



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II – Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων



Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων με Φωτοκατάλυση
και Τεχνητούς Υγροτόπους: Σύγκριση
Βιβλιογραφικών και Πραγματικών Δεδομένων
Λειτουργίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Μουτάφη Λουίζα

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Ελένη Γρηγοροπούλου

Αθήνα, 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία θα ήταν αδύνατον να πραγματοποιηθεί χωρίς τη συμβολή και την υποστήριξη ορισμένων ανθρώπων και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ελένη Γρηγοροπούλου για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί της και την αμέριστη βοήθειά της σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Διονύσιο Ασημακόπουλο, ο οποίος μου γνωστοποίησε την ύπαρξη του ερευνητικού έργου στο οποίο εντάσσεται η περίπτωση μελέτης και μου έδωσε τη δυνατότητα συνεργασίας με την ερευνητική του ομάδα.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τη Δρ. Πατρίτσια Σταθάτου για τη συνεχή βοήθεια και παρακολούθηση της εργασίας. Χωρίς τις πολύτιμες συμβουλές της θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας και θα έχανα την ευκαιρία μίας άριστης και ευχάριστης συνεργασίας.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σταμάτη Αυλωνίτη, Υπεύθυνο για τις εγκαταστάσεις ύδρευσης και αποχέτευσης Οίας και Θηρασιάς της Δημοτικής Επιχείρησης Ύδρευσης και Αποχέτευσης Θήρας (ΔΕΥΑΘ) για τη βοήθεια που προσέφερε και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε γνωστοποιώντας μου πληροφορίες για τη λειτουργία της μονάδας της Θηρασιάς.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους δικούς μου ανθρώπους, τους γονείς μου, τον αδερφό μου και τους φίλους μου που με στήριξαν και με βοήθησαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για την προστασία του περιβάλλοντος και τη διασφάλιση της ισορροπίας των οικοσυστημάτων του πλανήτη, καθώς και της ποιότητας ζωής των ανθρώπων οδήγησε στην κατασκευή Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ). Τα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων διακρίνονται σε συμβατικά και μη συμβατικά σύμφωνα με το αν χρησιμοποιούνται ευρέως και εφαρμόζονται εδώ και πολλά χρόνια.

Τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ανήκουν στην κατηγορία των μη συμβατικών συστημάτων και χρησιμοποιούν φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες, οι οποίες πραγματοποιούνται όταν το υγρό απόβλητο έρχεται σε επαφή με το έδαφος, ορισμένα είδη φυτών, μικροοργανισμούς και την ατμόσφαιρα. Επίσης, τα φυσικά συστήματα αξιοποιούν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (π.χ. ηλιακή και αιολική ενέργεια) και αποτελούν οικονομική λύση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα. Παραδείγματα φυσικών συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων είναι η φωτοκατάλυση και οι τεχνητοί υγρότοποι.

Η φωτοκατάλυση ανήκει στις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ), οι οποίες βασίζονται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου που αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα για πολλές οργανικές ενώσεις. Η φωτοκατάλυση αποτελεί διεργασία, η οποία παρουσία καταλύτη εκμεταλλεύεται το φως (τεχνητό ή φυσικό) ώστε να επιταχύνει το ρυθμό της αντίδρασης. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε ομογενείς και ετερογενείς ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και τα αντιδρώντα. Για την ομογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται PhotoFenton ως καταλύτης, ενώ για την ετερογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2).

Οι τεχνητοί υγρότοποι είναι φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που αποτελούνται από ρηχές κλίνες που περιέχουν υλικό πλήρωσης και βλάστηση. Στους τεχνητούς υγροτόπους επιβιώνουν μικροοργανισμοί που συμβάλλουν στην απομάκρυνση των ρύπων. Οι τεχνητοί υγρότοποι διακρίνονται σε επιφανειακής ροής και σε υποεπιφανειακής ροής ανάλογα με το αν τα λύματα διέρχονται πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του υλικού πλήρωσης των κλινών. Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής χωρίζονται σε οριζόντιας και κατακόρυφης ροής ανάλογα με τον τρόπο τροφοδοσίας των λυμάτων.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναλύθηκαν οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου των συστημάτων της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων της μελέτης περίπτωσης (Θηρασιά). Διαπιστώθηκε ότι τους καλοκαιρινούς μήνες υπάρχει αύξηση της ογκομετρικής παροχής λυμάτων λόγω τουριστικής κίνησης στο νησί, ενώ παρατηρείται αύξηση οργανικού φορτίου που μπορεί να οφείλεται σε απόρριψη λυμάτων οικιακών βόθρων στα προς επεξεργασία λύματα. Ωστόσο, παρατηρούνται μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων (μεγαλύτερα από 70%) το καλοκαίρι (Απρίλιος έως Οκτώβριος) λόγω εκτεταμένης ακτινοβολίας.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων από υγρά αστικά απόβλητα για το σύστημα της μελέτης περίπτωσης (Θηρασιά) και για τα συστήματα επεξεργασίας αστικών λυμάτων που εντοπίστηκαν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση. Η κινητική σταθερά για τη φωτοκατάλυση στο σύστημα της μελέτης περίπτωσης είναι για το COD από $3.9 \cdot 10^{-8}$ L/mg/s έως $47 \cdot 10^{-8}$ L/mg/s, ενώ για πραγματικά αστικά λύματα της βιβλιογραφίας κυμαίνεται από $5.6 \cdot 10^{-7}$ L/mg/s έως $30 \cdot 10^{-7}$ L/mg/s. Στους τεχνητούς υγροτόπους της Θηρασιάς οι κινητικές σταθερές για το BOD, το COD και τον TP κυμαίνονται από $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ έως $28 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, από $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ έως $13 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ και από 0.5 cm/d έως 35 cm/d, αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τους τεχνητούς υγροτόπους της βιβλιογραφίας είναι $(4.8-32) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ για το BOD, $(4.0-28) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ για το COD και 0.13-6.6 cm/d για τον TP. Οι κινητικές σταθερές αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων στο σύστημα της Θηρασιάς είναι παραπλήσιες με αυτές των πιλοτικών συστημάτων της βιβλιογραφίας.

ABSTRACT

The need for wastewater treatment, in order to protect the environment and ensure the balance of the world's ecosystems and the quality of humans' life, has led to the construction of Wastewater Treatment Plants (WWTPs). Wastewater treatment systems are distinguished in conventional and non-conventional systems according to whether they are widely used and applied for many years.

Natural wastewater treatment systems belong to the category of non-conventional systems and make use of natural, biological and chemical processes that take place when wastewater comes into contact with the soil, certain plant species, microorganisms and the atmosphere. Natural systems also utilize renewable energy sources (such as solar and wind energy) and they are an economical solution for wastewater treatment compared to conventional systems. Photocatalysis and Constructed Wetlands are examples of natural wastewater treatment systems.

Photocatalysis belongs to Advanced Oxidation Processes (AOP), which involve the production of hydroxyl radicals that are powerful oxidants and can decrease the levels of organic pollutants in wastewater. Photocatalysis is a process that utilize artificial or solar irradiation in order to accelerate the rate of the reaction. Photocatalytic reactions are distinguished in homogeneous and heterogeneous according to the phase of the catalyst and the reactants. PhotoFenton is used as a catalyst for homogeneous photocatalysis, while titanium dioxide (TiO₂) is used for heterogeneous photocatalysis.

Constructed wetlands are natural wastewater treatment systems, which consist of shallow beds that contain porous media and vegetation. In constructed wetlands microorganisms contribute to the removal of pollutants. Constructed wetlands are distinguished in surface and subsurface flow constructed wetlands depending on whether the wastewater flows above or below the surface of the porous media. Subsurface constructed wetlands are divided into horizontal and vertical flow depending on how the wastewater is fed.

In the context of this study, the input and the output concentrations of photocatalysis and constructed wetlands of the case study (Thirasia) were analyzed. In the summer there is an increase in input flow of wastewater due to the tourism on the island, while there is an increase in the organic load which may be occurred due to the discharge of household sewage into the inflow wastewater. However, large amounts of pollutant removal (greater than 70%) are observed in the summer (April to October) due to extensive irradiation.

In the present study, the kinetic constants of the pollutant removal reactions for urban wastewater were calculated for the system of Thirasia and for the urban wastewater treatment systems from the bibliographic review. The kinetic constant for photocatalysis in the case study system ranges for COD from $3.9 \cdot 10^{-8}$ L/mg/s to $47 \cdot 10^{-8}$ L/mg/s, while for actual urban wastewaters the literature ranges from $5.6 \cdot 10^{-7}$ L/mg/s to $30 \cdot 10^{-7}$ L/mg/s. In the constructed wetlands of Thirasia, the kinetic constants

for BOD, COD and TP range from $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ to $28 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, from $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ to $13 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ and from 0.5 cm/d to 35 cm/d, respectively. The results for the constructed wetlands of the literature are $(4.8-32) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ for BOD, $(4.0-28) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ for COD and 0.13-6.6 cm/d for TP. The kinetic pollutant removal reactions constants in the system of Thirasia are similar to those of the pilot systems in the literature.

Πίνακας Περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT.....	5
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	11
1.1. Γενικά.....	11
1.2. Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων	12
1.3. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης.....	13
1.4. Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων.....	14
1.5. Επαναχρησιμοποίηση Υγρών Αποβλήτων.....	16
Κεφάλαιο 2. Στόχος και Διάρθρωση Διπλωματικής Εργασίας	19
2.1. Στόχος Διπλωματικής Εργασίας	19
2.2. Διάρθρωση Διπλωματικής Εργασίας.....	19
Κεφάλαιο 3. Θεωρητικό Υπόβαθρο	21
3.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης.....	21
3.1.1. Εισαγωγή	21
3.1.2. Κατηγορίες Φωτοκατάλυσης	22
3.1.2.1. Ομογενής Φωτοκατάλυση	22
3.1.2.2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση	22
3.1.3. Μηχανισμός Λειτουργίας Φωτοκατάλυσης.....	22
3.1.4. Παράγοντες που Επηρεάζουν το Μηχανισμό της Φωτοκατάλυσης	25
3.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων.....	28
3.2.1. Εισαγωγή	28
3.2.2. Κατηγορίες Τεχνητών Υγροτόπων	28
3.2.2.1. Τεχνητοί Υγρότοποι Επιφανειακής Ροής.....	28
3.2.2.2. Τεχνητοί Υγρότοποι Υποεπιφανειακής Ροής.....	29
3.2.3. Μηχανισμός Λειτουργίας Τεχνητών Υγροτόπων	33
Κεφάλαιο 4. Μεθοδολογικό Πλαίσιο	36
4.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης.....	36
4.1.1. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών.....	36
4.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων.....	37
4.2.1. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών.....	37
4.2.2. Υπολογισμός Πορώδους Τεχνητών Υγροτόπων	40

Κεφάλαιο 5. Μελέτη Περίπτωσης και Δεδομένα	41
5.1.1. Το Νησί της Θηρασιάς	41
5.1.2. Πρόβλημα Διαχείρισης Λυμάτων Θηρασιάς.....	42
5.1.3. Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Θηρασιάς.....	42
5.1.4. Δεδομένα που Χρησιμοποιήθηκαν στους Υπολογισμούς	50
Κεφάλαιο 6. Αποτελέσματα.....	51
6.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης.....	51
6.1.1. Ανάλυση Συγκεντρώσεων: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης	51
6.1.1.1. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	51
6.1.1.2. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	53
6.1.1.3. Αιωρούμενα Στερεά	55
6.1.2. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Βιβλιογραφίας	57
6.1.3. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης...	58
6.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων.....	58
6.2.1. Ανάλυση Συγκεντρώσεων: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης	58
6.2.1.1. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	58
6.2.1.2. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	61
6.2.1.3. Ολικός Φώσφορος.....	64
6.2.2. Ανάλυση Αποτελεσμάτων ως προς το Χρόνο Παραμονής.....	66
6.2.3. Υπολογισμός Πορώδους Υγροτόπων	67
6.2.4. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Βιβλιογραφίας	67
6.2.5. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης...	68
Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα-Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	70
7.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης.....	70
7.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων και με Συνδυασμό Φωτοκατάλυσης και Τεχνητών Υγροτόπων.....	71
7.3. Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα	73
Βιβλιογραφία	74
Παράρτημα Α	80
Παράρτημα Β	83
Παράρτημα Γ.....	90

ΚΑΤΑΓΟΛΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κατηγορίες υγρών αποβλήτων και παραδείγματα πηγών που τα προκαλούν.	11
Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροτόπων.	13
Πίνακας 3. Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων λυμάτων ανά τελική χρήση.	18
Πίνακας 4. Τυπικά χαρακτηριστικά υλικού πλήρωσης για τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής ροής.	40
Πίνακας 5. Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς.	50
Πίνακας 6. Υπολογισμένοι χρόνοι παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους.	50
Πίνακας 7. Κινητικές σταθερές φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική πρώτης τάξης.	57
Πίνακας 8. Κινητικές σταθερές φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική L-H.	57
Πίνακας 9. Κινητικές σταθερές φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική πρώτης τάξης στην ΕΕΛ της Θηρασιάς.	58
Πίνακας 10. Μέση τιμή ποσοστών απομάκρυνσης των BOD, COD και TP στους τεχνητούς υγροτόπους της ΕΕΛ της Θηρασιάς ανά χρονική περίοδο.	66
Πίνακας 11. Υπολογισμένα πορώδη τεχνητών υγροτόπων βιβλιογραφίας.	67
Πίνακας 12. Κινητικές σταθερές αντιδράσεων απομάκρυνσης BOD, COD και TP στους τεχνητούς υγροτόπους της βιβλιογραφίας.	68
Πίνακας 13. Κινητικές σταθερές αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων στους τεχνητούς υγροτόπους της ΕΕΛ της Θηρασιάς.	68
Πίνακας 14. Σύνοψη αποτελεσμάτων κινητικών σταθερών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική πρώτης τάξης για τη φωτοκατάλυση στην ΕΕΛ της Θηρασιάς και της βιβλιογραφίας.	71
Πίνακας 15. Σύνοψη αποτελεσμάτων κινητικών σταθερών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων στην ΕΕΛ Θηρασιάς και στα συστήματα της βιβλιογραφίας.	72

ΚΑΤΑΓΟΛΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης.	21
Εικόνα 2. Μηχανισμός ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο Photo-Fenton).	23
Εικόνα 3. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	24
Εικόνα 4. Τεχνητός υγρότοπος επιφανειακής ροής.....	29
Εικόνα 5. Τεχνητός υγρότοπος επιφανειακής ροής.....	29
Εικόνα 6. Τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής. Πάνω: για δευτεροβάθμια επεξεργασία; κάτω: για τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.	31
Εικόνα 7. Τεχνητός υγρότοπος υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής.....	31
Εικόνα 8. Τεχνητός υγρότοπος υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής.....	32
Εικόνα 9. Τεχνητός υγρότοπος υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής.....	33
Εικόνα 10. Τοποθεσία της νήσου Θηρασιάς.....	41
Εικόνα 11. Μέση ημερήσια ηλιοφάνεια Θηρασιάς.....	42
Εικόνα 12. Τοποθεσία ΕΕΛ σχετικά με τους οικισμούς του νησιού.....	43
Εικόνα 13. Διάγραμμα ροής ΕΕΛ Θηρασιάς.....	44
Εικόνα 14. Προεπεξεργασία ΕΕΛ Θηρασιάς.....	45
Εικόνα 15. Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης ΕΕΛ Θηρασιάς.....	46
Εικόνα 16. Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας ΕΕΛ Θηρασιάς.....	47
Εικόνα 17. Δεξαμενή Καθίζησης Φωτοκατάλυσης ΕΕΛ Θηρασιάς.....	47
Εικόνα 18. Τεχνητοί υγρότοποι ΕΕΛ Θηρασιάς.....	48
Εικόνα 19. Μονάδα υπερδιήθησης ΕΕΛ Θηρασιάς.....	49
Εικόνα 20. Περιοχή διάθεσης επεξεργασμένων λυμάτων ΕΕΛ Θηρασιάς.....	49
Εικόνα 21. Ογκομετρική παροχή στην είσοδο της ΕΕΛ της Θηρασιάς συναρτήσει χρόνου.....	50

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1. Γενικά

Η ρύπανση των υδατικών πόρων έχει απασχολήσει τον τελευταίο αιώνα όλες τις διεθνείς κοινωνικές και πολιτικές αρχές, καθώς και πληθώρα περιβαλλοντικών οργανισμών. Ρύπανση των υδάτων αποτελεί κάθε ανεπιθύμητη μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των επιφανειακών και υπόγειων υδατικών πόρων. Σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης αποτελούν τα αστικά και τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, καθώς και τα λύματα που προέρχονται από αγροτικές δραστηριότητες. Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει ορισμένα παραδείγματα πηγών που προκαλούν ρύπανση του νερού ανά κατηγορία υγρών αποβλήτων (Στυλιανός, 2006; Γαλανοπούλου, 2013; Λέκκα, 2013).

Πίνακας 1. Κατηγορίες υγρών αποβλήτων και παραδείγματα πηγών που τα προκαλούν (Νταρακάς, 2010).

Κατηγορίες Υγρών Αποβλήτων	Παραδείγματα Πηγών Ρύπανσης Υδάτων
Αστικά	<ul style="list-style-type: none">• Ύδατα που προέρχονται από κάλυψη οικιακών αναγκών• Εκροή αποχετεύσεων• Όμβρια ύδατα
Βιομηχανικά	Τοξικά και επικίνδυνα χημικά
Αγροτικά	Λιπάσματα και φυτοφάρμακα

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι αναγκαία για τη διασφάλιση της ισορροπίας των οικοσυστημάτων του πλανήτη και της ποιότητας ζωής των ανθρώπων. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην κατασκευή κατάλληλων έργων και εγκαταστάσεων. Οι εγκαταστάσεις αυτές, που ονομάζονται Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), είναι μονάδες στις οποίες γίνεται επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με στόχο την απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών από αυτά. Τα κυριότερα ανεπιθύμητα συστατικά είναι οι οργανικές ουσίες, τα αιωρούμενα στερεά, τα λίπη, τα έλαια και οι ανόργανες ουσίες. Τα αστικά υγρά απόβλητα συλλέγονται και οδηγούνται μέσω του συστήματος αποχέτευσης στις ΕΕΛ. Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα διατίθενται σε υδάτινους αποδέκτες (π.χ. θάλασσες και ποτάμια) ή επαναχρησιμοποιούνται για διάφορες χρήσεις (π.χ. άρδευση πρασίνου) (Νταρακάς, 2010).

Οι βασικές ρυπαντικές παράμετροι των αστικών λυμάτων είναι το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biological Oxygen Demand, BOD), το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) και τα Αιωρούμενα Στερεά (Suspended Sediments, SS). Επίσης, συνήθεις μετρούμενες παράμετροι είναι ο Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (Dissolved Organic Carbon, DOC), το Ολικό Άζωτο κατά Kjeldahl (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN) και ο Ολικός Φώσφορος (Total Phosphorus, TP). Οι

παράμετροι αυτές χαρακτηρίζουν την ποιότητα των λυμάτων, καθώς φανερώνουν την ύπαρξη ανεπιθύμητων συστατικών στα υγρά απόβλητα.

Τα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται ευρέως και εφαρμόζονται εδώ και πολλά χρόνια, ονομάζονται συμβατικά. Τα υγρά απόβλητα μπορούν να επεξεργαστούν με χημικές, βιολογικές ή φυσικές μεθόδους. Τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων κάνουν χρήση συνδυασμού αυτών των μεθόδων. Στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ανήκουν δεξαμενές καθίζησης, η μέθοδος της ενεργούς ιλύος και δεξαμενές σταθεροποίησης. Στην κατηγορία των συμβατικών μεθόδων ανήκει επίσης η χημική επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η οποία περιλαμβάνει διάφορες χημικές ή βιολογικές διεργασίες. Για την επεξεργασία λυμάτων με συμβατικά συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας τόσο στην κατασκευή (π.χ. σκυρόδεμα, χάλυβας) όσο και τη λειτουργία (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια) των συστημάτων αυτών. Επίσης, στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων παράγονται σημαντικές ποσότητες παραπροϊόντων (π.χ. ιλύος) που χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία. Ένα ακόμη μειονέκτημα των συμβατικών συστημάτων είναι η ανάγκη εξειδικευμένου προσωπικού, καθώς και το κόστος κατασκευής και λειτουργίας. Σε περιπτώσεις μικρών περιοχών το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας ενός βιολογικού καθαρισμού καθιστά αδύνατη την κατασκευή του. (Στυλιανός, 2006; Ζήσου, 2009; Γαλανπούλου, 2013; Λέκκα, 2013; Παρασκευόπουλος, 2017; Τσιχριντζής, χ.η.).

Τα μειονεκτήματα των συμβατικών συστημάτων τείνουν να εξαλειφθούν από τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

1.2. Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελούν μη συμβατικά συστήματα και χρησιμοποιούν φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες, οι οποίες πραγματοποιούνται όταν το υγρό απόβλητο έρχεται σε επαφή με το έδαφος, ορισμένα είδη φυτών, μικροοργανισμούς και την ατμόσφαιρα. Οι διεργασίες αυτές ορισμένες φορές είναι ίδιες με αυτές των συμβατικών συστημάτων, όπως η καθίζηση, η διήθηση, η μεταφορά αερίων, η προσρόφηση, η ιοντική εναλλαγή, η χημική κατακρήμνιση, η χημική οξείδωση και αναγωγή, καθώς και η βιολογική μετατροπή. Στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων πραγματοποιούνται και άλλες διεργασίες που δεν γίνονται στα συμβατικά συστήματα, όπως η φωτοσύνθεση, η φωτοοξείδωση και η πρόσληψη των ανεπιθύμητων συστατικών των λυμάτων από φυτά. Τα φυσικά συστήματα κάνουν χρήση μόνο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (π.χ. ηλιακή και αιολική ενέργεια). Σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα, τα φυσικά συστήματα δεν παράγουν παραπροϊόντα που χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία και σπατάλη ενέργειας. Ο βασικός λόγος που έχει στρέψει τις κοινωνίες στην κατασκευή φυσικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι το χαμηλό

κόστος κατασκευής και λειτουργίας τους σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα (Στυλιανός, 2006; Παρασκευόπουλος, 2017; Τσιχριντζής, χ.η.).

Τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες (Στυλιανός, 2006; Παρασκευόπουλος, 2017):

- Τα εδαφικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα οποία βασίζονται στο έδαφος και διακρίνονται σε: βραδείας εφαρμογής, ταχείας διήθησης, επιφανειακής ροής και σε συνδυασμό αυτών.
- Τα συστήματα τεχνητών δεξαμενών/λιμνών σταθεροποίησης, στα οποία πραγματοποιείται επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με μικροοργανισμούς.
- Τα συστήματα που βασίζονται στα υδροχαρή φυτά, όπως οι φυσικοί και τεχνητοί υγρότοποι.

Ο Πίνακας 2 δείχνει τα πλεονεκτήματα των τεχνητών υγροτόπων έναντι των συμβατικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αλλά και ορισμένα μειονεκτήματα.

Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνητών υγροτόπων (UN-HABITAT, 2008; Liu et al., 2015).

Πλεονεκτήματα Τεχνητών Υγροτόπων	Μειονεκτήματα Τεχνητών Υγροτόπων
Απλή κατασκευή	Απαιτήση μεγάλης έκτασης
Εκμετάλλευση φυσικών και ανανεώσιμων πόρων	Ειδικός σχεδιασμός για διαφορετικούς τύπους αποβλήτων και κλιμάτων
Χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης	
Οικονομική κατασκευή	
Εύκολη λειτουργία και συντήρηση	

1.3. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση είναι μία διεργασία που έχει εξελιχθεί τις τελευταίες δεκαετίες και αποτελεί μέθοδο αυξανόμενου ενδιαφέροντος παγκοσμίως. Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών, όπως η επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, η εφαρμογή της για αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και για κατασκευή αυτοκαθαριζόμενων κτηρίων (Γαλανοπούλου, 2013).

Η μελέτη του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης από τους Fujishima & Honda (1972) στην πρωτοποριακή εργασία τους για τη φωτο-ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση σκόνης (TiO_2) ως ηλεκτρόδιο ανόδου. Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε αφορμή για περαιτέρω έρευνα για τη χρήση του TiO_2 τόσο για την παραγωγή υδρογόνου όσο και για την οξείδωση οργανικών ρύπων (Δαρβίρη, 2012; Ραψομανίκης, 2017).

Για την απομάκρυνση των ρύπων από τα υγρά απόβλητα με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης απαιτείται η προσθήκη καταλύτη και η ακτινοβόλησή τους με φως. Ανάλογα με τη φάση που βρίσκεται ο καταλύτης, η φωτοκατάλυση χαρακτηρίζεται ως ομογενής (ο καταλύτης βρίσκεται σε υγρή φάση) ή ετερογενής (ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεή φάση). Επίσης, η ακτινοβόληση των λυμάτων μπορεί να γίνει με τη χρήση είτε τεχνητού είτε ηλιακού φωτός.

Η φωτοκατάλυση ως μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων άρχισε να χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια. Στη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί αρκετά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο αυτή. Στα πειράματα που εντοπίστηκαν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση της παρούσας εργασίας χρησιμοποιείται το TiO_2 ως καταλύτης (Herrera-Melián et al., 2008; Herrera-Melián et al., 2012; Chow et al., 2017), σε μορφή σκόνης (πιο συνήθης εφαρμογή TiO_2 P25 της εταιρείας Degussa). Επίσης, έχουν γίνει δοκιμές και με άλλους καταλύτες, όπως οι photoFenton και ferrioxalate (Antoniadis et al., 2007; Antoniadis et al., 2010; Herrera-Melián et al., 2012; Berberidou et al., 2017) σε μορφή διαλυμάτων. Σε ορισμένες δοκιμές έχει χρησιμοποιηθεί συνδυασμός TiO_2 με photoFenton ως καταλύτη σε μορφή διαλύματος (Antoniadis et al., 2010; Berberidou et al., 2017). Ως πηγές ακτινοβολίας για τη διεργασία της φωτοκατάλυσης έχουν διερευνηθεί είτε λάμπες UV (4 λάμπες x 10-15W) (Antoniadis et al., 2007; Herrera-Melián et al., 2008; Antoniadis et al., 2010; Chen et al., 2011; Herrera-Melián et al., 2012; Chow et al., 2017) με εύρος εντάσεων ακτινοβολίας από 3 έως 3.5mW/cm^2 και χρόνους παραμονής λυμάτων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα από 6 έως 48 ώρες, είτε το ηλιακό φως (Antoniadis et al., 2007; Herrera-Melián et al., 2008; Antoniadis et al., 2010; Berberidou et al., 2017) με εύρος εντάσεων ακτινοβολίας από 2.5 έως 5mW/cm^2 και χρόνους παραμονής στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα από μία έως δέκα ώρες. Όλοι οι φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες που εντοπίστηκαν από βιβλιογραφική ανασκόπηση της παρούσας εργασίας είναι συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (Continuous-Stirred Tank Reactor, CSTR), εκτός από τον αντιδραστήρα των Chen et al., 2011 ο οποίος είναι εμβολικής ροής (Plug Flow Reactor, PFR).

1.4. Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων

Οι τεχνητοί υγρότοποι αποτελούν σύστημα επεξεργασίας που χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια για τον καθαρισμό του νερού και έχει σχετικά μικρό κόστος κατασκευής και λειτουργίας σε σχέση με τους βιολογικούς καθαρισμούς ενεργούς ιλύος (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α). Η επεξεργασία λυμάτων με τεχνητούς υγροτόπους βασίζεται στη χρήση αναφυόμενων φυτών.

Οι πρώτοι υγρότοποι που φαίνεται να χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό του νερού ήταν στην αρχαία Κίνα το 2000 π.Χ.. Πιο πρόσφατα, τον 17^ο αιώνα, στο Παρίσι τα λύματα και η λάσπη οδηγούνταν από την πόλη σε κτήματα στα προάστια για

επεξεργασία. Ωστόσο, οι πρώτες μελέτες για τεχνητούς υγροτόπους πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1950. Αρχικά στο Ινστιτούτο Max Planck από την Kathe Seidel και αργότερα από κοινού με τον Rheinhold Kickuth από το Πανεπιστήμιο του Gottingen. Παρά το γεγονός ότι στη συνέχεια οι Seidel και Kickuth δούλεψαν ανταγωνιστικά, έθεσαν τις βάσεις για την ανάπτυξη της διεργασίας των τεχνητών υγροτόπων. Από τότε η κατασκευή τεχνητών υγροτόπων παρατηρείται σε πολλές περιοχές ανά τον κόσμο σε διάφορες κλίμακες. Κατά την περίοδο από το 1967 έως το 1969 κατασκευάστηκε το πρώτο σύστημα τεχνητού υγροτόπου μεγάλης κλίμακας για την επεξεργασία λυμάτων. Στην Ευρώπη οι τεχνητοί υγρότοποι αποτελούν πλέον συνηθισμένη επιλογή για την επεξεργασία λυμάτων. Το 1985 λειτουργούσαν μόλις δύο τεχνητοί υγρότοποι μεγάλης κλίμακας στην Ευρώπη, ενώ το 2007 ο αριθμός τους ξεπερνούσε τους 1,200. Πιο πρόσφατες καταμετρήσεις τεχνητών υγροτόπων στην Ευρώπη δείχνουν ότι τα συστήματα τεχνητών υγροτόπων έχουν ξεπεράσει τα 10,000 (UN-HABITAT, 2008; GWT, 2017; Παρασκευόπουλος, 2017).

