

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

[ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ]

Παραπροϊόντα απολύμανσης των υδάτων

**Μοντέλα πρόβλεψης των τριαλογονομεθανίων [THMs] &
των βρωμικών ιόντων [BrO₃⁻] κατά τις διαδικασίες
χλωρίωσης και οζόνωσης**

ΑΡΤΕΜΙΣΙΑ ΛΕΟΝΤΑΡΗ

**υπό την επίβλεψη του Καθηγητή
ΕΥΡΙΠΙΔΗ ΣΤΕΦΑΝΟΥ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Ευριπίδη Στεφάνου, για την εμπιστοσύνη, καθώς και για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε ως επιβλέπων καθηγητής της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Επιπλέον εκφράζω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της επιτροπής αξιολόγησης, κα. Μαρία Κανακίδου, (Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Παν/μιου Κρήτης) και κ. Νίκο Κατσαράκη (Αναπληρωτή Καθηγητή της Σ.Τ.ΕΦ. του Τ.Ε.Ι. Κρήτης) για την άριστη συνεργασία και το χρόνο που μου διέθεσαν, καθώς και στον κ. Θωμά Μπενέτο (Καθηγητή Εφαρμογών της Σ.Τ.ΕΦ. του Τ.Ε.Ι. Κρήτης) για τη βοήθειά του σχετικά με τα μοντέλα ανάλυσης των βρωμικών ιόντων.

Τέλος, ιδιαιτέρως ευχαριστώ τον συνάδελφο Κωνσταντίνο Κούβακα για την αμέριστη υποστήριξή του.

Α. Λεοντάρη

Ηράκλειο, Φεβρουάριος 2011

«Παραπροϊόντα απολύμανσης των υδάτων-
Μοντέλα πρόβλεψης των [THMs] & [BrO₃⁻]
κατά τις διαδικασίες χλωρίωσης και οζόνωσης»

*“Disinfection by- products in water,
Models for predicting [THMs] & [BrO₃⁻] formation
via water chlorination and ozonation”*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο ρόλος της απολύμανσης στην παραγωγή νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση, είναι γνωστός από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, οπότε και άρχισε η χρησιμοποίηση του χλωρίου ως απολυμαντικού σε πόσιμα νερά. Η απολύμανση του νερού με χλώριο, συνδέθηκε με τη δραστική μείωση των περιστατικών εμφάνισης τυφοειδούς πυρετού και χολέρας, στις αρχές του προηγούμενου αιώνα.

Στην πορεία προτάθηκαν και άλλα απολυμαντικά (όζον, διοξειδίο του χλωρίου κλπ), ενώ παράλληλα έγινε προσπάθεια να αποσαφηνιστεί πλήρως ο τρόπος που οι ουσίες αυτές λειτουργούν στο υδατικό περιβάλλον. Το 1974, δημοσιεύτηκαν δύο ανεξάρτητες επιστημονικές έρευνες, του Rook και του Bellar, σχετικά με τον σχηματισμό των τριαλογονομεθανίων -ενώσεις που ανιχνεύτηκαν σε χλωριωμένα νερά και θεωρούνται ιδιαίτερος τοξικές.

Από τότε έχει μεσολαβήσει πλήθος επιστημονικών μελετών, τόσο όσον αφορά τις αναλυτικές μεθόδους ανίχνευσης των ενώσεων αυτών όσο και σχετικά με την τεκμηρίωση του μηχανισμού σχηματισμού των παραπροϊόντων απολύμανσης.

Σε συνέχεια αυτής της έρευνας, πολλοί μελετητές επιχείρησαν την ανάπτυξη εξισώσεων προσομοίωσης του σχηματισμού των παραπροϊόντων απολύμανσης. Στη βιβλιογραφία καταγράφονται πάνω από 118 τέτοιες εξισώσεις, που αφορούν κυρίως τα τριαλογονομεθάνια, τα αλογονομένα οξικά οξέα και τα βρωμικά (παραπροϊόντα που ανιχνεύτηκαν σε νερά, που είχαν απολυμανθεί με όζον).

Στην παρούσα εργασία επιχειρείται αξιολόγηση επιλεγμένων εξισώσεων υπολογισμού των τριαλογονομεθανίων και των βρωμικών, που παράγονται κατά τη χλωρίωση και την οζόνωση. Επιπλέον οι εξισώσεις υπολογισμού χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια μελέτης συγκεκριμένης περίπτωσης απολύμανσης νερού με χλώριο και όζον. Συμπληρωματικά των εξισώσεων που εφαρμόστηκαν, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα ανάλυσης τριαλογονομεθανίων, WatPro (Hydromantis Inc.).

PREFACE

The role of disinfection in potable water production is widely known since the early 1900's, when the application of chlorine started in drinking water. Water disinfection via chlorination was directly associated with the drastic reduction of the number of deaths from typhoid fever and cholera in the beginning of the 20th century.

In the course of time other kinds of disinfectants have been used alternatively to chlorine, such as ozone, chlorine dioxide etc. At the same time there has been an effort to comprehend the way these substances react in water solutions. In 1974 Rook and Bellar released two separate scientific researches concerning the formation of THMs species -which are regarded highly toxic- in chlorinated waters.

Ever since numerous scientific essays have been released concerning the analytical detection methods of these compounds as well as the DBPs reaction kinetics formation via chlorination and ozonation.

Subsequently to this research many researchers have developed models in order to predict the formation of disinfection by-products (especially THMs). There are over 118 such equations in bibliography – mainly regarding the assessment of THMs, HAAs and bromate ions formation.

An evaluation of selected predictive models for the formation of THMs and bromate in water is carried out in this essay. Furthermore, a case study is conducted in order to assess via predictive models the formation of THMs and bromate in pre-ozonated and post-chlorinated water. Additionally, WatPro software (Hydromantis Inc) for THMs analysis is used for the simulation.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

Ελληνικός όρος	Αγγλικός όρος	Χημικός τύπος	Συντομογραφία
Παραπροϊόντα απολύμανσης	Disinfection by-products		DBPs
Μη-πτητικές οργανικές ενώσεις	Nonpurgeable total organichalide		NPTOX
Οργανοαλογονωμένες ενώσεις	Total organic halide		TOX
Αλογονωμένα οξικά οξέα	Haloacetic acids		HAA
Αλογονωμένα ακετονιτρίλια	Haloacetonitriles		HAN
Τριαλογονομεθάνια	Trihalomethanes		THM
Ολικά Τριαλογονομεθάνια	Total Trihalomethanes		TTHM
Χλωροφόρμιο	Chloroform	CHCl_3	TCM
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	Bromodichloromethane	CHCl_2Br	BDCM
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	Dibromochloromethane	CHClBr_2	DBCM
Βρωμοφόρμιο	Bromoform	CHBr_3	TBM
Τετραχλωραάνθρακας	Carbon Tetrachloride	CCl_4	TCC
Τριχλωρο-ακετονιτρίλιο	Ttrichloroacetonitrile	Cl_3CCN	TCAN
Δίχλωρο-ακετονιτρίλιο	Dichloroacetonitrile	Cl_2CHCN	DCAN
Βρωμο-χλωρο-ακετονιτρίλιο	Bromochloroacetonitrile	BrClCHCN	BCAN
Διβρωμο-ακετονιτρίλιο	Dibromoacetonitrile	Br_2CHCN	DBAN

Διχλωρο-οξικό οξύ	Dichloroacetic acid	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	DCAA
Διβρωμο-οξικό οξύ	Dibromoacetic acid	$\text{Br}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	DBAA
Χλωροπικρίνη	Chloropicrin	CCl_3NO_2	CPN
Φυσική οργανική ύλη	Natural organic matter		NOM
Συγκέντρωση φουλβικών οξέων	Fulvic acids concentration		FA
Δόση χλωρίου	Chlorine dose		Cl_2
Υπολειμματικό χλώριο	Chlorine residual		Cl_{res}
Μη πτητικός ολικός οργανικός άνθρακας	Non- volatile total organic carbon		NVTOC
Ολικός οργανικός άνθρακας	Total organic carbon		TOC
Διαλυμένος οργανικός άνθρακας	Dissolved organic carbon		DOC
Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα	Inorganic carbon		IC
Αλκαλικότητα	Alkalinity		ALK
Εγκαταστάσεις (ή μονάδα) επεξεργασίας νερού	Water treatment plant		EEN ή MEN

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	1
1.1 ΝΕΡΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ.....	1
1.1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	1
1.1.2 ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	5
1.2 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	7
1.2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	7
1.2.2 ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ	9
1.2.3 ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ	12
1.2.4 ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΟΖΟΝΩΣΗΣ & ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΟΖΟΝΩΣΗΣ.....	18
1.3 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ BrO_3^-	24
2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ DBPS.	24
2.1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	24
2.1.2 ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ.....	25
2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΒΡΩΜΙΚΩΝ.	26
2.2.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ SIDDIQUI M.	27
2.3 ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΒΡΩΜΙΚΩΝ.....	28
2.3.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ SONG R.....	28
2.3.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ AMY G.....	29
2.3.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ ΤΥΡΟΒΟΛΑ Κ., ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ Ε.....	30
2.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ BrO_3^-	32
2.4.1 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	32
2.4.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΟΥ AMY.	35
2.4.3 ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΩΝ AMY & SONG	37
2.4.4 ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΟΥ LEGUBE.....	39
2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ THMs.	46
3.1 ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ THMs	46
3.1.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ AMY	46
3.1.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ SOHN J.....	51
3.1.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ MORROW CM, MINEAR RA.	52
3.1.4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ HONG HC	53
3.1.5 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ URANO K.	54
3.1.6 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ AL-OMARI A	55
3.1.7 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ SERODES JB	57
3.1.8 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ RODRIGUES MSM.....	59
3.1.9 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ IBARLUZEA JM	59
3.1.10 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ RATHBUN RE.....	60
3.1.11 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ GOLFINOPOULOS SK.....	62
3.1.12 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΚΑΜΠΙΩΤΗ Α.	63

3.2	ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΜS.....	63
3.2.1	ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ ΝΟΚΕS CJ.....	64
3.2.2	ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ ΕLSHORBAGY W.....	66
3.2.3	ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ ΑDIN A.....	67
3.2.4	ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ GΑNG DD.....	68
3.2.5	ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ GOLFINOPOULOS SK, ARHONDITSIS GB.....	70
3.3	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΜS.....	72
3.3.1	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	72
3.3.2	ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΟΥ ΑΜΥ.....	75
3.3.3	ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΟΥ ΝΟΚΕS.....	76
3.3.4	ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΗΣ ΚΑΜΠΙΩΤΗ.....	78
3.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

	ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΩΝ [ΤΗΜ] ΚΑΙ [BrO ₃ ⁻] ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ (CASE STUDY).....	84
4.1	ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ ΠΑΚΕΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ.....	84
4.2	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ WATPRO.....	85
4.3	ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗΣ (CASE STUDY): ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ [ΤΗΜ] ΣΕ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ.....	89
4.4	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΩΝ [ΤΗΜ] ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ ΜΕΝ ΜΕ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ WATPRO ΤΗΣ HYDROMANTIS.....	91
4.4.1	ΔΙΕΥΚΡΙΝΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ.....	91
4.4.2	ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΣΤΑΘΕΡΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΑΦΗΣ (23 ΩΡΕΣ).....	93
4.4.3	ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΑΦΗΣ.....	97
4.5	ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΕΙΡΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ.....	99
4.5.1	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ [ΤΗΜ] ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΕΙΡΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ.....	99
4.5.2	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΩΝ [BrO ₃ ⁻] ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΕΜΠΕΙΡΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΤΟΥ 2 ^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	101
4.6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	103
4.6.1	ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΒΡΩΜΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΥΠΟ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΥΔΑΤΩΝ.....	103
4.6.2	ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΜs ΥΠΟ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΥΔΑΤΩΝ.....	105
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	107

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

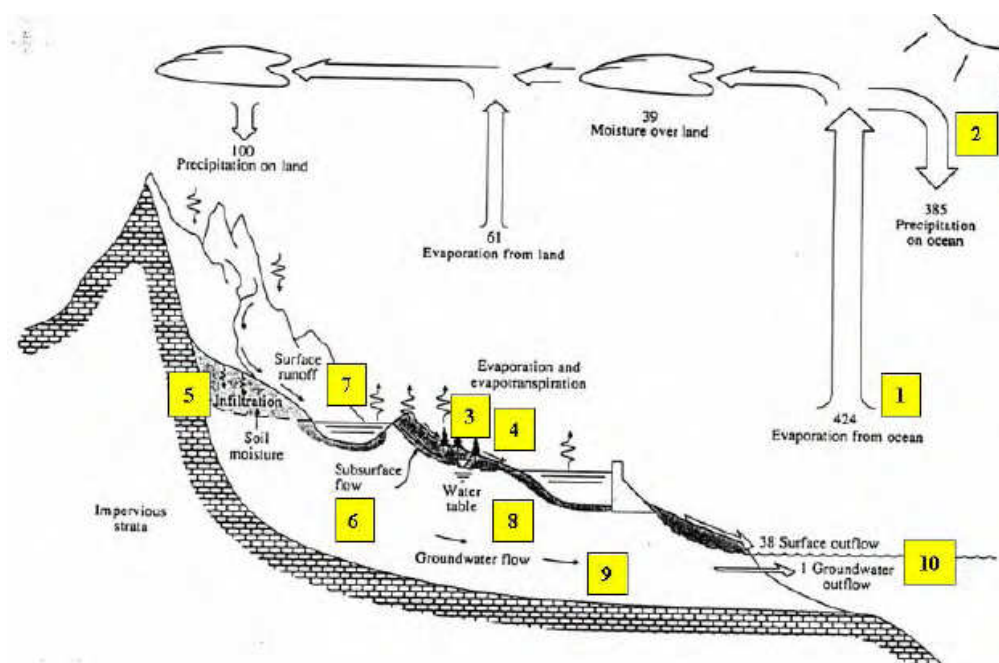
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

1.1 ΝΕΡΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ

1.1.1 Γενικά.

Το νερό είναι απαραίτητο όχι μόνο για τον άνθρωπο αλλά και για κάθε μορφή ζωής. Ως μέρος του υδρολογικού κύκλου, αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό του φυσικού περιβάλλοντος, άρα και ολόκληρου του γήινου κυκλοφορικού συστήματος.



Σχήμα 1- 1 Σχηματικό διάγραμμα του υδρολογικού κύκλου : 1. εξάτμιση, 2.κατακρήμιση 3& 4. Εξατμισοδιαπονή 5. διήθηση, 6. Υπόγεια κίνηση νερού 7. Απορροή, 8&9 . Υδροφόρος ορίζοντας, 10. Υποθαλάσσια εκφόρτιση του υδροφόρου ορίζοντα [Shamsi, 2007].

Αποτελεί ίσως τον πιο σημαντικό παράγοντα για την οικονομική, κοινωνική και πολιτιστική ανάπτυξη μιας κοινωνίας, αφού οι πιθανές του χρήσεις καλύπτουν όλο το φάσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Συνηθίζεται, οι χρήσεις του νερού να ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες [Καλλέργης, 1999]:

- A. οικιακή,
- B. δημόσια –επαγγελματική,
- Γ. βιομηχανική και
- Δ. γεωργική.

Η γεωργική χρήση αφορά το νερό που προορίζεται για την κάλυψη των αναγκών στην κτηνοτροφία, γεωργία και τις ιχθυοκαλλιέργειες, η βιομηχανική αναφέρεται στην χρήση του νερού σε κάθε είδους βιοτεχνική και βιομηχανική εγκατάσταση (από βιομηχανία τροφίμων ως τη

βιομηχανία τσιμέντου και τη μεταλλουργία), ενώ η δημόσια -επαγγελματική περιλαμβάνει το νερό που καταναλώνεται από οργανισμούς, νοσοκομεία, στρατόπεδα, τουριστική δραστηριότητα κλπ..

Περιοχές Μεσογείου	Οικιακή κατανάλωση	Γεωργία	Βιομηχανία	Ενέργεια	Σύνολο
Βόρεια	23	65.5	20	47	155.5
Ανατολική	7.5	43	4	0	54
Νότια	7.5	72.5	8.5	0	88.5
Σύνολο	38	181	33	47	299

Πίνακας 1- 1 Ενδεικτική κατανάλωση νερού στην περιοχή της Μεσογείου, ανά είδος χρήσης (km³/year) [Μεσογειακό Γραφείο πληροφόρησης για το περιβάλλον, 2000]

Οι τρόποι κατανάλωσης του νερού οικιακής χρήσης μεταβάλλονται χωρικά και χρονικά. Δηλαδή η κατανάλωση οικιακού νερού σε μια αγροτική και σε μια αστική περιοχή είναι διαφορετικές, όπως επίσης διαφορετική είναι η μέση ημερήσια κατανάλωση σήμερα από εκείνη που υπήρχε πριν είκοσι χρόνια. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ζήτηση νερού διπλασιάστηκε μέσα σε έναν αιώνα και έχει αυξηθεί κατά 65% τα τελευταία 25 χρόνια [Μεσογειακό Γραφείο πληροφόρησης, 2000]. Οι διαφοροποιήσεις αυτές σχετίζονται άμεσα με την κάλυψη των διαφορετικών αναγκών των χρηστών. Συγκεκριμένα αν εξαιρεθούν οι κοινές ανάγκες των οικιακών χρηστών, όπως η πόση, το μαγείρεμα, η ατομική –οικιακή υγιεινή και το πλύσιμο ρούχων, ως νερό οικιακής χρήσης είναι δυνατό να θεωρηθεί και το νερό που καταναλώνεται για πλύσιμο αυτοκινήτου, πότισμα κήπων, οικιακές πισίνες κ.α.. Στους ακόλουθους πίνακες αναφέρονται σχετικά στοιχεία για τη Μεσόγειο αλλά και για πόλεις της Ελλάδας.

Χώρα	Πρωτεύουσα	Ημερήσια κατανάλωση (l/day/cap.)
Γαλλία	Παρίσι	215
Ιταλία	Ρώμη	329
Μάλτα	Βαλέτα	264
Σλοβενία	Λουμπλιάνα	586
Αλβανία	Τίρανα	253
Ελλάδα	Αθήνα	200
Κύπρος	Λευκωσία	187
Συρία	Δαμασκός	175
Ισραήλ	Ιερουσαλήμ	199
Λιβύη	Τρίπολη	352
Τυνησία	Τύνιδα	129
Αλγερία	Αλγέρι	128
Μαρόκο	Ραμπάτ	153

Πίνακας 1- 2 Η ημερήσια κατανάλωση νερού οικιακής χρήση σε μεσογειακές πρωτεύουσες (l/ημέρα/κάτοικο) [Μεσογειακό Γραφείο πληροφόρησης για το περιβάλλον, 2000]

α/α	Δ.Ε.Υ.Α.	Ημερήσια κατανάλωση (l/day/cap.)
1	Αγρινίου	135.34
2	Αιγινίου	182.65
3	Αλεξανδρούπολης	133.94
4	Αμαλιάδας	64.94
5	Άργους	109.59
6	Άρτας	111.23
7	Βέροιας	91.48
8	Γιαννιτών	125.24
9	Ηρακλείου	114.16
10	Θήβας	109.59
11	Ιωαννίνων	130.89
12	Καλαμάτας	135.46
13	Καρδίτσας	125.01
14	Καστοριάς	66.32
15	Κατερίνης	140.38
16	Κέρκυρας	90.25
17	Κοζάνης	161.16
18	Κομοτηνής	136.99
19	Κορίνθου	146.12
20	Κω	224.46
21	Λαμίας	174.78
22	Λάρισας	146.12
23	Λιβαδειάς	168.12
24	Μυτιλήνης	132.03
25	Ναυπλίου	130.85
26	Ξάνθης	116.44
27	Ορεσιτιάδας	65.75
28	Πάτρας	143.84
29	Πρέβεζας	140.99
30	Πτολεμαΐδας	82.19
31	Πύργου	54.79
32	Ρεθύμνης	182.65
33	Ρόδου	205.48
34	Σπάρτης	147.15
35	Τρικάλων	179.33
36	Φλώρινας	146.12
37	Χαλκίδας	150.44
38	Χανίων	273.97
39	Χίου	126.45
Ελάχιστη τιμή		54.8
Μέγιστη τιμή		274
Μέση τιμή		136

Πίνακας 1- 3 Μέση ημερήσια κατανάλωση ανά κάτοικο σε 39 πόλεις της Ελλάδας, 2008 [Καρκατσούλη,2008]

Επίσης είναι προφανές ότι αναλόγως με τη χρήση για την οποία προορίζεται το νερό, υπάρχουν και διαφορετικές απαιτήσεις όσον αφορά την ποιότητά του. Μεγαλύτερες είναι οι απαιτήσεις για το νερό που προορίζεται για την οικιακή, τη δημόσια χρήση καθώς για τη βιομηχανία τροφίμων. Στην

ελληνική νομοθεσία [ΚΥΑ Υ2/2600/2001 όπως τροποποιήθηκε από την ΚΥΑ ΔΥ2Γ2/Γ.Π.οικ.38295/2007] το νερό που προορίζεται για τις παραπάνω χρήσεις περιγράφεται με την έννοια του «νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», με την οποία νοείται «το νερό στη φυσική του κατάσταση είτε μετά από επεξεργασία, που προορίζεται για πόση, μαγείρεμα, προπαρασκευή τροφής ή άλλες οικιακές χρήσεις, ανεξάρτητα από την προέλευση του και από το αν παρέχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο ή σε φιάλες –δοχεία καθώς και το νερό που χρησιμοποιείται στις επιχειρήσεις παραγωγής τροφίμων για την παρασκευή, επεξεργασία, συντήρηση ή εμπορία προϊόντων ή ουσιών, που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση». Στην νομοθεσία καθορίζονται οι ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να πληρούνται προκειμένου το νερό να είναι κατάλληλο για «ανθρώπινη κατανάλωση». Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υποχρεωτικές χημικές παράμετροι που πρέπει να ελέγχονται και οι αντίστοιχες τιμές αποδοχής.

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα	Σημειώσεις
Ακρυλαμίδιο	0.1	μg/l	
Αντιμόνιο	5	μg/l	
Αρσενικό	10	μg/l	
Βενζόλιο	1	μg/l	
Βενζο-α-πυρένιο	0.01	μg/l	
Βόριο	1	mg/l	
Βρωμικά	10	μg/l	*
Κάδμιο	5	μg/l	
Χρώμιο	50	μg/l	
Χαλκός	2	mg/l	
Κυανιούχα	50	μg/l	
1.2-διχλωροαιθάνιο	3	μg/l	
Επιχλωρυδρίνη	0.1	μg/l	
Φθοριούχα	1.5	mg/l	
Μόλυβδος	10	μg/l	
Υδράργυρος	1	μg/l	
Νικέλιο	20	μg/l	
Νιτρικά	50	mg/l	
Νιτρώδη	0.5	mg/l	
Παρασιτοκτόνα	0.1	μg/l	
Σύνολο παρασιτοκτόνων	0.5	μg/l	
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0.1	μg/l	
Σελήνιο	10	μg/l	
Τετραχλωροαιθέριο & Τριχλωροαιθέριο	10	μg/l	
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	μg/l	**
Βινυλοχλωρίδιο	0.5	μg/l	

Πίνακας 1- 4 Ανώτερες παραμετρικές τιμές για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης/ Σημειώσεις: *Εάν είναι δυνατόν, οι αρμόδιες αρχές, πρέπει να επιδιώκουν χαμηλότερη τιμή χωρίς να θίγεται η απολύμανση. Η παραμετρική τιμή για τα βρωμικά άλατα από την έναρξη ισχύος της αρούσας Διάταξης και μέχρι πέντε έτη μετά την έναρξη ισχύος της είναι 25 μg/l, ενώ περαιτέρω ισχύει η ως άνω αναφερομένη τιμή, **Εάν είναι δυνατόν, οι αρμόδιες αρχές να επιδιώκουν χαμηλότερη τιμή χωρίς να θίγεται η απολύμανση. Οι συγκεκριμένες ενώσεις είναι: χλωροφόρμιο, βρωμοφόρμιο, διβρωμοχλωρομεθάνιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο. Η παραμετρική τιμή για ολικά τριαλογονομεθάνια από την έναρξη ισχύος της παρούσας Διάταξης και μέχρι πέντε έτη μετά την έναρξη ισχύος της, είναι 150 μg/l.] [ΚΥΑ ΔΥ2Γ2/Γ.Π. οικ 38295, 2007].

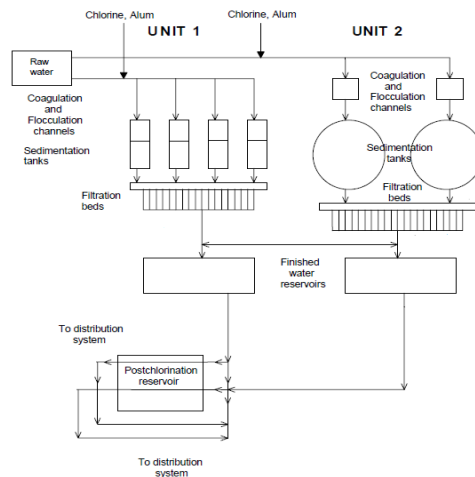
1.1.2 Στάδια επεξεργασίας του νερού

Το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης είναι δυνατό να είναι υπόγειο ή επιφανειακό. Τα υπόγεια νερά συνήθως εκμεταλλεύονται μέσω υδρογεωτρήσεων ενώ η συνήθης πρακτική για τα επιφανειακά, είναι η συλλογή τους σε κάποιον ταμιευτήρα. Αναλόγως της προέλευσης και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού, απαιτείται κατάλληλη επεξεργασία προκειμένου να πληροί τις προδιαγραφές που προαναφέρθηκαν και να είναι κατάλληλο για κατανάλωση.

Το υπόγειο νερό συνήθως είναι υψηλής ποιότητας. Έτσι η επεξεργασία του περιορίζεται μόνο στην εισαγωγή μικρής δόσης απολυμαντικού στη δεξαμενή συλλογής, για την διατήρηση υπολειμματικής απολυμαντικής δράσης έναντι μικροοργανισμών, που πιθανόν να αναπτυχθούν εντός του δικτύου διανομής και μέχρι να φτάσει στον καταναλωτή [Walski *et al*, 2003]. Στην Ελλάδα το 87% του πόσιμου νερού προέρχεται από υπόγειους υδροφορείς –με εξαίρεση την Αττική που τροφοδοτείται κυρίως με επιφανειακά νερά και συγκεκριμένα τους ταμιευτήρες του Μόρνου, του Μαραθώνα και της Υλίκης και μόνο συμπληρωματικά, σε περιόδους μεγάλης ζήτησης, από υδρογεωτρήσεις [Golfinopoulos & Arhonditsis, 2002].

Τα επιφανειακά νερά είναι μικροβιολογικά πιο επιβαρυνμένα, αφού προέρχονται από ανοικτούς ταμιευτήρες (φυσικούς ή τεχνητών φραγμάτων) στους οποίους λαμβάνει χώρα βιολογική δραστηριότητα. Τα νερά αυτά προκειμένου να φτάσουν τα απαιτούμενα όρια και να είναι κατάλληλα για χρήση, υπόκεινται σε αρκετά στάδια επεξεργασίας, όπως φιλτράρισμα, κροκίδωση, καθίζηση, προ /μετά – απολύμανση κλπ., αναλόγως του βαθμού επιβάρυνσής τους. Για την επεξεργασία των επιφανειακών νερών είναι απαραίτητος ο προσεκτικός σχεδιασμός εξειδικευμένων εγκαταστάσεων επεξεργασίας (MEN ή διυλιστήρια νερού), όπου το φυσικό νερό που εισέρχεται, επεξεργάζεται σε διαδοχικά στάδια προκειμένου στην έξοδο της μονάδας να έχει όλα εκείνα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που το καθιστούν κατάλληλο για κατανάλωση.

Για παράδειγμα το δίκτυο διανομής του λεκανοπεδίου Αττικής, τροφοδοτείται από δύο μονάδες επεξεργασίας (MEN), του Γαλασίου (νερό από λίμνες Μαραθώνα, Υλίκης και περιοδικά υδρογεωτρήσεις) και του Μενιδίου (από ταμιευτήρα Μόρνου και περιοδικά λίμνη Υλίκη). Στη MEN Μενιδίου το νερό υπόκειται σε προ- χλωρίωση, κροκίδωση- καθίζηση –φιλτράρισμα και μετα-χλωρίωση, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα [Golfinopoulos & Arhonditsis, 2002].



Σχήμα 1- 2 Σχηματικό διάγραμμα της ΜΕΝ Μενιδίου [Golfinopoulos & Arhonditsis, 2002].

Η καθίζηση στηρίζεται στη δράση της βαρύτητας ως δύναμης απομάκρυνσης από το νερό, ανεπιθύμητων ουσιών, όπως στερεά, άργιλοι, χουμικές ενώσεις κ.ά. και αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο διαχωρισμού, για σωματίδια με μέσο μέγεθος μεγαλύτερο από 100 μm. Συνήθως αποτελεί το πρώτο στάδιο φυσικής επεξεργασίας του νερού για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων, με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του νερού.

Η κροκίδωση - συσσωμάτωση είναι διεργασίες που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών μεγέθους μικρότερου από 10 μm. Οι διεργασίες αυτές στοχεύουν στη συνένωση των μικρών σωματιδίων σε μεγαλύτερα, τα οποία απομακρύνονται σε επόμενο στάδιο της επεξεργασίας, με καθίζηση, επίπλευση ή διήθηση. Συγκεκριμένα κροκίδωση ή θρόμβωση ονομάζεται το φαινόμενο της εξουδετέρωσης του ηλεκτρικού φορτίου των μικκυλίων (μόρια –μικροκρύσταλλοι τάξης μεγέθους $10^{-7} - 10^{-4}$ cm), με αποτέλεσμα τη συνένωση (συσσωμάτωση) τους και τη δημιουργία μεγάλων σχηματισμών, δηλαδή κροκίδων. Στη συνέχεια τα συσσωματώματα, αναλόγως του ειδικού τους βάρους, απομακρύνονται είτε οδηγούμενα προς την επιφάνεια μέσω επίπλευσης (φουσαλίδες) είτε με καταβύθιση [Νταρακάς, 2009].

Στην επιτυχημένη έκβαση της παραπάνω διαδικασίας, σημαντικό ρόλο έχει η επιλογή των μέσων εκείνων που «προετοιμάζουν» για συνένωση, τα λεπτομερή αιωρούμενα υλικά που περιέχονται στο νερό. Τα κυριότερα χημικά μέσα που χρησιμοποιούνται για τη συσσωμάτωση και κροκίδωση είναι το θεικό αργίλιο ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), ο θεικός σίδηρος ($Fe_2(SO_4)_3$), ο θεικός υποσίδηρος ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), ο γλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), το αργλικό νάτριο ($NaAlO_2$) και άλλα.

Τέλος η διήθηση είναι η επεξεργασία του νερού με κοκκώδη υλικά (πχ φίλτρα άμμου) και χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση αργίλων, μικροοργανισμών και προϊόντων ιζηματοποίησης.

Το νερό μετά από όλα αυτά τα στάδια επεξεργασίας (τα οποία προσαρμόζονται ανά περίπτωση) οδηγείται προς την έξοδο της ΜΕΝ. Όμως προκειμένου να διασφαλιστεί ότι, μέχρι την κατανάλωση του η ποιότητά του δε θα υποβαθμιστεί από απρόβλεπτους παράγοντες εντός του δικτύου διανομής

(πχ. ανάπτυξη βιολογικού φορτίου εντός των σωληνώσεων), πριν την έξοδό του από τις ΜΕΝ παρεμβάλλεται η διαδικασία της απολύμανσης (ή μετα –απολύμανση).

1.2 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

1.2.1 Γενικά

Η απολύμανση του νερού έχει ως στόχο την καταστροφή ή την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, που περιέχονται σε αυτό. Ο ρόλος της απολύμανσης στην δημόσια υγεία είναι μεγάλης σημασίας, αν ληφθεί υπόψη ότι μία και μόνο έκθεση σε ένα παθογόνο μικροοργανισμό είναι αρκετή για την προσβολή του ατόμου. Επειδή είναι αδύνατο να ταυτοποιηθούν όλοι οι μικροοργανισμοί που περιέχονται στο νερό, στην πράξη χρησιμοποιούνται έμμεσες παράμετροι που προδίδουν την παρουσία τους. Συγκεκριμένα στη νομοθεσία [ΚΥΑ Υ2/2600/2001, ΚΥΑ ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ 38295, 2007] για το νερό του δικτύου ύδρευσης, αναφέρεται ως υποχρεωτικός ο έλεγχος των μικροβιολογικών δεικτών E. Coli και εντερόκοκοι (υποχρεωτικές παράμετροι), οι οποίοι δεν πρέπει να ανιχνεύονται σε δείγμα νερού 100ml.

Η απομόνωση της E. Coli σε δείγματα νερού, αποδεικνύει την πρόσμιξη του νερού με περιττωματικές ουσίες. Με τον τρόπο αυτό επισημαίνονται οι δυνητικοί κίνδυνοι μετάδοσης λοιμωδών νοσημάτων. Από την άλλη πλευρά οι εντερόκοκοι ανήκουν στην οικογένεια των στρεπτόκοκκων και η παρουσία τους αποτελεί απόδειξη μόλυνσης του ύδατος με περιττωματικές ουσίες παλαιότερης μόλυνσης. Ο κύριος λόγος αναζήτησης τους είναι η εκτίμηση της παρουσίας ολικών κωλοβακτηριοειδών επί απουσίας E.coli καθώς και η παροχή συμπληρωματικών πληροφοριών για την εκτίμηση της έκτασης της πιθανής κοπρανώδους μόλυνσης [Γεωργίου-Μπούφα, 2005].

Προκειμένου να διασφαλιστούν κατ' ελάχιστο τα παραπάνω όρια που τίθενται από τη νομοθεσία σε νερά που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση –και κυρίως κατά την επεξεργασία των επιφανειακών νερών- είναι ευρέως διαδομένη η χρήση απολυμαντικών ουσιών.

Τα απολυμαντικά εισάγονται σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας του νερού. Για παράδειγμα είναι δυνατό να εισάγονται κατά την είσοδο του νερού στη μονάδα επεξεργασίας (ΜΕΝ) ως πρώτο στάδιο απολύμανσης (προ –απολύμανση), πριν από οποιαδήποτε διαδικασία διήθησης ή κροκκίδωσης του νερού. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται έλεγχος των οσμών και της γεύσης αλλά και ελαχιστοποιείται το μικροβιολογικό φορτίο που θα διακινηθεί κατά τη διαχείριση του νερού στη ΜΕΝ. Η ανάπτυξη βιολογικού φορτίου εντός του δικτύου ροής και των δεξαμενών σε μια ΜΕΝ, και λόγω της διαδοχικής απόθεσής του σε σωληνώσεις και δεξαμενές, είναι δυνατό να επηρεάσει καταλυτικά τη δυναμικότητά της μονάδας, μειώνοντας την ροή στο δίκτυο ως και 50% [Oxenford, 1996].

Εκτός από το στάδιο της προ –απολύμανσης, σε κάποιες περιπτώσεις εφαρμόζεται και ενδιάμεση απολύμανση. Αυτό το στάδιο απολύμανσης συνήθως προηγείται της διαδικασίας φιλτραρίσματος και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις επεξεργασίας επιφανειακών νερών που περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου.

Το τελευταίο στάδιο της απολύμανσης του νερού, γίνεται πριν ή μετά τη δεξαμενή καθαρού νερού, όπου αποθηκεύεται προσωπινά το νερό μετά το φιλτράρισμά και πριν εισαχθεί στο δίκτυο διανομής (μετά –απολύμανση). Σε αυτό το στάδιο απολύμανσης, στόχος είναι να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο υπολειμματικής δράσης του απολυμαντικού στο δίκτυο διανομής. Αναφέρονται περιπτώσεις κατά τις οποίες η υπολειμματική δράση του απολυμαντικού ενισχύεται και κατά μήκος του δικτύου διανομής [Oxenford,1996].

Το συνηθέστερο απολυμαντικό είναι το χλώριο. Οι δύο κύριες μορφές του χλωρίου που χρησιμοποιούνται στην απολύμανση του νερού με την ίδια αποτελεσματικότητα, είναι το αέριο χλώριο (Cl_2) και το διάλυμα του υποχλωριώδους νατρίου ($NaOCl$).

Εναλλακτικά του χλωρίου έχουν χρησιμοποιηθεί οι χλωραμίνες (NH_2Cl , $NHCl_2$, NCl_3), το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2), το όζον (O_3), η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) και το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$).

Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των τριών πιο διαδεδομένων μεθόδων απολύμανσης, της χλωρίωσης, της οζόνωσης και της ακτινοβολίας UV όσον αφορά τόσο την αποτελεσματικότητά τους όσο και λειτουργικά χαρακτηριστικά τους καθώς και τα παραγόμενα παραπροϊόντα [Νταρακάς, 2009].

Ιδιότητα	Μέθοδος Απολύμανσης		
	Οζόνωση	UV	Χλωρίωση
Απομάκρυνση κολοβακτηριδίων	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Απομάκρυνση ιών	Πολύ καλή	Καλή	Μέτρια
Πιθανότητες επανάπτυξης μικροοργανισμών	Καμία	Σημαντική	Ελάχιστη
Επίδραση στον αποδέκτη	Καμία	Καμία	Πολλά στερεά
Παραπροϊόντα απολύμανσης	Πιθανόν βρωμικά	Κανένα	Αλογονοφόρμια
Επικινδυνότητα παραπροϊόντων	Μεγάλη	Μηδενική	Μεγάλη
Επικινδυνότητα χρησιμοποιούμενων χημικών	Καμία	Καμία	Μεγάλη
Κόστος εγκατάστασης	Σημαντικό	Σημαντικό	Μέσο
Κόστος λειτουργίας & συντήρησης	Μέσο	Σημαντικό	Μέσο
Απαιτούμενη έκταση	Μέση	Μικρή	Μεγάλη

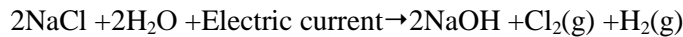
Πίνακας 1- 5 Σύγκριση των μεθόδων απολύμανσης του νερού [Νταρακάς, 2009].

Το $KMnO_4$,η UV, το ClO_2 και το O_3 χρησιμοποιούνται κυρίως στο στάδιο της προ – απολύμανσης ενώ με το χλώριο και τις χλωραμίνες επιτυγχάνεται η υπολειμματική δράση στο δίκτυο ύδρευσης. Θα ακολουθήσει εκτενής αναφορά στα ευρέως χρησιμοποιούμενα απολυμαντικά, δηλαδή στο αέριο χλώριο, τα άλατα του υποχλωριώδους οξέος, το διοξείδιο του χλωρίου και το όζον.

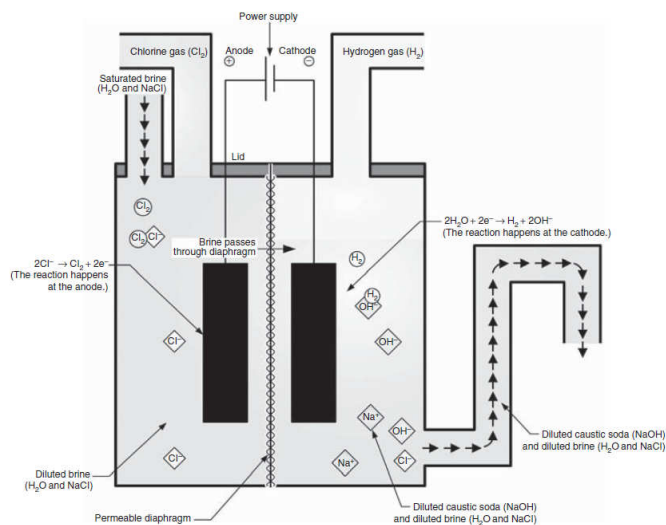
1.2.2 Χημεία της χλωρίωσης

1.2.2.1 Αέριο χλώριο - άλατα του υποχλωριώδους οξέος.

Συνήθης πρακτική για την παραγωγή **αέριου χλωρίου** είναι η ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl. Η διαδικασία περιλαμβάνει οξείδωση του Cl⁻ του NaCl μέσω κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας και απελευθέρωση αέριου χλωρίου στην άνοδο του ηλεκτροχημικού κελιού. Η χημική αντίδραση σε ένα τέτοιο κελί είναι:



Μετά την παραγωγή του αέριου χλωρίου (περίπου 97.5% περιεκτικότητα σε Cl₂) στην άνοδο, ακολουθεί υγροποίησή και αποθήκευση του ως τη χρήση. Η κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή ενός τόνου χλωρίου εξαρτάται από τον τύπο του κελιού παραγωγής και κυμαίνεται από 2.000-2.900kWh [White, 2010].



Σχήμα 1- 3 Ηλεκτροχημικό κελί παραγωγής αέριου χλωρίου [White, 2010].

Η απολύμανση του νερού με χρήση αέριου χλωρίου ως απολυμαντικής ουσίας πραγματοποιείται με διάλυση του αερίου σε ποσότητα νερού, προκειμένου να παρασκευαστεί ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης που στη συνέχεια εισάγεται στο κατάλληλο σημείο εφαρμογής στη ΜΕΝ. Επειδή το αέριο χλώριο είναι διαβρωτικό και επιπλέον δεν πρέπει να εισπνέεται, απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά τη διαχείρισή του.

Η εξίσωση ισορροπίας μεταξύ του αέριου και του διαλυμένου στο υδατικό διάλυμα χλωρίου, προσδιορίζεται με τη σταθερά Henry, της οποίας η τιμή επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και την παρουσία προσμίξεων στο νερό:

$$P_{\text{Cl}_2} = k_h [\text{Cl}_{2(\text{aq})}],$$

Όπου, k_h η σταθερά Henry (atm·l/mol), P_{Cl_2} η μερική πίεση του Cl₂ (atm), [Cl₂(aq)] η συγκέντρωση του Cl₂ στο νερό (mol/l)

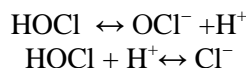
Η παραπάνω εξίσωση υποεκτιμά την συνολική συγκέντρωση του χλωρίου στο νερό, γιατί αναφέρεται σε μοριακές συγκεντρώσεις. Σε ένα υδατικό διάλυμα στους 25°C η συνολική συγκέντρωση του χλωρίου θα είναι [Symons *et al*, 1996]:

$$\text{Clt} = 2[\text{Cl}_{2(\text{aq})}] + [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] + [\text{Cl}^-] \leq 10^{-3} \text{M}$$

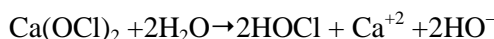
αφού το αέριο χλώριο, με την εισαγωγή του στο νερό, υδρολύεται δίνοντας υποχλωριώδες οξύ:



και παράλληλα το HOCl αντιδρά δίνοντας υποχλωριώδες ανιόν και ανάγεται σε Cl⁻:

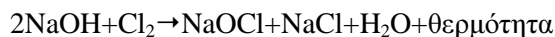


Οι πιο διαδεδομένες ουσίες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού είναι το **υποχλωριώδες νάτριο** και το **υποχλωριώδες ασβέστιο**. Είναι διαθέσιμα σε υγρή μορφή (το υποχλωριώδες ασβέστιο και σε σκόνη) και είναι πολύ πιο ασφαλή από το αέριο χλώριο, ενώ τα προϊόντα τους στα υδατικά διαλύματα είναι ίδια με εκείνα του Cl₂. Τα άλατα του υποχλωριώδους οξέος υδρολύονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

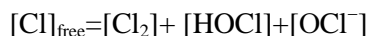


ενώ το υποχλωριώδες οξύ που παράγεται, αναλόγως του pH του διαλύματος μπορεί να δώσει υποχλωριώδες ανιόν και να αναχθεί σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις.

Το υποχλωριώδες νάτριο παρασκευάζεται από Cl₂ και NaOH:

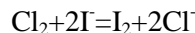


Στα θέματα απολύμανσης του νερού με χλώριο, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η συγκέντρωση του ελεύθερου χλωρίου στο νερό. Με τον όρο ελεύθερο χλώριο αναφέρεται το σύνολο των μορφών του χλωρίου, στις οποίες το άτομο του χλωρίου έχει οξειδωτική βαθμίδα 0 ή +1 (ενεργό οξειδωτικό μέσο). Δηλαδή:

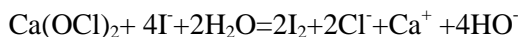
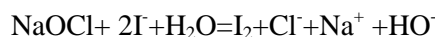
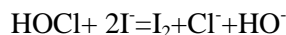


Στα διαλύματα χλωρίου, το ελεύθερο χλώριο βρίσκεται υπό τη μορφή Cl₂ και HOCl. Αντιθέτως στα διαλύματα υποχλωριώδους νατρίου, είναι υπό τη μορφή του υποχλωριώδους ανιόντος [White, 2010].

Στη πράξη χρησιμοποιείται ο όρος του ελεύθερου ενεργού χλωρίου (free available chlorine), ο οποίος εκφράζει την οξειδωτική ικανότητα του διαλύματος του χλωρίου σε σχέση με εκείνη του καθαρού Cl₂. Πρόκειται για την ποσότητα του I₂ που ελευθερώνεται κατά την οξείδωση του Γ του KI από τις ενώσεις που περιέχονται σε διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης χλωρίου, σε σχέση με την ποσότητα I₂ που ελευθερώνεται από ίδια ποσότητα καθαρού Cl₂ [White, 2010]. Η οξείδωση του ιωδίου από το Cl₂ γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



ενώ από το υποχλωριώδες οξύ, το υποχλωριώδες νάτριο και το υποχλωριώδες ασβέστιο:

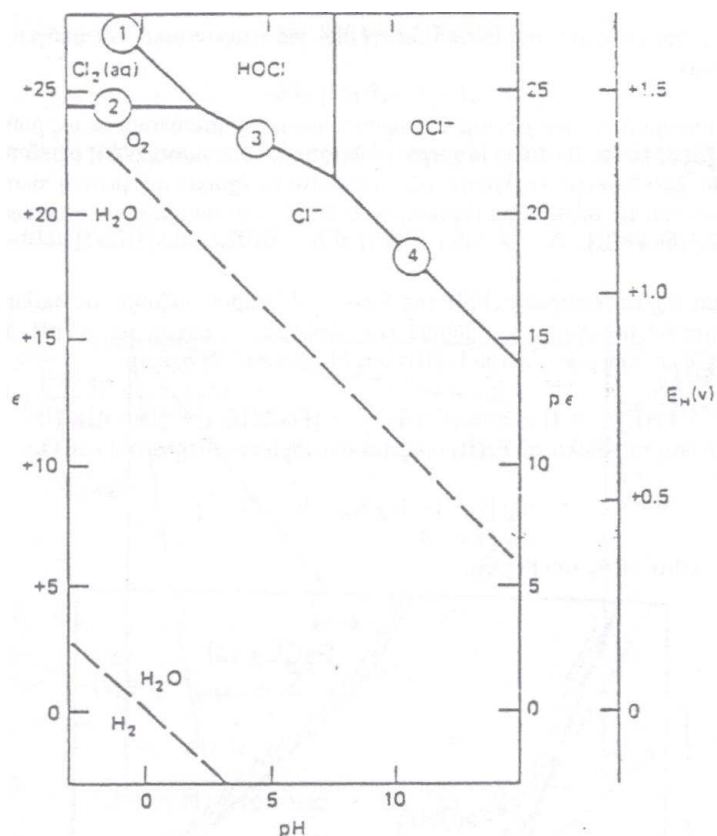


Από τα παραπάνω φαίνεται ότι 1mol HOCl ή NaOCl περιέχει 1mol ενεργού χλωρίου, ενώ 1mol Ca(OCl)₂ περιέχει 2 mol ενεργού χλωρίου.

Πρακτικά όταν σε νερό που δεν περιέχει ενώσεις του αζώτου, εισάγεται χλώριο τότε η συνολική ποσότητα του χλωρίου βρίσκεται με τη μορφή ελεύθερου ενεργού χλωρίου. Παρουσία αμμωνίας σχηματίζονται χλωραμίνες, που αναφέρονται ως δεσμευμένο χλώριο.

