρούνται ότι αποτελούν τους κύριους προδρόμους των THM.

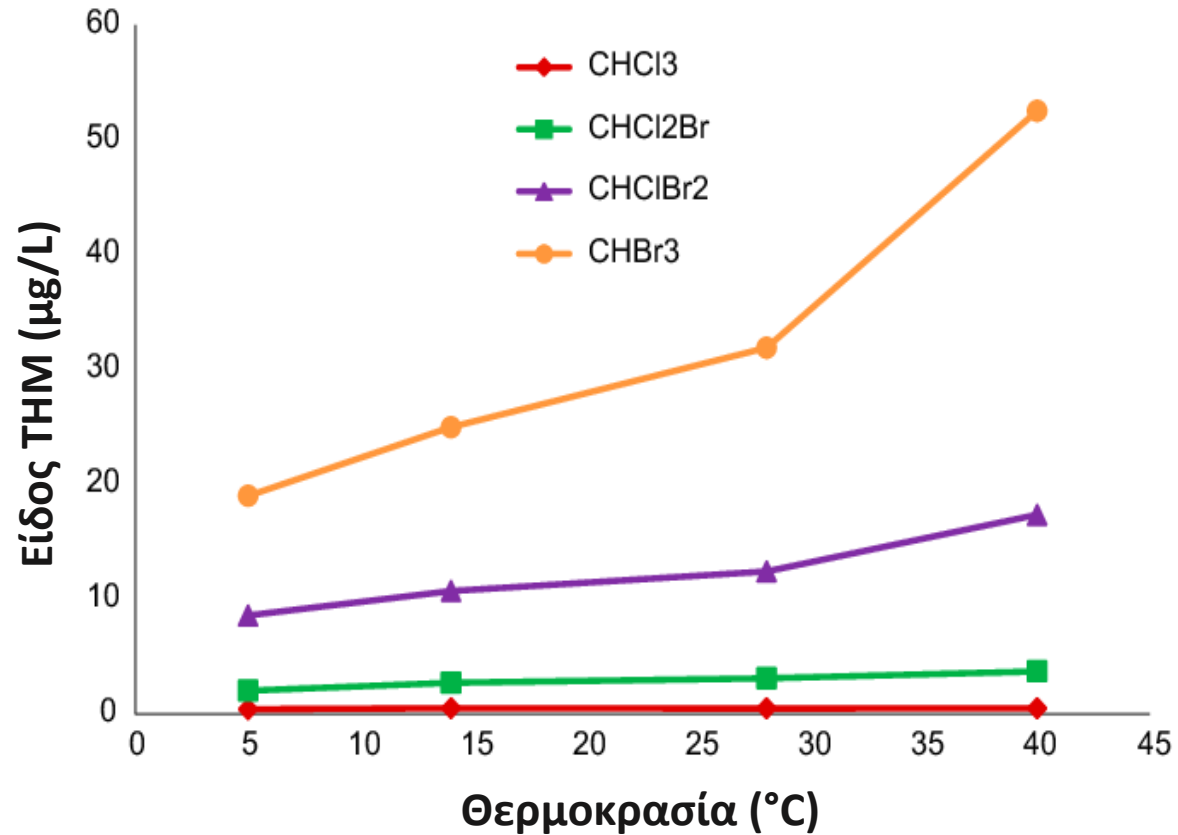
Ο ακριβής σχηματισμός των THM από τις χουμικές ενώσεις με επίδραση του χλωρίου δεν είναι ακριβώς γνωστός.

Η ύπαρξη ορισμένων χημικών ομάδων στην περιφέρεια των μεγαλομορίων φαίνεται ότι εξηγεί το σχηματισμό των THM.

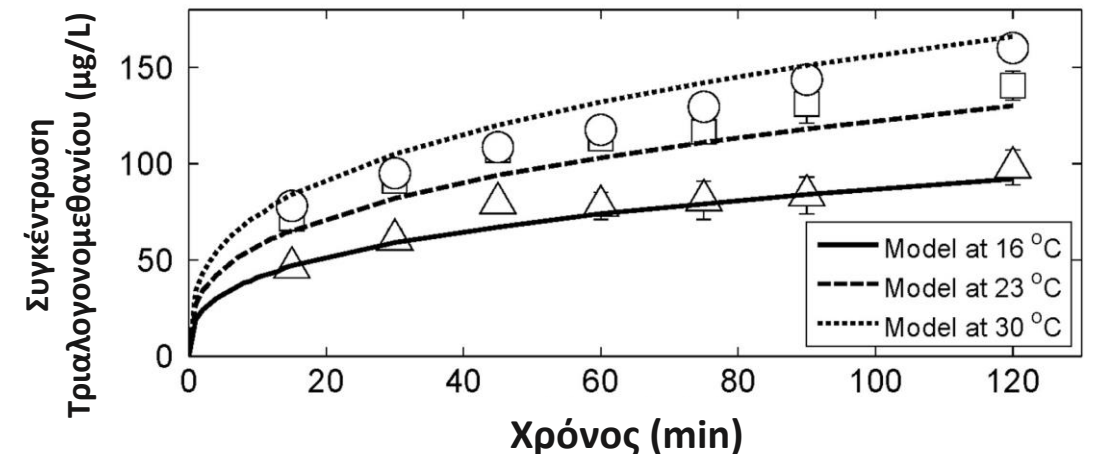
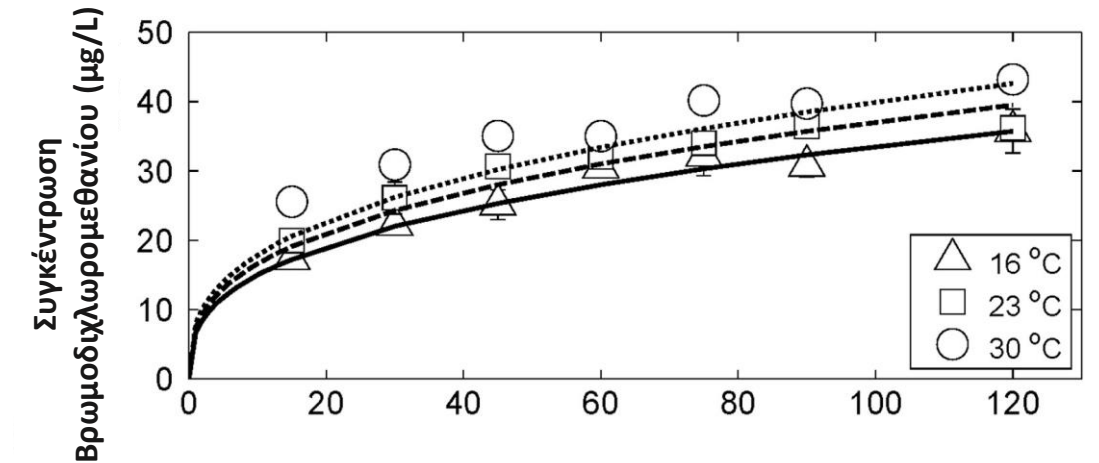
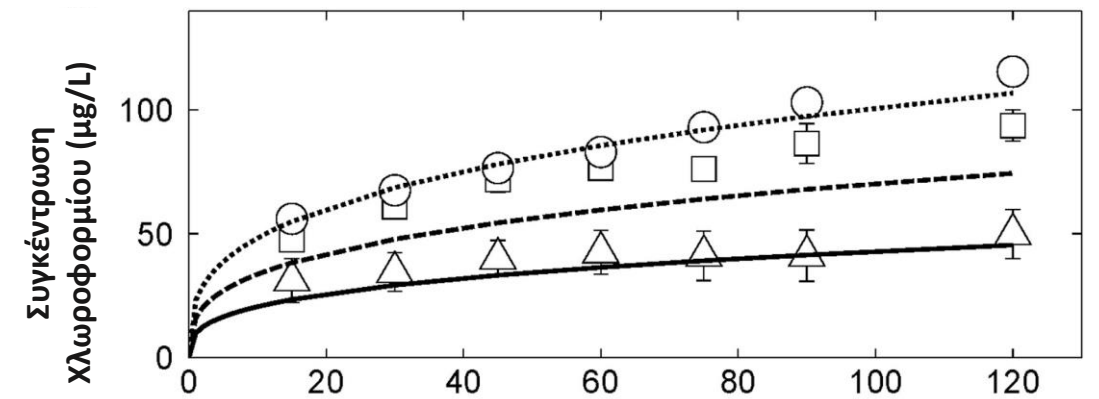
Οι **παράγοντες** που επηρεάζουν το σχηματισμό των THM (πέρα από την ύπαρξη οργανικής ύλης - TOC) είναι:

- pH
- θερμοκρασία
- συγκέντρωση χλωρίου
- ύπαρξη ανόργανων ειδών, πχ βρώμιο. Η παρουσία βρωμιούχων ευνοεί το σχηματισμό THM. Τα βρωμιόντα οξειδώνονται από το χλώριο προς υποβρωμιώδες οξύ, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με την οργανική ύλη προς THM

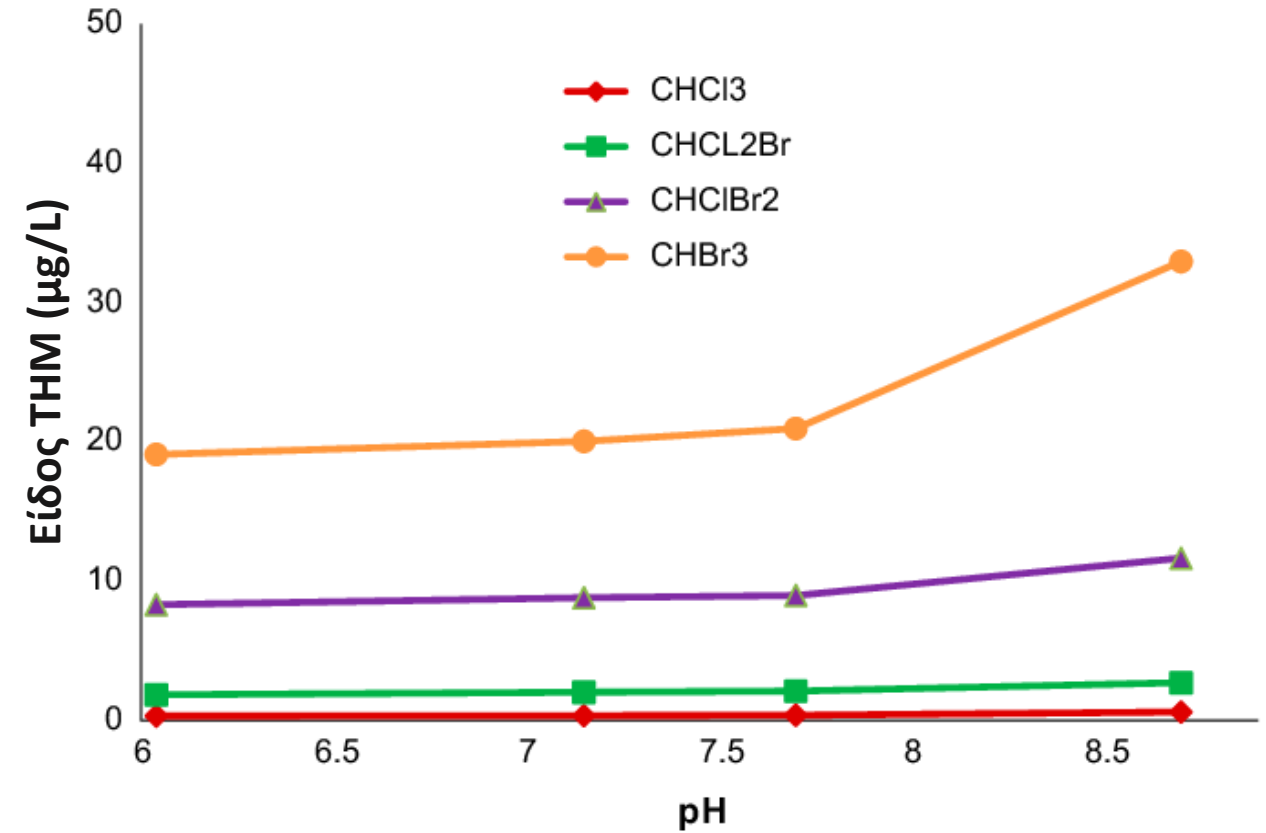
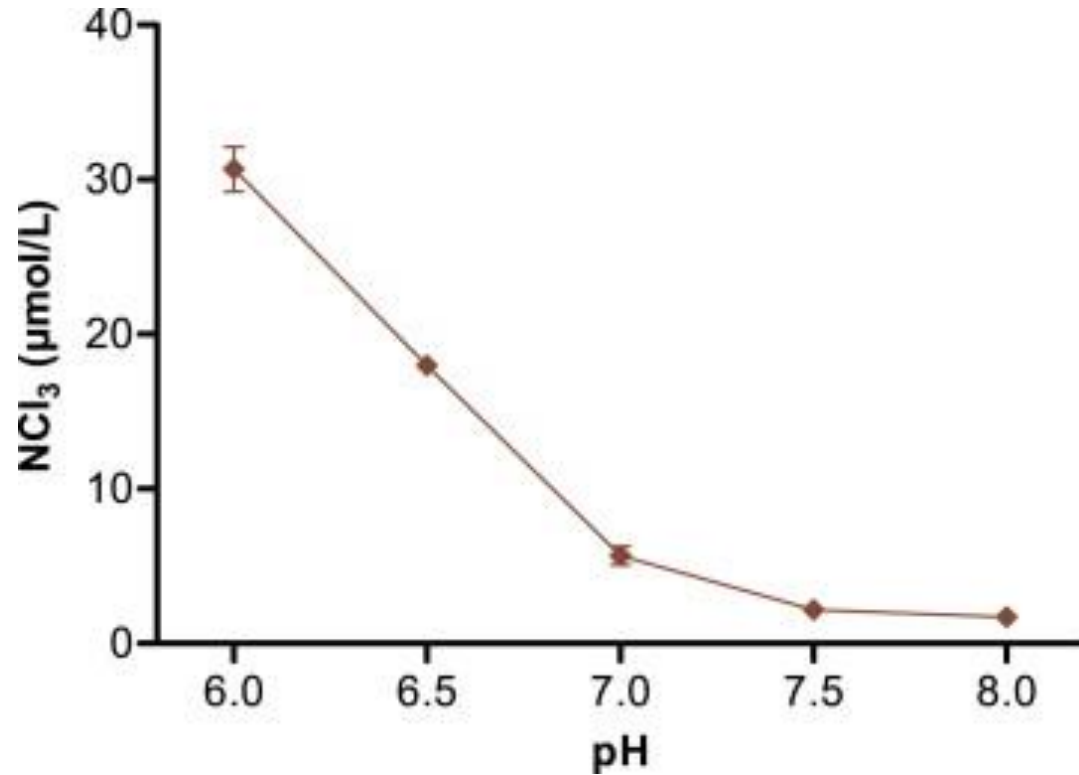
ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΑ (THM)



- άμεση επίπτωση στο σχηματισμό THM
- Υψηλότερη θερμοκρασία επιταχύνει το σχηματισμό THM

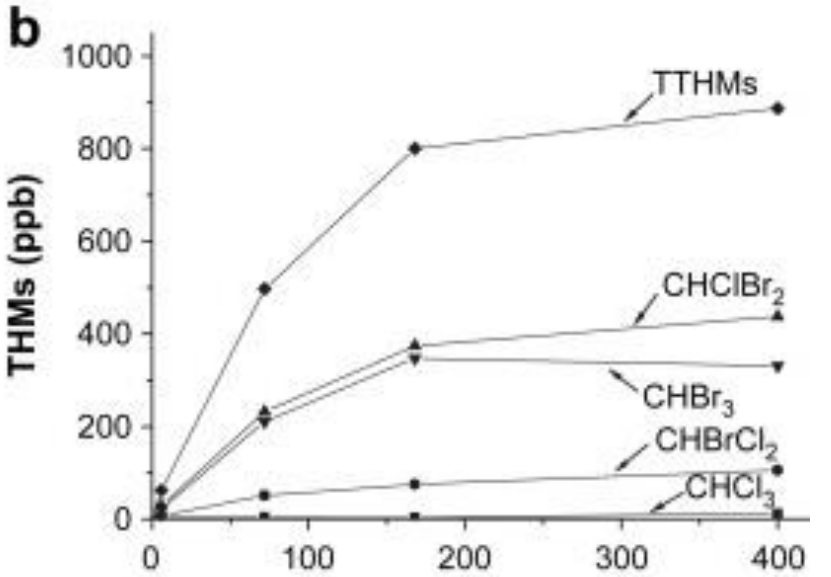
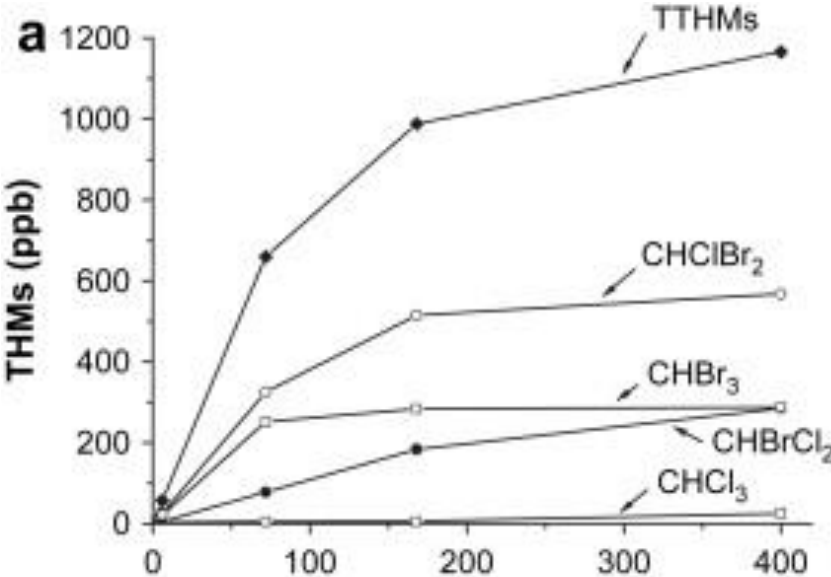


ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΑ (THM)



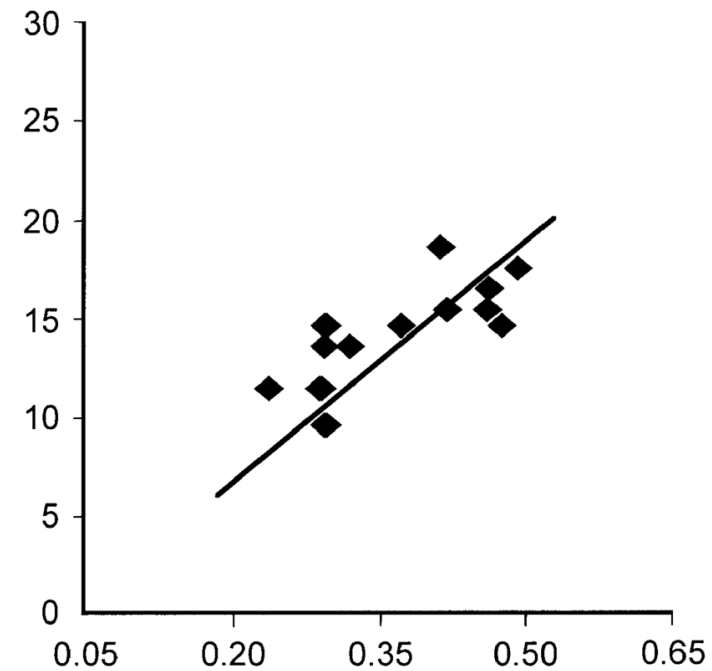
Ο σχηματισμός THM ευνοείται από μεγάλο pH

ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΑ (THM)