Οι τεχνητοί υγρότοποι διαθέτουν υλικό πλήρωσης το οποίο αποτελείται από στρώσεις υλικών διαφορετικής κοκκομετρίας, όπως χαλίκια και άμμο, στην επιφάνεια του οποίου είναι τοποθετημένα φυτά, όπως καλάμια και ψαθί. Οι τεχνητοί υγρότοποι διακρίνονται σε επιφανειακής και υποεπιφανειακής ροής ανάλογα με τη ροή των λυμάτων. Αν τα λύματα ρέουν πάνω από την επιφάνεια του υλικού πλήρωσης, οι τεχνητοί υγρότοποι ονομάζονται επιφανειακής ροής, ενώ αν ρέουν κάτω από την επιφάνειά του είναι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής. Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής διακρίνονται, ανάλογα με τη διεύθυνση ροής των λυμάτων, σε κατακόρυφης και οριζόντιας ροής. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα συστήματα τεχνητών υγροτόπων που απαντώνται στη βιβλιογραφία.

Οι βιβλιογραφικές πηγές έχουν μελετήσει συστήματα που περιλαμβάνουν τεχνητούς υγροτόπους επιφανειακής ροής (π.χ. Antoniadis et al., 2007; Antoniadis et al., 2010), υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής (π.χ. Akrotos & Tsihrintzis, 2007), υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής (π.χ. Gikas et al., 2011) και υβριδικά συστήματα, τα οποία συνδυάζουν τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής κατακόρυφης και οριζόντιας ροής (π.χ. Cooper, 1999; Bulc, 2006; Gikas et al, 2007). Η βλάστηση που χρησιμοποιείται στους τεχνητούς υγροτόπους είναι συνήθως *Phragmites australis* (π.χ. Bulc, 2006; Akrotos & Tsihrintzis, 2007; Gikas et al, 2007; Melian et al., 2008; Gikas et al, 2011) και *Typha latifolia* (π.χ. Bulc, 2006; Akrotos & Tsihrintzis, 2007; Antoniadis et al., 2007; Antoniadis et al., 2010).

Έχουν διεξαχθεί μετρήσεις σε τεχνητούς υγροτόπους μεγάλης κλίμακας για επεξεργασία πραγματικών αστικών αποβλήτων (π.χ. Gikas et al., 2007; Gikas et al., 2011; Gikas & Tsihrintzis, 2014) εστιάζοντας κυρίως στην απομάκρυνση του BOD, του COD, του TKN, του αμμωνιακού αζώτου (Ammonia-nitrogen, $\text{NH}_4\text{-N}$), του TP και των SS.

Σχετικά με την παραγωγή πόσιμου νερού από επεξεργασία με τεχνητούς υγρότοπους έχουν μελετηθεί οι συγκεντρώσεις τριαλογονομεθανίων (trihalomethanes, THMs) και αλογοοξικών οξέων (haloacetic acids, HAA6) (οι οποίες δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 80μg/L και 60μg/L, αντίστοιχα) και έχουν επιτευχθεί ποσοστά απομάκρυνσης 45% και 63,6% (Chen et al., 2011). Επίσης έχει επιτευχθεί ποσοστό απομάκρυνσης αρσενικού μεγαλύτερο του 94% (Bundschuh et al., 2010).

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να μελετάται ο συνδυασμός των τεχνητών υγροτόπων και της φωτοκατάλυσης τόσο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων όσο και για την παραγωγή πόσιμου νερού. Η φωτοκατάλυση συνήθως προηγείται των τεχνητών υγροτόπων, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις ρύπων στην είσοδό τους (Antoniadis et al., 2007; Melian et al., 2008; Antoniadis et al., 2010; Herrera-Melián et al., 2012). Μόνο πιλοτικές μονάδες αυτού του συνδυασμού διεργασιών έχουν αναπτυχθεί και διερευνηθεί έως σήμερα (π.χ. Antoniadis et al., 2007; Herrera-Melián et al., 2008; Antoniadis et al., 2010; Chen et al., 2011; Herrera-Melián et al., 2012; Berberidou et al., 2017; Chow et al., 2017). Διαπιστώνεται ότι για καμία από τις υπάρχουσες πιλοτικές μονάδες δεν έχουν εξεταστεί οι επιδόσεις αυτού του συνδυασμού διεργασιών σχετικά με την παραγωγή ανακτημένου νερού που να πληροί ποιοτικά όρια για επαναχρησιμοποίηση.

Σχετικά με την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση φωτοκατάλυσης και τεχνητών υγροτόπων, έχουν διεξαχθεί πειράματα σε πραγματικά αστικά απόβλητα (π.χ. Antoniadis et al., 2007; Herrera-Melián et al., 2008; Antoniadis et al., 2010; Herrera-Melián et al., 2012) και σε συνθετικά απόβλητα (π.χ. Antoniadis et al., 2007; Antoniadis et al., 2010; Berberidou et al., 2017; Chow et al., 2017). Οι εκροές των διεργασιών αυτών βρίσκονται εντός των ορίων της σχετικής νομοθεσίας για απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες (ΦΕΚ 82B/94: Όροι διάθεσης των λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες και καθορισμός της ανώτερης τάξεως χρήσεως των υδάτων τους στο Νομό Θεσσαλονίκης) σε ότι αφορά στα νιτρικά και φωσφορικά ανιόντα (Antoniadis et al., 2007; Antoniadis et al., 2010; Berberidou et al., 2017), καθώς και στο COD και DOC (Antoniadis et al., 2007; Antoniadis et al., 2010).

1.5. Επαναχρησιμοποίηση Υγρών Αποβλήτων

Σύμφωνα με την ΚΥΑ 145116/11 (Ελληνική Δημοκρατία, 2011), η επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων ορίζεται ως «η εν γένει διαχείριση των υγρών αποβλήτων, έτσι ώστε να μπορούν να ανακτηθούν ως νερό με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους».

Η επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων έχει συγκεντρώσει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον πολλών χωρών που αναζητούν νέες πηγές υδατικών πόρων. Η αύξηση του πληθυσμού, η άνιση κατανομή και η ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδατικών πόρων οδήγησαν στην επαναχρησιμοποίηση

επεξεργασμένων λυμάτων στοχεύοντας στην αύξηση υδάτινων πόρων (Tchobanoglous et al., 2004).

Οι βασικές χρήσεις του ανακτημένου νερού από επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες (Tchobanoglous et al., 2004; Ελληνική Δημοκρατία, 2011; Σταθάτου 2017):

- ✓ Άρδευση: Διακρίνονται δύο τύποι άρδευσης ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας που αρδεύεται:
 - Η περιορισμένη άρδευση, που αφορά στην άρδευση αγροτικών εκτάσεων όπου καλλιεργούνται καρποί που δεν προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση ή καταναλώνονται μετά από θερμική ή άλλη επεξεργασία και που δεν έρχονται σε επαφή με το έδαφος κατά την καλλιέργεια ή τη συλλογή τους. Στις αρδευόμενες εκτάσεις απαγορεύεται η πρόσβαση του κοινού και η άρδευση με καταιονισμό.
 - Η απεριόριστη άρδευση, που αφορά στην άρδευση καλλιεργειών των οποίων προϊόντα τους προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, καθώς μπορούν να καταναλωθούν ακόμη και ωμά. Επιτρέπεται η πρόσβαση του κοινού σε αυτές τις περιοχές και δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη μέθοδο άρδευσης.
- ✓ Βιομηχανικές Δραστηριότητες: Η επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων για βιομηχανική χρήση βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες διεργασίες, όπως για ψύξη και αναπλήρωση νερού σε λέβητες.
- ✓ Τεχνητός Εμπλουτισμός Υπόγειων Υδροφορέων: Το ανακτημένο νερό χρησιμοποιείται για την τροφοδότηση υπόγειων υδροφορέων, με στόχο την αποθήκευση υδατικών πόρων, την ανύψωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα, την παρεμπόδιση ανάμιξης του θαλασσινού νερού με το γλυκό νερό στους παράκτιους υδροφορείς και τον έλεγχο πιθανών καθιζήσεων του εδάφους.
- ✓ Περιβαλλοντική Προστασία και Ενίσχυση Υπηρεσιών των Οικοσυστημάτων: Το ανακτημένο νερό αξιοποιείται για τη δημιουργία νέων ή την ενίσχυση υφιστάμενων υγροτόπων. Επίσης τα επεξεργασμένα λύματα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για την τροφοδότηση επιφανειακών και υπόγειων συστημάτων.
- ✓ Αστικές Μη Πόσιμες Χρήσεις: Η χρήση αυτή περιλαμβάνει αστικές και περιαστικές χρήσεις που αφορούν κυρίως την άρδευση αστικού και περιαστικού πρασίνου, δασικών εκτάσεων και χώρων αναψυχής, την πυρόσβεση και την παροχή τεχνητών λιμνών και σιντριβανιών.
- ✓ Πόσιμο Νερό: Το ανακτημένο νερό αναμιγνύεται με το ακατέργαστο πόσιμο νερό (έμμεση επαναχρησιμοποίηση για πόση) ή σπανίως διοχετεύεται απευθείας στο δίκτυο πόσιμου νερού (άμεση επαναχρησιμοποίηση για πόση). Οι ποσότητες ανακτημένου νερού που χρησιμοποιούνται για χρήση ως πόσιμο νερό είναι πολύ μικρές συγκριτικά με τις ποσότητες που αξιοποιούνται για τις υπόλοιπες χρήσεις.

Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα που προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση πρέπει να πληρούν συγκεκριμένα όρια ανάλογα με την τελική τους χρήση, όπως ορίζεται από την ΚΥΑ 145116/11 (Ελληνική Δημοκρατία, 2011) (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Όρια επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων λυμάτων ανά τελική χρήση (Ελληνική Δημοκρατία, 2011; Stathatou et al., 2015).

Τελική Χρήση	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	TP (mg/L)	TN (mg/L)
Περιορισμένη άρδευση	25	35	<ul style="list-style-type: none"> • 2 για ευαίσθητες περιοχές (ισοδύναμο πληθυσμό: 10,000-100,000) • 1 για ευαίσθητες περιοχές (ισοδύναμο πληθυσμό: πάνω από 100,000) 	45 (15 για ευαίσθητες περιοχές)
Απεριόριστη Άρδευση	10 για το 80% των δειγμάτων	10 για το 80% των δειγμάτων	<ul style="list-style-type: none"> • 2 για ευαίσθητες περιοχές (ισοδύναμο πληθυσμό: 10,000-100,000) • 1 για ευαίσθητες περιοχές (ισοδύναμο πληθυσμό: πάνω από 100,000) 	45 (15 για ευαίσθητες περιοχές)
Αστική χρήση	10 για το 80% των δειγμάτων	2 για το 80% των δειγμάτων		
Εμπλουτισμός υπόγειου υδροφορέα- Διήθηση- Επιφανειακή Εξάπλωση	25	35		
Εμπλουτισμός υπόγειου υδροφορέα- Φρεάτια Έγχυσης	10 για το 80% των δειγμάτων	2 για το 80% των δειγμάτων		
Βιομηχανική χρήση (νερό ψύξης μιας χρήσης)	25	35		
Βιομηχανική χρήση (εκτός νερού ψύξης μιας χρήσης)	10 για το 80% των δειγμάτων	10 για το 80% των δειγμάτων		

Κεφάλαιο 2. Στόχος και Διάρθρωση Διπλωματικής Εργασίας

2.1. Στόχος Διπλωματικής Εργασίας

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετώνται τα φυσικά συστήματα της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Συγκρίνεται η λειτουργία φυσικών συστημάτων που απαντώνται στη βιβλιογραφία με τη λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της νήσου Θηρασιάς (μελέτη περίπτωσης), η οποία αποτελεί την πρώτη εφαρμογή παγκοσμίως συνδυασμού φωτοκατάλυσης με τεχνητούς υγροτόπους για επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων σε μεγάλη κλίμακα.

Στόχος της εργασίας είναι να εξετάσει κατά πόσο η λειτουργία των φυσικών συστημάτων της μελέτης περίπτωσης (μεγάλη κλίμακα) προσεγγίζει τη λειτουργία των πιλοτικών συστημάτων που απαντώνται στη βιβλιογραφία, καθώς και να εντοπιστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των συστημάτων αυτών.

2.2. Διάρθρωση Διπλωματικής Εργασίας

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το θέμα της εργασίας, το πλαίσιο και η αναγκαιότητα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων καθώς και η χρήση φυσικών συστημάτων για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Επίσης, επισημαίνονται οι λόγοι επιλογής της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων για την επεξεργασία λυμάτων.

Στο παρόν Κεφάλαιο περιγράφεται ο σκοπός της εργασίας και η διάρθρωσή της.

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται μία σύντομη περιγραφή των διεργασιών της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων και παρουσιάζεται ο μηχανισμός και οι βασικές παράμετροι λειτουργίας των συστημάτων αυτών.

Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφεται το μεθοδολογικό πλαίσιο που εφαρμόστηκε για την εκτίμηση των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων στη φωτοκατάλυση και στους τεχνητούς υγροτόπους, καθώς και για τον προσδιορισμό του πορώδους του υλικού πλήρωσης των τεχνητών υγροτόπων. Παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν και οι παραδοχές που θεωρήθηκαν στους υπολογισμούς.

Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφεται η Μελέτη Περίπτωσης και τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν, όπως οι χρόνοι παραμονής των λυμάτων στα συστήματα της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων, καθώς και το πορώδες και το ύψος του υλικού πλήρωσης των τεχνητών υγροτόπων.

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθοδολογίας στα συστήματα τόσο της μελέτης περίπτωσης όσο και της

βιβλιογραφίας. Οι ρύποι που μελετώνται είναι το BOD, COD και SS για τη φωτοκατάλυση και BOD, COD και TP για τους τεχνητούς υγροτόπους.

Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων και προτείνονται ιδέες για περαιτέρω έρευνα και συνέχιση της εργασίας.

Η εργασία ολοκληρώνεται με την παράθεση τριών παραρτημάτων στα οποία παρουσιάζονται τα υπόλοιπα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή της μεθοδολογίας στη μελέτη περίπτωσης και στη βιβλιογραφία και η μέθοδος της μη γραμμικής παλινδρόμησης που χρησιμοποιήθηκε (Παράρτημα Γ). Το Παράρτημα Α και το Παράρτημα Β περιλαμβάνουν τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου των συστημάτων της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων τόσο της μελέτης περίπτωσης όσο και για τη βιβλιογραφία. Για την περίπτωση των συστημάτων της βιβλιογραφίας παρουσιάζονται επίσης τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά των τεχνητών υγροτόπων και ο χρόνος παραμονής των λυμάτων σε αυτούς, καθώς και ο χρόνος παραμονής τους στη φωτοκατάλυση.

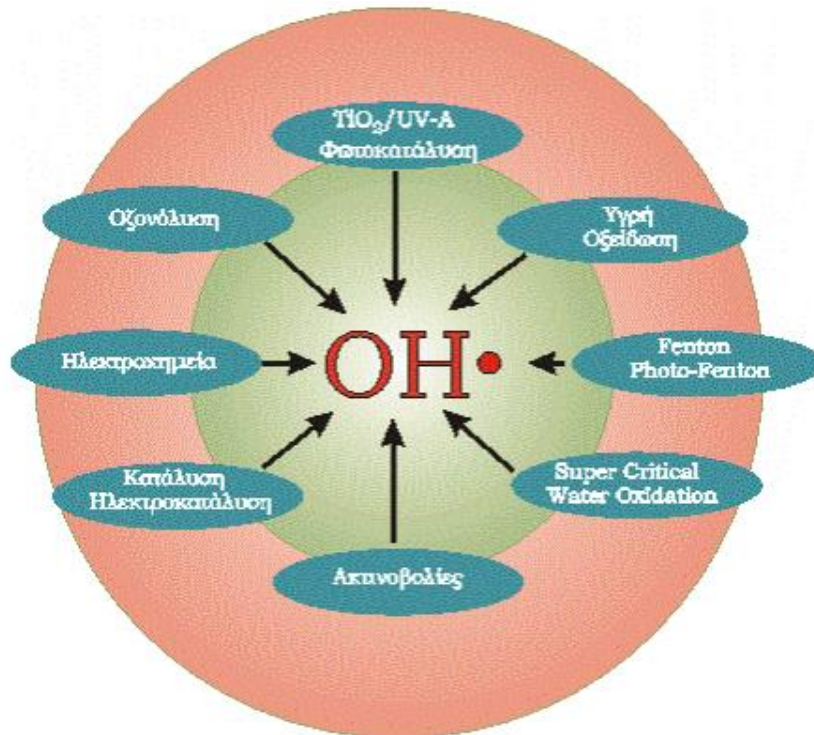
Κεφάλαιο 3. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μία σύντομη περιγραφή των θεωρητικών εννοιών, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση και την παρακολούθηση του μεθοδολογικού πλαισίου που αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 3. Οι έννοιες αυτές αφορούν τη φωτοκατάλυση και τους τεχνητούς υγροτόπους ως φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

3.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης

3.1.1. Εισαγωγή

Ένας σύγχρονος τρόπος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι με τεχνολογίες που κάνουν χρήση μεθόδων όπως η οζονόλυση, η ετερογενής και ομογενής φωτοκατάλυση, η υγρή οξείδωση και η ηλεκτροχημική οξείδωση. Οι τεχνολογίες αυτές ονομάζονται «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης-ΠΟΜΑ» (Advanced Oxidation Processes, AOP) (Εικόνα 1). Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), οι οποίες αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα για πολλές οργανικές ενώσεις. Σε αυτή την κατηγορία μεθόδων ανήκει και η φωτοκατάλυση.



Εικόνα 1. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Βλυσίδης, 2015).

Η φωτοκατάλυση (Photocatalysis, Ph) αποτελεί μία διεργασία η οποία, παρουσία καταλύτη, εκμεταλλεύεται το φως ώστε να επιταχυνθεί ο ρυθμός της αντίδρασης. Καταλύτης είναι μία ουσία η οποία διεγείρεται από το φως και μειώνει την ενέργεια

ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ο καταλύτης αποτελεί μία ουσία που δεν συμμετέχει στην αντίδραση, δηλαδή δεν καταναλώνεται σε αυτή. Τα αντιδρώντα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης προσκολλώνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση της επεξεργασίας λυμάτων, αντιδρώντα είναι οι ρύποι που υπάρχουν σε αυτά και απαιτείται να απομακρυνθούν. Στη διεργασία της φωτοκατάλυσης γίνεται χρήση τεχνητού καθώς και ηλιακού φωτός υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας (Chen et al., 2011; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β; Ζουμπούλης κ.α., 2015; GENS, 2017).

3.1.2. Κατηγορίες Φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση την φάση στην οποία βρίσκονται τα αντιδρώντα και ο καταλύτης στο διάλυμα. Οι δύο αυτές κατηγορίες είναι η ομογενής και η ετερογενής φωτοκατάλυση.

3.1.2.1. Ομογενής Φωτοκατάλυση

Στην ομογενή φωτοκατάλυση τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, την υγρή. Οι οργανικοί ρύποι που είναι τα αντιδρώντα της αντίδρασης επεξεργασίας λυμάτων έρχονται σε επαφή με το αντιδραστήριο Fenton, το οποίο αποτελεί τον καταλύτη της αντίδρασης. Το αντιδραστήριο Fenton αποτελεί μίγμα κατιόντος σιδήρου (Fe^{+2}) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Η αποτελεσματικότητα του αντιδραστήριου Fenton, καθώς και η απόδοση της διεργασίας αυξάνονται με το φωτισμό του συστήματος της φωτοκατάλυσης με τεχνητό ή ηλιακό φως. Σε αυτή την περίπτωση ο καταλύτης ονομάζεται αντιδραστήριο Photo-Fenton. Λόγω της αξιοποίησης της ενέργειας του φωτός δημιουργούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου και επιταχύνεται η φωτοκαταλυτική αντίδραση.

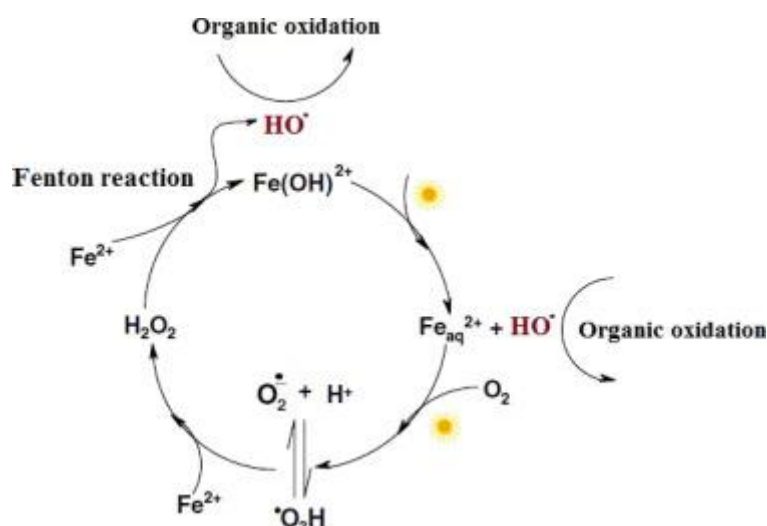
3.1.2.2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Σε αυτή την κατηγορία φωτοκατάλυσης η φάση των αντιδρώντων και του καταλύτη είναι διαφορετική. Τα λύματα βρίσκονται σε υγρή φάση, ενώ ο καταλύτης σε στερεή. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ημιαγωγοί, όπως TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS . Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) θεωρείται ο πιο αποτελεσματικός και φιλικός προς το περιβάλλον φωτοκαταλύτης και συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, παρουσιάζει μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Επίσης, έχει τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και τη φωτοδιάβρωση, γεγονός που τον καθιστά ανακυκλώσιμο. Επιπροσθέτως, το TiO_2 είναι χημικά και βιολογικά αδρανές και έχει χαμηλό κόστος παραγωγής.

3.1.3. Μηχανισμός Λειτουργίας Φωτοκατάλυσης

Στην **ομογενή φωτοκατάλυση**, δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$) λόγω της οξειδωτικής ικανότητας του αντιδραστήριου Photo-Fenton. Οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση (1) (Μαντζαβίνος, 2015β), η οποία είναι αυθόρμητη και μπορεί να πραγματοποιηθεί απουσία φωτός. Κατά τον

φωτισμό με υπεριώδη ακτινοβολία (200-400nm) πραγματοποιείται η αντίδραση (2) (Μαντζαβίνος, 2015β. Στην αντίδραση (2) τα τρισθενή ιόντα σιδήρου ανάγονται με τη βοήθεια του φωτός και παράγουν περισσότερες ρίζες υδροξυλίου. Οι ρίζες υδροξυλίου στη συνέχεια αντιδρούν με τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα. Στην Εικόνα 2 αναπαρίσταται σχηματικά ο μηχανισμός λειτουργίας της ομογενούς φωτοκατάλυσης με το αντιδραστήριο Photo-Fenton ως καταλύτη. Τέλος, με το φωτισμό του συστήματος της φωτοκατάλυσης, μειώνεται η παραγόμενη ποσότητα λάσπης και επιτυγχάνεται πλήρης οξειδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων.



Εικόνα 2. Μηχανισμός ομογενούς φωτοκατάλυσης (αντιδραστήριο Photo-Fenton) (Spasiano et al., 2015).



όπου Fe^{+2} : Δισθενής σίδηρος

H_2O_2 : Υπεροξείδιο του υδρογόνου

Fe^{+3} : Τρισθενής σίδηρος

HO^\bullet : Ρίζα υδροξυλίου

HO^- : Ανιόν υδροξυλίου



όπου Fe^{+3} : Τρισθενής σίδηρος

H_2O_2 : Υπεροξείδιο του υδρογόνου

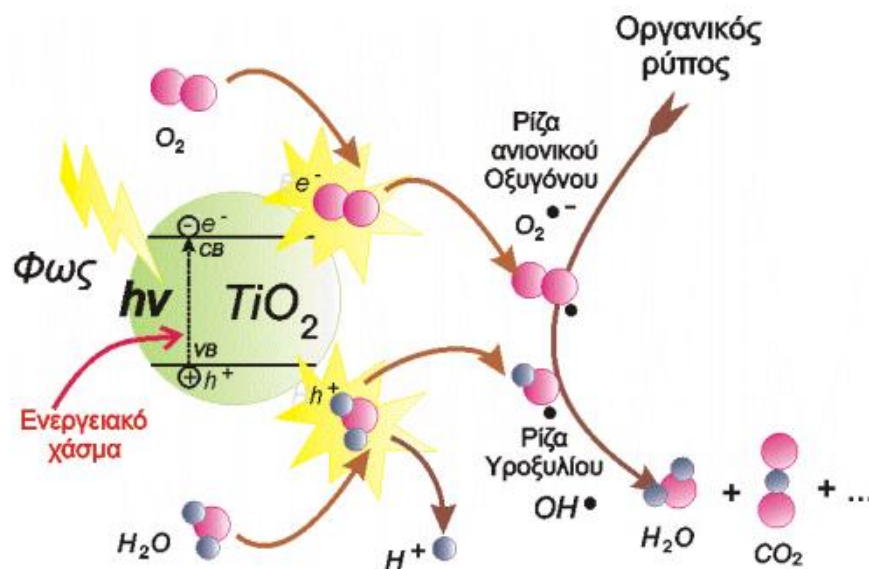
$h\nu$: Ακτινοβολία

Fe^{+2} : Δισθενής σίδηρος

HO^\bullet : Ρίζα υδροξυλίου

H⁺: Κατιόν υδρογόνου

Στην **ετερογενή φωτοκατάλυση**, οι ημιαγωγοί, όπως το TiO₂, έχουν τη ζώνη σθένους που είναι πληρωμένη με ηλεκτρόνια και τη ζώνη αγωγιμότητας που δε διαθέτει ηλεκτρόνια. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο αυτών ζωνών είναι 3,2eV και αντιστοιχεί σε ακτινοβολία μικρότερη των 400nm. Αρχικά, με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) γίνεται απορρόφηση φωτονίων ενέργειας μεγαλύτερης από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Έτσι, μετακινούνται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας θετικές οπές στη ζώνη σθένους και αρνητικά φορτισμένα σημεία στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα φορτία που δημιουργούνται μπορούν να επανασυνδυαστούν ή να αντιδράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων (νερό) σχηματίζοντας οξειδωτικές ρίζες. Αν τα φορτία επανασυνδυαστούν ελευθερώνεται η ενέργεια που προέρχεται από την απορρόφηση των φωτονίων σε μορφή θερμότητας. Στόχος του φωτοκαταλύτη είναι να συμβάλλει στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων μεταξύ των διεγερμένων ηλεκτρονίων και των οξειδωτικών μέσων (Αντίδραση (3)) (Μαντζαβίνος, 2015α) ή/και μεταξύ των θετικών οπών με τα αναγωγικά μέσα προς παραγωγή οξειδωμένων προϊόντων (Αντίδραση (4)) (Μαντζαβίνος, 2015α). Στην Εικόνα 3 φαίνεται ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Κόντος, 2009; Δαρβίρη, 2012; Lazar et al., 2012; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β; Ibhaddon & Fitzpatrick, 2013; Αθανασίου, 2014).



Εικόνα 3. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Βλυσίδης, 2015)

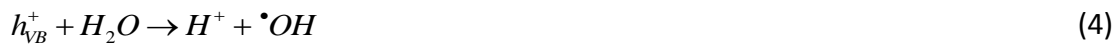


Όπου

e_{CB}^- : Φωτοηλεκτρόνια

O_2 : Μοριακό οξυγόνο

$O_2^{\cdot -}$: Ρίζα ανιονικού οξυγόνου



Όπου

$h_{\nu B}^+$: Φωτοηλεκτρόνια

H_2O : Νερό

H^+ : Κατιόν υδρογόνου

$\cdot OH$: Ρίζα υδροξυλίου

Οι παραγόμενες ελεύθερες ρίζες συμβάλλουν στην αποικοδόμηση οργανικών μορίων. Μετά από πολλά στάδια αντίδρασης λαμβάνονται ως τελικά προϊόντα διοξείδιο του άνθρακα και νερό, σύμφωνα με την Αντίδραση (5) (Μαντζαβίνος, 2015α).



