

ΛΟΙΠΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εκτός από τις μεθόδους που εξετάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια και είναι οι πλέον χρησιμοποιούμενες στην επεξεργασία του νερού, υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι απολύμανσης του νερού που δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες λόγω αυξημένου κόστους, μεγάλων χρόνων επαφής είτε δύσκολης εφαρμογής. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αυτές οι μέθοδοι και οι συνδυασμοί τους.

2 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλυτικό στοιχείο στην επεξεργασία του νερού που περιέχει χημικές ρυπαντικές ουσίες έχει διαδοθεί τα τελευταία χρόνια. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλυτικό στοιχείο για την απολύμανση σε σχέση με άλλους ημιαγωγούς λόγω του χαμηλού κόστους, της μη τοξικότητας, της χημικής και βιολογικής αδράνειας, της φωτοσταθερότητας και τέλος λόγω της δραστηρότητάς του (Robertson et al., 2005). Όταν το διοξείδιο του τιτανίου σε μορφή σκόνης φωτολυθεί από μήκη κύματος μικρότερα από 380nm, τότε παράγονται, μέσω οξείδωσης, ρίζες υδροξυλίου και ιόντα υδρογόνου (Butterfield et al., 1997; Robertson et al., 2005). Τα είδη αυτά οξειδώνουν οργανικές ενώσεις όπως αρωματικές και αλειφατικές ενώσεις, χρώματα και φυτοφάρμακα προς ανόργανα συστατικά (διοξείδιο του άνθρακα και νερό) (Robertson et al., 2005).

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ημιαγωγός που μέσω της απορρόφησης φωτός προωθεί ηλεκτρόνια από τη στοιβάδα σθένους του υλικού (filled valence band) προς ελεύθερα αγώγιμο στοιχείο αυξάνοντας κατά αυτό τον τρόπο το θετικό σθένος του στοιχείου. Η μεταφορά αυτή των ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται κυρίως από την παρουσία αποβλήτων (πουρί) στα ηλεκτρόδια, ενώ παράλληλα κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης με τη μεταφορά ηλεκτρονίων ο ημιαγωγός φορτίζεται αρνητικά και καθώς οι μικροοργανισμοί είναι κι αυτοί φορτισμένοι αρνητικά πρέπει να ξεπεράσουν την ηλεκτρική απόθεση, ώστε να πλησιάσουν την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου (Butterfield et al., 1997).

Η φωτοκατάλυση του διοξειδίου του τιτανίου είναι πιο αποτελεσματική μέθοδος από την υπεριώδη ακτινοβολία στην αδρανοποίηση του *E. coli* και του *S. Enteritidis*, ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία είναι πιο δραστική στην αδρανοποίηση του *Ps. aeruginosa* (Robertson et al., 2005).

Εκτός από το διοξείδιο του τιτανίου για την απολύμανση του νερού χρησιμοποιείται επίσης και το αζωτούχο τιτάνιο (TiN). Το αζωτούχο τιτάνιο είναι ανθεκτική βιοδιασπώμενη ένωση με σημαντική αντίσταση στη διάβρωση, το οποίο δεν απελευθερώνει τοξικές ουσίες, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλο για την επεξεργασία του πόσιμου νερού. Ουσιαστικά η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιτυγχάνεται με ηλεκτροχημική οξείδωση των κυτταρικών μεμβρανών (Matsunaga et al., 2000).

3 ΙΟΝΤΑ ΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΧΑΛΚΟΥ

Ιόντα βαρέων μετάλλων όπως χαλκού και αργύρου έχουν βακτηριοκτόνες ιδιότητες. Ο ιονισμός τέτοιων ιόντων είναι πιο αποτελεσματική μέθοδος απολύμανσης του νερού από τη χλωρίωση που προκαλεί διάβρωση στις σωληνώσεις και παράγει καρκινογόνα παραπροϊόντα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως στα νοσοκομεία για τον έλεγχο του βακτηρίου *Legionella*. Τα ιόντα χαλκού και αργύρου παράγονται από μεταλλικά ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από χαλκό και άργυρο σε αναλογία 90:10 και εισέρχονται στο ζεστό νερό επανακυκλοφορίας (Lin et al., 1996).