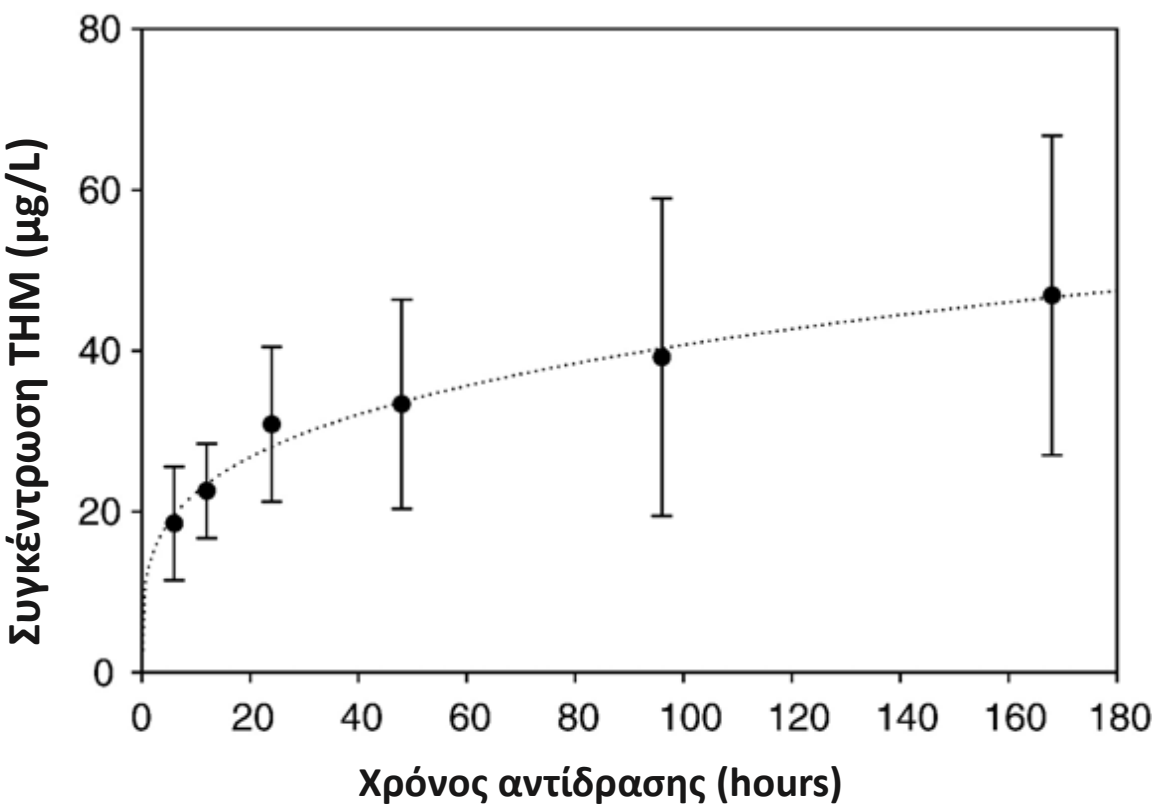
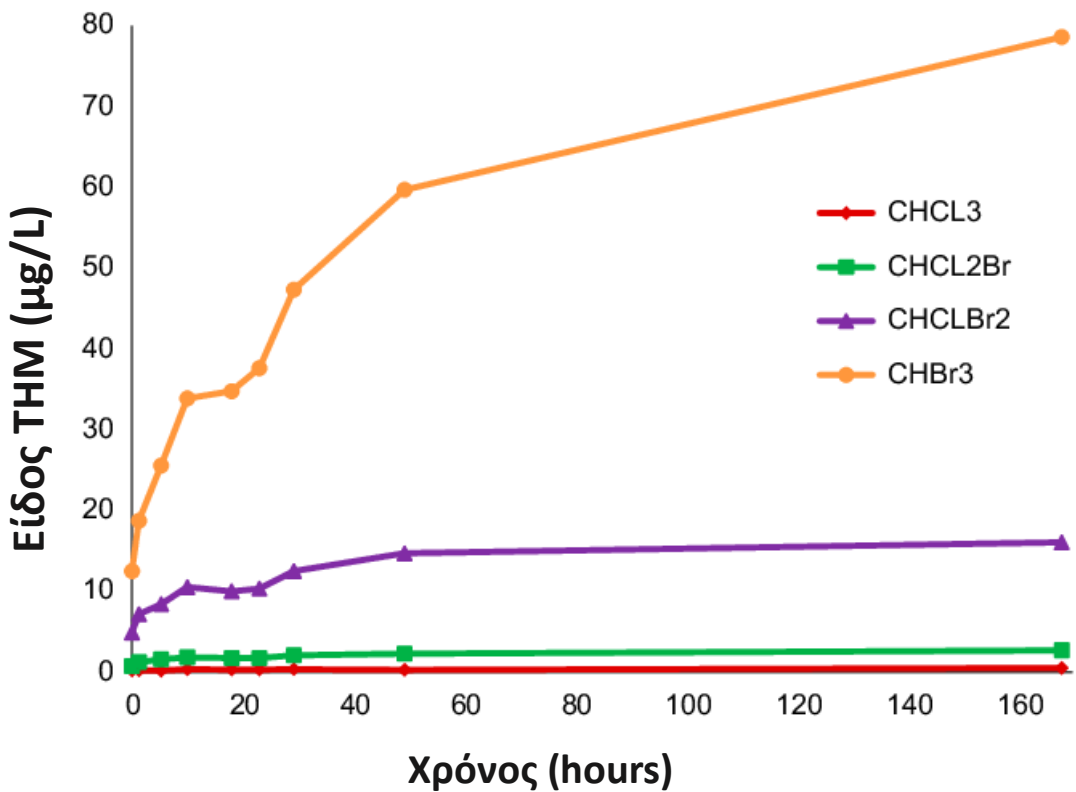
Χρόνος (hours)

THM στην επεξεργασμένη εκροή (mg/L)



Εφαρμοζόμενη δόση χλωρίου (mg/L)

ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΑ (THM)



Κινητική σχηματισμού ΤΗΜ

Η ταχύτητα κατανάλωσης του χλωρίου παρουσία οργανικής ύλης, έχει γίνει δεκτό ότι είναι πρώτης τάξης με τη συγκέντρωση χλωρίου και του TOC - Total Organic Carbon (Trussell and Umphres):

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = -k_1[Cl_2][TOC]$$

Αν υποτεθεί ότι η συγκέντρωση των χουμικών στο νερό δεν μεταβάλλεται πολύ από τη δράση του χλωρίου, τότε προκύπτει:

$$[Cl_2]_t = [Cl_2]_o e^{-k_1[TOC]_t} \quad \longrightarrow \quad \log \frac{[Cl_2]_t}{[Cl_2]_o} = -k_1[TOC]_{t_o}$$

Κινητική σχηματισμού THM

Ο σχηματισμός των THM σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χλωρίου και των συγκεντρώσεων της πρόδρομης ουσίας δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dTHM}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_2 [Cl_2][C]^m$$

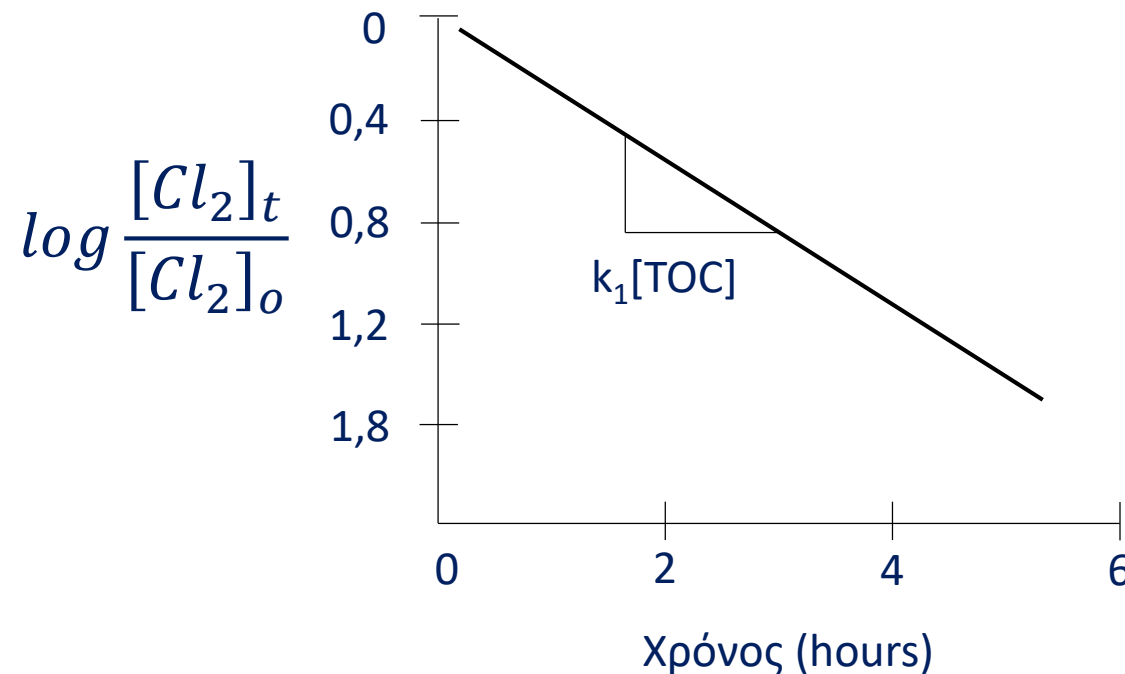
m = η τάξη της αντίδρασης ως προς τη συγκέντρωση

C = η συγκέντρωση των οργανικών προδρόμων

Η δυσκολία στην εξίσωση αυτή είναι ο προσδιορισμός της C .

Έλεγχος των ΤΗΜ

Τα ΤΗΜ ελέγχονται με την απομάκρυνση των προδρόμων ουσιών και με τη χρήση άλλου απολυμαντικού εκτός του χλωρίου.



Κατανάλωση χλωρίου ως συνάρτηση του TOC

Έλεγχος των THM

Η οργανική ύλη που αποτελεί τον πρόδρομο σχηματισμού των THM μπορεί να μειωθεί με την οξείδωση πχ με KMnO_4 , καθώς και κατά την εφαρμογή των διεργασιών καθαρισμού του νερού, πχ με την κροκίδωση, συσσωμάτωση, καθίζηση και διήθηση.

Η χρήση άλλων απολυμαντικών, πχ ClO_2 ή το όζον, δεν προκαλεί σχηματισμό THM.

Η χρήση GAC/PAC μειώνει το σχηματισμό THM, γιατί μειώνει σημαντικά την οργανική ύλη που είναι διαλυμένη στο νερό.

Στην Ευρωπαϊκή Οδηγία για την Ποιότητα του Πόσιμου Νερού (ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ), η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση των Ολικών Τριαλογονομεθανίων (δηλαδή των CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3) είναι **100 $\mu\text{g/L}$**

Το αντίστοιχο όριο το οποίο έχει θέσει η Ομοσπονδιακή Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) είναι **80 $\mu\text{g/L}$**

Τα βασικά σχεδιαστικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος χλωρίωσης είναι ο **χρόνος επαφής** (contact time) και η **δόση** του χλωρίου.

Επιπρόσθετα σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά είναι:

- Ο τρόπος εισαγωγής και ανάμιξης του χλωρίου
- Τα χαρακτηριστικά του νερού ή των υγρών αποβλήτων
- Το είδος των μικροοργανισμών

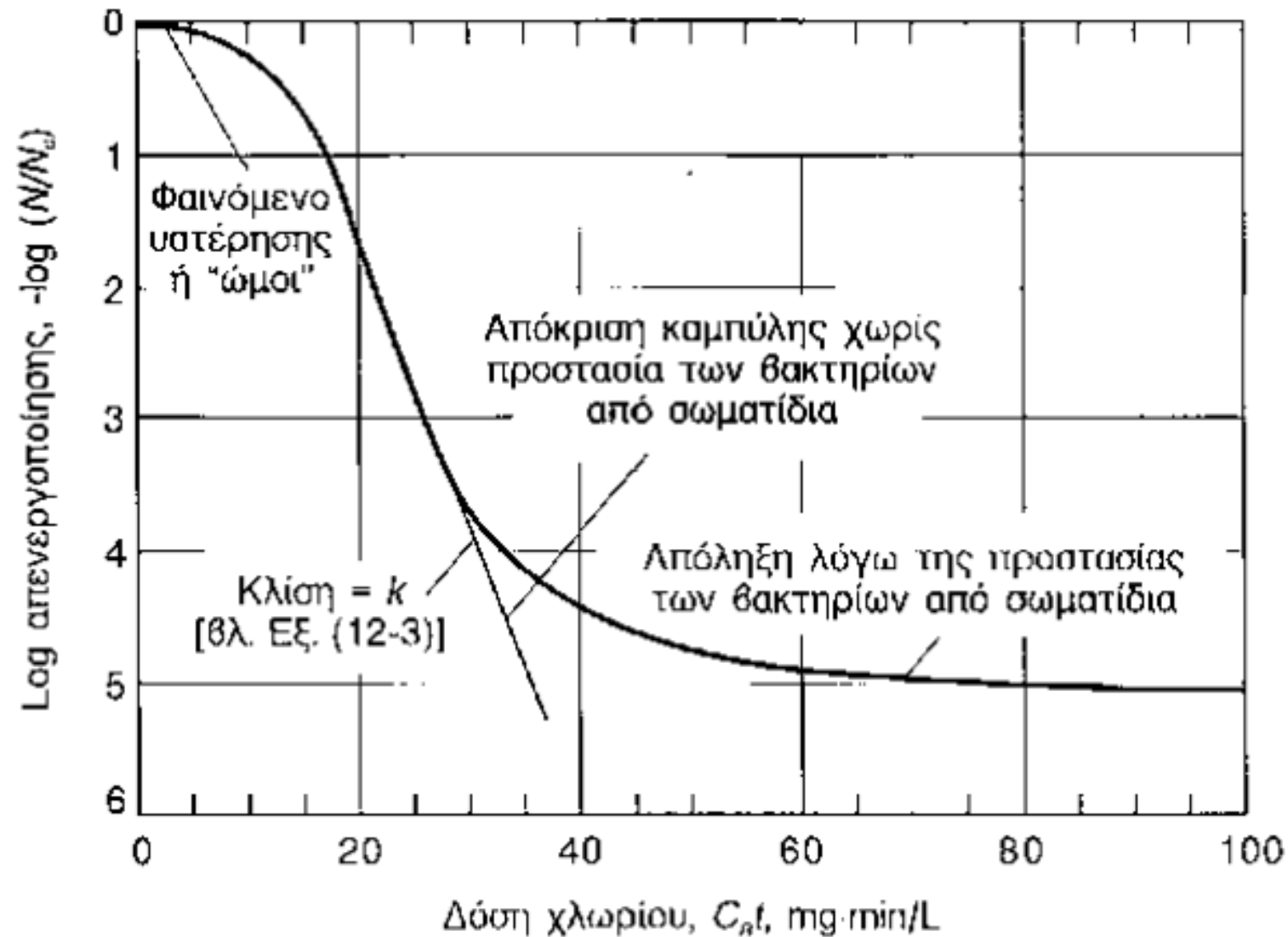
Χρόνος επαφής και δόση χλωρίου

- Η σχέση χρόνου επαφής και δόση του χλωρίου δίδεται εν γένει από το νόμο Chick Watson

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k' C^n t$$

- Όμως, πολύ συχνά λαμβάνουν χώρα αποκλίσεις από την εξίσωση αυτή.
- Οι αποκλίσεις αυτές μπορεί να οφείλονται σε αντιδράσεις του χλωρίου με άλλες ουσίες παρούσες στο νερό ή στα υγρά απόβλητα.
- Ειδικότερα στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, η παρουσία αιωρούμενων στερεών στα απόβλητα προκαλεί φαινόμενα υστέρησης και απόληξης.

ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

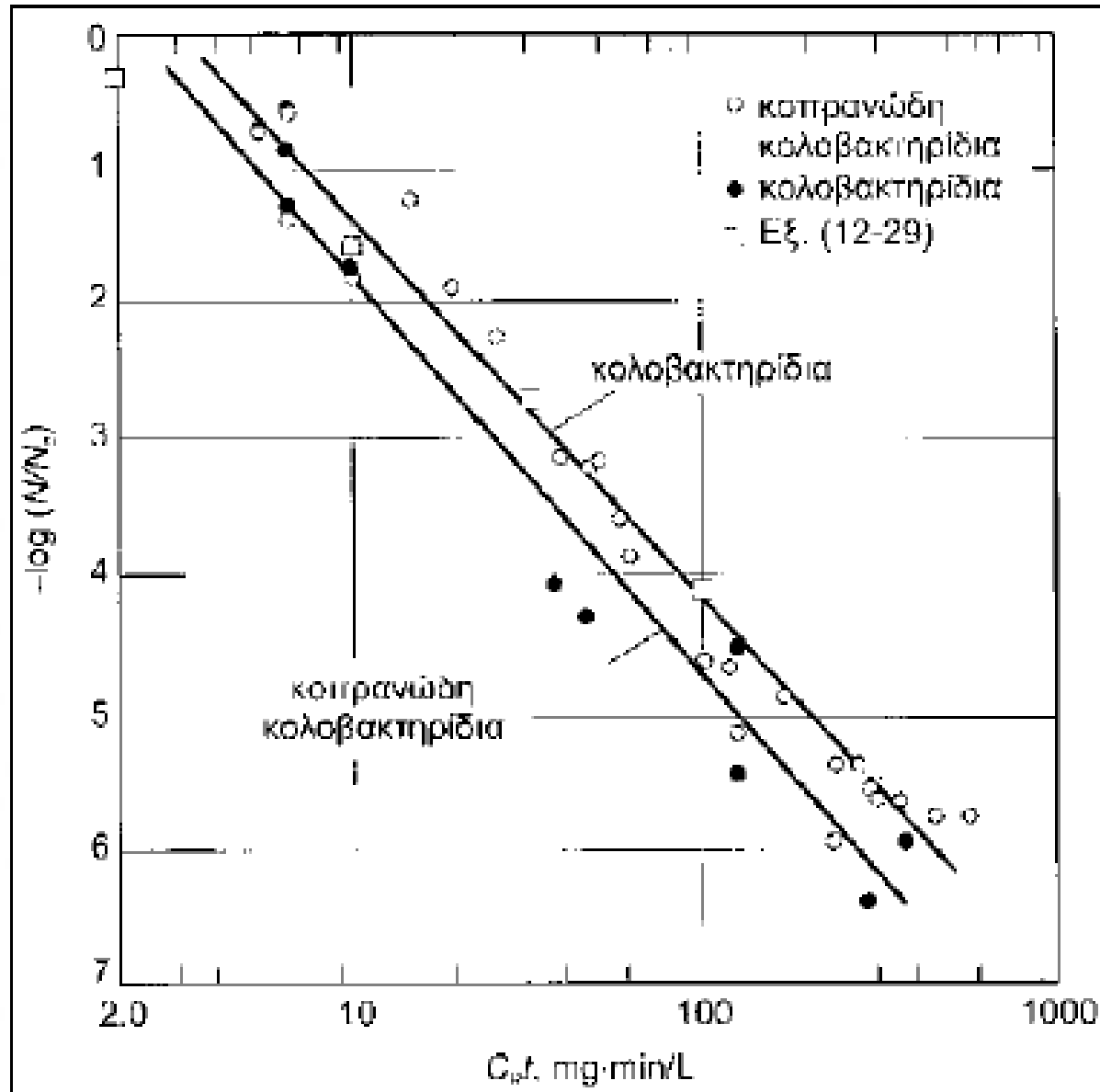


Χρόνος επαφής και δόση χλωρίου

- Σε ό,τι αφορά στην απολύμανση υγρών αποβλήτων έχει βρεθεί ότι η αποτελεσματικότητα του χλωρίου (μετρούμενη ως βαθμός επιβίωσης των βακτηρίων) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου, C_R , και του χρόνου επαφής, t .
- Μια προτεινόμενη σχέση για απολύμανση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων δίνεται από το κινητικό μοντέλο των Selleck και Collins

$$\frac{N_t}{N_0} = (1 + 0,23C_R \cdot t)^{-3}$$

- N_t : ο αριθμός των κολοβακτηριδίων κατά τη χρονική στιγμή t
- N_0 : ο αριθμός των κολοβακτηριδίων κατά τη χρονική στιγμή 0
- C_R : η συγκέντρωση του - ολικού - υπολειμματικού χλωρίου κατά τη χρονική στιγμή t , mg/L
- t : ο χρόνος επαφής, min



Επιβίωση κολοβακτηριδίων ως
συνάρτηση του υπολειμματικού
χλωρίου και του χρόνου επαφής.

Η συγκέντρωση των ολικών κολοβακτηριδίων (total coliforms, TC) ενός αποβλήτου ισούται με $38 \times 10^6 / 100 \text{ mL}$. Μετά τη χλωρίωση η συγκέντρωση των ολικών κολοβακτηριδίων θα πρέπει να μειωθεί στα $1000 / 100 \text{ mL}$.

Αν ο χρόνος επαφής στη δεξαμενή χλωρίωσης είναι 30 min να υπολογίσετε την απαιτούμενη δόση χλωρίου που πρέπει να εφαρμοστεί σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο των Selleck και Collins.

Υποθέστε ότι η άμεση απαίτηση σε χλώριο λόγω της παρουσίας διαφόρων ουσιών οι οποίες μπορούν να οξειδωθούν αμέσως είναι 8 mg/L , και επιπλέον ότι οι απώλειες λόγω ελλιπούς ανάμιξης στη δεξαμενή χλωρίωσης είναι περίπου 1 mg/L .

$$\frac{N_t}{N_0} = (1 + 0,23C_t \cdot t)^{-3} \Leftrightarrow \frac{10^3/100 \text{ mL}}{38 \cdot 10^6/100 \text{ mL}} = (1 + 0,23C_t \cdot t)^{-3} \Leftrightarrow 3,8 \cdot 10^4 = (1 + 0,23C_t \cdot t)^3$$

$$C_t \cdot t = 142 \text{ mg} \cdot \text{min/L} \Leftrightarrow C_t = \frac{142 \text{ mg} \cdot \text{min/L}}{30 \text{ min}} = 4,7 \text{ mg/L}$$

Άρα η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου είναι 4,7 mg/L.

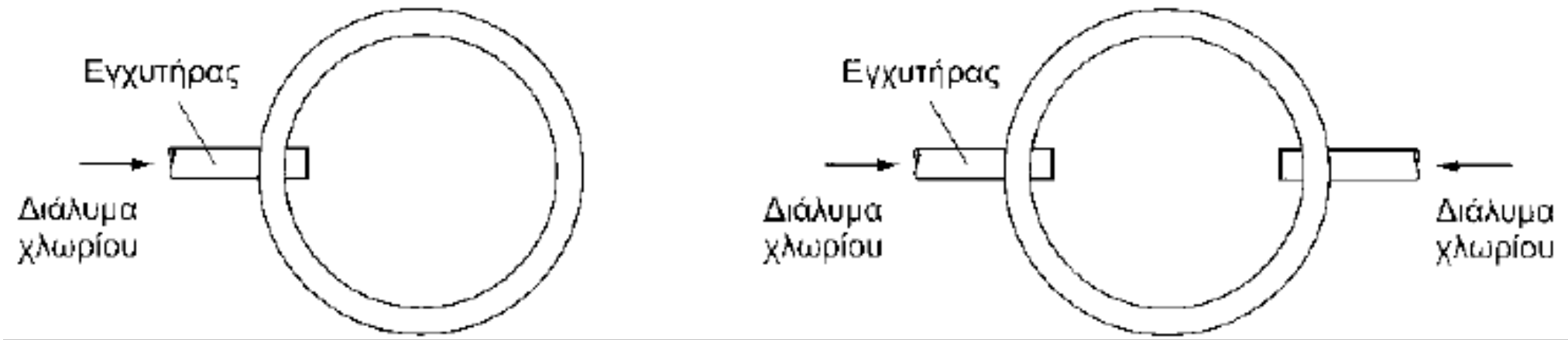
Η άμεση απαίτηση σε χλώριο λόγω της παρουσίας διαφόρων ουσιών οι οποίες μπορούν να οξειδωθούν αμέσως είναι 8 mg/L.

Οι απώλειες λόγω ελλιπούς ανάμιξης στη δεξαμενή χλωρίωσης είναι περίπου 1 mg/L.

