

**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ**

Α.Αντωνιάδης¹, Β.Τακαβάκογλου², Ι.Πούλιος¹, Γ.Ζαλίδης²

¹Εργ.Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας

²Εργ.Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, Σχολή Γεωπονίας

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσ/νικη

Τηλ. 2310997785, Fax 2310997784, e-mail: poulios@chem.auth.gr

KEYWORDS: Φωτοκατάλυση, Τεχνητοί Υγρότοποι, Αστικά Λύματα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην εργασία αυτή γίνεται η προκαταρκτική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας λειτουργίας και δίδονται οι προοπτικές εφαρμογής ενός καινοτόμου, ευέλικτου, οικονομικού και φιλικού προς το περιβάλλον συστήματος επεξεργασίας λυμάτων, το οποίο στηρίζεται στη συνεργιστική δράση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία του ηλιακού φωτός, και της φυσικής επεξεργασίας με τεχνητούς υγροτόπους επιφανειακής ροής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε εργαστηριακό επίπεδο, το σύστημα μειώνει δραστικά τόσο το οργανικό φορτίο, όσο και τις συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου, των λυμάτων που επεξεργάζεται.

A.Antoniadis¹, V.Takavakoglou², I.Poulios¹, G. Zalidis².

¹ Lab. Phys. Chemistry, Department of Chemistry,

² Lab. of Applied Soil Science, School of Agriculture,

Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

Tel. 2310997785, Fax. 2310997709, e-mail:poulios@chem.auth.gr

KEYWORDS: Photocatalysis, Constructed Wetlands, Municipal Wastewater.

ABSTRACT: Aim of this work is the preliminary evaluation of an innovative wastewater treatment system, which combines the synergetic action of the photocatalytic oxidation with the surface flow constructed wetlands. This low cost and environmental friendly system is based on the utilization of solar irradiation and natural processes for wastewater treatment purposes. The system evaluation, at laboratory scale, revealed that the combined system may effectively reduce the organic load and nutrients of synthetic municipal wastewater and thus may be proven a promising solution for wastewater treatment in the near future.



Απ. Αντωνιάδης: Χημικός, Υπ. Διδάκτορας στο Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ. Έμπειρος ερευνητής στην αξιοποίηση Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης. Ειδικότερα ασχολείται με την Ομογενή και την Ετερογενή Φωτοκαταλυτική Οξείδωση αποβλήτων, την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας σε θέματα αντιρρύπανσης, της χημικής ανάλυσης και του χαρακτηρισμού λυμάτων.



Ι. Πούλιος: Χημ. Μηχανικός, Αν. Καθηγητής στο Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ. Η ερευνητική του δραστηριότητα επικεντρώνεται στις εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης των βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων, καθώς και στην αναβάθμιση της ποιότητας του πόσιμου νερού. Σημαντικό μέρος αυτής της δραστηριότητας σχετίζεται με την ενσωμάτωση και αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας στη διαδικασία καθαρισμού.



Βασ. Τακαβάκογλου: Γεωπόνος, MSc στην Οικολογία και Διαχείριση Οικοσυστημάτων, Υπ. Διδάκτορας στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, Γεωπονικής Σχολής, Α.Π.Θ. Η ερευνητική του δραστηριότητα περιλαμβάνει διαχείριση εδαφοϋδατικών πόρων σε επίπεδο λεκάνης απορροής, υδρομορφικά εδάφη και διαχείριση λυμάτων με φυσικά συστήματα και πιο συγκεκριμένα με τεχνητούς υγροτόπους.



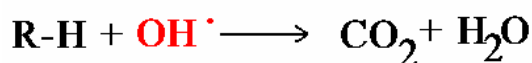
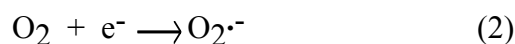
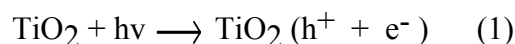
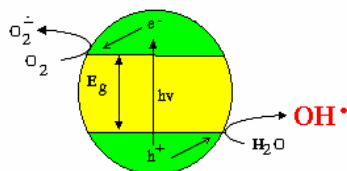
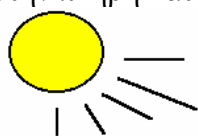
Γ. Ζαλίδης: Καθηγητής στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας της Γεωπονικής Σχολής, Α.Π.Θ. Απόφοιτος Γεωπονικής Σχολής του Α.Π.Θ., με PhD από το πανεπιστήμιο του Michigan, U.S.A. Ασχολείται με ρύπανση και υποβάθμιση εδαφικών πόρων, ολοκληρωμένη διαχείριση λεκανών απορροής, θέματα ποιότητας εδαφών, αποκατάσταση εδαφικών και υγροτοπικών οικοσυστημάτων με έμφαση στη βιοαποκατάσταση και φυτοαποκατάσταση.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής καθώς και η ανάπτυξη της βιομηχανίας, με την παραγωγή νέων προϊόντων και παραπροϊόντων, έχει οδηγήσει στην αύξηση του όγκου των στερεών, υγρών και αερίων ρύπων, καθώς και στην αλλαγή των χαρακτηριστικών τους, (π.χ. αντίχνευση τοξικών και μη-βιοαποικοδομήσιμων ουσιών). Οι ουσίες αυτές μπορεί να προέρχονται από βιομηχανικές δράσεις (βιομηχανία πετρελαίου ή βαφεία κ.τ.λ.) ή από οικιακές και αγροτικές χρήσεις του ύδατος (φυτοφάρμακα, λιπάσματα, απορρυπαντικά, κτλ). Τα νέα αυτά δεδομένα οδήγησαν στην ανάγκη έρευνας και ανάπτυξης νέων μεθόδων, ικανών να αντιμετωπίσουν τη ρύπανση αυτή.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται ο σχεδιασμός, καθώς και τα αρχικά πειραματικά αποτελέσματα μίας καινοτόμου πιλοτικής μονάδας ολοκληρωμένης διαχείρισης (επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση) αστικών λυμάτων, με εφαρμογή νέων φυσικοχημικών και φυσικών μεθόδων επεξεργασίας, σε συνδυασμό με τη χρησιμοποίηση των ήπιων μορφών ενέργειας. Η επεξεργασία των λυμάτων βασίζεται στη συνδυασμένη χρήση της **ετερογενούς ή ομογενούς φωτοκατάλυσης** παρουσία ηλιακού φωτός, και της φυσικής επεξεργασίας με **τεχνητούς υγρότοπους**. Η μεν πρώτη μέθοδος αποτελεί τεχνολογία αιχμής με συνεχώς αυξανόμενο παγκοσμίως ενδιαφέρον, η δε δεύτερη είναι μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο επεξεργασίας λυμάτων, βασισμένη την υγροτοπική βλάστηση και στα υδρομορφικά εδάφη. Το παραπάνω καινοτόμο συνδυασμένο σύστημα κρίνεται ικανό να επεξεργαστεί λύματα μεταβλητού ρυπαντικού και υδραυλικού φορτίου, αντιμετωπίζοντας το κύριο πρόβλημα τουριστικών και νησιωτικών περιοχών, υψηλής ηλιοφάνειας, όπου δεν υπάρχει επαρκές αποχετευτικό σύστημα.