Ο ιονισμός των ιόντων χαλκού και αργύρου έχει αρκετά προτερήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους απολύμανσης, καθώς έχει χαμηλό κόστος (πολλές φορές πιο χαμηλό από τη χλωρίωση), άμεση εγκατάσταση, εύκολη συντήρηση και παραμένουσα υπολειμματική ποσότητα στο σύστημα (Goetz et al., 1997; Lin et al., 1996). Τα ιόντα παράγονται από ηλεκτρόδια των αντίστοιχων μετάλλων και η συγκέντρωσή τους στο νερό εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση στα ηλεκτρόδια (Σαραντόπουλος, 2004). Η υπολειμματική ποσότητα των ιόντων παραμένει ακόμη και σε νερό θερμοκρασίας 50°C σε αντίθεση με το όζον που είναι ιδιαίτερα δραστικό απολυμαντικό (Blanc et al., 2005). Τέλος απαιτούνται πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου σε σχέση με τα ιόντα χαλκού και αργύρου για τα ίδια ποσοστά αδρανοποίησης μικροοργανισμών (Goetz et al., 1997). Ωστόσο η μέθοδος αυτή είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε νερό με υψηλή σκληρότητα και θολότητα, καθώς τα ιόντα αργύρου είναι δύσκολο να διατηρηθούν λόγω της επικάλυψης των ηλεκτροδίων (Σαραντόπουλος, 2004).

Ο μηχανισμός δράσης της συγκεκριμένης μεθόδου για τη μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών αποδίδεται στα θετικά φορτισμένα ιόντα που έχουν μικροβιοκτόνο δράση. Τα ιόντα αυτά προσκολλώνται σε αρνητικά φορτισμένες κυτταρικές μεμβράνες και καταστρέφουν τη διαπερατότητά τους. Η διαδικασία αυτή σε συνδυασμό με τη διακοπή της σύνθεσης πρωτεϊνών συμβάλλουν στην καταστροφή του κυττάρου του μικροοργανισμού (Lin et al., 1996).

4 ΙΩΔΙΟ

Σε σύγκριση με το χλώριο, το ιώδιο δεν είναι τόσο δραστικό απολυμαντικό μέσο. Πιο συγκεκριμένα, 45mg/l ιωδίου απαιτούνται για τα ίδια ποσοστά αδρανοποίησης που επιτυγχάνονται με 8mg/l χλωρίου. Ωστόσο το ιώδιο είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί όπου η εφαρμογή οποιαδήποτε άλλης μεθόδου δεν είναι δυνατή. Η πιο διαδεδομένη μορφή είναι οι ταμπλέτες ή το βάμμα ιωδίου που χρησιμοποιούνται κυρίως για έκτακτη απολύμανση. Αυτό το είδος απολύμανσης έχει αποδειχθεί αποτελεσματικό και αξιόπιστο, καθώς :

- ο η μικροβιοκτόνος δράση του ιωδίου δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH σε χαμηλές θερμοκρασίες
- ο η αμμωνία και οι οργανικές αζωτούχες ενώσεις δεν επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου
- ο η δράση του εξαρτάται λιγότερο από το χρόνο επαφής και τη θερμοκρασία, σε σχέση με το χλώριο.

Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι το κόστος και το γεγονός πως δεν είναι εύκολα διαθέσιμο. Τέλος η αβεβαιότητα για τις επιπτώσεις από τη μακρόχρονη χρήση του ιωδίου στην ανθρώπινη υγεία καθιστούν το ιώδιο μη διαδεδομένο απολυμαντικό μέσο (Cheremisinoff, 1995).

Επίσης, ανησυχίες υπάρχουν σχετικά με τη δημιουργία ιωδιωμένων τριαλογονοπαραγώγων του μεθανίου, κατά αντίστοιχο τρόπο με αυτόν της δημιουργίας τριαλογονοπαραγώγων του μεθανίου κατά τη χλωρίωση, επειδή το υποιωδιώδες οξύ στο νερό δίνει αντίστοιχες αντιδράσεις με το υποχλωριώδες οξύ. Πρόκειται για τις ενώσεις ιωδοφόρμιο, διωδοχλωρομεθάνιο, διωδοβρωμομεθάνιο, διγλωροιωδομεθάνιο, διβρωμοιωδομεθάνιο και βρωμοχλωρο-ιωδομεθάνιο (Cancho et al, 2000). Οι ενώσεις αυτές ευθύνονται για προβλήματα γεύσης και οσμής του νερού (Bichsel et al., 2000).

5 ΒΡΩΜΙΟ

Όλες οι ενώσεις του βρωμίου που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων μετατρέπονται σε βρωμικά ιόντα μετά την οξείδωση. Όταν στο πόσιμο νερό που περιέχει βρωμιόντα προστεθεί χλώριο, τότε μετατρέπονται σε υποβρωμιώδες οξύ και βρωμαμίνες, αν περιέχεται αμμωνία στο νερό. Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με συστατικά του νερού σχηματίζοντας τριαλογονωμένα παράγωγα του μεθανίου που είναι καρκινογόνα. Για αυτό το λόγο η χρήση του βρωμίου ως εναλλακτική μέθοδος της χλωρίωσης δεν έχει επεκταθεί (Cheremisinoff, 1995).