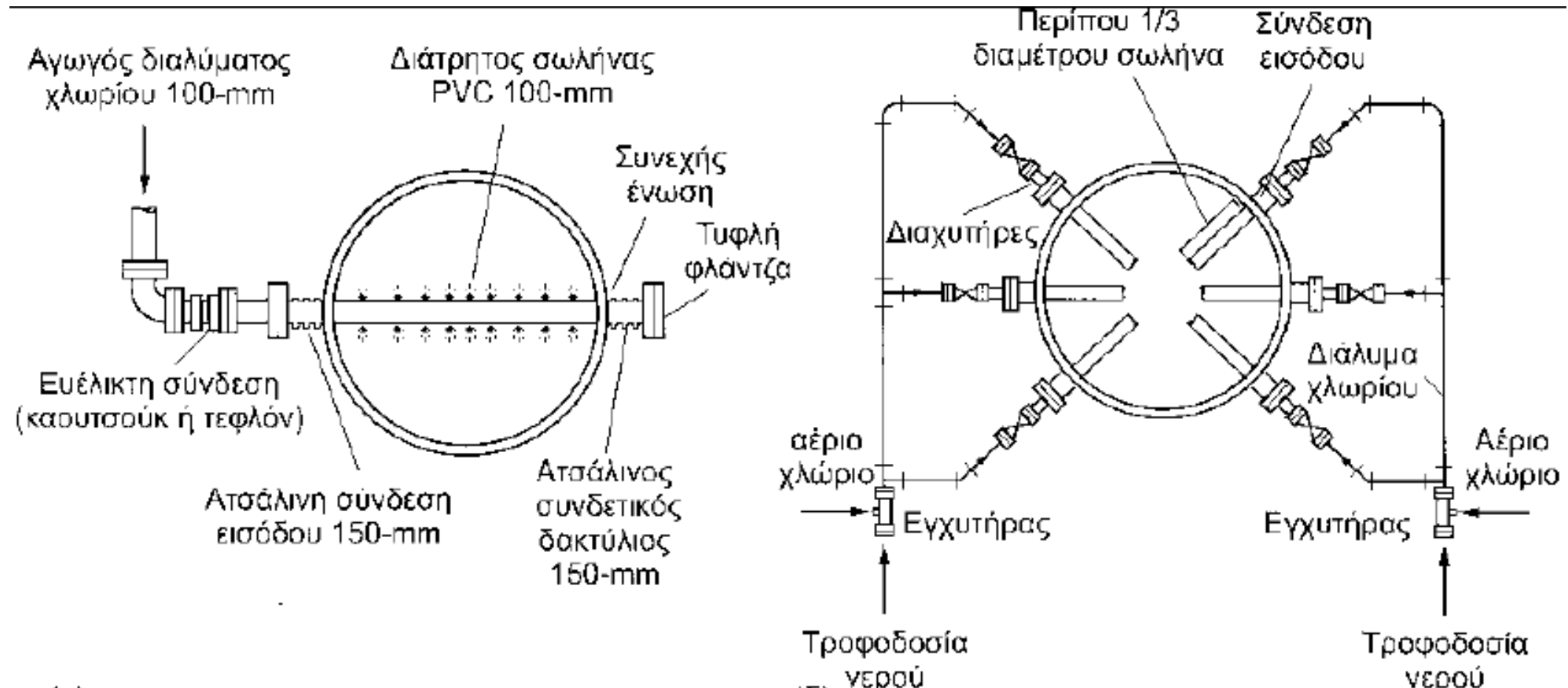
Συνεπώς, η απαιτούμενη δόση χλωρίου θα είναι περίπου $5 + 8 + 1 = 14 \text{ mg/L}$.

- Ο τρόπος εισαγωγής και ανάμιξης του χλωρίου εξαρτάται βασικά από τη μορφή του χλωρίου.
- Το χλώριο πρέπει να εισάγεται (αντλείται) απευθείας από τα δοχεία αποθήκευσης ως αέριο ή ως υδατικό διάλυμα.
- Οι συνθήκες ανάμιξης στο σημείο εισαγωγής πρέπει να είναι τέτοιες που να ευνοούν ταχεία και αποτελεσματική ανάμιξη (π.χ. με την ύπαρξη συνθηκών τυρβώδους ροής).

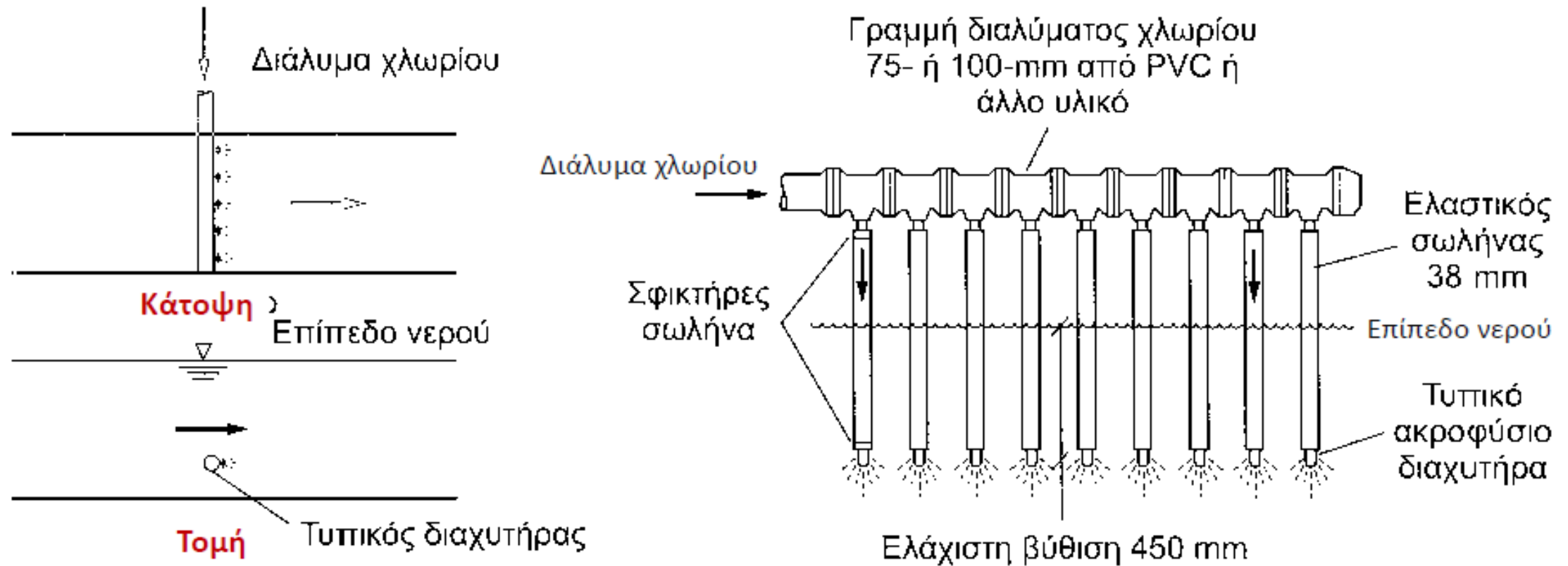
- Η προσθήκη του διαλύματος χλωρίου γίνεται με τη χρήση **διαχυτήρων**
- πλαστικοί σωλήνες με οπές μέσω των οποίων το διάλυμα χλωρίου μπορεί να διανέμεται στο ρεύμα των αποβλήτων.



Τυπικοί διαχυτήρες χλωρίου.



Τυπικοί διαχυτήρες χλωρίου.



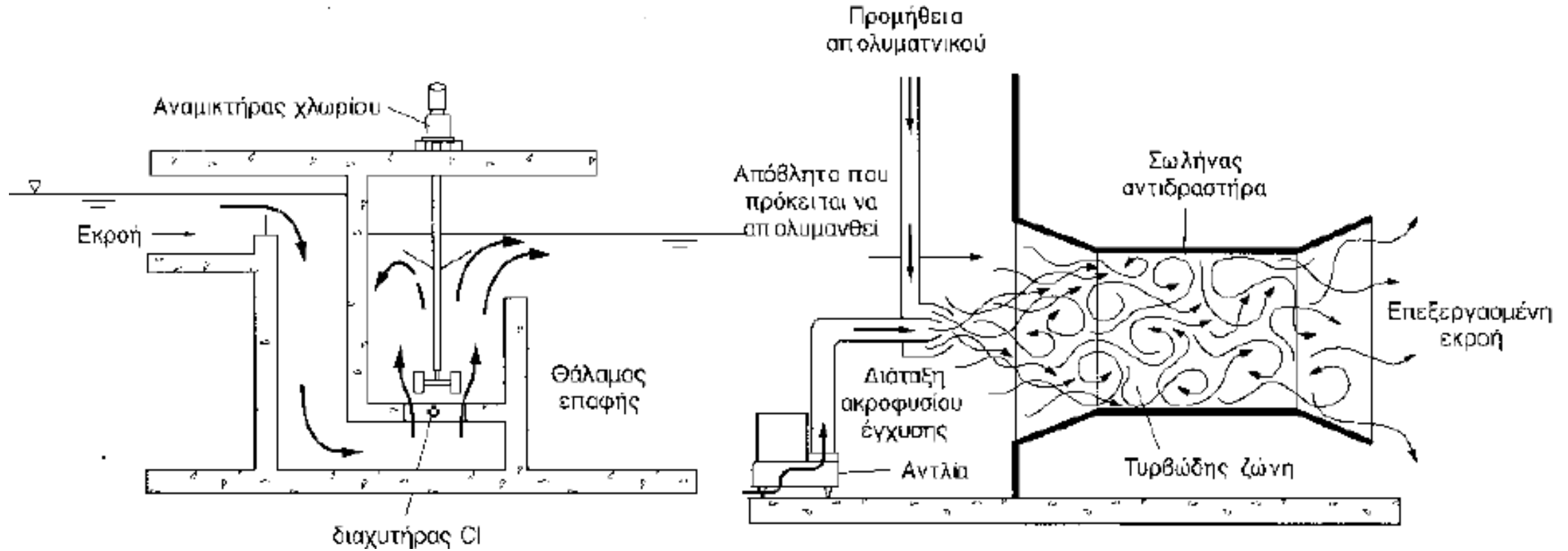
Μη επαρκής ανάμιξη του χλωρίου με τη χρήση διαχυτήρων



Για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των συστημάτων απολύμανσης, το χλώριο πρέπει να τροφοδοτείται και να αναμιγνύεται όσο το δυνατόν **γρηγορότερα** ($< 1 \text{ s}$) ώστε να επιτυγχάνονται **βαθμίδες ταχύτητας** $1500-3000 \text{ sec}^{-1}$ (εφόσον η εισαγωγή γίνεται σε δεξαμενές γρήγορης ανάδευσης)

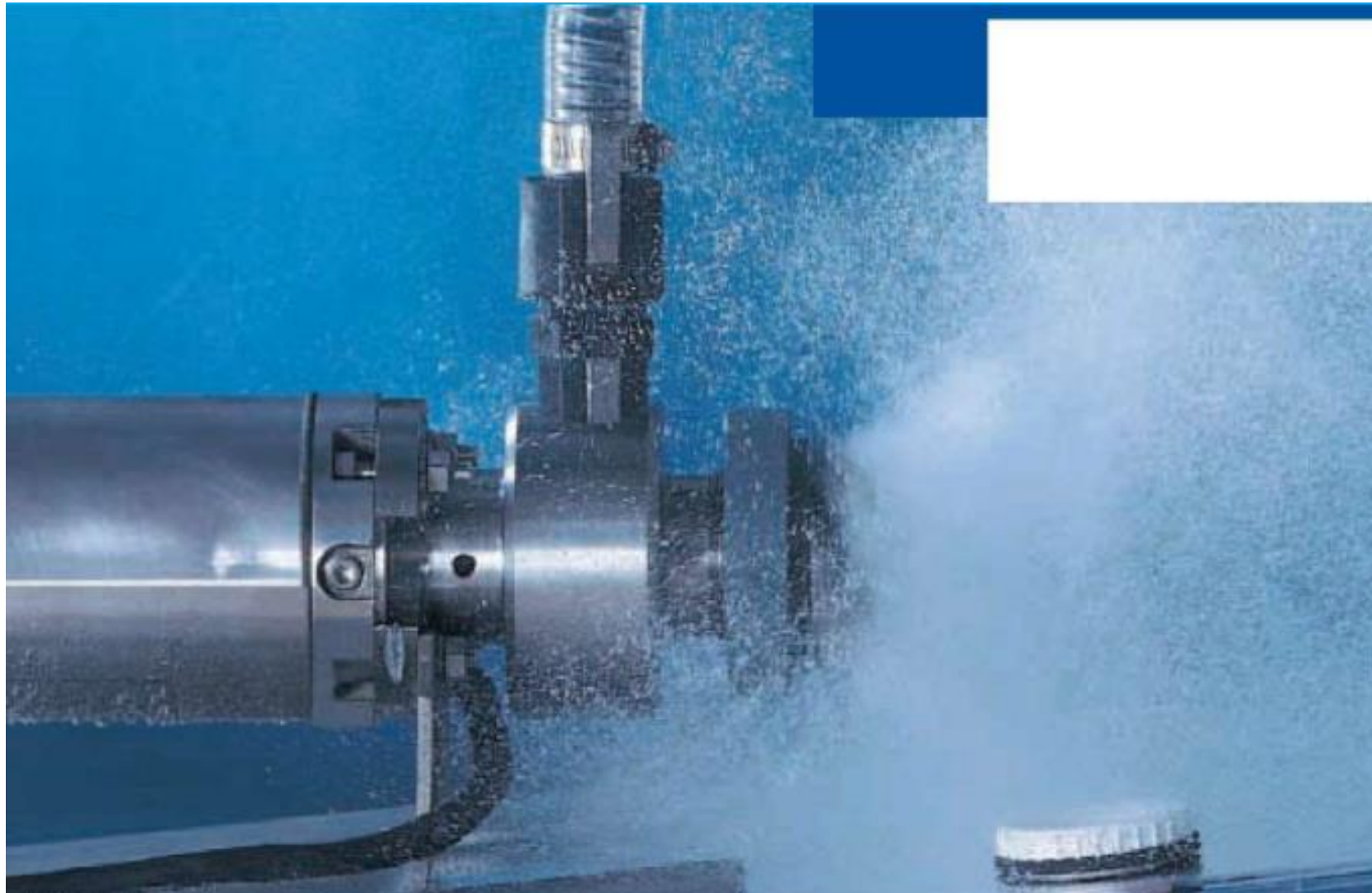
Τυπικά συστήματα ανάμιξης του χλωρίου (σε αέρια ή υγρή μορφή)

- ☐ στατικοί αναμικτήρες εντός γραμμής (εμβολικής ροής)
- ☐ αναμικτήρες εντός γραμμής
- ☐ αναμικτήρες επαγωγής υψηλής ταχύτητας
- ☐ ακροφύσια νερού υπό πίεση
- ☐ αντλίες



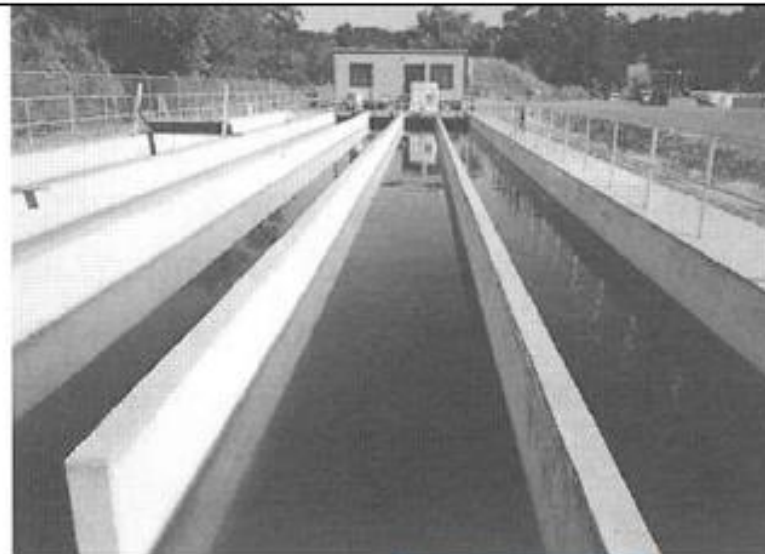
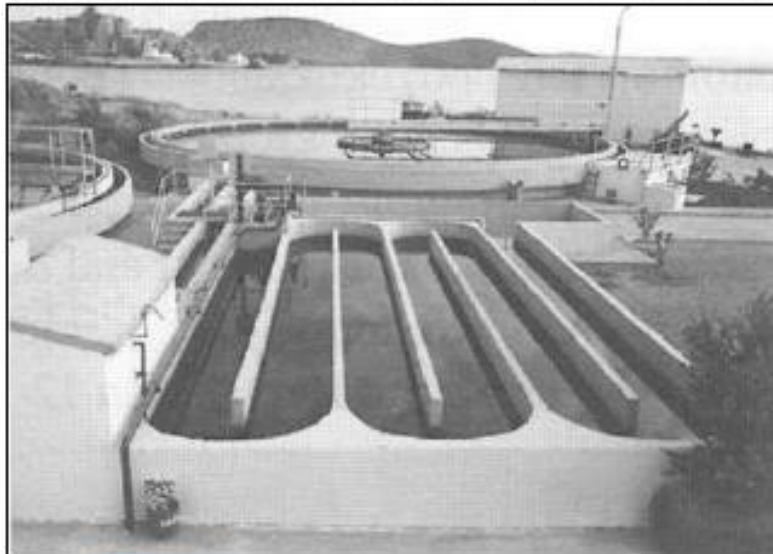
αναμικτήρας τουρμπίνας
εντός γραμμής

εγχυτήρας τύπου
αντλίας



- Επειδή η επίδραση του χρόνου επαφής είναι σημαντική, η πιο κοινή προσέγγιση είναι η χρήση δεξαμενών εμβολικής ροής με μεγάλο μήκος και στρογγυλεμένα άκρα, για να εξασφαλιστεί ότι ένα δεδομένο ποσοστό της ροής (80-90% της παροχής του νερού ή των υγρών αποβλήτων) θα παραμείνει στη δεξαμενή επαφής χλωρίου για συγκεκριμένο χρόνο επαφής έτσι ώστε να επιτευχθεί αποδοτική απολύμανση.
- Ο χρόνος επαφής συνήθως κυμαίνεται από 30 έως 120 min, ενώ χρόνοι των 15 έως 90 min στην παροχή αιχμής είναι συνηθισμένοι.
- Απαιτείται προσοχή στο σχεδιασμό για να περιοριστεί ο σχηματισμός υδραυλικά νεκρών ζωνών που μειώνουν τους υδραυλικούς χρόνους παραμονής.
- Λόγοι μήκους προς πλάτος (L/W) τουλάχιστον 20 προς 1 (επιθυμητό 40 προς 1) βοηθούν στην ελαχιστοποίηση των βραχυκυκλώσεων ροής.

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ (Η ΕΠΑΦΗΣ ΧΛΩΡΙΟΥ)



ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ (Η ΕΠΑΦΗΣ ΧΛΩΡΙΟΥ)



Αποχλωρίωση είναι η διεργασία απομάκρυνσης του υπολειμματικού χλωρίου που υφίσταται μετά τη χλωρίωση των υγρών αποβλήτων, με στόχο τη μείωση ή εξάλειψη της οικοτοξικότητας που οφείλεται στο χλώριο.

Τα πιο συχνά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται για την αποχλωρίωση είναι:

- το αέριο διοξείδιο του θείου (SO_2) και άλατά του
- ο ενεργός άνθρακας

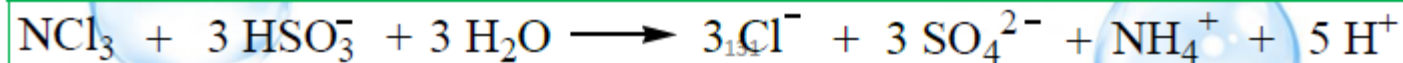
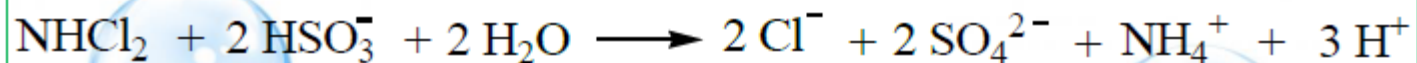
Το SO_2 απομακρύνει το ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο, τις χλωραμίνες και το τριχλωριούχο άζωτο.

Κατά τη διάλυση του SO_2 στο νερό σχηματίζονται όξινα θειώδη ανιόντα, HSO_3^- :



Αντιδράσεις με χλώριο: $\text{HOCl} + \text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$

Αντιδράσεις με χλωραμίνες:





Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης αποχλωρίωσης του υποχλωριώδους οξέος HOCl διαπιστώνουμε ότι η αναλογία moles SO₂ προς HOCl είναι 1:1.

Επίσης, 1 mol HOCl είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με 1 mol Cl₂.

Άρα η αναλογία moles SO₂ προς Cl₂ είναι 1:1

Το μοριακό βάρος του SO₂ είναι 64,06 g/mol και του Cl₂ είναι 70,90 g/mol.

Άρα ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 1 mg/L Cl_2 θεωρητικά χρειάζεται $64,06 \cdot 1/70,90 = 0,9 \text{ mg/L SO}_2$ για να αποχλωριωθεί

Στην πράξη, για κάθε $1 \text{ mg L υπολειμματικού χλωρίου}$ που θέλουμε να απομακρύνουμε χρειαζόμαστε $1,0 \text{ mg L SO}_2$

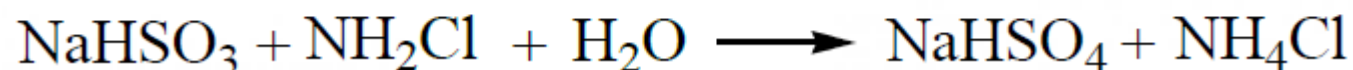
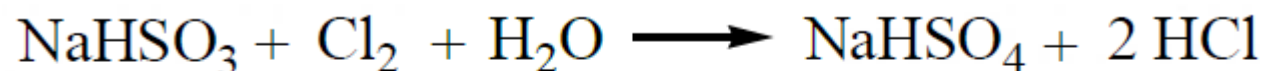
Επειδή οι αντιδράσεις αποχλωρίωσης είναι σχεδόν ακαριαίες ο χρόνος παραμονής δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο.