Η ομογενής και η ετερογενής φωτοκατάλυση, ανήκουν στις λεγόμενες *Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης* [1], η αποτελεσματικότητα των οποίων στηρίζεται στην δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρές οξειδωτικές ενώσεις. Εξαυτών, η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση στηρίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό ημιαγωγικών υλικών (TiO_2 , ZnO , κ.α.) με ακτινοβολία μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($h\nu > E_g$). Η φωτοενεργοποίηση των καταλυτών αυτών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρών αναγωγικών και οξειδωτικών σωματιδίων, των ηλεκτρονίων και των οπών (e^-/h^+), ικανών να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Αντιδράσεις (1-5)), οι οποίες οδηγούν στην πλήρη καταστροφή (καύση) των οργανικών ρύπων. (**Σχήμα 1**) [2,3].



Σχήμα 1: Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής κόνεως με μικροηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός.

Το αντιδραστήριο Fenton είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Μειονέκτημα της μεθόδου όμως, αποτελεί το γεγονός ότι η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{+2} μειώνεται δραστικά, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή (αντίδραση 6).



Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης ομογενούς φωτοκαταλυτικής μεθόδου μπορεί όμως να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (**αντιδραστήριο Photo-Fenton**) [4,5].

Η αντίδραση 7, σε συνδυασμό με την αντίδραση 6, κλείνει έναν καταλυτικό κύκλο αποτέλεσμα του οποίου είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του $OH\cdot$, η μικρότερη ποσότητα λάσπης λόγω της ανακύκλωσης του καταλύτη (Fe^{2+}) ως αποτέλεσμα του φωτισμού, καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσοτέρων οργανικών ενώσεων (αντιδράσεις 6-8).

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση (ομογενής ή ετερογενής) ως μέθοδος αντιρύπανσης, παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές μεθόδους (O_3 , H_2O_2/UV) το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η απαραίτητη για την ενεργοποίηση του καταλύτη φωτεινή ενέργεια προέρχεται από το κοντινό υπεριώδες και την ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος (300-450 nm). Το γεγονός αυτό καθιστά ικανή την ενεργοποίηση του εξίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του **ηλιακού φωτός**, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια [6].

Οι τεχνητοί υγρότοποι επιφανειακής ροής αποτελούν μια εναλλακτική τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων που αναπτύχθηκε κυρίως τις τελευταίες δεκαετίες και χρησιμοποιείται ευρύτατα στις ΗΠΑ και σε βορειοευρωπαϊκές χώρες. Η κατασκευή και λειτουργία τους βασίζεται στην κατάλληλη επιλογή και συνδυασμό των δομικών στοιχείων των υγροτόπων, δηλαδή του εδάφους, του νερού και της βλάστησης, με στόχο τη δημιουργία εκείνων των λειτουργιών που συντελούν στη βελτίωση της ποιότητας του νερού που διέρχεται από τους υγροτόπους. Η μείωση του ρυπαντικού φορτίου στους υγροτόπους στηρίζεται στις υγροτοπικές λειτουργίες συγκράτησης και μετασχηματισμού ιζημάτων θρεπτικών και τοξικών ουσιών, μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στους υγρότοπους. Οι τεχνητοί υγρότοποι πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων στην απλότητα κατασκευής, στο χαμηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας, στις ελάχιστες απαιτήσεις σε ενέργεια και χημικά πρόσθετα και στην ικανότητά τους να ανταπεξέρχονται σε μεταβλητό υδραυλικό και ρυπαντικό φορτίο. Μπορούν να κατασκευαστούν σχεδόν σε οποιαδήποτε τοποθεσία και να χρησιμοποιηθούν για την πρωτοβάθμια, αλλά κυρίως για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων. Τα φυσικά αυτά συστήματα, βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία λυμάτων που προέρχονται από σημειακές πηγές ρύπανσης, όπως τα αστικά λύματα από οικισμούς, κοινότητες, ξενοδοχειακές εγκαταστάσεις, εκπλύματα από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορρυμάτων (ΧΥΤΑ), κλπ. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να προστατευθούν υπόγεια και επιφανειακά νερά από την ρύπανση που προκαλούν τα θρεπτικά συστατικά, τα φυτοφάρμακα, καθώς και φερτά υλικά που ενδεχόμενα μεταφέρονται με τα νερά απορροής.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υλικά