Το Cl^- ως η πιο σταθερή μορφή του χλωρίου, είναι και σχετικά αδρανές γι' αυτό και δεν συμμετέχει στην απολύμανση. Αντιθέτως, το υποχλωριώδες οξύ είναι πιο οξειδωτικό, αλλά ταυτόχρονα και ασταθές. Η διάσπαση του HOCl σε υποχλωριώδες ανιόν εξαρτάται άμεσα από το pH και την θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος –μείωση του pH και της θερμοκρασίας ευνοεί τον σχηματισμό του HOCl .

Στο διάγραμμα pE- pH για υδατικό διάλυμα χλωρίου, δίνεται μια ένδειξη της μορφής του χλωρίου που επικρατεί στις διάφορες περιοχές pH- pE (μέτρο της ενεργότητας και κατ' επέκταση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος).



Σχήμα 1- 4 Διάγραμμα pE- pH για υδατικό διάλυμα χλωρίου [Στεφάνου, 2007]:

1) $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$, 2) $1/2\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$, 3) $\text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$, 4) $\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

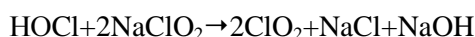
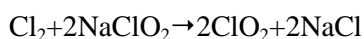
Από το παραπάνω φαίνεται ότι στην περιοχή $\text{pH} \approx 7.5$ –που είναι συνήθης για τα πόσιμα /οικιακής χρήσης νερά– οι κυρίαρχες μορφές χλωρίου είναι το HOCl και το OCl^- .

1.2.2.2 Το διοξείδιο του χλωρίου

Το διοξείδιο του χλωρίου είναι μια ιδιαίτερος δημοφιλής απολυμαντική ουσία, κυρίως λόγω του γεγονότος ότι δεν αντιδρά με την οργανική ύλη προς σχηματισμό τοξικών οργανικών παραπροϊόντων (όπως τα τριαλογονομεθάνια στα οποία θα γίνει αναφορά στο τέλος του κεφαλαίου). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην οξειδωτική του βαθμίδα (+4). Θεωρείται περισσότερο αποτελεσματικό στην εξουδετέρωση ιών και βακτηρίων από το χλώριο, καθώς και στην καταστροφή των φαινολών που σε πολλές περιπτώσεις προσδίδουν γεύση και οσμή στο νερό που έχει απολυμανθεί με χλώριο.

Παρασκευάζεται επί τόπου στις μονάδες επεξεργασίας επειδή, λόγω της υψηλής του πτητικότητας, είναι ασταθές σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης [White, 2010]. Λόγω της

πητικότητας συνήθως παράγεται υπό μορφή συμπυκνωμένου υδατικού διαλύματος, με προσθήκη αερίου χλωρίου ή υποχλωριώδους οξέος σε υδατικό διάλυμα χλωριώδους νατρίου [Καμπιώτη, 2000].

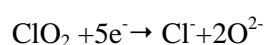


Μια άλλη πρακτική που εφαρμόζεται για την παρασκευή του, είναι η οξίνιση διαλύματος NaClO_2 με θειικό οξύ ή υδροχλωρικό οξύ.

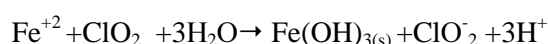
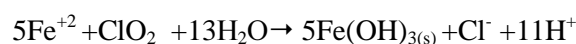


Επιπλέον είναι δυνατή η παραγωγή του και με ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριώδους νατρίου [White, 2010].

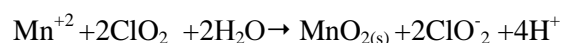
Το διοξειδίο του χλωρίου στο νερό συμμετέχει κυρίως σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων και τελικά ανάγεται σε Cl^- :



Κατά την αποδόμησή του σε Cl^- προκύπτουν ενδιάμεσα ανόργανα προϊόντα (χλωριώδη και χλωρικά), ενώ οξειδώνει τα ιόντα του σιδήρου και του μαγγανίου -που πιθανόν να είναι διαλυμένα στο νερό- που με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται από το νερό ως στερεό υπόλειμμα.



και

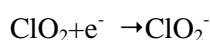


1.2.3 Τα κυριότερα παραπροϊόντα της χλωρίωσης

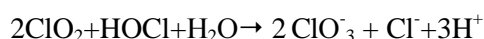
Συνοπτικά τα παραπροϊόντα της χλωρίωσης διακρίνονται στα ανόργανα παραπροϊόντα (χλωριώδη και χλωρικά) και στα αλογονομένα οργανικά, που θεωρούνται και ως πιο επικίνδυνα –γι' αυτό και τίθενται ανώτατα όρια επιτρεπτής συγκέντρωσης σε νερά ανθρώπινης κατανάλωσης από τη νομοθεσία.

1.2.3.1 Χλωριώδη και χλωρικά.

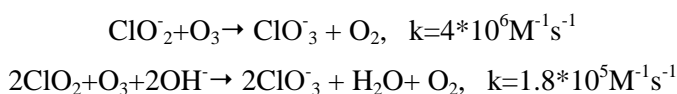
Όσον αφορά τα **χλωριώδη και χλωρικά παραπροϊόντα**, η παραγωγή τους συνδέεται με τη χρήση του διοξειδίου του χλωρίου, ως απολυμαντικού μέσου. Συγκεκριμένα ο σχηματισμός των παραπάνω ενώσεων ξεκινά κατά τη διαδικασία παραγωγής του διοξειδίου του χλωρίου. Τα χλωριώδη ανιόντα μπορεί να σχηματιστούν από χλωριώδες νάτριο που δεν αντέδρασε πλήρως προς σχηματισμό του διοξειδίου του χλωρίου ή και από αναγωγή του διοξειδίου του χλωρίου που είναι διαλυμένο στο νερό:



Χλωρικά ιόντα (και χλωριώδη ως ενδιάμεσο προϊόν) μπορεί να σχηματιστούν εξαιτίας της περίσσειας χλωρίου κατά την παρασκευή διοξειδίου του χλωρίου, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση [Vel Leitner *et al*, 1996]:

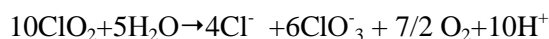


Εκτός από το στάδιο παραγωγής του ClO₂, χλωρικά ανιόντα σχηματίζονται σε ορισμένες περιπτώσεις εφαρμογής διοξειδίου του χλωρίου σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους απολύμανσης, στο ίδιο σύστημα επεξεργασίας νερού. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Vel Leitner *et al*, 1996] η οζόνωση νερών που έχουν προ-επεξεργαστεί με διοξείδιο του χλωρίου οδηγεί στον σχηματισμό χλωρικών.



Όπως φαίνεται και από τις σταθερές των αντιδράσεων, το διοξείδιο του χλωρίου και το ClO₂⁻, δεν είναι δυνατό να συνυπάρξουν σε υδατικά διαλύματα με όζον, αλλά αντιδρούν άμεσα σχηματίζοντας χλωρικά ιόντα.

Σε συνέχεια των παραπάνω, αναφέρεται και η καταλυτική δράση της απορρόφησης υπερϊώδους ακτινοβολίας στα 254nm (UV254), ως προς το σχηματισμό χλωρικών σε νερά που έχουν επεξεργαστεί με διοξείδιο του χλωρίου. Συγκεκριμένα παρουσία της UV254, το διοξείδιο του χλωρίου διασπάται σχηματίζοντας χλωρικά, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι, για να προκληθεί μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του χλωρίου (προς σχηματισμό χλωρικών), σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, κατά 50% θα πρέπει να εφαρμοστεί δόση ακτινοβολίας UV254 της τάξης των 4500- 8000Jm⁻¹. Λαμβάνοντας υπόψη το παραπάνω, εκτιμάται ότι είναι δύσκολος ο σχηματισμός χλωρικών με αυτόν τον τρόπο, αφού σε συνθήκες συνθήκες απολύμανσης νερού με χρήση UV254, η τυπική δόση ακτινοβολίας που εφαρμόζεται είναι της τάξης των 250Jm⁻¹ [Vel Leitner *et al*, 1996].

1.2.3.2 Οργανοαλογονωμένες ενώσεις.

Η χρήση του χλωρίου (με τη μορφή του αέριου χλωρίου ή των αλάτων του υποχλωριώδους οξέος) στην απολύμανση του νερού, έχει συνδεθεί με τον σχηματισμό **οργανοαλογονωμένων ενώσεων (TOX)** στο νερό. Οι TOX διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα THM και τις μη-πτητικές οργανικές ενώσεις (NPTOX). Στις μη πτητικές ενώσεις υπάγεται πλήθος κατηγοριών, όπως τα αλογονωμένα οξικά οξέα (HAA), τα αλογονωμένα ακετονιτρίλια (HAN), η χλωροπικρίνη, το χλωροκυανίδιο και άλλες μεταλλαξιγόνες ενώσεις [Oxenford, 1996]. Η συγκεκριμένη εργασία στοχεύει στην ανάλυση του τρόπου σχηματισμού των THM κυρίως, αφού εκτιμάται ότι τα THM αποτελούν το 50% των TOX -με τα HAA να καταλαμβάνουν το 25% του συνόλου των οργανοαλογονωμένων ενώσεων [Heller Grossman,1993, Καμπιώτη, 2000].

Ενώσεις	Συντομογραφίες	
Χλωροφόρμιο	TCM	Τριαλογονομεθάνια (THM)
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	BDCM	
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	DBCM	
Βρωμοφόρμιο	TBM	
Τετραχλωραάνθρακας	TCC	
Τριχλωρο-ακετονιτρίλιο	TCAN	Αλογονωμένα ακετονιτρίλια (HAN)
Δίχλωρο-ακετονιτρίλιο	DCAN	

Ενώσεις	Συντομογραφίες	
Βρωμο-χλωρο-ακετονιτρίλιο	BCAN	Αλογονωμένα οξικά οξέα (HAA)
Διβρωμο-ακετονιτρίλιο	DBAN	
Διχλωρο-οξικό οξύ	DCAA	
Διβρωμο-οξικό οξύ	DBAA	
Χλωροπικρίνη	CPN	

Πίνακας 1- 6 Μερικές από τις σημαντικότερες οργανοαλογονωμένες ενώσεις (TOX) που συνδέονται με τη χλωρίωση του νερού.

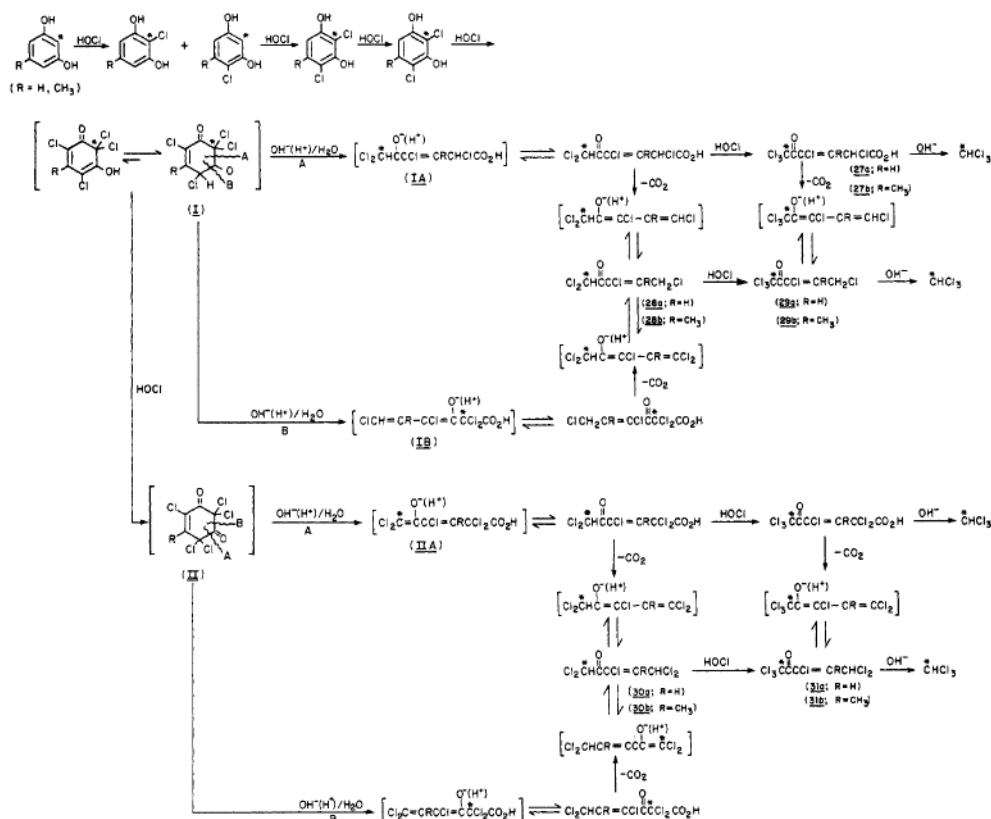
Η καθολική παρουσία των THM σε φυσικά νερά που έχουν επεξεργαστεί με χλώριο, υποδεικνύει ότι ο κύριος προπομπός των ενώσεων αυτών περιέχεται στα ίδια τα νερά και συγκεκριμένα πρόκειται για το οργανικό τους φορτίο. Το οργανικό φορτίο των νερών αφορά το διαλυτό κλάσμα των χουμικών ενώσεων -οι οποίες σχηματίζονται κατά την αποσύνθεση των φυσικών υλικών. Η σύσταση αυτών των ενώσεων είναι 45-55% C, 30-45% O, 3-6% H, 1-5%N και 0-1% S. Από διαλύματα τέτοιων ενώσεων προκύπτουν τα χουμικά (με οξίνιση) και τα φουλβικά οξέα (με καθίζηση). Από τις παραπάνω ενώσεις τα φουλβικά οξέα έχουν υψηλά M.B. (AMU 300000) και αρωματικό χαρακτήρα, ενώ οι ακριβείς δομές όλων των παραπάνω είναι δύσκολο να προσδιοριστούν [Στεφάνου, 2007].

Πληθώρα μελετών έχουν εκπονηθεί σχετικά με τον τρόπο που το χλώριο αντιδρά με το χουμικό και φουλβικό κλάσμα του οργανικού φορτίου των νερών, με πρωτοπόρες εκείνες των Bellar (1974) και Rook (1974). Όμως επειδή η δομή των παραπάνω ενώσεων είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, και προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός σχηματισμού των παραπροϊόντων, συνήθως μελετάται η αντίδραση του χλωρίου με πιο απλές οργανικές ενώσεις. Αποτελέσματα αυτών των μελετών δείχνουν ότι οργανικές ενώσεις όπως τα καρβοξυλικά οξέα, οι φαινόλες, οι αζωτούχες ενώσεις (αμίνες) και άλλες, είναι και αυτές προπομποί σχηματισμού του χλωροφορμίου [Boyce & Hornig, 1983].

Η κινητική των αντιδράσεων σχηματισμού των THM δεν είναι τελείως γνωστή. Θεωρείται γενικά ότι ο μηχανισμός σχηματισμού τους περιλαμβάνει αντιδράσεις δύο ταχυτήτων: μια ακαριαία και μια αργή αντίδραση. Όσον αφορά το είδος των ενώσεων που συμμετέχουν στην γρήγορη αντίδραση και εκείνων που συμμετέχουν στην αργή, στη βιβλιογραφία διατυπώνονται διάφορες απόψεις: στην γρήγορη αντίδραση πιθανόν να συμμετέχουν οι ομάδες των αλδεϋδών και των φαινολών ενώ στην αργή ομάδες με απλούς και διπλούς δεσμούς ή κατ' αντιστοιχία χουμικά και φουλβικά οξέα [Elshorbagy *et al*, 2000].

Όπως έχει προαναφερθεί το HOCl είναι η κυρίαρχη μορφή του χλωρίου στα φυσικά νερά και ταυτόχρονα αποτελεί δραστικότερο παράγοντα αλογόνωσης από το υποχλωριώδες ανιόν [Nokes *et al*, 1999]. Το HOCl ως ισχυρά ηλεκτρονιόφιλη ένωση, συμμετέχει σε αντιδράσεις προσθήκης και υποκατάστασης με ένα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων. Αποτέλεσμα των αντιδράσεων του HOCl αλλά και μιας σειράς άλλων πολύπλοκων οργανικών αντιδράσεων και διαδοχικών υδρολύσεων είναι ο σχηματισμός των διαφόρων ομολόγων THM. Είναι προφανές ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της δόσης του ελεύθερου χλωρίου ευνοεί τον σχηματισμό των THM (και συγκεκριμένα των χλωριωμένων ομολόγων).

Ενδεικτικά και προκειμένου να διαπιστωθεί η πολυπλοκότητα του μηχανισμού σχηματισμού των THM, παρατίθεται σχηματικό διάγραμμα των αντιδράσεων πρότυπης οργανικής ένωσης (1.3 – διυδροξυ αρωματικού δακτυλίου) με το HOCl, με τα αντίστοιχα και ενδιάμεσων και τελικά προϊόντα, όπως ανιχνεύτηκαν πειραματικά [Boyce & Hornig, 1983].



Σχήμα 1- 5 Σχηματικό διάγραμμα των αντιδράσεων του 1.3 –διυδροξυ αρωματικού δακτυλίου με το HOCl και τα ενδιάμεσα και τελικά παραπροϊόντα (οι ενώσεις που σημειώνονται σε αγκύλες, είναι πιθανά ενδιάμεσα παραπροϊόντα που όμως δεν ανιχνεύτηκαν-ταυτοποιήθηκαν πειραματικά –GC/MS) [Boyce & Hornig, 1983].

Προκειμένου να εξακριβωθούν οι συνθήκες εκείνες που επηρεάζουν τον σχηματισμό των παραπροϊόντων της χλωρίωσης έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα μελετών. Οι μελέτες κυρίως επικεντρώνονται στον εντοπισμό των συσχετισμών μεταξύ ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών (όπως η συγκέντρωση και η ποιότητα της οργανικής ύλης που περιέχουν, η συγκέντρωση σε βρωμιόντα) αλλά και των παραμέτρων της χλωρίωσης (ελεύθερο χλώριο, χρόνος αντίδρασης, pH, T) με την συγκέντρωση των DBPs και τις κατηγορίες των παραπροϊόντων που ανιχνεύονται. Συγκεκριμένα όσον αφορά τον ρόλο του οργανικού φορτίου των νερών, όπως προαναφέρθηκε πρόκειται για πολύπλοκες ενώσεις που δύσκολα απομονώνονται και προσδιορίζονται. Για το λόγο αυτό και προκειμένου να υπάρχει κάποιο μέτρο για την εκτίμηση της συγκέντρωσης και της δομής της οργανικής ύλης, χρησιμοποιούνται συνήθως οι δείκτες ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και η απορρόφηση στο υπεριώδες (UV254nm).

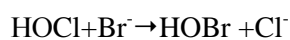
Ο δείκτης TOC περιγράφει την ποσότητα του ολικού άνθρακα που είναι δεσμευμένος στην φυσική οργανική ύλη των νερών. Ο TOC σε πολύ επιβαρυσμένα επιφανειακά νερά είναι δυνατό να φτάνει ως και 12ppm, ενώ στα υπόγεια δεν ξεπερνά τα 2ppm. Η αύξησή του συνοδεύεται από αύξηση της συγκέντρωσης όλων των επιμέρους παραπροϊόντων (DBP) παρουσία ελεύθερου

χλωρίου, αλλά όχι παρουσία διοξειδίου του χλωρίου –αφού όπως προαναφέρθηκε το τελευταίο δεν αντιδρά με τις χουμικές ενώσεις. Επιπλέον αναφέρεται και ο δείκτης DOC ο οποίος αφορά την ποσότητα του οργανικού άνθρακα που παραμένει διαλυμένη στο υδατικό διάλυμα μετά από φιλτράρισμα, ενώ η απορρόφηση UV σχετίζεται με την αρωματικότητα της οργανικής ύλης των νερών -αφού χουμικές και άλλες αρωματικές ενώσεις απορροφούν ισχυρά την υπεριώδη ακτινοβολία.

Εκτιμάται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής του χλωρίου με το νερό τόσο μεγαλώνει η συγκέντρωση των παραγόμενων THM στο νερό [Amy *et al.*, 1998, Heller –Grossman, 1993, Sohn *et al.*, 2004, Urano *et al.*, 1983]. Αυτό σχετίζεται με τον μηχανισμό των αντιδράσεων σχηματισμού των THM που προαναφέρθηκε: το στέλεχος της γρήγορης αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην αρχή έχει ως αποτέλεσμα μετά από λίγες ώρες να διαπιστώνεται ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης των THM, ενώ ακολουθεί χαμηλός ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης για αρκετές ώρες μετά τη χλωρίωση (αργή αντίδραση). Βέβαια από τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνεται ότι πρακτικά η συγκέντρωση σταθεροποιείται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Για παράδειγμα σε μελέτες του Hong και του Urano σε νερά του Hong Kong και της Ιαπωνίας αντίστοιχα, καθώς και του Amy σε νερά των ΗΠΑ, κάτι τέτοιο συμβαίνει μετά από χρόνο επαφής του χλωρίου με το νερό, 50h [Amy *et al.*, 1998, Hong *et al.*, 2007, Urano. *et al.*, 1983].

Στη μελέτη της Καμπιώτη σε διαλύματα χουμικών οξέων, παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος επαφής επιδρά σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης των βρωμιωμένων ομολόγων των THM, ενώ η συγκέντρωση του χλωροφορμίου παρέμεινε σχεδόν σταθερή για χρόνο επαφής 72 ώρες. Επιπλέον υπολογίστηκε ότι κατά τις δύο πρώτες ώρες επαφής του χλωρίου με το νερό σχηματίστηκε το 27% περίπου των συνολικών THM που μετρήθηκαν σε 72h, ενώ σε χρόνο 24h το αντίστοιχο ποσοστό ήταν 53% περίπου. Αντίστοιχα πειράματα χλωρίωσης σε υπόγεια νερά από γεωτρήσεις στα Μάλλια (Ηράκλειο Κρήτης), έδειξαν ότι οι αντιδράσεις σχηματισμού των THM στα υπόγεια νερά είναι σαφώς γρηγορότερες, αφού σε 2h είχε ήδη σχηματιστεί το 42% περίπου της συνολικής συγκέντρωσης THM που μετρήθηκε για χρόνο αντίδρασης 72h [Καμπιώτη, 2000].

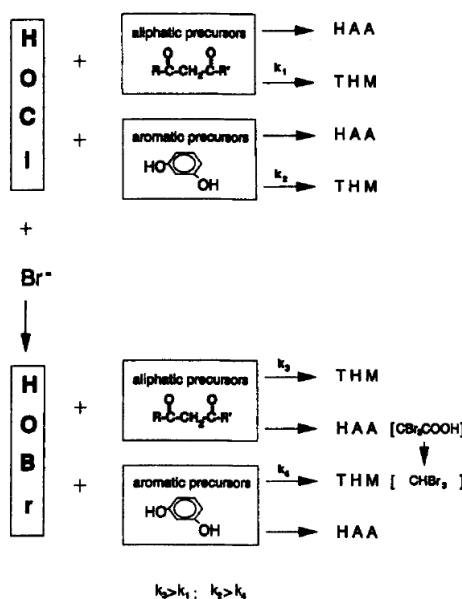
Καθοριστικό ρόλο στον σχηματισμό και το είδος των παραπροϊόντων που σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση, έχει η συγκέντρωση του νερού σε ιόντα βρωμίου. Το βρώμιο συναντάται συχνά στα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το 1ppm, ενώ η προέλευσή του ποικίλει. Συγκεκριμένα είναι δυνατό να προέρχεται από διάλυση πετρωμάτων από τα οποία διέρχεται το νερό κατά την κίνησή του (ορυκτό άλας) ή από διείσδυση του θαλασσινού νερού σε παράκτιους υδροφόρους ή ακόμα και από ανθρωπογενή δραστηριότητα (βιομηχανικά απόβλητα). Κατά τη χλωρίωση των νερών που περιέχουν ιόντα βρωμίου λαμβάνει χώρα οξειδωση του βρωμίου από το χλώριο προς σχηματισμό υποβρωμιώδους οξέος [Amy *et al.*, 1998].



Η ταυτόχρονη παρουσία ιόντων χλωρίου και βρωμίου στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανταγωνιστικής δράσης μεταξύ τους κατά τις αντιδράσεις αλογόνωσης των οργανικών ενώσεων. Το HOBr θεωρείται ισχυρότερος παράγοντας αλογόνωσης από το HOCl, ακόμα και όταν το υποχλωριώδες οξύ είναι σε περίσσεια στο νερό. Αναφέρεται χαρακτηριστικό παράδειγμα [Symons

et al, 1996] κατά το οποίο σε υδατικό διάλυμα με περιεκτικότητα σε Br⁻ 0.67ppm που χλωριώθηκε με 14.1ppm ενεργού χλωρίου, καταναλώθηκε προς σχηματισμό THM το 31% του βρωμίου και μόλις το 1.2% του χλωρίου.

Σε άλλη σχετική μελέτη [Heller Grossman, 1993] προτείνεται ένας γενικός μηχανισμός αντιδράσεων μεταξύ χλωρίου –βρωμίου και οργανικής ύλης, προς σχηματισμό THM και HAA. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, η δομή της οργανικής ύλης έχει καθοριστικό ρόλο στο είδος της αντίδρασης (χλωρίωση ή βρωμίωση) που λαμβάνει χώρα. Συγκεκριμένα παρουσία αλειφατικών ενώσεων σε χλωριωμένα νερά που περιέχουν βρώμιο, ευνοούνται οι αντιδράσεις βρωμίωσης ($k_3 > k_4$), ενώ με τις αρωματικές ενώσεις ευνοούνται οι αντιδράσεις χλωρίωσης ($k_2 > k_1$).



Σχήμα 1- 6 Μηχανισμοί αντιδράσεων χλωρίου/ βρωμίου και οργανικής ύλης [Heller Grossman, 1993].

Τα αποτελέσματα πειραμάτων χλωρίωσης σε διαλύματα χουμικών οξέων με περιεκτικότητα σε βρώμιο έως και 1ppm, [Καμπιώτη, 2000] έδειξαν ότι η συνολική συγκέντρωση THM ήταν μιάμιση φορές μεγαλύτερη από αυτή που προσδιορίστηκε στα διαλύματα απουσία βρωμίου.

Το pH θεωρείται ότι έχει καταλυτική δράση στις αντιδράσεις αλογόνωσης κατά τις οποίες παράγονται THM, άρα η αύξηση του ευνοεί την αύξηση των σχηματιζόμενων THM. Όμως από τα πειραματικά αποτελέσματα από πειράματα χλωρίωσης φυσικών νερών [Rodriguez et al, 2007, Sohn et al, 2004] διαπιστώνεται ότι, η αύξηση του pH δημιουργεί απλώς μια τάση για αύξηση στα παραγόμενα παραπροϊόντα. Συγκεκριμένα όπως επισημαίνεται και από την Heller- Grossman, για αύξηση του pH κατά τη χλωρίωση των νερών από 7 σε 9, η επίπτωση στη συγκέντρωση των THM είναι περιορισμένη [Heller Grossman, 1993].

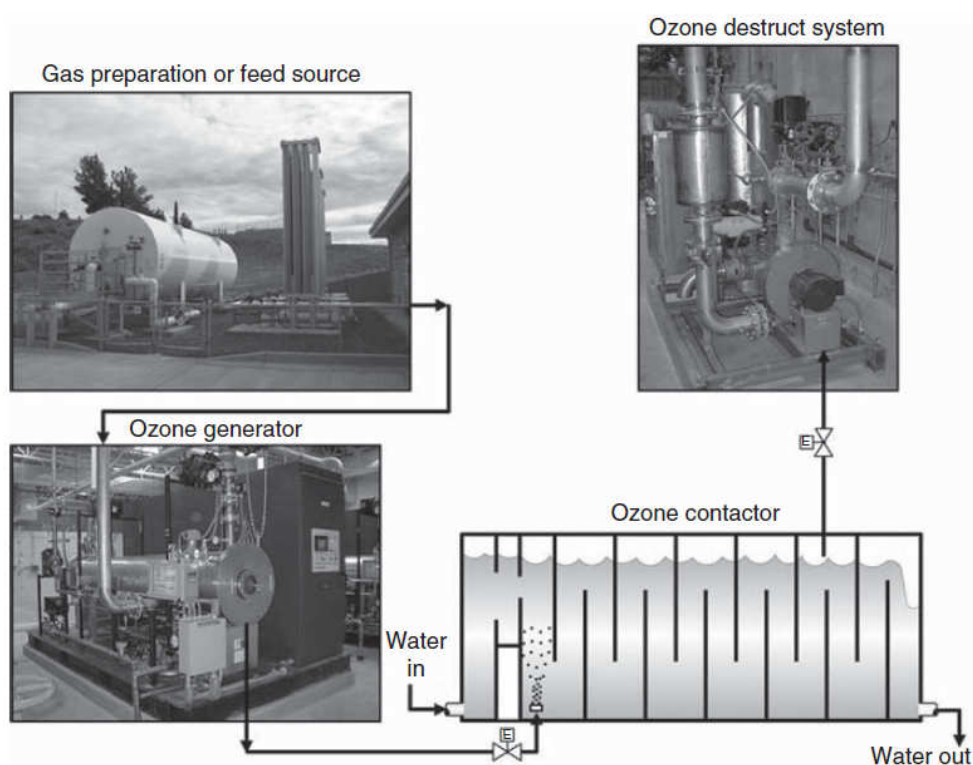
Τέλος σε μικρότερο αριθμό μελετών γίνεται αναφορά και στην καταλυτική επίδραση της θερμοκρασίας στον σχηματισμό THM, αν και εκτιμάται ότι η επίδραση της για μικρό εύρος μεταβολής δεν είναι ουσιαστική [Latifoglu, 2003]. Τα αποτελέσματα πειραματικής έρευνας του Serodes σε νερά του Quebec έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από 8°C σε 20°C προάγει τον σχηματισμό παραπροϊόντων. Επιπλέον ο μελετητής θεωρεί ότι υπάρχουν ενδείξεις για το ότι η

αύξηση της T επηρεάζει τον σχηματισμό κάποιων ομολόγων έναντι άλλων, χωρίς όμως αυτό να επιβεβαιώνεται στη μελέτη [Serodes *et al*, 2003].

Βασιζόμενοι στους παραπάνω συσχετισμούς, υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου του σχηματισμού των παραπροϊόντων κατά την απολύμανση των νερών και βελτιστοποίησης των διαδικασιών που εφαρμόζονται στις ΜΕΝ. Άλλωστε είναι προτιμότερο να λαμβάνονται μέτρα σε αυτό το στάδιο (δηλαδή πριν το σχηματισμό τους), παρά να επιχειρείται η αντιμετώπισή τους όταν πια ανιχνευτούν στο νερό, αφού για την απομάκρυνση τους εφαρμόζονται μέθοδοι (απαέρωση, αντίστροφη όσμωση, κλπ) με εξαιρετικά μεγάλο κόστος.

1.2.4 Χημεία της οζόνωσης & τα κυριότερα παραπροϊόντα της οζόνωσης.

Το όζον χρησιμοποιείται στην απολύμανση του νερού κυρίως για τον έλεγχο των ενώσεων που προσδίδουν χρώμα και γεύση. Παρασκευάζεται επί τόπου στις εγκαταστάσεις και μάλιστα λίγο πριν χρησιμοποιηθεί, λόγω της ταχείας αποδόμησής του σε οξυγόνο, γεγονός που καθιστά δύσκολη την αποθήκευσή του. Ο ρυθμός αποδόμησής του αυξάνει με την αύξηση του pH. Η πρώτη ύλη για την παρασκευή του μπορεί να είναι αέρας ή και εμπλουτισμένο οξυγόνο, ενώ η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι συνήθως μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης ή σπανιότερα με χρήση UV ακτινοβολίας. Η χρήση του στις ΜΕΝ απαιτεί ειδικές εγκαταστάσεις, τα κύρια μέρη των οποίων είναι η δεξαμενή παραγωγής αερίου, η γεννήτρια, η δεξαμενή επαφής του όζοντος με το νερό και το σύστημα καταστροφής του υπολειπόμενου αερίου.

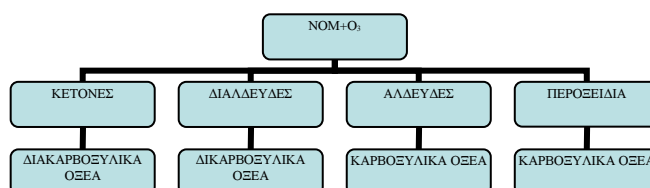


Σχήμα 1- 7 Πλήρης εγκατάσταση οζόνωσης (δεξαμενή παραγωγής αερίου, γεννήτρια, δεξαμενή επαφής του όζοντος με το νερό, σύστημα καταστροφής του υπολειπόμενου αερίου) [White, 2010].

Το όζον παράγεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

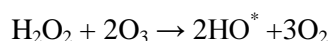


Με εφαρμογή όζοντος σε ποσότητα φυσικού νερού, λαμβάνει χώρα αντίδραση της διαλυμένης στο νερό οργανικής ύλης με το όζον με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οργανικών παραπροϊόντων. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις με μικρά Μ.Β. όπως αλδεΐδες, κετόνες, φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα, υπεροξειδίο του υδρογόνου, εποξειδία και άλλα [Weinberg *et al*, 1996].



Σχήμα 1- 8 Τα παραπροϊόντα (ενδιάμεσα και τελικά) της αντίδρασης του όζοντος με την οργανικής ύλη των νερών [Weinberg *et al*, 1996].

Τα εποξειδία έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνα, αλλά δεν συναντώνται σε αξιόλογες συγκεντρώσεις στο νερό, αφού κυρίως έχουν καταγραφεί ως ενδιάμεσα παραπροϊόντα της οζόνωσης. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου, απουσία ιόντων βρωμίου δρα κυρίως ως καταλύτης κατά τη διαδικασία αποδόμησης του όζοντος, συνεισφέροντας έτσι στον σχηματισμό ριζών HO^* –ο ρόλος των οποίων θα αναλυθεί στη συνέχεια.



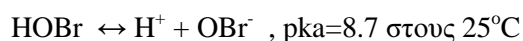
Ο κίνδυνος που μπορεί να υπάρξει από την παρουσία των καρβοξυλικών ενώσεων στο νερό, σχετίζεται με το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν υψηλούς βαθμούς βιο- αποδόμησης. Αυτό έχει ως συνέπεια, σε περίπτωση που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα πόσιμα νερά να υπάρχει κίνδυνος εκ νέου ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου σε νερά εντός του δικτύου διανομής, εφόσον δεν υπάρχει υπολειμματική δράση απολυμαντικού (ελεύθερο χλώριο).

Στην απολύμανση των νερών με όζον, καθοριστικής σημασίας είναι η παρουσία ιόντων βρωμίου στα προς οζόνωση νερά. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα η περιεκτικότητα των φυσικών νερών σε βρώμιο μπορεί να φτάσει ως και το 1ppm, ενώ ακόμα και συγκεντρώσεις ως 20ppb είναι δυνατό να επηρεάζουν την ποιότητα των επεξεργασμένων νερών, δημιουργώντας βρωμιωμένα παραπροϊόντα [Amy *et al*, 1998].

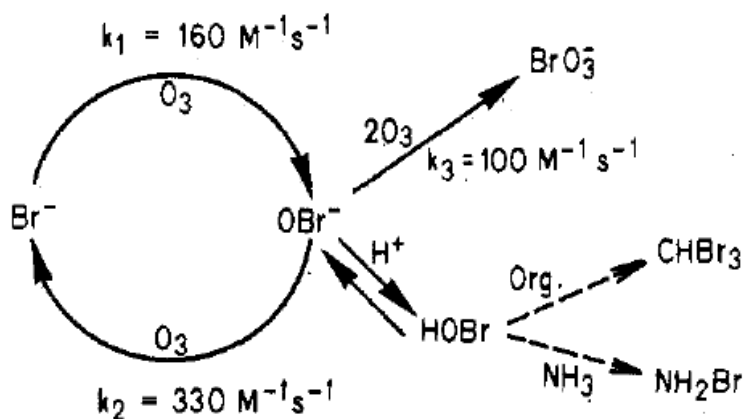
Κατά Haag & Hoigne (1983) η οξειδωση του Br^- από το όζον γίνεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση [Haag & Hoigne, 1983]:



Η παραπάνω αντίδραση εξαρτάται από το pH, καθώς το υποβρωμιώδες ανιόν στα υδατικά διαλύματα βρίσκεται σε ισορροπία με το υποβρωμιώδες οξύ, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση [Amy *et al*, 1998]:

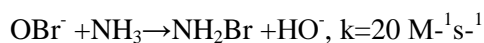


Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι μηχανισμοί αντίδρασης του όζοντος με τα Br^- στα υδατικά διαλύματα.



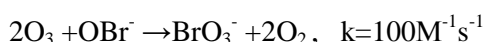
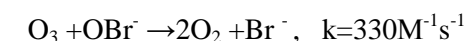
Σχήμα 1- 9 Μηχανισμοί αντιδράσεων $O_3 - Br^-$ [Haag & Hoigne, 1983].

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα η παρουσία αμμωνίας σε υδατικό διάλυμα OBr^- οδηγεί στην κατανάλωση του ανιόντος προς σχηματισμό μονο-βρωμοαμίνης μέσω της παρακάτω αντίδρασης:

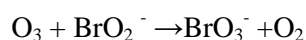
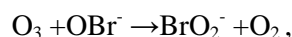


Μέσω της παραπάνω αντίδρασης αναστέλλεται ο σχηματισμός βρωμικού ανιόντος, αφού καταναλώνεται το OBr^- που μετέχει σε όλες τις αντιδράσεις σχηματισμού του. Σημαντικό ρόλο έχει η συγκέντρωση της αμμωνίας στο νερό, αφού έχει διαπιστωθεί πειραματικά σε νερά των ΗΠΑ ότι με αύξηση του λόγου NH_3/O_3 από 0.2 σε 0.35 παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση των σχηματιζόμενων βρωμικών, ενώ για τιμή 0.5 (όπου η αμμωνία βρίσκεται σε περίσσεια στο υδατικό διάλυμα) δεν διαπιστώνεται περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων των βρωμικών [Amy *et al*, 1998].

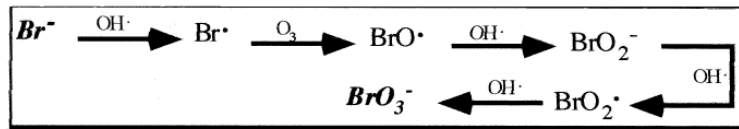
Εκτός από τα βρωμιωμένα THM (TBM) και τις αμίνες, κατά την οζόνωση νερών που περιέχουν βρώμιο, πραγματοποιείται και παραγωγή βρωμικών. Συγκεντρωτικά οι αντιδράσεις $O_3 - OBr^-$ που οδηγούν στον σχηματισμό τους, παρουσιάζονται στη συνέχεια [Von Gunten & Hoigne, 1996]:



Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω σταθερές των αντιδράσεων, συμπεραίνεται ότι το 77% του υποβρωμιώδους ανιόντος οξειδώνεται σε βρώμιο και το υπόλοιπο 23% οξειδώνεται σε βρωμικό ανιόν βάσει της αντίδρασης [Amy *et al*, 1998]. Για την ακρίβεια ο σχηματισμός των βρωμικών είναι το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, αφού κατά την αντίδραση του όζοντος με το υποβρωμιώδες ανιόν αρχικά σχηματίζεται το βρωμιώδες ανιόν το οποίο στη συνέχεια αντιδρώντας και πάλι με το όζον οδηγεί στον σχηματισμό των βρωμικών [Von Gunten & Hoigne, 1996]:

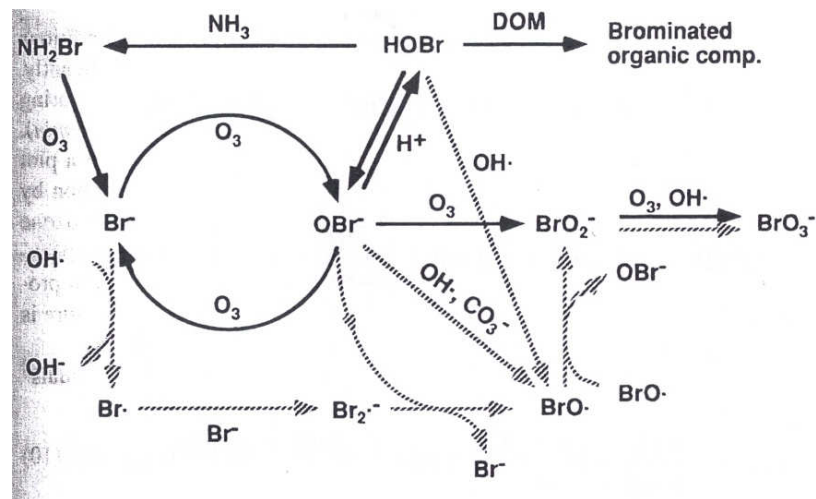


Εκτός από τον παραπάνω μηχανισμό σχηματισμού βρωμικών, έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά ότι οι ελεύθερες ρίζες HO^* , που παράγονται κατά την αποδόμηση του όζοντος, αντιδρώντας με το υποβρωμιώδες ανιόν οδηγούν στον σχηματισμό βρωμικών. Ο μηχανισμός αυτός σχηματικά αποδίδεται ως εξής [Siddiqui *et al*, 1996]:



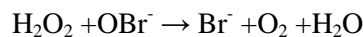
Σχήμα 1- 10 Μηχανισμός σχηματισμού βρωμικών μέσω HO* [Siddiqui *et al*, 1996].

Προαπαιτούμενο για τον σχηματισμό βρωμικών μέσω αυτού του μηχανισμού είναι να έχει προηγηθεί οξείδωση του βρωμίου σε HOBr/ OBr⁻, ενώ καθοριστικός είναι ο ρόλος του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αποτελέσματα πειραματικής έρευνας αποδεικνύουν ότι αυτός ο μηχανισμός «λειτουργεί» για τιμές pH 6 έως 8 [Γεωργίου, 2005], ενώ και από άλλους μελετητές έχει διαπιστωθεί ότι η αύξηση του pH προάγει τον σχηματισμό βρωμικών [Amy *et al*, 1998]. Πάντως εκτιμάται ότι σε pH 7, λιγότερο από το 2% του βρωμίου είναι υπό μορφή υποβρωμιώδους ανιόντος [White, 2010]. Συγκεντρωτικά και σε συνέχεια του σχήματος 1-9 οι δύο μηχανισμοί αντιδράσεων -του βρωμίου με το O₃ και τις HO* - περιγράφονται στο ακόλουθο σχήμα [Von Gunten & Hoigne, 1996].



Σχήμα 1- 11 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των μηχανισμών σχηματισμού των παραπροϊόντων της οζόνωσης (οι συνεχείς γραμμές αφορούν τις αντιδράσεις του O₃ ενώ οι εστιγμένες των HO*) [Von Gunten & Hoigne , 1996].

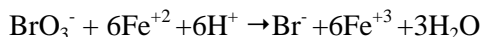
Όσον αφορά το υπεροξείδιο του υδρογόνου στο νερό, γενικά εκτιμάται ότι παρουσία όζοντος έχει διπλό ρόλο: συνεισφέρει στον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (όπως προαναφέρθηκε) ενώ παράλληλα ανάγει το υποβρωμιώδες ανιόν σε βρώμιο [Amy *et al*, 1998]:



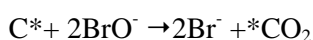
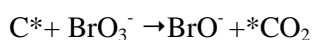
Με την παραπάνω αντίδραση καταναλώνεται το υποβρωμιώδες ανιόν, που είναι αναγκαίο για την αντίδραση με τις OH* προς σχηματισμό βρωμικών. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, είναι δυνατό να δράσει ανασταλτικά στον σχηματισμό των βρωμικών.

Επισημαίνεται ότι οι σταθερές όλων των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω, αντιστοιχούν σε θερμοκρασία T=20°C και επειδή οι ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων αυτών είναι άγνωστες, είναι δύσκολη η πρόβλεψη του σχηματισμού των βρωμικών σε άλλες θερμοκρασίες. Πάντως από αποτελέσματα πιλοτικού προγράμματος προέκυψε ότι αύξηση της T κατά 10°C οδηγεί σε αύξηση των σχηματιζόμενων βρωμικών κατά 20% [Siddiqui *et al*, 1996], ενώ παρόμοια τάση επισημαίνεται και από στις αναλύσεις της EPA 1998 [Amy *et al*, 1998].

Τα βρωμικά ιόντα είναι ενώσεις που δύσκολα απομακρύνονται από το νερό. Έχουν προταθεί κάποιες μέθοδοι απομάκρυνσης τους και συγκεκριμένα με χρήση δισθενούς σιδήρου, ενεργού άνθρακα και ακτινοβολίας. Ο μηχανισμός που ενεργοποιείται σε όλες τις περιπτώσεις είναι αυτός της αναγωγής των BrO_3^- σε Br^- . Ειδικά όσον αφορά τον Fe_{II} η αντίδραση αναγωγής είναι η ακόλουθη. Εκτιμάται ότι το ποσοστό επιτυχίας της μεθόδου είναι 30-50% [Καμπιώτη, 2000].



Όσον αφορά τον ενεργό άνθρακα, η αποτελεσματικότητα του φαίνεται να επηρεάζεται από τη μορφή στην οποία βρίσκεται. Συγκεκριμένα με χρήση ενεργού άνθρακα σε μορφή σκόνης πετυχαίνεται ανάκτηση των βρωμικών σε ποσοστό 10-30%, ενώ με τον κοκκώδη (GAC) είναι δυνατό να επιτευχθεί απομάκρυνση κατά 50-100% [Siddiqui *et al*, 1996], σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Όπου C^* είναι η ενεργή επιφάνεια του άνθρακα και C^*CO_2 επιφανειακά οξείδια

Τέλος η μέθοδος απομάκρυνσης με χρήση ακτινοβολίας UV σε μήκη 195- 330nm, έχει μεγάλο εύρος απόδοσης (15-100%) αλλά με συγκριτικά μεγάλο κόστος λειτουργίας στις μεγάλες αποδόσεις [Siddiqui *et al*, 1996].

1.3 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη του σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων και των βρωμικών ιόντων κατά την απολύμανση των υδάτων. Κύριος στόχος είναι η παρουσίαση των υπολογιστικών μοντέλων ανάλυσης των ενώσεων αυτών (predictive models) και παράλληλα η αξιολόγησή τους. Στα πλαίσια της αξιολόγησης, διερευνάται η ικανότητα κάθε εξίσωσης να προσομοιώνει τον σχηματισμό των βρωμικών και των THMs που σχηματίζονται κατά την απολύμανση. Επιπλέον, οι εξισώσεις που κατά το στάδιο της αξιολόγησης, βρέθηκε να προσομοιώνουν σε ικανοποιητικό βαθμό τον σχηματισμό των παραπροϊόντων αυτών, χρησιμοποιήθηκαν για την θεωρητική εκτίμηση των βρωμικών και των THMs, που αναμένεται να σχηματιστούν υπό συγκεκριμένες συνθήκες απολύμανσης των υδάτων.

Με τις εξισώσεις πρόβλεψης πραγματοποιείται θεωρητικός υπολογισμός των συγκεντρώσεων των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων, μέσω αξιολόγησης της συνεισφοράς των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών καθώς και των συνθηκών απολύμανσης, στον σχηματισμό τους.

Τα παραπροϊόντα στα οποία εστιάζει η εργασία είναι εκείνα για τα οποία προδιαγράφονται από την ελληνική νομοθεσία [ΚΥΑ Υ2/2600/2001] ανώτατα όρια αποδοχής, δηλαδή τα ολικά τριαλογονομεθάνια (THMs) και τα βρωμικά. Σύμφωνα με την παραπάνω ΚΥΑ για νερό ανθρώπινης κατανάλωσης ως μέγιστη συγκέντρωση σε βρωμικά ορίζονται τα 10ppb ενώ σε THM τα 100ppb.

Η προσέγγιση του θέματος περιλαμβάνει καταρχήν την ανάλυση των χημικών διεργασιών που συμβαίνουν κατά την χλωρίωση και την οζόνωση των υδάτων και οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό των THM και των βρωμικών, αντίστοιχα (αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου).