Όπου

RH : Οργανικός ρύπος

$\cdot OH$: Ρίζα υδροξυλίου

CO_2 : Διοξείδιο του άνθρακα

H_2O : Νερό

3.1.4. Παράγοντες που Επηρεάζουν το Μηχανισμό της Φωτοκατάλυσης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το μηχανισμό της φωτοκατάλυσης περιγράφονται εν συντομία στην ενότητα αυτή:

➤ Συγκέντρωση Καταλύτη

Η οξείδωση των οργανικών ενώσεων επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του καταλύτη και λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της σε μία συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη στο διάλυμα. Η συγκεκριμένη αυτή ποσότητα εξαρτάται τόσο από τη γεωμετρία του αντιδραστήρα όσο και από τη συγκέντρωση του ρύπου. Ο καταλύτης θα πρέπει να βρίσκεται σε πλήρη επαφή με τους ρύπους ώστε να επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης (Malato et al., 2009; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ Οξυγόνο

Η παρουσία οξυγόνου στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συμβάλλει στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων του ρύπου. Καθώς το οξυγόνο ανάγεται στην επιφάνεια του καταλύτη, παράγεται υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο αποτελεί οξειδωτικό μέσο. Επιπροσθέτως, το οξυγόνο που διοχετεύεται στον αντιδραστήρα βοηθά στην ανάδευση του διαλύματος οδηγώντας στην καλύτερη επαφή των λυμάτων με τον καταλύτη (Malato et al., 2009; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ pH

Το pH καθορίζει την οξείδωση των οργανικών ενώσεων, καθώς επηρεάζεται η δράση του TiO_2 . Το pH για την πραγματοποίηση της φωτοκατάλυσης προτιμάται να είναι όξινο. Κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο του TiO_2 ($4,5 < pH < 7$), το οποίο καθορίζεται από τη μέθοδο παραγωγής του, εμποδίζεται η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, επειδή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παράγονται πολλά ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία υιοθετούν διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το pH του διαλύματος, η επιλογή του pH πρέπει να γίνεται προσεκτικά. Αν ληφθεί υπόψη μόνο ο ρυθμός οξείδωσης του αρχικού υποστρώματος θα οδηγήσει σε λανθασμένη επιλογή τιμής pH. Ο καθορισμός του pH επιτυγχάνεται με την προσθήκη οξέος ή βάσης στο διάλυμα (Malato et al., 2009; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ Θερμοκρασία

Η φωτοκατάλυση επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από τη θερμοκρασία του διαλύματος. Η ενέργεια ενεργοποίησης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι πολύ μικρή για θερμοκρασιακό εύρος από $20^{\circ}C$ έως $80^{\circ}C$ καθώς η διέγερση των φωτονίων δεν απαιτεί θέρμανση. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η ενέργεια ενεργοποίησης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αυξάνεται και παρατηρείται μείωση του ρυθμού της. Με την αύξηση της θερμοκρασίας περιορίζεται η διαλυτότητα του οξυγόνου, επηρεάζοντας την κινητική της αντίδρασης (Malato et al., 2009; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ Είδος και Συγκέντρωση Υποστρώματος

Η συγκέντρωση του αποβλήτου κατά την είσοδό του στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα παίζει καθοριστικό ρόλο για τον ρυθμό οξείδωσης των οργανικών ενώσεων που περιλαμβάνει. Όσο προχωράει η αντίδραση τόσο μειώνεται ο ρυθμός της, καθώς τα σωματίδια του καταλύτη πληρώνονται από τα συστατικά ώστε να οξειδωθούν. Για να επιτευχθεί πλήρης οξείδωση απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων προκαλεί κορεσμό στην επιφάνεια του καταλύτη και μειώνει το ρυθμό της φωτοκατάλυσης (Malato et al., 2009; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ Ένταση Ακτινοβολίας

Η ένταση της ακτινοβολίας επηρεάζει τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής των λυμάτων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα. Η μεγάλη ένταση ακτινοβολίας

μειώνει τους χρόνους παραμονής που απαιτούνται για την απομάκρυνση των ρύπων. Σε περίπτωση, όμως, τεχνητού φωτισμού αυξάνει το ενεργειακό κόστος της φωτοκατάλυσης και την καθιστά ενεργειακά και οικονομικά ασύμφορη. Σε περίπτωση φωτισμού με ηλιακή ακτινοβολία, η ένταση της ακτινοβολίας μεταβάλλεται ανάλογα με τις εποχές του χρόνου. Η φωτοκατάλυση δεν εκμεταλλεύεται όλο το σύνολο της ακτινοβολίας αλλά μόνο το ποσοστό της υπεριώδους που αντιστοιχεί στο 5-6% της συνολικής (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ Σχεδιασμός Αντιδραστήρα

Η φωτοκατάλυση απαιτεί ομοιόμορφη ακτινοβολία του διαλύματος για να οξειδωθούν πλήρως οι οργανικές ενώσεις. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητος ο κατάλληλος σχεδιασμός του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας πρέπει να αναδεύεται και να έχει μεγάλη αναλογία επιφάνειας ανά όγκο ώστε να εκτίθεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσό ενεργού καταλύτη στη φωτισμένη επιφάνεια (Αθανασίου, 2014).

➤ Επιφάνεια και Ποσότητα Καταλύτη

Έχει διαπιστωθεί ότι ο ρυθμός της οξείδωσης αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη, με μέγιστο μία τιμή συγκέντρωσης του καταλύτη. Η τιμή του μεγίστου εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, καθώς για τη βέλτιστη λειτουργία πρέπει όλα τα σωματίδια του καταλύτη να έρχονται σε πλήρη επαφή με την ακτινοβολία. Όσον αφορά στην επιφάνεια του καταλύτη, η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια εξασφαλίζει μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης. Η προσθήκη του καταλύτη ως αιώρημα προσφέρει τη μέγιστη δυνατή επαφή του με τους προς διάσπαση ρύπους (Malato et al., 2009; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ Προσθήκη Οξειδωτικού H₂O₂

Η προσθήκη οξειδωτικού ενισχύει τη φωτοκατάλυση καθώς παράγονται περισσότερες ρίζες ·OH και εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του αποβλήτου. Μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂ επιφέρει μείωση του ρυθμού της οξείδωσης (Malato et al., 2009; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

Η ετερογενής φωτοκαταλυτική δράση ενισχύεται με την ύπαρξη ιόντων σιδήρου, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα του συστήματος TiO₂/H₂O₂ και μειώνοντας με τον τρόπο αυτό την απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη. Το σύστημα TiO₂/Fe³⁺/H₂O₂ αποτελεί ένα καινοτόμο και αποτελεσματικό σύστημα για επεξεργασία αστικών λυμάτων (Antoniadis et al., 2010).

3.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων

3.2.1. Εισαγωγή

Οι τεχνητοί υγρότοποι (Constructed Wetlands, CWs) αποτελούν ένα φυσικό και χαμηλού κόστους σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Επίσης, οι τεχνητοί υγρότοποι είναι τεχνολογικά προηγμένο σύστημα σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα οποία περιλαμβάνουν διεργασίες όπως, καθίζηση, αερισμό για οξείδωση των οργανικών ουσιών, φιλτράρισμα. Συμβατικά συστήματα αποτελούσαν για πολλά χρόνια τη μόνη λύση για τη διαχείριση των λυμάτων. Ωστόσο, το σύστημα των τεχνητών υγροτόπων μιμείται τον τρόπο λειτουργίας των φυσικών υδάτινων οικοσυστημάτων. Οι τεχνητοί υγρότοποι είναι ρηχές κλίνες που περιέχουν κατάλληλο υλικό πλήρωσης, όπως άμμο ή χαλίκια και βλάστηση (καλάμια, βούρλα, ψαθί). Στους τεχνητούς υγροτόπους επικρατούν συνθήκες (θερμοκρασίας, pH και αερισμού) που συμβάλλουν στην ανάπτυξη μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί υποβοηθούν τον καθαρισμό του νερού. Τα λύματα ρέουν κατά μήκος της κλίνης πάνω ή μέσα από την επιφάνεια του υποστρώματος (Agency, 1993; UN-HABITAT, 2008).

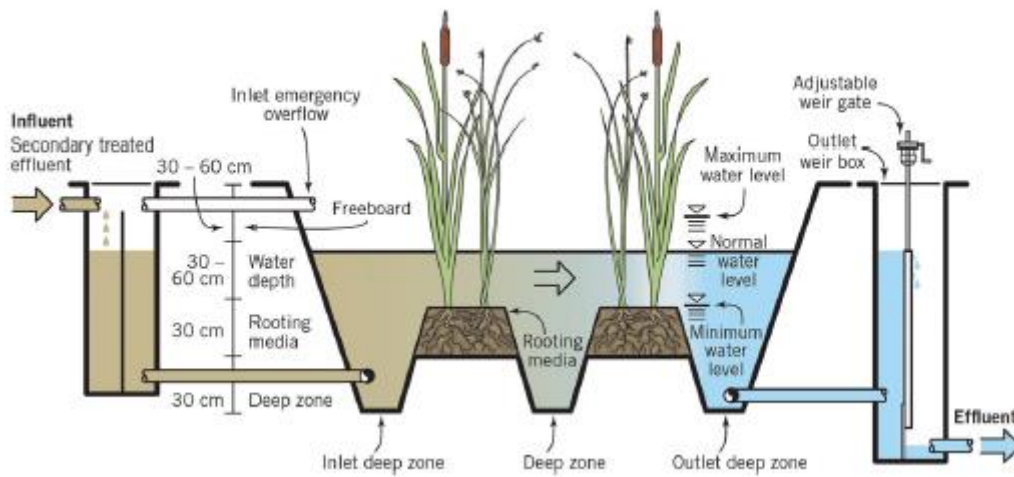
3.2.2. Κατηγορίες Τεχνητών Υγροτόπων

Οι τεχνητοί υγρότοποι διακρίνονται σε επιφανειακής ροής ή ελεύθερης επιφάνειας (Free Water Surface, FWS) και σε υποεπιφανειακής ροής (Subsurface Flow, SSF) σύμφωνα με το αν τα λύματα διέρχονται πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του υλικού πλήρωσης των κλινών.

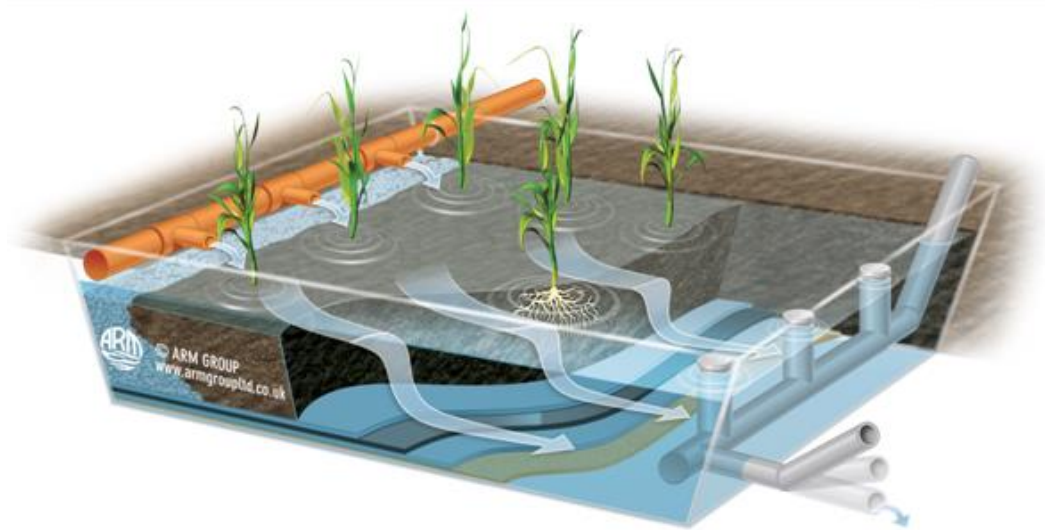
3.2.2.1. Τεχνητοί Υγρότοποι Επιφανειακής Ροής

Οι τεχνητοί υγρότοποι επιφανειακής ροής μοιάζουν με τους φυσικούς υγροτόπους στην εμφάνιση και απαιτούν μεγάλη επιφάνεια για την κατανομή του νερού. Συνήθως χρησιμοποιούνται για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων. Οι τεχνητοί υγρότοποι επιφανειακής ροής αποτελούνται από κλίνες ή κανάλια με αναφυόμενη βλάστηση και μικρό βάθος νερού. Οι τεχνητοί υγρότοποι επιφανειακής ροής περιέχουν άμμο ή χαλίκια ως υπόστρωμα, ενισχύοντας την ανάπτυξη μικροοργανισμών που συμβάλλουν στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Τα λύματα πριν εισέλθουν στους τεχνητούς υγροτόπους επιφανειακής ροής συνήθως έχουν υποστεί προεπεξεργασία, όπως εσχάρωση και εξάμμωση. Κατόπιν, τα υγρά απόβλητα εισέρχονται στον τεχνητό υγρότοπο και κατευθύνονται προς την έξοδο του λόγω της μικρής κλίσης του συστήματος και της συνεχούς ροής εισόδου. Η εκροή των τεχνητών υγροτόπων υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για την απολύμανση της τελικής εκροής του συστήματος. Από την επιφάνεια των τεχνητών υγροτόπων επιφανειακής ροής μεταφέρεται οξυγόνο στα προς επεξεργασία λύματα. Για το λόγο αυτό παρατηρείται ότι τα λύματα κοντά στον πυθμένα βρίσκονται σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ το στρώμα κοντά στην επιφάνεια

βρίσκεται υπό αερόβιες συνθήκες. Μειονέκτημα της κατηγορίας αυτής είναι το έντονο πρόβλημα προσέλκυσης κουνουπιών λόγω των λιμναζόντων νερών. Τέλος, τα συστήματα αυτά συμβάλλουν στη δημιουργία καταφυγίου για την πανίδα και τη χλωρίδα που ευδοκιμεί και στους φυσικούς υγροτόπους (Crites et al., 2006; Kadlec & Wallace, 2008; UN-HABITAT, 2008; Μανιός, 2009; Vymazal, 2010; Dotro et al., 2017). Στην Εικόνα 4 και την Εικόνα 5 φαίνονται τεχνητοί υγροτόποι επιφανειακής ροής σε σχηματική αναπαράσταση.



Εικόνα 4. Τεχνητός υγρότοπος επιφανειακής ροής (Dotro et al., 2017)



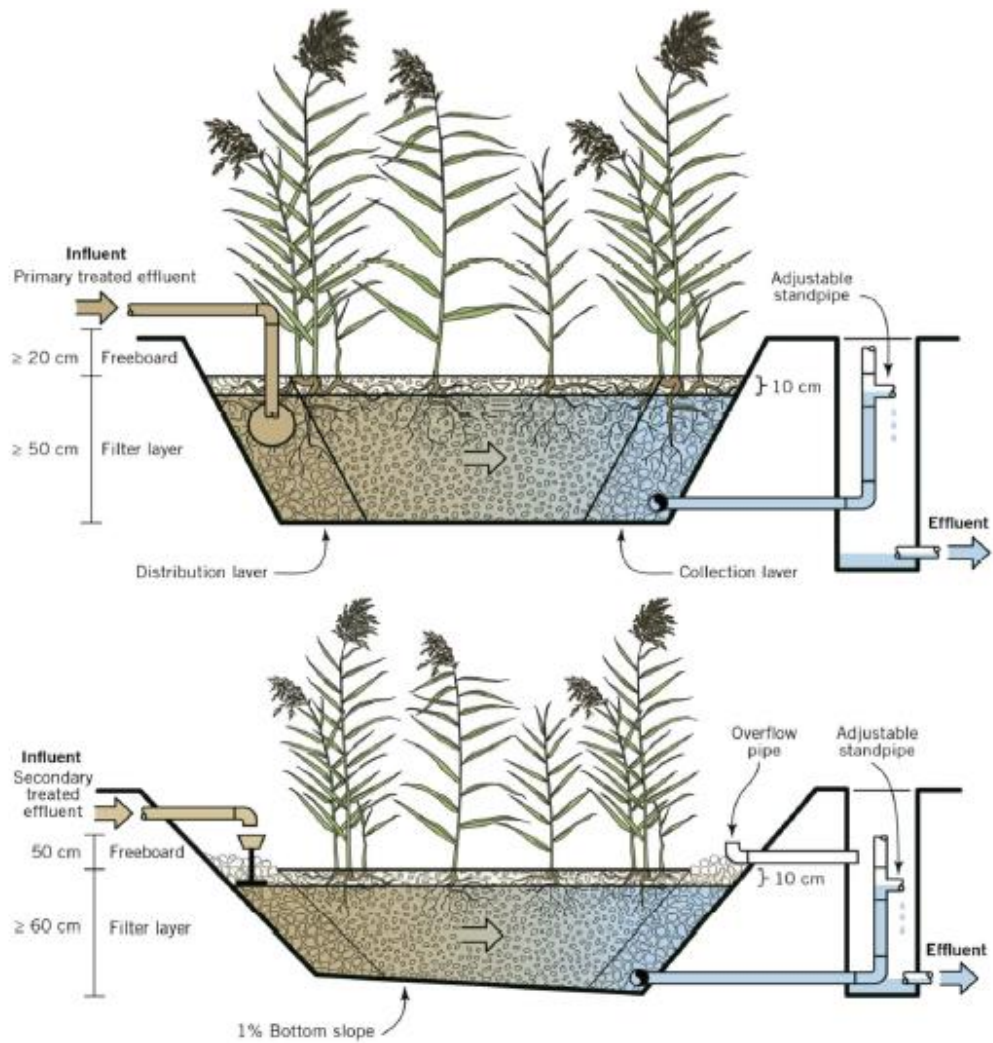
Εικόνα 5. Τεχνητός υγρότοπος επιφανειακής ροής (GWT, 2017)

3.2.2.2. Τεχνητοί Υγρότοποι Υποεπιφανειακής Ροής

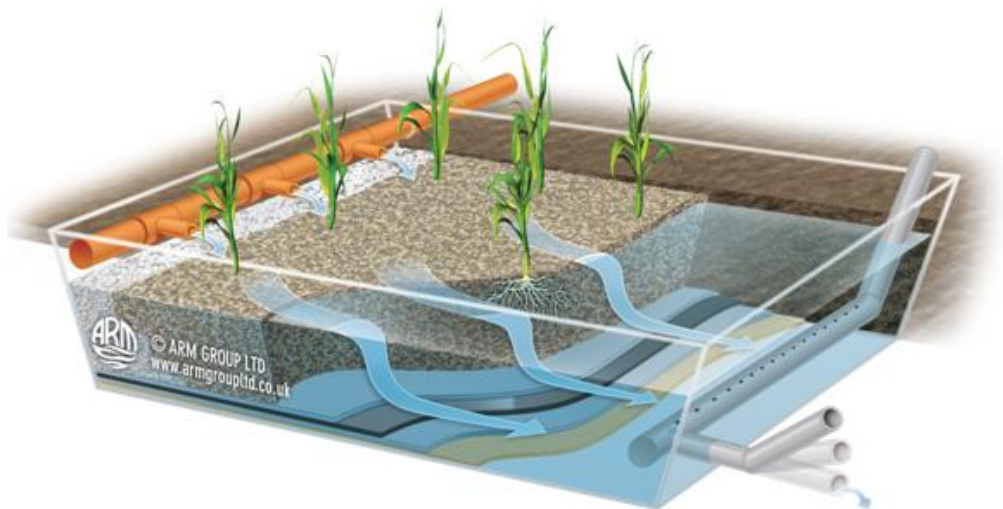
Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής διακρίνονται σε οριζόντιας (Horizontal Flow, HF) και κατακόρυφης ροής (Vertical Flow, VF) ανάλογα με την κατεύθυνση ροής του νερού. Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής ροής χρησιμοποιούνται κυρίως για δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων. Αποτελούνται από ρηχές κλίνες πληρωμένες με πορώδη υλικά και φυτεμένες με βλάστηση.

➤ Τεχνητοί Υγρότοποι Υποεπιφανειακής Οριζόντιας Ροής

Σε αυτό το είδος τεχνητών υγροτόπων τα λύματα εισέρχονται από τη μία άκρη της κλίνης, επεξεργάζονται και εξέρχονται από την άλλη άκρη. Η επεξεργασία των λυμάτων οφείλεται σε φυσικές και βιολογικές αποκρίσεις του υλικού πλήρωσης, καθώς και στην επαφή τους με τις ρίζες των φυτών. Για την κατασκευή του υποστρώματος που αποτελείται από το υλικό πλήρωσης χρησιμοποιούνται υλικά, όπως άμμος και χαλίκια διαφορετικής κοκκομετρίας. Κατά την διέλευση των λυμάτων από τον τεχνητό υγρότοπο υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής, η στάθμη του υγρού παραμένει κάτω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η απομάκρυνση του BOD και των SS πραγματοποιείται με διήθηση, καθίζηση και αποδόμηση από αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς. Το άζωτο απομακρύνεται μέσω των μηχανισμών νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Η απομάκρυνση του φωσφόρου και των παθογόνων μικροοργανισμών σχετίζεται με τη σύσταση του υποστρώματος. Επιπλέον, για μεγαλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης ρύπων απαιτείται προεπεξεργασία των λυμάτων για την απομάκρυνση σωματιδίων ώστε να αποφευχθεί η απόφραξη των τεχνητών υγροτόπων. Συνήθως ως προεπεξεργασία χρησιμοποιούνται οι διεργασίες της εσχάρωσης και της εξάμμωσης. Η πλήρωση με νερό οδηγεί στην πραγματοποίηση κυρίως αναερόβιων αντιδράσεων, εκτός από την περιοχή κοντά στις ρίζες των φυτών. Σε αυτόν τον τύπο τεχνητών υγροτόπων πραγματοποιείται δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία. Η μόνη διαφορά στο σχεδιασμό των δύο εναλλακτικών επεξεργασιών είναι η κλίση του υποστρώματος (Εικόνα 6) (Crites et al., 2006; Kadlec & Wallace, 2008; UN-HABITAT, 2008; Μανιός, 2009; Vymazal, 2010; Dotro et al., 2017). Στην Εικόνα 7 φαίνεται μία σχηματική αναπαράσταση τεχνητού υγροτόπου υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής.



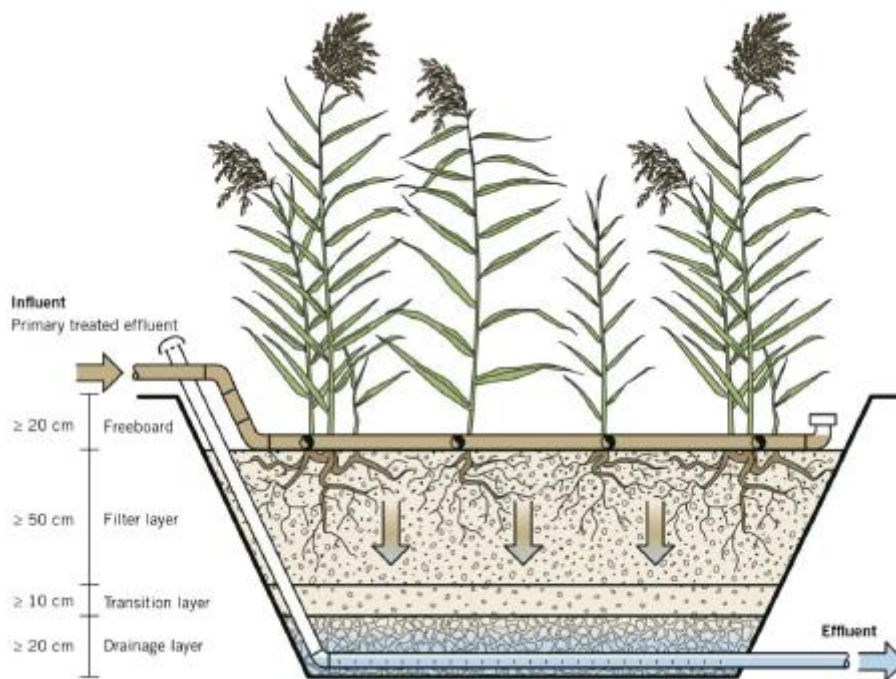
Εικόνα 6. Τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής. Πάνω: για δευτεροβάθμια επεξεργασία; κάτω: για τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων (Dotro et al., 2017)



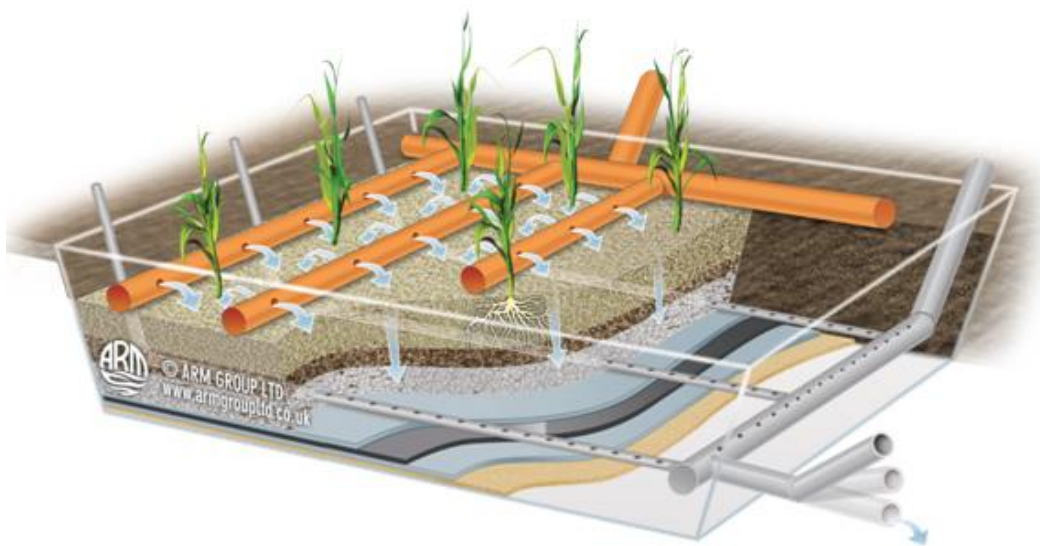
Εικόνα 7. Τεχνητός υγρότοπος υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής (GWT, 2017)

➤ Τεχνητοί Υγρότοποι Υποεπιφανειακής Κατακόρυφης Ροής

Στους τεχνητούς υγρότοπους κατακόρυφης ροής γίνεται ρίψη των λυμάτων κατά διαστήματα. Τα απόβλητα διέρχονται κατακόρυφα δια μέσω του υλικού πλήρωσης και συλλέγονται στον πυθμένα. Στα διαστήματα που μεσολαβούν μεταξύ των φορτίσεων πραγματοποιείται αερισμός, καθιστώντας τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται αερόβιες. Καθώς η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται κάτω από την επιφάνεια του υποστρώματος, οι άνθρωποι και όλοι οι οργανισμοί που έρχονται σε επαφή με τον υγρότοπο δεν κινδυνεύουν από τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Επίσης, οι σωστά κατασκευασμένοι υγρότοποι δεν αποτελούν εστία προσέλκυσης κουνουπιών. Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής χρησιμοποιούνται ευρέως, καθώς, λόγω του αερισμού, επιτυγχάνουν μεγάλα ποσοστά νιτροποίησης και απομάκρυνσης BOD, COD και παθογόνων μικροοργανισμών. Συγκριτικά με τους τεχνητούς υγρότοπους υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής, οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής απαιτούν μικρότερες εκτάσεις για την κατασκευή τους (Crites et al., 2006; Kadlec & Wallace, 2008; UN-HABITAT, 2008; Μανιός, 2009; Vymazal, 2010; Dotro et al., 2017). Στην Εικόνα 8 και την Εικόνα 9 παρουσιάζονται τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής σε σχηματική αναπαράσταση.



Εικόνα 8. Τεχνητός υγρότοπος υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής (Dotro et al., 2017).



Εικόνα 9. Τεχνητός υγρότοπος υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής (GWT, 2017).

➤ Υβριδικά Συστήματα

Υπάρχουν συστήματα που συνδυάζουν τους τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής οριζόντιας και κατακόρυφης ροής, εκμεταλλευόμενα τα πλεονεκτήματα και των δύο τύπων. Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής απομακρύνουν αποτελεσματικά το BOD και τα SS, αλλά περιορίζουν την νιτροποίηση. Ωστόσο, οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής πλεονεκτούν λόγω των αερόβιων συνθηκών και του περιορισμένου απαιτούμενου χώρου. Ένα μειονέκτημα όμως των τεχνητών υγροτόπων υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής που δεν έχουν οι οριζόντιας ροής είναι ότι υπάρχει το ενδεχόμενο απόφραξης αν τα υλικά πλήρωσης δεν έχουν επιλεγεί προσεκτικά. Για την εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων κάθε τύπου τεχνητού υγροτόπου υποεπιφανειακής ροής επιλέγεται η παράταξη των τεχνητών υγροτόπων υποεπιφανειακής οριζόντιας και κατακόρυφης ροής σε σειρά. Υπάρχουν παραδείγματα που προηγείται οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής προηγούνται των τεχνητών υγροτόπων υποεπιφανειακής κατακόρυφης ροής, καθώς και το αντίθετο (Crites et al., 2006; Kadlec & Wallace, 2008; UN-HABITAT, 2008; Μανιός, 2009; Vymazal, 2010; Dotro et al., 2017).

3.2.3. Μηχανισμός Λειτουργίας Τεχνητών Υγροτόπων

Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε τεχνητούς υγροτόπους είναι όμοιες με αυτές των φυσικών υγροτόπων. Στους τεχνητούς υγροτόπους αποικοδομείται η οργανική ύλη των λυμάτων είτε με αερόβιες είτε με αναερόβιες διεργασίες. Οι ρύποι που απομακρύνονται στους τεχνητούς υγροτόπους είναι τα οργανικά φορτία, τα αιωρούμενα στερεά, οι διάφορες μορφές αζώτου και φωσφόρου, καθώς και τα μέταλλα.