Η σύνθεση του προσομοιωμένου λύματος [7] που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στον **Πίνακα 1**. Το συγκεκριμένο προσομοιωμένο λύμα αντιστοιχεί σε αρχική συγκέντρωση Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC, Dissolved Organic Carbon) 100 mg L^{-1} , το οποίο αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 250 mg L^{-1} Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD). Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, για τα πειράματα φωτοκαταλυτικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν προσομοιωμένα λύματα τετραπλάσιας αρχικής συγκέντρωσης οργανικού φορτίου (1000 mg L^{-1} COD, 400 mg L^{-1} DOC), ώστε να είναι πιο αντιπροσωπευτικό ως προς τις πραγματικές τιμές COD βοθρολυμάτων, τα οποία συναντώνται σε περιοχές χωρίς αποχετευτικό σύστημα, όπως οι νησιωτικές, ενώ για τα πειράματα με τη χρήση των Τεχνητών Υγροτόπων το λύμα είχε αρχική συγκέντρωση DOC 100 mg L^{-1} . Τα λοιπά αντιδραστήρια, όπως H_2O_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ κτλ., χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επιπλέον καθαρισμό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Σύσταση προσομοιωμένων αστικών λυμάτων.

Ουσία	Συγκέντρωση (mg L^{-1})
πεπτόνη	160
meat extract	110
ουρία	30
K_2HPO_4	28
NaCl	7
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	2

2.2 Όργανα-Συσκευές -Μέθοδοι

Τα πειράματα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν σε κλειστό αντιδραστήρα από Pyrex, χωρητικότητας 300 ml, στο κέντρο του οποίου είναι τοποθετημένη πηγή φωτισμού υπεριώδους ακτινοβολίας 9 W. Η οπτική απόδοση της πηγής φωτισμού (Osram Dulux S 9W/78, UV-A) σύμφωνα με την παραγωγό εταιρεία, εκτείνεται μεταξύ των 350-400 nm με μέγιστο στα 366 nm. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Ως ημιαγωγικά υλικά για τα πειράματα φωτοκαταλυτικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν το TiO_2 P-25 Degussa (anatase/rutile=3.6/1, surface area $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, nonporous), και ένα εμπορικά διαθέσιμο TiO_2 (A) (Tronox McGee, 100 % anatase). Το TiO_2 (A) επιλέχθηκε εξαιτίας των σχετικά ικανοποιητικών φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του και της χαμηλής του τιμής σε σχέση με το TiO_2 P-25.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων με τεχνητούς υγροτόπους κατασκευάστηκαν 18 ομοιώματα τεχνητών υγροτόπων επιφανειακής ροής με διαστάσεις 60cmX30cmX50cm και υδραυλικό χρόνο παραμονής 7 ημέρες. Έξι τεχνητοί υγροτόποι πληρώθηκαν με αμμοπηλώδες έδαφος σε ποσοστό 100%. Σε έξι τεχνητούς υγροτόπους χρησιμοποιήθηκε αμμοπηλώδες έδαφος σε ποσοστό 80% και ζεολίθος (κλινοπιτλόλιθος) σε ποσοστό 20%. Στους υπόλοιπους έξι υγροτόπους χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια ποσοστά αμμοπηλώδους εδάφους και ζεολίθου αλλά με επιφανειακό στρώμα ζεολίθου πάχους 5 εκατοστών. Στο υπόστρωμα των 18 υγροτόπων μεταφυτεύθηκε το υγροτοπικό φυτό ψαθί (*Typha spp.*). Σε κάθε τεχνητό υγρότοπο τοποθετήθηκαν σταθμόμετρα με ενσωματωμένους δειγματολήπτες ειδικού