Στη συνέχεια (κεφάλαια 2 και 3) γίνεται αναφορά σε πλήθος υπολογιστικών μοντέλων από τη βιβλιογραφία και περιγράφονται οι πρακτικές εφαρμογές των εξισώσεων αυτών. Αναφέρονται οι συνθήκες υπό τις οποίες αναπτυχτήκαν (εργαστηριακής κλίμακας πειράματα, μετρήσεις πεδίου κοκ) και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών που χρησιμοποιήθηκαν, ανά περίπτωση, ενώ περιλαμβάνεται και έλεγχος της αξιοπιστίας των εξισώσεων αυτών. Η αξιολόγηση των εξισώσεων μεθοδεύτηκε με τον ακόλουθο τρόπο:

α. κατάρτιση πλήρους βάσης δεδομένων από αποτελέσματα μετρήσεων [THM] και $[\text{BrO}_3^-]$ και των εμπλεκόμενων παραμέτρων (pH, TOC, UV, δόση απολυμαντικού κλπ.)

β. εφαρμογή των παραμετρικών τιμών στις εξισώσεις και υπολογισμός αντίστοιχων συγκεντρώσεων παραπροϊόντων

γ. στατιστική επεξεργασία των τιμών των [THM] και $[\text{BrO}_3^-]$ που υπολογίστηκαν, σε σχέση με τις πραγματικές τιμές και εκτίμηση του βαθμού αξιοπιστίας τους.

Τέλος (Κεφάλαιο 4), αναπτύσσεται συγκεκριμένη περίπτωση μελέτης (case study) κατά την οποία επιχειρείται θεωρητικός υπολογισμός των συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων που σχηματίζονται, όταν συγκεκριμένης ποιότητας επιφανειακά νερά επεξεργάζονται με προ-οζόνωση και μετα-χλωρίωση. Η επιλογή των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδάτων έγινε με στόχο να προσομοιάσουν κατά το δυνατό, στα νερά του Ηρακλείου Κρήτης, ενώ περιλαμβάνεται και ανάλυση με εμπορικό λογισμικό υπολογισμού παραπροϊόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ BrO_3^-

2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ DBP_S.

2.1.1 Γενικά.

Η ανάπτυξη μιας εξίσωσης υπολογισμού των παραπροϊόντων απολύμανσης (DBPs), αφορά τη σύνδεση των παραπροϊόντων με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του φυσικού νερού και τις λειτουργικές παραμέτρους που εφαρμόζονται κατά τα στάδια απολύμανσής του. Πρακτικά πρόκειται για εμπειρικές ή κινητικές εξισώσεις που συνδέουν τη χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των παραπροϊόντων απολύμανσης (δυναμικά μαθηματικά μοντέλα) με παραμέτρους όπως: pH, T, δόση απολυμαντικού, προπομποί της οργανικής ύλης (DOC, TOC, UV254 κλπ), συγκέντρωση σε βρωμιούχα ιόντα κ.ο.κ.. Στην επιλογή των παραμέτρων καθοριστικό ρόλο έχει η διαθεσιμότητα αξιόπιστων δεδομένων [Sadiq & Rodriguez, 2004].

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συνθήκες υπό τις οποίες αναπτύσσονται οι εξισώσεις. Συγκεκριμένα θα αναφερθούν μοντέλα που προέκυψαν από επεξεργασία μετρήσεων πεδίου ή εργαστηριακής κλίμακας έρευνα ή ακόμα και από αποτελέσματα μετρήσεων που παρατίθενται στη βιβλιογραφία. Πιο αξιόπιστα θεωρούνται τα μοντέλα που βασίζονται σε εργαστηριακής κλίμακας έρευνα, καθότι παράμετροι, όπως πχ ο χρόνος αντίδρασης, η δόση χλωρίου, προσδιορίζονται εύκολα και με μεγαλύτερη ακρίβεια σε εργαστηριακό περιβάλλον [Sadiq & Rodriguez, 2004].

χαρακτηριστικά	εξισώσεις από εργαστηριακής κλίμακας έρευνα	εξισώσεις από έρευνα πεδίου
Στατιστική σημαντικότητα (significance)	Y	M
Εφαρμόσιμο (applicability)	Y	X
Προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών ενός συστήματος διανομής νερού	K	Y
Δυνατότητα ελέγχου των μεταβλητών (πχ. χρόνος)	Y	X
Ικανότητα πρόβλεψης (πραγματική έκθεση στον άνθρωπο)	M	Y
Βαθμός δυσκολίας της διαδικασίας ανάπτυξης του μοντέλου	X	Y
Απαιτούμενο κόστος και μέσα	X	Y
Y: υψηλό επίπεδο, M: μέτριο επίπεδο, X: χαμηλό επίπεδο, K: καμία συσχέτιση		

Πίνακας 2- 1 Σύγκριση μοντέλων που προέκυψαν από εργαστηριακής κλίμακας έρευνα με εκείνα από έρευνα πεδίου [Sadiq & Rodriguez, 2004]

Άλλες συνθήκες που διαφοροποιούνται, είναι η ποιότητα των νερών που μελετώνται (φυσικά ή επεξεργασμένα νερά) και η προέλευση της οργανικής ύλης που περιέχεται στα δείγματα (φυσική οργανική ύλη ή του εμπορίου).

Τα πρώτα μοντέλα πρόβλεψης των DBPs άρχισαν να αναπτύσσονται μετά την ανίχνευση του χλωροφορμίου σε χλωριωμένα πόσιμα νερά, το 1974 (Rook). Έως σήμερα έχουν καταγραφεί περισσότερες από 48 σχετικές δημοσιεύσεις, στις οποίες αναφέρονται πάνω από 118 υπολογιστικά μοντέλα πρόβλεψης DBPs στα πόσιμα νερά [Shakhawat *et al*, 2009]. Οι παραπάνω δημοσιεύσεις κυρίως εστιάζουν στη μελέτη των THM, ενώ αναφέρονται και λίγα μοντέλα πρόβλεψης HAA και βρωμικών. Στον σχηματισμό των παραπροϊόντων απολύμανσης συνεισφέρουν (θετικά ή αρνητικά) περισσότεροι του ενός μηχανισμοί με αποτέλεσμα τα περισσότερα μοντέλα που προτείνονται στην βιβλιογραφία να είναι πολλαπλών μεταβλητών.

Τα κινητικά μοντέλα (ή μηχανιστικά) αποτελούν τη μειοψηφία και κυρίως αφορούν πρόβλεψη THMs. Πρόκειται για πρώτης ή δεύτερης τάξης κινητικές εξισώσεις, οι συντελεστές των οποίων υπολογίζονται με εφαρμογή στατιστικών τεχνικών (τεχνική της παλινδρόμησης) [Sadiq & Rodriguez, 2004]. Η ανάπτυξη ενός κινητικού μοντέλου πρόβλεψης γίνεται θεωρώντας μηχανισμό σχηματισμού των παραπροϊόντων, και διαμορφώνοντας τις αντίστοιχες αντιδράσεις. Για κάθε κινητικό μοντέλο πρόβλεψης, που θα αναφερθεί στη συνέχεια, περιγράφεται και ο αντίστοιχος μηχανισμός σχηματισμού που χρησιμοποίησε ο κάθε μελετητής (πρόκειται κυρίως για αντιδράσεις υποκατάστασης).

Τα εμπειρικά μοντέλα πρόβλεψης (πλειοψηφία των υπολογιστικών μοντέλων), στηρίζονται στην στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων από μετρήσεις διαφόρων μεταβλητών που θεωρούνται προπομποί σχηματισμού παραπροϊόντων και των συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων. Δύο είναι οι στατιστικές τεχνικές που εφαρμόζονται ευρέως: η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (multiple linear regression) με λογαριθμικό μετασχηματισμό των μεταβλητών (log-log) και η πολλαπλή μη- γραμμική παλινδρόμηση [Καμπιώτη, 2000]. Τα μοντέλα που αναπτύσσονται βάσει των λογαριθμικών μετασχηματισμών θεωρούνται πιο ακριβή από τα μη γραμμικά [Amy *et al*, 1998]—γι' αυτό και η πρώτη τεχνική εφαρμόζεται στην πλειοψηφία των περιπτώσεων.

Με την πρώτη τεχνική (multiple linear regression) προκύπτουν εκθετικές εξισώσεις, στις οποίες η τιμή του κάθε συντελεστή και εκθέτη υποδηλώνει το βαθμό συσχέτισης (θετικό ή αρνητικό) της κάθε παραμέτρου με τα παραπροϊόντα. Το κριτήριο που χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνική της παλινδρόμησης, για την αξιολόγηση της ερμηνευτικής ικανότητας της εξίσωσης, είναι ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 (coefficient of determination). Ο συντελεστής αυτός δείχνει το βαθμό σύμφωνα με τον οποίο η γραμμή παλινδρόμησης, ερμηνεύει τις τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής για συγκεκριμένο δείγμα [Οικονόμου & Αγιάκλογλου, 1997]. Στο ιδανικό μοντέλο προσομοίωσης η τιμή του $R^2=1$.

2.1.2 Πρακτικές εφαρμογές των μοντέλων πρόβλεψης.

Τα υπολογιστικά μοντέλα έχουν πεδίο εφαρμογής στις μονάδες επεξεργασίας νερού, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επιλογή των λειτουργικών παραμέτρων (πχ δόση απολυμαντικού,

χρόνος επαφής κοκ) του συστήματος, προκειμένου με back analysis να είναι υπό συνεχή έλεγχο η παραγωγή DBPs στο νερό [Sadiq & Rodriguez, 2004]. Η ανάλυση των THM γίνεται με αέρια χρωματογραφία, τεχνική η οποία όχι μόνο είναι δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα. Έτσι με τη χρήση ειδικών εξισώσεων κατά περίπτωση και προσομοίωση των συνθηκών του συστήματος, επιχειρείται μια συνεχής «καταγραφή» αποτελεσμάτων σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας. Η διαδικασία αυτή μπορεί με ορθολογική χρήση να αποδειχθεί χρήσιμο εργαλείο για την κατάλληλη επιλογή των σημείων δειγματοληψίας στο σύστημα, των σημείων εφαρμογής των απολυμαντικών κοκ., αλλά και των ανωτάτων ορίων της δόσης απολυμαντικού, της επιτρεπτής συγκέντρωσης DOC κοκ, προκειμένου η παραγωγή DBPs να είναι εντός των ορίων της ισχύουσας νομοθεσίας.

Στα πλαίσια αυτά, έχουν αναπτυχθεί λογισμικά προσομοίωσης των διαδικασιών επεξεργασίας –απολύμανσης που λαμβάνουν χώρα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας (PC water treatment modeling packages). Αναφέρονται τα λογισμικά WTP (Water treatment plant) της EPA και το WatPro της Hydromatics Inc, που στις δυνατότητές τους περιλαμβάνεται και η πρόβλεψη των παραγόμενων παραπροϊόντων χλωρίωσης, μέσω των εξισώσεων πρόβλεψης [Rietveld & Dudley, 2006, Watpro user's manual, 2009].

Συμπληρωματικά με τα παραπάνω, τα μοντέλα πρόβλεψης είναι χρήσιμο εργαλείο κατά την κατάρτιση επιδημιολογικών μελετών και μελετών risk analysis, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τα επίπεδα έκθεσης σε DBP μέσω του πόσιμου νερού, του νερού κολύμβησης κλπ., και την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου στον πληθυσμό [Sadiq & Rodriguez, 2004].

Τρόπος έκθεσης σε ΤΤΗΜ	Εξίσωση πρόβλεψης της έκθεσης
Κατάποση	$I_g = E_i \times c_w \times A_w / W$
Εισπνοή (κατά το ντουζ)	$I_h = E_r \times c_a \times R \times T / W$
Δερματική επαφή	$D_r = I_h \times F$

Όπου E_i , η απορροφητική ικανότητα THM μέσω της γαστρεντερικής οδού., C_w η συγκέντρωση των ΤΤΗΜ στο νερό (ppb)
 A_w η ποσότητα του νερού που καταναλώθηκε (l/day), W το σωματικό βάρος σε kg
 T ο χρόνος διάρκειας του ντουζ (min/day), R ο ρυθμός αναπνοής (m^3/min)
 E_r η απορροφητική ικανότητα μέσω της αναπνευστικής οδού, C_a η συγκέντρωση ΤΤΗΜ στο ντουζ (ppb)
 F ο ρυθμός του φορτίου στο σώμα που προέρχεται από δερματική έκθεση προς εκείνο που προέρχεται κατά την εισπνοή

Πίνακας 2- 2 Μοντέλα πρόβλεψης του βαθμού έκθεσης του ανθρώπου σε THM [Sadiq & Rodriguez, 2004].

2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΒΡΩΜΙΚΩΝ.

Τα μηχανιστικά (κινητικά) μοντέλα αναφέρουν ότι ο σχηματισμός των βρωμικών προκύπτει κατά την οζόνωση των φυσικών νερών, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού στον οποίο συμμετέχουν μόρια O_3 και ρίζες HO^* . Οι ρίζες HO^* προκύπτουν κατά την αποδόμηση του όζοντος στο νερό και έχουν το ρόλο δεύτερου οξειδωτικού μέσου [Tyronola & Diamadoroulos, 2005]. Παρόλο που αυτής της κατηγορίας τα μοντέλα πρόβλεψης, περιγράφουν αναλυτικά τους μηχανισμούς οξείδωσης του βρωμίου από το όζον, τα εμπειρικά μοντέλα που θα αναφερθούν στην επόμενη ενότητα θεωρούνται

από πολλούς μελετητές πιο αντιπροσωπευτικά στο να αποδίδουν την ταυτόχρονη δράση πολλών παραγόντων στον σχηματισμό των BrO_3^- . Για λόγους πληρότητας της παρούσας εργασίας θα αναφερθεί το παρακάτω μηχανιστικό μοντέλο πρόβλεψης βρωμικών.

2.2.1 Μοντέλο του Siddiqui M. [Siddiqui *et al*, 1998]

Στην μελέτη των Siddiqui και συνεργατών, αναπτύσσονται μοντέλα πρόβλεψης βρωμικών με βάση τα αποτελέσματα εργαστηριακής έρευνας σε επιφανειακά νερά στις ΗΠΑ. Συγκεκριμένα, έγιναν δειγματοληψίες σε ποτάμια και ταμειυτήρες που τροφοδοτούνται με νερά με αυξημένες συγκεντρώσεις βρωμίου (Contra Costa Water, California State Project Water, Colorado River Water, Sacramento – San Joaquin River Delta). Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτων που ελέγχθηκαν στη μελέτη παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

	TOC	UVA	ALK	T	Br^-
Contra Costa	3.3 – 5.8	0.14 – 0.21	90	10 – 20	150 – 600
Colorado	3.1	0.058	130	12 – 14	70
California State	3.8	0.145	85	12 – 14	150 – 470

Πίνακας 2- 3 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών [Siddiqui *et al*, 1998].

Το πειραματικό μέρος της παρούσας έρευνας διενεργήθηκε σε πραγματικές δεξαμενές οζόνωσης νερού (Metropolitan water District of Southern California's demonstration plant). Στις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν για τις ανάγκες της μελέτης, ο χρόνος επαφής κυμάνθηκε από 0 έως 25 min και οι δόσεις όζοντος που εφαρμόστηκαν στα δείγματα ήταν 2 έως 4 ppm, σε pH 7.3 έως 8.8. Οι συγκεντρώσεις βρωμικών που μετρήθηκαν στα παραπάνω δείγματα νερού κυμαίνονται από 6 έως 129 ppb.

Προκειμένου να αναπτυχθεί ένα μοντέλο πρόβλεψης των βρωμικών, θεωρήθηκε ότι κατά την αντίδραση σχηματισμού των βρωμικών λαμβάνει χώρα κατανάλωση βρωμίου με σταθερό ρυθμό και ότι η κατανάλωση βρωμίου γίνεται αποκλειστικά μέσω της αντίδρασης σχηματισμού των βρωμικών. Δηλαδή:

$$\text{Br}_{\text{είσοδος}} = \text{Br}_{\text{έξοδος}} + \text{Br}_{\text{καταναλωθέν στην αντίδραση}}$$

ή διαφορετικά

$$\frac{\text{Br}^-}{\text{Br}_0^-} = \frac{1}{1 + k_{\text{Br}} \times \tau}$$

όπου το τ είναι ο λόγος όγκου νερού προς παροχή και k_{Br} είναι η σταθερά κατανάλωσης βρωμίου.

Η τιμή της σταθεράς k_{Br} είναι δυνατόν να προσεγγιστεί με χρήση της παρακάτω εξίσωσης, η οποία προέκυψε με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων από πειράματα οζόνωσης σε φυσικά νερά.

$$k_{\text{Br}} = 0.026 \times \text{pH}^{1.5} \times \text{DOC}^{-2.38} \times \text{O}_3 \times 0.738 \times [\text{Br}^-]^{-0.38}$$

όπου, $2.3 < \text{DOC} < 5 \text{ppm}$, $0.02 < \text{Br} < 0.6 \text{ppm}$, $6 < \text{pH} < 8.5$, $0.65 < \text{O}_3 < 2.8 \text{ppm}$

Με μετασχηματισμούς τις εξίσωσης κατανάλωσης του βρωμίου, προκύπτει η εξίσωση πρόβλεψης του σχηματισμού των βρωμικών που προτείνεται είναι:

$$[\text{BrO}_3^-] = 1.6 \times [\text{Br}^-] \times \left\{ 1 - \frac{1}{(1 + k_{\text{Br}} \tau / N)^n} \right\}$$

όπου N ο αριθμός των αντιδραστήρων, όπου πραγματοποιείται η οζόνωση.

Στη συγκεκριμένη μελέτη δεν αναφέρεται η τιμή του συντελεστή r^2 , αλλά επισημαίνεται ότι, με εφαρμογή των εξισώσεων οι συγκεντρώσεις των βρωμικών που υπολογίστηκαν με εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης, κυμαίνονται από 9 έως 132 ppb.

2.3 ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΒΡΩΜΙΚΩΝ.

2.3.1 Μοντέλο του Song R. [Song, *et al*, 1996]

Η ανάπτυξη εξίσωσης πρόβλεψης των βρωμικών, στηρίχθηκε σε πειράματα οζόνωσης σε φυσικά επιφανειακά νερά (από τον υδροφόρο Teays, τη λίμνη Michigan, τον ποταμό Mississippi) αλλά και πρότυπα υδατικά διαλύματα. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών και οι συνθήκες οζόνωσης αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα.

	Br ⁻ (ppb)	DOC (ppm)	pH	t (min)	O ₃ (ppm)	NH ₃ (ppm)	IC (ppm)
εύρος	100-1000	1.5-6.0	6.5-8.5	1-30	1.5-6.0	0.005-0.70	1-216

Πίνακας 2- 4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών και οι συνθήκες οζόνωσής τους [Song *et al*, 1996].

Οι συγκεντρώσεις βρωμικών που μετρήθηκαν στις παραπάνω συνθήκες και σε σταθερή θερμοκρασία (20°C), έφτασαν τα 250ppb.

Πριν την ανάπτυξη των εξισώσεων πρόβλεψης πραγματοποιήθηκε ποιοτικός έλεγχος των αποτελεσμάτων της εργαστηριακής έρευνας. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν συμπίπτουν με τα ευρήματα και άλλων μελετητών [Siddiqui *et al*, 1998]. Για παράδειγμα διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του βρωμίου και του ανόργανου άνθρακα, το pH, τον χρόνο αντίδρασης και τη δόση όζοντος, οι συγκεντρώσεις των βρωμικών στα νερά αυξάνονται. Στον αντίποδα η αύξηση του DOC και της αμμωνίας οδηγούν σε μειωμένες συγκεντρώσεις βρωμικών.

Οι μελετητές ανέπτυξαν μια γενική εξίσωση πρόβλεψης με τη μέθοδο της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, και λαμβάνοντας υπόψη ότι σχηματισμός των βρωμικών είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών με τις συνθήκες απολύμανσης και τον χρόνο αντίδρασης. Η γενική εξίσωση είναι η εξής:

$$[\text{BrO}_3^-] = 10^{b_0} \times (\text{DOC})^{b_1} \times (\text{pH})^{b_2} \times (\text{O}_3)_{\text{dose}}^{b_3} \times (\text{Br}^-)_0^{b_4} \times t^{b_5} \times (\text{NH}_3)^{b_6} \times (\text{IC})^{b_7}$$

Έγινε ομαδοποίηση των δεδομένων από τα πειράματα οζόνωσης αναλόγως της ποιότητας και του MB της οργανικής ύλης. Συγκεκριμένα για κάθε ποιότητα νερού, η οργανική ύλη απομονώθηκε σε τρία κλάσματα και πειράματα οζόνωσης διενεργήθηκαν για κάθε κλάσμα χωριστά. Από την στατιστική επεξεργασία κάθε μιας ομάδας αποτελεσμάτων προέκυψαν δώδεκα παραλλαγές της

παραπάνω εξίσωσης (δηλαδή διαφορετικές τιμές των συντελεστών b_i) και μια εξίσωση που αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των παραπάνω ($R^2=0.93$).

$$[BrO_3^-] = 10^{-6.11} \times (DOC)^{-1.18} \times (pH)^{5.11} \times (O_3)_{dose}^{1.42} \times (Br^-)_0^{0.88} \times t^{0.27} \times (NH_3)^{-0.18} \times (IC)^{0.18}$$

Στην παραπάνω εξίσωση το pH φέρει το συντελεστή με την υψηλότερη απόλυτη τιμή, άρα θεωρείται ως ο πιο ισχυρός προπομπός για τον σχηματισμό των βρωμικών. Για παράδειγμα με εφαρμογή της εξίσωσης για σταθερές τιμές όλων των μεταβλητών (DOC=3ppm, O_3 dose=6ppm, T=20oC, Br=88ppb) πλην του pH, διαπιστώνεται ότι με αύξηση του pH κατά μια μονάδα (από 7.5 σε 8.5), η συγκέντρωση των βρωμικών είναι διπλάσια (από 10ppb γίνεται 19ppb).

Πραγματοποιήθηκε εξωτερικός έλεγχος της εξίσωσης με χρήση δεδομένων από βιβλιογραφικές πηγές (Yates & Stenstrom, 1993, Krasner *et al*, 1991, Krasner *et al*, 1993) αλλά και αποτελέσματα μετρήσεων που έγιναν στα πλαίσια της μελέτης. Τα εύρη των μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια του παραπάνω ελέγχου είναι τα ακόλουθα:

	Br ⁻ (ppb)	DOC (ppm)	pH	O ₃ (ppm)	NH ₃ (ppm)	IC (ppm)	BrO ₃ ⁻ (ppb)
εύρος	170-340	2.7-3.3	7.8-8.0	1.9-4.0	0.005	76-132	27-122

Πίνακας 2- 5 Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της εξίσωσης υπολογισμού βρωμικών (ποιοτικά χαρακτηριστικά, συνθήκες οξόνωσης & σχηματιζόμενα βρωμικά) [Song *et al*, 1996].

Αν και δεν αναφέρεται η τιμή του συντελεστή R^2 που προέκυψε από τον παραπάνω έλεγχο, η απόκριση της εξίσωσης κρίνεται ως πολύ καλή αφού το εύρος των συγκεντρώσεων βρωμικών που υπολογίστηκαν στις παραπάνω συνθήκες είναι 31- 121 ppb.

2.3.2 Μοντέλο του Amy G. [Amy *et al* 1998]

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης εκτελέστηκαν πειράματα οξόνωσης σε νερά στην πλειοψηφία τους επιφανειακά, από διάφορες Πολιτείες των ΗΠΑ. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές που μετρήθηκαν είναι η συγκέντρωση σε βρώμιο, το pH, το DOC και η αμμωνία. Επιπλέον αναφέρονται οι δόσεις όζοντος που εφαρμόστηκαν και ο χρόνος αντίδρασης, ενώ η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διατηρήθηκε στους 20°C. Στα πειράματα που εκτελέστηκαν οι συγκεντρώσεις βρωμικών που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν από 2 -314 ppb.

	Br ⁻ (ppb)	DOC(ppm)	pH	t (min)	O ₃ (ppm)	NH ₃ (ppm)
εύρος	70-440	1.1-8.4	6.5-8.5	1-120	1.1-10	0.02-3

Πίνακας 2- 6 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών και οι συνθήκες οξόνωσής τους [Amy *et al*, 1998].

Κάποιες από τις εξισώσεις υπολογισμού των βρωμικών, που προέκυψαν με εφαρμογή των στατιστικών μεθόδων της πολλαπλής γραμμικής και μη γραμμικής παλινδρόμησης, αναφέρονται στη συνέχεια.

$$[BrO_3^-] = 2.32 \times 10^{-6} \times (DOC)^{-1.47} \times (pH)^{5.35} \times (O_3)^{1.65} \times (Br^-)^{0.81} \times t^{0.28} \times (NH_3)^{-0.121}$$

(Εξίσωση EPA1)

$$[BrO_3^-] = 4.3 \times 10^{-6} \times (DOC)^{-1.44} \times (pH)^{5.24} \times (O_3)^{1.58} \times (Br^-)^{0.79} \times t^{0.292}$$

(Εξίσωση EPA2)

Η τιμή του συντελεστή R^2 είναι 0.73 για την πρώτη και 0.75 για τη δεύτερη.

Οι πρώτη εξίσωση ελέγχθηκε με βιβλιογραφικά δεδομένα άλλων μελετητών, προκειμένου να εκτιμηθεί η αξιοπιστία της. Τα εύρη των μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν από τη βιβλιογραφία (Montgomery, 1992, Siddiqui *et al*, 1993, Krasner *et al*, 1993) αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα.

	Br ⁻ (ppb)	DOC(ppm)	pH	NH ₃ (ppm)	O ₃ (ppm)	BrO ₃ (ppb)
εύρος	30-500	0.6-5.5	6.5-8.8	0.005	0.41-9.80	5-148

Πίνακας 2- 7 Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της εξίσωσης υπολογισμού (ποιοτικά χαρακτηριστικά, συνθήκες οζόνωσης & σχηματιζόμενα βρωμικά) [Amy *et al*, 1998].

Ο συντελεστής R^2 που προέκυψε ήταν 0.77.

2.3.3 Μοντέλο των Tyronola K. & Diamadopoulos E. [Tyronola & Diamadopoulos, 2005].

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε ο σχηματισμός βρωμικών κατά την οζόνωση υπογείων νερών που έχουν στην πλειοψηφία τους, υψηλές συγκεντρώσεις βρωμίου. Πρόκειται για νερά από πέντε υπόγειους υδροφόρους που βρίσκονται σε παράκτιες περιοχές της ΒΔ Κρήτης. Συγκεκριμένα το Νο1 προέρχεται από υπόγειο ασβεστολιθικό υδροφόρο πολύ καλής ποιότητας, που έχει και τη μικρότερη συγκέντρωση σε Br⁻. Τα νερά από τις θέσεις Νο2 και Νο3 προέρχονται από πηγές πόσιμου νερού, από τις οποίες οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στο τέλος της περιόδου των βροχοπτώσεων (Νο2) και στο τέλος της ξηρής περιόδου (Νο3). Τέλος τα νερά Νο4 και Νο5 προέρχονται από πηγάδια στα οποία σημειώνεται μόνιμη διείσδυση θαλασσινού νερού, λόγω πτώσης της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα. Όλα τα νερά που εξετάστηκαν έχουν μικρές συγκεντρώσεις DOC και αμμωνιακού αζώτου. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών καθώς και οι συνθήκες οζόνωσής τους στο εργαστήριο.

Ποιοτικά χαρακτηριστικά	Δείγματα νερού				
	No1	No2	No3	No4	No5
Cl (ppm)	16	253	463	1047	1170
Br(ppb)	161	598	1472	3844	4048
pH	8.07	7.10	7.24	7.17	7.13
Αγωγιμότητα (μS/cm)	334	1280	1950	3940	3800
Θολερότητα (NTU)	0.15	0.60	0.23	0.06	0.16
Alk (ppm)	122	117	115	246	135
DOC (ppm)	0.6	1.40	1.50	0.68	0.54

	Δείγματα νερού				
Ποιοτικά χαρακτηριστικά	No1	No2	No3	No4	No5
NH ₃ (ppm)	<0.01	<0.01	0.019	0.016	<0.01
Συνθήκες οζόνωσης					
Χρόνος αντίδρασης (min)	0-30				
Δόση όζοντος (ppm)	0.5-3.5				
T (°C)	20-23				

Πίνακας 2- 8 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών και οι συνθήκες οζόνωσής τους [Tyronola & Diamadopoulos, 2005].

Τα δείγματα νερού της μελέτης υποβλήθηκαν σε οζόνωση στο εργαστήριο. Σε συγκεκριμένους χρόνους αντίδρασης γινόταν εξαγωγή δείγματος από τον αντιδραστήρα, για προσδιορισμό του παραμένου οζόντος και της συγκέντρωσης των βρωμικών. Οι συγκεντρώσεις BrO₃⁻ που μετρήθηκαν έφτασαν ως τα 300ppb, περίπου, ενώ η συγκέντρωση του όζοντος στα δείγματα δεν ξεπέρασε το 1ppm.

Από τις μετρήσεις του όζοντος στα δείγματα, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωσή του αυξάνεται γρήγορα στην αρχή και σταθεροποιείται μετά από χρόνο αντίδρασης 5 λεπτών. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι μετά από χρόνο αντίδρασης περίπου πέντε λεπτών, το δείγμα νερού είναι κορεσμένο σε όζον και η επιπλέον ποσότητα του απολυμαντικού οδηγείται προς την έξοδο του αντιδραστήρα.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα των μετρήσεων των βρωμικών, φαίνεται ότι ο σχηματισμός τους ξεκινά ακαριαία με την εισαγωγή του όζοντος στο διάλυμα και αυξάνει με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης και της δόσης του απολυμαντικού.

Για τη μέγιστη συγκέντρωση βρωμικών που σημειώνεται, αλλά και το χρόνο στον οποίο συμβαίνει, σημαντικό ρόλο φαίνεται να έχει η συγκέντρωση του νερού σε βρώμιο. Συγκεκριμένα σε όλα τα δείγματα -πλην του δείγματος No1- η συγκέντρωση των βρωμικών φαίνεται να σταθεροποιείται μετά από χρόνο αντίδρασης τριάντα λεπτών.

Για την ανάπτυξη των εξισώσεων πρόβλεψης των βρωμικών, χρησιμοποιήθηκε η μορφή της εξίσωσης του Song [Song et al, 1996], με τη διαφορά ότι επειδή όπως προαναφέρθηκε τα νερά της μελέτης περιέχουν μικρές συγκεντρώσεις σε DOC και NH₃, οι δύο αυτές μεταβλητές εξαιρέθηκαν. Η πρώτη εξίσωση που προτείνεται, προέκυψε με επεξεργασία του συνόλου των αποτελεσμάτων από τα πειράματα οζόνωσης και έχει R²=0.798.

$$[BrO_3^-] = e^{-19.40} \times (Br^-)^{0.80} \times (O_3)^{1.26} \times t^{0.89} \times (pH)^{7.28}$$

Επειδή, όπως αναμενόταν, η παρουσία του βρωμίου στα νερά της μελέτης είναι αποτέλεσμα αποκλειστικά της διεύδυσης του θαλασσινού νερού στους υδροφόρους, υπάρχει γραμμική συσχέτιση

τόσο των χλωρίου –βρωμίου, όσο και του χλωρίου με την τιμή της αγωγιμότητας. Κατ’ αντιστοιχία θα υπάρχει και γραμμική σχέση μεταξύ βρωμίου και αγωγιμότητας. Για τα νερά της μελέτης η σχέση αυτή είναι:

$$[\text{conductivity}] = 0.852[\text{Br}^-] + 0.5298 \quad (R^2 = 0.97)$$

Με αντικατάσταση της παραμέτρου $[\text{Br}^-]$ βάση της παραπάνω εξίσωσης, στην πρώτη εξίσωση πρόβλεψης προκύπτει ($R^2 = 0.8082$):

$$[\text{BrO}_3^-] = e^{-36.22} \times (\text{conductivity})^{1.36} \times (O_3)^{1.26} \times t^{0.89} \times (\text{pH})^{7.28}$$

Τέλος προτείνονται και ξεχωριστές εξισώσεις πρόβλεψης για καθένα από τα πέντε νερά. Σε αυτή την ομάδα εξισώσεων η παράμετρος $[\text{Br}^-]$ δεν είναι πια μεταβλητή.

$$[\text{BrO}_3^-]_1 = (O_3)^{0.799} \times t^{0.93}$$

$$[\text{BrO}_3^-]_2 = (O_3)^{1.36} \times t^{0.91}$$

$$[\text{BrO}_3^-]_3 = (O_3)^{1.59} \times t^{1.01}$$

$$[\text{BrO}_3^-]_4 = e^{1.45} \times (O_3)^{1.65} \times t^{0.97}$$

$$[\text{BrO}_3^-]_5 = e^{1.71} \times (O_3)^{1.16} \times t^{0.71}$$

Για τις παραπάνω εξισώσεις που αφορούν κάθε νερό ξεχωριστά, οι τιμές του συντελεστή κυμαίνονται από 0.67 έως 0.95 ($R^2 = 0.95$ για την τέταρτη κατά σειρά εξίσωση). Οι μελετητές συνιστούν τη χρήση των δύο γενικών εξισώσεων πρόβλεψης, σε μικρές εγκαταστάσεις εμφιάλωσης νερού στον ελληνικό χώρο, όπου η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα και του αμμωνιακού αζώτου είναι αμελητέες.

2.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ BrO_3^- .

2.4.1 Μεθοδολογία ανάλυσης.

Η εξέταση της αξιοπιστίας μιας εξίσωσης αποτελεί βασικό στάδιο στη διαδικασία ανάπτυξης ενός αξιόπιστου μοντέλου υπολογισμού. Όπως φαίνεται από τα προγραφόμενα, οι περισσότεροι μελετητές αξιολογούν την απόδοση των εξισώσεων πρόβλεψης μέσω σύγκρισης των εκτιμώμενων τιμών με τις πραγματικές από μια βάση δεδομένων. Σε πολλές περιπτώσεις, αυτή η βάση δεδομένων είναι η ίδια που χρησιμοποίησαν κατά την διαμόρφωση της εξίσωσης (εσωτερικός έλεγχος εξίσωσης). Ορισμένοι όμως επαληθεύουν τις εξισώσεις με αποτελέσματα μετρήσεων από τη βιβλιογραφία και γενικά από αποτελέσματα μετρήσεων που δεν έχουν λάβει υπόψη κατά την ανάπτυξη των εξισώσεων (εξωτερικός έλεγχος εξίσωσης).

Τα αποτελέσματα ελέγχων όπως οι παραπάνω, συνήθως παρουσιάζονται μέσω του υπολογισμού δεικτών που αναφέρθηκαν και πιο πάνω, όπως ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 (coefficient of determination) και ο δείκτης απόκλισης της εκτιμώμενης από την πειραματική τιμή (I). Επισημαίνεται όμως ότι τα μοντέλα πρόβλεψης -ακόμα και με πολύ υψηλή τιμή R^2 - δεν συνιστώνται για καθολική χρήση. Πρακτικά το πεδίο εφαρμογής τους προσδιορίζεται από το εύρος των ανεξάρτητων μεταβλητών που εφαρμόστηκαν κατά την ανάπτυξή τους.

Στην παρούσα ενότητα επιχειρείται η αξιολόγηση εξισώσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω, όσον αφορά την ικανότητά τους να προβλέπουν τις συγκεντρώσεις βρωμικών. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, συνιστάται από τα ακόλουθα βήματα :

Βήμα 1^ο

Επιλέχθηκαν τρεις βάσεις δεδομένων, EPA' 98, Song et al, Legube [Amy et al, 1998, Song et al, 1996, Legube, 1996], με αποτελέσματα μετρήσεων των βρωμικών, των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών καθώς και λοιπών παραμέτρων που εφαρμοστήκαν κατά την απολύμανσή τους. Τα χαρακτηριστικά τους και αναλυτικά οι τιμές των μεταβλητών αναφέρονται στην σχετική ενότητα παρακάτω.

Βήμα 2^ο

Εφαρμόστηκαν οι τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών (ποιοτικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά) στις εξισώσεις πρόβλεψης

Βήμα 3^ο

Το πλήθος των τιμών που υπολογίστηκαν από το κάθε μοντέλο και των πραγματικών τιμών μέτρησης, επεξεργάστηκε στατιστικά με χρήση του δείκτη απόκλισης της υπολογισμένης τιμής από την πραγματική (συντελεστής I).

Η τιμή του δείκτη απόκλισης I υπολογίζεται ως εξής:

$$I = \frac{[\text{υπολογισμένη}_i \text{ τιμή}] - [\text{πειραματική}_i \text{ τιμή}]}{[\text{πειραματική}_i \text{ τιμή}]} \times 100\%$$

Έστω ότι μια βάση δεδομένων έχει N αριθμό παρατηρήσεων (πειραματικές τιμές βρωμικών). Με εφαρμογή της εξίσωσης πρόβλεψης χ , δημιουργείται αντίστοιχο σύνολο N στοιχείων (υπολογισμένες τιμές βρωμικών). Σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο προκύπτει και ένα σύνολο Δ με πλήθος επίσης N στοιχείων I_i , όπου το i παίρνει τιμές από 1 έως N (δηλαδή για N εκτιμώμενες τιμές βρωμικών λαμβάνονται αντίστοιχα N τιμές σφάλματος).

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι ο δείκτης I είναι μια συνεχής μεταβλητή, δηλαδή μπορεί να έχει μια οποιαδήποτε τιμή ενός διαστήματος και όχι μια μεμονωμένη. Προκειμένου να είναι εύκολη η διαχείριση των δεδομένων που θα συγκεντρωθούν από τους παραπάνω υπολογισμούς, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει ομαδοποίηση των τιμών I_i , σε διαστήματα. Έστω τα ακόλουθα διαστήματα ταξινόμησης των τιμών I_i :

A/A διαστήματος	$I_{i\%}$	συχνότητα (v_i)	σχετική συχνότητα ($f_i \%$)
1	[-100%, -50%)	$v_{[-50]}$	$f_{-50} = \frac{v_{[-50]}}{N}$
2	[-50%, -35%)	$v_{[-35]}$	$f_{-35} = \frac{v_{[-35]}}{N}$
3	[-35%, -25%)	$v_{[-25]}$	$f_{-25} = \frac{v_{[-25]}}{N}$
4	[-25%, +25%]	v_{25}	$f_{25} = \frac{v_{25}}{N}$
5	(+25%, +35%]	v_{35}	$f_{35} = \frac{v_{35}}{N}$
6	(+35%, +50%]	v_{50}	$f_{50} = \frac{v_{50}}{N}$
7	(+50%, +100%]	v_{100}	$f_{25} = \frac{v_{100}}{N}$
σύνολα	[-100%, +100%]	N	100

Πίνακας 2- 9 Τα διαστήματα ομαδοποίησης των αποκλίσεων $I(\%)$ και οι σχετικές πυκνότητες εμφάνισης f .

Η εκτίμηση του σφάλματος που εισάγεται κατά τον υπολογισμό μιας παραμέτρου, συνηθίζεται να αποδίδεται με τη μορφή $\pm x\%$ (πχ. απόκλιση $\pm 10\%$ από την πραγματική τιμή). Προκειμένου και στην παρούσα εργασία να γίνουν ανάλογες εκτιμήσεις της απόκλισης, υπολογίστηκαν οι αθροιστικές σχετικές συχνότητες εμφάνισης (F'_x). Συγκεκριμένα επιλέχθηκε να υπολογιστεί το % ποσοστό των υπολογισμένων τιμών με αποκλίσεις $\pm 25\%$, $\pm 35\%$ και $\pm 50\%$ από τις πραγματικές τιμές, όπως φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Εύρος απόκλιση υπολογισμένης-πραγματικής τιμής	διάστημα τιμών $I_{i\%}$	$F'_x\%$
$\pm 25\%$	[-25%, +25%]	$F'_{25} = f_{25}$
$\pm 35\%$	[-35%, -25%)U[-25%, +25%]U(+25%, +35%]	$F'_{35} = f_{-25} + f_{25} + f_{35}$
$\pm 50\%$	[-50%, -35%) U[-35%, -25%)U[-25%, +25%]U(+25%, +35%]U(+35%, +50%]	$F'_{50} = f_{-35} + f_{-25} + f_{25} + f_{35} + f_{50}$

Πίνακας 2- 10 Τα υπό διερεύνηση εύρη απόκλισης υπολογισμένων –πειραματικών τιμών και ο τρόπος υπολογισμού τους (με υπολογισμό των αντίστοιχων αθροιστικών σχετικών πυκνοτήτων εμφάνισης F').

Επειδή η αξιολόγηση της ακρίβειας υπολογισμού των μοντέλων γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές των δεικτών F'_x (F'_{25} , F'_{35} , F'_{50}) και σύμφωνα με τα κριτήρια που τέθηκαν παραπάνω, το ιδανικό μοντέλο πρόβλεψης θα έχει $F'_{25}=100\%$ και συγκριτικά τις μεγαλύτερες τιμές για τα F'_{35} και F'_{50} .

Βήμα 4ο

Επιπλέον για τον έλεγχο της σχέσης των υπολογισμένων τιμών των συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων (Y) με τις αντίστοιχες πειραματικές (X), εφαρμόστηκε ανάλυση διασποράς των Y-X. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει μια προσεγγιστική ευθεία που συνδέει τις τιμές της Y με της X (ευθεία παλινδρόμησης) και είναι δυνατός ο υπολογισμός του συντελεστή προσδιορισμού R^2 . Η ευθεία αυτή κατασκευάστηκε με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων.

Ο R^2 εκφράζει το ποσοστό της συνολικής διακύμανσης του Y που μπορεί να εξηγηθεί με χρήση της παλινδρόμησης του Y στο X και όσο η τιμή του πλησιάζει στη μονάδα, τόσο πιο ισχυρή σχέση γραμμικής εξάρτησης μεταξύ των Y και X, υποδηλώνεται [Καμπέλη, 2010].

$$0 \leq R^2 \leq 1$$

$$R^2 = \frac{SSR}{SST}$$

όπου SSR άθροισμα των τετραγώνων των Y από το μέσο όρο τους, που προκύπτει από την παλινδρόμηση και SST, το συνολικό άθροισμα των τετραγώνων των Y από το μέσο όρο τους.

Για τον υπολογισμό του R^2 χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή του εργαλείου «Γραμμή τάσης» του Excel. Με την εντολή αυτή σχεδιάζεται αυτόματα η γραμμή παλινδρόμησης και υπολογίζεται ο αντίστοιχος R^2 πάνω στα διαγράμματα διασποράς των υπολογισμένων – πειραματικών τιμών των συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, θα ελεγχθούν οι εμπειρικές εξισώσεις που αναφέρθηκαν στις παραπάνω παραγράφους και επιπλέον δύο εξισώσεις του Ozekin που εντοπίστηκαν σε βιβλιογραφική αναφορά [Sohn *et al*, 2004]. Οι συγκεκριμένες εξισώσεις, με τα εύρη των ανεξάρτητων μεταβλητών (πίνακας 2-11), παρατίθενται στη συνέχεια.

$$[BrO_3^-] = 1.55 \times 10^{-6} \times (DOC)^{-1.26} \times (pH)^{5.82} \times (O_3)^{1.57} \times (Br^-)^{0.73} \times t^{0.28}$$

$$[BrO_3^-] = 1.63 \times 10^{-6} \times (DOC)^{-1.3} \times (pH)^{5.79} \times (O_3)^{1.59} \times (Br^-)^{0.73} \times t^{0.27} \times (NH_3)^{-0.033}$$

Για λόγους συντομίας στη συνέχεια θα αναφέρονται ως Ozekin 1 και 2, αντίστοιχα.

	Br ⁻ (ppb)	DOC(ppm)	pH	NH ₃ (ppm)	O ₃ (ppm)	t (min)
εύρος	70-440	1.1-8.4	6.5-8.5	0.02-3.00	1.1-10.0	1-120

Πίνακας 2- 11 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών και οι συνθήκες οζόνωσής τους [Sohn *et al*, 2004].

2.4.2 Έλεγχος με τη βάση δεδομένων του Amy [Amy *et al*, 1998].

Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των παραπάνω εξισώσεων με αποτελέσματα μετρήσεων από τη βιβλιογραφία, έγινε επιλογή ομάδων μετρήσεων με κριτήριο την πληρότητα μετρήσεων σε όλες τις ανεξάρτητες μεταβλητές που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Η μελέτη της EPA 1998 [Amy *et al*, 1998], περιλαμβάνει πειραματική ενότητα που αφορά την έρευνα του σχηματισμού των βρωμικών, κατά τη διαδικασία απολύμανσης των νερών με όζον. Με διαλογή από το σύνολο των μετρήσεων, διαμορφώθηκε μια ομάδα δεδομένων που αποτελείται από ογδόντα συνδυασμούς τιμών της μορφής:

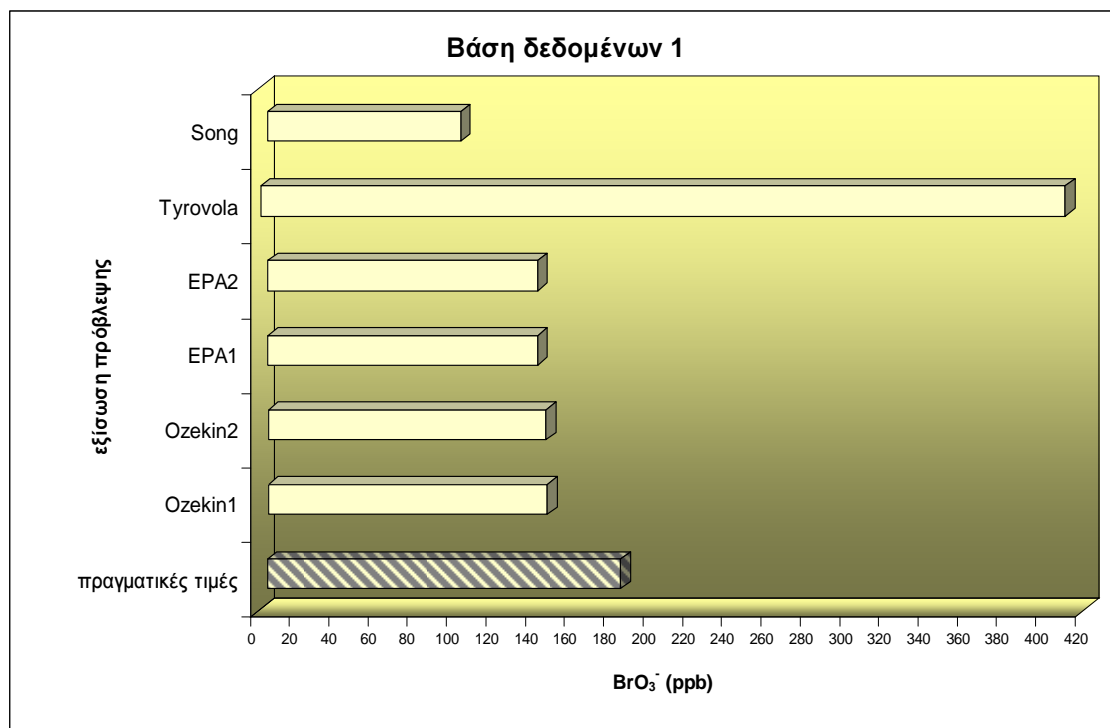
$$BrO_3^- = f\{Br^-, DOC, NH_3, O_3, pH, t, T, Alk\}$$

Οι μετρήσεις αυτές προέρχονται από ερευνητικό πρόγραμμα που πραγματοποιήθηκε σε ταμειυτήρες και εργοστάσια επεξεργασίας νερού σε ολόκληρη την Πολιτεία της California, καθώς και σε νερά από τον υδροφόρο Teays στην Πολιτεία της Indiana. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται το εύρος κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής, αλλά και των βρωμικών.