6 ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας στην επεξεργασία του νερού άρχισε να εξετάζεται την δεκαετία του 1990, καθώς τα τελευταία χρόνια υπάρχει ενδιαφέρον για

περιβαλλοντικά φιλικές και οικονομικές μεθόδους επεξεργασίας του νερού (McLoughlin et al., 2004; Ljubas, 2004). Ουσιαστικά η ηλιακή ακτινοβολία άρχισε να χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας στο μηχανισμό αδρανοποίησης των μικροοργανισμών που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Η συνεργατική δράση της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας παρατηρείται κυρίως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 45-50°C (Rincon et al., 2004). Για την εξασφάλιση ικανοποιητικών ποσοστών αδρανοποίησης θα πρέπει το νερό να είναι εκτεθειμένο για 3-5 ώρες σε ακτινοβολία ισχύος 500W/m² και να έχει χαμηλή θολότητα (Oates et al., 2003). Σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί έχει αποδειχθεί πως επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά αδρανοποίησης των μικροοργανισμών κυρίως του *E.coli* με τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση φωτοκαταλύτη. Αυτή η μέθοδος απολύμανσης αποτελεί ιδανική λύση για μικρές μονάδες επεξεργασίας σε αναπτυγμένες χώρες, καθώς η ηλιακή ακτινοβολία είναι αστείρευτη πηγή ενέργειας (McLoughlin et al., 2004; Rincon et al., 2004).

Η υπεριώδης και υπέρυθη ακτινοβολία του ηλιακού φωτός αδρανοποιούν τους μικροοργανισμούς μέσω τριών μηχανισμών. Η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από το DNA ευνοεί τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών θυμίνης, οπότε σχηματίζονται διμερή θυμίνης, τα οποία σταματούν πρόωρα την αντιγραφή του DNA. Επιπροσθέτως ο σχηματισμός των διμερών της θυμίνης δημιουργεί μεταλλάξεις. Η διαλυμένη οργανική ύλη απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να ευνοούνται φωτοχημικές αντιδράσεις που σχηματίζουν υπεροξειδία (O₂⁻) και υπεροξειδία του υδρογόνου (H₂O₂), τα οποία καταστρέφουν τους μικροοργανισμούς οξειδώνοντας τα κυτταρικά συστατικά. Τέλος η απορρόφηση τόσο της υπεριώδους όσο και της υπέρυθρης ακτινοβολίας αυξάνει τη θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από το φυσιολογικό δημιουργεί επιπλοκές στη σύνθεση των πρωτεϊνών (Oates et al., 2003).

Ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις παρόλο που η ηλιακή ακτινοβολία αδρανοποιεί τους μικροοργανισμούς, παρατηρείται αύξηση του πληθυσμού τους, οπότε κρίνεται απαραίτητος ο συνδυασμός με ετερογενείς καταλύτες, όπως το διοξείδιο του τιτανίου, ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου (Fernandez et al., 2005; Ljubas, 2004). Τέλος η συνδυαστική δράση της ηλιακής ακτινοβολίας με διοξείδιο του τιτανίου αυξάνει τα ποσοστά αδρανοποίησης των μικροοργανισμών περίπου κατά 20-25% (Duffy et al., 2004).

7 ΒΡΑΣΜΟΣ

Ο βρασμός είναι μία διαδεδομένη μέθοδος εκτάκτου απολύμανσης του νερού στις αναπτυγμένες χώρες (McLennan, 2000). Είναι ουσιαστικά η πιο απλή μέθοδος

απολύμανσης, καθώς ζεσταίνοντας το νερό σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 100°C σκοτώνονται οι περισσότεροι παθογόνοι μικροοργανισμοί και κυρίως ιοί και βακτήρια. Για να είναι αποτελεσματική η απολύμανση πρέπει ο βρασμός να έχει διάρκεια τουλάχιστον είκοσι λεπτά, ενώ σε περιοχές με υψόμετρο μεγαλύτερο από 1600m απαιτείται βρασμός μόνο για τρία λεπτά (www.oas.org; www.epa.gov/safewater). Προσθέτοντας μία κουταλιά αλάτι ή μεταφέροντας το από δοχείο σε δοχείο βελτιώνεται σημαντικά η απόδοση της μεθόδου (www.epa.gov/safewater). Ωστόσο, είναι μη περιβαλλοντική λύση, καθώς απαιτείται κόστιμο των δέντρων για την εξασφάλιση της απαραίτητης ενέργειας (Rincon et al., 2004). Τέλος η αύξηση της θερμοκρασίας όχι απαραίτητα μέχρι το σημείο βρασμού σε χλωριωμένο νερό αυξάνει τη συγκέντρωση των τριαλογονωμένων παραγώγων του μεθανίου (Krasner et al., 2005).