Αντίθετα, σημαντικό ρόλο παίζει η ανάμιξη στο σημείο εισόδου του αποχλωριωτικού μέσου στο νερό.

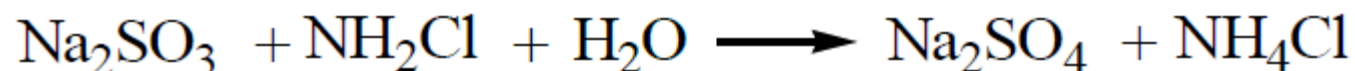
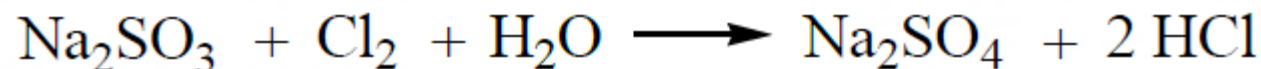
Επιπρόσθετα με τη χρήση αερίου SO_2 , για την αποχλωρίωση χρησιμοποιούνται διάφορα άλατα, σε μορφή υδατικού διαλύματος, όπως:

- Όξινο θειώδες νάτριο (sodium bisulfite ή sodium hydrogen sulfite), NaHSO_3
- Θειώδες νάτριο (sodium sulfite), Na_2SO_3
- Μεταθειοθειικό νάτριο (sodium metabisulfite), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

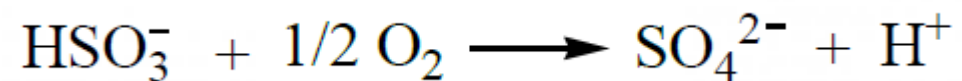
Η αντίδραση μεταξύ του όξινου θειώδους νατρίου, NaHSO_3 , του ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου και του δεσμευμένου υπολειμματικού χλωρίου ως μονοχλωραμίνη, είναι οι εξής:



Η αντίδραση μεταξύ του θειώδους νατρίου, Na_2SO_3 , του ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου και του δεσμευμένου υπολειμματικού χλωρίου ως μονοχλωραμίνη, είναι οι εξής:



Η προσθήκη των χημικών μέσων αποχλωρίωσης πρέπει να γίνεται με ακρίβεια, γιατί περίσσεια διοξειδίου του θείου ή των αλάτων του μπορεί να οδηγήσει σε κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου του νερού σύμφωνα με την αντίδραση:



Η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου στην εκροή μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων είναι 4 mg/L εκφρασμένο ως Cl_2 .

Επειδή το υπολειμματικό χλώριο είναι τοξικό στους υδατικούς μικροοργανισμούς, αποφασίζεται να υποστεί η εκροή αποχλωρίωση, ώστε το υπολειμματικό χλώριο να μειωθεί κατά 90%.

Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιηθεί όξινο θειώδες νάτριο, NaHSO_3 .

Να υπολογιστεί η ωριαία δόση του θειώδους άλατος (καθαρότητας 85%), όταν η παροχή της εκροής είναι 6.000 m³/ημέρα.

Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου η οποία πρέπει να καταστραφεί:

$$0,90 \times 4 = 3,6 \text{ mg/L} = 3,6 \text{ g/m}^3.$$

Η αντίδραση αποχλωρίωσης είναι:



MB του $\text{NaHSO}_3 = 104,05 \text{ g/mol}$ και $\text{MBCl}_2 = 70,90 \text{ g/mol}$.

Σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε ότι:

✓ 1 mol NaHSO_3 αποχλωριώνει (ανάγει) 1 mol Cl_2

✓ 104,05 g NaHSO_3 αποχλωριώνουν 70,90 g Cl_2

✓ ή $104,05/0,85=122,41 \text{ g}$ άλατος αποχλωριώνουν 70,90 g Cl_2

Ωριαία Παροχή:

$$6000 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}} = 250 \text{ m}^3/\text{h}$$

Ποσότητα ελεύθερου χλωρίου η οποία θα αναχθεί

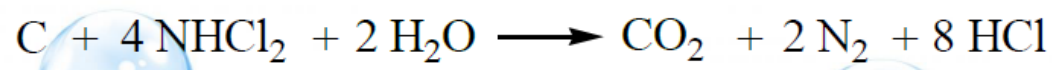
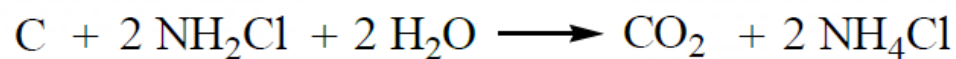
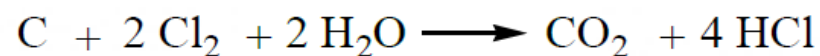
$$250 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{3,6 \text{ g}}{\text{m}^3} = 900 \text{ g/h}$$

Άρα, η ωριαία δόση του άλατος θα είναι:

$$900 \frac{\text{g Cl}_2}{\text{h}} \cdot \frac{122,41 \text{ g NaHSO}_2}{70,90 \text{ g Cl}_2} = 1,55 \text{ kg NaHSO}_2/\text{h}$$

Ο ενεργός άνθρακας παρέχει πλήρη απομάκρυνση τόσο του δεσμευμένου, όσο και του ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου.

Οι παρακάτω χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα:



Η εφαρμογή του ενεργού άνθρακα για αποχλωρίωση είναι πολύ αποτελεσματική, αλλά έχει υψηλό κόστος. Γι' αυτό, η χρήση της κατά κανόνα περιορίζεται σε ειδικές εφαρμογές, όπως:

Αποχλωρίωση νερού στη βιομηχανία αναψυκτικών

Αποχλωρίωση, η οποία συνδυάζεται με απομάκρυνση οργανικών

ΤΥΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΣΗΣ

Σχεδιαστική Μεταβλητή	Εύρος Τιμών	Τυπική Τιμή
<u>Αποχλωρίωση με SO₂</u>		
Δόση, mg/l ανά mg/l υπολειμματικού χλωρίου	1,0 -1,6	1,3
Χρόνος επαφής για ταχεία ανάμειξη σε συνθήκες μέγιστης παροχής, s	30-60	45
<u>Αποχλωρίωση με Ενεργό Άνθρακα</u>		
Φόρτιση, m ³ /m ² .d	120-160	150
Χρόνος επαφής, min	15-25	20

Μια εταιρία αναψυκτικών θέλει να εγκαταστήσει μια κλίνη ενεργού άνθρακα για αποχλωρίωση 300 m^3 νερού την ημέρα. Ποιες πρέπει να είναι οι διαστάσεις της κλίνης;

Να γίνει χρήση του προηγούμενου πίνακα με τις τυπικές σχεδιαστικές μεταβλητές για την κλίνη.

Υποθέστε ότι το πορώδες της κλίνης είναι $\varepsilon=50\%$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

$$Q = 300 \text{ m}^3/\text{d}$$

Επιλέγουμε από τον πίνακα τιμή της φόρτισης ίση με $150 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$

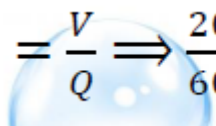
Ισχύει: Φόρτιση = Q/A , επομένως $A = 2 \text{ m}^2$

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \Rightarrow D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = 1,60 \text{ m}$$

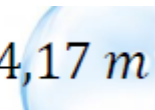
Υπολογισμός του όγκου από τον χρόνο επαφής

Ο όγκος που καταλαμβάνει το νερό στην κλίνη είναι $V = V_o \times \varepsilon$

όπου V_o = όγκος κλίνης, ε = πορώδες κλίνης


$$t = \frac{V}{Q} \Rightarrow \frac{20}{60} = \frac{0,5 \cdot V_o}{\frac{300}{24}} \Rightarrow V_o = 8,33 \text{ m}^3$$

Αντίστοιχα, το ύψος της κλίνης είναι:


$$H = \frac{V_o}{A} = \frac{8,33}{2} = 4,17 \text{ m}$$

Το όζον είναι αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου και έχει το σύμβολο O_3 .

Είναι ασταθές αέριο, με έντονη οσμή, μπλε, δηλητηριώδες σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- μοριακή μάζα: 48 g/mol
- πυκνότητα σε σχέση με τον αέρα: 1,657
- ειδική μάζα 0°C και 760 mmHg: 2.143 kg/m³

Λόγω της αστάθειάς του, παράγεται επί τόπου στο σημείο χρήσης του.

Η διάταξη παραγωγής όζοντος είναι συνήθως ένα ηλεκτρόδιο εκφόρτισης.

Για τη μείωση της διάβρωσης του ηλεκτροδίου εκφόρτισης, ο αέρας περνά μέσα από τη διεργασία ξήρανσης και τότε εισέρχεται στη γεννήτρια όζοντος

Η γεννήτρια όζοντος αποτελείται από δύο πλάκες ή ένα καλώδιο και ένα σωλήνα με ένα ηλεκτρικό δυναμικό 15.000-20.000 volts.

Το οξυγόνο στον αέρα αποσυνδέεται υπό την επίδραση των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο εκφόρτισης. Το άτομο οξυγόνου τότε συνδυάζεται με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο για το σχηματισμό όζοντος στην αντίδραση:



Περίπου 0,5-1% κατά όγκο του αέρα που εξέρχεται από τη διάταξη θα είναι όζον. Το προκύπτον μίγμα όζοντος-αέρα διαχέεται τότε στο νερό προς απολύμανση.

Ενεργειακές απαιτήσεις οζόνωσης

Εξάρτημα	kWh/kg όζοντος
Προετοιμασία αέρα (συμπιεστές και ξήρανση)	4,4 - 6,6
Παραγωγή όζοντος (ρεύμα αέρα)	13,2 - 19,8
Επαφή όζοντος	2,2 - 6,6
Άλλο	1,2 - 2,2
Σύνολο	21 - 35,2
Τυπική δόση	1 -40 mg/L ανάλογα με το νερό/απόβλητο

How Ozone is Generated

Atomic
Oxygen



Oxygen



Ozone



First, Oxygen is **split** by energy.

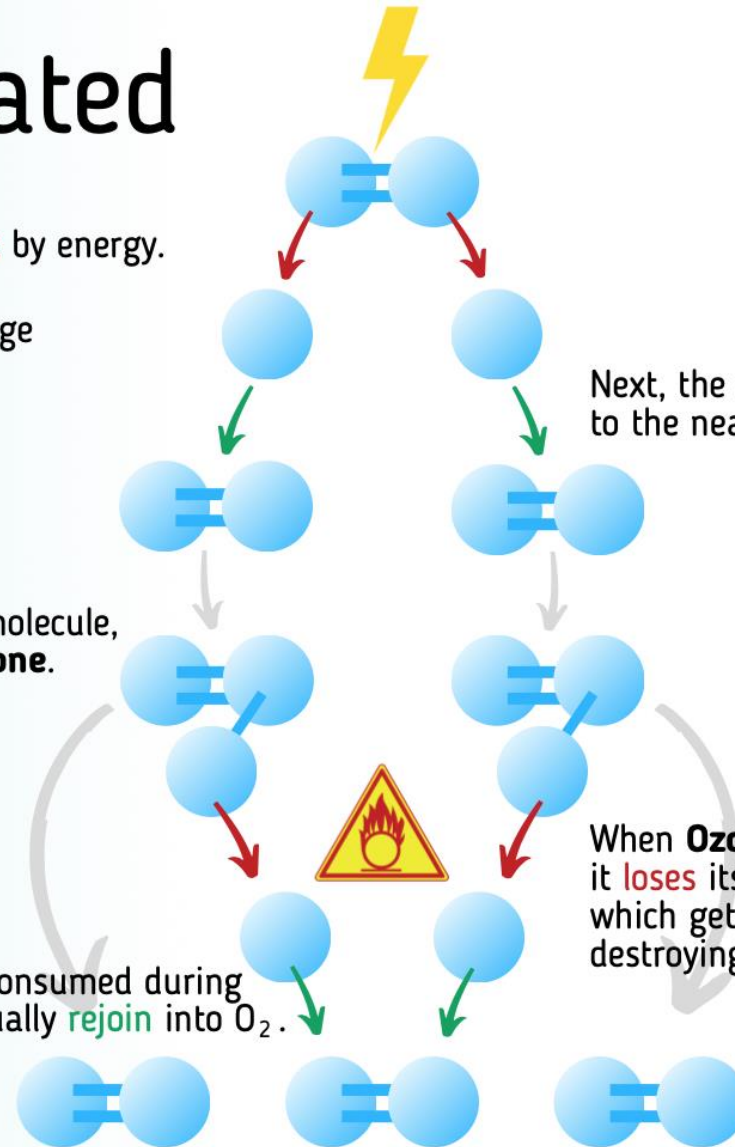
- UV light
- Corona Discharge
- MicroPlasma

This **creates** an O_3 molecule,
better known as **Ozone**.

What does not get consumed during
oxidation will eventually **rejoin** into O_2 .

Next, the unstable O_1 **binds**
to the nearest O_2 molecule.

When **Ozone** oxidizes or kills,
it **loses** its extra atom of oxygen,
which gets consumed while
destroying the oxidant.



Χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία πόσιμου νερού στην Ευρώπη και γνωρίζει αυξανόμενη απήχηση στις ΗΠΑ.

Είναι ισχυρό οξειδωτικό, πιο ισχυρό από το υποχλωριώδες οξύ. Δεν χρησιμοποιείται συχνά για απολύμανση υγρών αποβλήτων

Θεωρείται πιο ισχυρό και από το χλώριο ως προς την καταστροφή ιών και κυστών.

Τιμές CT για το όζον, διοξείδιο του χλωρίου και χλωραμίνες για 3log μείωση των κυστών Giardia (99,99% απομάκρυνση)

	0,5°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
ClO ₂	81	54	40	27	21	14
O ₃	4,5	3	2,5	2	1,5	1
Χλωραμίνες	3800	2200	1850	1500	1100	750

Η έννοια Ct

friendly reminder!

Στην απολύμανση, η ικανότητα αδρανοποίησης μ/ο είναι μια λειτουργία τόσο της συγκέντρωσης του απολυμαντικού όσο και του χρόνου.

Ο χρόνος & συγκέντρωση που απαιτείται για να σκοτωθεί το 99,99% όλων των μ/ο

Απομάκρυνση

$$N/N_0 = C^n t^m$$

ή πιο απλοποιημένα

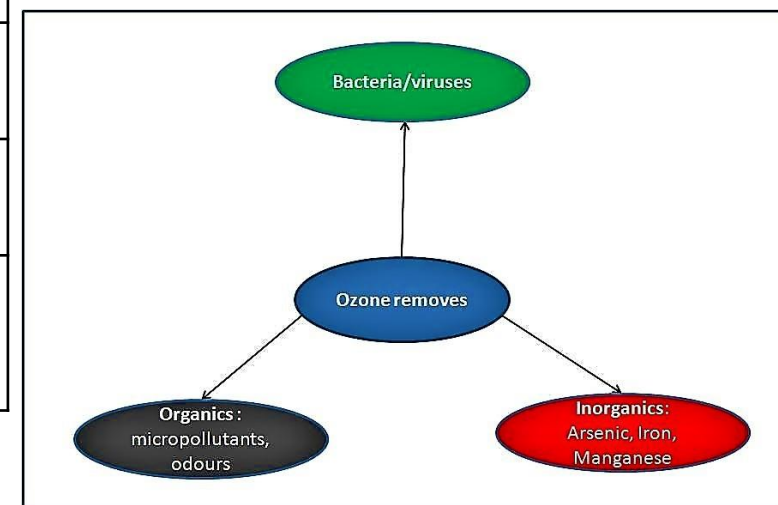
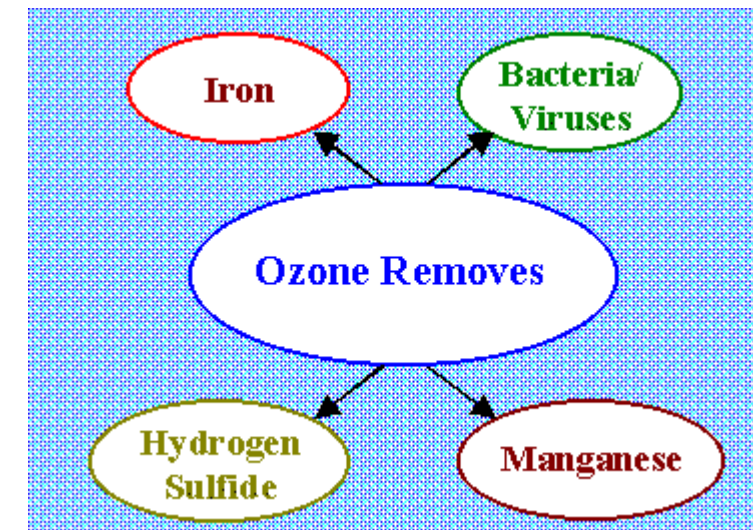
$$N/N_0 = Ct$$

Οι τιμές Ct έχουν προσδιοριστεί για 99.99% απομάκρυνση ιών και 99.9% απομάκρυνση

Giardia removal

Τιμές Ct όζοντος

M/o	Ct (mg.min/L)	T (°C)	pH	log μείωση
<i>E.coli</i>	0,009	12	*	4 log
<i>Legionella pneumophila</i>	1,05	12	*	2 log
<i>Rotavirus</i>	0,006-0,06	5	6-7	2 log
<i>Giardia lamblia</i> (cysts)	0,17	25	7.2	2 log
<i>Giardia muris</i> (cysts)	0,27	25	7	2 log
<i>Cryptosporidium parvum</i> (oocysts)	5,39**	20	*	2 log



Όπως και με το ClO_2 (και σε αντίθεση με το χλώριο), το όζον δεν παραμένει στο νερό, καθώς μεταπίπτει σε οξυγόνο σε λίγα λεπτά. Δηλαδή δεν δίνει απομένουσες συγκεντρώσεις μετά την απολύμανση του νερού, γιατί όντας ευκολοδιάσπαστο εξαφανίζεται.

Θετικό: δεν σχηματίζει THM ή οποιοδήποτε χλωριωμένο παραπροϊόν.

Όμως: γι' αυτό χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλο απολυμαντικό, για προστασία του δικτύου. Πχ η οζόνωση συνήθως προστίθεται είτε στο ανεπεξέργαστο νερό ή μεταξύ των δεξαμενών καθίζησης και του φίλτρου για πρωτοβάθμια απολύμανση, ακολουθούμενο από προσθήκη χλωραμινών μετά τα φίλτρα ως απολυμαντικό στο δίκτυο ύδρευσης.

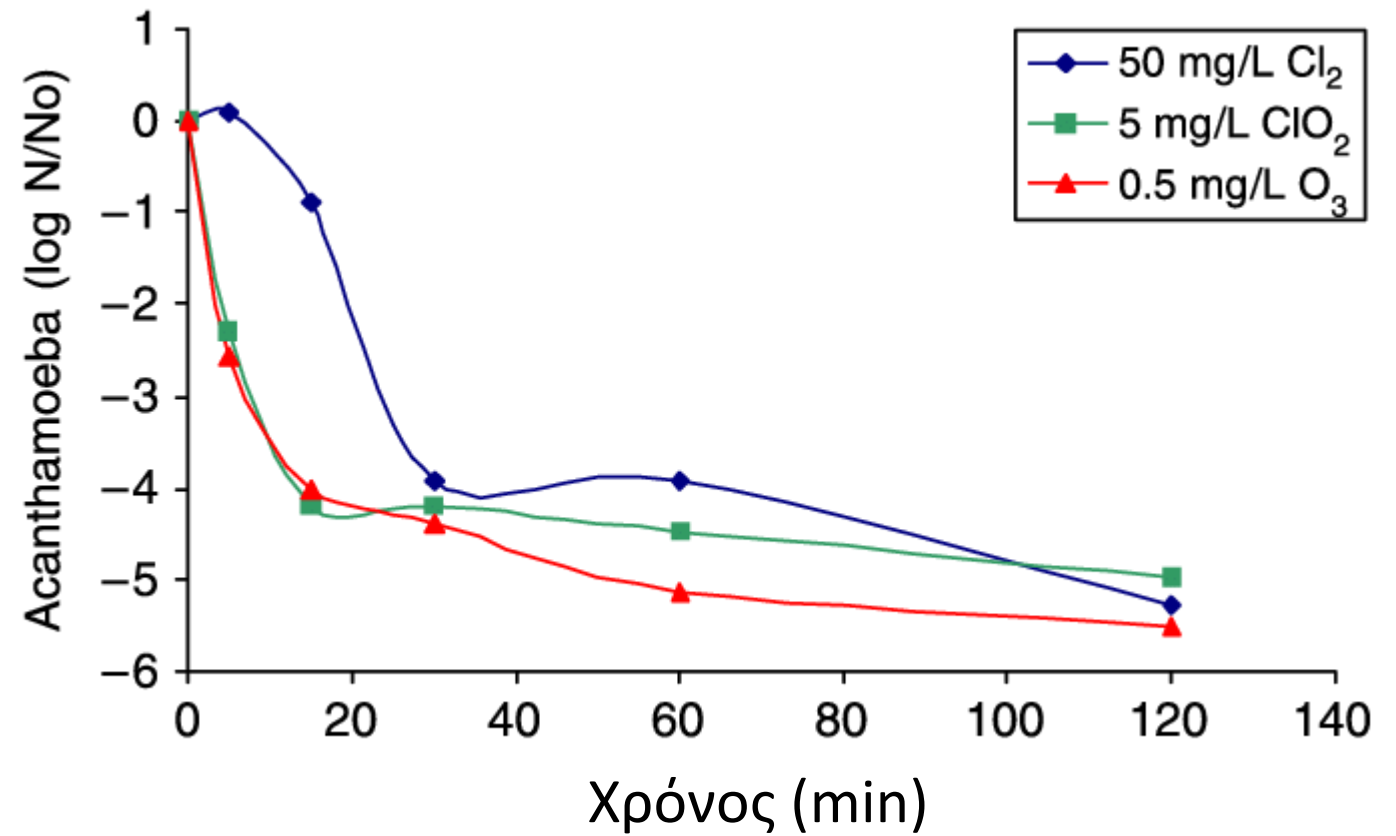
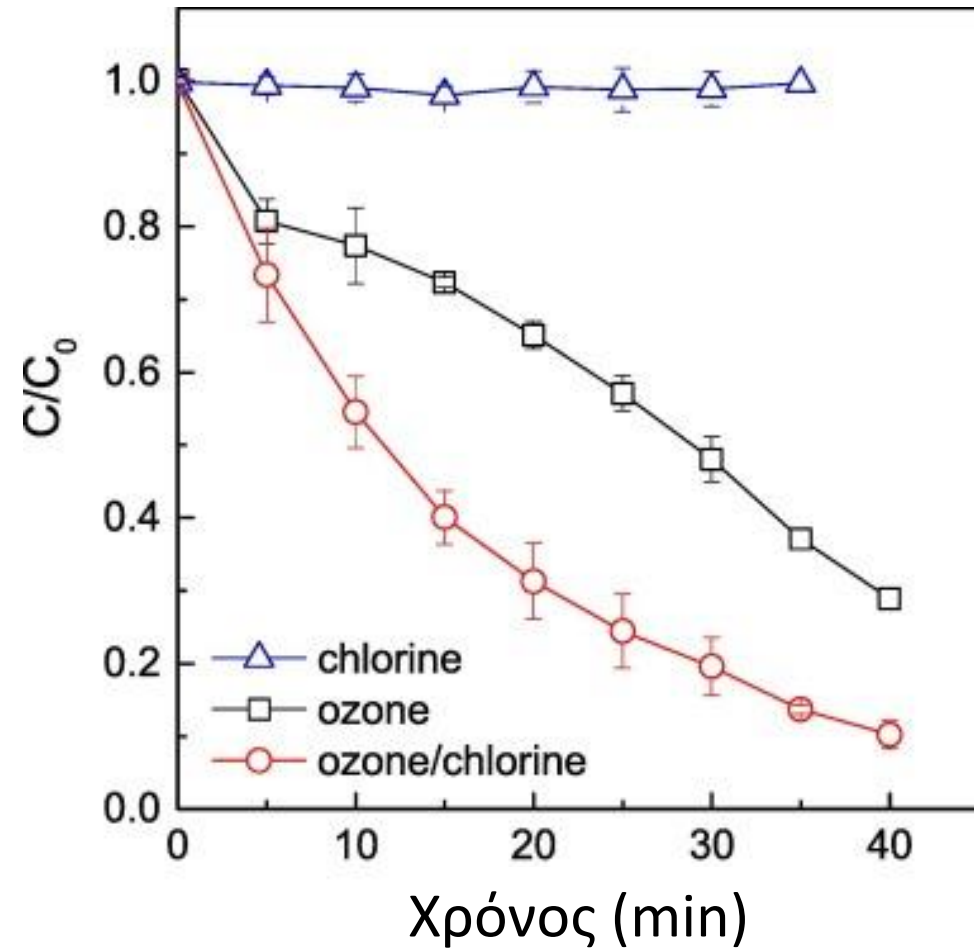
Πλεονεκτήματα