	BrO ₃ ⁻ (ppb)	t(min)	NH ₃ (ppm)	Br ⁻ (ppb)	TOC (ppm)	ALK	pH	T (°C)	O ₃ (ppm)
Εύρος	5-	1-60	0.005-	190-	2.1- 5.1	44-	6.5-	15-	2.0- 6.0
μεταβλητής	185		0.790	440		330	8.5	25	

Πίνακας 2- 12 Βάση Δεδομένων 1 (πηγή:EPA1998)

Οι ογδόντα συνδυασμοί των ανεξάρτητων μεταβλητών της βάσης δεδομένων εφαρμόστηκαν διαδοχικά στις έξι εμπειρικές εξισώσεις, που προαναφέρθηκαν. Με τη διαδικασία αυτή προέκυψαν έξι υποσύνολα τιμών BrO₃⁻, με πλήθος ογδόντα τιμές, το καθένα. Τα εύρη των τιμών βρωμικών που υπολογίστηκαν μέσω των εξισώσεων φαίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα. Στο ίδιο διάγραμμα παρατίθενται και οι πραγματικές τιμές των βρωμικών. Επισημαίνεται ότι για λόγους συντομίας η εξίσωση της EPA που περιλαμβάνει την παράμετρο NH₃ θα αναφέρεται ως EPA 1 και η εξίσωση του Ozekin με την παράμετρο NH₃, Ozekin 2.



Σχήμα 2- 1 Πραγματικές τιμές [BrO₃⁻] και οι υπολογισμένες με τις εμπειρικές εξισώσεις (πηγή αποτελεσμάτων μετρήσεων: EPA 1998)

Αναλυτικά οι τιμές πρόβλεψης της κάθε εξίσωσης και το σύνολο των πραγματικών τιμών BrO_3^- , παρατίθενται στο Παράρτημα.

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, για την αξιολόγηση θα χρησιμοποιηθεί ο δείκτης απόκλισης I και οι αθροιστικές συχνότητες σφάλματος υπολογισμού $\pm 25\%$, $\pm 35\%$ και $\pm 50\%$.

	ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ					
	OZEKIN	SONG	AMY 98	Tyrovola	OZEKIN (2)	AMY 98 (2)
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση $\pm 25\%$ των αντίστοιχων πραγματικών (F'25)	13%	15%	21%	24%	16%	13%
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση $\pm 35\%$ των αντίστοιχων πραγματικών (F'35)	21%	26%	33%	26%	23%	21%
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση $\pm 50\%$ των αντίστοιχων πραγματικών (F'50)	48%	40%	55%	41%	50%	48%

Πίνακας 2- 13 Κατανομή συχνοτήτων της μεταβλητής I «απόκλιση υπολογισμένης –πειραματικής τιμής $[\text{BrO}_3^-]$ » από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων όλων των εξισώσεων με τις μετρήσεις της EPA.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα δεν διακρίνεται κάποια σαφής διαβάθμιση στην ικανότητα των εξισώσεων να υπολογίζουν συγκεντρώσεις βρωμικών.

2.4.3 Έλεγχος με τις βάσεις δεδομένων των Amy & Song & συνεργατών [Amy *et al*, 1998, Song *et al*, 1996]

Τα αποτελέσματα μετρήσεων που περιλαμβάνονται στην ομάδα αυτή, είναι βάσεις δεδομένων που έχουν χρησιμοποιηθεί από μελετητές (Song *et al* 1996, Amy *et al*- EPA 1998) για αξιολόγηση

εξισώσεων υπολογισμού βρωμικών (external validation). Περιλαμβάνουν μετρήσεις διαφόρων ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού καθώς και τις συγκεντρώσεις βρωμικών, που σχηματίζονται στις συγκεκριμένες συνθήκες απολύμανσης. Η προέλευση των φυσικών νερών αυτής της ομάδας, είναι το δέλτα του ποταμού Sacramento και ο ποταμός Colorado. Επίσης περιλαμβάνονται και κάποια αποτελέσματα μετρήσεων από ταμειυτήρες και εργοστάσια επεξεργασίας νερού στην Πολιτεία της California. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές που μετρήθηκαν για κάθε μεταβλητή.

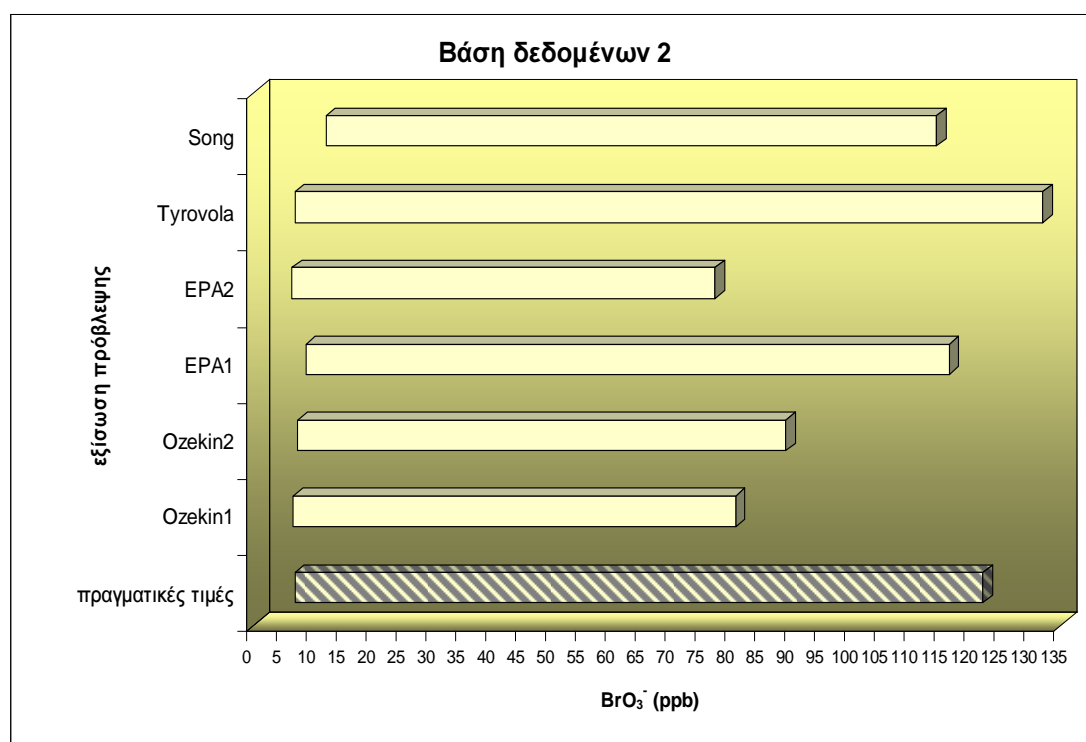
	BrO ₃ (ppb)	t (min)	NH ₃ (ppm)	Br ⁻ (ppb)	TOC/ (ppm)	ALK	pH	T (°C)	O ₃ (ppm)
Εύρος	7-	7	0.005	30-	2.7-	76-	6.5-	17-	1.0-
μεταβλητής	122			500	6.6	132	8.8	21	9.7

Πίνακας 2- 14 Βάση Δεδομένων 2 (πηγές: Krasner *et al* 1991/1993, Siddiqui *et al* 1993, Yates *et al* 1993)

Η ομάδα δεδομένων 2, που προέκυψε από τις βάσεις δεδομένων που προαναφέρθηκαν, αποτελείται από δεκαεπτά συνδυασμούς τιμών της μορφής:

$$BrO_3^- = f\{Br^-, DOC, NH_3, O_3, pH, t, T, Alk\}$$

Με εφαρμογή των εξισώσεων υπολογισμού βρωμικών, κατ' αναλογία με ότι αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, προέκυψαν έξι ομάδες με δεκαεπτά τιμές βρωμικών. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών απεικονίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα και αναλυτικά στο Παράρτημα.



Σχήμα 2- 2 Πραγματικές τιμές [BrO₃⁻] και οι υπολογισμένες με τις εμπειρικές εξισώσεις (πηγή αποτελεσμάτων μετρήσεων :EPA1998, Song *et al*, 1996)

Οι τιμές του δείκτη απόκλισης I, ομαδοποιήθηκαν και πάλι σε τρεις υποομάδες (±25%, ±35% και ± 50%). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας αυτής παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

	ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ					
	OZEKIN	SONG	AMY98	Tyrovola	OZEKIN (2)	AMY98 (2)
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση ±25% των αντίστοιχων πραγματικών (F'25)	24%	53%	41%	24%	24%	18%
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση ±35% των αντίστοιχων πραγματικών (F'35)	41%	71%	53%	29%	41%	35%
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση ±50% των αντίστοιχων πραγματικών (F'50)	53%	76%	65%	47%	59%	53%

Πίνακας 2- 15 Κατανομή συχνοτήτων της μεταβλητής I «απόκλιση υπολογισμένης –πειραματικής τιμής [BrO₃-]» από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων όλων των εξισώσεων με τις μετρήσεις των Krasner et al 1991/1993, Siddiqui et al 1993, Yates et al 1993

Καλύτερη απόκριση φαίνεται να έχουν οι εξισώσεις του Song και της EPA (εξίσωση με την παράμετρο NH₃).

2.4.4 Έλεγχος με τη βάση δεδομένων του Legube [Legube, 1996]

Οι μετρήσεις που περιλαμβάνονται σε αυτή τη βάση δεδομένων, προέρχονται από ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα, στο οποίο συμμετείχαν τέσσερις γαλλικές και μια ισπανική εταιρεία επεξεργασίας και διανομής νερού, καθώς και το Πανεπιστήμιο Poitiers. Στα πλαίσια αυτού του προγράμματος πραγματοποιήθηκαν έρευνες σε τριάντα οκτώ διαφορετικής προέλευσης νερά (επιφανειακά και υπόγεια), στα οποία είχε πραγματοποιηθεί απολύμανση με όζον, κατά το καλοκαίρι και το φθινόπωρο του 1993 και την άνοιξη του 1994. Τα στάδια επεξεργασίας των νερών και οι συνθήκες απολύμανσης ήταν διαφορετικά –αναλόγως των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών.

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων (36 από τις 38) η απολύμανση των νερών περιλάμβανε προ-οζόνωση και ενδιάμεσο στάδιο οζόνωσης. Όλες οι συγκεντρώσεις βρωμικών που θα αναφέρονται στη συνέχεια αφορούν μετρήσεις μετά το στάδιο της ενδιάμεσης οζόνωσης. Για το σύνολο των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της μελέτης, οι τιμές των παραμέτρων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

	t (min)	NH ₃ (ppb)	Br ⁻ (ppb)	TOC (ppm)	ALK	pH	T (°C)	O ₃ (ppm)
Εύρος	0-	0-600	12-	0.5-	12-	6.0-	9-	0-
μεταβλητής	25		400	6.8	277	8.6	25.5	12.8

Πίνακας 2- 16 Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ερευνητικού προγράμματος σε συνοπτική μορφή (πηγή: Legube)

Ο επόμενος πίνακας αφορά μόνο το μέρος των παραπάνω που επιλέχθηκαν για να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο των εξισώσεων. Σε αυτόν αναγράφονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές για τις παραμέτρους που εξετάστηκαν καθώς και για τις συγκεντρώσεις βρωμικών που μετρήθηκαν.

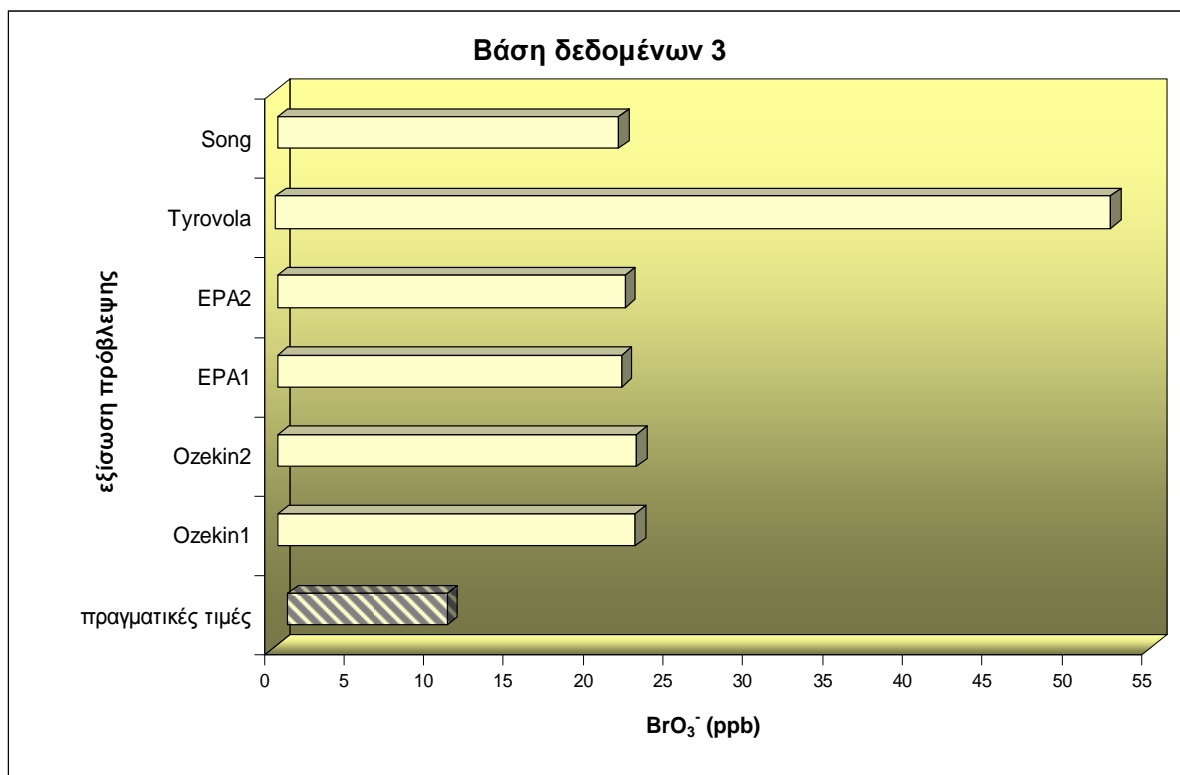
	BrO ₃ (ppb)	t (min)	NH ₃ (ppm)	Br ⁻ (ppb)	TOC (ppm)	ALK	pH	T (°C)	O ₃ (ppm)
Εύρος	1- 11	4-	0.0165-	20-	1.3-	7-	6.0-	9-	0.4-
μεταβλητής		40	0.2059	400	6.5	242	8.2	25.5	2.2

Πίνακας 2- 17 Βάση Δεδομένων 3 (πηγή αποτελεσμάτων μετρήσεων: Legube)

Πρόκειται για τριανταεπτά συνδυασμούς τιμών των μεταβλητών Br⁻, TOC, NH₃, O₃, pH, t, T, αλκαλικότητα και της αντίστοιχης συγκέντρωσης βρωμικών που σχηματίστηκε.

$$BrO_3^- = f\{Br^-, TOC, NH_3, O_3, pH, t, T, Alk\}$$

Έγινε επίλυση των εξισώσεων υπολογισμού βρωμικών, με εφαρμογή των παραπάνω συνδυασμών ανεξάρτητων μεταβλητών. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών από κάθε εξίσωση, αλλά και οι τιμές των πραγματικών τιμών φαίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 2- 3 Πραγματικές τιμές $[BrO_3^-]$ και οι υπολογισμένες με τις εμπειρικές εξισώσεις (πηγή αποτελεσμάτων μετρήσεων: Legube)

Στο Παράρτημα παρατίθεται το σύνολο των υπολογισμένων τιμών ανά εξίσωση.

Η στατιστική επεξεργασία των υπολογισμένων- πειραματικών τιμών, με τον τρόπο που έγινε και στις δύο προηγούμενες ενότητες, έδωσε τα αποτελέσματα του πίνακα που ακολουθεί.

	ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ					
	OZEKIN	SONG	AMY98	Tyrovola	OZEKIN (2)	AMY98 (2)
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση $\pm 25\%$ των αντίστοιχων πραγματικών (F'25)	16%	11%	11%	14%	16%	19%
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση $\pm 35\%$ των αντίστοιχων πραγματικών	19%	19%	19%	16%	16%	24%

	ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ					
	OZEKIN	SONG	AMY98	Tyrovola	OZEKIN (2)	AMY98 (2)
(F'35)						
Ποσοστό υπολ. τιμών με απόκλιση ±50% των αντίστοιχων πραγματικών (F'50)	27%	27%	24%	27%	24%	24%

Πίνακας 2- 18 Κατανομή συχνοτήτων της μεταβλητής I «απόκλιση υπολογισμένης –πειραματικής τιμής [BrO3-]» από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων όλων των εξισώσεων με τις μετρήσεις του Legube.

Οι αποδόσεις των εξισώσεων με την χρήση αυτής της ομάδας μετρήσεων, είναι αισθητά χαμηλότερες από εκείνες που υπολογίστηκαν στις προηγούμενες ενότητες. Συγκριτικά καλύτερη συμπεριφορά αποδίδεται στις εξισώσεις του Ozekin (Ozekin 1) και της EPA (Amy 2), χωρίς τον όρο NH₃.

2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

α. Κατά τον έλεγχο των εμπειρικών εξισώσεων πρόβλεψης, δεν εξάγονται σαφή συμπεράσματα για την αξιοπιστία τους. Για το λόγο αυτό δεν συνιστάται η χρησιμοποίηση μιας εξίσωσης και όχι των υπολοίπων. Άλλωστε αυτό διαπιστώνεται και από τις τιμές του R² (coefficient of determination) που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της αξιολόγησης των εξισώσεων και οι οποίες κυμαίνονται από 0.45 έως 0.66 (αναλυτικά τα διαγράμματα του R² παρατίθενται στο τέλος του κεφαλαίου). Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται συνοπτικά όλες οι εξισώσεις που αξιολογήθηκαν καθώς και οι συντελεστές της γραμμής παλινδρόμησης *a* (intercept ή διαφορά), *b* (slope ή κλίση της γραμμής) και R². Αξίζει να σημειωθεί ότι η εξίσωση των Tyrovola & Diamadoroulos αν και έχει το μικρότερο συντελεστή R² (0.45), η κλίση της γραμμής παλινδρόμησης που προέκυψε είναι ~ 1 (για την ακρίβεια 0.975).

Συντελεστές της εξίσωσης										Συντελεστές Παλινδρόμησης		
$[BrO_3^-] = D \times (DO_2)^{b_1} \times (pH)^{b_2} \times (O_3)_{dose}^{b_3} \times (Br^-)^{b_4} \times t^{b_5} \times (NH_3)^{b_6} \times (IC)^{b_7}$										$[predicted] = a + (b \times [measured])$		
Παράμετρος	DOC (ppm)	pH	$O_{3,dose}$ (ppm)	Br^- (ppb)	t (min)	NH_3 (ppm)	IC (ppm)					
Συντελεστής	D	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	R ²			
Εκθετικός συντελεστής									a			
Εξίσωση									b			
Song et al, 1996	$10^{-6.11}$	-1.18	5.11	1.42	0.88	0.27	-0.18	0.18	0.60	0.450	9.067	
Amy et al, 1998 (1)	2.32×10^{-6}	-1.47	5.35	1.65	0.81	0.28	-0.121	0	0.66	0.554	8.999	
Amy et al, 1998 (2)	4.3×10^{-6}	-1.44	5.24	1.58	0.79	0.292	0	0	0.64	0.490	9.027	
Ozekin, 1994 (1)	1.55×10^{-6}	-1.26	5.82	1.57	0.73	0.28	0	0	0.63	0.496	9.017	
Ozekin, 1994 (2)	1.63×10^{-6}	-1.3	5.79	1.59	0.73	0.27	-0.033	0	0.65	0.515	9.189	
Tygonola & Diamadopoulos, 2005	$e^{-19.4}$	0	7.28	1.26	0.8	0.89	0	0	0.45	0.975	5.737	

*BrO₃⁻ σε ppb

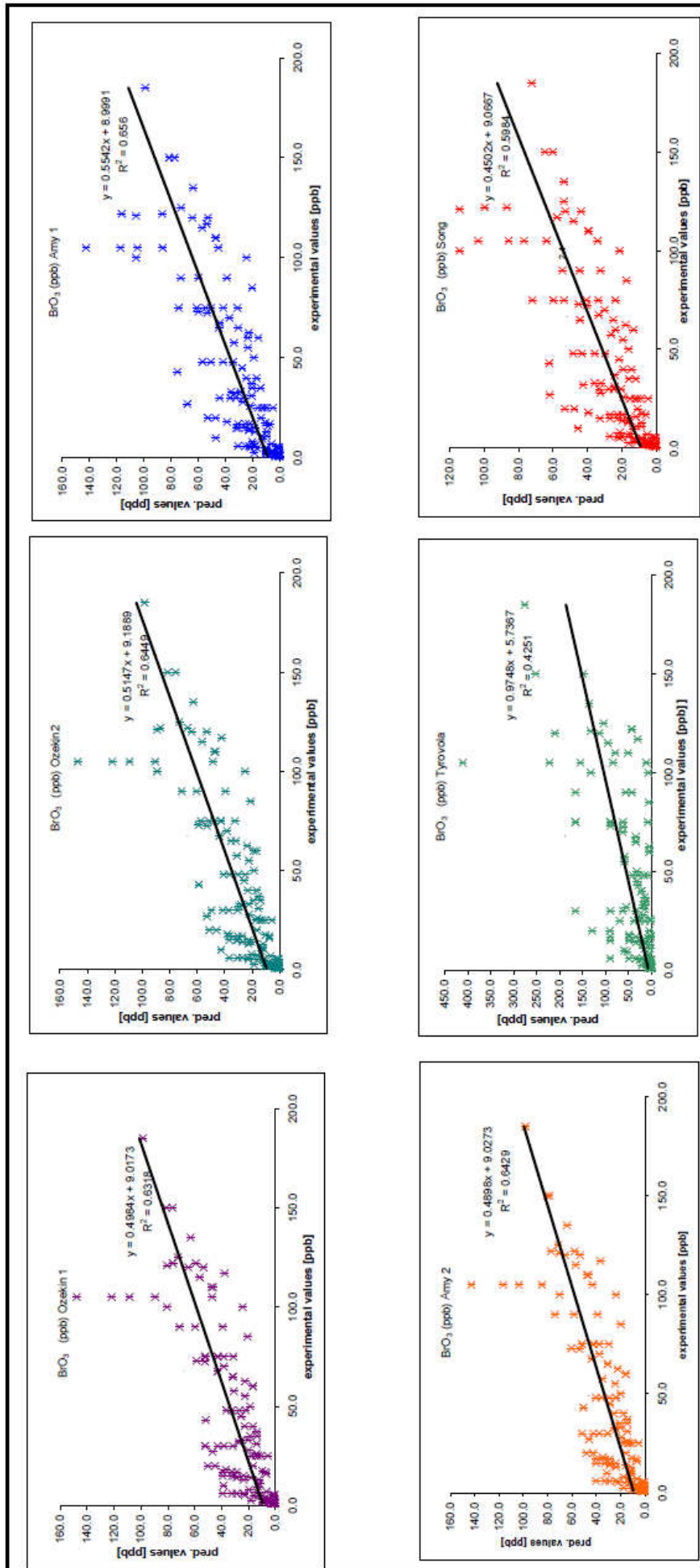
Πίνακας 2-19 Οι εμπειρικές εξισώσεις υπολογισμού BrO₃⁻ που αξιολογήθηκαν και οι αντίστοιχοι συντελεστές R², a, b της γραμμής παλινδρόμησης, που προέκυψε κατά τη συσχέτιση των υπολογισμένων με τις πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων BrO₃⁻

β. Κατά τον έλεγχο με τα αποτελέσματα μετρήσεων των Amy & συνεργατών (§2.4.2.), διαπιστώνεται ότι η εξίσωση της Tyronola και του Ozekin, προσεγγίζουν συγκριτικά καλύτερα τις πραγματικές μετρήσεις –εξαιρώντας τις εξισώσεις της EPA (Amy *et al*, 1998). Γενικά όμως δεν κρίνεται ασφαλής η σύγκριση, αφού τα ποσοστά των αποκλίσεων των εξισώσεων έχουν μικρές διαφορές.

γ. Με τις βάσεις δεδομένων των Amy και Song [Amy *et al*, 1998, Song *et al*, 1996], από τους σχετικούς υπολογισμούς που έγιναν (§2.4.3.) οι εξισώσεις EPA2 καθώς και εκείνη της Tyronola, επιδεικνύουν τις υψηλότερες αποκλίσεις.

δ. Κατά τον έλεγχο με τη βάση του Legube (§2.4.4.), σε νερά από Γαλλία και Ισπανία, η χρήση των εξισώσεων φαίνεται να οδηγεί σε σαφή υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων βρωμικών. Στη συγκεκριμένη ομάδα μετρήσεων, εντοπίζονται οι χαμηλότερες τιμές βρωμιόντων και δόσης όζοντος, σε σχέση με τις άλλες βάσεις δεδομένων. Πιθανόν, επειδή η ανάπτυξη των έξι εμπειρικών εξισώσεων βασίστηκαν σε υψηλότερες μετρήσεις βρωμίου ή και δόσης O₃, να παρουσιάζουν αυτήν την τάση υπερεκτίμησης του σχηματισμού βρωμικών. Άλλωστε είναι προφανές ότι οι δυνατότητες κάθε εξίσωσης περιορίζονται από τα εύρη των ανεξάρτητων μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαμόρφωσή τους.

ε. Η απόφαση για τη χρησιμοποίησή της κάθε εξίσωσης θα πρέπει να λαμβάνεται ανά περίπτωση και με κριτήριο το εύρος τιμών των ανεξάρτητων μεταβλητών –δηλαδή τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού και οι συνθήκες απολύμανσής του.



Σχήμα 2-4 Γραμμική συσχέτιση των $[BrO_3]$ που υπολογίστηκαν με τις εξισώσεις (Ozekin 1 & 2, Amy 1 & 2, Tyrovolia, Song) και των αντίστοιχων παρατηρημένων αεριοδύσμετων από τις βάσεις δεδομένων Amy-Song- Legube [Amy et al. 1998, Song et al. 1996, Legube, 1996]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ THM_S.

3.1 ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ THM_S

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του προηγούμενου κεφαλαίου, οι εμπειρικές εξισώσεις υπολογισμού των παραπροϊόντων απολύμανσης στηρίζονται στην στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων από μετρήσεις διαφόρων μεταβλητών που θεωρούνται προπομποί σχηματισμού παραπροϊόντων και αποτελούν την πλειοψηφία των εξισώσεων που συναντώνται στη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια παρουσιάζονται σαράντα εμπειρικές εξισώσεις υπολογισμού της συνολικής συγκέντρωσης των THM, αλλά και επιμέρους ομολόγων.

3.1.1 Μοντέλο του Amy [Amy *et al*, 1998]

3.1.1.1 Εξισώσεις πρόβλεψης THM σε μη επεξεργασμένα νερά.

Η πρώτη συστηματική προσπάθεια των EPA (Environmental Protection Agency) & AWWA (American Water Works Association) για ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης DBPs, βασίστηκε στη μελέτη των Amy *et al* του 1987, στην οποία αναπτύχθηκαν εξισώσεις πρόβλεψης THM από χλωρίωση φυσικών νερών. Τα μοντέλα αυτής της πρώτης μελέτης βασίστηκαν στα αποτελέσματα αναλύσεων σε φυσικά νερά από εννιά Πολιτείες των ΗΠΑ. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές που αναλύθηκαν ήταν το pH, το TOC, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση σε Br⁻, UV254, η δόση χλωρίου και ο χρόνος επαφής του χλωρίου με το νερό. Η εξίσωση που προτείνεται στη μελέτη του 1987 είναι η ακόλουθη (οι συγκεντρώσεις THM υπολογίζονται σε μmol/l).

$$THM = 0.00309 * (TOC * UVA)^{0.44} * (Cl_2)^{0.409} * (Br^- + I)^{0.0358} * T^{1.06} * (pH - 2.6)^{0.715} * t^{0.265}$$

Στη μελέτη του 1998 [Amy *et al*, 1998], στόχος ήταν η ανάπτυξη εξισώσεων για την πρόβλεψη του σχηματισμού THM (όχι μόνο των ολικών αλλά και των επί μέρους ομολόγων), του CH (chloral hydrate) και των βρωμικών.

Τα νερά που αναλύθηκαν, στα πλαίσια της μελέτης, ήταν επιφανειακά και υπόγεια. Πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή έρευνα, με απολύμανση των νερών υπό ελεγχόμενες συνθήκες χλωρίωσης σε στάδια και σε συνδυασμό με κροκίδωση. Στη διαδικασία χλωρίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου.

Οι εξισώσεις που αναπτύχθηκαν στην παρούσα μελέτη, στηρίχθηκαν σε έντεκα διαφορετικής ποιότητας ανεπεξέργαστα νερά (δύο υπόγεια, τέσσερα ποταμού, πέντε από ταμειυτήρες των Η.Π.Α.) που αναλύθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες χλωρίωσης. Οι συγκεντρώσεις THM (ppb) που μετρήθηκαν στις συνθήκες που αναφέρονται στη συνέχεια κυμάνθηκαν από 5-900ppb. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές που περιλαμβάνουν οι εξισώσεις πρόβλεψης είναι: DOC, Cl_{2dose}, Br⁻, T, pH και χρόνος αντίδρασης. Στην συνέχεια αναφέρονται τα εύρη τιμών των παραπάνω μεταβλητών, που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάπτυξη των εξισώσεων.

	DOC (ppm)	Br-(ppb)	pH	Cl ₂ dose(ppm)	T (°C)	t (h)
Εύρος	1.2-10.6	7-600	6.8-8.5	1.51-33.55	15-25	2-168

Πίνακας 3- 1 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις σε μη επεξεργασμένα νερά EPA 1998 [Amy *et al*, 1998].

Καταρχήν αναπτύχθηκαν τόσο γραμμικά όσο και μη γραμμικά μοντέλα, αλλά τελικά επιλέχθηκε να παρουσιαστούν τα log-log μοντέλα (γραμμικά με λογαριθμικούς μετασχηματισμούς) λόγω της καλύτερης συμπεριφοράς που παρουσιάζουν. Στη συνέχεια αναφέρονται οι εξισώσεις πρόβλεψης TTHMs και τεσσάρων ομολόγων χωριστά, σε νερά χωρίς επεξεργασία, με τους αντίστοιχους R².

$$TTHM = 10^{-1.385} * DOC^{1.098} * (Cl_2)^{0.152} * (Br^-)^{0.068} * T^{0.609} * (pH)^{1.601} * t^{0.263}, R^2 = 0.90$$

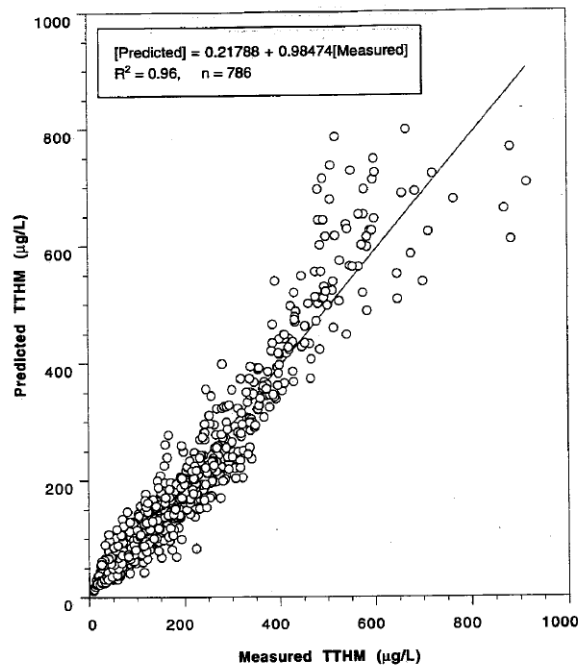
$$TCM = 10^{-1.205} * DOC^{1.617} * (Cl_2)^{-0.094} * (Br^-)^{-0.175} * T^{0.607} * (pH)^{1.403} * t^{0.306}, R^2 = 0.87$$

$$BDCM = 10^{-2.874} * DOC^{0.901} * (Cl_2)^{0.017} * (Br^-)^{0.733} * T^{0.498} * (pH)^{1.511} * t^{0.199}, R^2 = 0.90$$

$$DBCM = 10^{-5.649} * DOC^{0.226} * (Cl_2)^{0.108} * (Br^-)^{1.81} * T^{0.512} * (pH)^{2.212} * t^{0.146}, R^2 = 0.89$$

$$TBM = 10^{-7.83} * DOC^{-0.983} * (Cl_2)^{0.804} * (Br^-)^{1.765} * T^{0.754} * (pH)^{2.139} * t^{0.566}, R^2 = 0.61$$

Ο μελετητής πραγματοποίησε εσωτερικό έλεγχο (αυτοαξιολόγηση) των προτεινόμενων εξισώσεων για τα TTHM -δηλαδή οι τιμές που προβλέπονται συγκρίνονται με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Η τιμή του R² για το μοντέλο TTHM - ppb είναι 0.96.



Σχήμα 3- 1 Εκτιμώμενες τιμές με την εξίσωση TTHM (ppb) προς τιμές μέτρησης μη επεξεργασμένων νερών [EPA 1998]

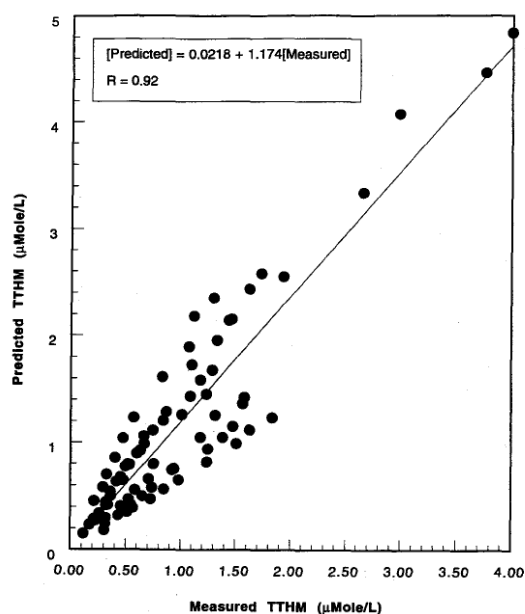
Τέλος, πέραν του παραπάνω ελέγχου έγινε και αξιολόγηση των μοντέλων με χρήση δεδομένων που δεν είχαν ληφθεί υπόψη κατά την ανάπτυξη των εξισώσεων (βιβλιογραφικά στοιχεία από τη βάση δεδομένων .Montgomery Engineers, 1991). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που περιέχονται

στην παραπάνω βάση δεδομένων αφορούν ογδόντα συνδυασμούς παραμέτρων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις THM. Τα εύρη των ανεξάρτητων μεταβλητών της παραπάνω βάσης αναφέρονται στη συνέχεια.

	TOC (ppm)	Br-(ppb)	pH	Cl ₂ dose(ppm)	T (oC)	t (h)
Εύρος	3.0-11.0	10-430	6.8-8.5	3.0-25.3	20	0.1-98.7

Πίνακας 3- 2 Εύρος μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν για τον εξωτερικό έλεγχο των εξισώσεων EPA (βάση δεδομένων J.J.Montgomery Engineers, 1991) [Amy *et al*, 1998].

Ο συντελεστής R^2 , που προκύπτει από την σύγκριση των προβλεπόμενων με τις πραγματικές τιμές της βάσης δεδομένων, είναι 0.92 και η κλίση της γραμμής τάσης είναι 1.174 –γεγονός που υποδεικνύει ότι η εξίσωση υπερεκτιμά κατά 17% τις συγκεντρώσεις THM.



Σχήμα 3- 2 Εξωτερικός έλεγχος της εξίσωσης με τις μετρήσεις του παραπάνω πίνακα (βάση δεδομένων J.J. Montgomery Eng.,1991) [Amy *et al*, 1998]

3.1.1.2 Εξισώσεις πρόβλεψης THM σε επεξεργασμένα νερά (με κροκιδωτικά).

Συνήθως προβλέπεται επεξεργασία των νερών με κροκιδωτικά, αν η συγκέντρωση του TOC πριν το τελικό στάδιο της απολύμανσης (πχ. μετα-χλωρίωση) είναι μεγαλύτερη από 2ppm. Επιπλέον επισημαίνεται ότι το κύριο χαρακτηριστικό κατά τη διαδικασία της κροκίδωσης είναι η αύξηση του λόγου Br⁻/DOC, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό βρωμιωμένων ομολόγων THM.

Αντικείμενο της μελέτης ήταν και το να αποσαφηνιστεί ο ρόλος των πρόδρομων και συγκεκριμένα πώς επιδρά η απομάκρυνσή τους από το νερό, στη συγκέντρωση των DBPs. Διερευνήθηκε ο τρόπος με τον οποίο η χημική επεξεργασία του νερού (κροκίδωση) επηρεάζει τον σχηματισμό των THM, αλλά και την παρουσία κάθε ομολόγου ξεχωριστά. Στην παρούσα μελέτη για την κροκίδωση χρησιμοποιήθηκε Al₂(SO₄)₃ *18H₂O και FeCl₃ *6H₂O, σε κατάλληλες δόσεις ώστε να απομακρύνεται το 25-50% του DOC. Η χλωρίωση των νερών έγινε σε σταθερό pH και θερμοκρασία.

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν επιφανειακά νερά από οκτώ διαφορετικές περιοχές (μισά από ποτάμια και μισά από ταμειυτήρες).

Τα εύρη τιμών των ανεξάρτητων μεταβλητών, που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάπτυξη των εξισώσεων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

	DOC (ppm)	Br ⁻ (ppb)	pH	Cl ₂ dose(ppm)	T (°C)	t (h)
Εύρος	1.00-7.77	36-308	7.5	1.11-24.75	20	2-168

Πίνακας 3- 3 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις σε επεξεργασμένα νερά EPA 1998.

Οι τιμές THM(ppb) που μετρήθηκαν στις παραπάνω συνθήκες έφτασαν έως και τα 700ppb.

Τέλος παρουσιάζονται οι εξισώσεις πρόβλεψης THM για νερά που έχουν επεξεργαστεί με θειικό αργίλιο και με τριχλωριούχο σίδηρο, με τους αντίστοιχους συντελεστές R².

$$[Al_2(SO_4)_3]$$

$$THM = 10^{0.651} * DOC^{0.752} * (Cl_2)^{0.246} * (Br^-)^{0.185} * t^{0.258}, R^2 = 0.87$$

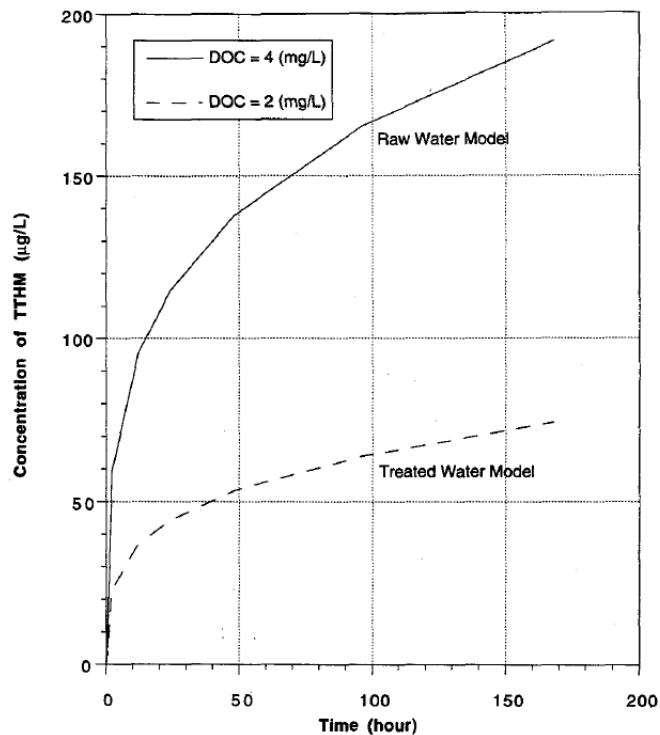
$$[FeCl_3]$$

$$THM = 10^{0.387} * DOC^{0.839} * (Cl_2)^{0.287} * (Br^-)^{0.259} * t^{0.270}, R^2 = 0.88$$

Από τη σύγκριση των εκθετικών συντελεστών των αντίστοιχων μοντέλων, δεν προκύπτουν αξιόλογες διαφορές όσον αφορά την επίδραση των δύο κροκιδωτικών στον σχηματισμό των THM. Επιπλέον σύμφωνα με το μελετητή, και τα δύο χημικά έχουν παρόμοια απόδοση στην απομάκρυνση του DOC. Για τους παραπάνω λόγους επιχειρήθηκε η ανάπτυξη εξισώσεων που να στηρίζονται στο σύνολο των πειραμάτων κροκίδωσης (με θειικό αργίλιο και τριχλωριούχο σίδηρο). Η εξίσωση που προέκυψε είναι η ακόλουθη:

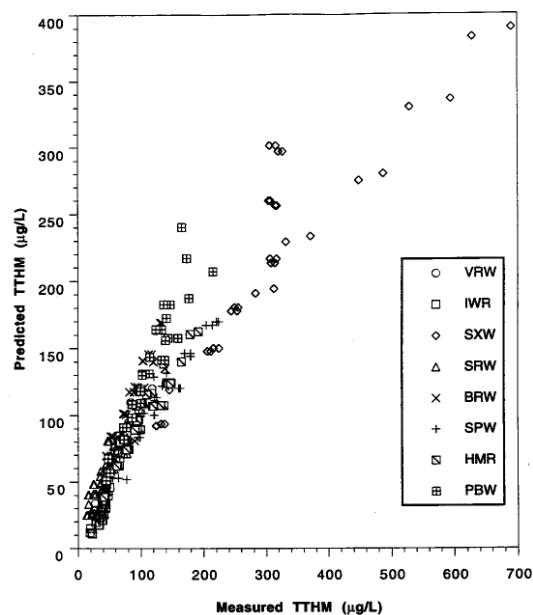
$$THM = 10^{0.518} * DOC^{0.801} * (Cl_2)^{0.261} * (Br^-)^{0.223} * t^{0.264}, R^2 = 0.87$$

Όπως προαναφέρθηκε, τα προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει πιο κατανοητή η επίδραση της κροκίδωσης στον σχηματισμό των THM. Για τον σκοπό αυτό έγινε προσομοίωση των αποτελεσμάτων της κροκίδωσης (απομάκρυνση DOC) σε σχέση με τον σχηματισμό TTHM στο νερό. Στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω εξίσωση πρόβλεψης THM –ppb (combined alum plus iron models). Όπως φαίνεται και από το ακόλουθο διάγραμμα, όταν η συγκέντρωση του DOC στο νερό μειώνεται μέσω της χημικής επεξεργασίας από 4 σε 2ppm, αναμένεται μείωση μεγαλύτερη από 50% στην συγκέντρωση [TTHM] –όταν όλες οι υπόλοιπες ανεξάρτητες παράμετροι παραμένουν σταθερές.



Σχήμα 3- 3 Η επίδραση της διαδικασίας κροκιδώσης στον σχηματισμό TTHM (εκτίμηση με χρήση της εξίσωσης πρόβλεψης TTHM-rpb) [Amy *et al*, 1998]

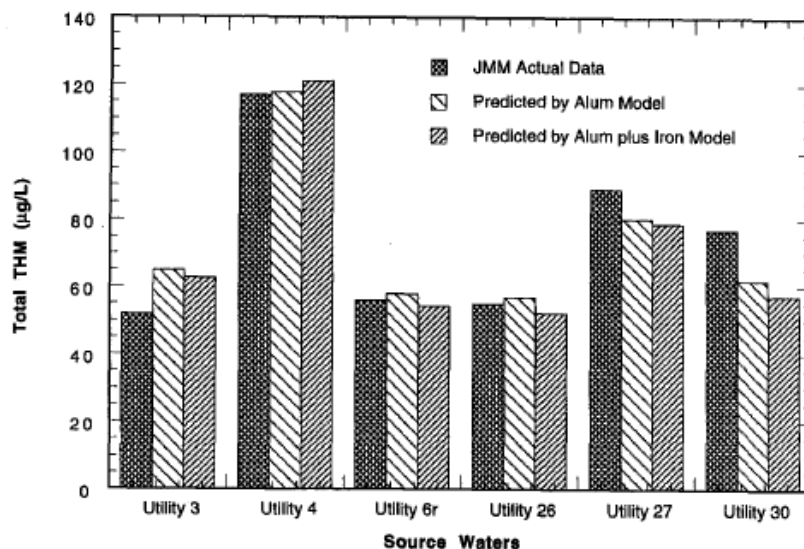
Η αυτοαξιολόγηση των τελευταίων εξισώσεων (εξισώσεις που προέκυψαν από τις αναλύσεις νερών επεξεργασμένων με κροκιδωτικό $Al_2(SO_4)_3$ ή $FeCl_3$) έδειξαν ότι η πρόβλεψη των TTHM είναι πολύ καλή για επτά από τα οκτώ νερά ($R^2 = 0.93$).



Σχήμα 3- 4 Εκτιμώμενες τιμές με την εξίσωση TTHM (rpb) (εξίσωση για τα δύο χημικά) προς τιμές μέτρησης για επεξεργασμένα νερά [Amy *et al*, 1998]

Πέραν της αυτοαξιολόγησης έγινε και εξωτερική αξιολόγηση των εξισώσεων πρόβλεψης των TTHM (TTHM σε νερά που επεξεργαστήκαν με θειικό αργίλιο και για τον συνδυασμό των δύο χημικών), με τη βάση δεδομένων του J.J.Montgomery. Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης

απεικονίζονται στο παρακάτω γράφημα. Η μείωση του TOC στα νερά μετά την επεξεργασία, ήταν της τάξης του 17-50% της αρχικής συγκέντρωσης.



Σχήμα 3- 5 Εξωτερικός έλεγχος της εξίσωσης με τις μετρήσεις του παραπάνω πίνακα (βάση δεδομένων J.J. Montgomery Eng.,1991- Amy *et al*, 1998)

3.1.2 Μοντέλο του Sohn J. [Sohn *et al*, 2004]

Οι μελετητές χρησιμοποίησαν δύο βάσεις δεδομένων (EPA 1998 & EPA 1987) και με εφαρμογή του λογισμικού STATISTICA ανέπτυξαν νέες εκθετικές εξισώσεις. Το λογισμικό αυτό εφαρμόζει την τεχνική της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης σε πολλά στάδια (stepwise regression), με αυτόματη επιλογή στο τέλος του κάθε σταδίου των πιο σημαντικών μεταβλητών. Αναφέρονται τρεις ομάδες εμπειρικών μοντέλων για προσδιορισμό των THM (ppb): σε φυσικά νερά, σε νερά που έχουν επεξεργαστεί με κροκίδωση και τέλος για βραχυχρόνια πρόβλεψη των συγκεντρώσεων.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών που περιέχονται στο μοντέλο είναι η συγκέντρωση Br⁻, το DOC, η UVA ή και το γινόμενο DOC*UVA. Ο TOC λαμβάνεται ίσος με τον DOC (αφού στα περισσότερα φυσικά νερά DOC>95%TOC).

$$TTHM = 0.42(UVA)^{0.482} * Cl_2^{0.339} * (Br^-)^{0.041} * T^{0.617} * pH^{1.609} * t^{0.261}$$

$$TTHM = 0.283(DOC * UVA)^{0.421} * Cl_2^{0.145} * (Br^-)^{0.041} * T^{0.614} * pH^{1.606} * t^{0.261}$$

Οι εξισώσεις αυτές προτείνονται για εφαρμογή σε περιπτώσεις επεξεργασίας με προχλωρίωση (εφαρμογή χλωρίου στο πρώτο στάδιο της επεξεργασίας).