➤ BOD

Οι βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις των υγρών αποβλήτων απομακρύνονται επιτυχώς σε όλα τα είδη τεχνητών υγροτόπων. Η αποικοδόμηση επιτυγχάνεται με βιολογική αποδόμηση, με διήθηση και με προσρόφηση. Οι μικροοργανισμοί που συμβάλλουν στην αποικοδόμηση αναπτύσσονται και επιβιώνουν σε λιπαρές επιφάνειες ή μεμβράνες στην επιφάνεια του υποστρώματος και της βλάστησης. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών προϋποθέτει αερόβιες συνθήκες μέσα στον τεχνητό υγρότοπο. Στους τεχνητούς υγροτόπους επιφανειακής ροής ο αερισμός γίνεται κυρίως από την επιφάνεια του νερού και σε λιγότερο ποσοστό από τη μεταφορά οξυγόνου από τα φυτά. Μία επιπρόσθετη πηγή μικροοργανισμών αποτελούν οι προσκολλημένοι μικροοργανισμοί σε φύλλα και κλαδιά που πέφτουν στο νερό. Στους τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής ροής η κύρια πηγή αερισμού είναι οι ρίζες των φυτών και για το λόγο αυτό πρέπει να γίνεται προσεκτικά η επιλογή τους (Βαρκάς, 2007; Λυμπεράτος, 2012).

➤ SS

Όλοι οι τύποι τεχνητών υγροτόπων είναι αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Το μεγαλύτερο ποσοστό καθίζησης επιτυγχάνεται κοντά στην είσοδο του τεχνητού υγροτόπου όπου επικρατούν συνθήκες ηρεμίας και μικρό βάθος νερού. Επιπλέον, ένα μέρος των SS απομακρύνεται με διήθηση μέσω των φυτών. Συγκεκριμένα για τους τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής ροής, ο κύριος τρόπος απομάκρυνσης των SS είναι η διήθησή τους στο υπόστρωμα (Στυλιανός, 2006; Βαρκάς, 2007; Λυμπεράτος, 2012).

➤ Άζωτο

Η απομάκρυνση του αζώτου αποτελεί μία πολύπλοκη διαδικασία καθώς το άζωτο εμφανίζεται σε διαφορετικές μορφές. Οι μορφές του αζώτου που συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι το οργανικό άζωτο (N), η αέρια αμμωνία (NH_3), το αμμωνιακό κατιόν (NH_4^+), το αέριο άζωτο (N_2) καθώς και τα νιτρώδη (NO_2^-) και τα νιτρικά (NO_3^-) ιόντα. Τα ανεπεξέργαστα απόβλητα περιέχουν, συνήθως, 40% οργανικό και 60% αμμωνιακό άζωτο. Στους τεχνητούς υγροτόπους το άζωτο απομακρύνεται κυρίως μέσω των διεργασιών νιτροποίησης/απονιτροποίησης. Η νιτροποίηση πραγματοποιείται σε αερόβιες συνθήκες, ενώ η απονιτροποίηση σε ανοξικό περιβάλλον. Για συγκεντρώσεις στην έξοδο του τεχνητού υγροτόπου μικρότερες των 10mg/L απαιτούνται χρόνοι παραμονής του αποβλήτου στον τεχνητό υγρότοπο από 5 έως 7 ημέρες (Κρομμύδας, 2005; Στυλιανός, 2006; Βαρκάς, 2007; Λυμπεράτος, 2012; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

➤ Φώσφορος

Η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται κατά κύριο λόγο με την επαφή με το υπόστρωμα. Έτσι, στους τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής ροής επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης. Οι μορφές φωσφόρου στα αστικά υγρά απόβλητα είναι τα ορθοφωσφορικά και τα πολυφωσφορικά άλατα. Στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι πιθανό να εμφανίζεται φώσφορος και στην οργανική του μορφή. Ο φώσφορος απομακρύνεται με χημική κατακρήμνιση και με προσρόφηση, ενώ ένα μικρό ποσοστό απομακρύνεται μέσω πρόσληψης από τα φυτά. Η ύπαρξη σιδήρου ή αργίλου στο υλικό πλήρωσης συμβάλλει στην απομάκρυνση του φωσφόρου. Ωστόσο, υποστρώματα με τέτοια σύσταση έχουν μειωμένη υδραυλική αγωγιμότητα και απαιτείται μεγαλύτερη έκταση τεχνητών υγροτόπων σε αυτή την περίπτωση (Στυλιανός, 2006; Βαρκάς, 2007; Λυμπεράτος, 2012).

➤ Μέταλλα

Τα μέταλλα που συνήθως απαντώνται στα αστικά υγρά απόβλητα είναι ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni) και το κάδμιο (Cd). Τα πιο τοξικά μέταλλα για τα φυτά είναι ο Zn και ο Cu. Οι συγκεντρώσεις των τοξικών αυτών μετάλλων δεν θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία, καθώς τα φυτά επηρεάζονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις και προλαμβάνεται η συσσώρευση μεγάλων συγκεντρώσεών τους στους τεχνητούς υγροτόπους. Ωστόσο, το Cd αποτελεί ένα επικίνδυνο μέταλλο και είναι επιβλαβές για τον άνθρωπο σε συγκεντρώσεις μικρότερες από αυτές που προκαλούν τοξικές επιδράσεις στα φυτά. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων είναι η προσρόφηση, η χημική κατακρήμνιση και η ιοντική εναλλαγή. Στους τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής ροής πραγματοποιείται αποτελεσματικότερη απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της μεγαλύτερης επαφής του υγρού αποβλήτου με το υπόστρωμα (Στυλιανός, 2006; Βαρκάς, 2007; Παρασκευίδου, 2009; Λυμπεράτος, 2012; Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013β).

Κεφάλαιο 4. Μεθοδολογικό Πλαίσιο

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το μεθοδολογικό πλαίσιο για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων των υγρών αποβλήτων κατά την επεξεργασία τους με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων.

4.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης

4.1.1. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία που μελετήθηκε, οι κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης είναι η κινητική πρώτης τάξης και η κινητική της μορφής Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Bahnemann, 2004; Herrera-Melián, 2008; Xu et al., 2017). Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές προτείνουν την κινητική L-H ως την πλέον κατάλληλη να περιγράψει το φαινόμενο (Lazar et al., 2012). Ωστόσο, συχνά τα δεδομένα της βιβλιογραφίας δεν επαρκούν για τον υπολογισμό των σταθερών που περιέχονται στην εξίσωση της κινητικής αυτής.

Ο υπολογισμός των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων έγινε με τη χρήση του ισοζυγίου μάζας και της κινητικής εξίσωσης που περιγράφει κάθε σύστημα. Η εξίσωση (4.1) περιγράφει το ισοζύγιο μάζας (I.M.) ενός αντιδραστήρα CSTR, ενώ η (4.2) το I.M. ενός αντιδραστήρα PFR (Levenspiel, 1999):

$$\tau = \frac{C_0 - C_e}{r} \quad (4.1)$$

$$\tau = \int_{C_0}^{C_e} \frac{1}{r} dC \quad (4.2)$$

Όπου

τ : Χρόνος παραμονής των λυμάτων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα (s)

C_0 : Συγκέντρωση ρύπου πριν την είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (mg/L)

C_e : Συγκέντρωση ρύπου στην έξοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (mg/L)

r : Ρυθμός αποικοδόμησης των ρύπων (mg/L/s)

Επίσης, η εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης δίνεται στην εξίσωση (4.3) (Xu et al., 2017) και της κινητικής L-H στην εξίσωση (4.4) (Herrera-Melián, 2008):

$$r = k \cdot C \quad (4.3)$$

Όπου

r : Ρυθμός αποικοδόμησης των ρύπων (mg/L/s)

k: Σταθερά της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης για κινητική 1^{ης} τάξης (s^{-1})

C: Συγκέντρωση ρύπου (mg/L)

$$r = k_p \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (4.4)$$

Όπου

r: Ρυθμός αποικοδόμησης των ρύπων (mg/L/s)

k_p : Σταθερά της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης για κινητική L-H (mg/L/s)

K: Συντελεστής προσρόφησης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (L/mg)

C: Συγκέντρωση ρύπου (mg/L)

Αρχικά υπολογίστηκαν οι σταθερές πρώτης τάξης με τη χρήση των εξισώσεων (4.1) ή (4.2), ανάλογα με το είδος του αντιδραστήρα, καθώς και (4.3). Κατόπιν, όπου ήταν εφικτό υπολογίστηκαν οι σταθερές για την κινητική L-H, επιλύοντας το σύστημα των εξισώσεων (4.1) ή (4.2) και (4.4), για περισσότερα από ένα ζεύγη δεδομένων εισόδου-εξόδου.

Επιχειρήθηκε επίσης ο υπολογισμός των σταθερών της κινητικής L-H με εφαρμογή του μοντέλου μη γραμμικής παλινδρόμησης (Κουτσουδάκη, 2016). Η μη γραμμική παλινδρόμηση (Παράρτημα Γ) αποτελεί ένα είδος ανάλυσης παλινδρόμησης. Σε αυτό το είδος παλινδρόμησης οι παρατηρήσεις μοντελοποιούνται από μια συνάρτηση που είναι μη γραμμικός συνδυασμός των παραμέτρων του μοντέλου. Το μοντέλο μη γραμμικής παλινδρόμησης επιλέχθηκε διότι οι τιμές των συγκεντρώσεων των ρύπων δεν εμφανίζουν γραμμικότητα.

4.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων

4.2.1. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών

Ο ρυθμός των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων από τα επεξεργαζόμενα υγρά απόβλητα στους τεχνητούς υγροτόπους μπορεί να εκτιμηθεί με τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών τους. Οι εξισώσεις (4.5) έως (4.10) χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό τεχνητών υγροτόπων υποεπιφανειακής ροής, αλλά και για τον έλεγχο της απόδοσής τους.

➤ Εξισώσεις που αφορούν στην απομάκρυνση BOD και COD

Για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης του BOD και του COD χρησιμοποιήθηκε η σχέση (4.5), η οποία δίνεται από τους Dotro et al. (2017) και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της επιφάνειας του τεχνητού υγροτόπου κατά το σχεδιασμό.

$$A = \frac{Q \cdot (\ln C_0 - \ln C_e)}{k_T \cdot n \cdot y} \quad (4.5)$$

Όπου

A: Επιφάνεια τεχνητού υγροτόπου (m²)

Q: Ογκομετρική παροχή εισόδου (m³/d)

C₀: Συγκέντρωση ρύπου πριν την είσοδο στον τεχνητό υγρότοπο (mg/L)

C_e: Συγκέντρωση ρύπου στην έξοδο του τεχνητού υγροτόπου (mg/L)

k_T: Κινητική σταθερά αντίδρασης απομάκρυνσης του ρύπου (d⁻¹)

n: Πορώδες τεχνητού υγροτόπου

y: Ύψος τεχνητού υγροτόπου (m)

Ο χρόνος παραμονής του υγρού αποβλήτου στον τεχνητό υγρότοπο δίνεται από την εξίσωση (4.6) (Dotro et al., 2017).

$$\tau = \frac{A \cdot n \cdot y}{Q} \quad (4.6)$$

Όπου

A: Επιφάνεια τεχνητού υγροτόπου (m²)

n: Πορώδες τεχνητού υγροτόπου

y: Βάθος τεχνητού υγροτόπου (m)

Q: Ογκομετρική παροχή εισόδου (m³/d)

Επιλύοντας τη σχέση (4.5) ως προς k_T, λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση (4.6) προκύπτει η σχέση (4.7).

$$k_T = \frac{\ln C_0 - \ln C_e}{\tau} \quad (4.7)$$

Όπου

C₀: Συγκέντρωση ρύπου πριν την είσοδο στον τεχνητό υγρότοπο (mg/L)

C_e : Συγκέντρωση ρύπου στην έξοδο του τεχνητού υγροτόπου (mg/L)

t : χρόνος παραμονής υγρού αποβλήτου στον τεχνητό υγρότοπο(d)

➤ Εξισώσεις που αφορούν στην απομάκρυνση TP

Το υδραυλικό φορτίο του τεχνητού υγροτόπου δίνεται από την εξίσωση (4.8) (Dotro et al., 2017).

$$HLR = \frac{Q}{A} \quad (4.8)$$

Όπου

HLR: Υδραυλικό φορτίο τεχνητού υγροτόπου (cm/d)

Q: Ογκομετρική παροχή εισόδου (m^3/d)

A: Επιφάνεια τεχνητού υγροτόπου (m^2)

Για τον ολικό φώσφορο, με τη χρήση της σχέσης (4.9) γίνεται ο υπολογισμός της κινητικής σταθεράς της αντίδρασης απομάκρυνσής του (Dotro et al., 2017).

$$k_p = (\ln C_0 - \ln C_e) \cdot HLR \quad (4.9)$$

Όπου

C_0 : Συγκέντρωση ρύπου πριν την είσοδο στον τεχνητό υγρότοπο (mg/L)

C_e : Συγκέντρωση ρύπου στην έξοδο του τεχνητού υγροτόπου (mg/L)

k_p : Κινητική σταθερά αντίδρασης απομάκρυνσης ολικού φωσφόρου για κινητική πρώτης τάξης (cm/d).

HLR: Υδραυλικό φορτίο τεχνητού υγροτόπου (cm/d)

Επιλύοντας τη σχέση (4.9) ως προς K_p προκύπτει η σχέση (4.10).

$$k_p = (\ln C_0 - \ln C_e) \cdot HLR \quad (4.10)$$

Όπου

k_p : Κινητική σταθερά αντίδρασης απομάκρυνσης ολικού φωσφόρου για κινητική πρώτης τάξης (cm/d).

C_0 : Συγκέντρωση ρύπου πριν την είσοδο στον τεχνητό υγρότοπο (mg/L)

C_e : Συγκέντρωση ρύπου στην έξοδο του τεχνητού υγροτόπου (mg/L)

HLR: Υδραυλικό φορτίο τεχνητού υγροτόπου (cm/d)

4.2.2. Υπολογισμός Πορώδους Τεχνητών Υγροτόπων

Το πορώδες των τεχνητών υγροτόπων χρειάζεται για τον υπολογισμό του χρόνου παραμονής των λυμάτων μέσα στις κλίνες, όπως φαίνεται στην εξίσωση (4.6). Ο υπολογισμός του πορώδους ενός τεχνητού υγροτόπου αποτελεί σύνθετη διαδικασία. Για τον υπολογισμό του πορώδους, εκτός από την αναλογία των υλικών πλήρωσης και το ύψος των στρωμάτων του υποστρώματος, πρέπει να είναι γνωστός και ο όγκος που καταλαμβάνουν οι ρίζες των φυτών μέσα στον τεχνητό υγρότοπο, ο οποίος είναι δύσκολο να εκτιμηθεί.

Ο Πίνακας 4 χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του πορώδους των τεχνητών υγροτόπων υποεπιφανειακής ροής.

Πίνακας 4. Τυπικά χαρακτηριστικά υλικού πλήρωσης για τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής ροής (Crites et al., 2006).

Υλικό Πλήρωσης	Μέγεθος κόκκων (mm)	Πορώδες (%)
Αδρομερής άμμος	2	28-32
Μέση άμμος	8	30-35
Λεπτή άμμος	16	35-38
Μεσαία χαλίκια	32	36-40
Αδρομερείς πέτρες	128	38-45

Σύμφωνα με το υλικό πλήρωσης και το μέγεθος των κόκκων του, βρίσκεται κατά προσέγγιση το πορώδες του κάθε υλικού (Πίνακας 4). Με βάση το ύψος του κάθε υλικού μέσα στον τεχνητό υγρότοπο υπολογίστηκε με τη μέθοδο του σταθμισμένου μέσου όρου το συνολικό πορώδες του τεχνητού υγροτόπου.

Κεφάλαιο 5. Μελέτη Περίπτωσης και Δεδομένα

Η μελέτη περίπτωσης της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η ΕΕΛ της νήσου Θηρασιάς.

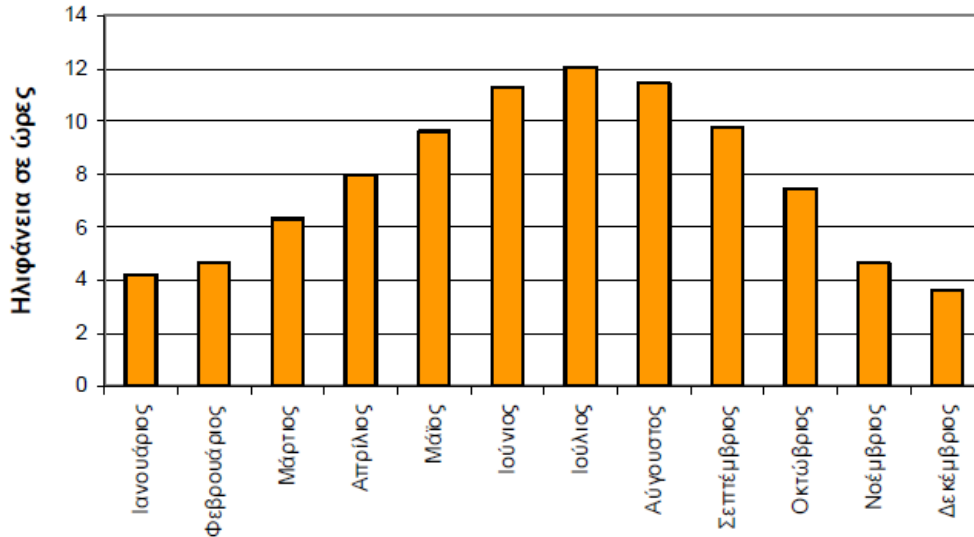
5.1.1. Το Νησί της Θηρασιάς

Η Θηρασιά αποτελεί νησί του Αιγαίου Πελάγους (Εικόνα 10). Βρίσκεται στα δυτικά της Θήρας και απέχει περίπου ένα μίλι από το Αμμούδι της Οίας. Η Θηρασιά υπάγεται στο Δήμο Θήρας και ανήκει στο σύνολο των νησιών που δημιουργήθηκαν από την έκρηξη του ηφαιστείου της Θήρας (1641 π.Χ.). Η έκταση της Θηρασιάς φτάνει τα 9.3 km² και έχει πληθυσμό 319 μόνιμους κατοίκους σύμφωνα με την απογραφή του 2011. Ο πληθυσμός το καλοκαίρι λόγω τουριστικής κίνησης στο νησί ανέρχεται στους 1,350 εποχιακούς κατοίκους, επισκέπτες και παραθεριστές, σύμφωνα με δεδομένα του 2013. Οι βασικές οικονομικές δραστηριότητες του νησιού είναι η γεωργία και ο τουρισμός, ενώ ανύπαρκτες είναι οι δραστηριότητες βιομηχανικού ενδιαφέροντος (Avlonitis, 2018).



Εικόνα 10. Τοποθεσία της νήσου Θηρασιάς (Google Maps, 2017).

Το κλίμα της Θηρασιάς, όπως και της Ελλάδας, χαρακτηρίζεται από δροσερά ξηρά καλοκαίρια και ήπιους υγρούς χειμώνες. Το μέσο ετήσιο ύψος βροχοπτώσεων είναι 25mm, η μέση θερμοκρασία του νησιού ανέρχεται στους 18 °C και η μέση σχετική υγρασία στο 67.5%. Στο νησί, κατά τους χειμερινούς μήνες, παρατηρείται ηλιοφάνεια μεγαλύτερη των 3.5 ωρών. Στην Εικόνα 11 φαίνεται η ημερήσια ηλιοφάνεια της Θηρασιάς μέσα στο έτος.



Εικόνα 11. Μέση ημερήσια ηλιοφάνεια Θεσσαλονίκης (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).

5.1.2. Πρόβλημα Διαχείρισης Λυμάτων Θεσσαλονίκης

Στη Θεσσαλονίκη η κύρια πηγή ρύπανσης είναι τα αστικά λύματα, καθώς δεν υπάρχουν βιομηχανικές εγκαταστάσεις στο νησί. Η έλλειψη σχεδιασμού και μελέτης για τον τρόπο διάθεσης των λυμάτων προκαλούσε σημαντικά προβλήματα στο νησί. Η κατάσταση αυτή έπληττε τόσο το φυσικό περιβάλλον του νησιού όσο και την τοπική οικονομία, καθώς απέτρεπε την προσέλκυση παραθεριστών.

Η έλλειψη υποδομών διαχείρισης των λυμάτων οδηγούσε στην ελεύθερη ροή των λυμάτων στην περιοχή της καλντέρας, προκαλώντας εστίες ρύπανσης και κίνδυνο μετάδοσης μολυσματικών ασθενειών. Το έδαφος απορροφούσε μεγάλο ποσοστό των λυμάτων πριν αυτά καταλήξουν στη θάλασσα. Ωστόσο, το μέγεθος του προβλήματος ήταν μεγάλο, καθώς πολλοί οικιακοί βόθροι μικρής κλίμακας έχουν πάψει να λειτουργούν, καθιστώντας αδύνατη τη χρήση νερού σε αυτά τα σπίτια. Επιπλέον, οι βόθροι που βρίσκονταν σε λειτουργία έχουν αμφίβολη απορροφητική ικανότητα. Τα επεξεργασμένα λύματα των οικιακών βόθρων διατίθονταν υποθαλάσσια και προκαλούσαν διάβρωση των πλαγιών και συνεπώς κίνδυνο κατολισθήσεων. Επιπρόσθετα, η κατασκευή δικτύου ύδρευσης στη Θεσσαλονίκη προκάλεσε επιπλέον οσμές και εστίες ρύπανσης, λόγω της αύξησης της κατανάλωσης νερού και συνεπώς της παραγωγής υγρών αποβλήτων. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της Θεσσαλονίκης κατασκευάστηκε ΕΕΛ (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).

5.1.3. Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Θεσσαλονίκης

Η ΕΕΛ της Θεσσαλονίκης εξυπηρετεί τους οικισμούς του Μανωλά, του Ποταμού και της Αγγιλιάς (Εικόνα 12). Η μονάδα επεξεργασίας εκτείνεται σε χώρο 4,759 m² και απέχει 500m από τον οικισμό του Ποταμού.



Εικόνα 12. Τοποθεσία ΕΕΛ σχετικά με τους οικισμούς του νησιού (Google Maps, 2017).

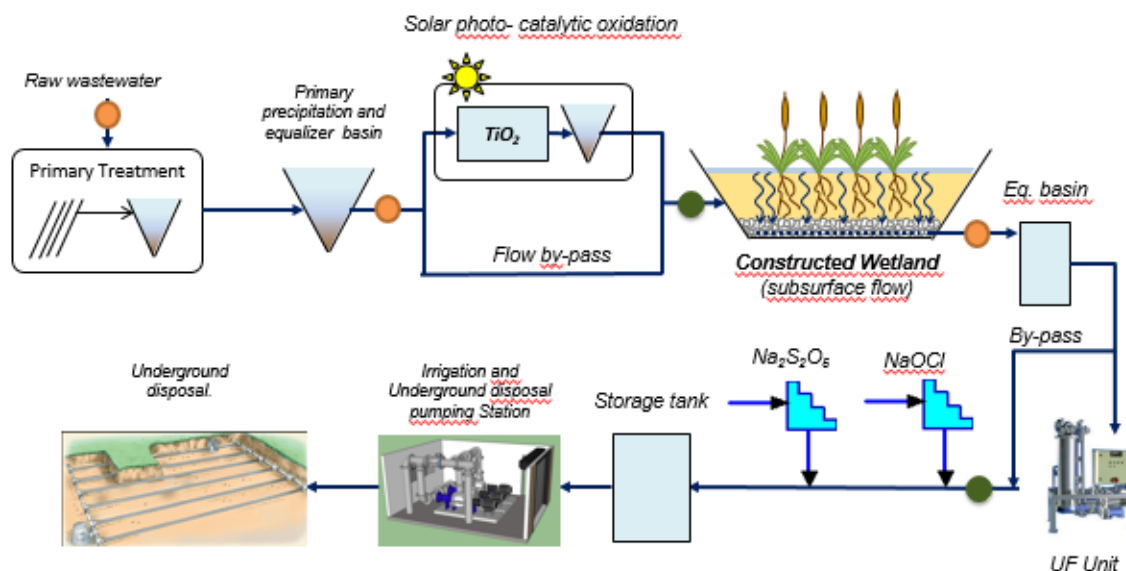
Η ΕΕΛ της Θηρασίας σχεδιάστηκε το 2013 για χρονικό ορίζοντα 30 ετών (μέχρι το 2045-έτος ολοκλήρωσης κατασκευής το 2015). Το 2045 εκτιμάται ότι ο πληθυσμός του νησιού θα είναι 399 μόνιμοι και 1,467 εποχιακοί κάτοικοι και παραθεριστές και η μέγιστη ημερήσια δυνατότητα επεξεργασίας λυμάτων θα είναι $218.6 \text{ m}^3/\text{d}$.

Ο περιβάλλον χώρος περιλαμβάνει γεωργικές εκτάσεις καλλιεργημένες με αμπελώνες, καθώς και μη καλλιεργημένες εκτάσεις, στις οποίες μπορούν να διατεθούν τα επεξεργασμένα λύματα. Οι διαθέσιμες αυτές εκτάσεις επιτρέπουν την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων για άρδευση.

Η ΕΕΛ της Θηρασίας κατασκευάστηκε σε ένα επικλινές οικόπεδο στο οποίο δεν υπάρχει ροή υπόγειων ή επιφανειακών υδάτων. Η κλίση του οικοπέδου είναι προς τα δυτικά συμβάλλοντας έτσι στη φυσική ροή των υγρών αποβλήτων από τους οικισμούς Μανωλά και Ποταμού. Επίσης, η ΕΕΛ βρίσκεται σε προνομιακή θέση για μία μελλοντική οικοδομική ανάπτυξη του οικισμού της Αγριλιάς, από την οποία πάλι με φυσική ροή θα διατίθενται τα λύματα στην ΕΕΛ (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).

Στη μονάδα της Θηρασίας εφαρμόζονται οι μη συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων. Τις δύο αυτές μη συμβατικές μεθόδους ακολουθεί τριτοβάθμια επεξεργασία (μεμβράνες υπερδιήθησης) και απολύμανση.

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων στη μονάδα της Θηρασίας, τα λύματα υποβάλλονται σε πέντε στάδια επεξεργασίας. Τα στάδια αυτά είναι η προεπεξεργασία, η πρωτοβάθμια, η δευτεροβάθμια και η τριτοβάθμια επεξεργασία και η απολύμανση. Τα επεξεργασμένα πλέον απόβλητα διατίθενται για επαναχρησιμοποίηση. Στην Εικόνα 13 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της ΕΕΛ της Θηρασίας. Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή των σταδίων που ακολουθούνται για την επεξεργασία των λυμάτων της Θηρασίας.



Εικόνα 13. Διάγραμμα ροής ΕΕΛ Θηρασίας (Avlonitis, 2018).

➤ Προεπεξεργασία

Για την προεπεξεργασία των λυμάτων χρησιμοποιείται σύστημα εσχάρωσης, εξάμμωσης και λιποσυλλογής (Εικόνα 14). Η σχάρα που περιλαμβάνεται στο σύστημα έχει διάκενα εσχарισμού 6mm και επιφέρει μείωση τουλάχιστον 40% του όγκου των εισερχόμενων στερεών. Το σύστημα περιλαμβάνει, επίσης, αεριζόμενο αμμοσυλλέκτη και ζώνη διαχωρισμού λιπών με ξέστρο που αφαιρεί τα επιπλέοντα λίπη. Ο αμμοσυλλέκτης εξασφαλίζει την απομάκρυνση του 99% των ανόργανων στερεών με διάμετρο μεγαλύτερη των 0.30mm και του 95% των ανόργανων στερεών διαμέτρου μεγαλύτερης των 0.20mm (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).



Εικόνα 14. Προεπεξεργασία ΕΕΛ Θηρασίας (Avlonitis, 2018).

➤ Πρωτοβάθμια Επεξεργασία

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνει την πρωτοβάθμια καθίζηση και την κροκίδωση (χημική αποφωσφόρωση) των λυμάτων (Εικόνα 15). Το στάδιο αυτό εξυπηρετεί την αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών και των επιπλεόντων υλικών, όπως αφρών, λιπών και ελαίων, για την αποφυγή αποφράξεων στα επόμενα στάδια. Η δεξαμενή καθίζησης είναι ορθογώνιου σχήματος διαστάσεων 5.30m x 5.30m x 2.50m και ο πυθμένας της είναι διαμορφωμένος με ανεστραμμένο κώνο για την καλύτερη καθίζηση της λάσπης. Επομένως, τα στερεά καθιζάνουν στον πυθμένα και τα λίπη, τα έλαια και οι αφροί ανέρχονται στην επιφάνεια και απομακρύνονται μέσω σπληνωτού εξαφριστή. Η χημική απομάκρυνση του φωσφόρου των λυμάτων γίνεται με προσθήκη κροκιδωτικού $FeCl_3$ (τριχλωριούχου σιδήρου) στη δεξαμενή της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία τα λύματα οδηγούνται στη δευτεροβάθμια επεξεργασία, ενώ η συλλεγόμενη πρωτοβάθμια λάσπη μεταφέρεται στο σιλό λάσπης (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).



Εικόνα 15. Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης ΕΕΛ Θηρασιάς (Avlonitis, 2018).

➤ Δευτεροβάθμια Επεξεργασία

Το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας περιλαμβάνει τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων.

α) Φωτοκατάλυση

Στην ΕΕΛ της Θηρασιάς εφαρμόζεται ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως καταλύτη, ο οποίος βρίσκεται υπό μορφή αιωρήματος. Το φωτοκαταλυτικό σύστημα της Θηρασιάς αποτελείται από δύο ανεξάρτητες γραμμές παραγωγής που περιλαμβάνουν έναν αντιδραστήρα όγκου 60m^3 (Εικόνα 16) και μία δεξαμενή καθίζησης όγκου 60m^3 (Εικόνα 17). Η δεύτερη γραμμή τίθεται σε λειτουργία μόνο σε περιπτώσεις αυξημένων υδραυλικών φορτίων, όπως κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.



Εικόνα 16. Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας ΕΕΛ Θηρασιάς (Avlonitis, 2018).