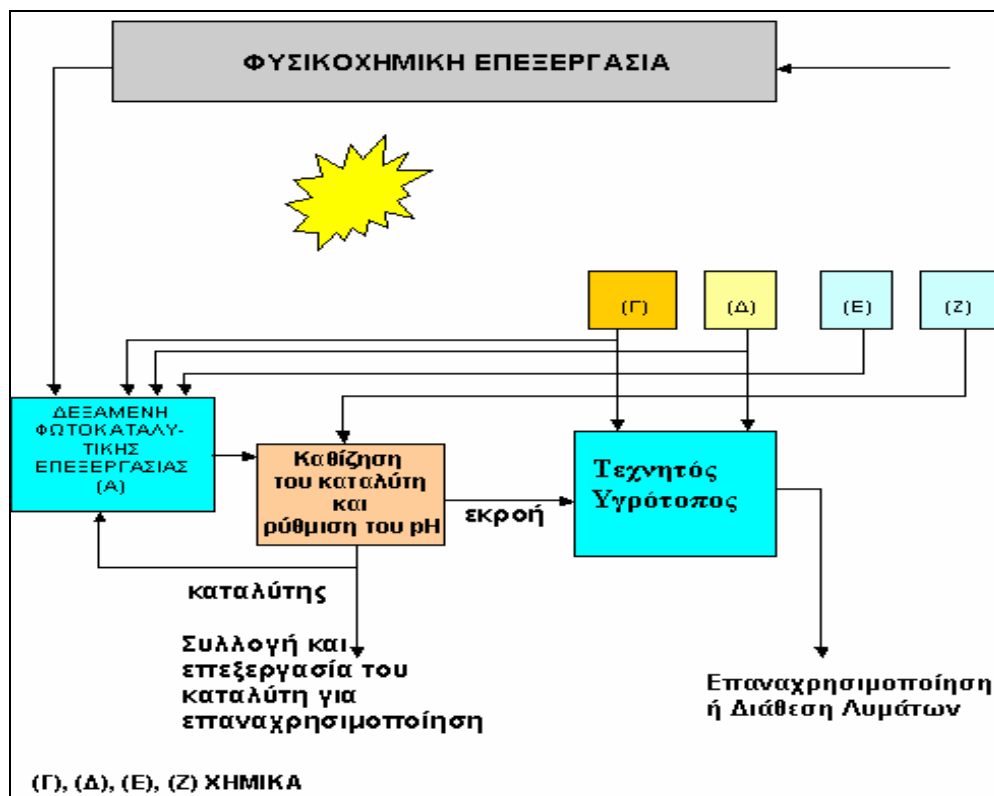
τύπου για καταγραφή της στάθμης και λήψη δειγμάτων χωρίς διατάραξη των υγροτόπων.

Οι μετρήσεις Διαλυμένου Οργανικού Φορτίου έγιναν σε αναλυτή TOC, Shimadzu 5000A. Η μέτρηση των φωσφορικών ιόντων έγινε σύμφωνα με την προτεινόμενη από το Standard Methods ανάλυση και χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους-Ορατού Perkin-Elmer Lambda 3, ενώ η μέτρηση των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων έγινε με ανακλασίμετρο RQ Plus Reflectometer της Merck. Η μέτρηση του pH έγινε με τη χρήση του WTW microprocessor pH 95.

3. ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Το προτεινόμενο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων διασφαλίζει τη δραστική μείωση του ρυπαντικού φορτίου των λυμάτων, εξαφανίζει τους κινδύνους μόλυνσης και παρέχει νερό κατάλληλο για επαναχρησιμοποίηση. Επιπλέον, χάρη στην ευελιξία που το χαρακτηρίζει, μπορεί να επεξεργάζεται μεταβλητό υδραυλικό και ρυπαντικό φορτίο, επιλύοντας ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα διαχείρισης των λυμάτων των τουριστικών περιοχών.

Το διάγραμμα ροής των διαφόρων βαθμίδων επεξεργασίας του συστήματος δίδεται στην **Σχήμα 2**.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής συνδυασμένου συστήματος επεξεργασίας λυμάτων.

Τα αστικά λύματα, μετά από προεπεξεργασία (εσχάρωση, λιποσυλλογή) και πρωτοβάθμια επεξεργασία (καθίζηση/κροκίδωση) διοχετεύονται σε δεξαμενή εξισορρόπησης. Η ύπαρξη της δεξαμενής κρίνεται απαραίτητη λόγω του μεταβλητού υδραυλικού φορτίου μεταξύ της καλοκαιρινής και χειμερινής περιόδου, καθώς και λόγω της μετατροπής της διεργασίας από συνεχή σε ασυνεχή.

Κατόπιν συγκεκριμένος όγκος λυμάτων από τη δεξαμενή εξισορρόπησης διοχετεύεται με φυσική ροή στην δεξαμενή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, όπου

προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη και αρχίζει η επεξεργασία του με την έκθεση του στο ηλιακό φως. Η συνεργετική δράση της ηλιακής ενέργειας και του καταλύτη έχει σαν αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του οργανικού φορτίου που περιέχεται στα λύματα, καθώς και την απενεργοποίηση σημαντικού αριθμού παθογόνων μικροοργανισμών. Επιπλέον, λόγω των έντονων οξειδωτικών συνθηκών μειώνονται δραστικά οι δυσάρεστες οσμές.

Μετά το τέλος της αντίδρασης τα επεξεργασμένα λύματα, στα οποία ο καταλύτης βρίσκεται υπό μορφή αιωρήματος, μεταφέρονται σε δεξαμενή καθίζησης, όπου λαμβάνει χώρα η καθίζηση του καταλύτη καθώς και η ρύθμιση του pH, σε περίπτωση που αυτή κρίνεται απαραίτητη. Ο καταλύτης ο οποίος θα βρίσκεται υπό μορφή γαλακτώματος διοχετεύεται με αντλία στη δεξαμενή φωτοκατάλυσης για να χρησιμοποιηθεί εκ νέου για τη επόμενη επεξεργασία. Η συχνότητα χρησιμοποίησης της ίδιας ποσότητας καταλύτη είναι συνάρτηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των λυμάτων.



Φωτογραφία 1. Δεξαμενή Φωτοκαταλυτικής Οξειδωτικής επεξεργασίας στραγγισμάτων ΧΥΤΑ Δήμου Ρεθύμνου.