Το μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα περισσότερα μοντέλα που αφορούν προεπεξεργασμένα νερά είναι το ότι η T και το pH δεν θεωρούνται μεταβλητές -τα πειράματα σε νερά που επεξεργάζονται με κροκίδωση διενεργούνται υπό σταθερή T και pH [Sohn *et al*, 2004]. Γι' αυτό ο μελετητής προχώρησε σε ανάπτυξη δύο μοντέλων με χρήση των βάσεων δεδομένων της EPA καθώς και διορθωτικών συντελεστών για τις παραμέτρους T -pH, προκειμένου οι προτεινόμενες εξισώσεις να είναι εφαρμόσιμες σε διαφορετικές συνθήκες.

$$THMs = 75.7 \times UVA^{0.593} \times Cl_2^{0.332} \times (Br^-)^{0.060} \times t^{0.264}, R^2 = 0.90$$

$$THMs = 23.9 \times (UVA \times DOC)^{0.403} \times Cl_2^{0.225} \times (Br^-)^{0.141} \times t^{0.264}, R^2 = 0.92$$

$$THMs = (THM_{@ pH=7.5, T=20oC}) \times 1.156^{(pH-7.5)} \times 1.0263^{(T-20)}, R^2 = 0.92$$

Με εφαρμογή στις παραπάνω εξισώσεις, τιμών όπως $0.1 < t < 1.0h$, $0.5 < Cl_2/DOC < 1.5$, $6.5 < pH < 7.5$, διαπιστώθηκε ότι το εύρος τιμών THM που προβλεπόταν ήταν σαφώς υποτιμημένο (η κλίση της καμπύλης «προβλεπόμενες –πραγματικές τιμές» είναι 0.77). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα THM σχηματίζονται πιο γρήγορα στην αρχή απ' ότι σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης. Συμπερασματικά ο μελετητής προτείνει για την βραχυπρόθεσμη πρόβλεψη ($t < 2h$), την εφαρμογή συντελεστή προσαρμογής 1.30 στις υπάρχουσες εξισώσεις.

$$THM_{@ t < 2h} = 1.30 \times THM_{pred}$$

Πραγματοποιήθηκε και μια δεύτερη προσέγγιση για την βραχυχρόνια πρόβλεψη, με ανάπτυξη ξεχωριστών εξισώσεων.

$$THM = 0.00253 \times DOC^{1.22} \times Cl_2^{0.442} \times T^{1.34} \times pH^{1.75} \times t^{0.34}, R^2 = 0.91$$

$$THM = 0.012 \times (DOC \times UV)^{0.47} \times Cl_2^{0.48} \times T^{1.10} \times pH^{2.38} \times t^{0.35}, R^2 = 0.91$$

Τα βραχύχρονα μοντέλα, έχουν εφαρμογή σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις, πχ. πρόβλεψη συγκεντρώσεων THM μετά το στάδιο της προχλωρίωσης.

3.1.3 Μοντέλο των Morrow CM, Minear RA. [Morrow & Minear, 1987].

Ο μελετητής αναπτύσσει ένα μη γραμμικό μοντέλο παλινδρόμησης, βασιζόμενος σε αναλύσεις και πειράματα χλωρίωσης νερών από τον ποταμό Holston στο Knoxville του Tennessee. Στα δείγματα νερών που συλλέχθηκαν μετρήθηκαν τα pH, DOC, Br-, ενώ κατά το πειραματικό στάδιο της μελέτης έγινε εμπλουτισμός των νερών και με χουμικά οξέα (του εμπορίου).

Η διαδικασία ελέγχου του σχηματισμού THM μέσω χλωρίωσης των δειγμάτων στο εργαστήριο, περιλάμβανε την διαδοχική ανάλυση της επίδρασης κάθε μιας από τις ανεξάρτητες μεταβλητές χωριστά, για χρόνο αντίδρασης 96 ώρες. Το εύρος των ανεξάρτητων μεταβλητών –προπομπών αναφέρεται στη συνέχεια, ενώ οι τιμές THM (ppb) που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν από 40ppb περίπου έως και 240ppb [Morrow & Minear, 1987].

	NVTOC (ppm)	Br-(ppm)	pH	Cl ₂ dose(ppm)	T (oC)	t (h)
Εύρος	1.54-6.19	0.00-8.04	6.0-9.0	2.5-10.0	20	96

Πίνακας 3- 4 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Morrow & Minear, 1987].

Η βάση δεδομένων που δημιουργήθηκε από τις παραπάνω αναλύσεις, επεξεργάστηκε στατιστικά με την τεχνική της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SAS Program non-linear modeling/ NLIN) με εφαρμογή τριών διαφορετικών προσεγγίσεων: Gaussian, Dud, Marguardt. Οι εξισώσεις που προτείνονται είναι:

Gaussian

$$\text{TTHM} = -3.91 + (\text{Br}^-)^{0.15} + 0.23 \log(\text{Cl}_2 \text{ dose}) + 0.24 \text{pH} + 10^{0.009T} + 0.26 (\text{NVTOC}).$$

Dud

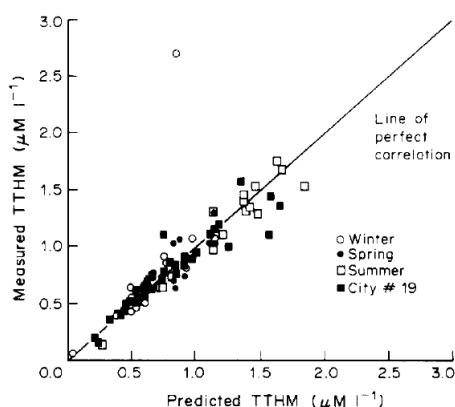
$$\text{TTHM} = -3.94 + (\text{Br}^-)^{0.19} + 0.35 \log(\text{Cl}_2 \text{ dose}) + 0.24 \text{pH} + 10^{0.009T} + 0.27 (\text{NVTOC}).$$

Marquardt

$$\text{TTHM} = -2.42 + (\text{Br}^-)^{0.15} + 0.24 \log(\text{Cl}_2 \text{ dose}) + 0.24 \text{pH} + 10^{-204.5T} + 0.25 (\text{NVTOC}).$$

Προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητα των προτεινόμενων εξισώσεων να προβλέπουν το σχηματισμό των THM, πραγματοποιήθηκε εξωτερικός έλεγχος. Στα πλαίσια του παραπάνω, έγιναν δειγματοληψίες σε θέσεις εισροής- εκροής νερών από μονάδες επεξεργασίας νερών, σε δεκαπέντε πόλεις της Πολιτείας. Στα δείγματα αυτά μετρήθηκαν τα pH, TOC, Br⁻, θερμοκρασία, THM, ενώ για τη δόση χλωρίου χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα κάθε μονάδας. Στις παραπάνω εξισώσεις υπολογισμού THM, οι τιμές των pH, Br⁻, θερμοκρασία, που εφαρμόστηκαν ήταν οι τιμές που μετρήθηκαν στην εισροή των μονάδων (μη επεξεργασμένο νερό). Για τις τιμές DOC λήφθηκε ο αριθμητικός μέσος όρος των τιμών DOC των επεξεργασμένων και μη επεξεργασμένων νερών. Όσον αφορά τον χρόνο αντίδρασης, κατά τους υπολογισμούς λήφθηκε ίσος με 168 ώρες -εξαιτίας αυτού έγιναν κάποιες διορθώσεις στους αρχικούς υπολογισμούς, αφού οι εξισώσεις όπως προαναφέρθηκε αναφέρονται σε χρόνο αντίδρασης 96 ώρες.

Οι τιμές THM που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα παραπάνω, συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, μέσω του δείκτη απόκλισης I (index of agreement) για εύρος ±15%. Πρόκειται για το ποσοστό (%) των προβλέψεων THM που αποκλίνουν έως ±15% από τις πραγματικές συγκεντρώσεις THM που μετρήθηκαν. Βάση του παραπάνω συντελεστή πιο υψηλή τιμή εμφανίζει η εξίσωση Gaussian με $I_{15\%} = 95\%$ για τις προβλέψεις που αφορούν τις αναλύσεις της καλοκαιρινής περιόδου. Συγκρίνοντας όμως τα αποτελέσματα στο σύνολό τους (για τις τρεις εποχές των μετρήσεων) πιο αξιόπιστη και σταθερή εμφανίζεται η εξίσωση του Dud ($I_{15\%} = 63-55\%$).



Σχήμα 3- 6 Εκτιμώμενες τιμές TTHM με την εξίσωση Dud προς τις πραγματικές τιμές [Morrow & Minear, 1987].

3.1.4 Μοντέλο του Hong HC. [Hong *et al*, 2007]

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας αναπτύχθηκαν εξισώσεις πρόβλεψης του σχηματισμού των TTHM, των συνολικών βρωμιωμένων ομολόγων (TBr THM) και δύο ομολόγων χωριστά –TCM και BDCM.

Οι μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των εξισώσεων, αφορούν επιφανειακά νερά από το ποτάμι Dongjiang του Hong Kong. Τα νερά της περιοχής κρίνονται χημικά και μικροβιολογικά επιβαρυνμένα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το BOD=2.35-2.75 ppm και τα ολικά κολοβακτηρίδια στα εν λόγω νερά είναι $5 \times 10^2 - 10 \times 10^5$ CFU/ml. Σε τέτοιες ποιότητας νερά, οι ανάγκες απολύμανσης αναμένεται να είναι αυξημένες, με άμεσο αντίκτυπο στις παραγόμενες συγκεντρώσεις παραπροϊόντων απολύμανσης [Hong *et al*, 2007].

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες κατά τους χειμερινούς μήνες και αναλύσεις DOC και Br⁻. Στη συνέχεια τα νερά εμπλουτιζόταν με επιπλέον Br⁻ και υποβαλλόταν χλωρίωση με NaClO στο εργαστήριο. Τα εύρη μεταβολής των συνθηκών κατά τις δοκιμαστικές χλωριώσεις καθώς και των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών είναι:

	Br ⁻ (ppb)	pH	Cl ₂ /DOC	T (oC)	t (h)
Εύρος	10-310	6.5-8.5	0.5-3.0	15-25	6-168

Πίνακας 3- 5 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Hong *et al*, 2007]

Οι συγκεντρώσεις των TTHM κυμαίνονται μεταξύ 11.7 και 91.8 ppb.

Από τις αναλύσεις των THM (ppb) που συλλέχθηκαν από τα παραπάνω πειράματα αναπτύχθηκαν οι ακόλουθες τέσσερις εξισώσεις, με εφαρμογή πολυπαραγοντικής παλινδρόμησης (SAS System for Windows –version 8.0):

$$THM = 10^{-1.375} \times t^{0.258} \times (Cl_2 / DOC)^{0.194} \times pH^{1.695} \times T^{0.507} \times (Br^-)^{0.218}, R^2 = 0.87$$

$$TBr THM = 10^{-3.722} \times t^{0.295} \times pH^{3.154} \times T^{0.421} \times (Br^-)^{0.650}, R^2 = 0.94$$

$$BDCM = 10^{-3.201} \times t^{0.297} \times pH^{2.878} \times T^{0.414} \times (Br^-)^{0.371}, R^2 = 0.87$$

$$TCM = 10^{-0.748} \times t^{0.210} \times (Cl_2 / DOC)^{0.221} \times pH^{1.374} \times T^{0.532} \times (Br^-)^{-0.184}, R^2 = 0.86$$

Σε όλες τις παραπάνω εξισώσεις φαίνεται ότι η παράμετρος pH εμφανίζει τη μεγαλύτερη θετική συσχέτιση με τα παραπροϊόντα. Στην εξίσωση των βρωμιωμένων ομολόγων και του BDCM δεν λαμβάνεται υπόψη η παράμετρος Cl₂/DOC. Για τις συγκεκριμένες περιπτώσεις, ο εκθετικός συντελεστής που προέκυψε κατά την στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων είχε τόσο μικρές τιμές, ώστε η επίδραση του στον σχηματισμό των παραπάνω ενώσεων να θεωρείται αμελητέα. Κατ' αναλογία, λόγω της έντονα αρνητικής συσχέτισης της συγκέντρωσης Br στον σχηματισμό TCM, ο εκθετικός συντελεστής του Br στην εν λόγω εξίσωση είναι αρνητικός αριθμός.

Οι εξισώσεις που προτείνονται εμφανίζουν συντελεστή συσχέτισης μεγαλύτερο από 0.86, αλλά δεν πραγματοποιήθηκε εξωτερική αξιολόγησή τους (δηλαδή με ανεξάρτητα δεδομένα που δεν λήφθηκαν υπόψη στην ανάπτυξη των εξισώσεων).

3.1.5 Μοντέλο των Urano K, Wada H, Takemassa T. [Urano *et al*, 1983].

Τα πειράματα στα οποία βασίστηκε η ανάπτυξη του μοντέλου αφορούν επιφανειακά νερά από το ποτάμι Sagami στην Ιαπωνία. Τα δείγματα προήλθαν από θέσεις εντός του ταμιευτήρα του

φράγματος, που τροφοδοτείται από το ποτάμι. Ο συγκεκριμένος ταμιευτήρας αποτελεί την κύρια πηγή τροφοδοσίας με πόσιμο νερό στην επαρχία Kanagawa.

Τα δείγματα από το ποτάμι, εμπλουτίστηκαν με οργανική ύλη (χουμικά οξέα εμπορίου) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα χλωρίωσης με NaOCl, σε ελεγχόμενες συνθήκες, ενώ οι συγκεντρώσεις ΤΗΜ που μετρήθηκαν κυμαίνονται από 0.01 έως 0.50 ppm.

	Cl ₂ dose (ppm)	pH	TOC (ppm)	T (°C)	t (h)
Εύρος	2-100	4.0-10.3	2-8	10-50	1-50

Πίνακας 3- 6 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Urano *et al*, 1983].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων των ΤΗΜ σε διάφορες T (10-50°C), η επίδραση της T στον σχηματισμό των ενώσεων κρίθηκε αμελητέα (γι' αυτό το θερμοκρασιακό εύρος).

Η γενική εξίσωση που προτείνεται είναι (ΤΗΜ σε ppm):

$$ΤΗΜ = k \times (pH - a) \times [TOC] \times [Cl_2]^m \times t^n$$

Και με επεξεργασία των μετρήσεων οι τιμές των k, a, m, n διαμορφώνονται ως εξής:

$$ΤΗΜ = 8.2 \times 10^{-4} \times (pH - 2.8) \times [TOC] \times [Cl_2]^{0.25} \times t^{0.36}$$

Πραγματοποιήθηκε και εξωτερικός έλεγχος με βάσεις δεδομένων άλλων μελετητών -από αναλύσεις επιφανειακών νερών- καθώς και αποτελέσματα αναλύσεων από νερά που προέρχονται από το ίδιο ποτάμι. Κατά τη διαδικασία επαλήθευσης προέκυψε ότι οι τιμές των συντελεστών k, a, m & n είναι παραπλήσιες με αυτές που προτείνονται στην παραπάνω εξίσωση. Συγκεκριμένα οι τιμές που προέκυψαν κατά την επαλήθευση για τους συντελεστές των μεταβλητών είναι: $0.29 < m < 0.31$, $0.2 < n < 0.39$, $3.5 < a < 4$. Γενικά ορθότερο κρίνεται να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση της μορφής που προτείνεται, αλλά για τις τιμές των συντελεστών να έχει προηγηθεί διερεύνηση για συγκεκριμένης ποιότητας νερά.

Ως η κυριότερη παράληψη κατά την ανάπτυξη του μοντέλου πρόβλεψης, κρίνεται το γεγονός ότι δεν διερευνήθηκε η επίδραση του βρωμίου στον σχηματισμό των ΤΗΜ, με αποτέλεσμα ένας κύριος προπομπός τους να μη λαμβάνεται υπόψη κατά την πρόβλεψη.

3.1.6 Μοντέλο του Al-Omari A. [Al-Omari *et al*, 2004]

Οι εξισώσεις που προτείνονται αφορούν την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων ΤΗΜ στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού Ζαΐ, από τις οποίες καλύπτεται το 40% των αναγκών σε πόσιμο νερό στο Amman. Στην συγκεκριμένη μονάδα χρησιμοποιείται το λογισμικό WaterCad (Haestad Methods) για την προσομοίωση των υδραυλικών χαρακτηριστικών του δικτύου διανομής του νερού (ροή, πίεση, ηλικία νερού). Ο τρόπος λειτουργίας του συγκεκριμένου δικτύου μοιάζει αρκετά με αυτόν του Ηρακλείου Κρήτης, καθώς το νερό εισρέει στο δίκτυο μόνο για τριάντα έξι ώρες την εβδομάδα. Το νερό αποθηκεύεται προσωρινά σε οικιακές δεξαμενές και έτσι καλύπτονται οι ανάγκες ύδρευσης μέχρι εξαντλήσεως του και επαναπλήρωσης. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ηλικία του

νερού (η οποία προσδιορίζει και τον χρόνο αντίδρασης του χλωρίου) ποικίλει αναλόγως της απόστασης του δικτύου από τις EEN και του χρόνου αποθήκευσης του νερού.

Οι εγκαταστάσεις τροφοδοτούνται με επιφανειακά νερά (ποταμός Yarmouk) αλλά και με υπόγεια νερά της περιοχής. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών, για τα οποία αναπτύχθηκε το μοντέλο πρόβλεψης είναι τα ακόλουθα:

	Br- (ppm)	pH	TOC(ppm)	T (°C)	Cl ₂ dose (ppm)	t (h)
Εύρος	0.92-2.14	7.65-8.35	0.7-3.1	20	1.0-5.0	0.5-24.0

Πίνακας 3- 7 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Al-Omari.*et al*, 2004]

Οι συγκεντρώσεις TTHM (ppb) κυμαίνονται από 15-250ppb.

Το πρώτο στάδιο της μελέτης αφορά τις αναλύσεις των pH, TOC, Br, T, δόση Cl και TTHM για διάφορους χρόνους αντίδρασης σε νερά από τις EEN, ώστε να δημιουργηθεί η βάση δεδομένων για την ανάπτυξη των εξισώσεων. Οι θέσεις δειγματοληψίας εντός των εγκαταστάσεων είναι: α. στο κανάλι εισροής, όπου το νερό δεν έχει υποστεί καμιά επεξεργασία/ απολύμανση, β. στην έξοδο της δεξαμενής καθίζησης, όπου το νερό έχει επεξεργαστεί με κροκιδωτικά. Τα παραπάνω δείγματα εμπλουτίστηκαν με Br και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε πειράματα χλωρίωσης στο εργαστήριο, υπό ελεγχόμενες συνθήκες χρόνου επαφής και σε σταθερή θερμοκρασία.

Με στατιστική επεξεργασία (software Minitab) των παραπάνω προέκυψε η ακόλουθη εξίσωση με $R^2=0.94$:

$$[TTHM] = 4.527 \times t^{0.127} \times [Cl_2]^{0.598} \times [TOC]^{0.596} \times [Br]^{0.103} \times [pH]^{0.66},$$

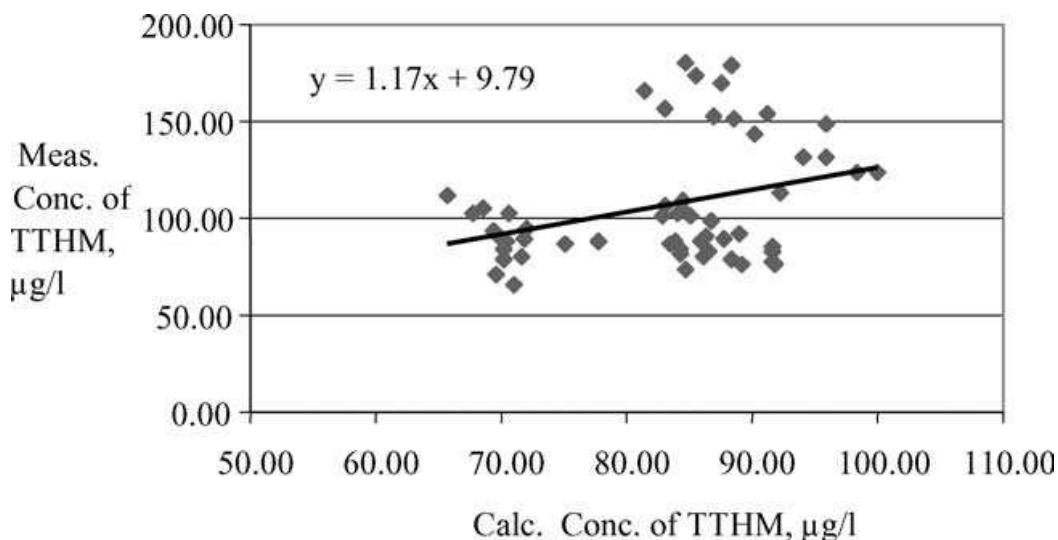
Στην παραπάνω εξίσωση η θερμοκρασία δε λαμβάνεται υπόψη, γι' αυτό και προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή της, χρησιμοποιήθηκε μια βάση δεδομένων από τη βιβλιογραφία (Al- Nimer), που αφορά αναλύσεις σε νερά της ίδιας μονάδας. Με στατιστική επεξεργασία των δεδομένων υπολογίζεται δείκτης προσαρμογής $k_T = 0.0013 e^{0.0299T}$, ο οποίος υποδηλώνει το ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης των THM σε θερμοκρασία T.

Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω παραπάνω σχέση του k_T , προτείνεται η εξίσωση:

$$C_T = C_{20} e^{t(k_T - k_{20})}$$

για διόρθωση των συγκεντρώσεων THM που προβλέπονται με την πρώτη εξίσωση, όπου k_{20} ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης των THM σε θερμοκρασία $T=20^\circ C$.

Για την επαλήθευση των εξισώσεων έγιναν αναλύσεις σε δείγματα από το δίκτυο διανομής νερού, που τροφοδοτεί η μονάδα επεξεργασίας. Στην εξίσωση εφαρμόστηκαν οι τιμές των Cl, Br, TOC και pH, όπως αυτές προσδιορίστηκαν με αναλυτικές μετρήσεις. Για την τιμή του χρόνου αντίδρασης t χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που υπολογίστηκαν με το λογισμικό WaterCad. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης. Ο μελετητής θεωρεί ότι η καμπύλη πρόβλεψης προσομοιώνει ικανοποιητικά τις πραγματικές συνθήκες.



Σχήμα 3- 7 Εξωτερικός έλεγχος εξίσωσης πρόβλεψης (μετρήσεις σε δείγματα νερού από το δίκτυο πόσιμου νερού του Amman) [Al-Omari *et al*, 2004].

3.1.7 Μοντέλο του Serodes JB. [Serodes *et al*, 2003].

Η ανάπτυξη των εξισώσεων βασίζεται σε νερά τριών μονάδων επεξεργασίας νερού στον Καναδά. Πρόκειται τις εγκαταστάσεις του Charlesburg, του Quebec και του Sainte Foy. Κάθε μια από τις προαναφερόμενες EEN τροφοδοτούνται από διαφορετικής ποιότητας νερά και εφαρμόζουν διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας και απολύμανσης.

Στην EEN Charlesburg, τα νερά προέρχονται από τον ταμιευτήρα του φράγματος Des Erables, ο οποίος τροφοδοτείται σε ποσοστό 65% από επιφανειακά νερά και σε ποσοστό 35% από τον υπόγειο υδροφόρο της περιοχής. Στις συγκεκριμένες EEN εφαρμόζεται μόνο χλωρίωση, γιατί τα νερά περιέχουν μικρές συγκεντρώσεις σε οργανική ύλη. Τα δείγματα που αναλύθηκαν από τη μονάδα αυτή αφορούν μη χλωριωμένα φυσικά νερά.

Οι EEN Quebec τροφοδοτούνται από το ποτάμι St. Charles, και η διαδικασία επεξεργασίας που εφαρμόζεται περιλαμβάνει προχλωρίωση, κροκίδωση –καθίζηση –φιλτράρισμα, οζόνωση και μεταχλωρίωση. Η θέση δειγματοληψίας σε αυτή τη μονάδα επιλέχθηκε πριν τη μεταχλωρίωση. Στην συγκεκριμένη ομάδα μετρήσεων επειδή τα δείγματα είναι προχλωριωμένα έγιναν αναλύσεις των THM πριν και μετά τα πειράματα χλωρίωσης στο εργαστήριο. Κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των THM στα δείγματα πριν τη χλωρίωση (THM₀) έφταναν έως και το 40% των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν μετά τη χλωρίωση στο εργαστήριο (THM₄₈).

Και οι EEN Sainte Foy επεξεργάζονται επιφανειακά νερά (ποτάμι St. Lawrence), με τη διαφορά ότι πρόκειται για νερά με μεγαλύτερη θολερότητα σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Η επεξεργασία που εφαρμόζεται αφορά κροκίδωση- καθίζηση –φιλτράρισμα, οζόνωση και μεταχλωρίωση, ενώ τα δείγματα για τις αναλύσεις ελήφθησαν μετά το στάδιο της οζόνωσης.

Συνοπτικά τα εύρη τιμών των ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών καθώς και οι συνθήκες χλωρίωσης τους στο εργαστήριο, παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Οι συγκεντρώσεις TTHM(ppb) που μετρήθηκαν κυμαίνονται από 10-120ppb.

	TOC (ppm)	pH (κατά τη χλωρίωση)	T (°C)	Cl ₂ (ppm)	t (h)
Εύρη τιμών Charlesburg	1.5-1.8	7.5	8-20	2.0-4.0	1-48
Εύρη τιμών Quebec	1.6-2.2	7.5	8-20	1.0-3.0	1-48
Εύρη τιμών Sainte Foy	2.1-2.6	7.5	8-20	1.0-3.0	1-48

Πίνακας 3- 8 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Serodes *et al*, 2003].

Οι γενικές εξισώσεις που προτείνονται είναι δύο μορφών, γραμμική (για την πρόβλεψη THM στις EEN Charlesburg και Sainte Foy) και λογαριθμική (για τις EEN Quebec).

$$y = k + ax + bz + \dots + nm$$

$$y = kx^a z^b \dots m^n$$

Με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων από κάθε μονάδα, προέκυψαν οι ακόλουθες εξισώσεις.

Charlesbourg	$TTHM=16.9+(1.139xt)-(1.135 \times T)+(3.319 \times Cl_2)+(16 \times TOC)$, $R^2=0.78$
Sainte Foy	$TTHM=21.2+(0.499xt)+(2.447 \times Cl_2)$, $R^2=0.56$
Quebec	$TTHM=t^{0.117} \times TOC^{3.914} \times (THM)_o^{0.335}$, $R^2=0.89$

Με αξιολόγηση των συντελεστών των μεταβλητών στις παραπάνω εξισώσεις, εξάγονται ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση κάθε προπομπού στον σχηματισμό THM. Συγκεκριμένα η T, γενικά δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις συγκεντρώσεις των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων. Για την περίπτωση όμως των EEN Charlesburg, η αύξηση της T φαίνεται να επιδρά αρνητικά στον σχηματισμό THM (αρνητικό πρόσημο συντελεστή). Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ανταγωνιστική δράση των προπομπών που έχει ως αποτέλεσμα να μη διακρίνεται σαφώς ο ρόλος του καθενός. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η μείωση της θερμοκρασίας κατά τους χειμερινούς μήνες συνδυάζεται με τέτοια αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών προπομπών (λόγω τοπικών συνθηκών στον ταμιευτήρα του φράγματος που τροφοδοτεί τις EEN), που τελικά η μείωση της θερμοκρασίας φαίνεται να ευνοεί την αύξηση της συγκέντρωσης των THM. Για την αποφυγή τέτοιου είδους ασαφειών, θα έπρεπε κατά την οργάνωση της πειραματικής έρευνας, τα πειράματα χλωρίωσης να οργανώνονται με τρόπο τέτοιο που κάθε φορά να μεταβάλλεται η τιμή μιας μόνο μεταβλητής και οι υπόλοιπες να διατηρούνται σταθερές.

Στις παραπάνω εξισώσεις η τιμή του pH είναι σταθερή, γι' αυτό δεν εξετάζεται ως μεταβλητή. Επιπλέον (εξαιτίας ίσως και της ποιότητας των νερών) δεν εξετάζεται η συνεισφορά των ιόντων βρωμίου στον σχηματισμό THM.

3.1.8 Μοντέλο του Rodrigues MSM [Rodrigues *et al*, 2007]

Τα νερά για τα οποία αναπτύσσονται οι παρακάτω εξισώσεις πρόβλεψης, προέρχονται από τον ταμιευτήρα του φράγματος Caldeirao στη Guarda της Πορτογαλίας. Τα δείγματα εμπλουτίστηκαν με οργανική ύλη του εμπορίου (διάλυμα φουλβικών οξέων) και βρώμιο (διάλυμα KBr) και χλωριώθηκαν στο εργαστήριο. Τα εύρη των παραμέτρων που μετρήθηκαν/ εφαρμόστηκαν στα πειράματα χλωρίωσης είναι τα ακόλουθα:

	Br ⁻ (ppm)	FA (ppm)	pH(κατά τη χλωρίωση)	T (°C)	Cl _{fres} (ppm)	t (h)
Εύρος	0.10-1.00	0.50-5.00	6.0-8.0	8.0-25.0	0.02-0.91	0-1.5

Πίνακας 3- 9 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Rodrigues *et al* 2007].

Στις παραπάνω συνθήκες, οι συγκεντρώσεις τεσσάρων ομολόγων TTHM που μετρήθηκαν είναι: TCM 0.2-7.6ppb, BDCM 1.7-7.3 ppb, DBCM 0.1 -6.1 ppb και TBM 1.2 -19ppb.

Καταρχήν έγινε ποιοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων προκειμένου να διαπιστωθεί ο βαθμός συσχέτισης κάθε μιας παραμέτρου με τον σχηματισμό τεσσάρων ομολόγων THM (TCM, BDCM, DBCM, TBM). Στη συνέχεια, με εφαρμογή μη παραμετρικής ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA –The Unscramble v9.2/CAMO PROCESS AS, Oslo Norway), προέκυψαν οι ακόλουθες εξισώσεις πρόβλεψης:

$$\begin{aligned}
 CHCl_3 (\mu g/l) &= 3.5 + 0.8FA + 0.02 Cl_2 + 0.07 T - 0.3 T^2 \\
 CHBrCl_2 (\mu g/l) &= 4.5 + 0.7FA + 0.04 Cl_2 - 0.8Cl_2^2 + 0.4 T^2 \\
 CHBr_2Cl (\mu g/l) &= 4.0 + 0.4FA + 0.05 Cl_2 + 0.1 T - 0.7FA^2 - 1.0Cl_2^2 \\
 CHBr_3 (\mu g/l) &= 4.0 - 0.2FA + 0.03 Cl_2 + 0.09 T - 0.6FA \times T - 0.5FA^2 - 0.8Cl_2^2 \\
 Total THM(\mu g/l) &= 16.0 + 1.6FA + 0.1Cl_2 + 0.3T - 0.8FA \times T - 1.2FA^2 - 2.8Cl_2^2
 \end{aligned}$$

Όπως φαίνεται και από τις εξισώσεις, το pH και η συγκέντρωση βρωμίου δεν λαμβάνονται υπόψη στην εκτίμηση των συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων, παρόλο που κατά το στάδιο της ποιοτικής ανάλυσης των παραμέτρων η συνεισφορά τους κρίθηκε σημαντική. Το παραπάνω γεγονός, περιορίζει τη χρήση των εξισώσεων αποκλειστικά σε συγκεκριμένες συνθήκες: Br⁻ = 0.10ppm, pH=7.

Επιπλέον οι εξισώσεις που προτείνονται δεν επαληθεύονται με κάποια άλλη βάση δεδομένων, αλλά ούτε και αναφέρονται οι τιμές του R².

3.1.9 Μοντέλο του Ibarluzea JM [Ibarluzea *et al*, 1994]

Τα νερά που περιλαμβάνει η συγκεκριμένη έρευνα προέρχονται από τον ταμιευτήρα του φράγματος Anarbe στο San Sebastian της Ισπανίας. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας του νερού από ταμιευτήρα και σε έξι σημεία του δικτύου διανομής της πόλης. Επισημαίνεται ότι η παρούσα έρευνα χρησιμοποιεί για την ανάπτυξη των εξισώσεων πρόβλεψης των

TTHM, αποκλειστικά δείγματα πεδίου (πραγματικά δείγματα), χωρίς εργαστηριακής κλίμακας πειράματα χλωρίωσης.

Τα δείγματα από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, έχουν επεξεργαστεί με κροκιδωτικά και έχουν προ-απολυμανθεί με οζόνωση. Τα δείγματα που λήφθηκαν από το δίκτυο, εκτός των παραπάνω είναι και χλωριωμένα (μετα- χλωρίωση). Οι τιμές των προπομπών, όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι οι ακόλουθες.

	Florescence (%)	pH(κατά τη χλωρίωση)	T (°C)	Cl res(ppm)
Εύρος	0.9-16.6	6.93-7.28	10-11	<0.91

Πίνακας 3- 10 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Ibarluzea *et al*, 1994].

Οι συγκεντρώσεις TTHM που μετρήθηκαν είναι 0.2- 50ppb.

Με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, με πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (Statistix 3.1) προέκυψε η εξίσωση πρόβλεψης TTHM (ppb).

$$TTHM = -90.87(\pm 19.11) + 0.09(\pm 0.02)DFlu + 13.16(\pm 2.73)BrH + 0.92(\pm 0.20)TTemp - 8.61(\pm 4.02)TCI_{res}$$

όπου, ο δείκτης *B* υποδεικνύει χαρακτηριστικό των φυσικών νερών, ο *T* των επεξεργασμένων και ο *DFlu* την απομείωση του προπομπού Flu κατά την απολύμανση των νερών.

Ως προπομπός της οργανικής ύλης χρησιμοποιείται ο δείκτης του φθορισμού (florescence), αν και δεν τεκμηριώνεται η συγκεκριμένη επιλογή.

3.1.10 Μοντέλο του Rathbun RE. [Rathbun *et al*, 1996a, Rathbun *et al*, 1996b]

Η πειραματική έρευνα αφορά δείγματα (άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο) σε νερά κατά μήκος των ποταμών Mississippi, Missouri και Ohio. Τα δείγματα χλωριώθηκαν σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες για σταθερό χρόνο αντίδρασης και θερμοκρασία.

	Br ⁻ (ppm)	pH	DOC (ppm)	T (°C)	Cl ₂ (ppm)	t (h)
Εύρος	0.01- 0.08	6.8-9.8	2.2- 12.0	25	15-50	168

Πίνακας 3- 11 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Rathbun *et al*, 1996a & 1996b].

Το εύρος των τιμών των ομολόγων που μετρήθηκαν για τα παραπάνω εύρη τιμών των προπομπών είναι: TCM=200-1700ppb, BDCM= 20-65ppb, DBCM= 0-20ppb, TBM=0-2.6ppb.

Χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος εξίσωσης, προκειμένου να διερευνηθεί ο συσχετισμός των ανεξάρτητων μεταβλητών με τον σχηματισμό των ομολόγων.

$$C = a \times pH^b \times Cl_2^c \times DOC^d \times Br^e$$

Με στατιστική ανάλυση των παραπάνω (Statit) καταρχήν έγινε ποιοτική επαλήθευση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, μέσω αξιολόγησης των τιμών των συντελεστών a, b, c, d, e. Για παράδειγμα η ισχυρή αρνητική συσχέτιση του σχηματισμού TBM από την συγκέντρωση του

ελεύθερου χλωρίου, φαίνεται από το αρνητικό πρόσημο της τιμής c που εκτιμήθηκε για την περίπτωση του συγκεκριμένου ομολόγου. Επιπλέον οι απόλυτες τιμές των συντελεστών αυτών, όπως προέκυψαν με την τεχνική της παλινδρόμησης υποδεικνύουν τους προπομπούς με τη μεγαλύτερη βαρύτητα. Για παράδειγμα για τα βρωμιωμένα ομόλογα οι απόλυτες τιμές $|e|$, $|b|$ είναι μεγαλύτερες από τις $|c|$, $|d|$, γεγονός που υποδεικνύει ότι η συγκέντρωση βρωμίου και το pH είναι οι προπομποί που έχουν το πιο καθοριστικό ρόλο στον σχηματισμό των συγκεκριμένων ομολόγων.

Οι εξισώσεις πρόβλεψης των τεσσάρων ομολόγων είναι οι ακόλουθες:

$$TCM = 0.442 \times pH^2 \times Cl_2^{0.229} \times DOC^{0.912} \times (Br^-)^{-0.116}$$

$$BDCM = 17.5 \times pH^{1.01} \times Cl_2^{0.0367} \times DOC^{0.228} \times (Br^-)^{0.513}$$

$$DBC M = 26.6 \times pH^{1.8} \times Cl_2^{-0.0928} \times DOC^{-0.758} \times (Br^-)^{1.2}$$

$$TBM = 0.26 \times pH^{3.51} \times Cl_2^{-0.347} \times DOC^{-0.33} \times (Br^-)^{1.84}$$

Η τιμή του R^2 για τις παραπάνω εξισώσεις κυμαίνεται από 0.688- 0.984, αλλά δεν έγινε εξωτερικός έλεγχος των εξισώσεων.

Σε επόμενη μελέτη του ίδιου [Rathbun *et al*, 1996b], επιχειρείται η διατύπωση εξίσωσης πρόβλεψης για το σύνολο των THM, με αφετηρία τα αποτελέσματα της ίδιας ομάδας μετρήσεων και μια διαφοροποιημένη μορφή εξίσωσης. Πραγματοποιήθηκε και μια επιπλέον σειρά μετρήσεων προκειμένου να διερευνηθεί και η επίδραση του χρόνου αντίδρασης ($t=2-120h$) και της UV στον σχηματισμό των παραπροϊόντων απολύμανσης.

Η μορφή της εξίσωσης που χρησιμοποιείται –με κάποιες τροποποιήσεις- για τα THM έχει προταθεί από τον Amy (Amy *et al*, 1998):

$$C=a \times (pH-d)^{b1} \times Cl_2^{b2} \times (Br+1)^{b3} \times (UV_{254} \times DOC)^{b4} \times t^{b5} \times T^{b6}$$

Με στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων εκτιμήθηκε ποιες από τις παραπάνω μεταβλητές είναι στατιστικά σημαντικές καθώς και οι τιμές των συντελεστών γι' αυτές τις μεταβλητές. Οπότε προτείνεται η παρακάτω εξίσωση:

$$THM=14.6 \times (pH-3.8)^{1.01} \times Cl_2^{0.206} \times (UV_{254})^{0.849} \times t^{306}$$

Επισημαίνεται ότι η T παραμένει σταθερή γι' αυτό δε λαμβάνεται υπόψη ως παράμετρος και η παράμετρος Br δεν περιλαμβάνεται στην εξίσωση, γιατί κατά την παραπάνω επεξεργασία δεν προέκυψε αξιόλογη διαφοροποίηση στην αξιοπιστία της πρόβλεψης. Συγκεκριμένα η τιμή του R^2 που υπολογίστηκε για την περίπτωση που ο όρος (Br +1) ληφθεί υπόψη, είναι 0.983 –ενώ η τιμή του συντελεστή συσχέτισης για την παραπάνω εξίσωση, όταν δεν λαμβάνεται υπόψη ο όρος αυτός είναι 0.981.

Όσον αφορά το DOC, δεν αναφέρεται στην προτεινόμενη εξίσωση. Με επεξεργασία των τιμών UV –DOC ο μελετητής καταλήγει σε εξίσωση συσχετισμού των δύο παραμέτρων για τα συγκεκριμένα νερά.

$$UV=0.129 [DOC]^{1.11}$$

Επιλέγεται να περιληφθεί η παράμετρος UV, με κατάλληλη προσαρμογή του συντελεστή b_4 , ώστε να συμμετέχει και η επίδραση του DOC, σύμφωνα με την εξίσωση παραπάνω. Άλλωστε η UV είναι αντιπροσωπευτικός δείκτης του μέρους της οργανικής ύλης που αντιδρά (ενεργό μέρος)

δίνοντας τα παραπροϊόντα απολύμανσης -ενώ η τιμή του DOC αφορά την συγκέντρωση της οργανικής ύλης στο νερό, χωρίς να διαφοροποιείται για το ενεργό μέρος της .

3.1.11 Μοντέλο του Golfinopoulos SK [Golfinopoulos *et al*, 1998]

Οι εξίσωση πρόβλεψης THM αναπτύσσεται για τα νερά των εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού του Γαλατσίου. Η μονάδα τροφοδοτείται από τις λίμνες του Μαραθώνα και της Υλίκης, και περιοδικά από υδρογεωτρήσεις. Οι δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν σε διάρκεια δύο ετών, έγιναν σε συγκεκριμένα σημεία των EEN: στις εξόδους των δεξαμενών κροκίδωσης – καθίζησης και καθαρού νερού. Τα στάδια επεξεργασίας του νερού στο εργοστάσιο είναι προχλωρίωση, κροκίδωση, καθίζηση, μεταχλωρίωση.

Οι παράμετροι που αναλύθηκαν στα δείγματα ήταν οι συγκεντρώσεις Br, TOC, THM ενώ οι τιμές T, pH, της δόσης χλωρίου (Cl₂) και η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου (Cl_{res}), λαμβανόταν από τη μονάδα. Ως προπομπός της οργανικής ύλης χρησιμοποιήθηκε τελικά ο δείκτης χλωροφύλλη (CHLA) γιατί οι τιμές TOC θεωρήθηκαν αναξιόπιστες. Επιπλέον επισημαίνεται ότι η δόση χλωρίου λαμβάνεται ως το άθροισμα των δόσεων προ-χλωρίωσης και μετα- χλωρίωσης.

Τα εύρη των παραμέτρων αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα.

	Br ⁻ (ppm)	Chla (mg/m ³)	pH	T (°C)	Cl ₂ (ppm)	Cl _{res} (ppm)
Εύρος	0.31-1.30	0.57-21.78	7.3-8.1	10-23	2.0-3.4	0.24-1.75

Πίνακας 3- 12 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Golfinopoulos *et al*, 1998].

Επειδή η μελέτη βασίζεται σε δείγματα πεδίου, ο χρόνος αντίδρασης δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί γι' αυτό και επιλέχθηκε να μην εξεταστεί ο συσχετισμός του με τον σχηματισμό THM. Για τις παραπάνω συνθήκες, το εύρος των συγκεντρώσεων THM που μετρήθηκε κυμάνθηκε μεταξύ 9 και 82 ppb.

Η εξίσωση πρόβλεψης που αναπτύχθηκε, περιλαμβάνει και δύο παράγοντες- προπομπούς που αφορούν την επίδραση της εποχικότητας στον σχηματισμό των παραπροϊόντων (Sp &S). Οι παράμετροι αυτές παίρνουν τιμές 0 και 1, αναλόγως της εποχής. Ο μελετητής θεωρεί ότι η επίδραση της εποχικότητας στον σχηματισμό THM δεν αναφέρεται μόνο στη μεταβολή της θερμοκρασίας, αλλά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη γενικά οι μετεωρολογικές συνθήκες (πχ ένταση ηλιακής ακτινοβολίας κλπ).

Η ανάλυση των δεδομένων έγινε με την τεχνική της παλινδρόμησης (πρόγραμμα StatgrapHics) και προέκυψε η παρακάτω εξίσωση.

$$TTHM=13.54[chla]-14.47pH+230.25[Br^-]-139.62[Br^-]^2-25.28S+110.55Sp-6.59(T\times Sp)+1.48(T\times Cl)$$

Για την αξιολόγηση της εξίσωσης δεν χρησιμοποιείται ο συντελεστής R² –όπως συνηθίζεται- αλλά το ποσοστό των τιμών THM με απόκλιση της εκτιμώμενης από την πειραματική τιμή έως ±20% (I₂₀). Η τιμή I₂₀ υπολογίστηκε 82%.

3.1.12 Μοντέλο της Καμπιώτη Α. [Καμπιώτη, 2000]

Η εργαστηριακή έρευνα της συγκεκριμένης μελέτης περιλάμβανε μεταξύ των άλλων, πειράματα χλωρίωσης σε διαλύματα χουμικών οξέων (που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με οργανική ύλη του εμπορίου), σε υπόγεια νερά από γεώτρηση της περιοχής Μαλίων Ηρακλείου Κρήτης καθώς από χλωριωμένα πόσιμα νερά της περιοχής Μαλίων Ηρακλείου Κρήτης. Σε όλα τα πειράματα προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των οργανικών και ανόργανων παραπροϊόντων, των ανιόντων, ο TOC, το pH και το ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο. Οι συγκεντρώσεις ΤΤΗΜ που μετρήθηκαν δεν ξεπέρασαν τα 35ppb.

	Br ⁻ (ppm)	TOC (ppm)	pH	t (h)	Cl ₂ (ppm)
Εύρος	0.025-1.05	0.2-0.69	7	0.5-72	0.5-1.5

Πίνακας 3- 13 Εύρος μεταβλητών στα υπό μελέτη νερά [Καμπιώτη, 2000].

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας επιχειρήθηκε διαμόρφωση εξίσωσης που προτείνεται από την EPA (Amy 1987), με χρήση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα παραπάνω πειράματα.

Η εξίσωση της EPA 87 είναι (ΤΤΗΜ σε μmol/l):

$$TTHMs = 0.00309 [TOC \times UV\ 254]^{0.440} \times Cl_2^{0.0409} \times t^{0.265} \times T^{1.06} \times (pH - 2.6)^{0.715} \times (Br^- + I)^{0.036}$$

Για τη μετατροπή της συγκέντρωσης ΤΤΗΜ από μmole/l σε ppb (μg/l) προτείνεται η χρήση της παραμέτρου του μέσου μοριακού βάρους (AMW) σύμφωνα με τη σχέση:

$$AMW = 105.3 (Br^- + I)^{0.48} \times (UV\ 254)^{-0.089}$$

Πολλαπλασιάζοντας το AMW με την τιμή ΤΤΗΜ (μmole/l) υπολογίζεται η τιμή ΤΤΗΜ (ppb).

Στην εξίσωση της EPA διατηρήθηκαν η τιμές του σταθερού όρου καθώς και οι όροι που αφορούσαν την T και το pH, ενώ οι υπόλοιποι διαμορφώθηκαν με στόχο την καλύτερη προσέγγιση στις μετρήσεις της μελέτης. Η βέλτιστη εξίσωση είναι η ακόλουθη:

$$TTHMs = 0.00309 \times TOC^{0.299} \times [UV\ 254]^{0.758} \times Cl_2^{0.117} \times t^{0.429} \times T^{1.06} \times (pH - 2.6)^{0.715} \times (Br^- + I)^{3.588}$$

Αναφέρεται ότι με την παραπάνω εξίσωση, οι μέσες αποκλίσεις I(%) πειραματικών – υπολογισμένων τιμών κυμαίνονται από -0.02% για τα δείγματα των πόσιμων νερών από το δίκτυο της περιοχής Μαλίων έως και -46.6% για τα διαλύματα χουμικών οξέων.

3.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΤΗΜ_S.

Τα κινητικά μοντέλα πρόβλεψης ΤΗΜ αναπτύσσονται θεωρώντας μηχανισμό σχηματισμού των παραπροϊόντων, και διαμορφώνοντας τις αντίστοιχες αντιδράσεις. Για κάθε κινητικό μοντέλο πρόβλεψης, που αναφέρεται στη συνέχεια, περιγράφεται και ο αντίστοιχος μηχανισμός σχηματισμού που χρησιμοποίησε ο κάθε μελετητής.

3.2.1 Μοντέλο του Nokes CJ [Nokes *et al*, 1999]

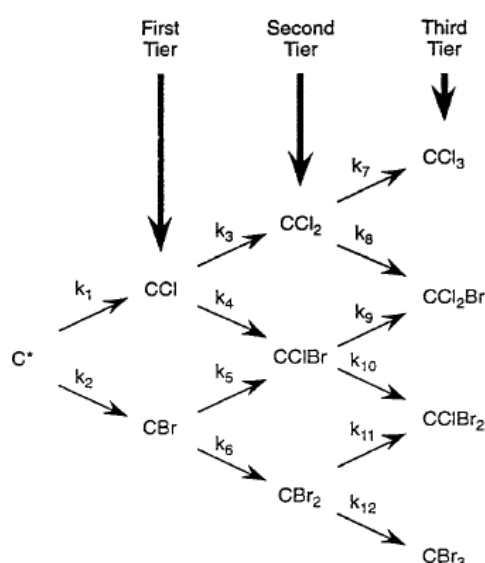
Στα πλαίσια διαμόρφωσης ενός κινητικού μοντέλου πρόβλεψης του σχηματισμού THM, εξετάστηκαν δεκαεπτά διαφορετικής ποιότητας νερά (υπόγεια και επιφανειακά) που τροφοδοτούν μονάδα επεξεργασίας νερού στο North Island της Ν. Ζηλανδίας. Όλες οι δειγματοληψίες στο εργοστάσιο έγιναν σε σημεία της εισροής των υδάτων στις εγκαταστάσεις και πριν τη χλωρίωση. Στη συνέχεια αναφέρονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών και οι συνθήκες χλωρίωσης τους στο εργοστάσιο. Η συγκέντρωση των THM στις συνθήκες αυτές δεν ξεπέρασαν τα 175 ppb.