Εικόνα 17. Δεξαμενή Καθίζησης Φωτοκατάλυσης ΕΕΛ Θηρασιάς (Avlonitis, 2018).

Τα λύματα εισέρχονται στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα σε παρτίδες και επεξεργάζονται υπό την επίδραση ηλιακού φωτός και συνεχή αερισμό. Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας στη Θηρασιά κυμαίνεται από $1.97\text{kWh/m}^2/\text{d}$ το χειμώνα έως $8.34\text{kWh/m}^2/\text{d}$ το καλοκαίρι (δεδομένα μετεωρολογικού σταθμού Θήρας). Η ένταση της εκμεταλλευόμενης ακτινοβολίας που αποτελεί το 6% της συνολικής έντασης ακτινοβολίας, είναι από 11W/m^2 έως 32W/m^2 . Στη δεξαμενή καθίζησης της φωτοκατάλυσης γίνεται καθίζηση και συλλογή του χρησιμοποιημένου καταλύτη μαζί με λάσπη. Ο καταλύτης ανακυκλώνεται μαζί με τη συλλεγόμενη λάσπη. Μετά από έξι ανακυκλώσεις καταλύτη προστίθεται νέα ποσότητα καταλύτη στον αντιδραστήρα διότι ο ανακυκλωμένος καταλύτης έχει υποστεί απενεργοποίηση. Μετά το στάδιο της φωτοκατάλυσης τα λύματα οδηγούνται στο σύστημα των τεχνητών υγροτόπων (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).

β) Τεχνητοί Υγρότοποι

Το σύστημα των τεχνητών υγροτόπων (Εικόνα 18) αποτελείται από δύο παράλληλες κλίνες φυτεμένες με *Phragmites Communis*. Η ΕΕΛ της Θηρασιάς περιλαμβάνει τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής, συνολικής επιφάνειας 416.4m² (208.2m² κάθε κλίνη). Οι τεχνητοί υγρότοποι υποεπιφανειακής οριζόντιας ροής λειτουργούν ως αντιδραστήρας εμβολικής ροής. Το ύψος του υλικού πλήρωσης είναι 0.80m και περιέχει υλικά μειούμενης κοκκομετρίας από την επιφάνεια προς τον πυθμένα των κλινών. Τα υλικά πλήρωσης είναι λεπτή άμμος (15cm), χοντρή άμμος (20cm), λεπτό χαλίκι (25cm) και στραγγιστικό χαλίκι (15-25cm).



Εικόνα 18. Τεχνητοί υγρότοποι ΕΕΛ Θηρασιάς (Avlonitis, 2018).

Στον πυθμένα των κλινών είναι τοποθετημένοι διάτρητοι αγωγοί για την εξασφάλιση του αερισμού του υποστρώματος.

Τα λύματα μετά το πέρας τους από τους τεχνητούς υγροτόπους οδηγούνται σε δεξαμενή εξισορρόπησης. Όταν ο όγκος της εκροής των τεχνητών υγροτόπων ξεπεράσει την προκαθορισμένη στάθμη της δεξαμενής εξισορρόπησης τίθεται σε λειτουργία η τριτοβάθμια επεξεργασία. Αν ο όγκος των λυμάτων πέσει κάτω από αυτή τη στάθμη, η λειτουργία της τριτοβάθμιας επεξεργασίας διακόπτεται (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).

➤ Τριτοβάθμια Επεξεργασία

Η εκροή της δεξαμενής εξισορρόπησης οδηγείται σε δύο παράλληλα συνδεδεμένα φίλτρα-μεμβράνες υπερδιήθησης. Η μονάδα της υπερδιήθησης (Εικόνα 19) λειτουργεί υπό χαμηλή πίεση (από 0.5 έως 5bar). Στη μονάδα υπερδιήθησης απομακρύνονται από τα λύματα μικροοργανισμοί, αιωρούμενα στερεά, ιόντα σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και νιτρικά ιόντα. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης έχουν μέγεθος πόρων μικρότερο από 0.01μm και λειτουργούν υπό πίεση. Μετά τη μονάδα της υπερδιήθησης ακολουθεί απολύμανση των λυμάτων (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).



Εικόνα 19. Μονάδα υπερδιήθησης ΕΕΛ Θηρασιάς (Avlonitis, 2018).

➤ Απολύμανση

Η απολύμανση των λυμάτων γίνεται με χρήση διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) περιεκτικότητας 14% σε ενεργό χλώριο. Ακολουθεί αποχλωρίωση με τη χρήση διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ περιεκτικότητας 40% (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α).

Μετά την απολύμανση των λυμάτων, τα επεξεργασμένα λύματα αποθηκεύονται σε δεξαμενή αποθήκευσης και χρησιμοποιούνται για την άρδευση φυτών και δέντρων της γύρω περιοχής της ΕΕΛ της Θηρασιάς, καθώς και για εμπλουτισμό του υπόγειου υδροφορέα (Εικόνα 20).



Εικόνα 20. Περιοχή διάθεσης επεξεργασμένων λυμάτων ΕΕΛ Θηρασιάς (Avlonitis, 2018).

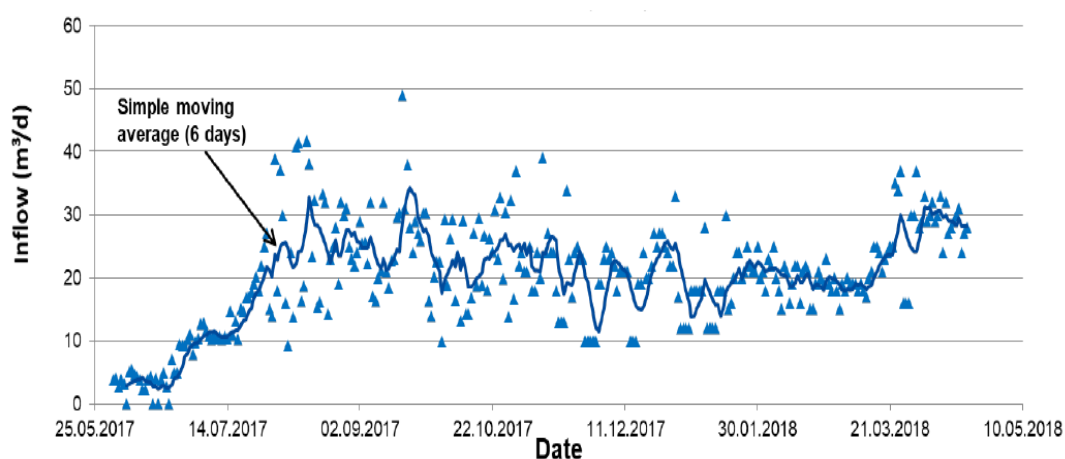
5.1.4. Δεδομένα που Χρησιμοποιήθηκαν στους Υπολογισμούς

Για την υλοποίηση των υπολογισμών έγινε χρήση δεδομένων που λήφθηκαν από την Τεχνική Μελέτη της ΕΕΛ της Θηρασιάς (Εγνατία Οδός Α.Ε., 2013α) (Πίνακας 5). Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων της ΕΕΛ της Θηρασιάς που πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήριο στη Θήρα σε εβδομαδιαία βάση και σε διαπιστευμένο εργαστήριο στην Αθήνα σε μηνιαία βάση από τον Απρίλιο του 2017 έως τα τέλη Απριλίου του 2018 (Παράρτημα Α).

Πίνακας 5. Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς.

Χρόνος παραμονής λυμάτων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα	48h
Συγκέντρωση καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα	100mg/L
Επιφάνεια τεχνητών υγροτόπων (ο καθένας)	208.2m ²
Συνολικό ύψος υλικού πλήρωσης τεχνητών υγροτόπων	0.80m
Μέσο πορώδες υλικού πλήρωσης τεχνητών υγροτόπων	0.60

Στην Εικόνα 1 φαίνεται η ογκομετρική παροχή υγρών αποβλήτων στην είσοδο της ΕΕΛ της Θηρασιάς.



Εικόνα 21. Ογκομετρική παροχή στην είσοδο της ΕΕΛ της Θηρασιάς συναρτήσει χρόνου (Avlonitis, 2018).

Με βάση τις ογκομετρικές παροχές στην Εικόνα 21 υπολογίστηκαν οι χρόνοι παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους με τη χρήση της εξίσωσης (4.6) (Πίνακας 6).

Πίνακας 6. Υπολογισμένοι χρόνοι παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους.

Χρονική Περίοδος	Ογκομετρική Παροχή (m³/d)	Χρόνος Παραμονής (d)
Απρίλιος 2017-Ιούλιος 2017	2-18	9.6
Αύγουστος 2017-Νοέμβριος 2017	20-35	3.6
Δεκέμβριος 2017-Μάρτιος 2018	12-25	5.4
Απρίλιος 2018-Μάιος 2018	25-32	3.5

Κεφάλαιο 6. Αποτελέσματα

6.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης

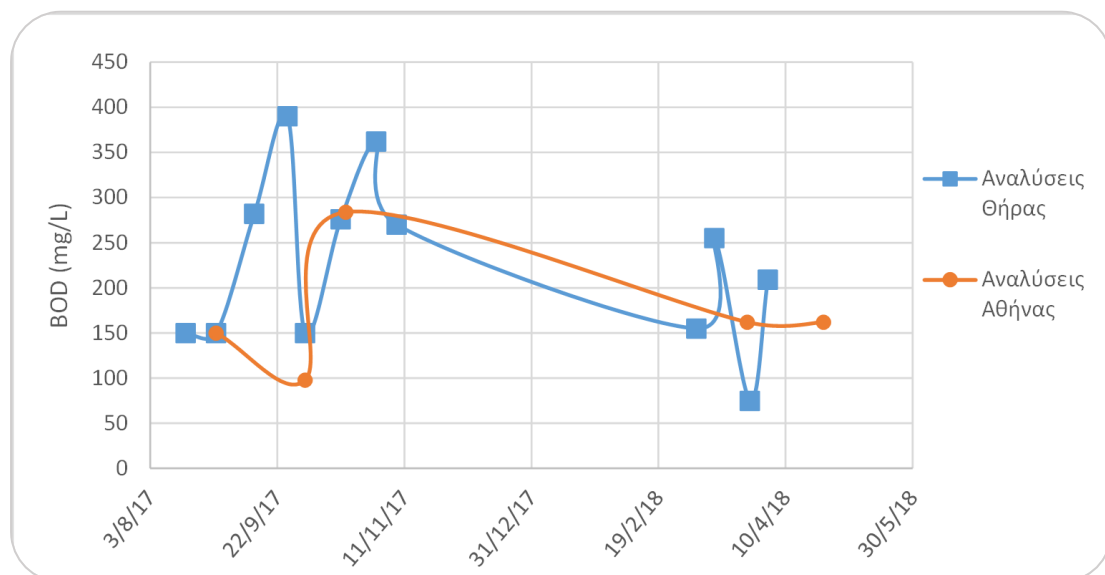
Το αντικείμενο του παρόντος υποκεφαλαίου είναι η ανάλυση των συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των υπολογισμών των κινητικών σταθερών της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Το μεθοδολογικό πλαίσιο του Κεφαλαίου 4 εφαρμόζεται χρησιμοποιώντας δεδομένα από τη βιβλιογραφία (Παράρτημα Β) και τη μελέτη περίπτωσης (Παράρτημα Α), στοχεύοντας στη διεξαγωγή συμπερασμάτων από τη σύγκριση των υπολογισμένων μεγεθών.

6.1.1. Ανάλυση Συγκεντρώσεων: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης

Η κύρια λειτουργία της φωτοκατάλυσης είναι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των αιωρούμενων στερεών των λυμάτων. Έτσι, έγινε ανάλυση των συγκεντρώσεων του BOD, του COD και των SS. Ένας ακόμη λόγος ανάλυσης των συγκεκριμένων ρύπων είναι ότι πρέπει να καλύπτονται οι απαιτήσεις των ορίων της σχετικής νομοθεσίας. Στη νομοθεσία για την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων αναγράφονται όρια για τις συγκεντρώσεις των BOD και SS των επεξεργασμένων λυμάτων.

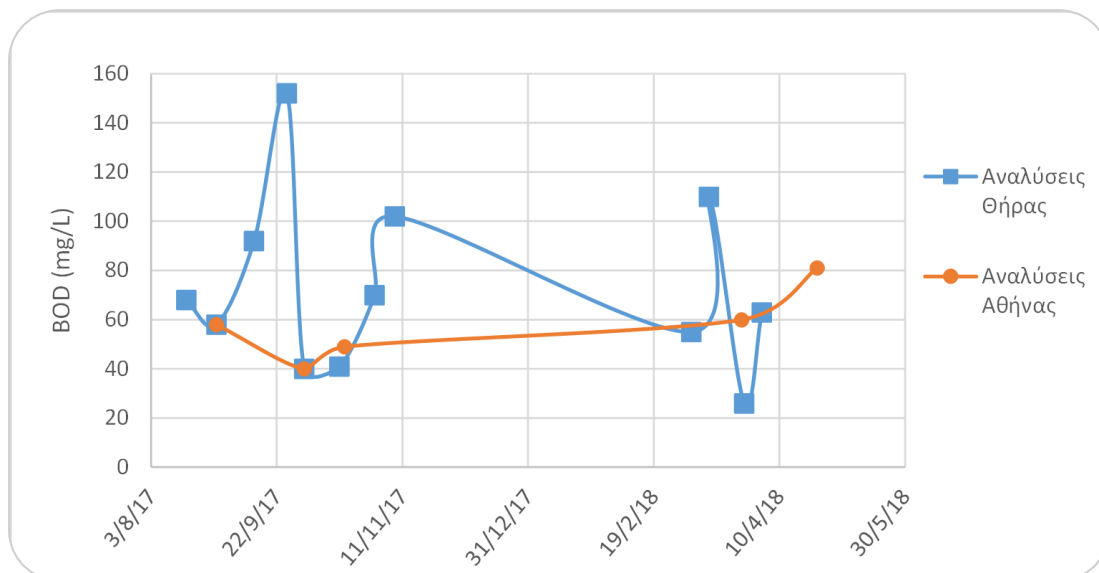
6.1.1.1. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Οι συγκεντρώσεις BOD στην είσοδο και στην έξοδο της διεργασίας της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται φαίνονται στο Διάγραμμα 1 και στο Διάγραμμα 2 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1. Συγκέντρωση BOD στην είσοδο της φωτοκατάλυσης της μονάδας της Θηρασιάς.

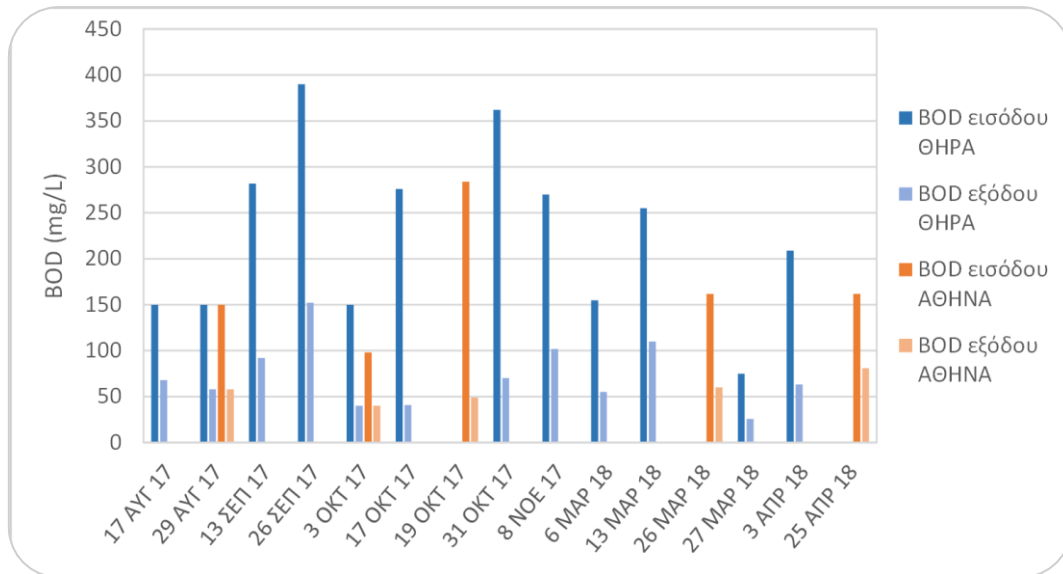
Παρατηρείται ότι το διάστημα Αυγούστου-Σεπτεμβρίου η συγκέντρωση του BOD στην είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα παρουσιάζει άνοδο σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των άλλων μηνών που κυμαίνονται από 75 mg/L έως 255 mg/L. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στην αύξηση του οργανικού φορτίου που εισέρχεται στη μονάδα της Θηρασιάς λόγω τουριστικής κίνησης στο νησί.



Διάγραμμα 2. Συγκέντρωση BOD στην έξοδο της φωτοκατάλυσης της μονάδας της Θηρασιάς.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1 και στο Διάγραμμα 2 οι τιμές των αναλύσεων της Θήρας και της Αθήνας για τις ίδιες ή για κοντινές ημερομηνίες παρουσιάζουν σχετικά μικρή ή αμελητέα διασπορά, με εξαίρεση τις αναλύσεις στις 3/10/2017 και στις 26-27/3/2018. Επομένως, τα δύο εργαστήρια δεν παρουσιάζουν συστηματικά σφάλματα κατά την ανάλυση των δειγμάτων.

Στο Διάγραμμα 3 φαίνονται οι συγκεντρώσεις BOD στην είσοδο και την έξοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα για τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν τόσο στη Θήρα όσο και στην Αθήνα.

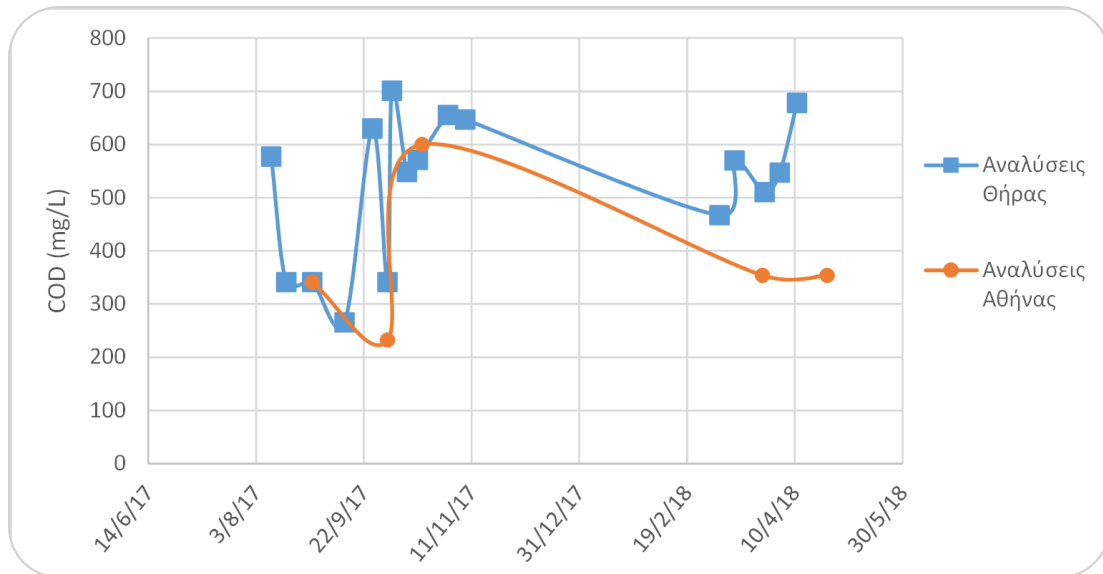


Διάγραμμα 3. Απομάκρυνση BOD, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

Τα υψηλά οργανικά φορτία του διαστήματος Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου μειώνονται αισθητά συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις του Μαρτίου λόγω της αυξημένης ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία συνεχίζεται συνήθως και τους πρώτους φθινοπωρινούς μήνες. Οι υψηλές τιμές της συγκέντρωσης BOD κατά το διάστημα Οκτωβρίου-Νοεμβρίου (17/10/2017, 19/10/2017, 31/10/2017 και 8/11/2017) ενδέχεται να οφείλονται στην απόρριψη βόθρων από οικίες ή ξενοδοχειακές μονάδες που δεν είναι συνδεδεμένες ακόμα στο δίκτυο που οδηγεί τα λύματα στην ΕΕΛ. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου αυτού του μήνα έχουν υποστεί μεγάλη μείωση, προσεγγίζοντας τις τιμές των μηνών με πολύ χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση BOD. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη ηλιοφάνεια κατά το διάστημα αυτό.

6.1.1.2. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

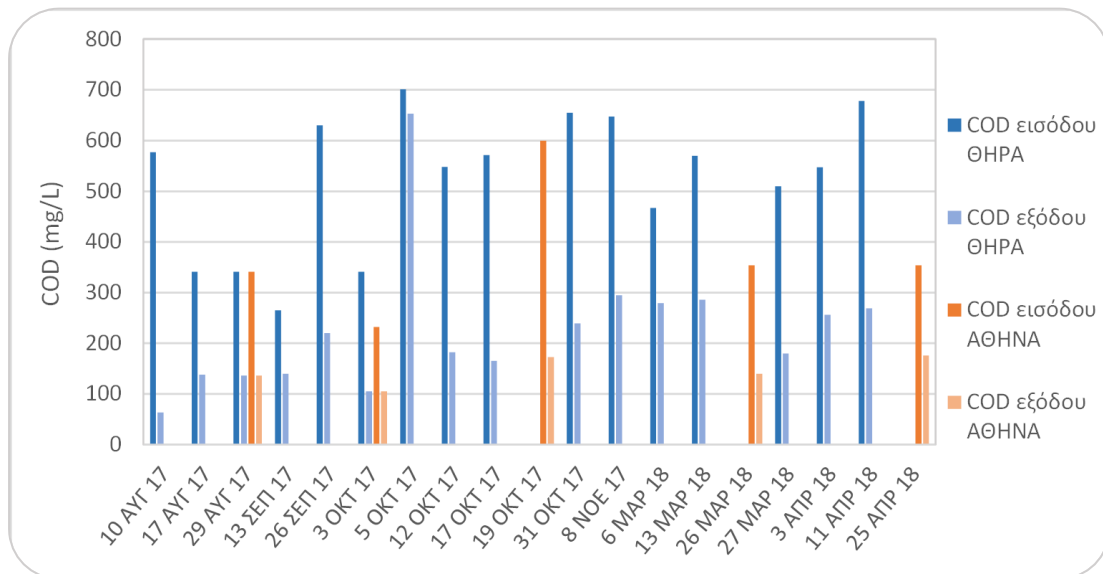
Στο Διάγραμμα 4 φαίνονται οι συγκεντρώσεις COD στην είσοδο της διεργασίας της φωτοκατάλυσης.



Διάγραμμα 4. Συγκέντρωση COD στην είσοδο της φωτοκατάλυσης της μονάδας της Θερασιάς.

Οι συγκεντρώσεις COD στην είσοδο τους φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση. Διαπιστώνονται υψηλές τιμές συγκεντρώσεων COD στην είσοδο του αντιδραστήρα κατά τους φθινοπωρινούς μήνες (από 13/9/2017 έως 8/11/2017), τον Αύγουστο (10/8/2017) και τον Απρίλιο (από 3/4/2018 έως 11/4/2018) που ενδεχομένως οφείλονται στην τουριστική κίνηση στο νησί.

Στο Διάγραμμα 5 φαίνονται οι συγκεντρώσεις COD στην είσοδο και την έξοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα για τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν τόσο στη Θήρα όσο και στην Αθήνα.



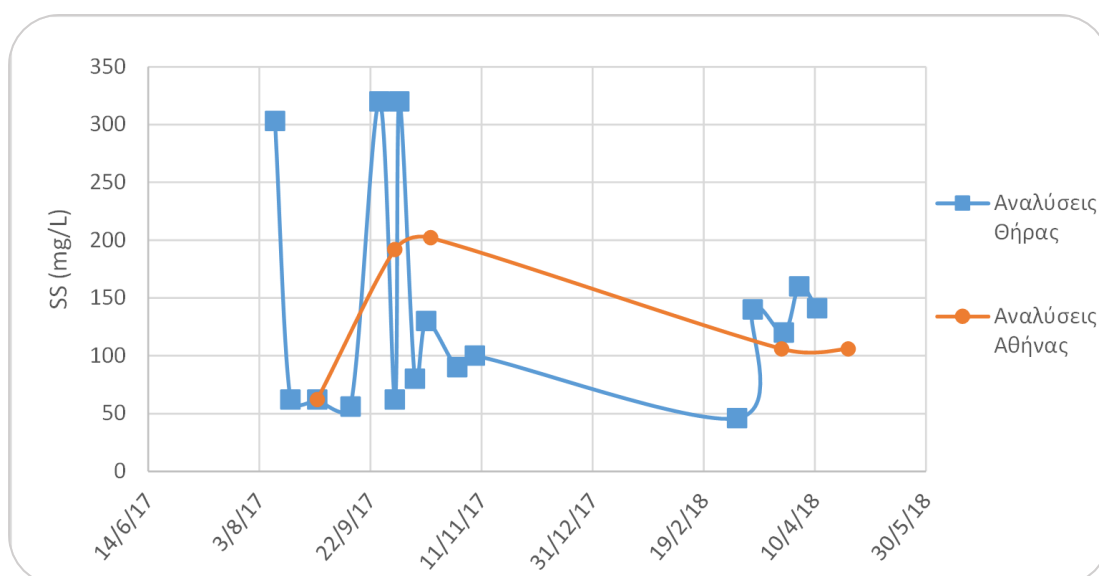
Διάγραμμα 5. Απομάκρυνση COD, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

Παρατηρείται ότι κατά τους χειμερινούς μήνες (από Οκτώβριο έως Μάρτιο) η μείωση της συγκέντρωσης εξόδου του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα είναι πιο περιορισμένη σε σχέση με τους μήνες Αύγουστο και Σεπτέμβριο.

Υπολογίστηκε ο συντελεστής συσχέτισης του BOD και του COD για τα λύματα που επεξεργάζονται στη μονάδα της Θηρασιάς. Ο μέσος όρος του συντελεστή συσχέτισης στην είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα βρέθηκε ίσος με 0.471, ενώ στην έξοδο υπολογίστηκε 0.382. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης στην είσοδο του αντιδραστήρα προσεγγίζει την τιμή που αναφέρεται σε βιβλιογραφικές πηγές (Abdalla & Hammam, 2014), η οποία είναι 0.5.

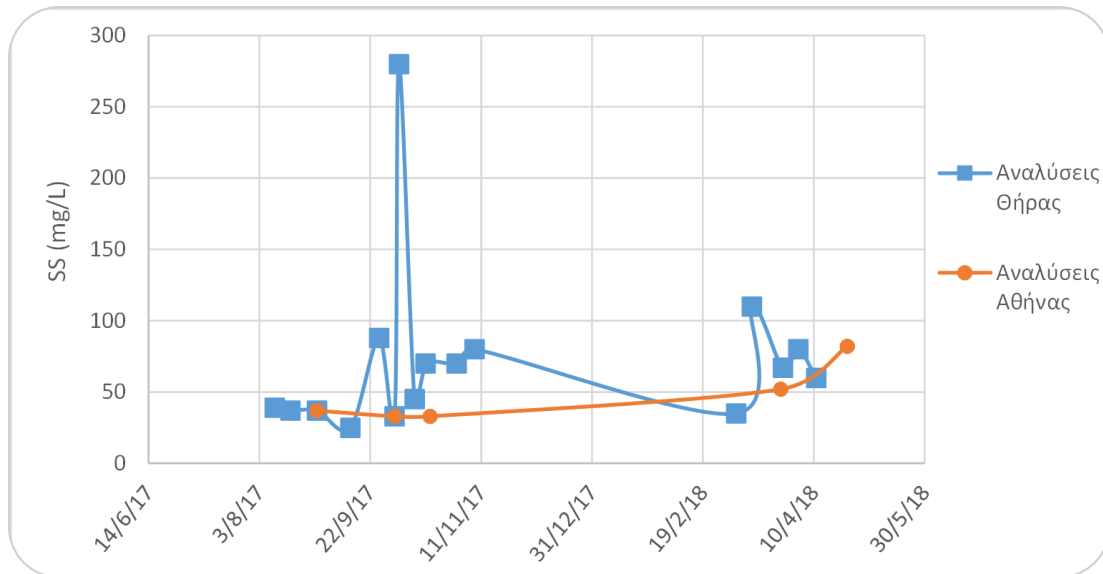
6.1.1.3. Αιωρούμενα Στερεά

Για τα αιωρούμενα στερεά οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα παρατηρήθηκαν κατά το διάστημα από τον Αύγουστο μέχρι τον Οκτώβριο, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.