8 ΥΠΕΡΗΧΟΙ

Οι υπέρηχοι είναι δυνατόν να θανατώσουν βακτήρια, όταν παρέχεται η απαραίτητη ενέργεια, ενώ σε χαμηλότερα ποσά ενέργειας βελτιώνουν την απόδοση του απολυμαντικού μέσου. Σε συχνότητες 20kHz απλά βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα του απολυμαντικού μέσου, ενώ σε συχνότητες 850 kHz αδρανοποιούνται οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Πιο συγκεκριμένα η έκθεση για ένα λεπτό σε συχνότητα 850 kHz είναι αρκετή για την αδρανοποίηση του *E.coli*. (Duckhouse et al., 2004).

9 ΣΠΗΛΑΙΩΣΗ

Η σπηλαίωση (cavitation) είναι το φαινόμενο δημιουργίας, ανάπτυξης και διάλυσης μικροφουσαλίδων μέσα σε υγρό. Η σπηλαίωση που δημιουργείται λόγω του περάσματος κυμάτων ήχων υψηλής συχνότητας καλείται ακουστική, ενώ όταν δημιουργείται λόγω της μεταβολής της πίεσης που συμβαίνει λόγω της αλλαγής των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του συστήματος ροής καλείται υδροδυναμική. Η τελευταία έχει βρεθεί πως έχει απολυμαντικές ιδιότητες (Jyoti et al., 2001).

Στην υδροδυναμική σπηλαίωση οι μικροφουσαλίδες δημιουργούνται όταν η πίεση μειωθεί σημαντικά. Αύξηση της ταχύτητας του νερού οδηγεί σε περαιτέρω μείωση της πίεσης και σε αύξηση του ρυθμού δημιουργίας των μικροφουσαλίδων. Το αέριο που περιέχεται στις μικροφουσαλίδες βρίσκεται υπό υψηλή πίεση αρκετή, ώστε να προκαλέσει ρήξη των κυτταρικών μεμβρανών (Jyoti et al., 2001).

Η σπηλαίωση είναι μία αποτελεσματική μη χημική μέθοδος απολύμανσης του νερού, καθώς δε δημιουργούνται τοξικά παραπροϊόντα και δεν απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας. Ωστόσο για τη μείωση της πίεσης του νερού απαιτείται εξοπλισμός

υψηλού οικονομικού κόστους, γεγονός που καθιστά τη συγκεκριμένη μέθοδο μη δημοφιλή (Jyoti et al., 2001).

10 ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΜΕ ΔΕΣΜΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Μία δέσμη ηλεκτρονίων με υψηλή ενέργεια εισέρχεται μέσω μίας λεπτής μεμβράνης στο νερό. Τα ηλεκτρόνια διασπών τα μόρια του νερού παράγοντας υψηλά ενεργά χημικά είδη. Για την εφαρμογή της μεθόδου δεν απαιτείται προσθήκη χημικών ουσιών, τα παραπροϊόντα που προκύπτουν δεν είναι τοξικά και ο χρόνος επαφής είναι σύντομος. Ωστόσο το υψηλό κόστος της εγκατάστασης και οι κίνδυνοι της χρήσης υψηλής τάσης είναι ανασταλτικοί παράγοντες για τη συστηματική εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου (U.S EPA., 1999b).

11 ΥΠΕΡΟΞΙΚΟ ΟΞΥ

Το υπεροξικό οξύ (peracetic acid) (CH_3COOOH), γνωστό επίσης ως υπεροξοξικό οξύ (peroxyacetic acid), είναι ένα ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Λόγω της αστάθειας του μορίου πρέπει να παράγεται επιτόπου στη μονάδα επεξεργασίας και διασπάται σε οξικό οξύ, υπεροξείδιο του υδρογόνου και οξυγόνο. Τα παραπροϊόντα που προκύπτουν δεν είναι τοξικά και είναι βιοδιασπώμενα (U.S EPA., 1999b).

12 ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Η συνδυαστική δράση υπεριώδους ακτινοβολίας με άμεση ηλεκτρόλυση είναι μία αποτελεσματική εναλλακτική μέθοδος απολύμανσης του πόσιμου νερού. Προς το παρόν η συγκεκριμένη μέθοδος δε μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα λόγω του υψηλού κόστους σε σχέση με την υπεριώδη ακτινοβολία. Ωστόσο η ηλεκτρόλυση με χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος (Bergmann et al., 2002).



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Αχαρνών 364 & Γλαράκι 10B, Αθήνα, 11145

Τηλ: 211 1820 163-4-5 Φαξ: 211 1820 166

e-mail: enerchem@enerchem.gr

web site: www.enerchem.gr