- ✓ ισχυρό οξειδωτικό
- ✓ μικρός χρόνος αντίδρασης, σκοτώνει μικρόβια/ιούς εντός δευτερολέπτων
- ✓ απομακρύνει ενώσεις που προκαλούν/προσδίδουν χρώμα, γεύση, και οσμή
- ✓ οξειδώνει σίδηρο και μαγγάνιο
- ✓ καταστρέφει κάποιες τοξίνων αλγών
- ✓ δεν παράγει αλογονωμένα DBPs

Μειονεκτήματα

- ✓ Υψηλότερο κόστος για εξοπλισμό και λειτουργία
- ✓ μπορεί να είναι δύσκολο να βρεθεί εξειδικευμένο προσωπικό στην επεξεργασία με όζον και τη συντήρηση του συστήματος
- ✓ δεν παρέχει μικροβιοκτόνο ή απολυμαντικό υπόλειμμα για την πρόληψη της επανανάπτυξης
- ✓ Τα παραπροϊόντα της οζόνωσης βρίσκονται ακόμη υπό μελέτη. Είναι πιθανόν μερικά παραπροϊόντα να είναι καρκινογενή. Πχ βρωμιωμένα παραπροϊόντα, αλδεϋδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα. Αυτός είναι ένας λόγος που υπάρχει ένα σύστημα φίλτρανσης μετά την οζόνωση συνήθως (με ενεργό άνθρακα)
- ✓ Το σύστημα μπορεί να απαιτεί προεπεξεργασία για τη μείωση της σκληρότητας του νερού
- ✓ Ευαίσθητο σε ανόργανα και οργανικά φορτία
- ✓ Το όζον είναι λιγότερο διαλυτό στο νερό ($0,98 \text{ mg/L @ } 25^\circ\text{C}$), σε σχέση με το χλώριο, οπότε και χρειάζονται ειδικές τεχνικές ανάμιξης
- ✓ Κίνδυνος ανάφλεξης και τοξικότητας σχετίζονται με την παραγωγή όζοντος

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝΩΣΗ



Όζον vs Χλώριο

- ✓ Απολυμαντική απόδοση: το όζον είναι 25x πιο αποδοτικό από το HOCl, 2500x από το OCl, 5000x από την NH₂Cl. Το χλώριο αντιδρά με οργανικά υλικά και σχηματίζει οργανικά που περιέχουν χλώριο πχ χλωροφόρμιο, χλωρομεθάνιο κλπ (THM)
- ✓ Όζον αντιδρά με οργανικά, τα διασπά σε απλούστερες ενώσεις. Δεν διασπώνται τελείως μέχρι σχηματισμού CO₂, αλλά με βακτηριακή αποδόμηση σε GAC αποδομούνται πλήρως. Αυτό το νερό μετά μπορεί επεξεργαστεί με χαμηλή συγκέντρωση χλωρίου (0,2-0,3 ppm) για το δίκτυο ύδρευσης. Έτσι αποφεύγεται ο σχηματισμός THM. Όριο για THM είναι 0,05 ppm (πιθανόν σύντομα να μειωθεί στο 0,01 ppm)
- ✓ Όζον δεν αντιδρά σημαντικά με τα THM, καθώς αυτά είναι πιο ανθεκτικά στην οξείδωση - χρειάζεται πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα για πλήρη οξείδωσή τους. Μερικά THM απομακρύνονται μέσω φυσικών διεργασιών κατά τον αερισμό του μίγματος όζον/αέρας.

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝΩΣΗ



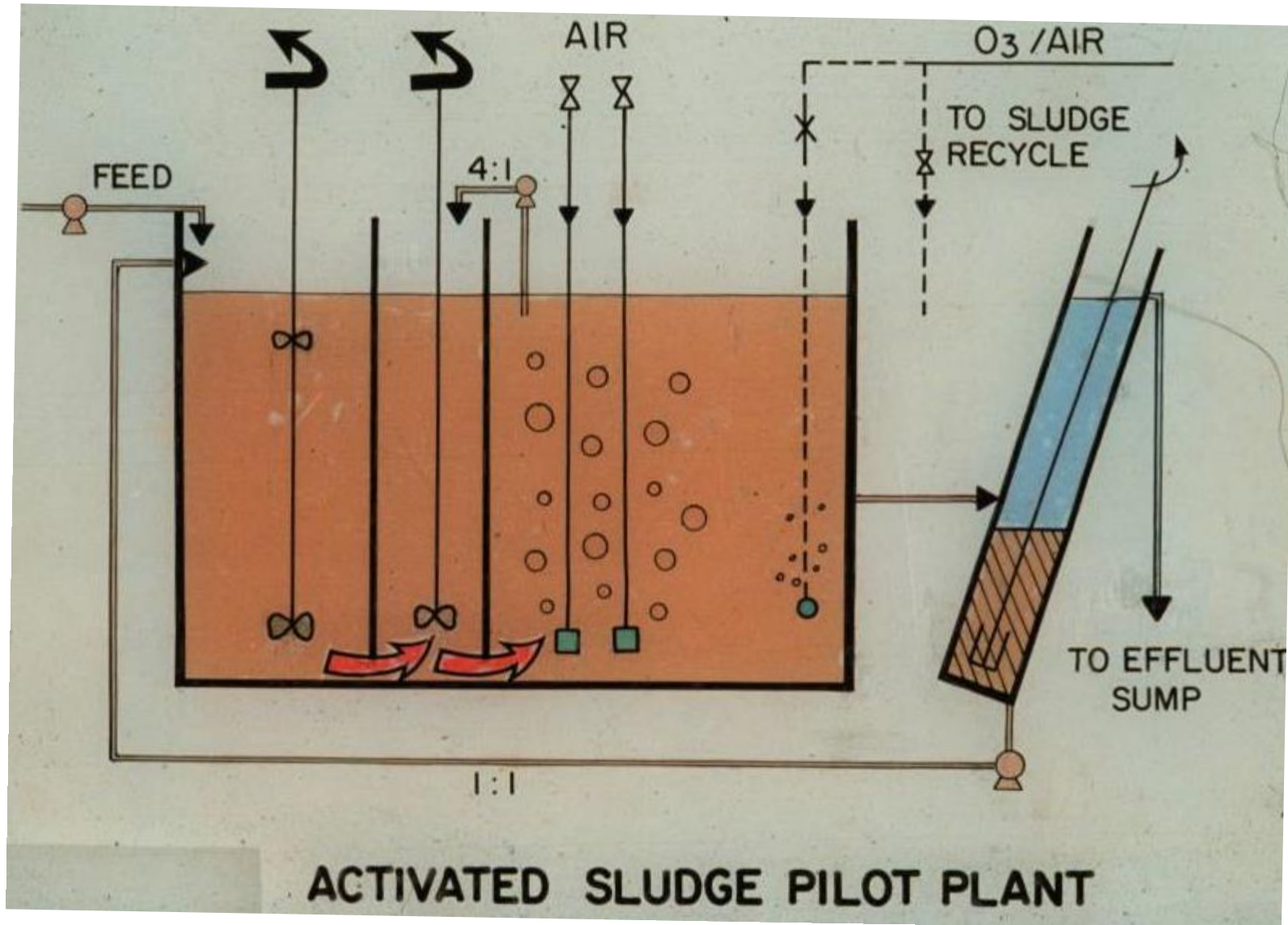
ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝΩΣΗ

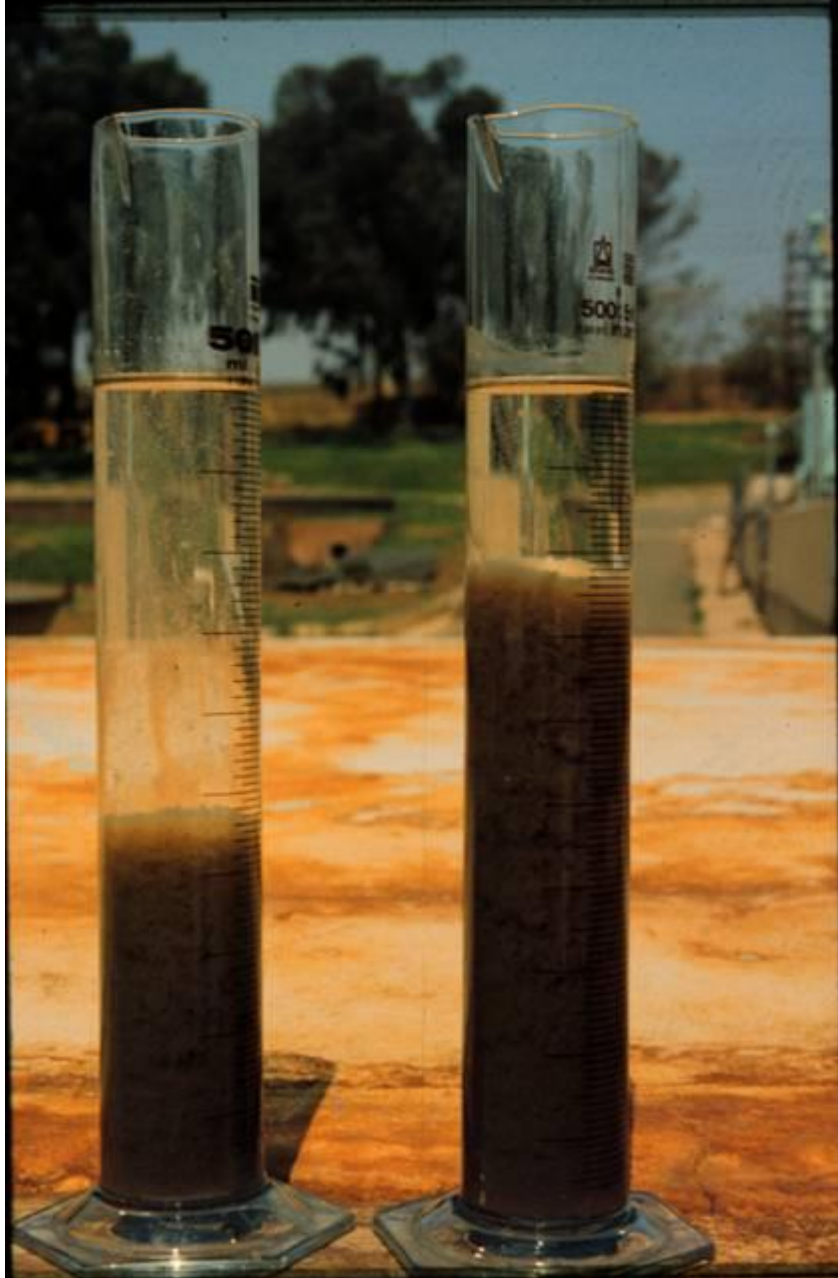


ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝΩΣΗ



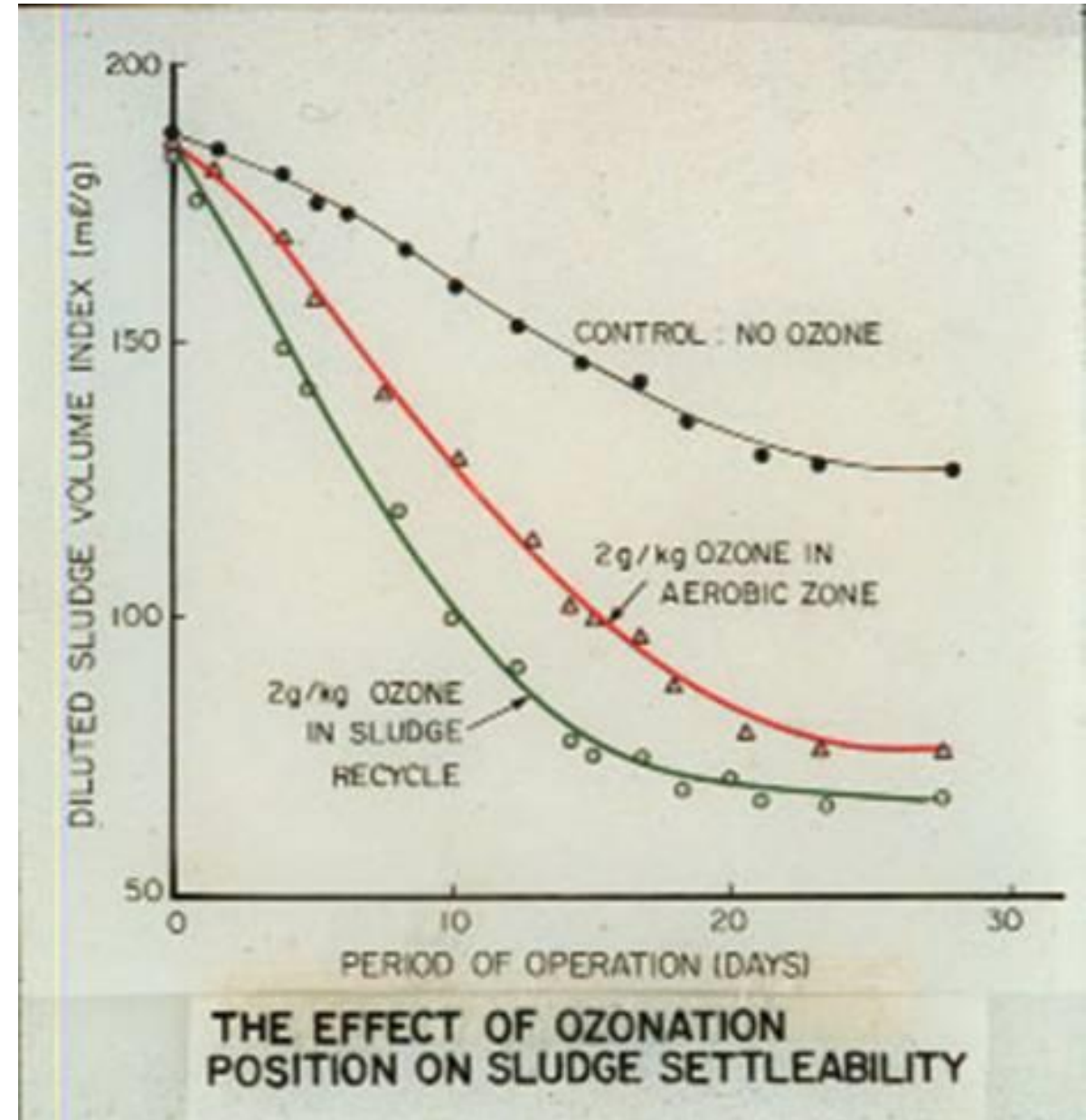
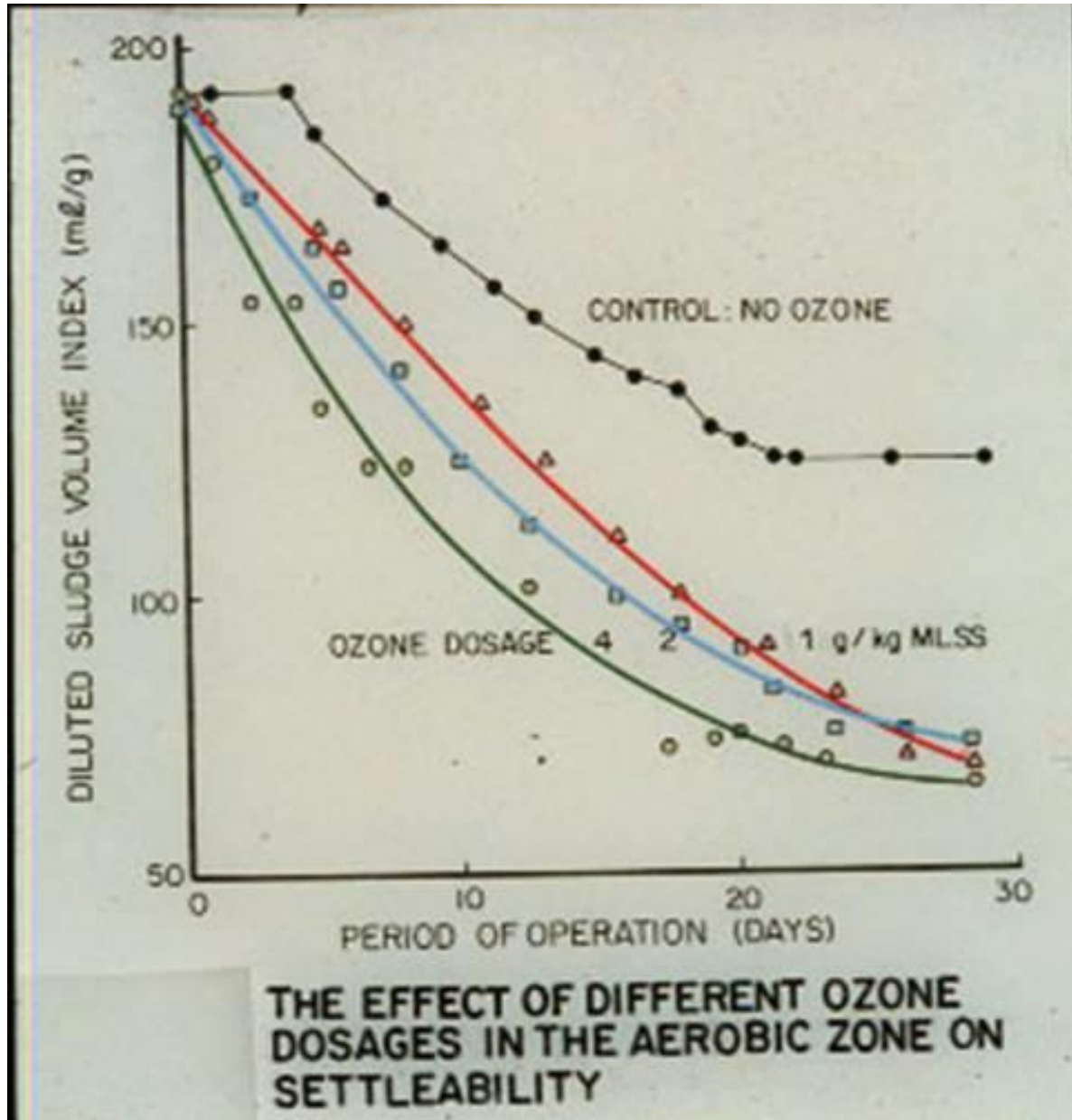
ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝΩΣΗ



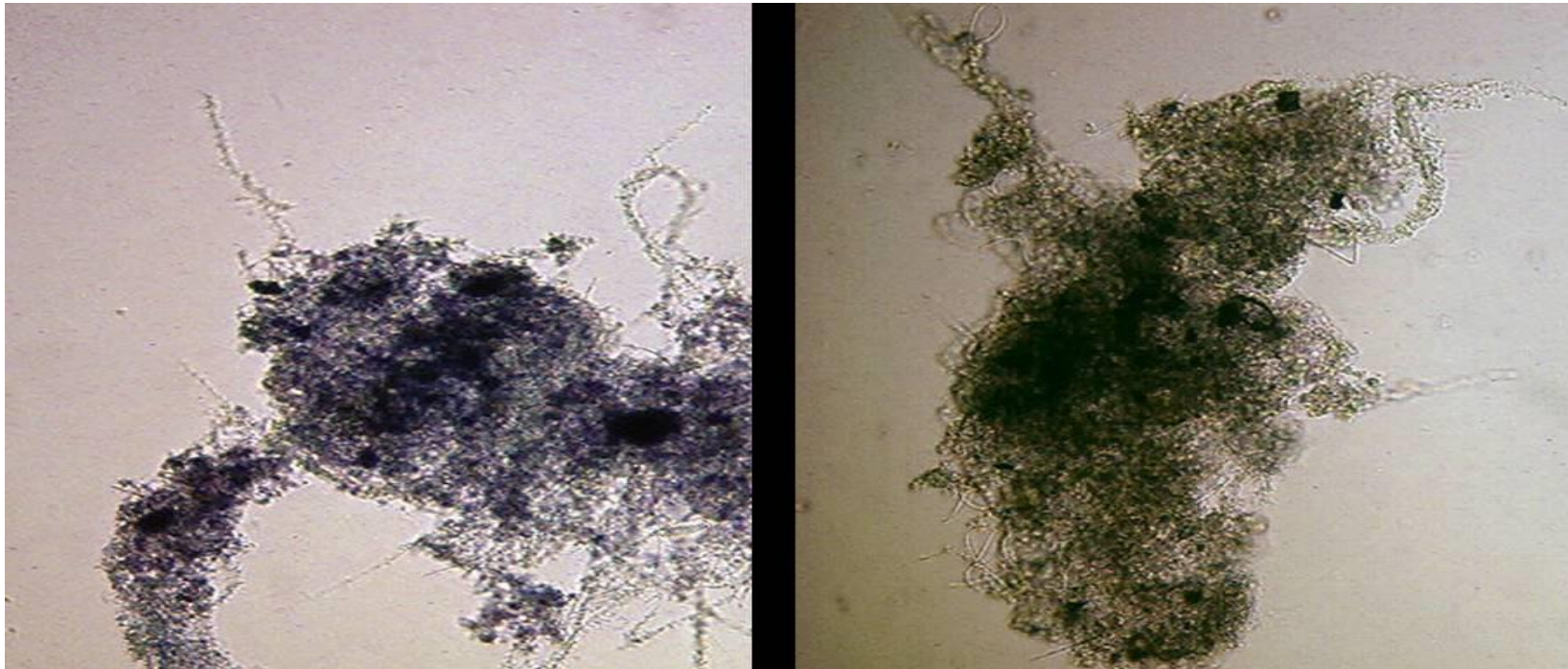


Επίδραση οζόνωσης στην
καθίζηση της ιλύος

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝΩΣΗ



Επίδραση στα πρωτόζωα



Inactivation of Hepatitis A Virus by Drinking Water Disinfectants

Disinfectant	pH	Concentration (mg/L)	Virus state	T-99.99 (min.)	CT
free chlorine	8	0.4	dispersed	5.5	2.0
free chlorine	8	0.4	cell-associated	70.0	27.0
free chlorine	10	0.4	dispersed	50.0	19.3
free chlorine	10	0.4	cell-associated	253.0	104.0
Chlorine dioxide	6	0.5	dispersed	40.0	14.0
Chlorine dioxide	6	0.5	cell-associated	55.0	15.0
Chlorine dioxide	9	0.5	dispersed	0.5	0.2
Chlorine dioxide	9	0.5	cell-associated	0.5	0.2
Ozone	8	0.3	dispersed	<0.1	<0.03
Monochloramine	8	10.0	dispersed	116.0	1,225.0*
Monochloramine	8	10.0	cell-associated	170	1,740.0*

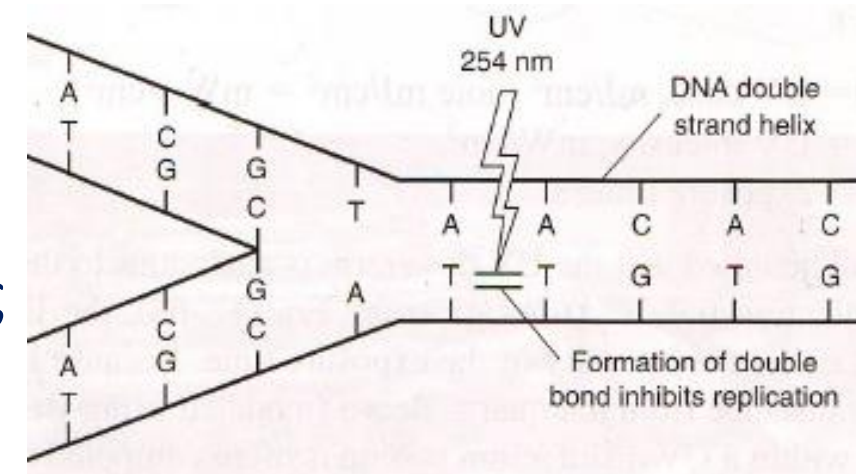
* by extrapolation from experiments with 60-minute contact times

Έκθεση λεπτής στρώσης νερού σε φως από μια λάμπα ατμών υδραργύρου που εκπέμπει UV

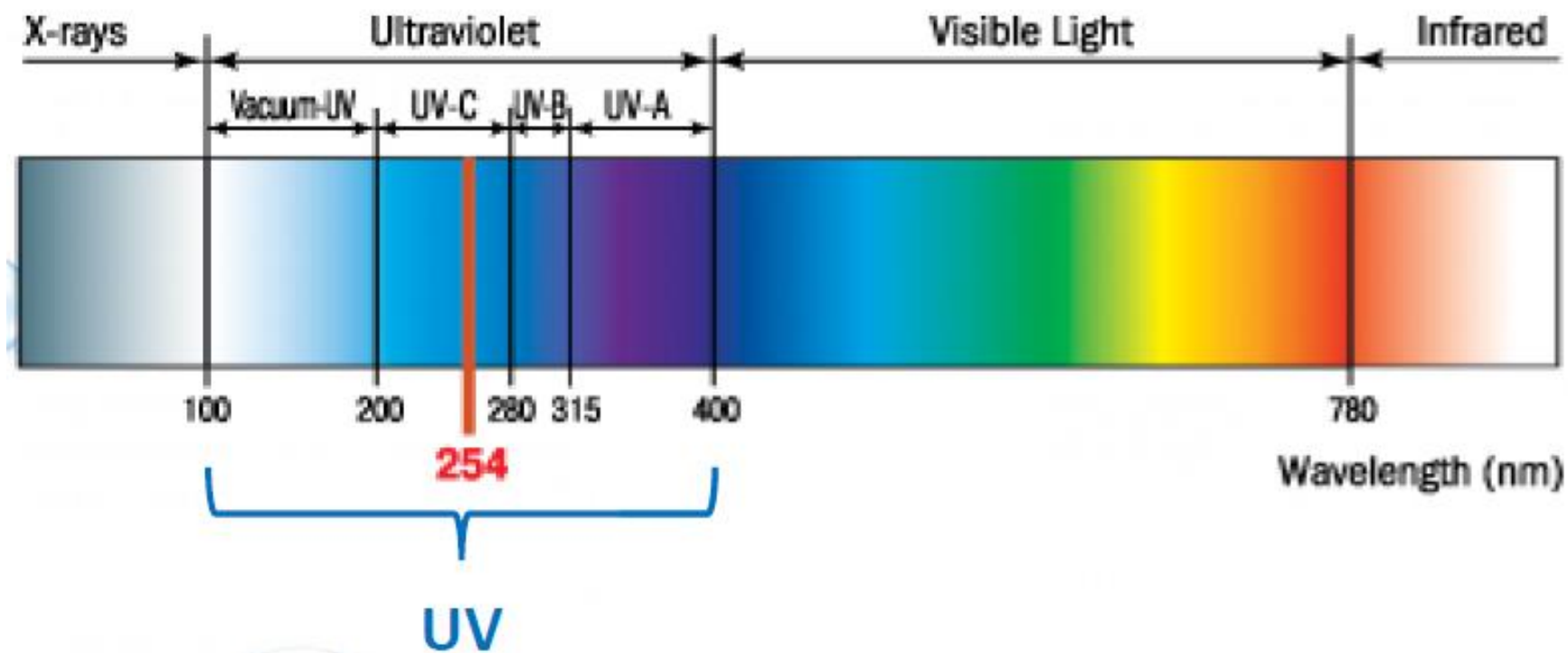
Το φως διευσδύει σε βάθος **5-8 εκ.** γύρω από κάθε λάμπα. Γι' αυτό χρησιμοποιούνται συστήματα πολλαπλών λαμπών, για μεγαλύτερη κάλυψη.

Το νερό πρέπει να έχει υψηλή μετάδοση σε αυτήν την περιοχή.

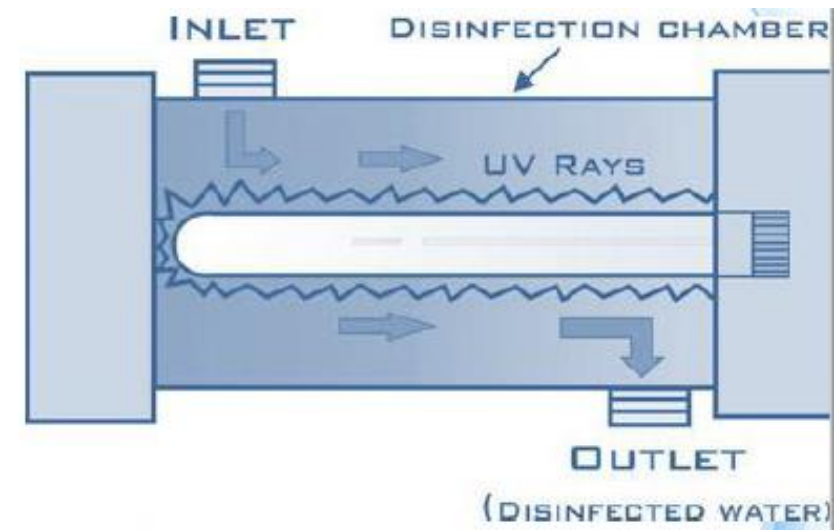
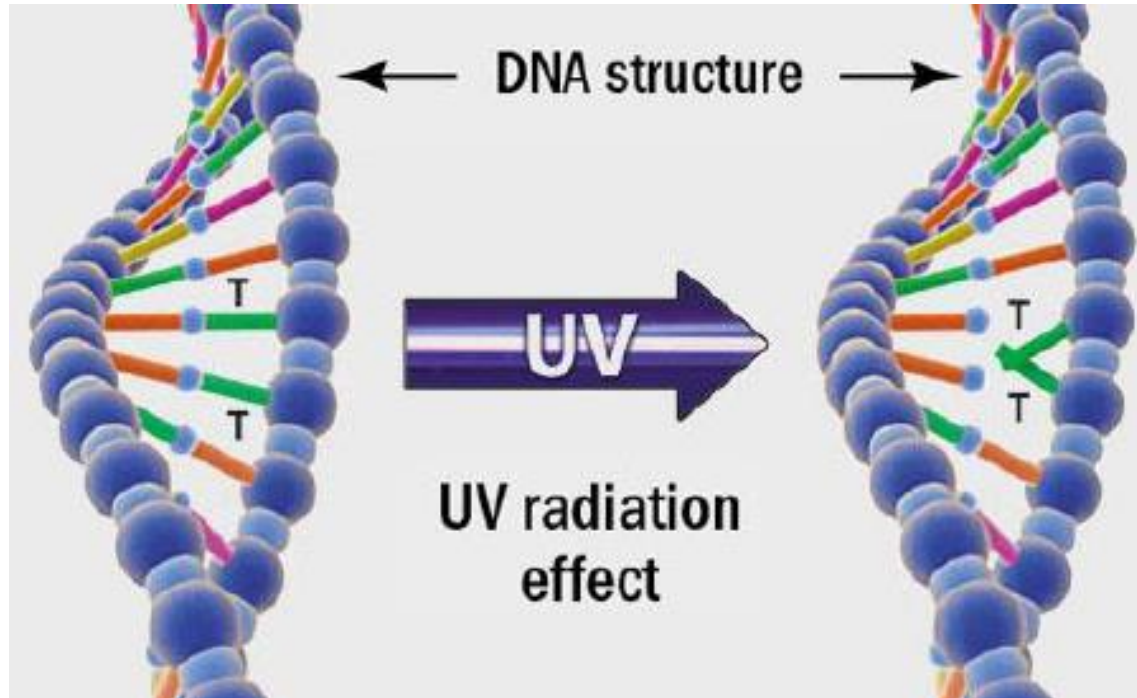
- **Μηχανισμός απολύμανσης:** βλάπτει το DNA, αναστέλλει τη μεταγραφή και την αναπαραγωγή
- Καλή δράση ενάντια σε ιούς και βακτήρια
- Δεν δημιουργεί παραπροϊόντα
- Δεν αφήνει υπολειμματική προστασία στο δίκτυο ύδρευσης
- Υψηλότερο κόστος εγκατάστασης



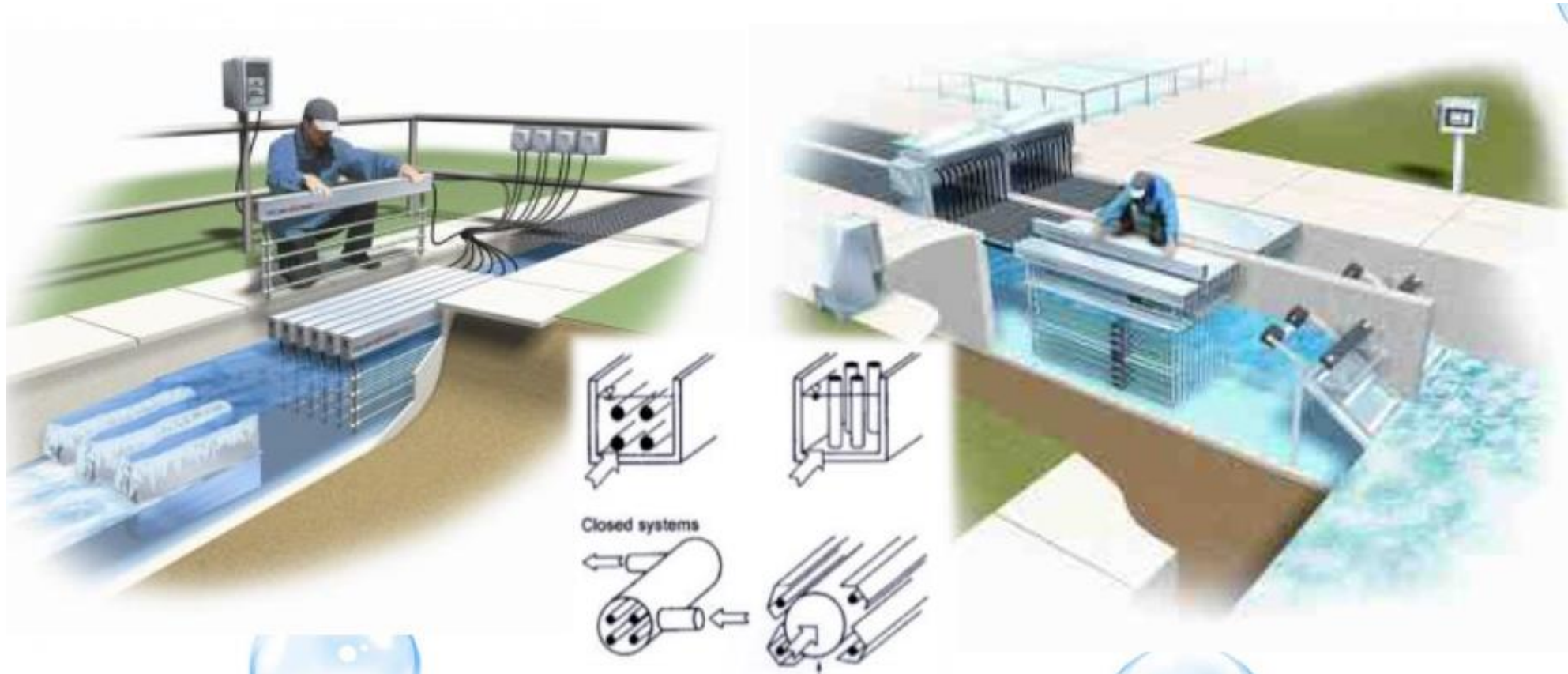
ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 100-400 nm, εκ των οποίων, η περιοχή μεταξύ 220-320 nm έχει μικροβιοκτόνο δράση .



ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ UV

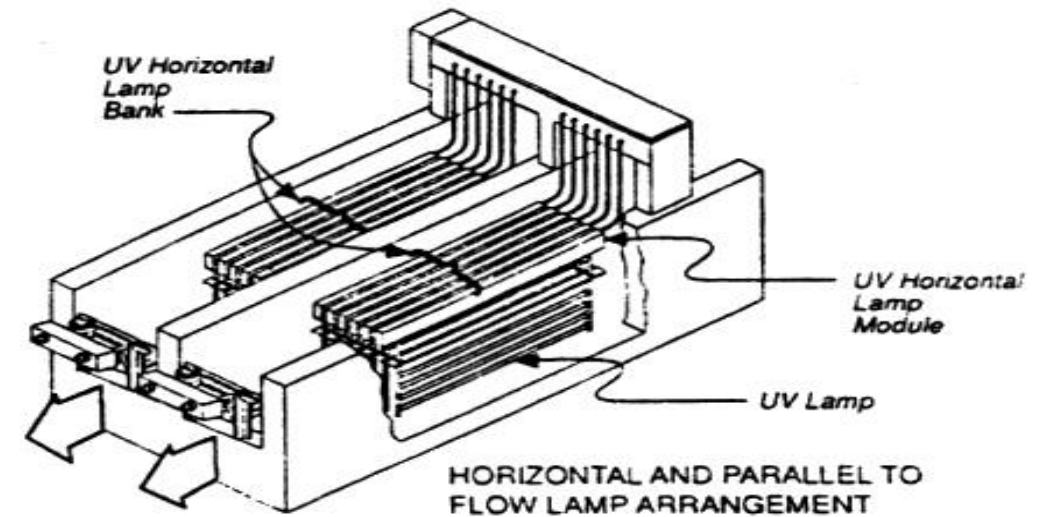
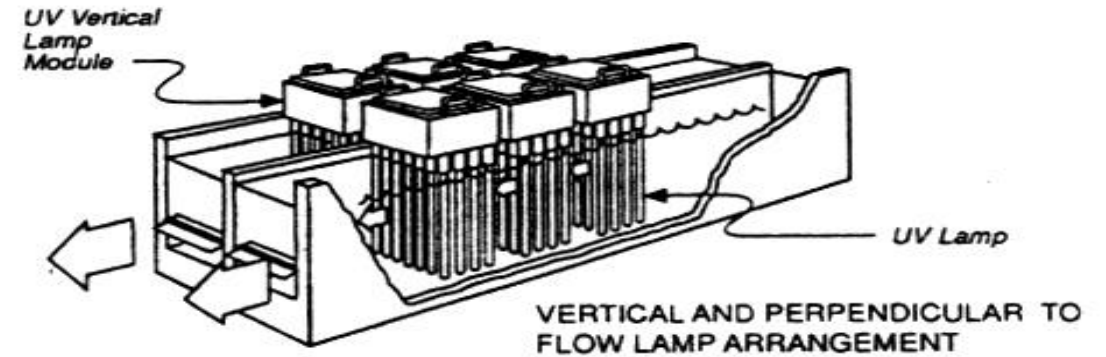
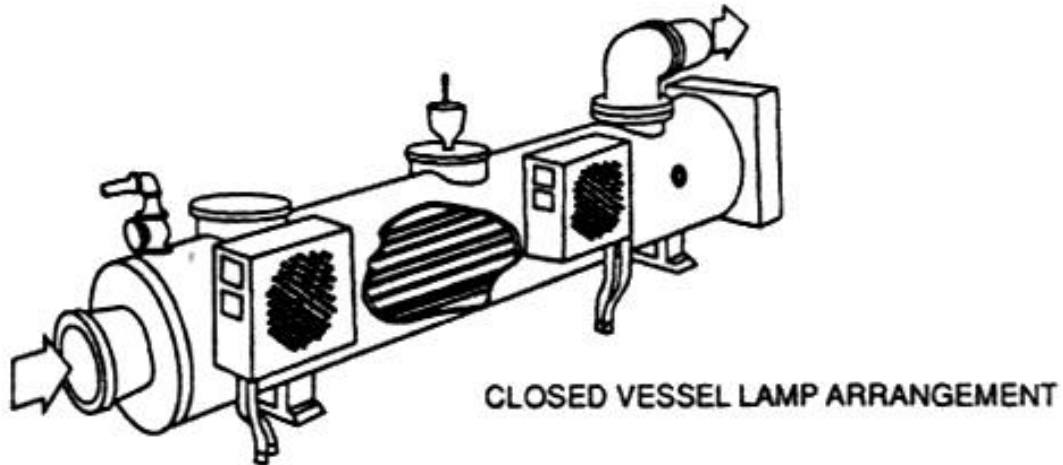