Διάγραμμα 6. Συγκέντρωση SS στην είσοδο της φωτοκατάλυσης της μονάδας της Θηρασιάς

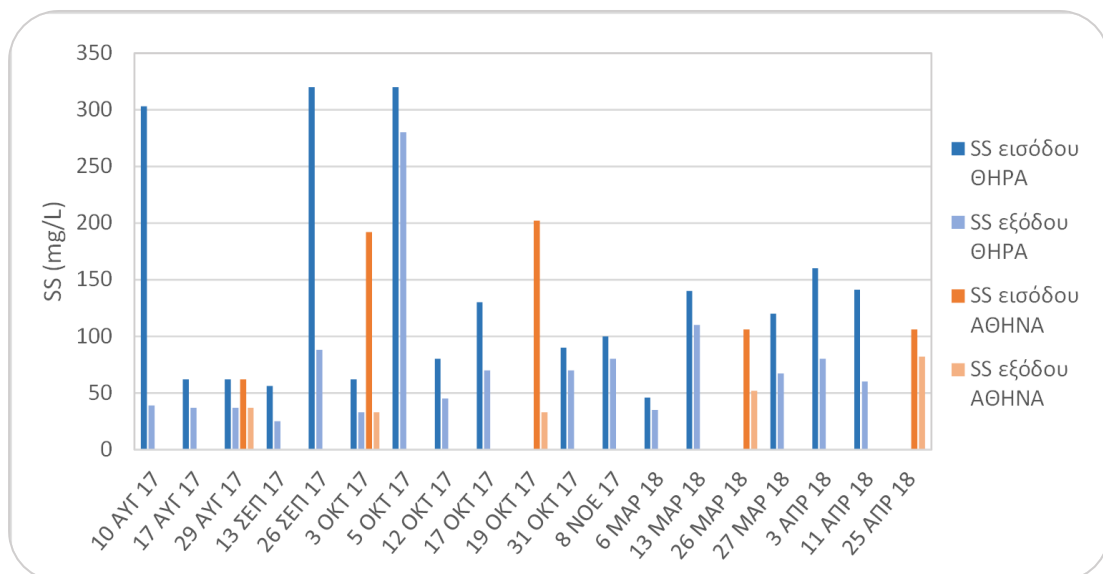
Οι συγκεντρώσεις SS στην έξοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.



Διάγραμμα 7. Συγκέντρωση SS στην έξοδο της φωτοκατάλυσης της μονάδας της Θερασίας.

Στην έξοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων στερεών δεν εμφανίζουν μεγάλη διασπορά. Εξαιρεση αποτελεί η συγκέντρωση SS στις 5/10/2017 με τιμή συγκέντρωσης 280mg/L.

Στο Διάγραμμα 8 φαίνονται οι συγκεντρώσεις SS στην είσοδο και την έξοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα για τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν τόσο στη Θήρα όσο και στην Αθήνα.



Διάγραμμα 8. Απομάκρυνση SS, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

Τα περισσότερα λύματα μετά την έξοδό τους από τον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα έχουν συγκέντρωση SS που έχει εύρος από 30mg/L έως 100mg/L. Οι υψηλότερες

συγκεντρώσεις SS στην είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (300-320mg/L) αλλά και οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις SS κατά τη διεργασία της φωτοκατάλυσης εμφανίζονται τον Αύγουστο (10/8/2017) και τον Σεπτέμβριο (26/9/2017), με ποσοστά απομάκρυνσης 87% και 73% αντίστοιχα.

6.1.2. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Βιβλιογραφίας

Για τα δεδομένα της βιβλιογραφίας (Παράρτημα Β) υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές, ως προς συγκέντρωση καταλύτη, των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων που ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης και κινητική της μορφής L-H, όπου ήταν εφικτό.

Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των υπολογισμών των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων για κινητική πρώτης τάξης για διάφορους τύπους αποβλήτων.

Πίνακας 7. Κινητικές σταθερές φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική πρώτης τάξης.

Απόβλητο		BOD	COD	DOC	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ -N	PO ₄ ⁻³	SS	Πηγή
Πραγματικά αστικά	k _m (L/mg/s)		(5.6-30)·10 ⁻⁷		(1.5-8.0)·10 ⁻⁸	(8.7-47)·10 ⁻⁸	(2.5-13)·10 ⁻⁷		Antoniadis et al., 2007, 2010
Συνθετικά αστικά	k _m (L/mg/s)			(3.1-7.6)·10 ⁻⁷	(8.3-21)·10 ⁻⁸	(9.3-51)·10 ⁻⁸	(3.1-40)·10 ⁻⁸		Antoniadis et al., 2007, 2010; Berberidou et al., 2017
Νερό ποταμού με αστικά και αγροτικά	k _m (L/mg/s)	(1.6-5.8)·10 ⁻¹⁰	(5.9-80)·10 ⁻¹¹	(1.9-7.4)·10 ⁻¹⁰				(3.6-50)·10 ⁻¹⁰	Chen et al., 2011

Για νερό ποταμού με αστικά και αγροτικά απόβλητα (Chen et al., 2011) με αρχικές συγκεντρώσεις COD 36.2mg/L και DOC 8.5mg/L, υπολογίστηκαν κινητικές σταθερές αντιδράσεων απομάκρυνσης των BOD, COD και DOC για κινητική L-H (Πίνακας 8).

Πίνακας 8. Κινητικές σταθερές φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική L-H.

Απόβλητο		BOD	COD	DOC	Πηγή
Νερό ποταμού με αστικά και αγροτικά	k _p (s ⁻¹)	(6.4-25)·10 ⁻⁵	(3.2-1.9)·10 ⁻⁴	(6.5-10)·10 ⁻⁵	Chen et al., 2011
	K (L/mg)	0.08-0.24	0.04-0.08	0.11-0.29	

Σύμφωνα με τους Chen et al., (2011), το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, η οποία συμβάλλει στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, έχει αμελητέα επίδραση στη μείωση των ρύπων κατά τη φωτοκατάλυση. Ωστόσο, η ποσότητα του καταλύτη και ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα έχουν σημαντική επίδραση στις συγκεντρώσεις των ρύπων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

6.1.3. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης

Στη βάση των δεδομένων αυτών υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές, ως προς συγκέντρωση καταλύτη, της αντίδρασης απομάκρυνσης BOD, COD και SS για κινητική 1^{ης} τάξης και χρόνο παραμονής δύο ημερών (Πίνακας 9). Ο υπολογισμός των κινητικών σταθερών έγινε με τη χρήση των εξισώσεων (4.1) και (4.3) και διαιρώντας με τη συγκέντρωση του καταλύτη που εμπεριέχεται στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα.

Πίνακας 9. Κινητικές σταθερές φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική πρώτης τάξης στην ΕΕΛ της Θηρασιάς.

	BOD	COD	SS
k (L/mg/s)	$(5.8-33) \cdot 10^{-8}$	$(3.9-47) \cdot 10^{-8}$	$(1.4-39) \cdot 10^{-8}$

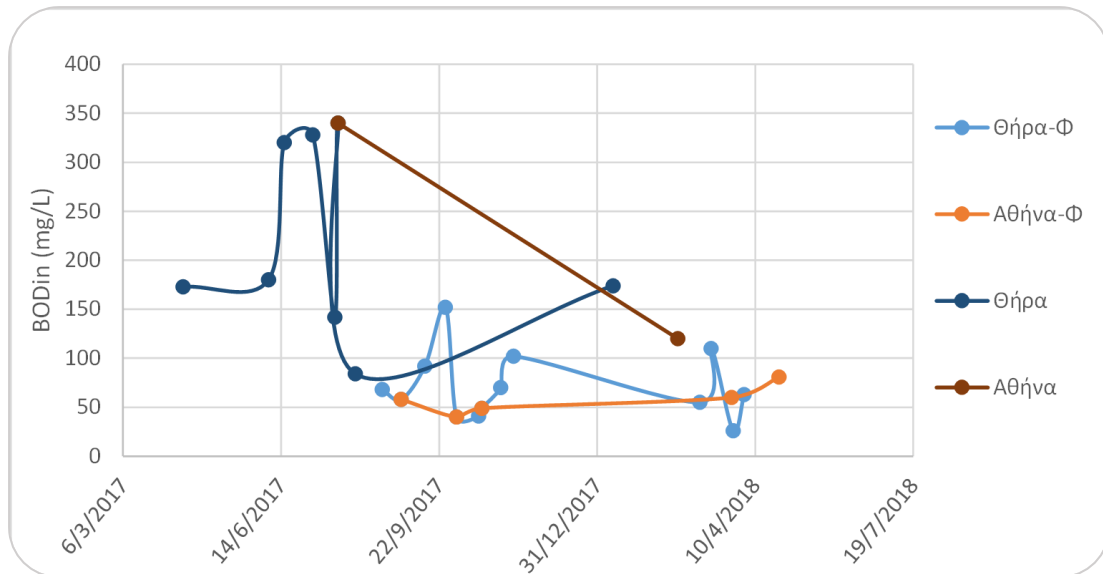
6.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων

6.2.1. Ανάλυση Συγκεντρώσεων: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης

Οι ρύποι για τους οποίους υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων απομάκρυνσης είναι το BOD, το COD και ο TP, καθώς η νομοθεσία επιβάλλει όρια συγκεντρώσεων αυτών των ρύπων στα επεξεργασμένα λύματα για την επαναχρησιμοποίησή τους.

6.2.1.1. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

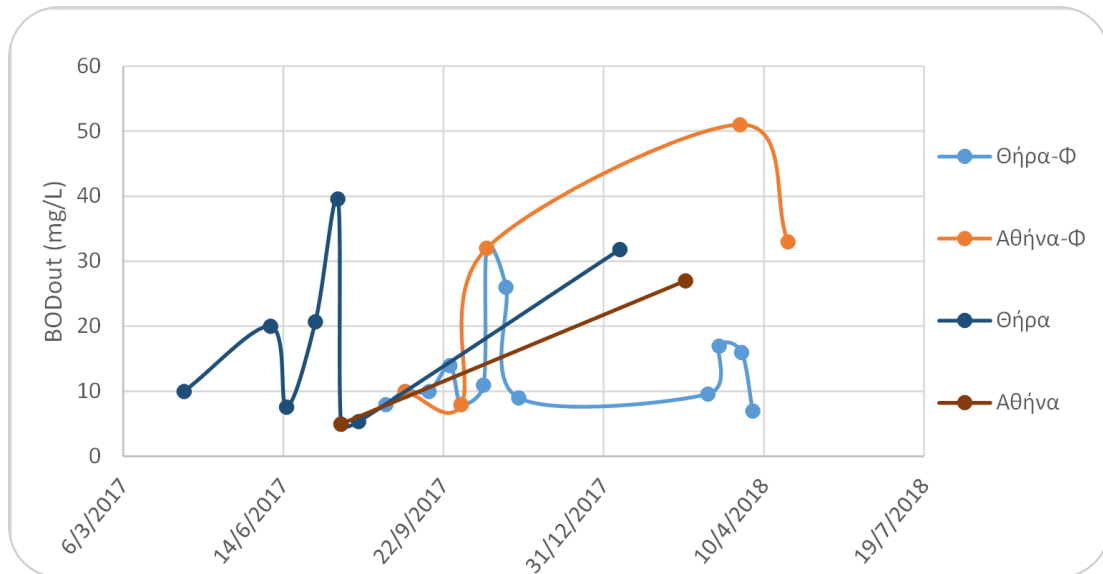
Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις BOD στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων. Έχουν διαχωριστεί οι αναλύσεις των λυμάτων που υπέστησαν μόνο πρωτοβάθμια καθίζηση από αυτά που επεξεργάστηκαν και με φωτοκατάλυση.



Διάγραμμα 9. Συγκέντρωση BOD στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων της ΕΕΛ Θεσσαλίας. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι το λύμα δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση.

Τα επεξεργασμένα με φωτοκατάλυση λύματα εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων σε σύγκριση με τα λύματα που εισάγονται στο σύστημα των τεχνητών υγροτόπων απευθείας από τη μονάδα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Το καλοκαίρι (από 6/6/2017 έως 20/7/2017) οι συγκεντρώσεις στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων είναι πολύ υψηλές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μηνών και κυμαίνονται από 180mg/L έως 340mg/L. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις ενδέχεται να οφείλονται στην προσθήκη λυμάτων από οικιακούς βόθρους από κατοικίες εποχιακών κατοίκων και την επεξεργασία τους μαζί με τα λύματα των οικημάτων που καταλήγουν στην ΕΕΛ της Θεσσαλίας.

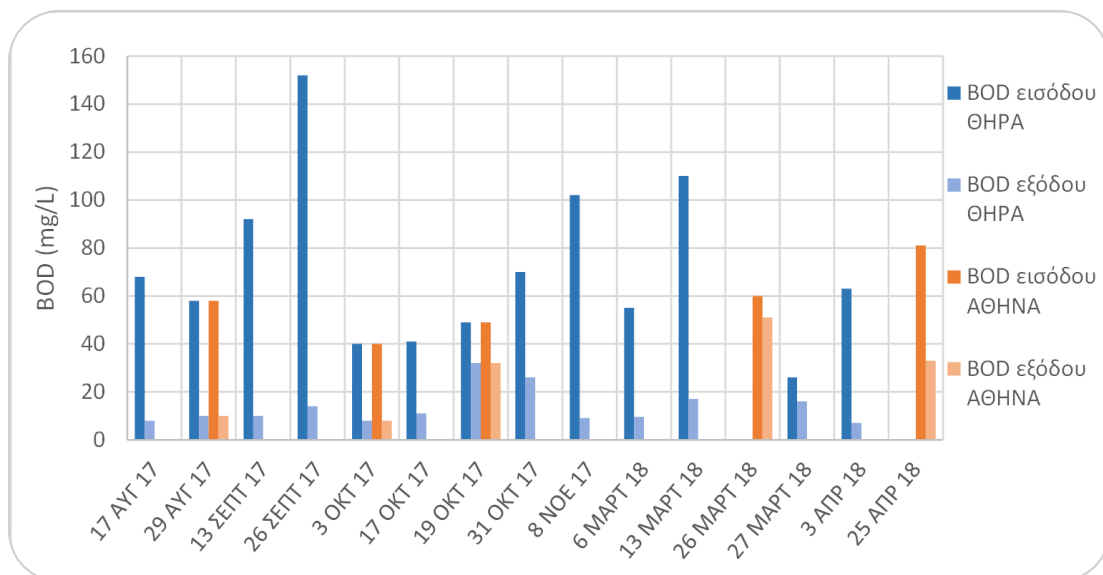
Οι συγκεντρώσεις BOD στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 10.



Διάγραμμα 10. Συγκέντρωση BOD στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων της ΕΕΛ της Θηρασιάς. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι το λύμα δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων BOD στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων κυμαίνονται από 5mg/L έως 55mg/L. Παρατηρείται απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων BOD στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων στις 4/7/2017 με BOD ίσο με 20.7mg/L, καθώς και στα μέσα του φθινοπώρου (από 19/10/2017 έως 31/10/2017) με συγκεντρώσεις BOD από 26mg/L έως 32mg/L.

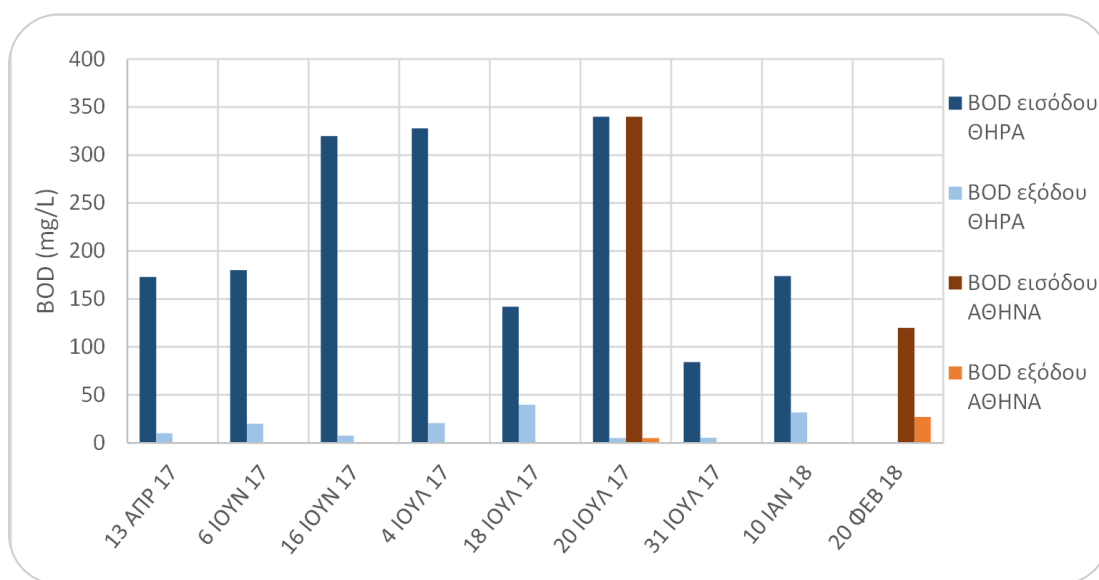
Το Διάγραμμα 11 αποτελεί ένα συνδυαστικό διάγραμμα με τις συγκεντρώσεις στην είσοδο και στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων για τα λύματα που έχουν υποστεί φωτοκατάλυση.



Διάγραμμα 11. Απομάκρυνση BOD στους τεχνητούς υγροτόπους-προεπεξεργασία με φωτοκατάλυση, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης του BOD στις κλίνες των τεχνητών υγροτόπων για λύματα που έχουν υποστεί φωτοκατάλυση κυμαίνονται από 80% έως 95% για τις περισσότερες αναλύσεις δειγμάτων.

Το Διάγραμμα 12 αποτελεί ένα συνδυαστικό διάγραμμα με τις συγκεντρώσεις στην είσοδο και στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων για τα λύματα που προέρχονται κατευθείαν από την πρωτοβάθμια επεξεργασία.

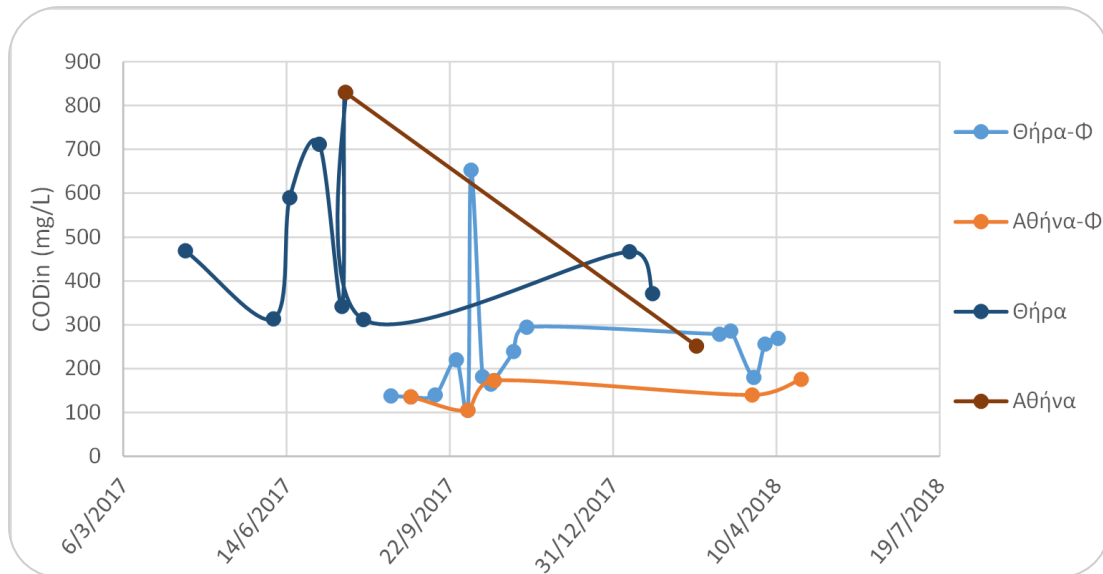


Διάγραμμα 12. Απομάκρυνση BOD στους τεχνητούς υγροτόπους-χωρίς προεπεξεργασία με φωτοκατάλυση, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

Παρατηρείται ότι τα λύματα που δεν έχουν επεξεργαστεί με φωτοκατάλυση εμφανίζουν εξίσου υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης BOD με τα λύματα που έχουν υποστεί φωτοκατάλυση, της τάξης του 90%.

6.2.1.2. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

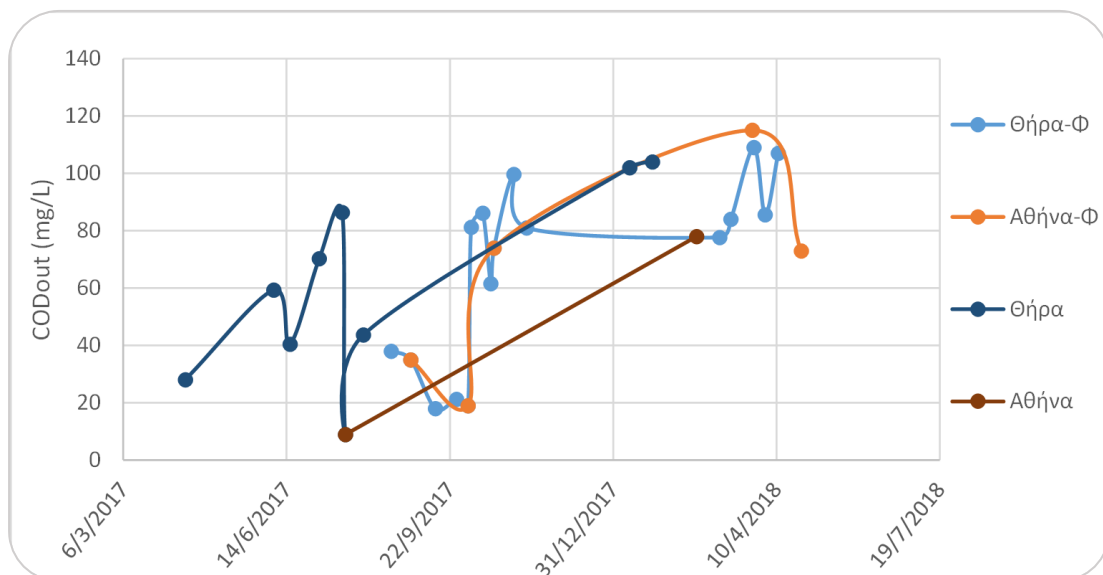
Στο Διάγραμμα 13 φαίνεται η συγκέντρωση του COD στην είσοδο του συστήματος των τεχνητών υγροτόπων που αναλύθηκαν στη Θήρα και στην Αθήνα.



Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση COD στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων της ΕΕΛ Θερασιάς. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι το λύμα δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση.

Τα υγρά απόβλητα που δεν έχουν περάσει από τη διεργασία της φωτοκατάλυσης εμφανίζουν στην είσοδο του συστήματος των τεχνητών υγροτόπων μεγαλύτερες συγκεντρώσεις COD συγκριτικά με τα λύματα που έχουν προεπεξεργαστεί με φωτοκατάλυση. Επίσης, το καλοκαίρι (από τον Ιούνιο έως και τον Ιούλιο) οι συγκεντρώσεις είναι πολύ υψηλές και το χειμώνα (από τον Οκτώβριο έως και τον Απρίλιο) υπάρχει πτώση.

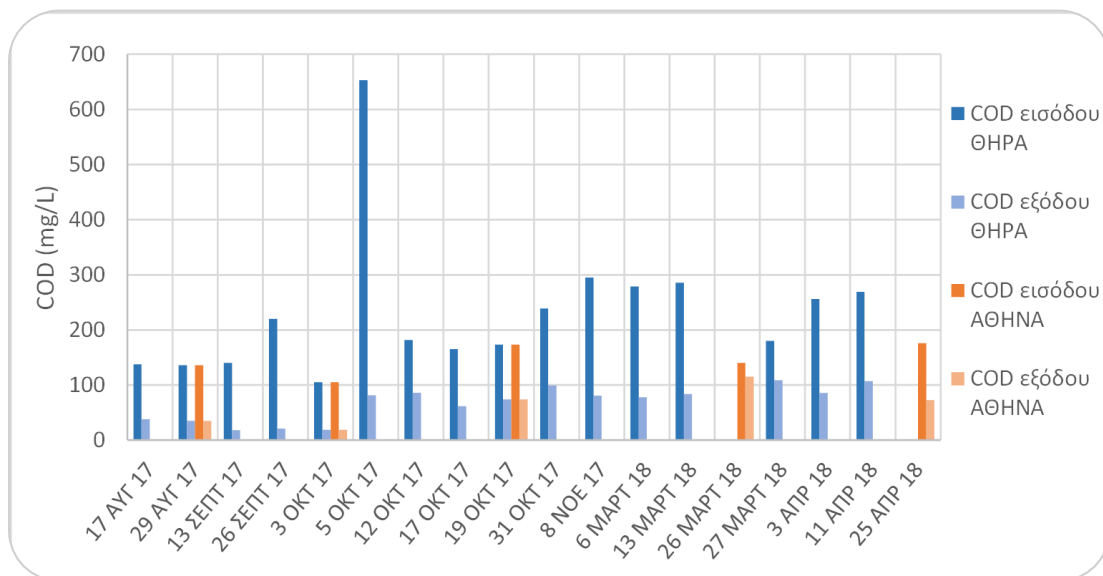
Οι συγκεντρώσεις COD στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 14.



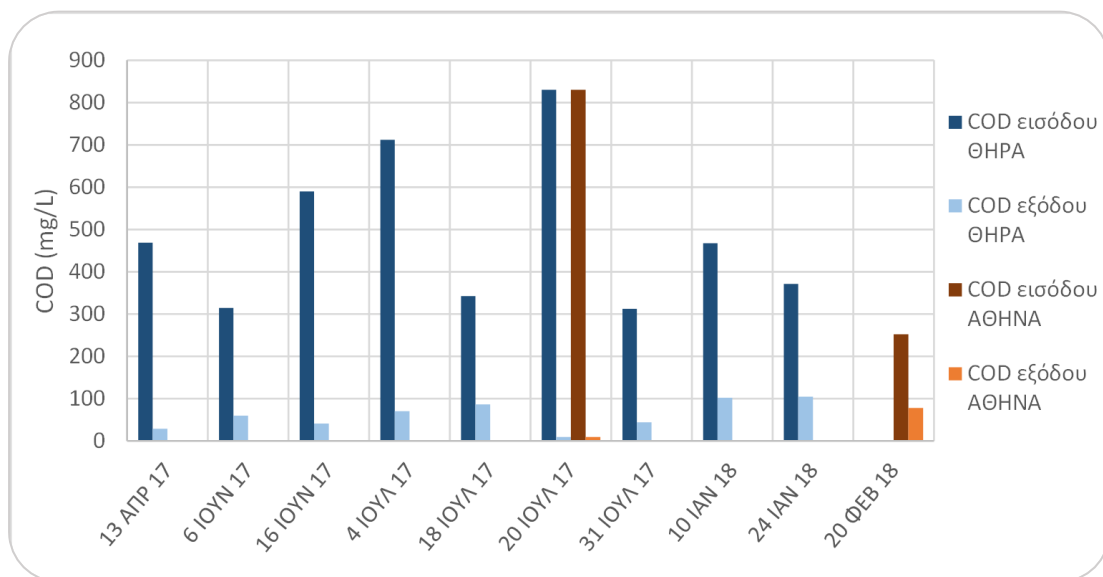
Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση COD στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων της ΕΕΛ της Θερασιάς. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι το λύμα δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση.

Οι συγκεντρώσεις COD στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων, για τα λύματα που έχουν περάσει από τη διεργασία της φωτοκατάλυσης, δεν διαφοροποιούνται από αυτές των λυμάτων που δεν έχουν υποστεί φωτοκατάλυση. Το εύρος των συγκεντρώσεων COD όλων των δειγμάτων στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων είναι από 9mg/L έως 115mg/L.

Ακολουθεί το Διάγραμμα 15 και το Διάγραμμα 16, τα οποία αποτελούν τα συνδυαστικά γραφήματα της απομάκρυνσης του COD από τα λύματα με και χωρίς φωτοκαταλυτική επεξεργασία που αναλύθηκαν στη Θήρα και στην Αθήνα.



Διάγραμμα 15. Απομάκρυνση COD στους τεχνητούς υγροτόπους-προεπεξεργασία με φωτοκατάλυση, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

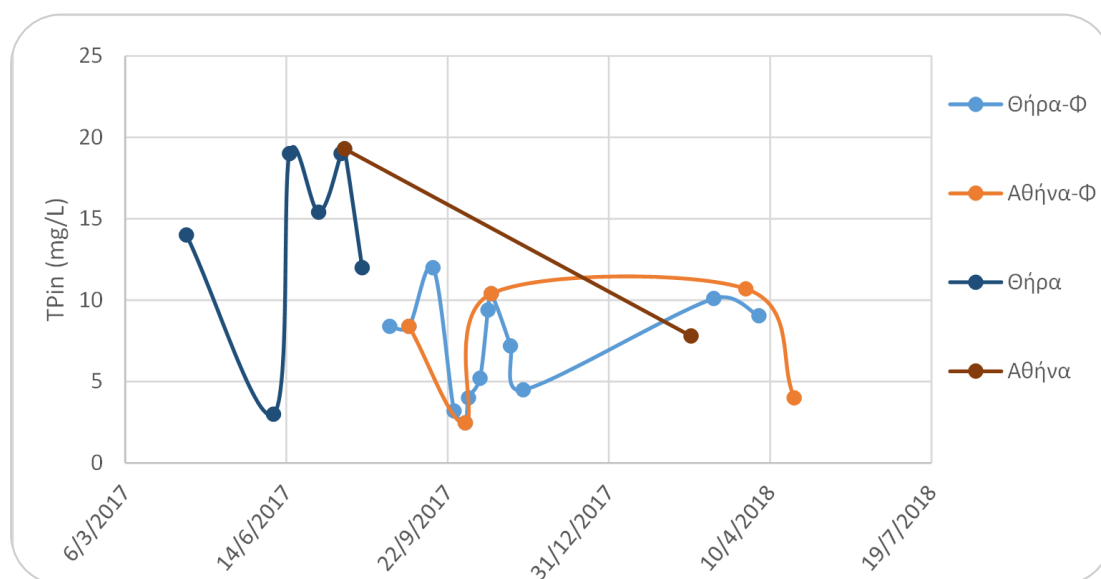


Διάγραμμα 16. Απομάκρυνση COD στους τεχνητούς υγροτόπους-χωρίς προεπεξεργασία με φωτοκατάλυση, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

Από τα δύο παραπάνω διαγράμματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα λύματα που έχουν υποστεί φωτοκατάλυση εισέρχονται στους τεχνητούς υγροτόπους με πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις COD που κυμαίνονται για τα περισσότερα από 100mg/L έως 300mg/L, σε σχέση με όσα λύματα δεν έχουν υποστεί φωτοκατάλυση και οι συγκεντρώσεις τους έχουν εύρος από 300mg/L έως 800mg/L.