	Br (ppm)	TOC (ppm)	UV254 (AU)	pH	t (hr)	T (oC)	Cl ₂ (ppm)	Cl _{RES} (ppm)
Εύρος	0.05- 0.80	0.6-4.2	0.01-0.16	6.9- 8.4	6- 168	13-23	1.0-5.0	0.0-2.2

Πίνακας 3- 14 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Nokes *et al*, 1999].

Προκειμένου να προσδιοριστεί η συνεισφορά της οργανικής ύλης στην κινητική των αντιδράσεων σχηματισμού των παραπροϊόντων, είναι απαραίτητη η εκτίμηση της αρωματικότητάς της. Για τον σκοπό προσδιορίζεται το φουλβικό και χουμικό κλάσμα, με χρήση του δείκτη UV₂₅₄/TOC. Σύμφωνα με τον Reckhow (1990), για τιμές του λόγου στο εύρος 0.03-0.04 υπερισχύει το φουλβικό κλάσμα, ενώ για τιμές 0.05-0.07 το χουμικό. Για τα επιφανειακά νερά της μελέτης η τιμή του λόγου είναι έως 0.04, οπότε θεωρούνται νερά με χαμηλή έως μέτρια αρωματικότητα.

Κατά το μελετητή, σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των διαφόρων ομολόγων THM έχουν οι ρυθμοί αλογόνωσης των ανταγωνιστικών ιόντων βρωμίου και χλωρίου. Τα ενεργοποιημένα άτομα άνθρακα του ακόλουθου σχήματος συμμετέχουν σε αντιδράσεις υποκατάστασης με άτομα βρωμίου και χλωρίου.



Σχήμα 3- 8 Μηχανισμός σταδιακού σχηματισμού τεσσάρων ομολόγων THM [Nokes *et al*, 1999]

Οι αντιδράσεις υποκατάστασης που απεικονίζονται παραπάνω, λαμβάνουν χώρα σε τρία στάδια δίνοντας τρεις ομάδες ενδιάμεσων προϊόντων. Οι ενώσεις της τελευταίας ομάδας υδρολύονται σχηματίζοντας ΤΗΜ στο νερό. Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα αντιδράσεων, προκύπτουν δώδεκα κινητικές εξισώσεις της παρακάτω μορφής.

$$\text{Ρυθμός σχηματισμού του } A = k_A[\text{HOX}][\text{ενδιάμεσο}]$$

Οπότε για τις τέσσερις ομόλογες ενώσεις ΤCM, ΒDCM, DBCM, ΤΒΜ οι εξισώσεις σχηματισμού είναι:

$$[\text{TCM}] = \frac{k_1 k_3 k_7 [\text{HOCl}]^3 [C^*]_0}{k_1 [\text{HOCl}] + k_2 [\text{HOBr}] k_3 [\text{HOCl}] + k_4 [\text{HOBr}] k_7 [\text{HOCl}] + k_8 [\text{HOBr}]}$$

$$[\text{BDCM}] = \frac{k_1 k_3 k_8 [\text{HOCl}]^2 [\text{HOBr}] / ((k_3 [\text{HOCl}] + k_4 [\text{HOBr}]) (k_7 [\text{HOCl}] + k_8 [\text{HOBr}])) + k_9 [\text{HOCl}] / a}{k_1 [\text{HOCl}] + k_2 [\text{HOBr}]} \times [C^*]_0$$

$$[\text{DBCM}] = \frac{(k_2 k_6 k_{11} [\text{HOCl}] [\text{HOBr}]^2 / ((k_5 [\text{HOCl}] + k_6 [\text{HOBr}]) (k_{11} [\text{HOCl}] + k_{12} [\text{HOBr}])) + k_{10} [\text{HOBr}] / a}{k_1 [\text{HOCl}] + k_2 [\text{HOBr}]} \times [C^*]_0$$

$$[\text{TBM}] = \frac{k_2 k_6 k_{12} [\text{HOBr}]^3 [C^*]_0}{k_1 [\text{HOCl}] + k_2 [\text{HOBr}] k_5 [\text{HOCl}] + k_6 [\text{HOBr}] k_{11} [\text{HOCl}] + k_{12} [\text{HOBr}]}$$

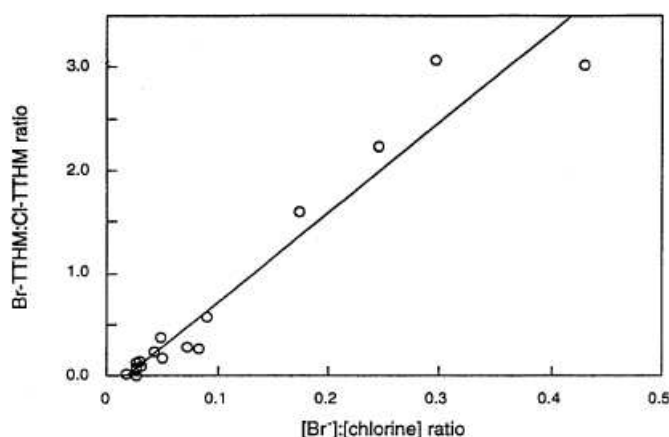
όπου $[C^*]_0$ η αρχική συγκέντρωση των ενεργοποιημένων ατόμων άνθρακα.

Αν για απλουστευτικούς λόγους θεωρηθεί ότι οι σταθερές στις παραπάνω αντιδράσεις υποκατάστασης με το βρώμιο και το χλώριο είναι k_b και k_c αντίστοιχα, προκύπτει μια απλή εξίσωση της συγκέντρωσης των βρωμιωμένων και χλωριωμένων ΤΗΜ.

$$\frac{\text{Br} - \text{TTHM}}{\text{Cl} - \text{TTHM}} = \frac{k_b [\text{Br}]}{k_c [\text{chlorine}]}$$

όπου $[\text{chlorine}]$ η μέση τιμή του ενεργού χλωρίου δηλαδή $([\text{Cl}_2] + [\text{Cl}_{\text{res}}])/2$.

Με επεξεργασία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της μελέτης, προέκυψε το ακόλουθο διάγραμμα. Η μέση κλίση της καμπύλης αποδίδει την τιμή του λόγου $k_b:k_c$ (για τα νερά που εξετάζονται είναι περίπου 9.1).



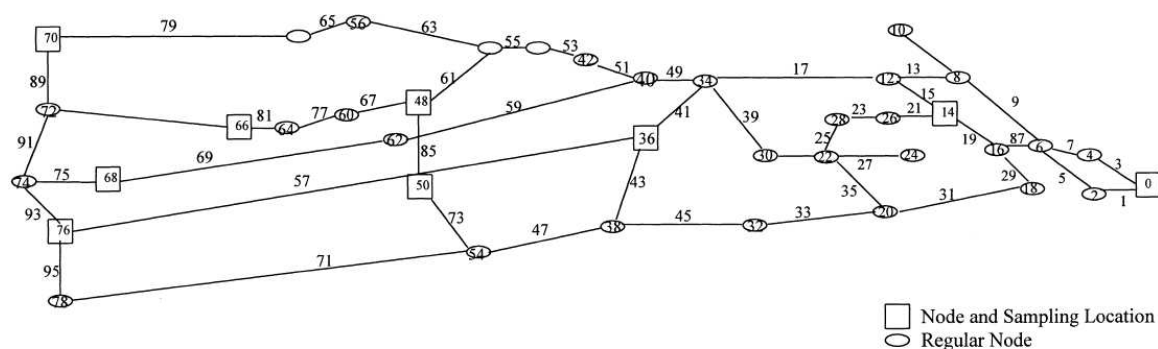
Σχήμα 3- 9 Η επίδραση του λόγου $[\text{Br}]:[\text{chlorine}]$ στον σχηματισμό των βρωμιωμένων και χλωριωμένων ΤΗΜ [Nokes *et al*, 1999].

Η παραπάνω εξίσωση έχει συντελεστή $R^2 = 0.96$.

Προφανώς για να χρησιμοποιηθούν οι παραπάνω αντιδράσεις πρέπει να έχουν προηγηθεί μετρήσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών και των THM στα συγκεκριμένα νερά ενδιαφέροντος, προκειμένου να προσδιοριστούν οι τιμές των σταθερών.

3.2.2 Μοντέλο του Elshorbagy W. [Elshorbagy *et al*, 2000]

Η ανάπτυξη του παρόντος κινητικού μοντέλου είχε ως στόχο την προσομοίωση και πρόβλεψη του σχηματισμού ΤΗΜ και τεσσάρων ομολόγων χωριστά, όπως αυτά αναπτύσσονται στο δίκτυο διανομής νερού του Abu -Dhabi (UAE). Το νερό του δικτύου προέρχεται από εργοστάσια αφαλάτωσης. Συγκεκριμένα σε αντιπροσωπευτικό τμήμα του δικτύου (στο οποίο δεν περιλαμβάνονται δεξαμενές αποθήκευσης νερού) που επιλέχθηκε, ελέγχθηκαν όλες οι υδραυλικές παράμετροι προκειμένου να υπάρχει η δυνατότητα εκτίμησης του χρόνου αντίδρασης σε κάθε σημείο δειγματοληψίας.



Σχήμα 3- 10 Σκαρίφωμα τμήματος του δικτύου διανομής νερού στο Abu- Dhabi και τα σημεία δειγματοληψίας [Elshorbagy *et al*, 2000]

Στα εννέα σημεία που απεικονίζονται στο παραπάνω σχήμα, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες καθ' όλη τη διάρκεια του εικοσιτετραώρου και ακολούθησαν αναλύσεις της συγκέντρωσης του παραμένου χλωρίου, του βρωμίου, του TOC και των TCM, BDCM, DBCM, TBM. Το σημείο 0 αντιστοιχεί στην έξοδο εργοστασίου αφαλάτωσης.

Όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα, τα νερά που μελετώνται εμφανίζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε βρωμίοντα –αναμενόμενο χαρακτηριστικό για νερά που προέρχονται από αφαλάτωση.

	Br ⁻ (ppm)	TOC (ppm)	t (hr)	Cl _{res} (ppm)
Εύρος	0.67-0.81	0.0371- 0.0606	2-23	0.59-0.63

Πίνακας 3- 15 Εύρος μεταβλητών για την προτεινόμενη εξίσωση [Elshorbagy *et al*, 2000].

Οι τιμές των THM που μετρήθηκαν κυμαίνονται για το TCM από 1.6 -15pprb, το BDCM μεταξύ 2.4 -22.0 prpb, το DBCM 3.9 -30.0 prpb και το TBM 17.1 -55.0 prpb.

Το κινητικό μοντέλο που αναπτύσσεται βασιζόμενο σε επεξεργασία των παραπάνω μετρήσεων, υποθέτει την ύπαρξη γραμμικής σχέσης μεταξύ κατανάλωσης χλωρίου και σχηματισμού των THM σε δεδομένη χρονική στιγμή (μοριακές συγκεντρώσεις). Η τιμή του συντελεστή F στην παρακάτω

εξίσωση για την ομάδα μετρήσεων της συγκεκριμένης μελέτης, όπως προέκυψε από επεξεργασία των αποτελεσμάτων με την τεχνική της παλινδρόμησης, είναι 0.582.

$$[\text{TTHM}]_{(t+\Delta t)} = [\text{TTHM}]_t + F \times (\text{Cl}_{t+\Delta t} - \text{Cl}_t)$$

Η συνεισφορά του βρωμίου, λαμβάνεται υπόψη μόνο για τον σχηματισμό του κάθε ομολόγου χωριστά, θεωρώντας ότι καταρχήν επηρεάζει την συγκέντρωση βρωμοφορμίου.

Για την παραπάνω εξίσωση δεν πραγματοποιήθηκε επαλήθευση με αποτελέσματα αναλύσεων άλλων νερών πλην αυτών που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη, ούτε και υπολογίστηκε ο συντελεστής R^2 . Επιπλέον, όπως φαίνεται και από τον πίνακα των παραμέτρων που εξετάστηκαν, δε λαμβάνεται υπόψη η επίδραση του pH και της θερμοκρασίας στον σχηματισμό των παραπροϊόντων.

3.2.3 Μοντέλο του Adin A. [Adin *et al*, 1991]

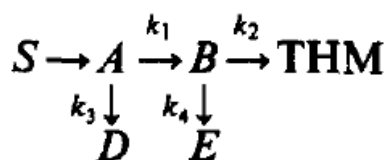
Οι κινητικές εξισώσεις του μελετητή βασίζονται σε αναλύσεις δειγμάτων νερού που προέρχονται από τον ταμιευτήρα Kinneret του Ισραήλ –βασικός τροφοδότης νερού στη χώρα. Χαρακτηριστικό των νερών του ταμιευτήρα είναι ότι εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε βρωμιόντα.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας έρευνας περιλαμβάνει δειγματοληψίες από τον ταμιευτήρα, προσδιορισμό της συγκέντρωσης της οργανικής ύλης, χλωρίωση των δειγμάτων σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες και προσδιορισμό των ενδιάμεσων και τελικών παραπροϊόντων της απολύμανσης στο νερό. Τα εύρη των παραπάνω παραμέτρων αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα, ενώ οι συγκεντρώσεις των THM που μετρήθηκαν φτάνουν έως και 83ppb.

	Br ⁻ (ppm)	FA (ppm)	pH	t (min)	T (°C)	Cl ₂ (ppm)
Εύρος	8	<5	6-8	2-1485	20	1-5

Πίνακας 3- 16 Εύρος μεταβλητών για την προτεινόμενη εξίσωση [Adin *et al*, 1991].

Η παραγωγή THM αντιμετωπίζεται ως μια διαδικασία που ολοκληρώνεται σε πολλά στάδια. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνουν χώρα οι γρήγορες αντιδράσεις του χλωρίου με τους προπομούς της οργανικής ύλης, προς σχηματισμό των χλωριωμένων ενδιάμεσων ενώσεων. Τα προϊόντα του πρώτου σταδίου (οργανοχλωριωμένα ενδιάμεσα) είναι δυνατό να εμπλακούν σε αργές αντιδράσεις σχηματισμού THM ή και άλλων προϊόντων.



Σχήμα 3- 11 Μηχανισμός σχηματισμού THM [Adin *et al*, 1991].

Στην παραπάνω σχηματική απεικόνιση το S αναπαριστά τον προποπό της οργανικής ύλης (πχ χουμικές, φουλβικές ενώσεις), τα A και B είναι τα χλωριωμένα ενδιάμεσα, ενώ τα D –E είναι τα τελικά παραπροϊόντα. Επειδή από τα παραπάνω στάδια το πρώτο (S→A) είναι το πιο γρήγορο και έτσι απλουστευτικά θεωρείται ότι η συγκέντρωση $[S] = [A]_0$.

Η κινητική αντίδραση για τον παραπάνω μηχανισμό σχηματισμού THM είναι η ακόλουθη:

$$[THM] = A_0 K_1 K_2 \left[\frac{I}{(K_1 + K_3)(K_2 + K_4)} + \frac{I}{K_1 + K_3 - K_2 - K_4} \times \left(\frac{I}{K_1 + K_3} e^{-(K_1 + K_3)t} - \frac{I}{K_2 + K_4} e^{-(K_1 + K_3)t} \right) \right]$$

Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω κινητική εξίσωση και τα αποτελέσματα των αναλύσεων και των πειραμάτων χλωρίωσης, ο μελετητής προτείνει την ακόλουθη ημιεμπειρική -ημιθεωρητική εξίσωση πρόβλεψης της συγκέντρωσης THM, με τιμή $R^2=0.84-0.87$.

$$[THM] = \left(4.75 \exp \frac{1.14 \times 10^3}{Cl} \right) A_0 K_1 K_2 \times \left[\frac{I}{(K_1 + K_3)(K_2 + K_4)} + \frac{I}{K_1 + K_3 - K_2 - K_4} \times \left(\frac{I}{K_1 + K_3} e^{-(K_1 + K_3)t} - \frac{I}{K_2 + K_4} e^{-(K_1 + K_3)t} \right) \right] - 10^3 \left(\exp 1.5 \times 10^{-3} Cl \times 52 A_0^2 / Cl^2 \right)$$

Οι τιμές των συντελεστών k_1, k_2, k_3, k_4 για νερά με παρουσία περίσσειας βρωμίου σε θερμοκρασία 20°C και pH = 8 είναι 4.38×10^{-8} , 11.36×10^{-7} , 7.14×10^{-13} ($\mu\text{g/l}$) mi n^{-1} και 0.19min^{-1} αντίστοιχα.

Για την επαλήθευση της προτεινόμενης εξίσωσης έγιναν αναλύσεις σε δείγματα πεδίου από τον ίδιο ταμιευτήρα που χλωριώθηκαν σε περίσσεια βρωμίου και pH 8.0, με δόσεις 2.5ppm και χρόνο επαφής 24 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία ($T=20^\circ\text{C}$). Η τιμή του R^2 που προέκυψε είναι 0.77.

Στο συγκεκριμένο μοντέλο πρόβλεψης, και ενώ η συγκέντρωση των νερών που αναλύονται είναι υψηλές, δεν έγινε συσχέτιση του βρωμίου με την παραγωγή των THM –η συγκέντρωση των βρωμιόντων διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια των αναλύσεων.

3.2.4 Μοντέλο του Gang DD [Gang *et al*, 2002]

Οι προτεινόμενες εξισώσεις πρόβλεψης του σχηματισμού παραπροϊόντων, αναφέρονται σε επιφανειακά νερά από λίμνες και ποτάμια στο Missouri των ΗΠΑ (Garden City, Maysville, Vandalia, Missisipi R.). Τα δείγματα που συλλέχθηκαν υποβλήθηκαν σε εργαστηριακής κλίμακας πειράματα κροκιδώσης- καθίζησης και χλωρίωσης. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων καθώς και οι εργαστηριακές συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά την επεξεργασία τους φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα. Το εύρος των τιμών DOC αφορά το σύνολο των δειγμάτων –φυσικά νερά και επεξεργασμένα με κροκιδωτικό (θεικό αργίλιο).

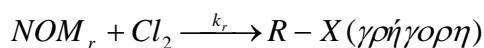
	DOC (ppm)	UV254 (cm^{-1})	pH	t(hr)	T($^\circ\text{C}$)	Cl_2 (ppm)	Cl_{res} (ppm)
Εύρος	2.80-9.89	0.0284-0.1574	8.0 \pm 0.2	1-120	25	3.6-12.2	1.0 \pm 0.5

Πίνακας 3- 17 Εύρος μεταβλητών για τις προτεινόμενες εξισώσεις [Gang *et al*, 2002].

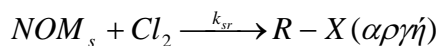
Οι τιμές των TTHM που μετρήθηκαν, στα νερά που δεν είχαν επεξεργαστεί με κροκιδωτικό έφτασαν μέχρι 390ppb, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τα νερά που είχαν υποστεί κροκιδώση πριν τη χλωρίωση ήταν περίπου 150ppb.

Για την ανάπτυξη των εξισώσεων πρόβλεψης, θεωρείται ότι ο σχηματισμός των παραπροϊόντων χλωρίωσης συνδέεται με την κατανάλωση του χλωρίου στο υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα αναφέρονται δύο βήματα σχηματισμού DBP, μια γρήγορη και μια αργή αντίδραση κατανάλωσης

χλωρίου. Οι χημικές αντιδράσεις κατανάλωσης χλωρίου (ακαριαία και αργή) με τις αντίστοιχες κινητικές εξισώσεις (πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση χλωρίου) αναφέρονται στη συνέχεια.



$$\frac{\partial c_r}{\partial t} = -k_r \times c$$



$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -k_s \times c$$

Με ολοκλήρωση των παραπάνω κινητικών εξισώσεων προκύπτει η δυναμική εξίσωση πρόβλεψης της συγκέντρωσης του χλωρίου.

$$c(t) = c_0 \{ f e^{-k_r t} + (1-f) e^{-k_s t} \}$$

Από την παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη τη θεώρηση του μελετητή ότι ο ρυθμός σχηματισμού των παραπροϊόντων χλωρίωσης (DBPs) είναι ευθέως ανάλογος του ρυθμού κατανάλωσης χλωρίου, προτείνονται οι ακόλουθες αντιδράσεις πρόβλεψης της συγκέντρωσης των παραπροϊόντων απολύμανσης στο νερό.

$$DBP = D \bullet Co (1 - f e^{-k_r t} - (1-f) e^{-k_s t})$$

$$THM = a Co (1 - f e^{-k_r t} - (1-f) e^{-k_s t})$$

όπου,

D είναι ο συντελεστής σχηματισμού DBPs, δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης των DBPs που παράγονται (ppb) προς τη συγκέντρωση του χλωρίου που καταναλώθηκε (ppm),

a, είναι ο συντελεστής σχηματισμού THM, δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης των THM που παράγονται (ppb) προς τη συγκέντρωση του χλωρίου που καταναλώθηκε (ppm) [28.64-48.14],

f, το ποσοστό του απαιτούμενου χλωρίου που συνεισφέρει στην γρήγορη αντίδραση [0.293 - 0.410],

k_r , η σταθερά της γρήγορης αντίδρασης [1.246-2.208],

k_s , η σταθερά της αργής αντίδρασης [0.0107-0.0264 (h^{-1})]

Η τιμή του συντελεστή a προσδιορίστηκε με επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων THM με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης. Οι υπόλοιπες παράμετροι υπολογίστηκαν μέσω της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της συγκέντρωσης χλωρίου με την δυναμική εξίσωση πρόβλεψης της συγκέντρωσης χλωρίου.

Στην παρούσα έρευνα πολλές παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές κατά την επεξεργασία των δειγμάτων, με αποτέλεσμα η επίδρασή τους στον σχηματισμό των παραπροϊόντων να μην περιλαμβάνεται στις προτεινόμενες εξισώσεις. Οι τιμές των pH, Cl_{res} και θερμοκρασία (όπως φαίνονται στον πίνακα των χαρακτηριστικών των νερών) επελέγησαν από τον ερευνητή ως αντιπροσωπευτικές για τα δεδομένα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού της Πολιτείας. Σε περίπτωση χρήσης των εξισώσεων για νερά που επεξεργάζονται σε διαφορετικές συνθήκες το μοντέλο δεν θεωρείται αξιόπιστο. Επιπλέον δεν γίνεται καμία αναφορά στον μηχανισμό δράσης του βρωμίου προς σχηματισμό παραπροϊόντων απολύμανσης, γι' αυτό και σε νερά πλούσια σε βρώμιο, η

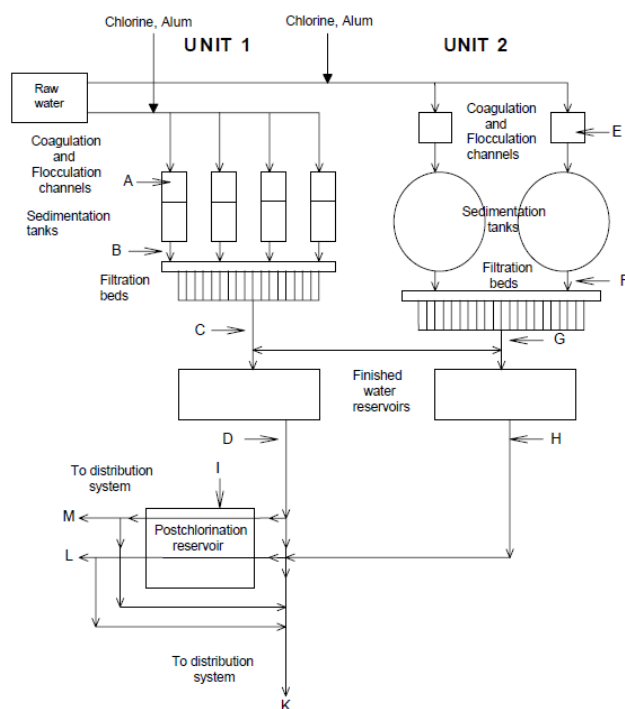
χρήση των εξισώσεων που προτείνονται, πιθανόν να μην επαρκούν για την εκτίμηση των ολικών συγκεντρώσεων που σχηματίζονται.

Τέλος επισημαίνεται ότι η χρήση των εξισώσεων αφορά αποκλειστικά επιφανειακά νερά, αφού η συσχέτιση του δείκτη απαίτησης χλωρίου με τον σχηματισμό παραπροϊόντων δεν ισχύει για τα υπόγεια νερά. Συγκεκριμένα η παρουσία αναγωγικών στοιχείων (πχ Fe^{+2} , Mn^{+2} , S^{+2}) στα υπόγεια νερά έχει ως αποτέλεσμα την αντίδραση του χλωρίου με τα παραπάνω, χωρίς τον σχηματισμό των παραπροϊόντων.

3.2.5 Μοντέλο των Golfinopoulos SK, Arhonditsis GB. [Golfinopoulos & Arhonditsis, 2002]

Οι εξισώσεις που αναπτύσσονται αφορούν νερά που προέρχονται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού του Γαλατσίου και του Μενιδίου στην Αθήνα. Επισημαίνεται ότι η ποιότητα των νερών που τροφοδοτούν τις παραπάνω εγκαταστάσεις επεξεργασίας είναι διαφορετική. Η εγκατάσταση Μενιδίου τροφοδοτείται κυρίως από τον ταμιευτήρα του Μόρνου, ενώ εκείνη του Γαλατσίου από τις λίμνες του Μαραθώνα και της Υλίκης και περιστασιακά από υδρογεωτρήσεις.

Τα σημεία δειγματοληψίας στις εγκαταστάσεις απεικονίζονται στο ακόλουθο σχήμα, ενώ πραγματοποιήθηκαν και δειγματοληψίες σε ανεπεξέργαστα νερά.



Σχήμα 3- 12 Τα σημεία δειγματοληψίας στις EEN [Golfinopoulos & Arhonditsis, 2002].

Οι τιμές των TTHM που μετρήθηκαν στις παραπάνω εγκαταστάσεις, ήταν 6-34ppb για τη μονάδα του Μενιδίου και 15-82ppb για εκείνη του Γαλατσίου.

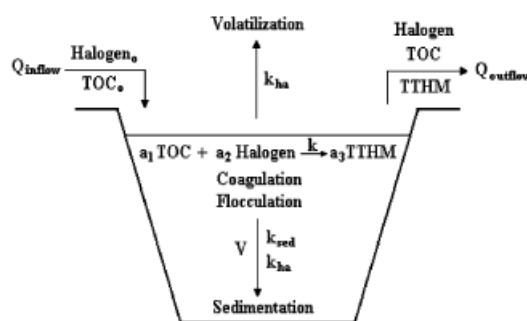
Εκτός από μετρήσεις της συγκέντρωσης των παραπροϊόντων απολύμανσης, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις pH, Br, TOC, Cl_{res} και θερμοκρασίας, ενώ για την τιμή των εφαρμοζόμενων δόσεων χλωρίου χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των εγκαταστάσεων (άθροισμα δόσης προ-χλωρίωσης και μετα -χλωρίωσης). Η συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου ήταν ανιχνεύσιμη μόνο στα νερά των

εγκαταστάσεων Γαλατσίου, πιθανόν λόγω της εποχιακής διείδυσης θαλασσινού νερού στον υδροφόρο από τον οποίο τροφοδοτούνται οι υδρογεωτρήσεις.

	Br ⁻ (ppm)	TOC (ppm)	pH	T (°C)	Cl _{dose} (ppm)	Cl _{res} (ppm)
Εύρος	0.31-1.30	0.07-0.24	7.3-8.4	8-23	2.0-3.4	0.24-1.75

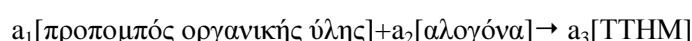
Πίνακας 3- 18 Εύρος μεταβλητών για την προτεινόμενη εξίσωση [Golfinopoulos & Arhonditsis, 2002].

Η βασική ιδέα για την ανάπτυξη του κινητικού μοντέλου είναι η προσομοίωση της εγκατάστασης επεξεργασίας με έναν αντιδραστήρα μικτής ροής. Η συγκέντρωση των αλογόνων στα μη επεξεργασμένα νερά (στην είσοδο του αντιδραστήρα) είναι το άθροισμα των ιόντων βρωμίου και της δόσης χλωρίου, ενώ στα επεξεργασμένα (έξοδος του αντιδραστήρα) είναι το άθροισμα των ιόντων βρωμίου και του υπολειμματικού χλωρίου.



Σχήμα 3- 13 Διαγράμματα ροών των TOC, αλογόνων και TTHM στις EEN (προσομοίωση με αντιδραστήρα μικτής ροής) [Golfinopoulos & Arhonditsis, 2002].

Ο σχηματισμός των TTHM στον αντιδραστήρα περιγράφεται με την ακόλουθη αντίδραση.



και εφαρμόζοντας μοντέλο ροής πλήρους ανάμιξης, προκύπτουν δυναμικές εξισώσεις πρόβλεψης τόσο των TTHM που παρατίθεται, όσο και του TOC και των αλογόνων.

$$\frac{V\partial[TTHM]}{\partial t} = -Q_{outflow}[TTHM] + kVa_3[TOC]^{a_1}[halogen]^{a_2}$$

Οι βέλτιστες τιμές των στοιχειομετρικών συντελεστών της αντίδρασης σχηματισμού –όπως προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων στα νερά της μελέτης- είναι $(a_1, a_2, a_3) = (0.6, 0.5, 0.2)$. Η σταθερά k , που εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία και το pH, λαμβάνει τιμές $0.04-0.19 \text{ mg/l}^{-0.1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Ο ημερήσιος χρόνος αντίδρασης για την παραπάνω εξίσωση πρόβλεψης, προτείνεται να υπολογιστεί διαιρώντας το μέσο όγκο νερού στα διάφορα στάδια επεξεργασίας (V) με το μέσο ρυθμό ροής της συγκεκριμένης μέρας. Με στατιστική επεξεργασία των ημερήσιων χρόνων αντίδρασης που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα παραπάνω για κάθε ημέρα δειγματοληψίας, προέκυψε ότι ο μέσος χρόνος αντίδρασης για τις δύο μονάδες επεξεργασίας είναι 3.5-4.0 ώρες.

Για τη σύγκριση των τιμών που προβλέφθηκαν από την εξίσωση με τις πραγματικές τιμές, χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης απόκλισης της εκτιμώμενης από την πειραματική τιμή έως $\pm 15\%$ (I_{15}). Η

τιμή του δείκτη για τις εγκαταστάσεις Μενιδίου είναι $I_{15_MEN} = 87\%$ και για εκείνες του Γαλατσίου $I_{15_ΓΑΛ} = 78\%$.

3.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΜΣ

3.3.1 Μεθοδολογία ανάλυσης.

3.3.1.1 Στατιστική ανάλυση των υπολογισμένων από τις εξισώσεις τιμών ΤΤΗΜ.

Στην παρούσα ενότητα επιχειρείται η αξιολόγηση εξισώσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω, όσον αφορά την ικανότητά τους να προβλέπουν τις συγκεντρώσεις ΤΤΗΜ. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είναι ίδια με αυτή που εφαρμόστηκε και στο δεύτερο κεφάλαιο. Συνοπτικά αναφέρονται τα ακόλουθα στάδια ανάλυσης:

α. επιλέχθηκαν τρεις βάσεις δεδομένων (των Amy *et al*, 1998, Nokes *et al*, 1999 και της Καμπιώτη, 2000), με αποτελέσματα μετρήσεων ΤΤΗΜ, ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών καθώς και λοιπών παραμέτρων που εφαρμοστήκαν κατά την απολύμανσή τους. Τα χαρακτηριστικά τους και αναλυτικά οι τιμές των μεταβλητών αναφέρονται στην σχετική ενότητα παρακάτω,

β. εφαρμόστηκαν οι τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών (ποιοτικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά) σε εξισώσεις πρόβλεψης (εμπειρικά μοντέλα που αναφέρονται στη συνέχεια)

γ. το πλήθος των τιμών που προβλέφθηκαν από το κάθε μοντέλο και των πραγματικών τιμών μέτρησης, επεξεργάστηκε στατιστικά.

Έγινε υπολογισμός των αποκλίσεων πραγματικών –θεωρητικών τιμών:

$$I = \frac{[\text{υπολογισμένη_τιμή}] - [\text{πειραματική_τιμή}]}{[\text{πειραματική_τιμή}]} \times 100\%$$

και υπολογίστηκαν οι σχετικές συχνότητες εμφάνισης (F'_x), με τον τρόπο που αναλυτικά περιγράφηκε στο 2^ο Κεφάλαιο.

δ. Υπολογίστηκαν οι τιμές του συντελεστή R^2 για κάθε εξίσωση υπολογισμού παραπροϊόντων, σύμφωνα με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2. Για τον υπολογισμό του R^2 χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή «Γραμμή τάσης» του Excel, με την οποία υπολογίζεται αυτόματα ο αντίστοιχος R^2 πάνω στα διάγραμμα διασποράς των υπολογισμένων – πειραματικών τιμών των συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων.

Λαμβάνοντας υπόψη τις ανάγκες της παρούσας έρευνας και αντίστοιχες περιπτώσεις από τη βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης I (Golfiporoulos *et al*, 1998, Morrow *et al*, 1987, Καμπιώτη, 2000), επιλέχθηκε να υπολογιστούν τρία % ποσοστά εμφάνισης τιμών απόκλισης των υπολογισμένων από τις πραγματικές τιμές: $\pm 25\%$, $\pm 35\%$ και $\pm 50\%$.

3.3.1.2 Οι βάσεις δεδομένων των THM και των προπομπών σχηματισμού τους.

Όσον αφορά τις βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν, αναλυτικά οι τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών και των THM αναφέρονται στις αντίστοιχες παραπομπές του πίνακα. Στον ακόλουθο πίνακα περιέχεται μια συνοπτική παρουσίαση του εύρους των τιμών των παραμέτρων.

	t(h)	Cl ₂ (ppm)	Br ⁻ (ppb)	TOC/DOC (ppm)	UV (cm ⁻¹)	pH	T (°C)	THM (ppb)	Παραπομπή
AMY	2-168	1.8- 14.3	20-420	3.6-5.7	0.1-0.2	6.5-8.5	15-25	58-305	Figure 5.1 & Table 3.1, EPA-Amy et al, 1998
ΚΑΜΠΙΩΤΗ	0.5-72	0.4-1.4	0-1043	0.1-1.02	0.001-0.02	7	20	0-32	Table 1./ annex1, Καμπιώτη 2000
NOKES	6-168	1-5	50-800	0.6-4.2	0.01-0.16	6.9-8.4	13-23	15-173	Tables 1-3, Nokes 1999

Πίνακας 3- 19 Οι βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο αξιοπιστίας των εξισώσεων Amy *et al*, 1998, Nokes *et al*, 1999, Καμπιώτη, 2000].

Επισημαίνεται ότι η βάση δεδομένων του Amy 98, αφορά νερά από εγκαταστάσεις επεξεργασίας (EEN) στις ΗΠΑ, του Nokes νερά που τροφοδοτούν το δίκτυο πόσιμου νερού στη Ν. Ζηλανδία, ενώ εκείνη της Καμπιώτη υδατικά διαλύματα χουμικών οξέων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Τα δείγματα νερών από τις EEN λήφθηκαν σε σημείο της εισροής στις εγκαταστάσεις (πριν υποστούν επεξεργασία –απολύμανση) και στη συνέχεια στο εργαστήριο υποβλήθηκαν σε πειράματα χλωρίωσης.

Όπως διαπιστώθηκε στην ενότητα παρουσίασης των εξισώσεων πρόβλεψης, οι ανεξάρτητες μεταβλητές των εξισώσεων παρουσιάζουν ποικιλία, όσον αφορά τους προπομπούς οργανικής ύλης που λαμβάνουν υπόψη. Επιπλέον κάθε μελετητής που οργανώνει μια πειραματική έρευνα, επιλέγει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών που θα εξετάσει, με κριτήριο τον στόχο της μελέτης του αλλά και τη διαθεσιμότητα εξοπλισμού και υλικών. Συγκεκριμένα για τις παραπάνω βάσεις δεδομένων, στις περιπτώσεις που δεν υπήρχαν αποτελέσματα μετρήσεων για την απορρόφηση UV (παράμετρος που χρησιμοποιείται σε κάποιες εξισώσεις), έγινε υπολογιστική εκτίμηση της παραμέτρου, βάσει της σχέσης

$$UV_{254}=0.019*TOC+0.0013 [26],$$

Η παραπάνω σχέση προέκυψε από γραμμική συσχέτιση αποτελεσμάτων μετρήσεων της συγκέντρωσης ολικού οργανικού άνθρακα και των αντίστοιχων τιμών UV_{254} , σε επιφανειακά και υπόγεια νερά της Κρήτης και παρουσιάζει συντελεστή $R^2=0.84$.

Τέλος επισημαίνεται ότι για τους ίδιους λόγους, θεωρήθηκε ότι $DOC \approx TOC$. Η παραδοχή αυτή δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα, αφού συνήθως στα νερά η συγκέντρωση του DOC πλησιάζει το 90- 99% της συγκέντρωσης TOC [Sohn *et al*, 2004, Κουτσάκη, 2001].

3.3.1.3 Εξισώσεις πρόβλεψης TTHM

Οι εξισώσεις πρόβλεψης που επιλέχθηκε να αξιολογηθούν σύμφωνα με τα παραπάνω αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα και είναι στο σύνολό τους εμπειρικές εξισώσεις.

SERODES (ppb)	$TTHMs = 21.2 + 2.447 * Cl_2 + 0.499 * t$
URANO (ppb)	$TTHMs = 8.2 * 10^{-4} * (pH - 2.8) * [TOC] * [Cl_2]^{0.25} * t^{0.36}$
EPA98 (ppb)	$TTHMs = 10^{-1.385} * DOC^{1.098} * (Cl_2)^{0.152} * (Br^-)^{0.068} * T^{0.609} * (pH)^{1.601} * t^{0.263}$
EPA [1998 coag water](ppb)	$TTHMs = 10^{0.518} * DOC^{0.801} * (Cl_2)^{0.261} * (Br^-)^{0.223} * t^{0.264}$
EPA[1987] (μmole/l)	$TTHM = 0.00309 * (TOC * UVA)^{0.44} * (Cl_2)^{0.409} * (Br^- + I)^{0.0358} * T^{1.06} * (pH - 2.6)^{0.715} * t^{0.26}$
SOHN [1] (ppb)	$TTHMs = 0.42(UVA)^{0.482} * (Cl_2)^{0.339} * (Br^-)^{0.023} * T^{0.617} * (pH)^{1.609} * t^{0.261}$
SOHN [1 coagulated water] (ppb)	$TTHMs = 75.7(UVA)^{0.593} * (Cl_2)^{0.332} * (Br^-)^{0.060} * t^{0.264}$
SOHN [2] (ppb)	$TTHMs = 0.283 * (DOC * UVA)^{0.421} * (Cl_2)^{0.145} * (Br^-)^{0.041} * T^{0.614} * (pH)^{1.606} * t^{0.26}$
SOHN [2 coag. water] (ppb)	$TTHMs = 23.9 * (DOC * UVA)^{0.403} * (Cl_2)^{0.225} * (Br^-)^{0.141} * t^{0.264}$
HONG (ppb)	$TTHMs = 10^{-1.375} * t^{0.258} * ([Cl_2] / DOC)^{0.194} * (pH)^{1.695} * T^{0.507} * (Br^-)^{0.218}$
OMARI (ppb)	$TTHMs = 4.527 * t^{0.127} * [Cl_2]^{0.598} * [TOC]^{0.596} * [Br^-]^{0.103} * pH^{0.66}$
ΚΑΜΠΙΩΤΗ (μmol/l)	$TTHMs = 0.00309 * [TOC]^{0.299} * (UV_{254})^{0.758} * [Cl_2]^{0.117} * t^{0.429} * T^{1.06} * (pH - 2.6)^{0.715} * (Br^- + I)^{3.588}$

Πίνακας 3- 20 Οι εξισώσεις πρόβλεψης TTHM, στις οποίες πραγματοποιήθηκε έλεγχος με τις βάσεις δεδομένων του πίνακα 3-19.

Τα κριτήρια επιλογής των εξισώσεων του πίνακα, συνοψίζονται στις ακόλουθες προτάσεις:

- Δόθηκε προτεραιότητα σε εξισώσεις που περιέχουν τη συγκέντρωση βρωμιούχων ως ανεξάρτητη μεταβλητή. Το παραπάνω εξηγείται, λαμβάνοντας υπόψη το ότι στόχος της διαδικασίας αξιολόγησης είναι να επιλεγεί μια εξίσωση που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε νερά που περιέχουν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις βρωμιούχων. Επιπλέον η συγκέντρωση των βρωμιούχων στα νερά επηρεάζει σημαντικά την τελική συγκέντρωση των ΤΗΜ στο νερό [Καμπιώτη, 2000].

- Η εξίσωση πρόβλεψης είναι θεμιτό να περιλαμβάνει ως ανεξάρτητη μεταβλητή τον χρόνο αντίδρασης (δυναμικές εξισώσεις), επειδή ο χρόνος είναι χαρακτηριστικός σε κάθε σύστημα επεξεργασίας –διανομής και η συσχέτιση του με τον σχηματισμό ΤΗΜ είναι ισχυρή. Ο χρόνος αντίδρασης είναι βασικό λειτουργικό χαρακτηριστικό των εγκαταστάσεων επεξεργασίας και των δικτύων διανομής που δύσκολα αλλάζει κατά τη λειτουργία ενός συστήματος, αφού καθορίζεται από τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος (πχ μήκος δικτύου διανομής).

- Δεν επιλέχθηκαν εξισώσεις που περιλαμβάνουν εξεζητημένες παραμέτρους ως προπομπούς, όπως η χλωροφύλλη, ο δείκτης φθορισμού κλπ. Μετρήσεις τέτοιων χαρακτηριστικών, δεν είναι συνήθεις σε έρευνες που μελετούν τον σχηματισμό παραπροϊόντων απολύμανσης, με αποτέλεσμα την δυσκολία εύρεσης βάσεων δεδομένων τέτοιων μετρήσεων στη βιβλιογραφία.

Στον παραπάνω πίνακα δεν αναφέρονται εξισώσεις κινητικών μοντέλων πρόβλεψης. Οι εξισώσεις αυτές περιλαμβάνουν κυρίως κινητικούς συντελεστές, οι τιμές των οποίων προήλθαν από επεξεργασία αποτελεσμάτων μετρήσεων συγκεκριμένης ποιότητας νερών και σε συγκεκριμένες συνθήκες απολύμανσης. Επιπλέον κατά την ανάπτυξη αυτών των μοντέλων –όπως φαίνεται σε προηγούμενη ενότητα- συνήθως αναλύεται ένας μηχανισμός σχηματισμού παραπροϊόντων και όχι η συνδυαστική δράση πολλών παραγόντων ταυτόχρονα. Για τους παραπάνω λόγους δεν κρίθηκε σκόπιμος ο έλεγχος των κινητικών μοντέλων σε νερά διαφορετικής ποιότητας από εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάπτυξή τους.

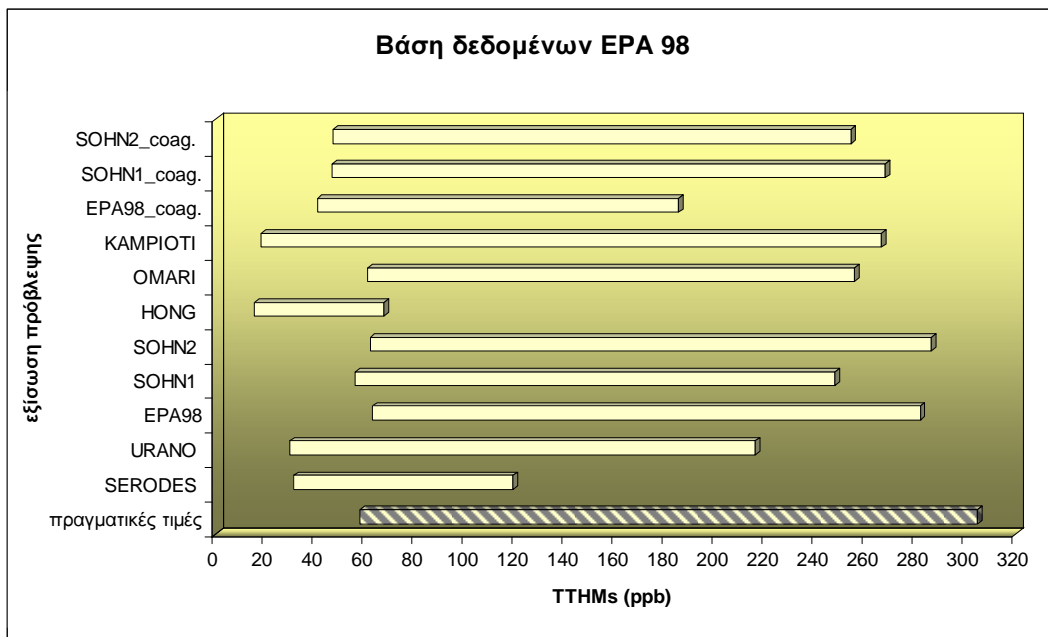
3.3.2 Έλεγχος με τη βάση δεδομένων του Amy [Amy *et al*, 1998].

Η βάση δεδομένων της EPA [Amy *et al*, 1998] που χρησιμοποιήθηκε, συνίσταται από σαράντα δύο συνδυασμούς τιμών της μορφής:

$$TTHMs = f(DOC, UV, Br^-, pH, t, Cl_{\delta\delta\sigma\eta}, T)$$

Οι μετρήσεις αφορούν νερά από την εισροή εγκαταστάσεων επεξεργασίας, που τροφοδοτούνται από τον ταμιευτήρα Harwood Mill και τον ποταμό Verde.

Οι σαράντα δύο συνδυασμοί των ανεξάρτητων μεταβλητών της βάσης δεδομένων εφαρμόστηκαν διαδοχικά στις έντεκα εξισώσεις. Με τη διαδικασία αυτή προέκυψαν έντεκα υποσύνολα ΤΗΜ, με πλήθος σαράντα δύο τιμές, έκαστο. Τα εύρη των τιμών ΤΗΜ που υπολογίστηκαν μέσω των εξισώσεων φαίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Πίνακας 3- 21 Οι πραγματικές και οι υπολογισμένες τιμές βάσει των εξισώσεων (πηγή αποτελεσμάτων μετρήσεων: EPA1998).

Αναλυτικά όλες οι τιμές πρόβλεψης κάθε εξίσωσης καθώς και οι τιμές των μετρήσεων απεικονίζονται στο παράρτημα.

Όπως προαναφέρθηκε για την αξιολόγηση των εξισώσεων θα χρησιμοποιηθεί ο δείκτης απόκλισης I και οι αθροιστικές σχετικές συχνότητες εμφάνισης F'_{25} , F'_{35} , F'_{50} .

	ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΤΗΜ										
	SERODES	URANO	EPA 98	EPA98coag	SOHN1	SOHN 1_coag	SOHN2	SOHN 2_coag	HONG	OMARI	KAMPIOTI
F'_{25}	2%	17%	86%	38%	74%	86%	86%	81%	0%	69%	12%
F'_{35}	2%	26%	93%	64%	86%	90%	90%	98%	0%	93%	24%
F'_{50}	14%	83%	98%	98%	98%	98%	98%	98%	0%	98%	48%

Πίνακας 3- 22 Κατανομή συχνοτήτων της μεταβλητής I «απόκλιση υπολογισμένης-πειραματικής τιμής ΤΗΜ» από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων όλων των εξισώσεων με τις μετρήσεις της EPA 98.

Υψηλότερα ποσοστά στο σύνολο [-25% +25%] εμφανίζουν οι προβλέψεις με την εξίσωση της EPA 98 για μη επεξεργασμένα νερά, εκείνη του Sohn με προπομπό την UV για τα επεξεργασμένα νερά (1 coag) καθώς και την εξίσωση του Sohn με προπομπό DOC*UV για τα μη επεξεργασμένα νερά (Sohn 2). Τα υψηλότερα ποσοστά F'_{35} συγκεντρώνουν οι EPA 98, Sohn 2 για επεξεργασμένα νερά και Omari, ενώ οι F'_{50} για όλες οι εξισώσεις πλην των Καμπιώτη, Serodes και Hong, κυμαίνονται σε ποσοστά άνω του 83%.