Το υπερκείμενο διαυγασμένο υγρό διοχετεύεται στη συνέχεια με σιφωνισμό στον τεχνητό υγρότοπο προκειμένου να εξασφαλιστεί η τελική επεξεργασία των λυμάτων σύμφωνα με τις απαιτήσεις της νομοθεσίας. Τα λύματα μετά την επεξεργασία τους στον υγρότοπο θα οδηγούνται με βαρύτητα σε δεξαμενή συλλογής και αποθήκευσης προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν για την άρδευση του περιβάλλοντος χώρου.



Φωτογραφία 2. Τεχνητός Υγρότοπος επιφανειακής ροής επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

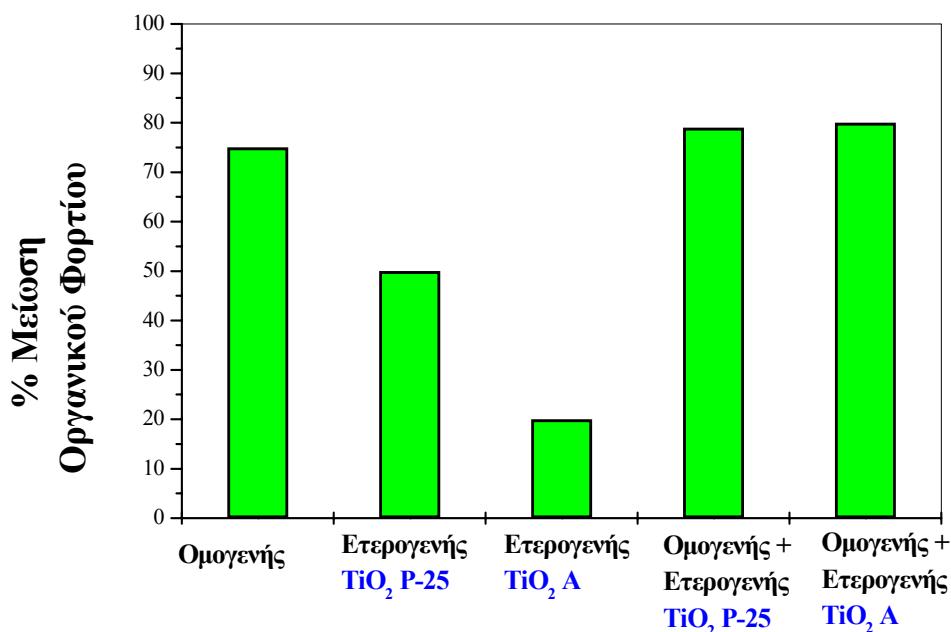
4.1 Φωτοκαταλυτική επεξεργασία προσομοιωμένων αστικών λυμάτων

Στα πειράματα της Ομογενούς Φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο photo-Fenton) χρησιμοποιήθηκαν $2125 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, ως αρχική συγκέντρωση, και διάφορες συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου (Fe^{3+}), από 0.5 mM έως 6 mM Fe^{3+} . Η επιλεγείσα συγκέντρωση H_2O_2 είναι η θεωρητικά προβλεπόμενη για την πλήρη οξείδωση του οργανικού φορτίου ($1 \text{ mg L}^{-1} \text{ COD}=2.125 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) [8] του συγκεκριμένου προσομοιωμένου λύματος, ενώ προστίθεται επιπλέον $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ όταν αυτό είχε καταναλωθεί. Η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου από 0.5 σε 2 mM επιφέρει σημαντική αύξηση του ποσοστού μείωσης, που φτάνει στο 75% πλήρους οξείδωσης, μετά από 6 ώρες φωτισμού, ενώ περαιτέρω αύξησή της δεν επιφέρει επιπλέον οξείδωση.

Τα πειράματα της Ετερογενούς Φωτοκαταλυτικής Οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν αρχικά παρουσία $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P-25}$ και $\text{TiO}_2 \text{ A}$ σε διαφορετικά αρχικά pH, με προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων H_2O_2 . Επειδή η μείωση του οργανικού φορτίου δεν ήταν ικανοποιητική, αυξήθηκε η ποσότητα του καταλύτη στα 2 και $4 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$. Στην περίπτωση του $\text{TiO}_2 \text{ P-25}$, μετά από 6 ώρες φωτισμού, επέρχεται μείωση του DOC κατά 50% , ενώ στα αντίστοιχα πειράματα του $\text{TiO}_2 \text{ A}$ η μείωση του DOC είναι 20% , μετά από 6 ώρες φωτισμού. Στην περίπτωση χρησιμοποίησης $4 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, τα αποτελέσματα ήταν παραπλήσια αυτά με αυτά των $2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των λυμάτων παρουσία $\text{TiO}_2 \text{ P-25}$ ή A , H_2O_2 και σιδήρου, σε διαφορετικά αρχικά pH. Αποδείχθηκε πως η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων τρισθενούς σιδήρου κατά την ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία, βελτιώνει σημαντικά την απόδοση του συστήματος, καθιστά εφικτή την επεξεργασία σε αρχικό ουδέτερο pH, μειώνοντας παράλληλα τις απαιτούμενες συγκεντρώσεις τόσο του TiO_2 , όσο και του υπεροξειδίου. Επιπλέον, η απόδοση είναι παραπλήσια κατά τη χρήση τόσο του $\text{TiO}_2 \text{ P-25}$, όσο και του $\text{TiO}_2 \text{ A}$, μειώνοντας σημαντικά το κόστος λειτουργίας. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας αντιδραστηρίων: του TiO_2 (P-25 ή A) κατά 75% , του σιδήρου (Fe^{+3}) κατά 75% , και του H_2O_2 κατά 50% , αποδίδοντας μείωση του DOC 80% , και για τις δύο χρησιμοποιούμενες μορφές TiO_2 , μετά από 6 ώρες φωτισμού.