6.2.1.3. Ολικός Φώσφορος

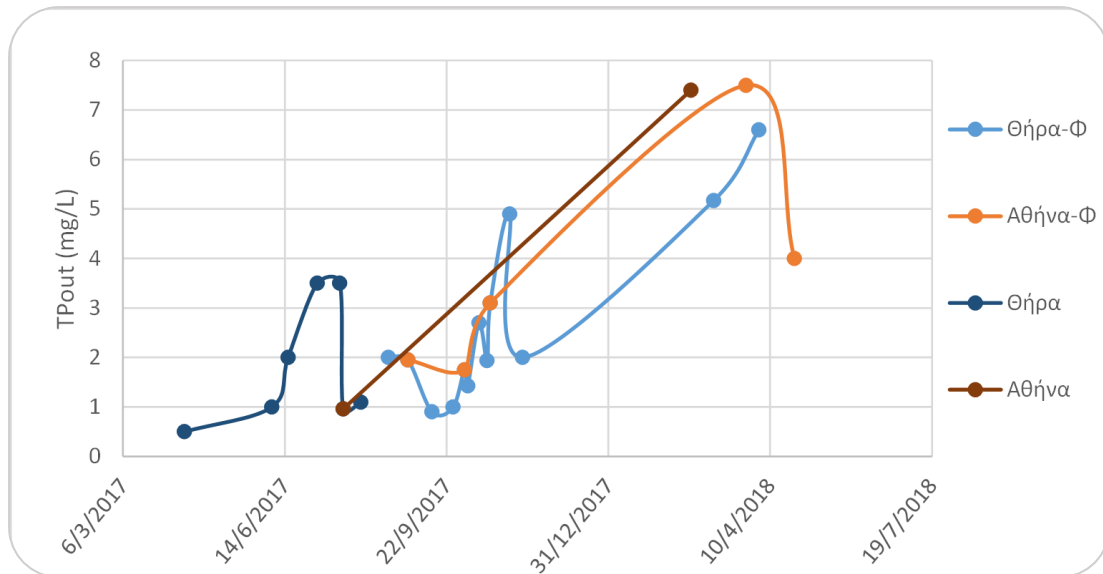
Οι τιμές των συγκεντρώσεων ολικού φωσφόρου στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων για τα δείγματα που αναλύθηκαν στη Θήρα και στην Αθήνα φαίνονται στο Διάγραμμα 17.



Διάγραμμα 17. Συγκέντρωση TP στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων της ΕΕΛ Θηρασιάς. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι το λύμα δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση

Τα λύματα που έχουν περάσει από τη διεργασία της φωτοκατάλυσης εμφανίζουν συνήθως χαμηλότερες συγκεντρώσεις TP στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων από αυτά που εισέρχονται στους τεχνητούς υγροτόπους απευθείας από την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Επίσης, παρατηρείται ότι τους καλοκαιρινούς μήνες (από Ιούνιο έως Αύγουστο) τα λύματα έχουν μεγάλη συγκέντρωση TP (από 15.4mg/L έως 19.3mg/L) στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων σε σχέση με τους υπόλοιπους μήνες.

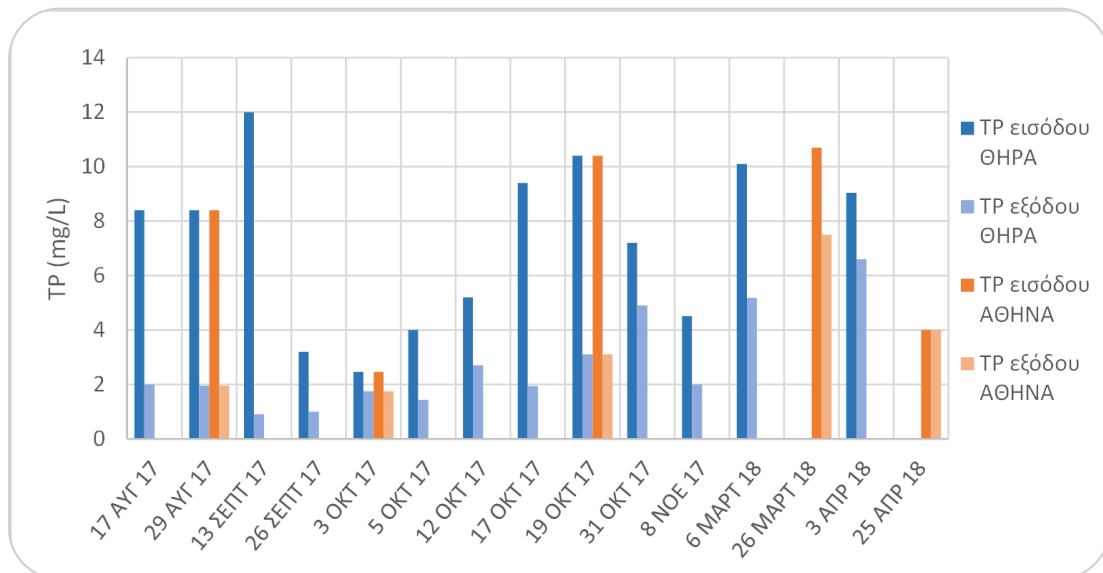
Στο Διάγραμμα 18 φαίνονται οι συγκεντρώσεις TP στην έξοδο του συστήματος των τεχνητών υγροτόπων.



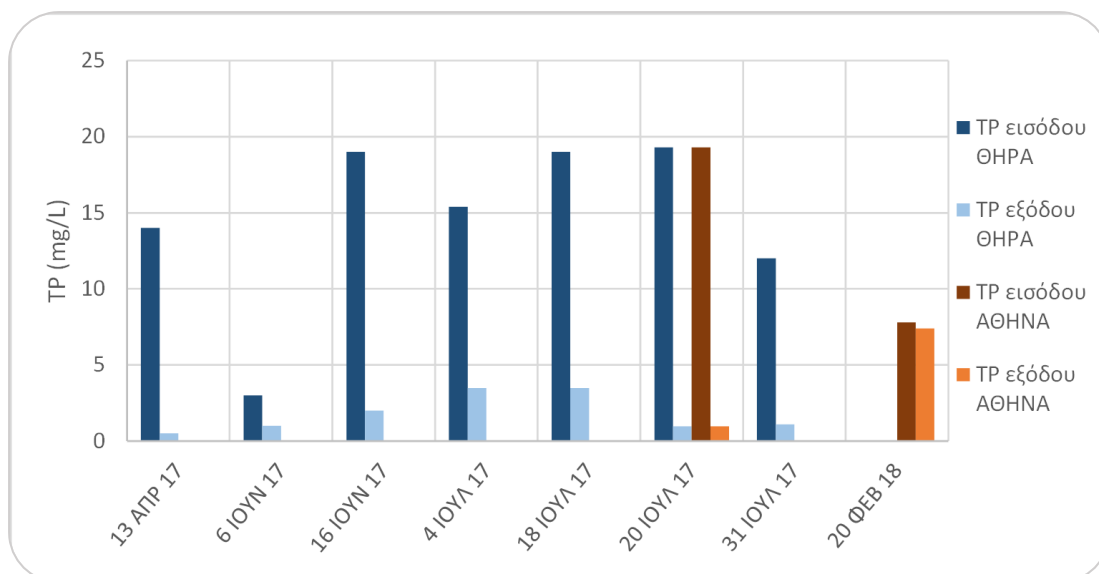
Διάγραμμα 18. Συγκέντρωση TP στην έξοδο των τεχνητών υγροτόπων της ΕΕΛ της Θηρασιάς. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι το λύμα δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση.

Τους χειμερινούς μήνες (από Νοέμβριο έως και Μάρτιο) εμφανίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις TP στην έξοδο του συστήματος των τεχνητών υγροτόπων σε σχέση με τις συγκεντρώσεις TP το καλοκαίρι (από Απρίλιο έως Οκτώβριο).

Τα συνδυαστικά γραφήματα για την απομάκρυνση του TP κατά τη επεξεργασία των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους εμφανίζεται στο Διάγραμμα 19 και στο Διάγραμμα 20, με και χωρίς φωτοκατάλυση ως προεπεξεργασία, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 19. Απομάκρυνση TP στους τεχνητούς υγροτόπους-προεπεξεργασία με φωτοκατάλυση, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.



Διάγραμμα 20. Απομάκρυνση TP στους τεχνητούς υγροτόπους-χωρίς προεπεξεργασία με φωτοκατάλυση, αναλύσεις Θήρας και Αθήνας.

6.2.2. Ανάλυση Αποτελεσμάτων ως προς το Χρόνο Παραμονής

Ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους επηρεάζει την απόδοση των συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ο Πίνακας 10 δείχνει τις μέσες τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης των ρύπων ανά χρονική περίοδο. Οι χρονικές περιόδους κατηγοριοποιούνται με βάση τους διαφορετικούς χρόνους παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους.

Πίνακας 10. Μέση τιμή ποσοστών απομάκρυνσης των BOD, COD και TP στους τεχνητούς υγροτόπους της ΕΕΛ της Θηρασιάς ανά χρονική περίοδο.

Χρόνοι Παραμονής (d)	Απομάκρυνση BOD	Απομάκρυνση COD	Απομάκρυνση TP	Αριθμός Δειγμάτων
Απρίλιος 2017-Ιούλιος 2017	92%	90%	85%	8-8-8
Αύγουστος 2017-Νοέμβριος 2017	74%	72%	62%	12-14-14
Δεκέμβριος 2017-Μάρτιος 2018	55%	60%	28%	6-7-3
Απρίλιος 2018-Μάιος 2018	74%	62%	27%	2-3-1

Παρατηρείται ότι για μεγαλύτερο χρόνο παραμονής τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων έχουν υψηλότερη μέση τιμή (Απρίλιος 2017-Ιούλιος 2017). Αν η απόδοση των τεχνητών υγροτόπων καθοριζόταν μόνο από τον χρόνο παραμονής των λυμάτων σε αυτούς, θα αναμενόταν την περίοδο από τον Δεκέμβριο του 2017 μέχρι τον Μάρτιο του 2018 να εμφανίζονται τα δεύτερα κατά φθίνουσα σειρά αποτελέσματα. Ωστόσο, την περίοδο αυτή εμφανίζονται τα μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων.

Πιθανός λόγος αυτού του αποτελέσματος είναι η χαμηλή ηλιακή ακτινοβολία των χειμερινών αυτών μηνών.

6.2.3. Υπολογισμός Πορώδους Υγροτόπων

Στη βάση των δεδομένων της βιβλιογραφίας υπολογίστηκαν τα πορώδη για τα συστήματα που έχουν μελετηθεί διότι χρειάστηκαν για τους υπολογισμούς των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων στις κλίνες των τεχνητών υγροτόπων. Για το σύστημα των Gikas et al., 2011, χρησιμοποιήθηκε ο Πίνακας 4 ώστε να προσδιοριστεί το πορώδες κάθε συστατικού του υλικού πλήρωσης. Το υλικό πλήρωσης του συγκεκριμένου συστήματος περιέχει πέτρες, μεγάλα και μικρά χαλίκια καθώς και αδρομερή άμμο με πορώδη 41%, 39%, 36% και 30% αντίστοιχα. Με τη χρήση της μεθόδου του σταθμισμένου μέσου όρου υπολογίστηκε το πορώδες του υλικού πλήρωσης λαμβάνοντας υπόψη τα διαφορετικά ύψη των συστατικών του. Ομοίως εκτιμήθηκαν τα πορώδη των συστημάτων των Bulc, 2006 και Gikas et al., 2007. Ο Πίνακας 11 παρουσιάζει τα υπολογισμένα πορώδη των τεχνητών υγροτόπων στη βάση των δεδομένων της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 11. Υπολογισμένα πορώδη τεχνητών υγροτόπων βιβλιογραφίας.

Υλικό Πλήρωσης	Κοκκομετρία Υλικού Πλήρωσης	Εύρος Πορώδους Crites	Πορώδες	Πηγή Βιβλιογραφίας
Χαλίκια, Άμμος	4-8mm	30-35	32%	Bulc, 2006
Μεγάλα Χαλίκια	4-16mm	30-38	35%	Bulc, 2006
Χαλίκια	20-50mm	36-40	38%	Gikas et al., 2007
Πέτρες (0.15m), Μεγάλα Χαλίκια (0.10m), Μικρά Χαλίκια (0.60m), Αδρομερής Άμμος (0.15m)			36%	Gikas et al., 2011

6.2.4. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Βιβλιογραφίας

Για τα συστήματα που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων απομάκρυνσης των BOD, COD και TP για κινητική πρώτης τάξης (Πίνακας 12). Οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων απομάκρυνσης των BOD και COD υπολογίστηκαν με τη χρήση της σχέσης (4.7) και του ολικού φωσφόρου υπολογίστηκε από τη σχέση (4.10). Τα δεδομένα που επεξεργάστηκαν αφορούν τεχνητούς υγροτόπους υποεπιφανειακής οριζόντιας και κατακόρυφης ροής, καθώς και υβριδικά συστήματα που συνδυάζουν τους δύο αυτούς τύπους. Παρατηρείται, ωστόσο, ομοιογένεια των αποτελεσμάτων παρόλη τη διαφοροποίηση των συστημάτων που μελετήθηκαν.

Πίνακας 12. Κινητικές σταθερές αντιδράσεων απομάκρυνσης BOD, COD και TP στους τεχνητούς υγροτόπους της βιβλιογραφίας.

Πηγές	BOD (h ⁻¹)	COD (h ⁻¹)	TP (cm/d)	Αριθμός Δειγμάτων
Bulc, 2006	5.7·10 ⁻³	4.0·10 ⁻³	0.46	1
Akratos& Tsihrintzis, 2007	(4.8-12)·10 ⁻³	(4.6-12)·10 ⁻³	0.13-1.9	25
Gikas, 2007	6.1·10 ⁻³	1.9·10 ⁻²		1
Gikas, 2011	(1.8-3.2)·10 ⁻²	(1.6-2.8)·10 ⁻²	2.4-3.7	3

6.2.5. Υπολογισμός Κινητικών Σταθερών: Δεδομένα Μελέτης Περίπτωσης

Στη βάση των δεδομένων της Θηρασιάς (Παράρτημα Α) υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές της αντίδρασης απομάκρυνσης των BOD, COD και TP στους τεχνητούς υγροτόπους κατά τη χρονική περίοδο από τον Απρίλιο του 2017 μέχρι τον Μάιο του 2018 (Πίνακας 13). Τα χρονικά διαστήματα χωρίστηκαν σύμφωνα με την εναλλαγή των χρόνων παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους λόγω της διαφορετικής ογκομετρικής παροχής.

Πίνακας 13. Κινητικές σταθερές αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων στους τεχνητούς υγροτόπους της ΕΕΛ της Θηρασιάς. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση.

	Χρόνος Παραμονής (d)	BOD (h ⁻¹)	COD (h ⁻¹)	TP (cm/d)	Αριθμός Δειγμάτων
Απρίλιος 2017-Ιούλιος 2017_Φ	9.6				
Απρίλιος 2017-Ιούλιος 2017	9.6	(5.5-18)·10 ⁻³	(6.0-20)·10 ⁻³	5.5-17	8-8-8
Αύγουστος 2017-Νοέμβριος 2017_Φ	3.6	(4.9-28)·10 ⁻³	(8.7-27)·10 ⁻³	4.5-35	12-14-14
Αύγουστος 2017-Νοέμβριος 2017	3.6				
Δεκέμβριος 2017-Μάρτιος 2018_Φ	5.4	(1.3-14)·10 ⁻³	(1.5-9.9)·10 ⁻³	6.0	4-4-2
Δεκέμβριος 2017-Μάρτιος 2018	5.4	(1.2-1.3)·10 ⁻²	(9.0-12)·10 ⁻³	0.5	2-3-1
Απρίλιος 2018-Μάιος 2018_Φ	3.5	(1.1-2.6)·10 ⁻²	(1.0-1.3)·10 ⁻²	4.3	2-3-2
Απρίλιος 2018-Μάιος 2018	3.5				

Παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες τιμές των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης των BOD, COD και TP εμφανίζονται κατά την περίοδο από τον Αύγουστο του 2017 μέχρι τον Νοέμβριο του 2017. Ωστόσο, το χρονικό αυτό

διάστημα, ο χρόνος παραμονής είναι μικρός σε σύγκριση με τα διαστήματα από τον Απρίλιο του 2017 μέχρι τον Ιούλιο του 2017 και από τον Δεκέμβριο του 2017 μέχρι τον Μάρτιο του 2017, το οποίο σημαίνει ότι τα λύματα τροφοδοτούνται στο σύστημα των τεχνητών υγροτόπων με μεγαλύτερη ογκομετρική παροχή. Επίσης, τα λύματα αυτά έχουν υποστεί φωτοκατάλυση πριν την είσοδό τους στους τεχνητούς υγροτόπους. Τους μήνες αυτούς (Αύγουστο-Νοέμβριο) επικρατούν συνθήκες μεγάλης ηλιοφάνειας κατά τη διάρκεια του έτους. Ακόμα, το διάστημα από τον Απρίλιο του 2017 μέχρι τον Ιούλιο του 2017 παρατηρούνται αρκετά υψηλές τιμές κινητικών σταθερών, καθώς η ηλιακή ακτινοβολία είναι υψηλή τους καλοκαιρινούς μήνες.

Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα-Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Αντικείμενο της εργασίας ήταν η μελέτη των φυσικών συστημάτων της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα τόσο από τη βιβλιογραφία όσο και από την ΕΕΛ της Θηρασίας. Από την ανάλυση προέκυψαν συμπεράσματα για τη λειτουργία των δύο διεργασιών, τις αποδόσεις τους και τους παράγοντες που τις επηρεάζουν.

7.1. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο της Φωτοκατάλυσης

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης αποτελεί μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εκμεταλλεύεται φυσικές πηγές ενέργειας και μειώνει σε μεγάλο βαθμό τους ρύπους των λυμάτων. Από τη μελέτη των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων της βιβλιογραφίας που περιέχουν φωτοκατάλυση, προκύπτει ότι οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων συστατικών των λυμάτων για κινητική πρώτης τάξης επηρεάζονται από την ποσότητα του καταλύτη στο διάλυμα. Μεγάλη ποσότητα καταλύτη στο διάλυμα προσφέρει περισσότερα ενεργά κέντρα για την αποικοδόμηση των ρύπων. Αύξηση της ποσότητας του απενεργοποιημένου καταλύτη, λόγω κορεσμού του, οδηγεί στη μείωση της απόδοσης των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων. Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει το ποσοστό απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων ουσιών είναι ο χρόνος παραμονής των λυμάτων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, όπως παρατηρήθηκε τόσο στα συστήματα της βιβλιογραφίας. Η επιρροή της απομάκρυνσης των ρύπων από το χρόνο παραμονής των λυμάτων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα ήταν αναμενόμενη, καθώς τα λύματα δέχονται μεγαλύτερα ποσά ακτινοβολίας με το πέρασ του χρόνου και έτσι δημιουργούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες συμβάλουν στη διάσπαση των οργανικών ρύπων.

Αναφορικά με τη φωτοκατάλυση της ΕΕΛ στη Θηρασία, τους καλοκαιρινούς μήνες (από Απρίλιο έως Οκτώβριο) υπάρχει τουριστική κίνηση στο νησί. Η άφιξη παραθεριστών στο νησί συνεπάγεται αύξηση του πληθυσμού που φιλοξενείται στο νησί και ακολούθως μεγάλη αύξηση της ογκομετρικής παροχής στην είσοδο της ΕΕΛ. Ωστόσο, παρατηρείται αύξηση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων που απαιτούν επεξεργασία. Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην απόρριψη λυμάτων οικιακών βόθρων ώστε να επεξεργαστούν στην ΕΕΛ της Θηρασίας. Το σύστημα επεξεργάζεται με επιτυχία τις μεγάλες συγκεντρώσεις εισόδου τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω της εκτεταμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης, η ανάλυση των δεδομένων της Θηρασίας δείχνει μία ακόμα απότομη αύξηση του οργανικού φορτίου κατά τους μήνες Οκτώβριο και Νοέμβριο. Παρά τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των χειμερινών μηνών (από Νοέμβριο έως Μάρτιο), η μείωση των ρύπων είναι περιορισμένη, διότι οι καιρικές συνθήκες του χειμώνα δεν ευνοούν την απόδοση της διεργασίας της φωτοκατάλυσης.

Οι κινητικές σταθερές των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων που μελετήθηκαν για την ΕΕΛ της Θηρασίας και τα συστήματα της

βιβλιογραφίας έχουν εκφραστεί ως προς τη συγκέντρωση του καταλύτη που υπάρχει στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα. Ο Πίνακας 14 δείχνει τη σύνοψη των αποτελεσμάτων των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική πρώτης τάξης στην ΕΕΛ της Θηρασιάς και της βιβλιογραφίας για τη φωτοκατάλυση.

Πίνακας 14. Σύνοψη αποτελεσμάτων κινητικών σταθερών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων για κινητική πρώτης τάξης για τη φωτοκατάλυση στην ΕΕΛ της Θηρασιάς και της βιβλιογραφίας.

	BOD (L/mg/s)	COD (L/mg/s)	SS (L/mg/s)
Θηρασιά	$(5.8-33) \cdot 10^{-8}$	$(3.9-47) \cdot 10^{-8}$	$(1.4-39) \cdot 10^{-8}$
Βιβλιογραφία (πραγματικά αστικά λύματα)		$(5.6-30) \cdot 10^{-7}$	
Βιβλιογραφία (νερό ποταμού με αστικά και αγροτικά απόβλητα)	$(1.6-5.8) \cdot 10^{-10}$	$(5.9-80) \cdot 10^{-10}$	$(3.6-50) \cdot 10^{-10}$

Παρατηρείται ότι τα πραγματικά αστικά λύματα στην ΕΕΛ της Θηρασιάς και στα συστήματα της βιβλιογραφίας παρουσιάζουν παραπλήσιες κινητικές σταθερές αντιδράσεων απομάκρυνσης του COD. Όπως ήταν αναμενόμενο οι κινητικές σταθερές για το σύστημα που επεξεργάζεται νερό ποταμού με αστικά και αγροτικά απόβλητα διαφέρουν σημαντικά από τις υπολογισμένες κινητικές σταθερές των υπόλοιπων συστημάτων καθώς διαφοροποιείται το είδος του υγρού αποβλήτου που τίθεται υπό επεξεργασία.

Για την κινητική L-H έγινε προσπάθεια προσέγγισης των σταθερών της εξίσωσης της κινητικής με χρήση του μοντέλου της μη γραμμικής παλινδρόμησης. Επειδή ορισμένες αναλύσεις δειγμάτων εμφανίζουν για ίδια συγκέντρωση στην είσοδο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαφορετική συγκέντρωση στην έξοδό του, δεν παρουσιάζει λύση το μοντέλο της μη γραμμικής παλινδρόμησης.

7.2. Επεξεργασία Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων και με Συνδυασμό Φωτοκατάλυσης και Τεχνητών Υγροτόπων

Μελετώντας τα δεδομένα της Θηρασιάς προκύπτει ότι η διεργασία της φωτοκατάλυσης ως προεπεξεργασία για τους τεχνητούς υγροτόπους συμβάλλει στη μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων στην είσοδο των υγροτόπων. Η μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων βοηθάει στη μείωση των χρόνων παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους και στην αποφυγή απόφραξης του υποστρώματός τους.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων ως προς τον χρόνο παραμονής των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους (Πίνακας 10) έδειξε ότι ο χρόνος παραμονής είναι ένας από

τους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των τεχνητών υγροτόπων. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων κατά την επεξεργασία των λυμάτων στους τεχνητούς υγροτόπους, όπως η ηλιακή ακτινοβολία.

Όπως και στην είσοδο της φωτοκατάλυσης, το χειμώνα παρατηρούνται χαμηλότερες ογκομετρικές παροχές στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων λόγω της έλλειψης των παραθεριστών από το νησί. Το καλοκαίρι, η μείωση των συγκεντρώσεων είναι μεγάλη λόγω της άφθονης ηλιοφάνειας. Ο Πίνακας 15 παρουσιάζει τις κινητικές σταθερές των αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων στην ΕΕΛ της Θηρασιάς και της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 15. Σύνοψη αποτελεσμάτων κινητικών σταθερών αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων στην ΕΕΛ Θηρασιάς και στα συστήματα της βιβλιογραφίας. Η ένδειξη Φ συμβολίζει ότι το λύμα έχει υποστεί φωτοκατάλυση. Η έλλειψη της ένδειξης Φ σημαίνει ότι δεν έχει υποστεί φωτοκατάλυση.

	BOD (h ⁻¹)	COD (h ⁻¹)	TP (cm/d)
Θηρασιά: Απρίλιος 2017- Ιούλιος 2017	(5.5-18)·10 ⁻³	(6.0-20)·10 ⁻³	5.5-17
Θηρασιά: Αύγουστος 2017- Νοέμβριος 2017_Φ	(4.9-28)·10 ⁻³	(8.7-27)·10 ⁻³	4.5-35
Θηρασιά: Δεκέμβριος 2017-Μάρτιος 2018_Φ	(1.3-14)·10 ⁻³	(1.5-9.9)·10 ⁻³	6.0
Θηρασιά: Δεκέμβριος 2017-Μάρτιος 2018	(1.2-1.3)·10 ⁻²	(9.0-12)·10 ⁻³	0.5
Θηρασιά: Απρίλιος 2018- Μάιος 2018_Φ	(1.1-2.6)·10 ⁻²	(1.0-1.3)·10 ⁻²	4.3
Βιβλιογραφία	(4.8-32)·10 ⁻³	(4.0-28)·10 ⁻³	0.13-6.6

Στη Θηρασιά, τους καλοκαιρινούς μήνες, οι κινητικές σταθερές απομάκρυνσης των ρύπων εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές, καθώς λειτουργεί καλύτερα το σύστημα λόγω αυξημένης ηλιοφάνειας. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών φαίνεται ότι οι διαφορές των κινητικών σταθερών με και χωρίς φωτοκατάλυση είναι μικρές. Ωστόσο, η φωτοκατάλυση συμβάλλει στην εξασφάλιση της καλής λειτουργίας των τεχνητών υγροτόπων, αποτρέποντας τα φαινόμενα απόφραξης τους. Επομένως, η φωτοκατάλυση αποτελεί χρήσιμη διεργασία για τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Τα αποτελέσματα των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων συστατικών των λυμάτων στην ΕΕΛ της Θηρασιάς και στα πιλοτικά συστήματα της βιβλιογραφίας που συνδυάζουν τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων για την επεξεργασία αστικών λυμάτων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.

Η συνέργεια της φωτοκατάλυσης με τους τεχνητούς υγροτόπους μειώνει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των ρύπων στην είσοδο των τεχνητών υγροτόπων. Σύμφωνα με τη

βιβλιογραφία που μελετήθηκε η φωτοκατάλυση συμβάλλει στην εξασφάλιση της καλής λειτουργίας των τεχνητών υγροτόπων, στην αποτροπή φαινομένων έμφραξης τους, καθώς και στη μείωση της απαιτούμενης έκτασής τους.

7.3. Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα

Το μεθοδολογικό πλαίσιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων των αστικών λυμάτων βασίστηκε στην κινητική πρώτης τάξης για τις αναλύσεις των δειγμάτων της μελέτης περίπτωσης. Επομένως, θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον ο υπολογισμός των κινητικών αυτών σταθερών για την κινητική L-H και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα των βιβλιογραφικών πηγών.

Επιπλέον, θα είχε ενδιαφέρον να ληφθεί υπόψη για τον υπολογισμό του πορώδους του υποστρώματος των τεχνητών υγροτόπων της βιβλιογραφίας ο όγκος που καταλαμβάνουν οι ρίζες των φυτών.

Σε μελλοντική έρευνα θα μπορούσαν να γίνουν υπολογισμοί των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων των ρύπων που δεν μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, τόσο σε συστήματα φωτοκατάλυσης όσο και τεχνητών υγροτόπων. Επίσης, χρήσιμη θα ήταν η ανάλυση με περισσότερα δείγματα, ώστε να προκύψουν ακριβέστερα αποτελέσματα στους υπολογισμούς των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης ρύπων.

Τέλος, σε μελλοντική ανάλυση θα ήταν ενδιαφέρουσα η σύγκριση του συνδυασμού των φυσικών συστημάτων της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων με συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε επίπεδο υπολογισμού κινητικών σταθερών των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων.