Κανάλι απολύμανσης με UV



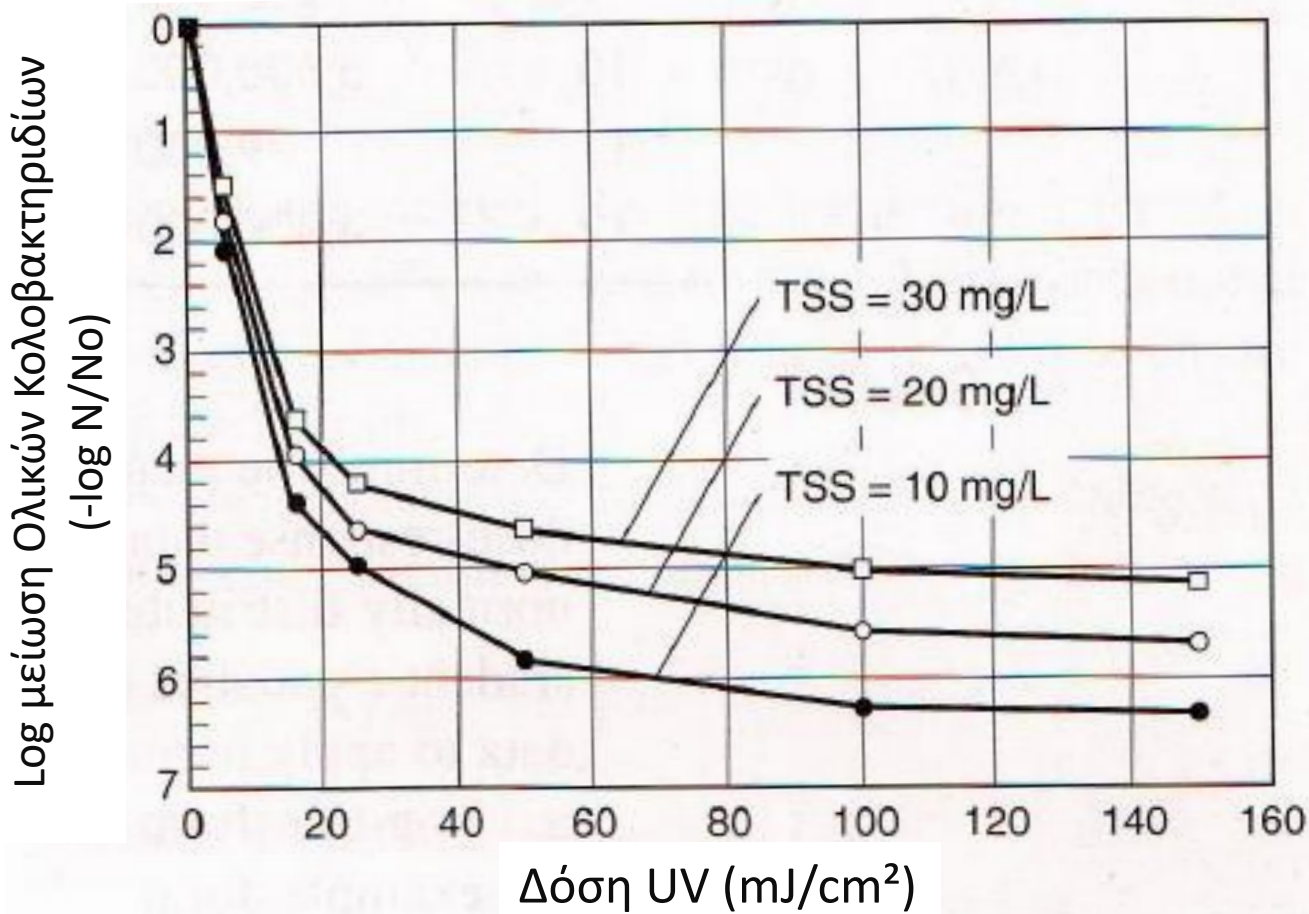
Τοποθέτηση συστοιχίας λαμπτήρων UV ακτινοβολίας για απολύμανση νερού

Τυπικές διαμορφώσεις λαμπών UV



ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ UV





Επίδραση αιωρούμενων στερεών (SS) και σιδήρου (Fe)

Όσο λιγότερο τα στερεά στο νερό, τόσο καλύτερη απόδοση απολύμανσης

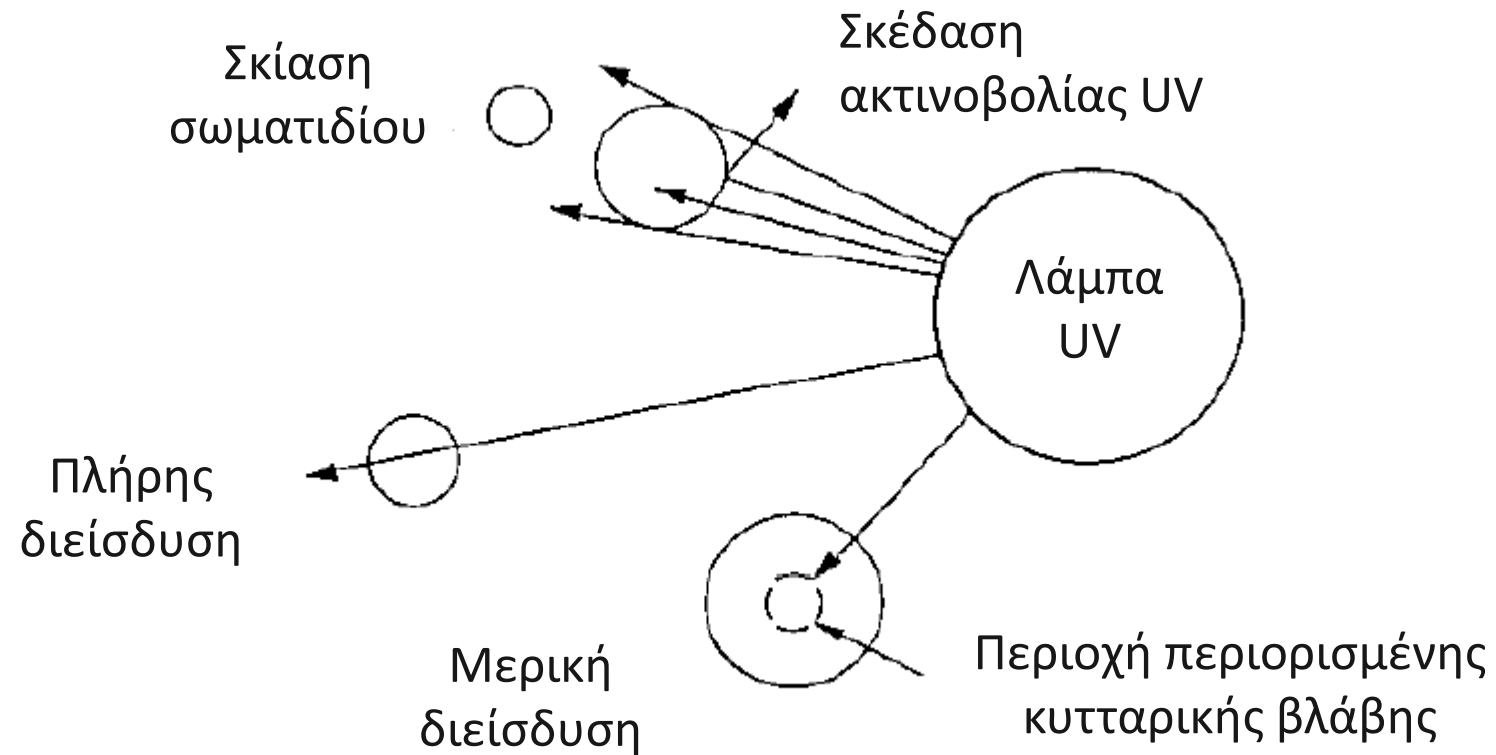
Παράδειγμα

Υγρό απόβλητο που περιέχει 3 mg/l Fe και 30 mg/l SS

→ μετάδοση UV254 μόνο 32% απόδοση.

→ σημαντικές επιπτώσεις έμφραξης.

Παρουσία αιωρούμενων στερεών



Τα χημικά χαρακτηριστικά του νερού ή των υγρών αποβλήτων επηρεάζουν την απόδοση της απολύμανσης UV

- Χημικά είδη που απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα (π.χ. οργανικές ενώσεις με αρωματικό δακτύλιο, Fe, Mn)
- Ουσίες που συντελούν στη δημιουργία επικαλύψεων στο χαλαζιακό σωλήνα (π.χ. σκληρότητα, λίπη και έλαια)

Πλεονεκτήματα

- Δεν παράγονται παραπροϊόντα απολύμανσης.
- Μεγαλύτερη ασφάλεια για το προσωπικό συγκριτικά με τη χρήση χημικών απολυμαντικών.
- Βελτιωμένη αποδοτικότητα στην καταστροφή ιών, σπόρων και κυστών σε σχέση με το χλώριο.
- Ο εξοπλισμός καταλαμβάνει μικρό χώρο και είναι σχετικά οικονομικός.

Μειονεκτήματα

- Δεν υπάρχει υπολειμματική συγκέντρωση του απολυμαντικού για την προστασία του νερού στο δίκτυο παροχής και κατανάλωσης.
- Υψηλό κόστος εφαρμογής και συντήρησης του συστήματος απολύμανσης.
- Περιοδικός καθαρισμός των λαμπτήρων και των επιφανειών ανάκλασης.
- Έλλειψη μεθόδων μέτρησης της δόσης της ακτινοβολίας σε κάθε σημείο.
- Κατανάλωση ενέργειας (περίπου 70 – 500 W/λάμπα)
- Φωτοεπανενεργοποίηση μ/ο μετά την επεξεργασία με UV.
- Το χρώμα, η θολότητα, τα αιωρούμενα στερεά μειώνουν την UV αποδοτικότητα και απολύμανση
- Χωρίς έλεγχο οσμών.

Δόση ακτινοβολίας UV

$$D=I \times t$$

- D , η δόση UV (mW.s/cm^2) = (mJ/cm^2)
- I, ένταση ακτινοβολίας UV (mW/cm^2)
- t, χρόνος έκθεσης (s)

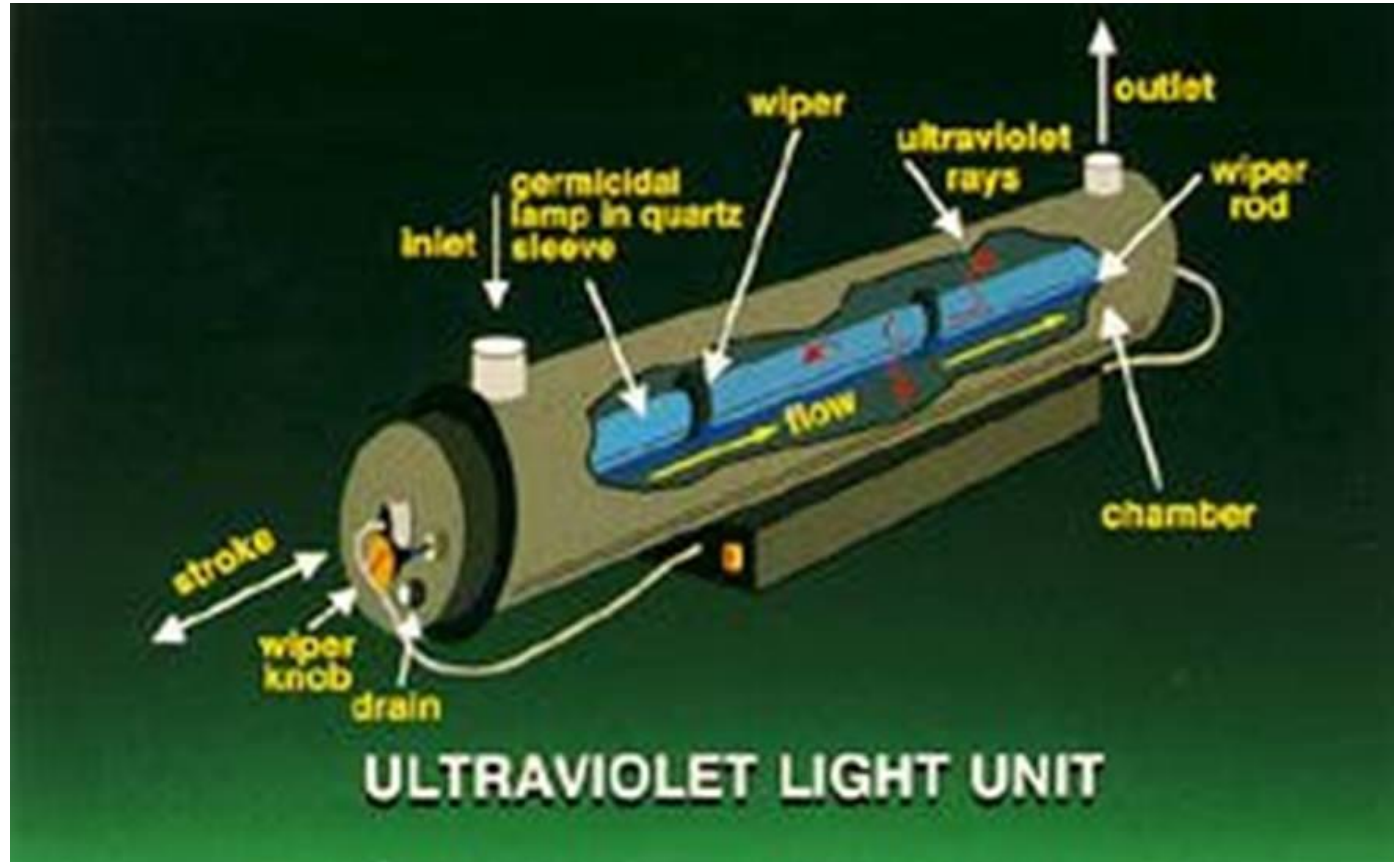
Η δόση D είναι αντίστοιχη του γινομένου Ct που χρησιμοποιείται στην απολύμανση με χημικά απολυμαντικά.

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ UV

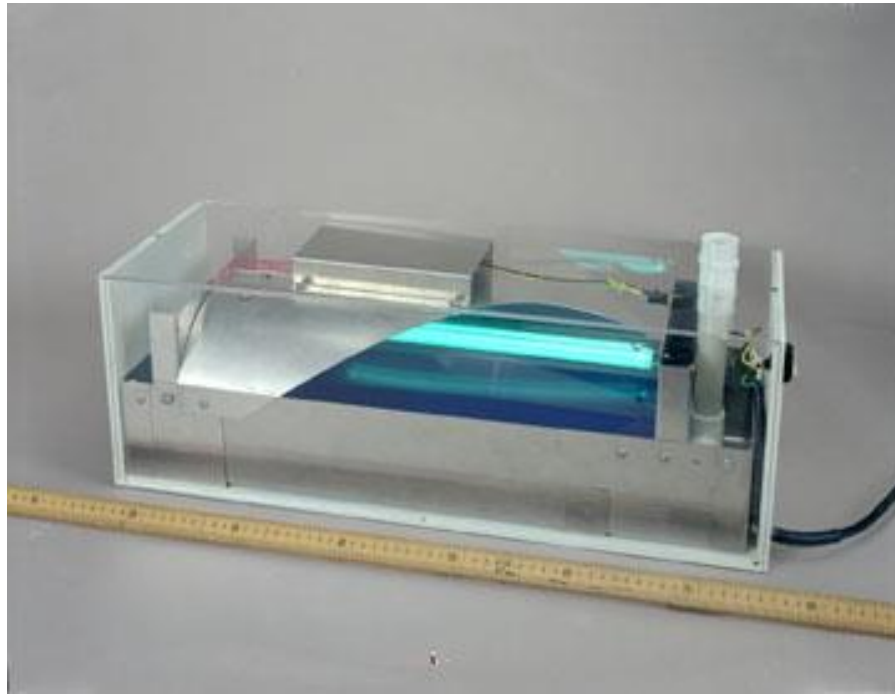
Είδος των μ/ο

Είδος Μικροοργανισμού	Σχετική Δόση
Βακτηρίδια	
Ολικά κολοβακτηρίδια	1
Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια	0,5-0,9
Salmonella typhosa	0,7-0,9
Pseudomonas aeruginosa	1,5-2,0
Staphylococcus aureus	1,0-1,5
Ιοί	
Adenovirus	0,7-0,9
Coxsackie A2	1,0-1,5
Polio type 1	0,9-1,1
MS-2 bacteriophage	0,9-1,0
Πρωτόζωα	
Acanthamoeba castellanii	10-12
Cryptosporidium parvum oocysts	0,2-0,4
Giardia ladbllia cysts	0,2-0,6

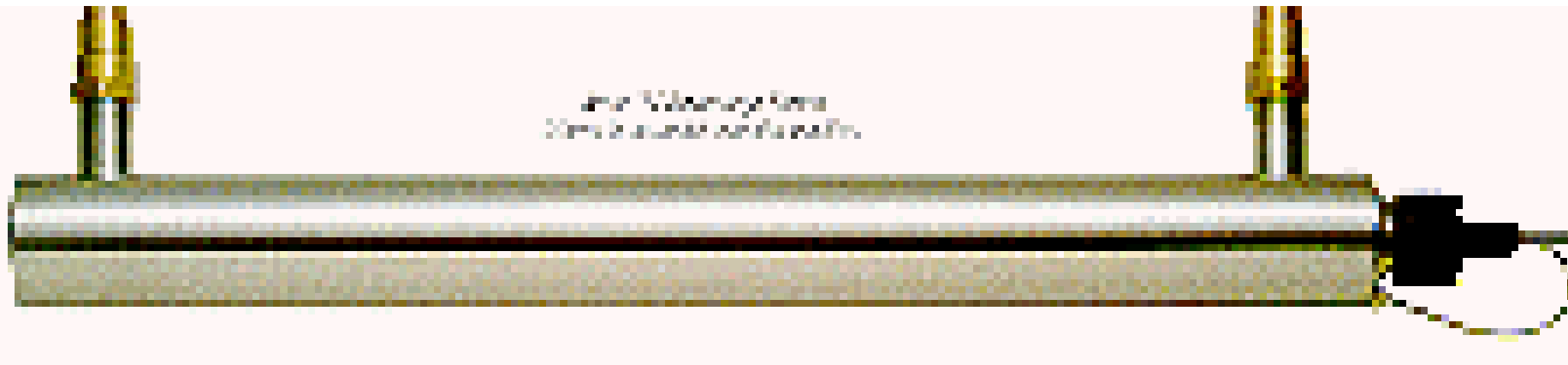




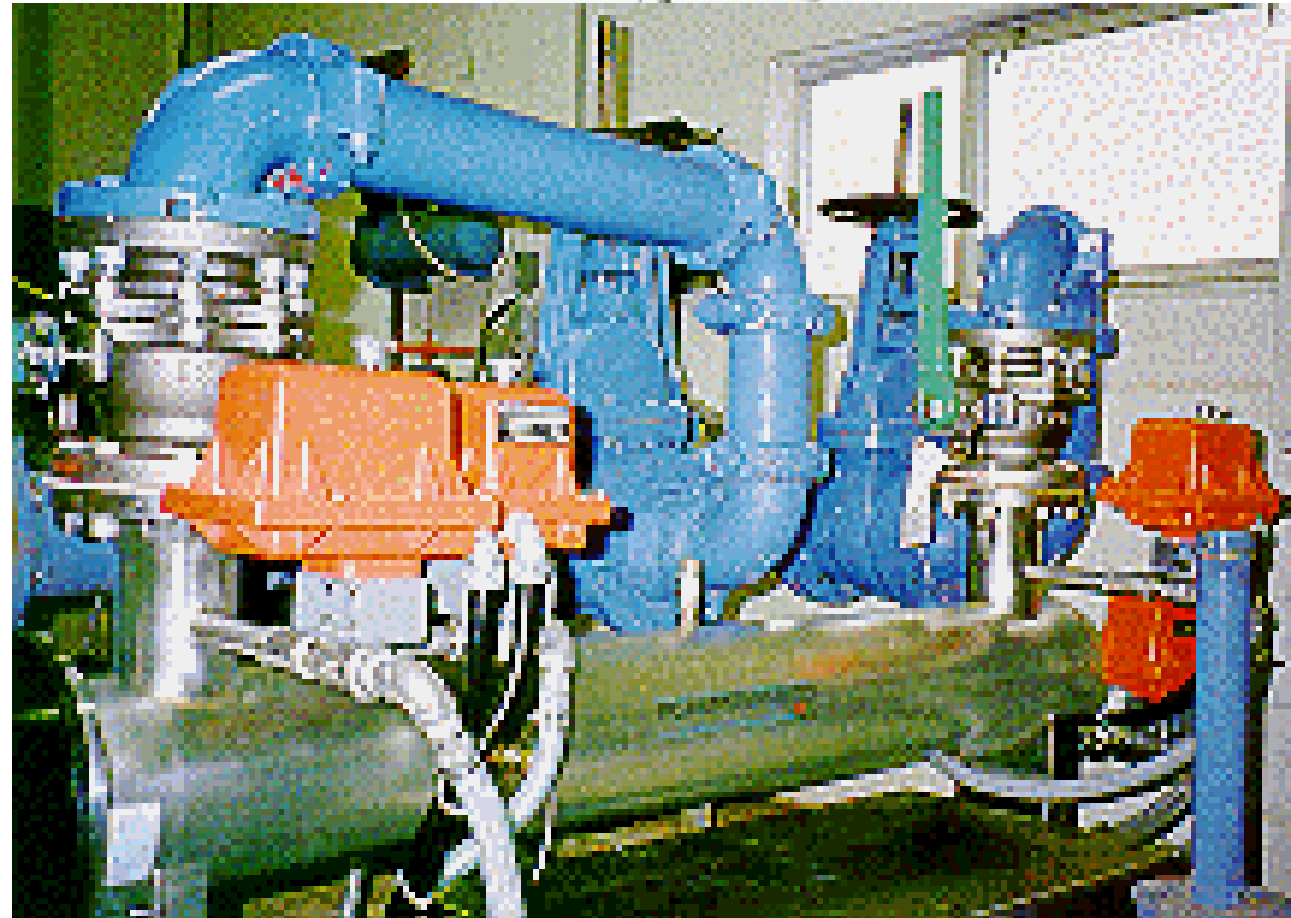
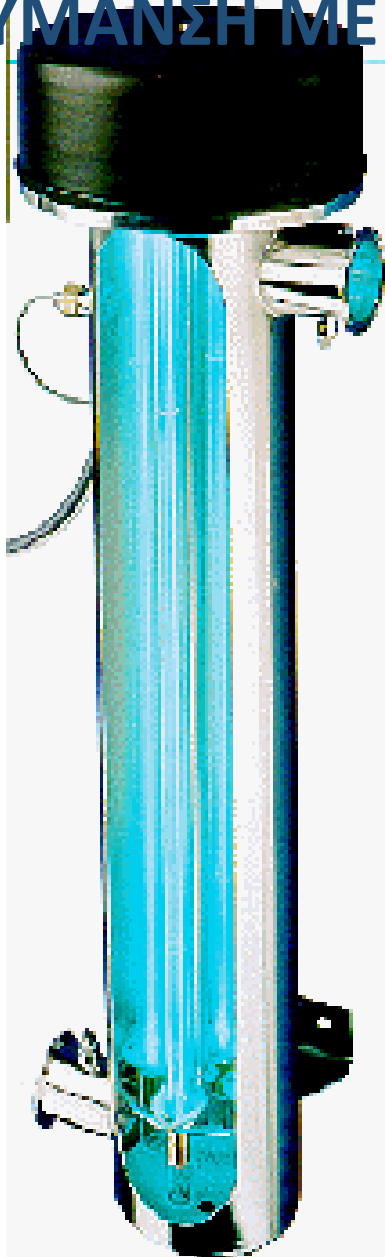
ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ UV