Στο **Σχήμα 3** δίνονται τα αποτελέσματα της μείωσης του DOC (Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα) με τεχνητό φωτισμό, με τη χρήση της Ετερογενούς και της Ομογενούς Φωτοκατάλυσης, καθώς και με το συνδυασμό τους.



Σχήμα 3: Μείωση του Οργανικού Φορτίου των προσομοιωμένων αστικών λυμάτων κατά την επεξεργασία τους με την Ετερογενή και την Ομογενή Φωτοκατάλυση, καθώς και τον συνδυασμό τους.

Οι έντονες οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του, οδηγούν στη διάσπαση των ουσιών που περιέχονται σε αυτό, αυξάνοντας τη τελική συγκέντρωση των ανόργανων ενώσεων του αζώτου, ενώ παρατηρείται μία μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών κατά 50%. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσής τους με τη χρησιμοποίηση του συνδυασμού της Ετερογενούς και Ομογενούς Φωτοκαταλυτικής Οξείδωσης.

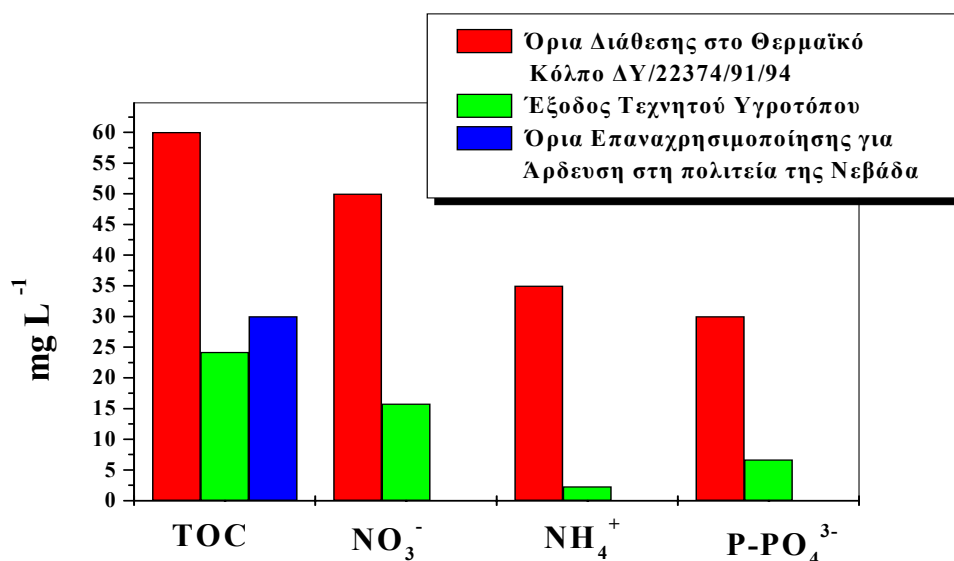
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Μεταβολή της συγκέντρωσης αμμωνιακών, νιτρικών και φωσφορικών ιόντων κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία προσομοιωμένων λυμάτων.

	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	PO ₄ ⁻³ (mg L ⁻¹)
ΕΙΣΟΔΟΣ	1	3.8	15.51
ΕΞΟΔΟΣ	7	51.5	9.6

4.2 Επεξεργασία προσομοιωμένων αστικών λυμάτων με τεχνητούς υγροτόπους

Στο πλαίσιο βελτίωσης της αποτελεσματικότητας του συνδυασμένου συστήματος φωτοκαταλυτικών μεθόδων και τεχνητών υγροτόπων διεξήχθησαν πειράματα με ομοιώματα τεχνητών υγροτόπων σε εργαστηριακό επίπεδο προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη μείωση του ρυπαντικού φορτίου των λυμάτων. Στα πειράματα που έλαβαν χώρα αξιολογήθηκε η επίδραση του υποστρώματος και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, όπως αυτό επηρεάζεται από τη στάθμη του νερού στους υγροτόπους, στην αποτελεσματικότητα των τεχνητών υγροτόπων. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων στους Τεχνητούς Υγροτόπους επιτυγχάνεται μείωση των

οργανικών ουσιών και των αμμωνιακών ιόντων κατά 75%, ενώ σε κάθε περίπτωση, τόσο η συγκέντρωση του DOC, όσο και των θρεπτικών ιόντων είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα από τη Νομοθεσία Ορια (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Συγκεντρώσεις Οργανικού Άνθρακα και Θρεπτικών Ιόντων στην εκροή του Τεχνητού Υγροτόπου σε σχέση με τα Όρια Διάθεσης.