Βιβλιογραφία

- Agency, U. S. E. P. (1993). *Constructed wetlands for wastewater treatment and wildlife habitat: 17 case studies*. U.S. Environmental Protection Agency.
- Akratos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2007). *Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands*. *Ecological engineering*, 29(2), 173-191.
- Abdalla, K. Z., & Hammam, G. (2014). *Correlation between biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand for various wastewater treatment plants in Egypt to obtain the biodegradability indices*. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, 13(1), 42-48.
- Antoniadis, A., Takavakoglou, V., Zalidis, G., & Poullos, I. (2007). *Development and evaluation of an alternative method for municipal wastewater treatment using homogeneous photocatalysis and constructed wetlands*. *Catalysis Today*, 124(3-4), 260-265.
- Antoniadis, A., Takavakoglou, V., Zalidis, G., Darakas, E., & Poullos, I. (2010). *Municipal wastewater treatment by sequential combination of photocatalytic oxidation with constructed wetlands*. *Catalysis today*, 151(1-2), 114-118.
- Avlonitis, S. (2018). *Demonstration Site No. 10a Thirasia Island, Greece*. AquaNES.
- Bahnemann, D. (2004). *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. *Solar energy*, 77(5), 445-459.
- Berberidou, C., Kitsiou, V., Lambropoulou, D. A., Antoniadis, A., Ntonou, E., Zalidis, G. C., & Poullos, I. (2017). *Evaluation of an alternative method for wastewater treatment containing pesticides using solar photocatalytic oxidation and constructed wetlands*. *Journal of environmental management*, 195, 133-139.
- Bulc, T. G. (2006). *Long term performance of a constructed wetland for landfill leachate treatment*. *Ecological engineering*, 26(4), 365-374.
- Chen, K. C., Wang, Y. H., & Lu, Y. C. (2011). *Treatment of polluted water for reclamation using photocatalysis and constructed wetlands*. *Catalysis today*, 175(1), 276-282.
- Chow, K. L., Man, Y. B., Tam, N. F. Y., Liang, Y., & Wong, M. H. (2017). *Removal of decabromodiphenyl ether (BDE-209) using a combined system involving TiO₂ photocatalysis and wetland plants*. *Journal of hazardous materials*, 322, 263-269.
- Cooper, P. (1999). *A review of the design and performance of vertical-flow and hybrid reed bed treatment systems*. *Water Science and Technology*, 40(3), 1-9.
- Crites R.W., Middlebrooks E.J., Reed S.C., (2006). *Natural wastewater treatment systems*. Taylor & Francis Group.

- Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., & Von Sperling, M., (2017). *Treatment wetlands* (p. 172). IWA publishing.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature*, 238(5358), 37.
- Gikas, G. D., Akrotos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2007). *Performance monitoring of a vertical flow constructed wetland treating municipal wastewater*. *Global nest. The international journal*, 9(3), 277-285.
- Gikas, G. D., Tsihrintzis, V. A., & Akrotos, C. S. (2011). *Performance and modeling of a vertical flow constructed wetland–maturation pond system*. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 46(7), 692-708.
- Gikas, G. D., & Tsihrintzis, V. A. (2014). *Municipal wastewater treatment using constructed wetlands*. *Water Utility Journal*, 8, 57-65.
- Global Wetland Technology, (2017). *Constructed Wetlands*. Retrieved from: <http://www.globalwettech.com/en/about-constructed-wetlands.html>
- Green Earth Nano Science INC. (2017). *What is Photocatalyst?* Retrieved from: <http://www.greenearthnanoscience.com/what-is-photocatalyst.php>
- Herrera-Melián, J. A., Araña, J., Ortega-Méndez, J. A., Muñoz, F. M., Rendón, E. T., & Peña, J. P. (2008). *Comparative study of phenolics degradation between biological and photocatalytic systems*. *Journal of Solar Energy Engineering*, 130(4), 041003.
- Herrera-Melián, J. A., Martín-Rodríguez, A. J., Ortega-Méndez, A., Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., & Pérez-Peña, J. (2012). *Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands*. *Journal of environmental management*, 105, 53-60.
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). *Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications*. *Catalysts*, 3(1), 189-218.
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.
- Lazar, M. A., Varghese, S., & Nair, S. S. (2012). *Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates*. *Catalysts*, 2(4), 572-601
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*. 3rd Edition.
- Liu, R., Zhao, Y., Doherty, L., Hu, Y., & Hao, X. (2015). *A review of incorporation of constructed wetland with other treatment processes*. *Chemical Engineering Journal*, 279, 220-230.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends*. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.

- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., & Di Somma, I. (2015). *Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170, 90-123.
- Stathatou, P. M., Gad, F. K., Kampragou, E., Grigoropoulou, H., & Assimacopoulos, D. (2015). *Treated wastewater reuse potential: mitigating water scarcity problems in the Aegean islands*. *Desalination and Water Treatment*, 53(12), 3272-3282.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2004). *Wastewater engineering: Treatment and reuse 4th edition*.
- Thompson, D., (n.d.). *Characteristics of Sandy Loam Soil*. Home Guides | SF Gate. Retrieved from: <http://homeguides.sfgate.com/characteristics-sandy-loam-soil-50765.html>
- Tsihrintzis, V. A., & Gikas, G. D., (2010). *Constructed wetlands for wastewater and activated sludge treatment in north Greece: a review*. *Water Science and Technology*, 61(10), 2653.
- UN-HABITAT, (2008). *Constructed Wetlands Manual*. UN-HABITAT Water for Asian Cities Programme Nepal, Kathmandu.
- Vymazal, J., (2010). *Constructed wetlands for wastewater treatment*. *Water*, 2(3), 530-549.
- Xu, B., Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Altaee, A., Wu, M., & Xu, G. (2017). *Photocatalytic removal of perfluoroalkyl substances from water and wastewater: Mechanism, kinetics and controlling factors*. *Chemosphere*.
- Αθανασίου, Δ. (2014). *Σχεδιασμός και βελτιστοποίηση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα οπτικών ινών και μεμβράνης για καθαρισμό νερού*. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Βαρκάς, Α., (2007). *Κατασκευή και λειτουργία συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων κατακόρυφης ροής πιλοτικής κλίμακας για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Περιβάλλοντος, Σχολή Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
- Βλυσίδης, Α., (2015). *Χημική Οξειδωση: Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α)*. Αθήνα. Ανάκτηση από: <https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG110/09.XimikiOxidwsi-POMA.pdf>

- Βουδούρης, Κ., (2006). *Θέματα Υδρογεωλογίας Περιβάλλοντος*. [ηλεκτρ. βιβλ.] Τομέας Εφαρμοσμένης Γεωλογίας Τμήμα Γεωλογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη. Ανάκτηση από: <http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/>
- Γαλανοπούλου, Μ., (2013). *Μελέτη Διατάξεων Φωτοκατάλυσης Για Διάσπαση Ρύπων*. Ειδική Ερευνητική Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
- Δαρβίρη, Ε. (2012). *Υδροθερμική παρασκευή νανοσωλήνων τιτανίας και εφαρμογή τους στη φωτοκατάλυση υγρών ρύπων*. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Εγνατία Οδός Α.Ε. (2013α). *Τεχνική Περιγραφή–Ειδικές Τεχνικές Προδιαγραφές: «Κατασκευή εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων νήσου Θηρασίας (N2000α)»*. Ανάκτηση από: http://www.egnatia.eu/Files/Adverts/5247_texper.pdf
- Εγνατία Οδός Α.Ε. (2013β). *Τόμος 1: Τεχνικές Εκθέσεις Και Υπολογισμοί. «Κατασκευή εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων νήσου Θηρασίας (N2000α)»*.
- Ελληνική Δημοκρατία, (1997). *Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (ΦΕΚ 5673/400/14.3.1997)*.
- Ελληνική Δημοκρατία, (2011). *Κοινή Υπουργική Απόφαση 145116/2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις (ΦΕΚ 354/Β/2.2.2011)*. Ανάκτηση από: <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=WhFRuaqvkXs%3D&tabid=251&language=el-GR>
- Ζήσου, Α., (2009). *Αύξηση Της Παραγωγής Βιοαέριου Μέσω Ομογενών Φωτοκαταλυτικών Διεργασιών Ενός Εμπορικού Σκευάσματος Του Εντομοκτόνου Imidacloprid*. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Ζουμπούλης, Α., Πελέκα, Ε., Τριανταφυλλίδης, Κ., (2015). *Πράσινη χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη*. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. Ανάκτηση από: <http://hdl.handle.net/11419/2320>
- Κόντος Α.Ι, (2009). *Ανάπτυξη Φωτοκαταλυτικών και Υπερυδρόφιλων Υλικών με Βάση το Διοξείδιο του Τιτανίου*. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Κουτσουδάκη, Ε., Ι., (2016). *Γραμμική Και Μη Γραμμική Παλινδρόμηση Με Εφαρμογές Στην R*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μαθηματικών, Τμήμα Μηχανικών & Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
- Κρομμύδας, Δ., (2005). *Βιολογική Απομάκρυνση Του Αζώτου Από Υγρά Απόβλητα Με Παράκαμψη Της Παραγωγής Νιτρικών*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Βιολογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

Λέκκα, Α., Θ., (2013). *Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων-Περιγραφή Και Λειτουργία Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Ιωαννίνων*. Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανολογίας, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο.

Λυμπεράτος, Γ., Βαγενάς, Δ., (2012). *Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων*.

Μανιός, Θ., (2009). *Τεχνητοί Υγροβιότοποι*. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης. Εργαστήριο Διαχείρισης Στερεών Υπολειμμάτων & Υγρών Αποβλήτων. Ανάκτηση από: <https://eclass.teicrete.gr/modules/document/file.php/TM150/%CE%95%CE%A0%CE%95%CE%9E%CE%95%CE%A1%CE%93%CE%91%CE%A3%CE%99%CE%91%20%CE%9B%CE%A5%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%A9%CE%9D%20%CE%9A%CE%91%CE%99%20%CE%9A%CE%91%CE%98%CE%91%CE%A1%CE%9F%CE%A5%20%CE%9D%CE%95%CE%A1%CE%9F%CE%A5%20%28%CE%A3%CE%91%CE%9A%CE%9A%CE%91%CE%A3%29/ConstructedWetlands-TeachingNotes-May2009.pdf>

Μαντζαβίνος, Δ., (2015α). *Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Επεξεργασία Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων, Φωτοκατάλυση (part 1)*. Έκδοση: 1.0. Πάτρα. Ανάκτηση από: <https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2170/>

Μαντζαβίνος, Δ., (2015β). *Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Επεξεργασία Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων, Οξείδωση Fenton και φωτο-Fenton*. Έκδοση: 1.0. Πάτρα. Ανάκτηση από: <https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2170/>

Παρασκευίδου, Μ., (2009). *Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Με Τη Μέθοδο Των Τεχνητών Υγροτόπων – Εφαρμογή Σε Ορεινή Περιοχή του Ν. Ροδόπης*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Αριστοτέλειο, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.

Παρασκευόπουλος, Σ., (2017). *Συστήματα Και Χωροθέτηση Τεχνητών Υγροτόπων Για Την Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Με Εφαρμογή Της Πολυκριτηριακής Ανάλυσης: Μελέτη Περίπτωσης Του Δήμου Κιλελέρ*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας Και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος.

Ραφομανίκης, Α., (2017). *Φωτοκαταλυτική Και Αντιμικροβιακή Δράση Ανόργανων Ημιαγωγών Σε Παθογόνους Μικροοργανισμούς*. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

Σταθάτου, Π., Μ., (2017). *Επαναχρησιμοποίηση Νερού: Περιβαλλοντική Προστασία & Δείκτες Μέτρησης Επίδοσης*. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Στυλιανός, Μ., (2006). *Φυσικά Συστήματα, Τεχνητοί Υγρότοποι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Εφαρμογές και Συγκριτικά Αποτελέσματα*. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.

Τσιχριντζής, Β., Α., (χ.η.). Τεχνητοί Υδροβιότοποι Για Την Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων. Ανάκτηση από: <https://slideplayer.gr/slide/1984661/>

Παράρτημα Α

Συγκεντρώσεις ρύπων στην είσοδο και την έξοδο της φωτοκατάλυσης στην ΕΕΛ της Θηρασιάς:

Ημερομηνία Αναλύσεως	Παράμετροι Ποιότητας	Είσοδος Φωτοκατάλυσης	Είσοδος Τεχνητών Υγροτόπων	Έξοδος Τεχνητών Υγροτόπων
13/4/2017	BOD (mg/L)	173		<10
	COD (mg/L)	469		28.1
	SS (mg/L)	61.5		18.3
	TP (mg/L)	14		<0.5
6/6/2017	BOD (mg/L)	180		20
	COD (mg/L)	314		59.3
	SS (mg/L)	44.5		22.7
	TP (mg/L)	3		1
16/6/2017	BOD (mg/L)	320		7.6
	COD (mg/L)	590		40.5
	SS (mg/L)	286		29
	TP (mg/L)	19		2
4/7/2017	BOD (mg/L)	328		20.7
	COD (mg/L)	712		70.3
	SS (mg/L)	37.5		14.3
	TP (mg/L)	15.4		3.5
18/7/2017	BOD (mg/L)	142		39.6
	COD (mg/L)	342		86.4
	SS (mg/L)	56		30.3
	TP (mg/L)	19		3.5
31/7/2017	BOD (mg/L)	84		5.37
	COD (mg/L)	312		43.7
	SS (mg/L)	41.5		9.33
	TP (mg/L)	12		1.1
10/8/2017	BOD (mg/L)			
	COD (mg/L)	577	63.3	
	SS (mg/L)	303	39	
	TP (mg/L)	14.8	1.98	
17/8/2017	BOD (mg/L)	150	68	8
	COD (mg/L)	341	138	38
	SS (mg/L)	62	37	10
	TP (mg/L)	13	8.4	2
29/8/2017	BOD (mg/L)	150	58	10
	COD (mg/L)	341	136	35
	SS (mg/L)	62	37	6
	TP (mg/L)	2.81	8.4	1.95
29/8/2017 Αθήνα	BOD (mg/L)	150	58	10
	COD (mg/L)	341	136	35

	SS (mg/L)	62	37	6
	TP (mg/L)	2.81	8.4	1.95
13/9/2017	BOD (mg/L)	282	92	10
	COD (mg/L)	265	140	18
	SS (mg/L)	56	25	8
	TP (mg/L)	12	12	0.9
	BOD (mg/L)	390	152	14
26/9/2017	COD (mg/L)	630	220	21.3
	SS (mg/L)	320	88	10
	TP (mg/L)	10.5	3.2	1
	BOD (mg/L)	150	40	8
3/10/2017	COD (mg/L)	341	105	19
	SS (mg/L)	62	33	5.2
	TP (mg/L)	2.81	2.46	1.75
	BOD (mg/L)	98	40	8
3/10/2017 Αθήνα	COD (mg/L)	232	105	19
	SS (mg/L)	192	33	5.2
	TP (mg/L)	6.7	2.46	1.75
	BOD (mg/L)			
5/10/2017	COD (mg/L)	701	653	81.2
	SS (mg/L)	320	280	20
	TP (mg/L)	8	4	1.43
	BOD (mg/L)			
12/10/2017	COD (mg/L)	548	182	86.1
	SS (mg/L)	80	45	20
	TP (mg/L)	10.2	5.2	2.7
	BOD (mg/L)	276	41	11
17/10/2017	COD (mg/L)	571	165	61.6
	SS (mg/L)	130	70	10
	TP (mg/L)	12.5	9.4	1.94
	BOD (mg/L)	284	49	32
19/10/2017	COD (mg/L)	600	173	74
	SS (mg/L)	202	33	16.8
	TP (mg/L)	17.6	10.4	3.10
	BOD (mg/L)	284	49	32
19/10/2017 Αθήνα	COD (mg/L)	600	173	74
	SS (mg/L)	202	33	16.8
	TP (mg/L)	17.6	10.4	3.10
	BOD (mg/L)	362	70	26
31/10/2017	COD (mg/L)	655	239	99.3
	SS (mg/L)	90	70	20
	TP (mg/L)	7.2	7.2	4.9
	BOD (mg/L)	270	102	9
8/11/2017	COD (mg/L)	647	295	81
	SS (mg/L)	100	80	9
	TP (mg/L)	15	4.5	2
	BOD (mg/L)			

10/1/2018	BOD (mg/L)	174		31.8
	COD (mg/L)	467		102
	SS (mg/L)	122		11.3
	TP (mg/L)			
24/1/2018	BOD (mg/L)			
	COD (mg/L)	371		104
	SS (mg/L)	37		14.7
	TP (mg/L)			6
20/2/2018 Αθήνα	BOD (mg/L)	120		27
	COD (mg/L)	252		78
	SS (mg/L)	76		15
	TP (mg/L)	7.8		7.4
6/3/2018	BOD (mg/L)	155	55	9.6
	COD (mg/L)	467	279	77
	SS (mg/L)	46	35	16
	TP (mg/L)			5
13/3/2018	BOD (mg/L)	255	110	17
	COD (mg/L)	570	286	84
	SS (mg/L)	140	110	23
	TP (mg/L)			4.5
26/3/2018 Αθήνα	BOD (mg/L)	162*	60	51
	COD (mg/L)	354*	140	115
	SS (mg/L)	106*	52	41
	TP (mg/L)	12.2*	10.7	7.5
27/3/2018	BOD (mg/L)	75	26	16
	COD (mg/L)	510	180	109
	SS (mg/L)	120	67	13
	TP (mg/L)			8
3/4/2018	BOD (mg/L)	209	63	7
	COD (mg/L)	547	256	85
	SS (mg/L)	160	80	10
	TP (mg/L)		9.04	6.60
11/4/2018	BOD (mg/L)			
	COD (mg/L)	678	269	107
	SS (mg/L)	141	60	20
	TP (mg/L)			
25/4/2018 Αθήνα	BOD (mg/L)	162*	81	33
	COD (mg/L)	354*	176	73
	SS (mg/L)	106*	82	10
	TP (mg/L)	12.2*	4	4

Με * σημειώνονται οι συγκεντρώσεις των ρύπων από τα λύματα που δεν πέρασαν από πρωτοβάθμια επεξεργασία (πρωτοβάθμια καθίζηση).

Παράρτημα Β

Χαρακτηριστικά συστημάτων φωτοκατάλυσης της βιβλιογραφίας:

Πηγή	Ισοζύγιο Μάζας	Ακτινοβολία	Ένταση ακτινοβολίας (mW/cm ²)	Μήκος κύματος	Αριθμός λαμπτήρων και ισχύς	Καταλύτης	Μορφή καταλύτη	Συγκέντρωση καταλύτη (g/L)
Antoniadis et al., 2007	CSTR	Λάμπες UV	3.18		4x15W	PhotoFenton	112mg/L Fe ⁺³ , 3500mg/L H ₂ O ₂	
	CSTR	Φυσικό Φως	2.5-4.5			PhotoFenton	112mg/L Fe ⁺³ , 3500mg/L H ₂ O ₂	
Antoniadis et al., 2010	CSTR	Λάμπες UV	3.38		4x15W	TiO ₂ /PhotoFenton	0,5g/L TiO ₂ P25 Degussa, 28mg/L Fe ⁺³ , 2125mg/L H ₂ O ₂	
	CSTR	Φυσικό Φως	2.6-4.5			TiO ₂ /PhotoFenton	0.5g TiO ₂ P25 Degussa, 28mg/L Fe ⁺³ , 2125mg/L H ₂ O ₂	

Berberidou et al., 2017	CSTR	Φυσικό Φως	2.5-4.5			PhotoFenton	7mg/L Fe ⁺³ , 100mg/L H ₂ O ₂	
						Ferrioxate	7mg/L Fe ⁺³ , 100mg/L H ₂ O ₂ , 33mg/L C ₂ O ₄ ⁻²	
						TiO ₂ /PhotoFenton	3.5mg/L Fe ⁺³ , 100mg/L H ₂ O ₂ , 33mg/L C ₂ O ₄ ⁻² , 0,5g/L TiO ₂ Degussa P25	
Chen et al., 2011	PFR	Λάμπες UV	UVA	315-400nm	4x10W	TiO ₂	Degussa P25	18.75
			UVC	230-280nm	4x10W	TiO ₂	Degussa P25	18.75
			UVA	315-400nm	4x10W	TiO ₂	Degussa P25	37.5
			UVC	230-280nm	4x10W			
Herrera-Melián et al., 2012	CSTR	Λάμπες UV	8.9	300-400nm	4x15W	TiO ₂	Degussa P25	
				210-380nm	1x800W			
						Fenton- photoFenton		
Herrera-Melián et al., 2008	CSTR	Λάμπες UV	5.5	300-400nm	4x15W	TiO ₂	Degussa P25	
		Φυσικό Φως	4.86/4.89/4.91					

Συγκεντρώσεις ρύπων στην είσοδο και την έξοδο της φωτοκατάλυσης των συστημάτων της βιβλιογραφίας:

Πηγή	Απόβλητο	BOD(mg/L)		COD(mg/L)		DOC(mg/L)		NH ₄ ⁺ (mg/L)		NO ₃ ⁻ (mg/L)		P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)		SS(mg/L)		τ (h)
		εισ	εξ	εισ	εξ	εισ	εξ	εισ	εξ	εισ	εξ	εισ	εξ			
Antoniadis et al., 2007	Συνθετικά Αστικά Λύματα					450	104	6.88	99.0	0	34.0	10	7.5			11
	Πραγματικά Αστικά Λύματα			1200	169			77.5	92.3	2	34.0	13	3.51			5
Antoniadis et al., 2010	Συνθετικά Αστικά Λύματα					450	104	6.88	99.0	0	34.0	10	7.5			6
	Πραγματικά Αστικά Λύματα			1200	169			77.5	92.3	2	34.0	13	3.51			6
Berberidou et al., 2017	Συνθετικά Αστικά Λύματα							1.49	1.9	1.8	23.5	0.36	0.61			1
								1.72	3.4	1.91	16.4	0.41	0.74			1
								1.66	2.0	1.73	20.4	0.32	1.13			1
Chen et al., 2011	Νερό Ποταμού με αστικά και αγροτικά λύματα	10.8	8.64	36.2	18.8	8.5	6.6	4.44				0.6		22.2	4.4	12
		10.8	5.83	36.2	18.1	8.5	4.7	4.44				0.6		22.2	4.4	48
		10.8	4.54	36.2	22.4	8.5	4.7							22.0	3.3	48
		10.8	3.78	36.2	24.6	8.5	2.6							22.0	2.2	48
		10.8	4.21	36.2	23.5	8.5	6.0							22.0	6.6	12
		10.8	4.54	36.2	25.3	8.5	2.6							22.0	8.8	12

Χαρακτηριστικά συστημάτων τεχνητών υγροτόπων της βιβλιογραφίας:

Πηγή	Τύπος Τεχνητού Υγροτόπου	Διαστάσεις (m ²)	Ύψος (m)	Υλικό Πλήρωσης	Φυτό	Πορώδες	Q (L/d)	τ (h)
Cooper, 1999	ΟΡ/ΚΡ	485/42					8800	
	ΚΡ (6 κλίνες)	48.1					10400	
	ΚΡ (3 κλίνες)	14.95						
	ΟΡ	7.8						
	ΟΡ	19.5						
	ΚΡ με ανακυκλοφορία	5 m ² /pe						
Gikas et al., 2007	ΚΡ (4 κλίνες)	640			Phragmites australis		160000	
	ΚΡ (4 κλίνες)	360					160000	
	ΟΡ	800	0,5	Χαλίκια (20-50mm)		38%	160000	
Gikas et al., 2011	ΚΡ (8 κλίνες)	1360	1	Πέτρες 0.15m, μεγάλα χαλίκια 0.10m, μικρά χαλίκια 0.60m, αδρομερής άμμος 0.15m	Phragmites australis	36%	368000	
	ΚΡ (6 κλίνες)	1020	1			36%	368000	
	ΚΡ (6 κλίνες)	1170	1			36%	368000	
Bulc, 2006	ΚΡ	22	0.8	Χαλίκια, άμμος (4-8mm)	Phragmites australis + Typha latifolia	32%		
	ΚΡ	19	0.8	Χαλίκια, άμμος (4-8mm)		32%		
	ΟΡ	270	0.4	Χαλίκια (4-16mm)		35%		
	Υβριδικό σύστημα	311					1720	176

Herrera-Melián et al., 2008		0.196		Χαλίκια (10-25mm) 0,15m	χωρίς φυτά		4800	
			0.3		Phragmites australis	37%		
					Cyperus alternifolius			
Akratos & Tsihrintzis, 2007	OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	Typha latifolia	34%	35.5	312
	OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	Phragmites australis	37%		312
	OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	χωρίς φυτά	37%		312
	OP	2.25	0.45	Μικρά χαλίκια (0,25-16mm)	Phragmites australis	30%		312
	OP	2.25	0.45	Πέτρες (30-180mm)	Phragmites australis	28%		312
	OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	Typha latifolia	34%		144
	OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	Phragmites australis	37%		144
	OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	χωρίς φυτά	37%		144
	OP	2.25	0.45	Μικρά χαλίκια (0,25-16mm)	Phragmites australis	30%		144
	OP	2.25	0.45	Πέτρες (30-180mm)	Phragmites australis	28%		144

OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	<i>Typha latifolia</i>	34%		192
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	<i>Phragmites australis</i>	37%		192
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	χωρίς φυτά	37%		192
OP	2.25	0.45	Μικρά χαλίκια (0,25-16mm)	<i>Phragmites australis</i>	30%		192
OP	2.25	0.45	Πέτρες (30-180mm)	<i>Phragmites australis</i>	28%		192
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	<i>Typha latifolia</i>	34%		336
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	<i>Phragmites australis</i>	37%		336
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	χωρίς φυτά	37%		336
OP	2.25	0.45	Μικρά χαλίκια (0,25-16mm)	<i>Phragmites australis</i>	30%		336
OP	2.25	0.45	Πέτρες (30-180mm)	<i>Phragmites australis</i>	28%		336
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	<i>Typha latifolia</i>	34%		480
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	<i>Phragmites australis</i>	37%		480
OP	2.25	0.45	Μεσαία χαλίκια (4-25mm)	χωρίς φυτά	37%		480
OP	2.25	0.45	Μικρά χαλίκια (0,25-16mm)	<i>Phragmites australis</i>	30%		480
OP	2.25	0.45	Πέτρες (30-180mm)	<i>Phragmites australis</i>	28%		480

Όπου

ΟΡ: Οριζόντιας Ροής

ΚΡ: Κατακόρυφης Ροής

Συγκεντρώσεις ρύπων στην είσοδο και την έξοδο της φωτοκατάλυσης των συστημάτων της βιβλιογραφίας:

Writer	BOD(mg/L)		COD(mg/L)		TP(mg/L)	
	εισ	εξ	εισ	εξ	εισ	εξ
Bulc, 2006	76.0	28.0	485.0	240.0	2.3	1.0
Gikas et al., 2007	228.0	93.5	390.1	143.5	8.2	6.3
	93.5	34.9	143.5	72.8	6.3	4.4
	34.9	30.4	72.8	47.2	4.4	4.4
Gikas et al., 2011	233.0	132.7	290.0	173.5	5.9	5.4
	132.7	62.0	173.5	88.9	5.4	5.4
	62.0	28.0	88.9	49.0	5.4	4.8
Akratos & Tsihrintzis, 2007	361.1	41.2	583.6	62.5	9.1	3.8
	361.1	53.9	583.6	87.9	9.1	7.2
	361.1	50.1	583.6	74.9	9.1	5.2
	361.1	38.8	583.6	61.0	9.1	1.6
	361.1	45.2	583.6	76.6	9.1	5.1
	361.1	125.7	583.6	144.7	9.1	8.6
	361.1	132.5	583.6	170.4	9.1	8.4
	361.1	108.7	583.6	127.2	9.1	6.9
	361.1	105.8	583.6	118.5	9.1	5.0
	361.1	134.0	583.6	162.8	9.1	8.6
	361.1	36.8	583.6	71.8	9.1	6.2
	361.1	87.4	583.6	153.5	9.1	8.3
	361.1	82.0	583.6	116.1	9.1	6.3
	361.1	34.3	583.6	54.3	9.1	2.9
	361.1	43.3	583.6	72.4	9.1	5.9
	361.1	43.0	583.6	89.9	9.1	
	361.1	70.4	583.6	114.4	9.1	
	361.1	67.2	583.6	103.3	9.1	
	361.1	52.0	583.6	88.1	9.1	
	361.1	47.7	583.6	69.4	9.1	
361.1	22.0	583.6	40.3	9.1	2.1	
361.1	35.4	583.6	63.6	9.1	5.2	
361.1	30.3	583.6	60.1	9.1	5.4	
361.1	22.0	583.6	44.9	9.1	1.0	
361.1	22.0	583.6	58.4	9.1	3.3	

Παράρτημα Γ

Η μη γραμμική παλινδρόμηση είναι μια μορφή ανάλυσης παλινδρόμησης στην οποία τα δεδομένα των παρατηρήσεων περιγράφονται από μία συνάρτηση. Η συνάρτηση αυτή είναι ένας μη γραμμικός συνδυασμός των παραμέτρων του μοντέλου και εξαρτάται από μία ή περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές. Για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης με κινητική L-H στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκτίμησης παραμέτρων Levenberg-Marquardt στο Mathcad. Οι εξισώσεις παρακάτω είναι οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών K και k_p για κινητική L-H. Προηγείται ορισμός αρχικών τιμών των K και k_p για να είναι δυνατός ο υπολογισμός των κινητικών αυτών σταθερών.

$$resid(K, k_p) = C_e - \overline{y(C_0, K, k_p)}$$

Όπου

C_e : Συγκέντρωση ρύπου

C_0 : Συγκέντρωση στην είσοδο της φωτοκατάλυσης

$$\text{Given } \sum resid(K, k_p)^2 = 0$$

$$\begin{pmatrix} K \\ k_p \end{pmatrix} = \text{Minerr}(K, k_p)$$