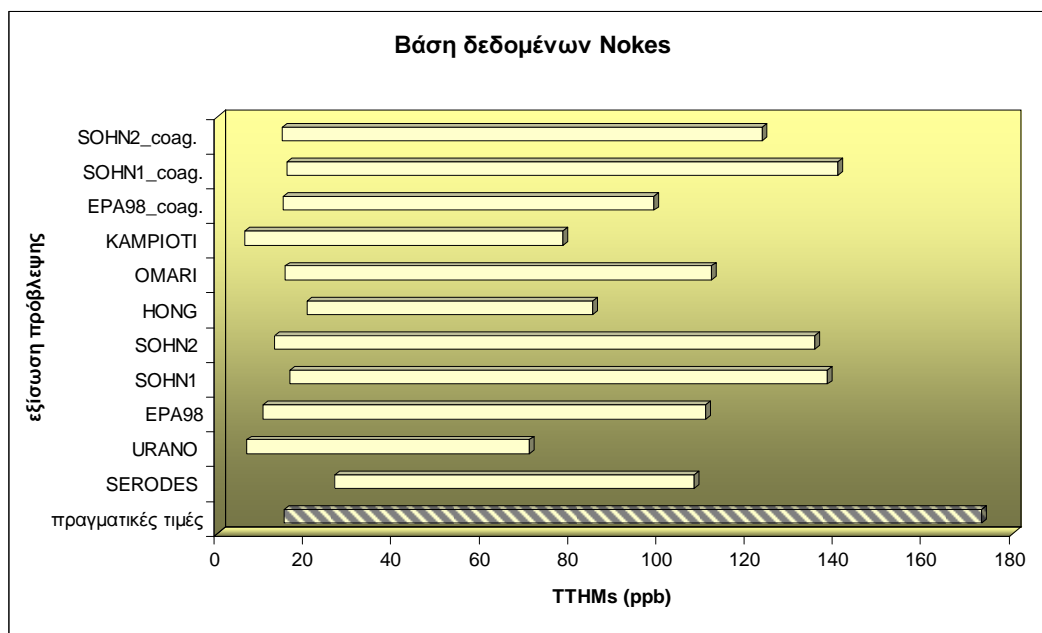
3.3.3 Έλεγχος με τη βάση δεδομένων του Nokes [Nokes *et al*, 1999].

Η βάση δεδομένων του Nokes, περιλαμβάνει αποτελέσματα αναλύσεων από δέκα επιφανειακά νερά, έξι υπόγεια και ένα που προέρχεται από μίξη επιφανειακών –υπογείων νερών. Τα παραπάνω

νερά αποτελούν τις πηγές τροφοδοσίας του δικτύου πόσιμου νερού στο North Island της Ν. Ζηλανδίας. Η βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από δεκαεπτά συνδυασμούς τιμών της μορφής:

$$TTHMs = f(TOC, UV, Br^-, pH, t, Cl_{\text{δόση}}, T)$$

Αντίστοιχα με παραπάνω, με εφαρμογή των εξισώσεων πρόβλεψης προέκυψαν έντεκα υποσύνολα τιμών ΤΤΗΜ, με δεκαεπτά στοιχεία το καθένα. Τα εύρη τιμών ΤΤΗΜ του κάθε υποσυνόλου απεικονίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 3- 22 Οι πραγματικές τιμές και οι υπολογισμένες βάση των εξισώσεων (πηγή αποτελεσμάτων μετρήσεων: Nokes *et al*, 1999)

Οι αθροιστικές συχνότητες εμφάνισης F'_{25} , F'_{35} , F'_{50} που υπολογίστηκαν για τις τιμές απόκλισης εκτιμώμενης- πραγματικής τιμής παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

	ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΤΗΜ										
	SERODES	URANO	EPA 98	EPA98_coag	SOHN1	SOHN1_coag	SOHN2	SOHN2_coag	HONG	OMARI	KAMPIOTI
F'_{25}	35%	6%	41%	24%	47%	47%	59%	41%	24%	35%	6%
F'_{35}	41%	18%	53%	65%	65%	65%	65%	71%	41%	41%	12%
F'_{50}	53%	47%	82%	76%	82%	88%	94%	82%	53%	82%	24%

Πίνακας 3- 23 Κατανομή συχνοτήτων της μεταβλητής I «απόκλιση υπολογισμένης-πειραματικής τιμής ΤΗΜ» από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων όλων των εξισώσεων με τις μετρήσεις των Nokes *et al*, 1999.

Συγκριτικά βέλτιστες αποδόσεις στο σύνολο [-25%, +25%] παρουσιάζουν οι προβλέψεις ΤΗΜ με την εξίσωση του Sohn για μη επεξεργασμένα νερά με προπομπό το γινόμενο $DOC \cdot UV$ (Sohn 2), καθώς και με τις εξισώσεις του Sohn με προπομπό την UV, για επεξεργασμένα και μη νερά (Sohn 1). Επιπλέον η εξίσωση Sohn 2 παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης σφάλματος πρόβλεψης έως $\pm 50\%$.

3.3.4 Έλεγχος με τη βάση δεδομένων της Καμπιώτη [Καμπιώτη, 2000].

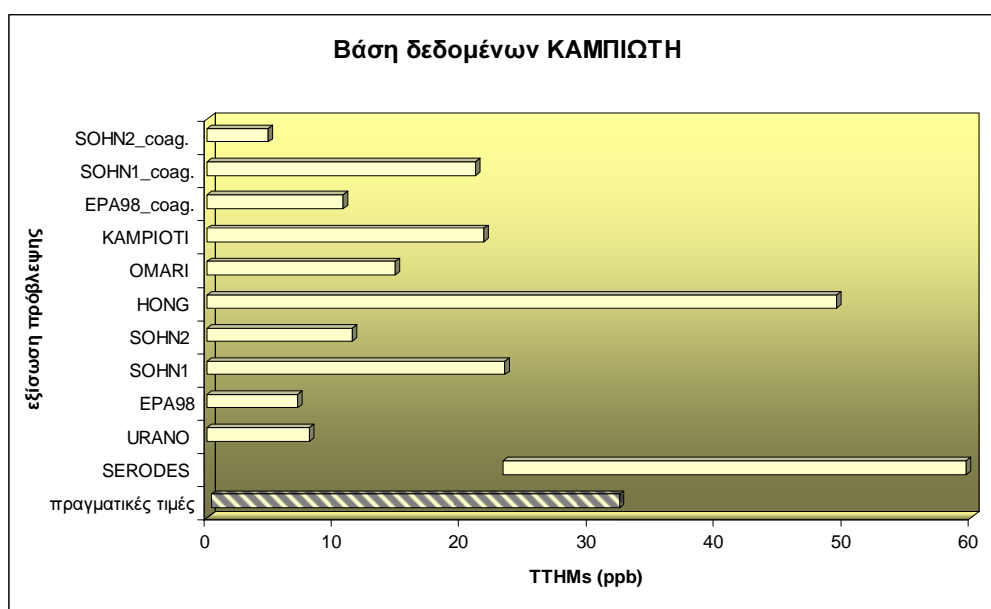
Η βάση δεδομένων της Καμπιώτη που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της αξιολόγησης των εξισώσεων πρόβλεψης, διαφέρει από τις δύο προηγούμενες καθώς αφορά υδατικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με χουμικά οξέα του εμπορίου. Συγκεκριμένα πρόκειται για πρότυπα χουμικά οξέα της Aldrich που διαλύθηκαν σε νερό υψηλής καθαρότητας Modulab της US-Filter και έχουν εμπλουτιστεί με ιόντα βρωμίου, νιτρικών και θεικών (Καμπιώτη, 2000, §4.3.1).

Η βάση δεδομένων που διαμορφώθηκε από μέρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων που έγιναν στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής, περιλαμβάνει είκοσι δύο συνδυασμούς τιμών της μορφής

$$TTHMs = f(T\text{ OC}, UV, Br^-, pH, t, Cl_{\text{δόση}}, FAC)$$

Για να υπάρχει πληρότητα των ανεξάρτητων μεταβλητών η θερμοκρασία θεωρήθηκε ίση με 20°C.

Με εφαρμογή των εξισώσεων πρόβλεψης προέκυψαν έντεκα υποσύνολα τιμών THM, με είκοσι δύο στοιχεία το καθένα, όπως απεικονίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 3- 23 Οι πραγματικές τιμές και οι υπολογισμένες βάση των εξισώσεων (πηγή αποτελεσμάτων μετρήσεων: Καμπιώτη, 2000)

Οι αθροιστικές συχνότητες εμφάνισης F'_{25} , F'_{35} , F'_{50} για τις τιμές απόκλισης εκτιμώμενης-πραγματικής τιμής παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

	ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ TTHM										
	SERODES	URANO	EPA 98	EPA98_coag	SOHN1	SOHN1_coag	SOHN2	SOHN2_coag	HONG	OMARI	ΚΑΜΠΙΟΤΙ
F'_{25}	0%	5%	9%	0%	50%	50%	9%	5%	0%	45%	5%
F'_{35}	0%	9%	9%	5%	64%	64%	14%	5%	0%	55%	9%
F'_{50}	0%	9%	14%	5%	68%	68%	36%	9%	0%	68%	18%

Πίνακας 3- 24 Κατανομή συχνοτήτων της μεταβλητής I «απόκλιση υπολογισμένης-πειραματικής τιμής THM» από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων όλων των εξισώσεων με τις μετρήσεις της Καμπιώτη, 2000.

Οι βέλτιστες αποδόσεις σύμφωνα με τις τιμές της F'_{25} , αφορούν τις εξισώσεις του Sohn με προπομπό την UV, για επεξεργασμένα και μη επεξεργασμένα νερά (Sohn 1), καθώς και την εξίσωση του Omari. Επιπλέον για τις προβλέψεις των παραπάνω εξισώσεων σημειώνονται οι μέγιστες τιμές και για τις F'_{35} και F'_{50} .

3.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

α. Στη βιβλιογραφία προτείνονται πάνω από εκατόν δεκαοκτώ εμπειρικές και κινητικές εξισώσεις πρόβλεψης παραπροϊόντων απολύμανσης. Η πλειοψηφία των εξισώσεων είναι εμπειρικές.

β. Επιλέχθηκε να γίνει αξιολόγηση κάποιων από τις εμπειρικές εξισώσεις πρόβλεψης ΤΗΜ, με τρεις ομάδες αποτελεσμάτων από πειράματα χλωρίωσης σε διαφορετικής ποιότητας νερά. Αναλυτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων με κάθε ομάδα μετρήσεων ξεχωριστά παρατίθενται στους πίνακες 3-22 έως και 3-24.

Με τις τρεις ομάδες μετρήσεων είναι δυνατό να διαμορφωθεί μια μεγαλύτερη- συνολική βάση δεδομένων με 81 εγγραφές αποτελεσμάτων της μορφής:

$$TTHMs = f(TOC, UV, Br, pH, t, Cl_{\delta\sigma\eta})$$

Εφαρμόζοντας τις παραμετρικές τιμές της συνολικής βάσης δεδομένων στις εξισώσεις, λαμβάνονται τα ακόλουθα συγκεντρωτικά αποτελέσματα αξιολόγησης. Στο στάδιο αυτό γίνεται στατιστικός έλεγχος και της εξίσωσης της EPA του 1987, η οποία χρησιμοποιείται από το εμπορικό λογισμικό πρόβλεψης παραπροϊόντων απολύμανσης στο νερό, το WatPro της Hydromatics Inc., που θα χρησιμοποιηθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Τα συγκεντρωτικά στατιστικά αποτελέσματα για εννέα από τις εξισώσεις που εξετάστηκαν είναι:

Εύρος απόκλισης	Εξισώσεις υπολογισμού ΤΗΜ								
	EPA 98	EPA98_coag	SOHN 1	SOHN1_coag	SOHN2	SOHN2_coag	OMARI	EPA 87	ΚΑΜΠΙΩΤΗ
± 0.25	54%	31%	60%	67%	59%	57%	56%	40%	7%
± 0.50	75%	89%	88%	85%	90%	90%	86%	72%	30%
M.O. Απόκλισης Πραγμ. – Υπολ. [ΤΗΜ]	-0.19	-0.24	0.07	-0.01	-0.11	-0.16	-0.03	-0.26	-0.53

Πίνακας 3- 25 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των εμπειρικών εξισώσεων υπολογισμού [ΤΗΜ].

Ο μέσος όρος απόκλισης των υπολογισμένων από τις πραγματικές τιμές, εκτιμάται ότι δεν είναι αντιπροσωπευτικός δείκτης της συμπεριφοράς μιας εξίσωσης, αφού δεν δίνει στοιχεία της ομοιογένειας των επιμέρους αποκλίσεων. Για παράδειγμα, ο μέσος όρος της απόκλισης από ένα σύνολο αποκλίσεων (%) που κυμαίνονται από -100 έως +550, μπορεί να είναι 30 (%Μ.Ο. απόκλισης). Για το λόγο αυτό έχουν πραγματοποιηθεί οι επιμέρους ταξινομήσεις των αποκλίσεων από τους υπολογισμούς, για εύρη ± 0.25 , ± 0.35 και ± 0.50 .

γ. Διαπιστώνεται ότι με την εξίσωση που προτείνει ο Sohn για νερά επεξεργασμένα με κροκιδωτικά, και προπομπό τον δείκτη UV_{254}

$$THMs = 75.7(UVA)^{0.593} \times (Cl_2)^{0.332} \times (Br^-)^{0.060} \times t^{0.264}$$

στο σύνολο των δεδομένων, ισχύουν τα ακόλουθα:

- το 67% των τιμών TTHM που υπολογίζονται έχει απόκλιση από τις αντίστοιχες πραγματικές τιμές $\pm 25\%$.
- το 85% των τιμών TTHM που υπολογίζονται έχει απόκλιση από τις αντίστοιχες πραγματικές τιμές $\pm 50\%$.
- οι τιμές των F'_{25} , F'_{35} και F'_{50} για τις υπολογισμένες με την παραπάνω εξίσωση τιμές, ανήκουν στις δύο υψηλότερες, σε κάθε επιμέρους έλεγχο που πραγματοποιήθηκε (§3.3.2., 3.3.3., 3.3.4.)
- αρκετά υψηλές τιμές F'_{25} , F'_{35} και F'_{50} εμφανίζουν κατά περίπτωση και οι εξισώσεις πρόβλεψης που προτείνει ο Sohn και ο Amy (EPA) για τα μη επεξεργασμένα νερά, όπως επίσης και η εξίσωση του Al-Omari.

δ. Στα πλαίσια της αξιολόγησης των εξισώσεων ανάλυσης των THM, υπολογίστηκαν και οι τιμές των συντελεστών παλινδρόμησης R^2 (coefficient of determination ή συντελεστής προσδιορισμού), a (intercept ή διαφορά) και b (slope ή κλίση) για κάθε εξίσωση. Οι τιμές των παραπάνω συντελεστών, καθώς και μια συνοπτική παρουσίαση των εκθετικών εξισώσεων που αξιολογήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 2-26, που ακολουθεί.

Συντελεστές	Συντελεστές της εξίσωσης													Συντελεστές παλινδρόμησης		
	$[THMs] = D \times (TOC)^{b1} \times (DOC)^{b2} \times (UV_{254})^{b3} \times (pH)^{b4} \times (pH + a)^{b5} \times (Br^-)^{b6} \times (Br^- + c)^{b7} \times Cl_{2000}^{b8} \times t^{b9} \times T^{b10}$	D	TOC (ppm)	DOC (ppm)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	pH	pH+a	Br ⁻	Br ⁻ +c	Cl ₂₀₀₀ (ppm)	t (hr)	T (°C)	R ²	a	b	c
Εξίσωση																
Αμυ et al, 1987	0.00309	0.44	0	0.44	0	0.715	0	0.0358	0.409	0.265	1.06	0.87	0.873	-1.925		
Αμυ et al, 1998	10 ^{-1.385}	0	1.098	0	1.601	0	0.068	0	0.152	0.263	0	0.88	0.885	1.575		
Αμυ et al, 1998 (coag.)	100.518	0	0.801	0	0	0	0.223	0	0.261	0.264	0	0.89	0.668	3.617		
Σohn et al, 2004 (1)	0.42	0	0	0.482	1.609	0	0.023	0	0.339	0.261	0	0.85	0.740	8.839		
Σohn et al, 2004 (2)	0.283	0	0.421	0.421	1.606	0	0.041	0	0.145	0.261	0.614	0.87	0.869	3.119		
Σohn et al, 2004 (1_coag.)	75.7											0.88	0.799	4.412		
Σohn et al, 2004 (2_coag.)	23.9	0	0	0.593	0	0	0.06	0	0.332	0.264	0	0.91	0.796	2.992		
Al-Omari et al, 2004	4.527	0	0.403	0.403	0	0	0.141	0	0.225	0.264	0	0.86	0.755	9.867		
Καμπιώτη, 2000	0.00309	0.596	0	0	0.66	0	0.103	0	0.598	0.127	0	0.80	0.594	-7.238		

*Br⁻ σε ppb εκτός από τις εξισώσεις Omari et al, 2004, Amy et al, 1987 και Καμπιώτη, 2000, στις οποίες είναι σε ppm

**THMs σε ppb εκτός από τις εξισώσεις Amy et al, 1987 και Καμπιώτη, 2000, στις οποίες είναι σε μmol/l

Πίνακας 3-26 Οι εμπειρικές εξισώσεις υπολογισμού THMs που αξιολογήθηκαν και οι αντίστοιχοι συντελεστές R², a, b της γραμμής παλινδρόμησης, που προέκυψε κατά τη συσχέτιση των υπολογισμένων με τις πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων THMs

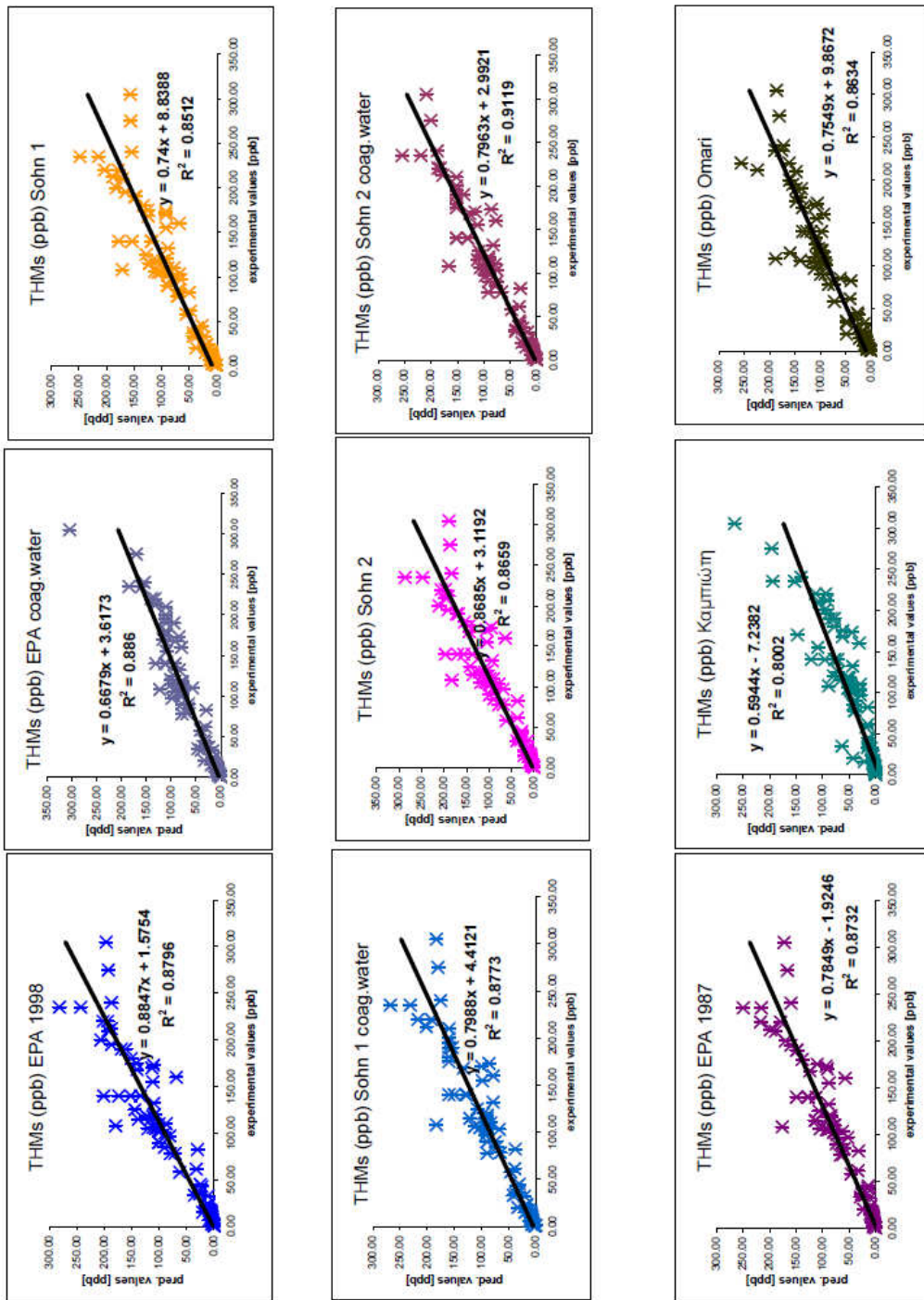
Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές του R^2 του παραπάνω πίνακα, φαίνεται ότι η εξίσωση του Sohn για νερά επεξεργασμένα με κροκιδωτικά, και προπομπό το γινόμενο ($DOC \cdot UV_{254}$), παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή του συντελεστή προσδιορισμού (0.91). Επιπλέον συγκριτικά υψηλές τιμές του R^2 παρουσιάζει και η εξίσωση του Sohn για νερά επεξεργασμένα με κροκιδωτικά, και προπομπό τον δείκτη UV_{254} (0.88) αλλά και εκείνες της EPA 1998 για νερά επεξεργασμένα με κροκιδωτικά και μη (0.89 και 0.88, αντίστοιχα).

ε. Συνεκτιμώντας τα συμπεράσματα της γ και δ παραγράφου διαπιστώνεται ότι με την εξίσωση Sohn για νερά επεξεργασμένα με κροκιδωτικά, και προπομπό τον δείκτη UV_{254} (Sohn 1 coag.):

- οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν πολύ καλό συσχετισμό με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων THM στα νερά ($R^2 = 0.88$) και
- σημειώνεται συγκριτικά με τις υπόλοιπες εξισώσεις, το υψηλότερο ποσοστό υπολογισμού THM (67%) με υπολογιστικό σφάλμα μόλις $\pm 25\%$ από την πειραματική τιμή της συγκέντρωσης.

στ. Για να κατανοηθεί η πρακτική αξία των παραπάνω στατιστικών αποτελεσμάτων και θεωρώντας ότι η βάση μετρήσεων με την οποία έγινε ο έλεγχος είναι αντιπροσωπευτική, αναφέρεται το ακόλουθο παράδειγμα:

Έστω ότι εφαρμόζεται η εξίσωση της EPA 1998 και υπολογίζεται μια τιμή $[THM] = y'$. Επειδή ο μέσος όρος ($\mu.o$) των τιμών απόκλισης αυτής της εξίσωσης έχει αρνητική τιμή, εκτιμάται ότι η εξίσωση υποεκτιμά τις πραγματικές συγκεντρώσεις THM που σχηματίζονται. Επιπλέον και λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, μπορούμε να υποθέσουμε ότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα (75%) η τιμή y' να είναι μικρότερη της πραγματικής μέχρι 50% ή διαφορετικά, η πραγματική τιμή να μην είναι μεγαλύτερη από $2y'$.



Σχήμα 3-24 Γραμμική συσχέτιση των [THMs] που υπολογίστηκαν με τις εξισώσεις (EPA 1998 -EPA1987- Sohn 1- Sohn 2- Omari- Καμπιώτη) και των αντίστοιχων πειραματικών αποτελεσμάτων από τις βάσεις δεδομένων Amy -Nokes -Καμπιώτη [Amy et al, 1998, Nokes et al, 1999, Καμπιώτη, 2000]

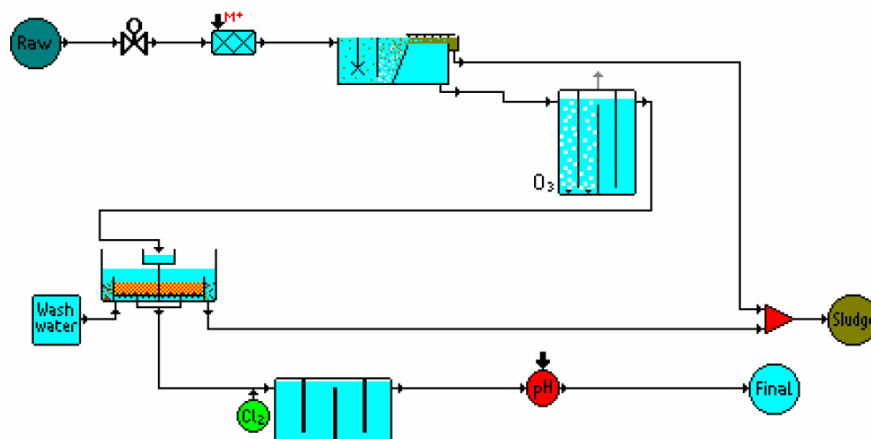
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΩΝ [THM] ΚΑΙ [BrO₃⁻] ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ (CASE STUDY).

4.1 ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ ΠΑΚΕΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ

Από την βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εργασίας διαπιστώθηκε ότι, τα μοντέλα υπολογισμού των παραπροϊόντων απολύμανσης προορίζονται κυρίως για ακαδημαϊκή χρήση. Οι εξισώσεις υπολογισμού αναπτύχθηκαν μέσω της αξιολόγησης των πειραματικών αποτελεσμάτων –κυρίως εργαστηριακής κλίμακας- με βασικό στόχο την τεκμηρίωση και την πληρότητα της θεωρίας σχηματισμού των ενώσεων αυτών, κατά τα στάδια επεξεργασίας – απολύμανσης του νερού.

Από τη δεκαετία του 1990, οπότε και αρχίζουν να αναπτύσσονται τα πρώτα υπολογιστικά πακέτα ανάλυσης και προσομοίωσης των διεργασιών -ροών για εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού, διαφαίνεται μια πιο πρακτική προοπτική για τα μοντέλα ανάλυσης των DBPs [Rietveld & Dudley, 2006]. Από τα πρώτα και πιο περιεκτικά πακέτα προσομοίωσης των διεργασιών μιας ΜΕΝ, είναι το OTTER.



Σχήμα 4- 1 Διάγραμμα ροών μιας ΜΕΝ στο OTTER [Rietveld & Dudley, 2006].

Μέσω του OTTER είναι δυνατό να αναλυθούν όλα τα βασικά χαρακτηριστικά των σταδίων επεξεργασίας του νερού, από τη στιγμή που εισέρχεται σε μια ΜΕΝ ως την έξοδό του από αυτή. Κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας, προσομοιώνονται διάφορες ποιοτικές παράμετροι του νερού όπως η μεταβολή της θολερότητας, του χρώματος, του DOC κ.α., ο σχηματισμός βρωμικών, THM και ΗΑΑ, αλλά και το μικροβιολογικό φορτίο. Προκειμένου η προσομοίωση των διεργασιών, να ανταποκρίνεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε ΜΕΝ, είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση

(calibration) του προγράμματος (δηλαδή όλων των παραμέτρων ενδιαφέροντος), με χρήση αποτελεσμάτων από αντίστοιχες χημικές αναλύσεις των παραπάνω παραμέτρων.

Water quality profile [Upland seasonal]											
General		Total Metals	Dissolved Metals	Inorganics	Organics	Pesticides	Microbiological	Others			
Date/time	Time of year	pH	Temperature	Turbidity	Apparent Colour (*Hazen)	True Colour	Hardness	Alkalinity	Conductivity	Total Soil	
1	01/01/1997 00:00	01 Jan 00:00	5.00	6.00	1.10	27.00	23.00	23.00	14.00	50.00	
2	01/02/1997 00:00	01 Feb 00:00	5.40	8.00	1.30	20.00	15.00	22.00	14.00	48.00	
3	01/03/1997 00:00	01 Mar 00:00	5.50	9.00	1.40	23.00	17.00	21.00	13.00	45.00	
4	01/04/1997 00:00	01 Apr 00:00	5.80	10.30	1.40	24.00	18.00	22.00	13.00	45.00	
5	01/05/1997 00:00	01 May 00:00	5.60	13.20	0.80	21.00	18.00	19.00	14.00	49.00	
6	01/06/1997 00:00	01 Jun 00:00	5.50	16.90	0.40	30.00	28.00	19.00	11.00	39.00	
7	01/07/1997 00:00	01 Jul 00:00	5.50	18.00	0.80	38.00	35.00	20.00	10.00	34.00	
8	01/08/1997 00:00	01 Aug 00:00	5.70	16.80	1.00	30.00	26.00	20.00	11.00	38.00	
9	01/09/1997 00:00	01 Sep 00:00	5.40	17.00	1.40	39.00	33.00	19.00	10.00	35.00	
10	01/10/1997 00:00	01 Oct 00:00	5.60	17.00	1.20	33.00	28.00	21.00	10.00	36.00	
11	01/11/1997 00:00	01 Nov 00:00	5.50	16.80	1.20	30.00	25.00	24.00	11.00	37.00	
12	01/12/1997 00:00	01 Dec 00:00	5.00	9.00	1.00	29.00	25.00	23.00	14.00	49.00	

Σχήμα 4- 2 Παράθυρο εργασίας του OTTER: οι ποιοτικές παράμετροι του νερού [Rietveld & Dudley, 2006].

Παρόμοιας φιλοσοφίας είναι και τα πακέτα προσομοίωσης Stimela και Metrex (του Πανεπιστημίου Duisburg, Γερμανία). Το Stimela δεν περιλαμβάνει ανάλυση –προσομοίωση των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων απολύμανσης, ενώ το Metrex έχει τη δυνατότητα προσομοίωσης των βρωμικών μόνο.

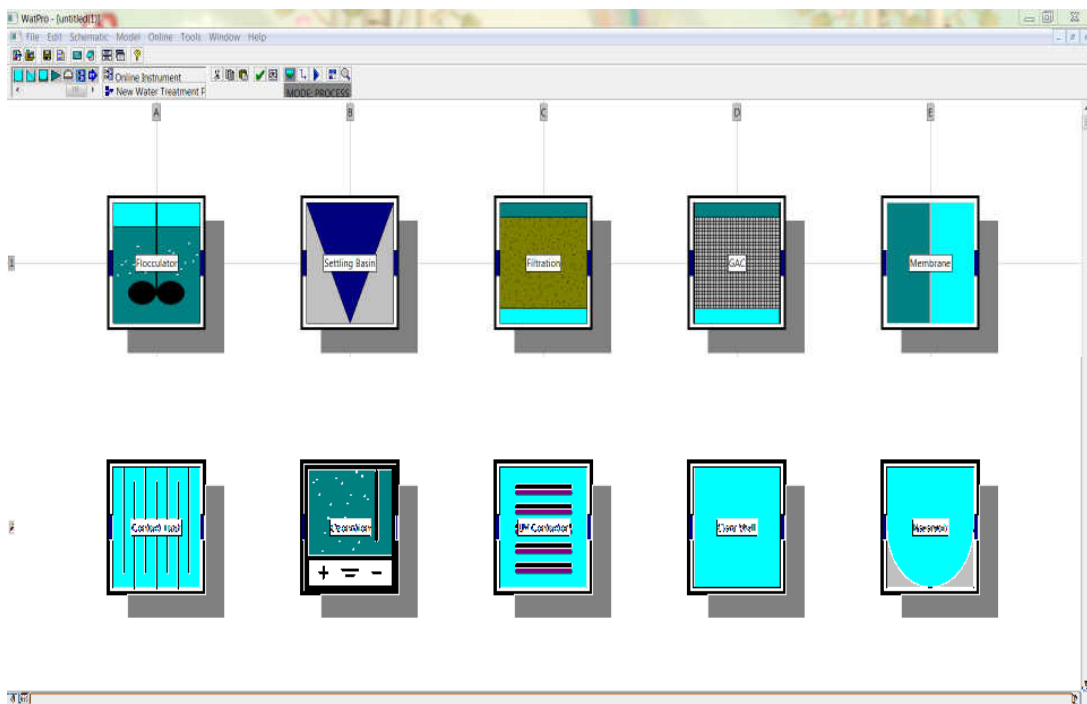
Τέλος τα πιο γνωστά λογισμικά πακέτα που εξειδικεύονται στην ανάλυση –προσομοίωση των παραπροϊόντων απολύμανσης είναι το WTP model (της EPA), το WatPro (Hydromantis Inc.) και το TAPWAT (του RIVM- Netherlands Institute of Public Health and Environment). Η χρήση των παραπάνω ενδείκνυται κυρίως κατά τη μελέτη σχεδιασμού, παρά ως εργαλείο διαχείρισης κατά τη λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας. Ιδιαίτερως το WatPro, στο οποίο θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια, δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται παρά μόνο για μια ενδεικτική εκτίμηση των THM – HAA, αφού οι τιμές των παραμέτρων που αφορούν την απόδοση των σταδίων επεξεργασίας – απολύμανσης εισάγονται κατευθείαν από το χρήστη και ανεξάρτητα από τις παραμέτρους ροής και την ποιότητα του νερού της εγκατάστασης.

Στο κεφάλαιο αυτό θα επιχειρηθεί ανάλυση του σχηματισμού THM και βρωμικών κατά την απολύμανση νερού συγκεκριμένης ποιότητας, καταρχήν με χρήση του λογισμικού WatPro (Hydromantis Inc., demo version) και στη συνέχεια με εφαρμογή επιλεγμένων εξισώσεων υπολογισμού των [THM] και [BrO₃⁻] των κεφαλαίων 2 και 3. Λαμβάνοντας υπόψη τόσο τους περιορισμούς του λογισμικού, όσο και το σφάλμα υπολογισμού με τις εξισώσεις, επισημαίνεται ότι η συγκεκριμένη μελέτη προσομοίωσης έχει σαφώς ενδεικτικό χαρακτήρα. Τα αποτελέσματά της θα μπορούσαν να αξιολογηθούν μόνο ως τάση για σχηματισμό των παραπάνω ενώσεων στο νερό και όχι ως ακριβής πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των DBPs –αντικείμενο της αναλυτικής χημείας.

4.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ WATPRO .

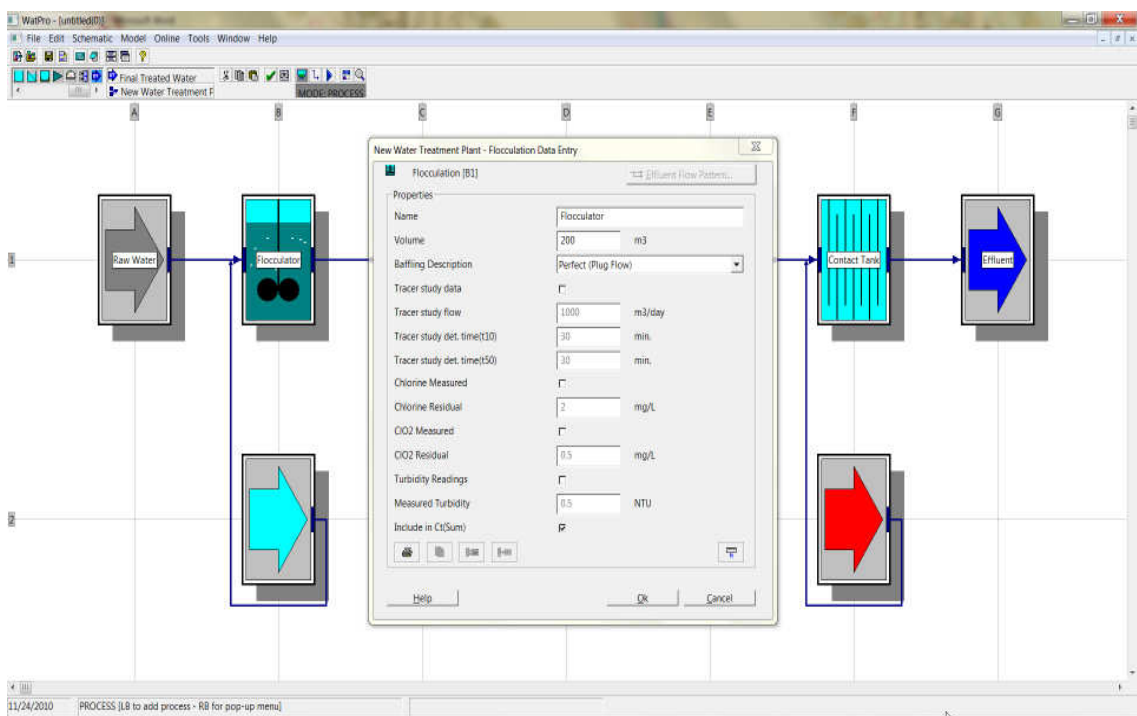
Το βασικό στοιχείο του λογισμικού WATPRO (version 3.0), είναι η γραμμή εργαλείων από την οποία γίνονται οι επιλογές των λειτουργικών στοιχείων του προγράμματος, όπως η απεικόνιση μιας «διεργασίας», του τρόπου «σύνδεσης» των διεργασιών μεταξύ τους και η επιλογή «εκτέλεσης» της προσομοίωσης της επεξεργασίας.

Μια «διεργασία» αντιπροσωπεύει ένα ξεχωριστό στάδιο επεξεργασίας- απολύμανσης του νερού, πχ. είσοδος του ανεπεξεργαστου νερού, οζόνωση, χλωρίωση, κροκίδωση, καθίζηση, διήθηση κοκ.



Σχήμα 4- 3 Παράθυρο γραφικών του WatPro –απεικόνιση σταδίων επεξεργασίας .

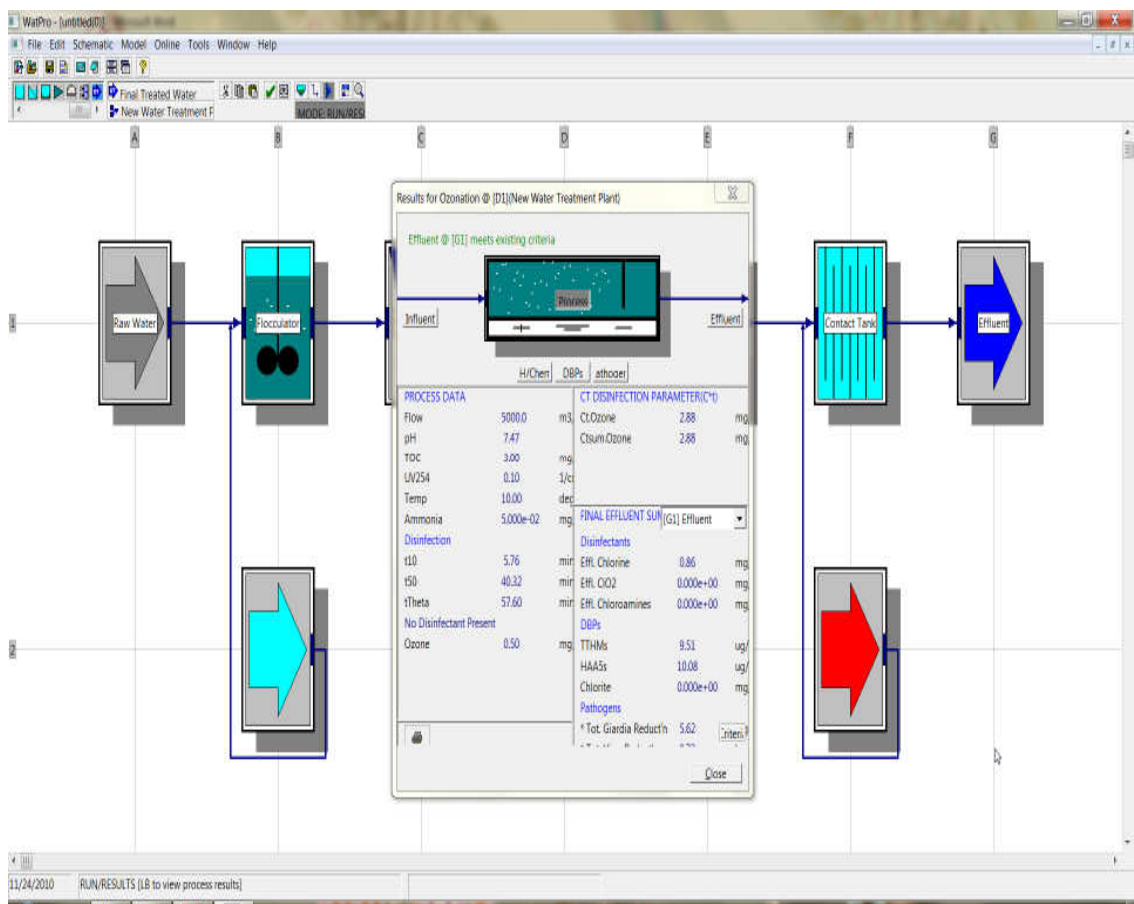
Κατά την επιλογή των «διεργασιών» υπάρχει η δυνατότητα διαμόρφωσης των τιμών διαφόρων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη διεργασία, όπως η ροή (μέγεθος και είδος), τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης, το ποσοστό συνεισφοράς της διεργασίας αυτής στη μεταβολή του οργανικού φορτίου, η συγκέντρωση του απολυμαντικού και άλλα. Επίσης ως «διεργασία» νοείται και η είσοδος χημικών (όπως NH_3 , H_2SO_4 , NaOH , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ και άλλων) σε συγκεκριμένο σημείο της ροής, προκειμένου να γίνει ρύθμιση του pH, να υποβοηθηθεί η κροκίδωση κλπ..



Σχήμα 4- 4 Παράθυρο διαλόγου του WatPro για καταχώριση των παραμετρικών τιμών της κροκίδωσης.

Οι «συνδέσεις» δίνουν την αλληλουχία των «διεργασιών», ενώ όταν η σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος επεξεργασίας ολοκληρωθεί, επιλέγεται το εικονίδιο «εκτέλεση» προκειμένου να γίνουν οι υπολογισμοί των παραμετρικών τιμών ενδιαφέροντος από το λογισμικό.

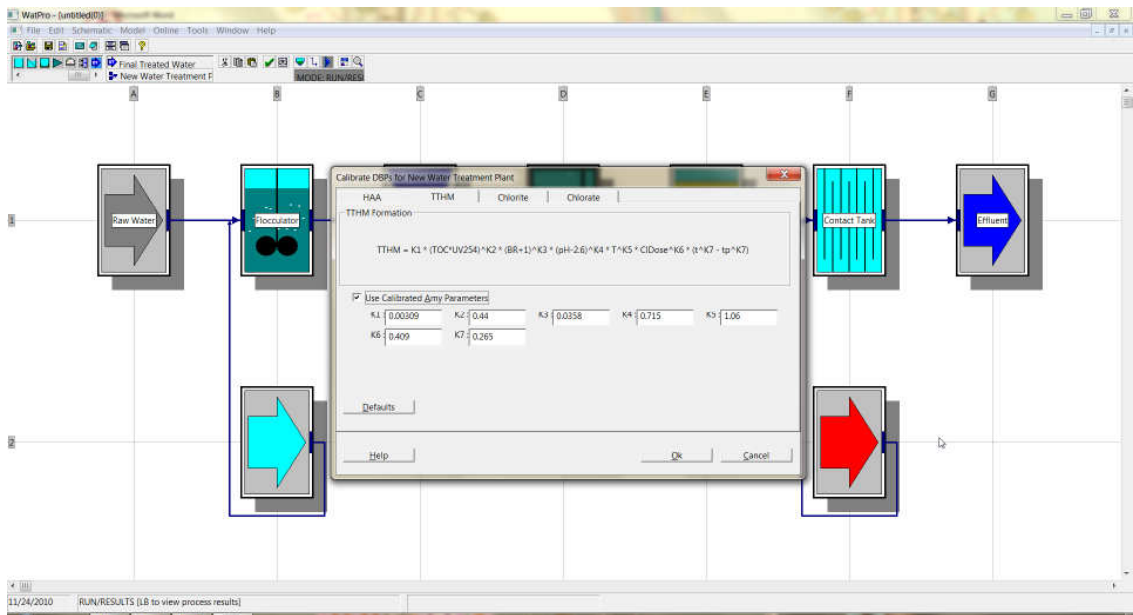
Όταν ολοκληρώνεται η «εκτέλεση» της προσομοίωσης, υπάρχει η δυνατότητα επιλέγοντας την κάθε «διεργασία» να απεικονιστούν σε ξεχωριστό παράθυρο τα αποτελέσματα των υπολογισμών που αφορούν το συγκεκριμένο στάδιο επεξεργασίας και συγκεκριμένα τα χαρακτηριστικά του νερού στην είσοδο και στην έξοδο του σταδίου, οι τιμές του pH, των DBPs καθώς και του μικροβιακού φορτίου. Επιπλέον υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας μιας «αναφοράς» που να περιλαμβάνει συγκεντρωτικά τα στοιχεία ανάλυσης για όλες τις «διεργασίες» του συστήματος.



Σχήμα 4- 5 Παραμετρικές τιμές των εισροών –εκροών και των χαρακτηριστικών της οζόνωσης (καρτέλα Watpro).

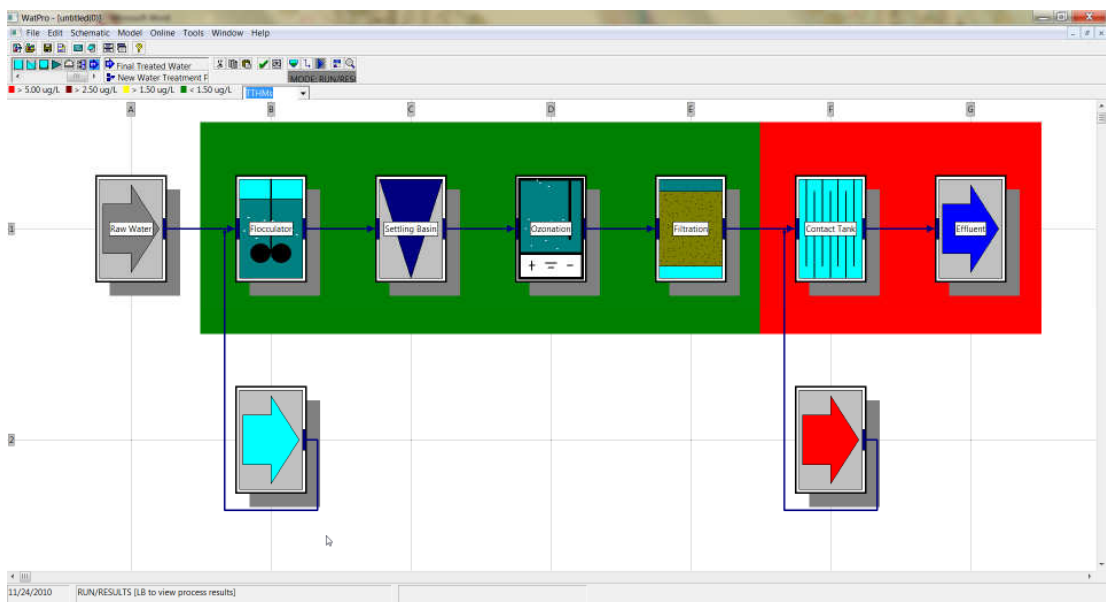
Τα οργανικά παραπροϊόντα απολύμανσης των οποίων τις συγκεντρώσεις υπολογίζει το συγκεκριμένο λογισμικό είναι τα THM και HAA,. Δεν υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού των βρωμικών, παρόλο που στις «διεργασίες» υπάρχει η επιλογή της οζόνωσης. Οι εξισώσεις υπολογισμού των συγκεντρώσεων των THM και HAA είναι οι εξισώσεις που προτείνονται από την EPA (1987).

$$THM = 0.00309 * (TOC * UVA)^{0.44} * (Cl_2)^{0.409} * (Br^- + I)^{0.0358} * T^{1.06} * (pH - 2.6)^{0.715} * t^{0.265}$$



Σχήμα 4- 6 Καρτέλα του WatPro για τη βαθμονόμηση των εξισώσεων υπολογισμού των παραπροϊόντων χλωρίωσης (η δυνατότητα αυτή δεν είναι ενεργοποιημένη στη demo έκδοση του προγράμματος, στην οποία οι υπολογισμοί γίνονται με τους προεπιλεγμένους συντελεστές της EPA 1987).