Διαφάνεια 10: Απολύμανση με UV



ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ UV



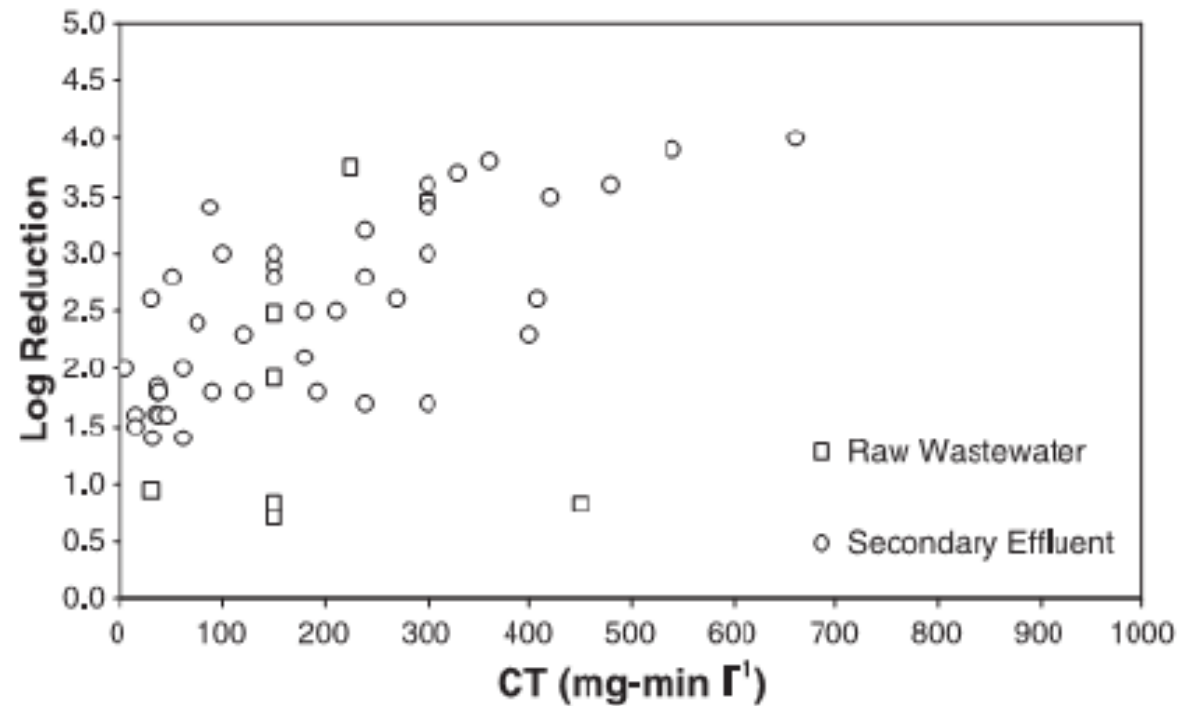
- Σύγχρονη μέθοδος απολύμανσης, σχετικά καινούργιο απολυμαντικό
- Διατίθεται ως σταθεροποιημένο διάλυμα ισορροπίας (συνήθως 5 ή 12%)



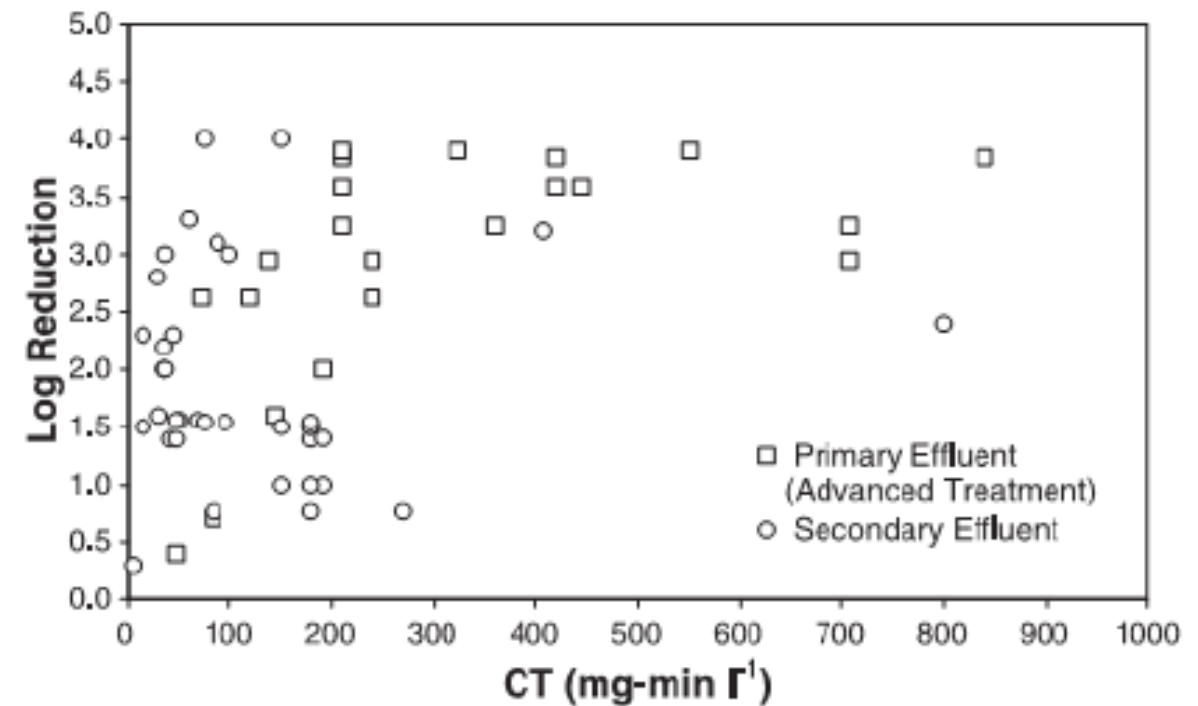
- Χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία τροφίμων, την χαρτοβιομηχανία και τις ιατρικές εγκαταστάσεις ως απολυμαντικό.
- Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, τη δοσολογία, το χρόνο επαφής
- Κανένα (επιβλαβές) παρα-προϊόν απολύμανσης και στην πραγματικότητα το PAA μπορεί να οξειδώσει ορισμένες ενώσεις τύπου DPB
- Καμία επανενεργοποίηση μικροβίων μετά την επεξεργασία

- Τιμές Ct

Total coliforms

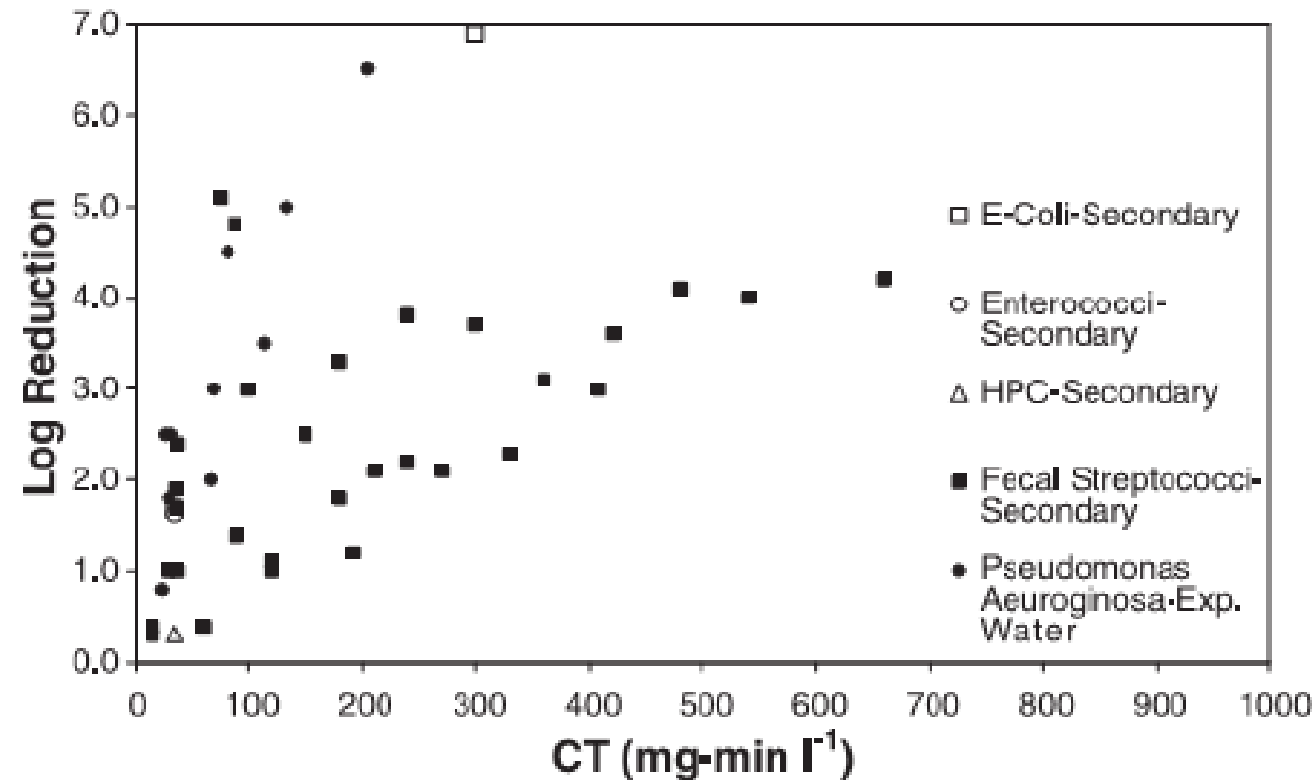


Faecal coliforms



■ Τιμές Ct

E. Coli, Enterococci, Faecal Streptococci, Pseudomonas Aeruginosa



Μηχανισμός απολύμανσης

- Απελευθέρωση «ενεργού» οξυγόνου που διαταράσσει τους δεσμούς σουλφυδρυλίου (-SH) και θείου (S-S) σε πρωτεΐνες, ένζυμα και άλλους μεταβολίτες.
- Απελευθέρωση ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και ανιόντων υπεροξειδίων (O_2^-).
- Αντιδρούν διπλοί δεσμοί βιομορίων.
- Διαταραχή της χημειοσωματικής λειτουργίας της κυτταροπλασματικής μεμβράνης των λιποπρωτεϊνών και μεταφορά μέσω του κυτταρικού τοιχώματος.
- Μετουσίωση πρωτεϊνών.
- Ενδεχομένως απενεργοποίηση του ενζύμου καταλάσης.

Παράγοντες που επηρεάζουν την απολύμανση

- **Θερμοκρασία:** υψηλότερη θερμοκρασία → καλύτερα αποτελέσματα απολύμανσης
- **pH:** μεγαλύτερη δραστικότητα σε χαμηλότερο pH: αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο διαχωρισμός του υπεροξικού οξέος:



Η πρωτονιωμένη μορφή (CH_3COOOH) θεωρείται βιοκτόνο

Βέλτιστο pH 5 - 8

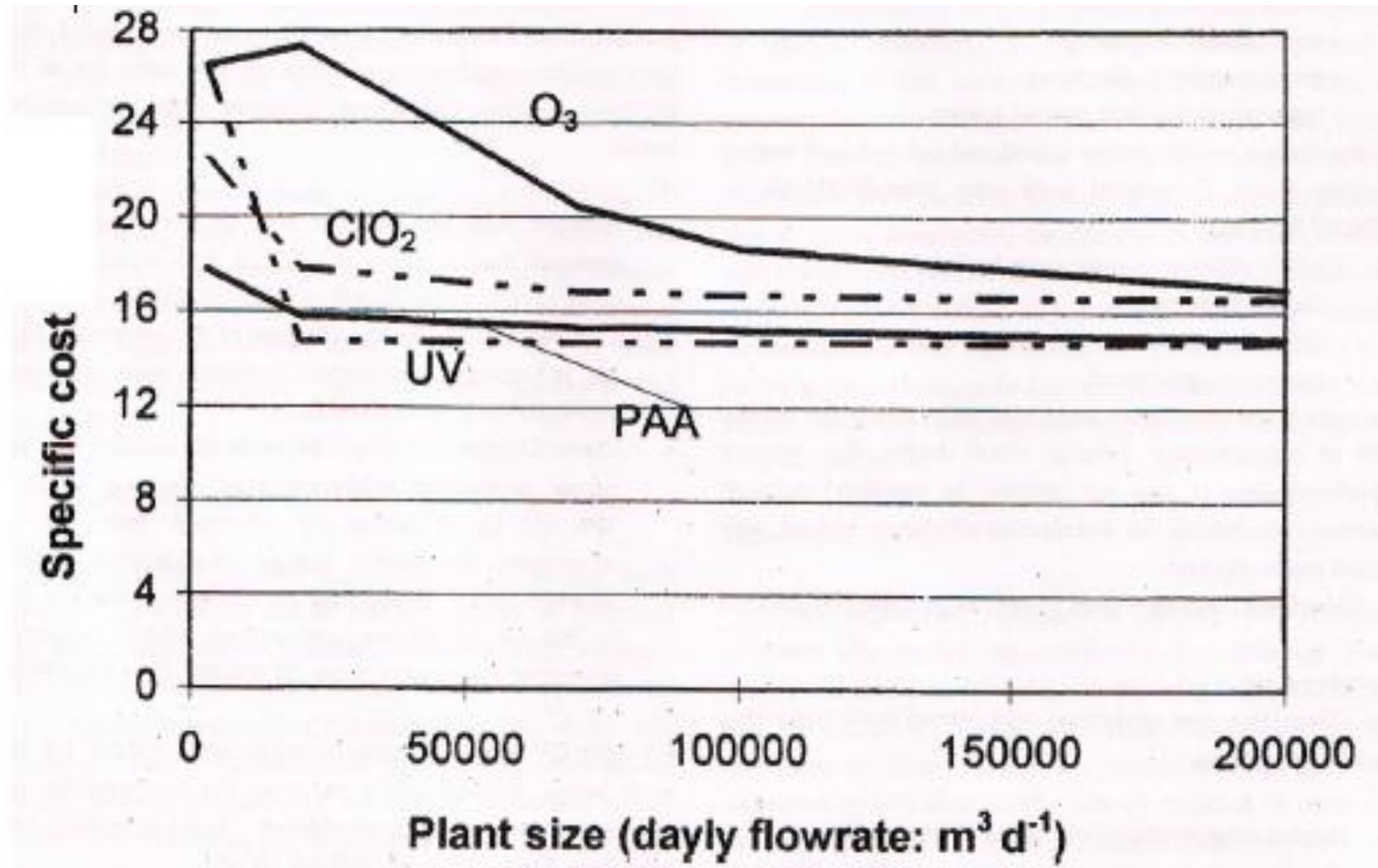
- **Οργανική ύλη:** (COD, BOD, TOC) καταναλώνει PAA
- **Total suspended solids (TSS)** προστατεύουν τα μικρόβια: μεγαλύτερα TSS, μεγαλύτερη απαιτούμενη δόση

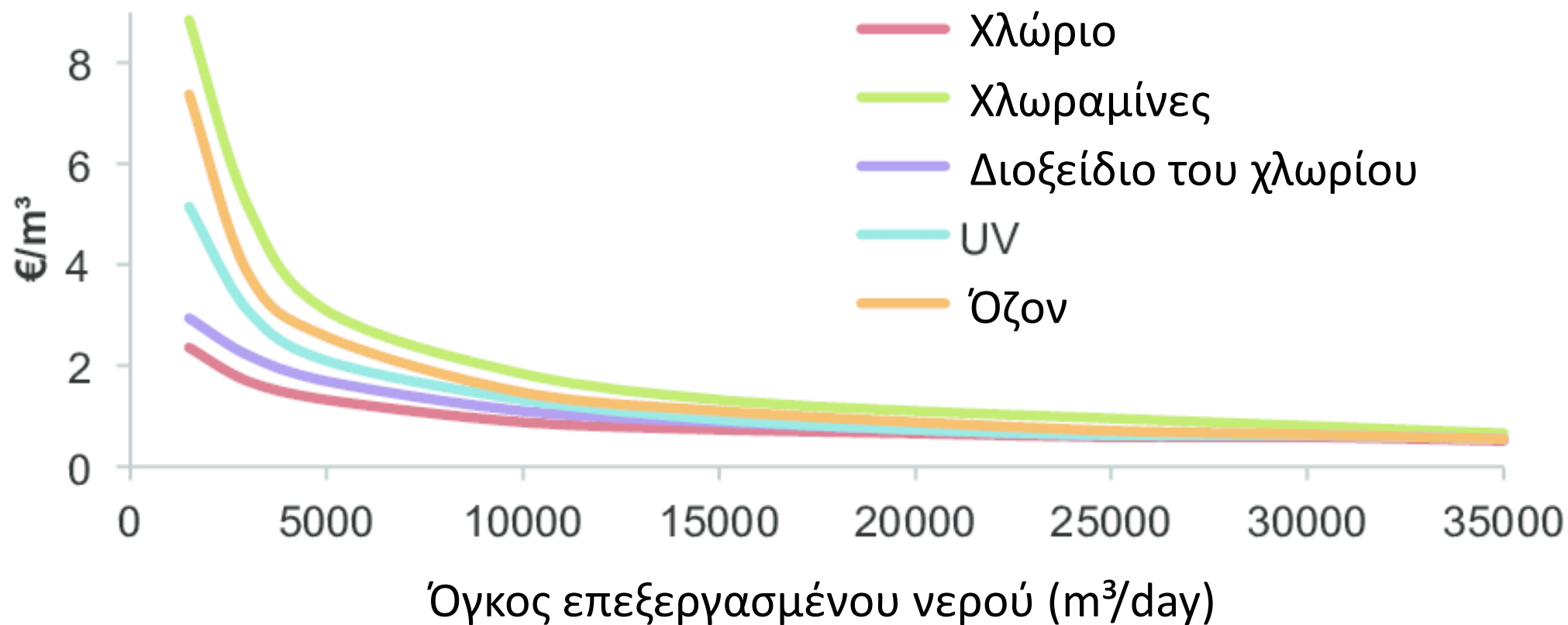
Disinfection by-products (DBP)

Μέθοδος απολύμανσης	Γνωστά DBPs και προϊόντα αποδόμησης	Σχόλια
Χλώριο (Cl_2 , NaOCl , Ca(OCl)_2)	Χλωριωμένες οργανικές ενώσεις (πχ τριαλογονομεθάνια)	Καρκινογενή, μεταλλαξιογόνα, τοξικά DBPs
Διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2)	Χλωρίτης, χλωρικό άλας	Σε ενδεδειγμένες συνθήκες, δεν δημιουργούνται αλογονομένα DBPs. Ο χλωρίτης και το χλωρικό άλας είναι καρκινογενή
UV	Δεν δημιουργούνται DBPs σε δόσεις που χρησιμοποιούνται για απολύμανση	Υψηλές δόσεις UV μπορεί να σχηματίσουν DBPs
Όζον	Καρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδες, κετόνες, κετο-οξέα, βρωμιούχες ενώσεις	Καρκινογενή, μεταλλαξιογόνα, τοξικά DBPs
Υπεροξικό οξύ	Οξικό οξύ, υπεροξείδιο του υδρογόνου, οξυγόνο, νερό, καρβοξυλικά οξέα	Μη επικίνδυνα DBPs σε σημαντικές ποσότητες, μικρή αύξηση στο BOD

Όζον	UV
Σκοτώνει <i>cryptosporidium parvum</i>	Αδρανοποιεί <i>cryptosporidium parvum</i>
Σκοτώνει μ/ο	Αδρανοποιεί μ/ο
Ισχυρό οξειδωτικό	Δεν είναι οξειδωτικό
Σε μικρές δόσεις δίνει ισχυρή οξείδωση	Επηρεάζει το νερό μόνο αν περάσει μέσα από τη λάμπα
Δρα αποτελεσματικά σε θολό νερό, βοηθά στη διαύγηση του νερού	Μόνο καθαρό νερό μπορεί να ακτινοβοληθεί. Θολότητα απορροφά την UV
Οξειδώνει οργανικά και ανόργανα συστατικά που δημιουργούν χλωραμίνες	Διασπά τις χλωραμίνες που έχουν προηγουμένως δημιουργηθεί
Αργή αντίδραση με το ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο	Διασπά το ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο
Κύτταρα όζοντος δεν απαιτούν αντικατάσταση: περιοδικός καθαρισμός, μη επικίνδυνα εξαρτήματα	Λάμπες ατμών υδραργύρου αντικαθίστανται σε 3-12 μήνες. Πρέπει να διατεθούν με ασφάλεια (επικίνδυνα απόβλητα)
Καταστρέφει βιοφιλμ	Δεν επηρεάζει βιοφιλμ
Καταστρέφει χουμικά και φουλβικά οξέα	Δεν επηρεάζει χουμικά και φουλβικά οξέα

Economical comparison: PAA, ClO₂, UV and Ozone





Συνεργιστικό σύστημα UV / PAA (ερευνητικό επίπεδο)

	UV (120 mW.s/cm ²)	PAA 4,8 ppm + UV (120 mW.s/cm ²)
Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> (log N/No)	3,1	3,7
Αδρανοποίηση κοπρανωδών κολοβακτηριδίων (log N/No)	2,9	3,4
Αδρανοποίηση ολικών κολοβακτηριδίων (log N/No)	3,0	3,6

Συνεργιστικό σύστημα UV / Υπεροξείδιο υδρογόνου

Υπεροξείδιο υδρογόνου: περιορισμένη επίδραση

	UV (120 mW.s/cm ²)	H ₂ O ₂ 4,8 ppm + UV (120 mW.s/cm ²)
Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> (log N/No)	3,1	3,2
Αδρανοποίηση κοπρανωδών κολοβακτηριδίων (log N/No)	2,9	2,8
Αδρανοποίηση ολικών κολοβακτηριδίων (log N/No)	3,0	3,1