Η αξιολόγηση των διαφορετικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (Πίνακας 3) έδειξε ότι η χρήση ζεολίθου (Υπόστρωμα 2 και Υπόστρωμα 3) σε τεχνητούς υγροτόπους συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη μείωση του οργανικού φορτίου και των αμμωνιακών και φωσφορικών αλάτων των λυμάτων με στατιστικά σημαντικές διαφορές για όλες τις παραμέτρους που μετρήθηκαν (επίπεδο σημαντικότητας 95%). Η υψηλότερη μείωση του ρυπαντικού φορτίου παρατηρήθηκε στους υγροτόπους με επιφανειακό στρώμα ζεολίθου (Υπόστρωμα 2). Η αργιλοπυριτική δομή των ζεολίθων είναι αρνητικά φορτισμένη και έλκει κατιόντα τα οποία και δεσμεύει. Στους φυσικούς ζεολίθους, το αρνητικό φορτίο όπως εμφανίζεται στους συμμετρικούς πόρους των ορυκτών συγκρατεί τα κατιόντα στα οποία οφείλεται η Ικανότητα Εναλλαγής Κατιόντων (CEC). Η τρισδιάστατη κυψελωτή δομή των ζεολίθων επιτρέπει την είσοδο κατιόντων μεγάλων διαστάσεων όπως νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου, καθώς και ενώσεων ή ομάδων κατιόντων όπως αμμωνίας, νιτρικών και ανθρακικών ιόντων με αποτέλεσμα να μειώνει τη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα [9].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Η επίδραση του υποστρώματος των τεχνητών υγροτόπων στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου αστικών λυμάτων.

	TOC (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)
ΕΙΣΟΔΟΣ	100	1.75	12.87	2.4
Υπόστρωμα 1*	34.1	19.5	3.58	7.89
Υπόστρωμα 2*	24.2	15.8	2.3	6.66
Υπόστρωμα 3*	29.9	27.6	3.3	7.56

*Υπόστρωμα 1: Αμμοπηλώδες έδαφος

Υπόστρωμα 2: Αμμοπηλώδες έδαφος και ζεολίθος (4:1) με επιφανειακό στρώμα ζεολίθου

Υπόστρωμα 3: Αμμοπηλώδες έδαφος και ζεολίθος (4:1)

Η αξιολόγηση υγροτόπων με διαφορετική στάθμη υδάτων (**Πίνακας 4**) έδειξε στατιστικά σημαντικές διαφορές στη μείωση οργανικού φορτίου και αμμωνιακών ιόντων μεταξύ των υγροτόπων χαμηλής και υψηλής στάθμης υδάτων. Υψηλότερη μείωση του οργανικού φορτίου και των αμμωνιακών ιόντων παρατηρήθηκε στους υγροτόπους με χαμηλή στάθμη υδάτων (5 cm), ενώ μικρότερη αύξηση των νιτρικών παρατηρήθηκε σε υγροτόπους με υψηλή στάθμη υδάτων (10 cm).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Η επίδραση της στάθμης νερού των τεχνητών υγροτόπων στην μείωση του ρυπαντικού φορτίου αστικών λυμάτων.

	TOC (mg L⁻¹)	NO₃⁻ (mg L⁻¹)	NH₄⁺ (mg L⁻¹)	PO₄⁻³ (mg L⁻¹)
ΕΙΣΟΔΟΣ	100	1.75	12.87	2.4
Στάθμη 5 cm	26.4	31.2	2.96	6.87
Στάθμη 10 cm	32.4	10.7	3.22	7.89

Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση της στάθμης των υδάτων στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που τελικά επικρατούν στους υγροτόπους. Στους υγροτόπου με χαμηλή στάθμη υδάτων επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες που ευνοούν την οξείδωση και αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου καθώς και τη νιτροποίηση των αμμωνιακών με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής τους [10,11]. Αντίθετα στους υγροτόπους με υψηλότερη στάθμη υδάτων ευνοείται η ανάπτυξη αναγωγικών συνθηκών που ευνοούν την απονιτροποίηση [12] και τη μείωση της συγκέντρωσης νιτρικών δυσχεραίνοντας όμως την οξείδωση και μείωση των άλλων ρύπων [13]. Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η αποτελεσματικότητα μείωσης των φωσφορικών ήταν παρόμοια και ανεξάρτητη από το ύψος νερού στους υγροτόπους.

Η αξιολόγηση τη αποτελεσματικότητας των τεχνητών υγροτόπων σε ότι αφορά τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου αστικών λυμάτων έδειξε ότι υγρότοποι με υπόστρωμα που περιέχει ζεόλιθο και ιδιαίτερα όταν υπάρχει επιφανειακό στρώμα ζεολίθου μειώνουν αποτελεσματικότερα το οργανικό φορτίο των λυμάτων καθώς και τις συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου. Τεχνητοί υγρότοποι με χαμηλή στάθμη υδάτων είναι αποτελεσματικότεροι στη μείωση οργανικού φορτίου και αμμωνιακών, ενώ σε υγροτόπους με υψηλή στάθμη υδάτων ευνοείται η αναγωγή των νιτρικών. Με βάση τα παραπάνω η μείωση της συγκέντρωσης αμμωνιακών και νιτρικών στα αστικά λύματα μπορεί να ελεγχθεί με ρύθμιση της στάθμης των υδάτων στους υγροτόπους ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες επεξεργασίας των λυμάτων.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η μείωση του οργανικού φορτίου και των θρεπτικών αλάτων προσομοιωμένων αστικών λυμάτων με Φωτοκαταλυτικές Μεθόδους και Τεχνητούς Υγροτόπους. Τα αποτελέσματα, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, έδειξαν ότι:

- Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία των λυμάτων αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική, αφού επιτυγχάνεται μείωση του οργανικού φορτίου έως και 80%. Η μείωση αυτή καθιστά δυνατή και οικονομική την επεξεργασία των λυμάτων με Τεχνητούς Υγροτόπους, όπου επιτυγχάνεται περαιτέρω μείωση του οργανικού φορτίου έως και 75%, ως προς το φορτίο εισόδου των Τεχνητών Υγροτόπων. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, ο μελλοντικός συνδυασμός των μεθόδων είναι σε θέση να οδηγήσει σε συνολική μείωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων έως και 95%.
- Ο μελλοντικός συνδυασμός των παραπάνω μεθόδων επιπλέον μπορεί να οδηγήσει στη συνολική μείωση των αμμωνιακών ιόντων κατά 40% και των φωσφορικών ιόντων κατά 50%. Αντίθετα, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων αποδιδόμενη στις έντονες οξειδωτικές συνθήκες που οδηγούν στο μετασχηματισμό των αμμωνιακών ιόντων σε νιτρικά.
- Ο μελλοντικός συνδυασμός των δύο μεθόδων φαίνεται να είναι εφικτός, δημιουργώντας ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Η συνδυαστική δράση των δύο προαναφερομένων μεθόδων επεξεργασίας στην αντιμετώπιση της ρύπανσης που προκαλείται από τα αστικά λύματα, για οικισμούς που βρίσκονται σε περιοχές υψηλής ηλιοφάνειας παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- δυνατότητα αποτελεσματικής επεξεργασίας εκπλυμάτων με μεταβλητό ρυπαντικό και υδραυλικό φορτίο, καθώς και μεταβλητά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά,
- χρησιμοποίηση δύο φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για αποτελεσματική αντιμετώπιση του προβλήματος,
- χρησιμοποίηση των ήπιων μορφών ενέργειας,
- απολύμανση χωρίς της χρήση χλωρίου και υποκατάστατών του,
- η φωτοκαταλυτική επεξεργασία ως πρόδρομο στάδιο, επιφέρει σημαντική μείωση της απαιτούμενης επιφάνειας του τεχνητού υγρότοπου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η απαιτούμενη έκταση ενός Τεχνητού Υγροτόπου επιφανειακής ροής ανά ισοδύναμο κάτοικο υπολογίζεται στα 4-7 m², ενώ με το παραπάνω συνδυασμένο σύστημα η έκτασή του περιορίζεται κατά 1-2 m², με αποτέλεσμα και τη σημαντική μείωση του κόστους κατασκευής του.

Το έργο χρηματοδοτείται από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας και την Ευρωπαϊκή Ένωση, στα πλαίσια του Γ' Κοινοτικού Πλαισίου Στήριξης, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Ανταγωνιστικότητα, Μέτρο 8.3, Δράση 8.3.1, Έργο Π.Ε.Ν.Ε.Δ 2001.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Legrini O., E. Oliveros and A. Braun (1993) "Photochemical Processes for Water Treatment", **Chem. Rev.**, Vol. 93, pp.671
- 2 Blanco J, Malato S. Solar Detoxification. UNESCO, World Solar Programme, Natural Sciences, 1996-2005.
- 3 Goswami D.(2000). Solar photochemical applications. In Goswami DY, Kreith F, Kreider J, editors. **Principles of Solar Engineering**, Taylor and Francis, pp. 447-481.
- 4 M. Kositzi, I. Poullos, S. Malato, J. Caseres, A. Campos (2004). "Solar Photocatalytic Treatment of Synthetic Municipal Wastewater", **Water Research**, Vol. 38, pp.1147-1154
- 5 M. Kositzi, A. Antoniadis, I. Poullos, I. Kiridis, S. Malato (2004)"Solar Photocatalytic Treatment of Simulated Dyestuff Effluents", **Solar Energy**, Vol.77, 591-600.
- 6 Goswami G. (1995) "Engineering of the Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes", In **Advances in Solar Energy**, Ed by Boer KW, Vol. 10. American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, pp 165-209.
- 7 OECD Guidelines for Testing of Chemicals,Simulation Test-Aerobic Sewage Treatment 303A,1999.
- 8 Kim S,Geissen S,Vogelpohl (1997). A.Landfill leachate treatment by a photo-assisted fenton reaction.**Water Sci Technol**; Vol.35(4),pp.239-248.
- 9 Jorgensen T.C. and L.R. Weatherley. (2002). Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. **Water Research**, Vol. 37. pp. 1723–1728
- 10 Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtaris, Th., Charistos, D., Kassoli-Fournaraki, A. & Tsirambides, A. (2002): The uptake ability of the Greek natural zeolites. **Zeolite'02, 6th Int. Conf. Natural Zeolites**, Thessaloniki, Greece, 2002.
- 11 Kadlec, R.H. and R.L. Knight. (1996). **Treatment wetlands**. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- 12 Brodrick, S. J., P. Gullen, and W. Maher. (1988). Denitrification in a Natural Wetland Receiving Secondary Treated Effluent. *Water Research.*, Vol. 22(4), pp. 431-439.
- 13 Gambrell R. and W. Patrick. (1978). Chemical and microbiological properties of anaerobic soils and sediments. pp.375-423. In D. Hook and R. Crawford (eds.): **Plant Life in Anaerobic Environments**. Ann Arbor Sci. Pub. Inc., Ann Arbor, Michigan.