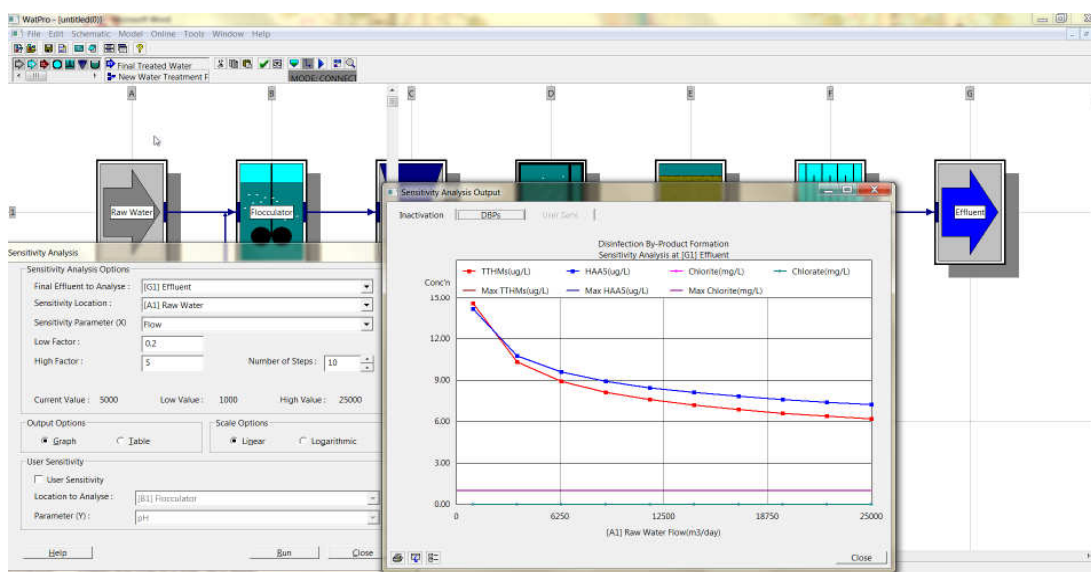
Μια άλλη επιλογή του προγράμματος είναι η δυνατότητα εμφάνισης στην οθόνη των περιοχών με διαφορετικά εύρη συγκεντρώσεων παραπροϊόντων απολύμανσης (hot spots). Συγκεκριμένα ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να εισάγει τα εύρη των συγκεντρώσεων THM της επιλογής του (υψηλό- μέτριο- χαμηλό επίπεδο) και έτσι μετά την «εκτέλεση» του προγράμματος, η οθόνη εμφανίζεται με ανάλογα χρώματα ανά περιοχή, πχ ανοικτό κόκκινο για το υψηλό επίπεδο συγκεντρώσεων THM, κίτρινο για το χαμηλό κλπ..



Σχήμα 4- 7 Παράθυρο WatPro με το χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων THM (hot spots).

Τέλος πολύ σημαντική δυνατότητα του προγράμματος είναι η «ανάλυση ευαισθησίας» (sensitivity analysis). Μέσω αυτής είναι δυνατή η μελέτη του τρόπου με τον οποίο η μεταβολή μιας παραμέτρου (ανεξάρτητη μεταβλητή X) σε ένα συγκεκριμένο στάδιο επεξεργασίας του νερού, επηρεάζει μια άλλη παράμετρο (εξαρτημένη μεταβλητή Y) στο ίδιο ή σε κάποιο άλλο στάδιο της

επεξεργασίας. Υπάρχουν κάποιοι συγκεκριμένοι συσχετισμοί X-Y που προτείνει το πρόγραμμα, αλλά υπάρχει και η δυνατότητα να επιλέξει ο χρήστης τις μεταβλητές που θα μελετήσει. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων μπορούν να παρουσιαστούν πινακοποιημένα άλλα και σε μορφή γραφήματος.



Σχήμα 4- 8 Καρτέλες WatPro της εφαρμογής sensitivity analysis.

4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗΣ (CASE STUDY): ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ [TTHM] ΣΕ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ.

Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται η χρήση μοντέλων, για την προσομοίωση των παραγόμενων DBPs σε επιφανειακά νερά που υποβάλλονται σε συγκεκριμένα στάδια επεξεργασίας. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης θα παρατεθούν και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της επεξεργασίας με το λογισμικό WATPRO (demo version).

Για τους υπολογισμούς που θα γίνουν με χρήση των εξισώσεων των κεφαλαίων 2 και 3 θα απαιτηθούν κυρίως τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού και οι δόσεις των απολυμαντικών. Επειδή όμως κατά την επίλυση με το WATPRO, εισάγονται στο πρόγραμμα μια σειρά παραμετρικών τιμών για τις εγκαταστάσεις, που δεν αφορούν απλώς τις δόσεις απολυμαντικών αλλά επιπλέον γεωμετρικά στοιχεία και πληροφορίες για τα συστήματα επεξεργασίας, επιλέχθηκε να διαμορφωθεί ένα ολοκληρωμένο παράδειγμα μονάδας επεξεργασίας νερού.

Έστω εγκατάσταση επεξεργασίας νερού -η οποία για συντομία θα αναφέρεται στο κείμενο ως EEN- τροφοδοτείται από τεχνητό ταμειντήρα επιφανειακών υδάτων. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτων του ταμειντήρα, που επηρεάζουν τον σχηματισμό των παραπροϊόντων κατά την απολύμανση, παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

παράμετρος	Παραμετρικές τιμές		Μονάδα μέτρησης
	min	max	
<i>Br⁻</i>	100.0	300.0	(ppb)
<i>alk</i>			90 (ppm CaCO ₃)
<i>TOC</i>	0.3	1.9	ppm
NH ₃ -N	0.005	0.5	(ppm)

Πίνακες 4- 1 Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του φυσικού νερού που εισέρει στην EEN.

Έχει προαναφερθεί η ισχυρή συσχέτιση των συγκεντρώσεων των βρωμιόντων και του οργανικού άνθρακα, τόσο στον σχηματισμό των THM κατά τη χλωρίωση, όσο και των βρωμικών κατά την οζόνωση. Στον παραπάνω πίνακα παρατίθεται και η παράμετρος των αμμωνιακών ιόντων στο νερό, η οποία λαμβάνεται υπόψη κατά τους υπολογισμούς των συγκεντρώσεων των βρωμικών. Αναφέρεται επίσης και η τιμή της αλκαλικότητας των επιφανειακών νερών. Η αλκαλικότητα (ολική) είναι σημαντικός ρυθμιστής του pH -πρακτικά είναι ένα μέτρο της ικανότητας του νερού να εξουδετερώνει οξέα- και αντιπροσωπεύει το απόθεμα ανόργανου άνθρακα στο νερό. Η παράμετρος αυτή χρησιμοποιείται από κάποιες εξισώσεις υπολογισμού των συγκεντρώσεων των βρωμικών, αν και στις περισσότερες περιπτώσεις δεν λαμβάνεται υπόψη.

Το μη επεξεργασμένο νερό κατά την είσοδό του στην EEN οδηγείται σε δεξαμενή όπου υποβάλλεται σε οζόνωση (προ-απολύμανση) και σε ρύθμιση του pH. Στη συνέχεια ακολουθούν τα στάδια της κροκίδωσης –καθίζησης και της διύλισης. Μετά το φιλτράρισμα και πριν την είσοδό του στις τερματικές δεξαμενές, το νερό χλωριώνεται (μετά –χλωρίωση) προκειμένου στην εκροή προς το δίκτυο διανομής, να εξασφαλιστεί μια μικρή συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου. Αναλυτικά τα χαρακτηριστικά του κάθε σταδίου επεξεργασίας αναφέρονται στη συνέχεια:

- Έστω ότι η παροχή νερού στην είσοδο της EEN είναι 60,000m³/ημέρα.
- Η οζόνωση πραγματοποιείται σε δεξαμενή επαφής όγκου 800m³. Το όζον διαχέεται εντός της δεξαμενής με στόχο να επιτυγχάνεται συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0.1 ppm, για τον συνολικό χρόνο επαφής. Συνοπτικά οι παραμετρικές τιμές που αφορούν την οζόνωση αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα.

παράμετρος	Παραμετρικές τιμές		Μονάδα μέτρησης
	min	max	
<i>pH</i>	7.0	8.5	
<i>Br⁻</i>	100.0	300.0	(ppb)
<i>NH3-N</i>	0.0050	0.5000	(ppm)
<i>alk</i>			90 (ppm)
<i>DOC≈TOC</i>	0.3	1.9	(ppm)
<i>O3 dose</i>	0.1	1.0	(ppm)
<i>T</i>			20.0 (°C)

Πίνακες 4- 2 Παραμετρικές τιμές κατά την οζόνωση του νερού στην EEN.

- Έπειτα με ελεύθερη ροή, το νερό επιμερίζεται σε τρεις δεξαμενές κροκίδωσης. Ο όγκος της κάθε δεξαμενής είναι 80 m³ και ως χημικό χρησιμοποιείται το θειικό αργίλιο.

- Το νερό από κάθε δεξαμενή κροκίδωσης οδηγείται σε αντίστοιχη δεξαμενή καθίζησης, προκειμένου να ολοκληρωθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών. Η κάθε δεξαμενή καθίζησης έχει όγκο 600 m³.
- Μετά την έξοδο από τις δεξαμενές καθίζησης το επεξεργασμένο νερό με ελεύθερη ροή οδηγείται στις εγκαταστάσεις διύλισης, οι οποίες αποτελούνται από οκτώ κλίνες άμμου (αμμόφιλτρα). Ο όγκος του κάθε φίλτρου είναι 100 m³.
- Το διωλισμένο νερό εισέρχεται σε αγωγό Φ1000 (διαμέτρου 1m) μήκους 50m., στον οποίο γίνεται έγχυση διαλύματος χλωρίου. Ο αγωγός καταλήγει στις δεξαμενές καθαρού νερού, όπου κατανέμεται το χλωριωμένο νερό. Η δόση του διαλύματος χλωρίου κυμαίνεται από 0.5-2.0 ppm και στόχος είναι ο χρόνος επαφής να κυμαίνεται μεταξύ 4-72 ωρών περίπου. Οι δεξαμενές καθαρού νερού ουσιαστικά λειτουργούν ως δεξαμενές αποθήκευσης του νερού μέχρι την έξοδο του στο δίκτυο διανομής. Πρόκειται για τέσσερις δεξαμενές χωρητικότητας 20,000 m³ η καθεμιά. Συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά της χλωρίωσης φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του νερού σε TOC, ακριβώς πριν το στάδιο της χλωρίωσης είναι μικρότερη από την αρχική, προκειμένου να προσομοιωθεί η απόδοση της επεξεργασίας με κροκίδωση –καθίζηση –διύλιση.

παράμετρος	Παραμετρικές τιμές		Μονάδα μέτρησης
	min	max	
<i>pH</i>	6.5	8.5	
<i>Br⁻</i>	100.0	300.0	(<i>ppb</i>)
<i>UV254</i>	0.0070	0.0222	(<i>cm-1</i>)
<i>TOC</i>	0.3	1.1	ppm
<i>Cl_{dose}</i>	0.5	2.0	(<i>ppm</i>)
<i>t</i>	4.0	72.0	(<i>hours</i>)
<i>T</i>			20.0 (°C)

Πίνακες 4- 3 Παραμετρικές τιμές κατά τη χλωρίωση του νερού στην EEN.

4.4 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΩΝ [ΤΗΜ] ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ ΤΗΣ EEN ΜΕ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ WATPRO ΤΗΣ HYDROMANTIS

4.4.1 Διευκρινίσεις για παραμετρικές τιμές του προγράμματος.

Όπως αναφέρθηκε και στη εισαγωγή του κεφαλαίου, το λογισμικό WatPro θα πρέπει να χρησιμοποιείται απλώς για μια ενδεικτική εκτίμηση των παραπροϊόντων της χλωρίωσης. Οι δυνατότητές του -τουλάχιστον στη demo έκδοση που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της εργασίας- είναι περιορισμένες, ιδιαίτερα όσον αφορά τη διαχείριση ποιότητας φυσικού νερού διαφορετικής από την προεπιλεγμένη του προγράμματος. Το WatPro (demo version) για τα ποιότητα του φυσικού νερού, χρησιμοποιεί αποκλειστικά τις προεπιλεγμένες τιμές για όλες τις παραμέτρους.

Property	Value	Unit
Name	Raw Water	
Flow	60000	m3/day
Temperature	10	deg C
pH	7.5	
TOC	3	mg/L
UV254 Absorbance	0.1	1/cm
Spec. UV Absorbance (SUVA)	0.0333333	cm ⁻¹ /(mg/L)
Turbidity	0.5	NTU
Calcium Hardness	80	mg/L as CaCO ₃
Total Hardness	100	mg/L as CaCO ₃
Alkalinity	100	mg/L as CaCO ₃
Ammonia	0.05	mg/L as N
Bromide	0.1	mg/L
Giardia	1	cysts/100L

Σχήμα 4- 9 Τα προεπιλεγμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά του φυσικού νερού στο WatPro.

Σύμφωνα με το παραπάνω παράθυρο του προγράμματος, το νερό που εισρέει στην EEN έχει παροχή 60,000m³/d, αλλά η θερμοκρασία του είναι 10°C, το TOC 3 ppm και η συγκέντρωση [Br] ίση με 100 ppb. Οι παραμετρικές τιμές για τα βρωμιόντα και τη θερμοκρασία παραμένουν σταθερές σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας. Η τιμή του TOC αλλάζει με κατάλληλη επιλογή των χαρακτηριστικών της κροκίδωσης- καθίζησης –δύλισης.

Λόγω του γεγονότος ότι η αρχική συγκέντρωση του TOC στο πρόγραμμα είναι υψηλή σε σχέση με τη συγκέντρωση του παραδείγματος, επιλέχθηκαν υψηλές αποδόσεις για τα συστήματα επεξεργασίας κροκίδωσης- καθίζησης –δύλισης, προκειμένου το νερό κατά το στάδιο της χλωρίωσης να έχει συγκέντρωση TOC 0.3 έως 1.1 ppm.

Επιπλέον οι παραμετρικές τιμές που υπολογίζονται από το πρόγραμμα και αφορούν τις συγκεντρώσεις του υπολειμματικού χλωρίου, βασίζονται σε μοντέλο υπολογισμού για την απομείωση του χλωρίου του Dharmarajah et al (1991) και αφορούν συγκεκριμένους λόγους Cl₂:TOC (0.5, 1, 1.5). Επειδή στην demo έκδοση δεν υπάρχει η δυνατότητα βαθμονόμησης του προγράμματος και επιπλέον τα μοντέλα πρόβλεψης του υπολειμματικού χλωρίου δεν αφορούν το αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας, οι τιμές από τις αναλύσεις του προγράμματος που παρατίθενται πρέπει να ερμηνεύονται με επιφύλαξη.

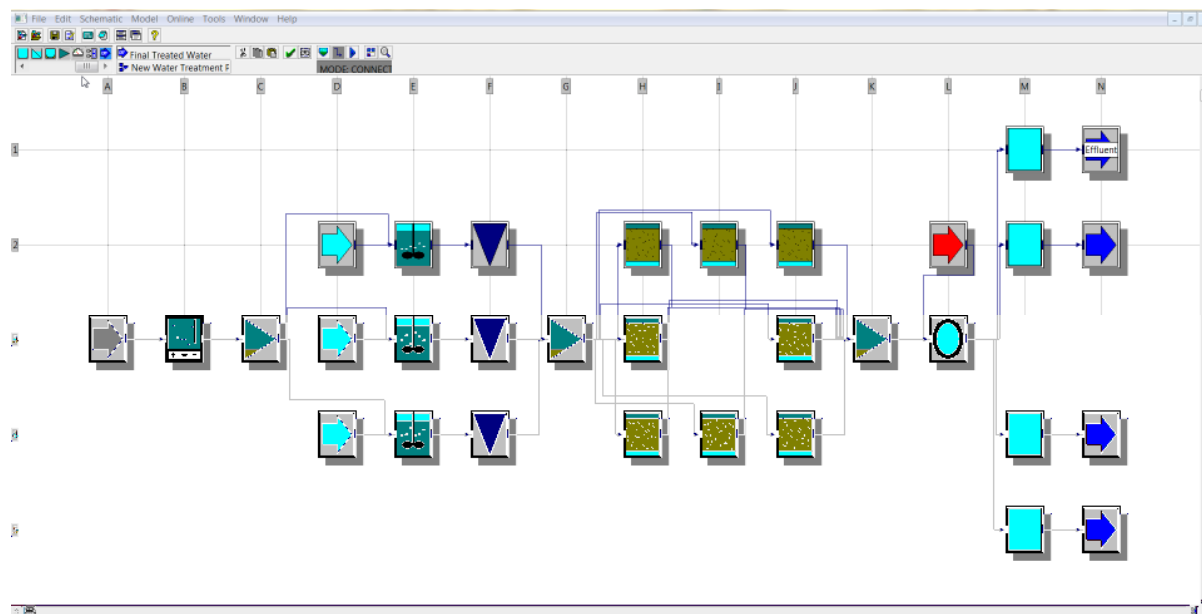
Αναφέρεται ότι, σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά που εισήχθησαν για την εγκατάσταση, το WatPro υπολόγισε χρόνο επαφής του νερού με το όζον, τα 13 λεπτά περίπου, ενώ επιλέχθηκε δόση όζοντος ίση με 0.5 ppm.

Σύμφωνα με τα γεωμετρικά και υδραυλικά χαρακτηριστικά της EEN, το πρόγραμμα υπολόγισε ότι ο χρόνος επαφής του χλωρίου με το νερό, εντός των δεξαμενών καθαρού νερού είναι περίπου 23 ώρες (22.4 h). Δεν λαμβάνεται υπόψη ο χρόνος επαφής εντός του αγωγού χλωρίωσης γιατί είναι της τάξης των τεσσάρων λεπτών. Τέλος το pH ήταν περίπου 7.

4.4.2 Ανάλυση με σταθερό χρόνο επαφής (23 ώρες)

4.4.2.1 Χάρτες προσομοίωσης THM (hot spots)

Με τη χρήση των κατάλληλων «διεργασιών» και της αλληλουχίας που περιγράφηκε προηγουμένως λαμβάνεται στο κεντρικό παράθυρο του προγράμματος το ακόλουθο διάγραμμα.

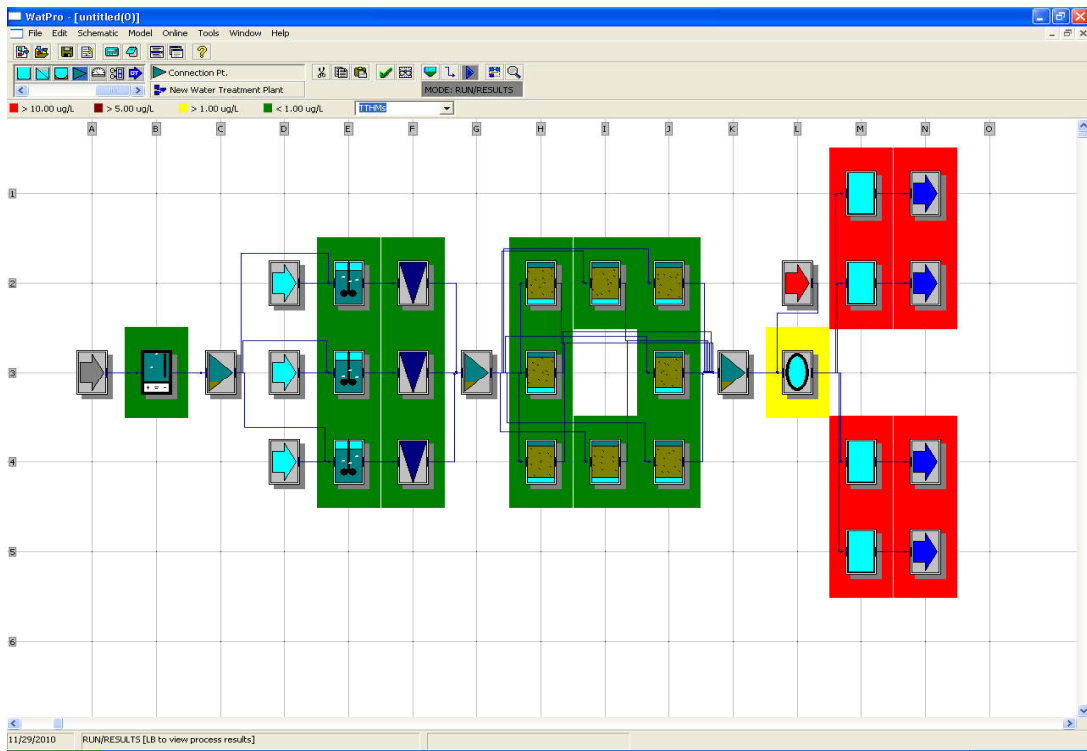


Σχήμα 4- 10 Παράθυρο γραφικής απεικόνισης της EEN.

Οι παραμετρικές τιμές που εισήχθησαν στο κάθε στάδιο επεξεργασίας είναι αυτές που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο και αναλυτικά παρατίθενται και στις αναφορές του προγράμματος (παράρτημα).

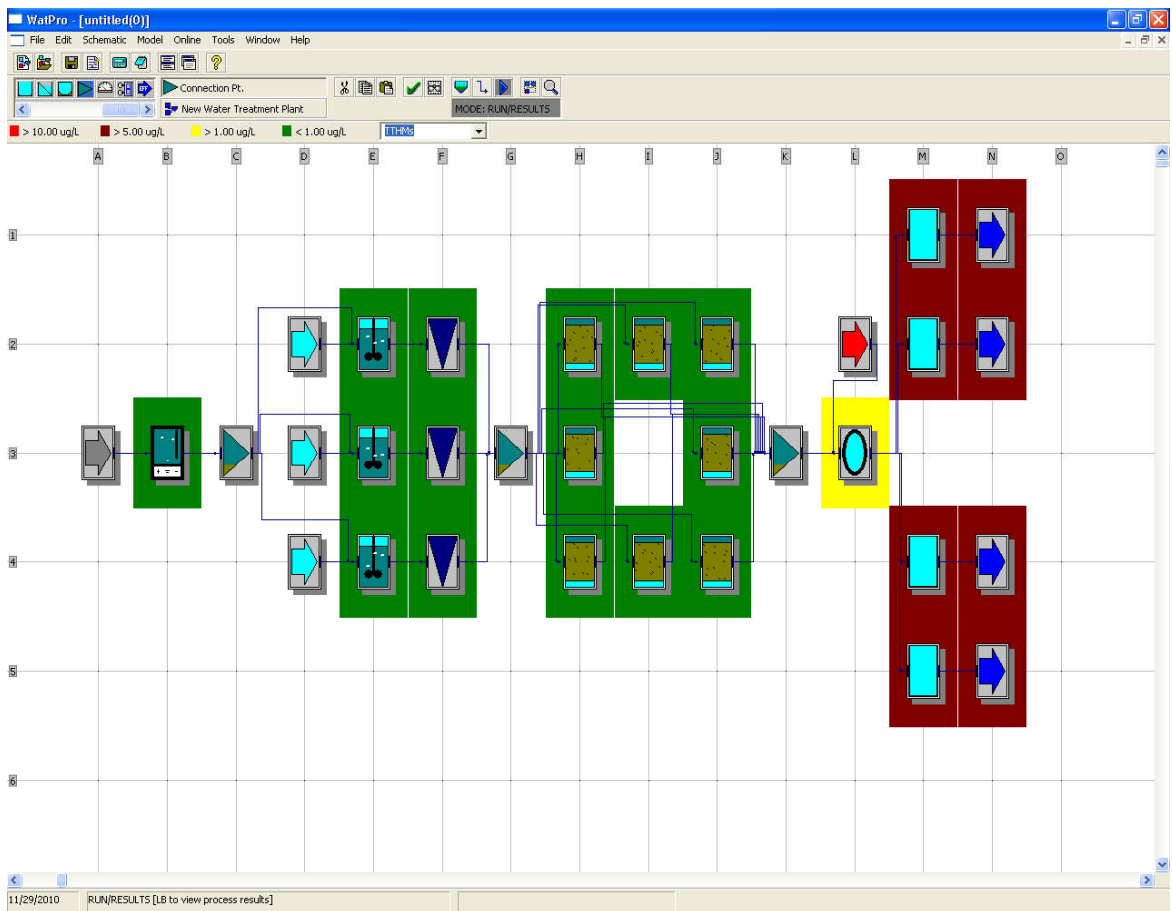
Η επίλυση της συγκεκριμένης EEN, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των THM, έγινε σε τρία στάδια, με κάθε στάδιο να αφορά νερό στην είσοδο του αγωγού χλωρίωσης με διαφορετική συγκέντρωση TOC (1.1 ppm, 0.7 ppm, 0.3ppm). Προκειμένου να επιτευχθεί κάθε φορά διαφορετική συγκέντρωση, επιλέχθηκε συγκέντρωση κροκιδωτικού ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) 15ppm και διαφορετική κατά περίπτωση απόδοση της μονάδας δύλισης. Για το στάδιο της οξόνωσης δεν θα γίνει εκτενής αναφορά, αφού το πρόγραμμα δεν έχει τη δυνατότητα υπολογισμού των συγκεντρώσεων των βρωμικών.

Οι χάρτες των [THM] στην EEN για χρόνο επαφής 22.4 ώρες, TOC 1.1 ppm και 0.7ppm και δόση χλωρίου 2 ppm, παρουσιάζονται στη συνέχεια.



Σχήμα 4- 11 Χάρτης κατανομής (Hot spots) των ΤΗΜ για $TOC=1.1ppm$, Cl_2 dose=2ppm

Η αθροιστική συγκέντρωση των ΤΗΜ (αγωγός μεταφοράς και δεξαμενή) στην εκροή της ΕΕΝ, για νερό με TOC 1.1ppm υπολογίζεται ίση με 12.5ppb .

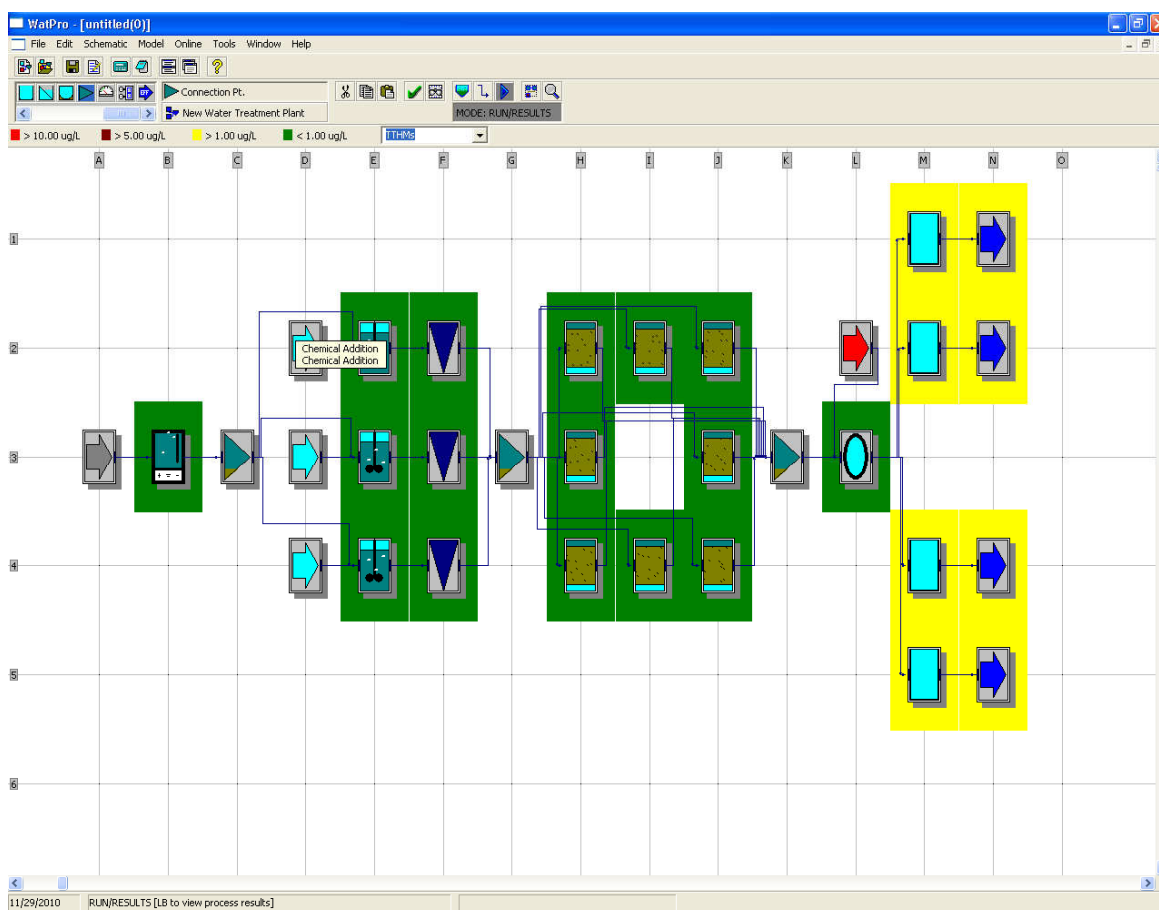


Σχήμα 4- 12 Χάρτης κατανομής (Hot spots) των ΤΗΜ για $TOC=0.7ppm$, Cl_2 dose=2ppm.

Αντίστοιχα για νερό με TOC 0.7ppm η αθροιστική συγκέντρωση των THM στην εκροή είναι 9.9ppb (8.2ppb στη δεξαμενή).

Όπως φαίνεται για TOC 0.7ppm οι συγκεντρώσεις των THM που υπολογίζονται δεν ξεπερνούν τα 10ppb στις δεξαμενές καθαρού νερού και τα 5ppb στον αγωγό χλωρίωσης. Για TOC 1.1ppm η κατάσταση δεν διαφοροποιείται στον αγωγό χλωρίωσης, αλλά στις δεξαμενές η συγκέντρωση των THM ξεπερνά ελαφρώς τα 10ppb (10.27ppb).

Για την περίπτωση του νερού με TOC 0.3ppm και δόση χλωρίου 1ppm (για ίδιο χρόνο επαφής) οι συγκεντρώσεις που υπολογίζονται είναι αμελητέες (αθροιστική συγκέντρωση THM 4.6ppb).

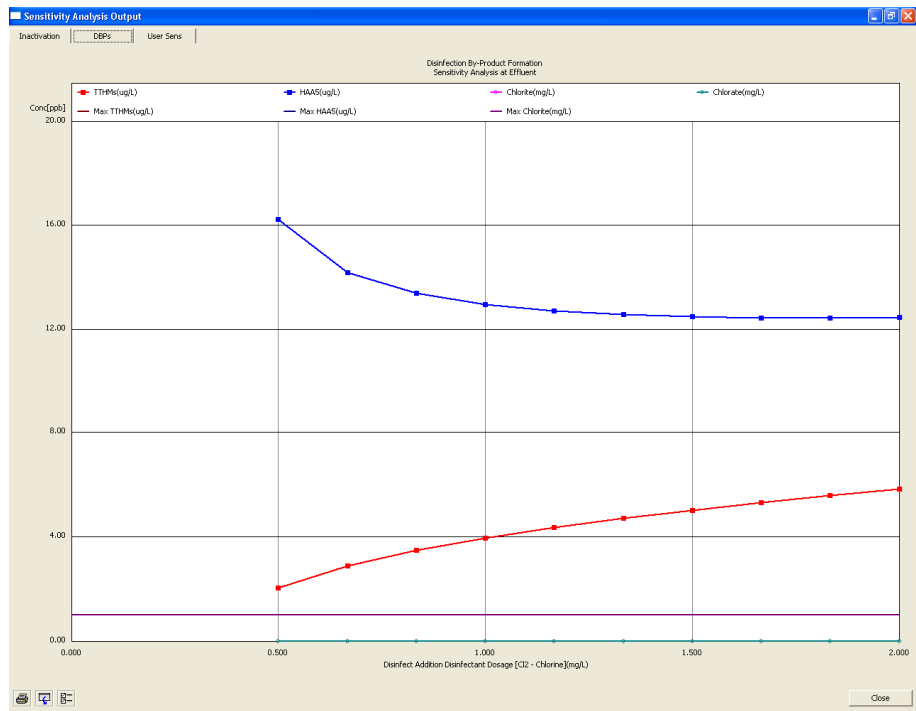


Σχήμα 4- 13 Χάρτης κατανομής (Hot spots) των TTHM για TOC=0.3ppm, Cl₂ dose=1ppm.

4.4.2.2 Ανάλυση ευαισθησίας με το WatPro

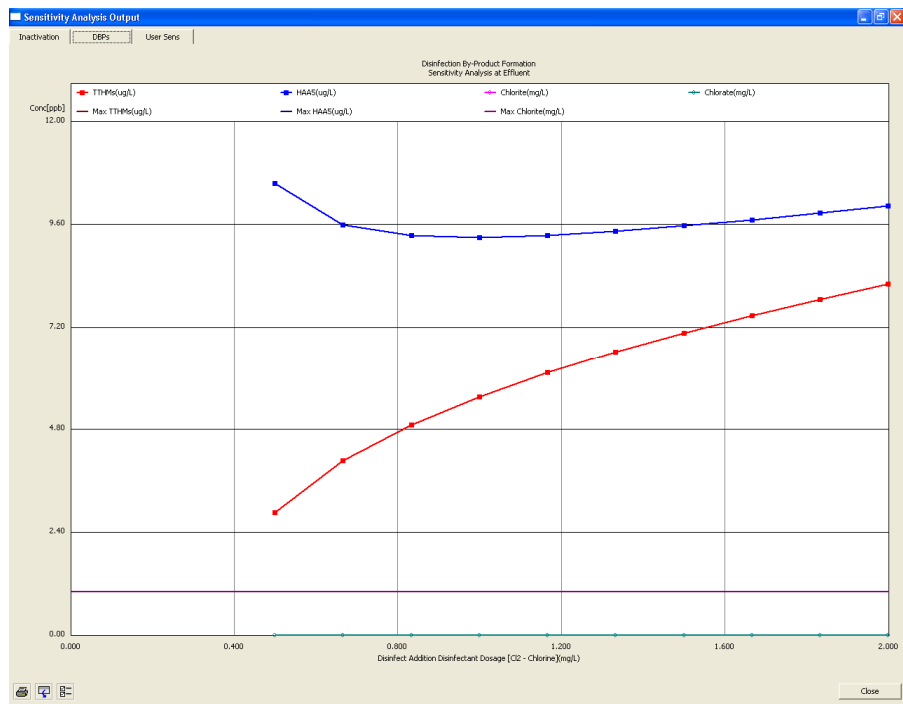
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα του προγράμματος για ανάλυση της αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο παραμέτρων (sensitivity analysis). Επιλέχθηκε να προσομοιωθεί η συγκέντρωση των THM στο νερό της δεξαμενής, σε σχέση με τη μεταβολή της δόσης του απολυμαντικού (χλώριο).

Συγκεκριμένα για νερό με συγκέντρωση TOC 0.3ppm, με δόση χλωρίου 1 ppm, η συγκέντρωση THM στη δεξαμενή δεν ξεπερνά τα 5 ppb. Από την προσομοίωση που έγινε για δόση απολυμαντικού από 0.5 -2.0 ppm, οι συγκεντρώσεις THM παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί.

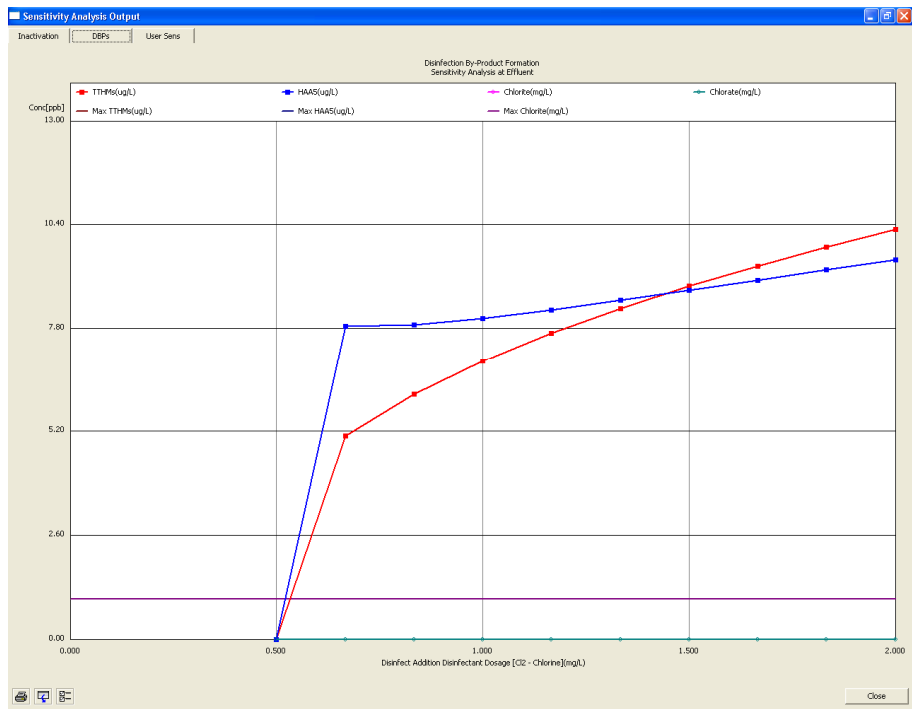


Σχήμα 4- 14 Η μεταβολή της συγκέντρωσης ΤΤΗΜ σε σχέση με τη δόση απολυμαντικού που εφαρμόζεται (TOC= 0.3 ppm).

Αντίστοιχη ανάλυση έγινε για νερό με περιεκτικότητα σε TOC 0.7 ppm και 1.1ppm.



Σχήμα 4- 15 Η μεταβολή της συγκέντρωσης ΤΤΗΜ σε σχέση με τη δόση απολυμαντικού που εφαρμόζεται (TOC= 0.7 ppm).

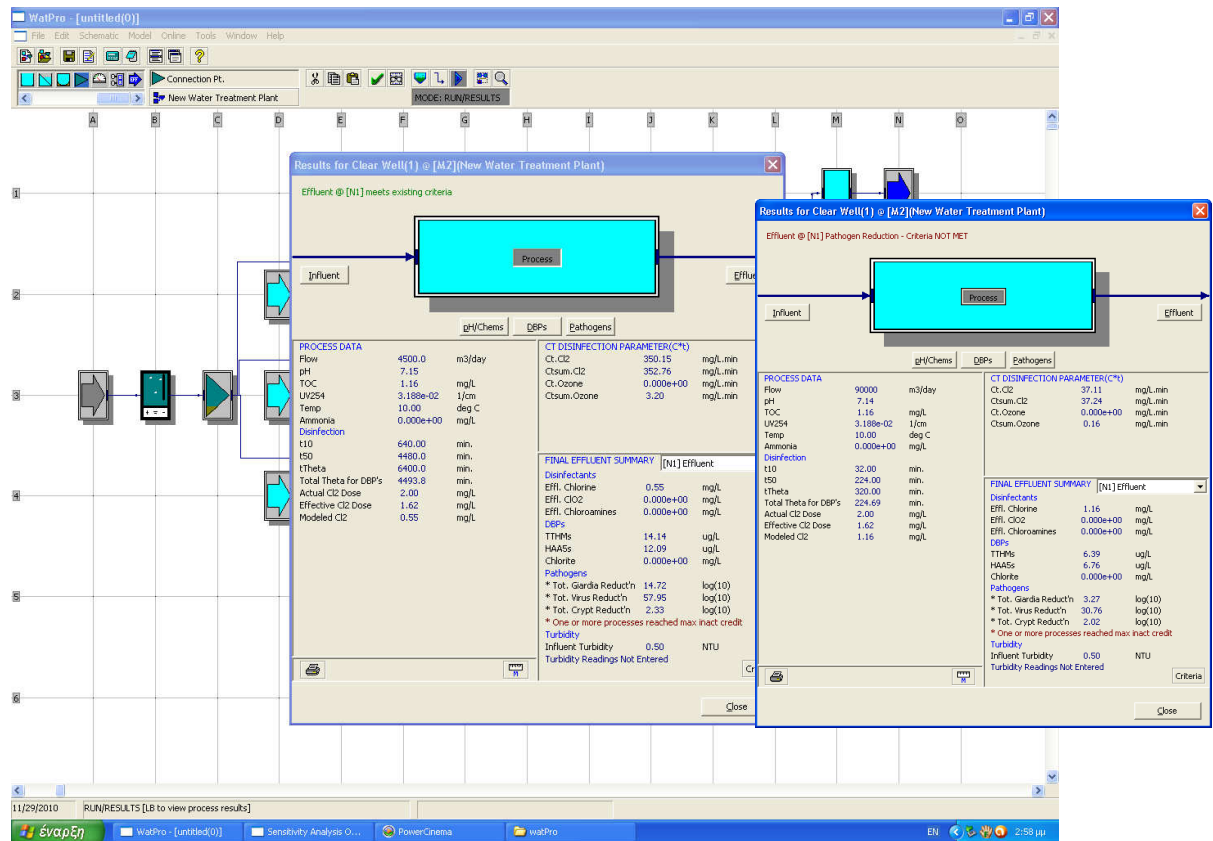


Σχήμα 4- 16 Η μεταβολή της συγκέντρωσης ΤΤΗΜ σε σχέση με τη δόση απολυμαντικού που εφαρμόζεται (TOC= 1.1 ppm).

4.4.3 Ανάλυση με μεταβλητό χρόνο επαφής

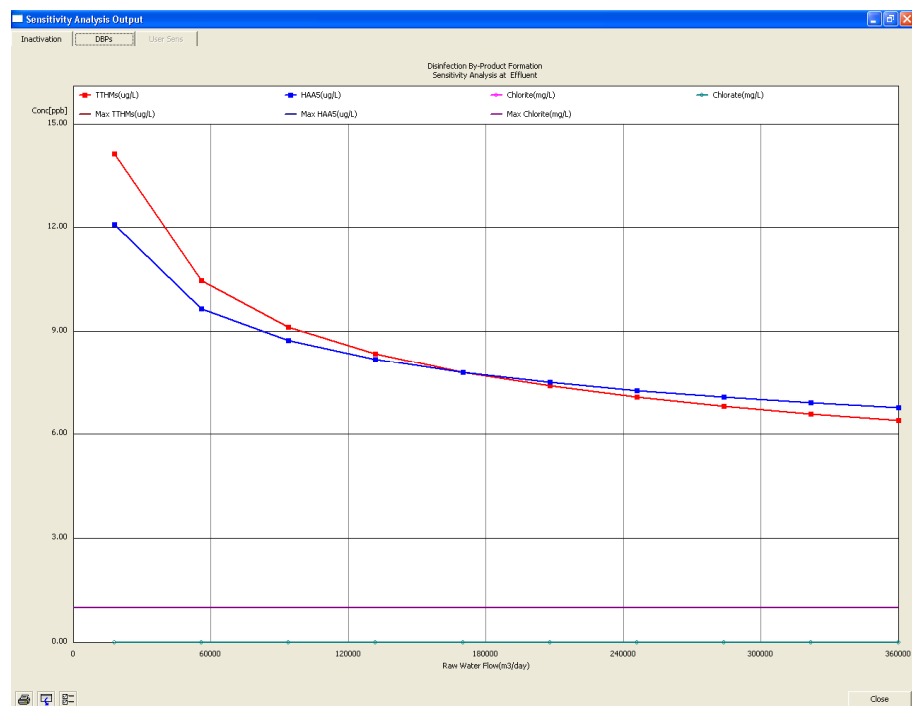
Όλα τα παραπάνω αφορούν χρόνο επαφής 23 ώρες περίπου. Προκειμένου να εξεταστεί πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση των ΤΗΜ σε σχέση με τον χρόνο επαφής, θα πρέπει να γίνει αλλαγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δεξαμενών ή αλλαγή της παροχής στην ΕΕΝ. Επιλέχθηκε να επιτευχθούν οι χρόνοι επαφής (περίπου 4 ώρες και 72 ώρες) για νερό με TOC 1.1ppm (δυσμενέστερη περίπτωση), με μεταβολή της παροχής στην ΕΕΝ.

Με δοκιμές προέκυψε ότι, αυτοί οι χρόνοι επιτυγχάνονται με παροχή εισόδου 360,000 (t=4h) και 18,000m³/d (t=74h). Η αντίστοιχη παροχή εισόδου σε κάθε δεξαμενή είναι 90,000 και 4,500m³/d, λαμβάνοντας υπόψη ότι η συνολική παροχή της ΕΕΝ επιμερίζεται σε τέσσερις δεξαμενές.



Σχήμα 4- 17 Καρτέλες με τις παραμετρικές τιμές εισροών –εκροών σε δεξαμενή αποθήκευσης του νερού.

Με τον τρόπο αυτό, είναι δυνατό να εντοπιστούν οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές υπολογισμού THM, συναρτήσει της παραμέτρου t , για τη δυσμενέστερη περίπτωση οργανικού φορτίου στο νερό (TOC \approx 1ppm).



Σχήμα 4- 18 Η μεταβολή της συγκέντρωσης THM σε σχέση με τις εισροές στην EEN -και κατ' επέκταση το χρόνο επαφής του νερού με το χλώριο στη δεξαμενή [TOC=1.1ppm, Cl₂=2ppm, 18,000<Q<360,000 m³/d άρα 4<t<74 h].

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, ο χρόνος επαφής δεν επιδρά καθοριστικά στη συγκέντρωση των THM, παρά μόνο για τιμές πάνω από 23 ώρες ($Q=60,000\text{m}^3/\text{d}$), οπότε και η συγκέντρωση των THM πλησιάζει τα 14 ppb.

Η κατάσταση δε μεταβάλλεται ουσιαστικά ούτε κατά την ανάλυση ευαισθησίας για συγκέντρωση βρωμίου από 0.1ppm έως 0.3 ppm. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση THM που υπολογίστηκε από το πρόγραμμα πλησιάζει τα 15 ppb (που αποτελεί και τη μέγιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση σύμφωνα με το WATPRO για $\text{TOC}=0.3\text{-}1.1\text{ppm}$, $\text{Cl}_2=0.5\text{-}2\text{ppm}$, $t=4\text{-}74\text{h}$, $\text{pH}\approx 7$, $[\text{Br}^-]=100\text{-}300\text{ppb}$, $T=10^\circ\text{C}$).

Η ανάλυση του σχηματισμού των THM με το λογισμικό WatPRO, λόγω περιορισμών του προγράμματος δεν έδωσε τη δυνατότητα να προσομοιωθεί ο σχηματισμός των THM για όλο το εύρος των παραμετρικών τιμών της EEN, όπως αναφέρθηκαν στον πίνακα 4-3. Συγκεκριμένα το pH παρέμεινε σταθερό στο 7 περίπου, ενώ η θερμοκρασία του νερού είχε πολύ χαμηλή τιμή (μόλις 10°C) σε σχέση με τις προδιαγραφές του παραδείγματος (20°C). Για να είναι εφικτή μια ολοκληρωμένη εκτίμηση του σχηματισμού των THM στις συνθήκες που προδιαγράφηκαν θα ακολουθήσει σχετική ανάλυση με χρήση των εξισώσεων υπολογισμού.

4.5 ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΕΙΡΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

4.5.1 Εκτίμηση της συγκέντρωσης [THM] με χρήση εμπειρικής εξίσωσης

Από την αξιολόγηση των εμπειρικών εξισώσεων υπολογισμού των [THM] που παρουσιάστηκε στο τρίτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, προέκυψε ότι η εξίσωση του Sohn [Sohn *et al*, 2004] με την UV ως δείκτη προσδιορισμού της οργανικής ύλης, είναι από τις πιο αξιόπιστες,

$$THMs = 75.7(UVA)^{0.593} \times (Cl_2)^{0.332} \times (Br)^{0.060} \times t^{0.264}$$

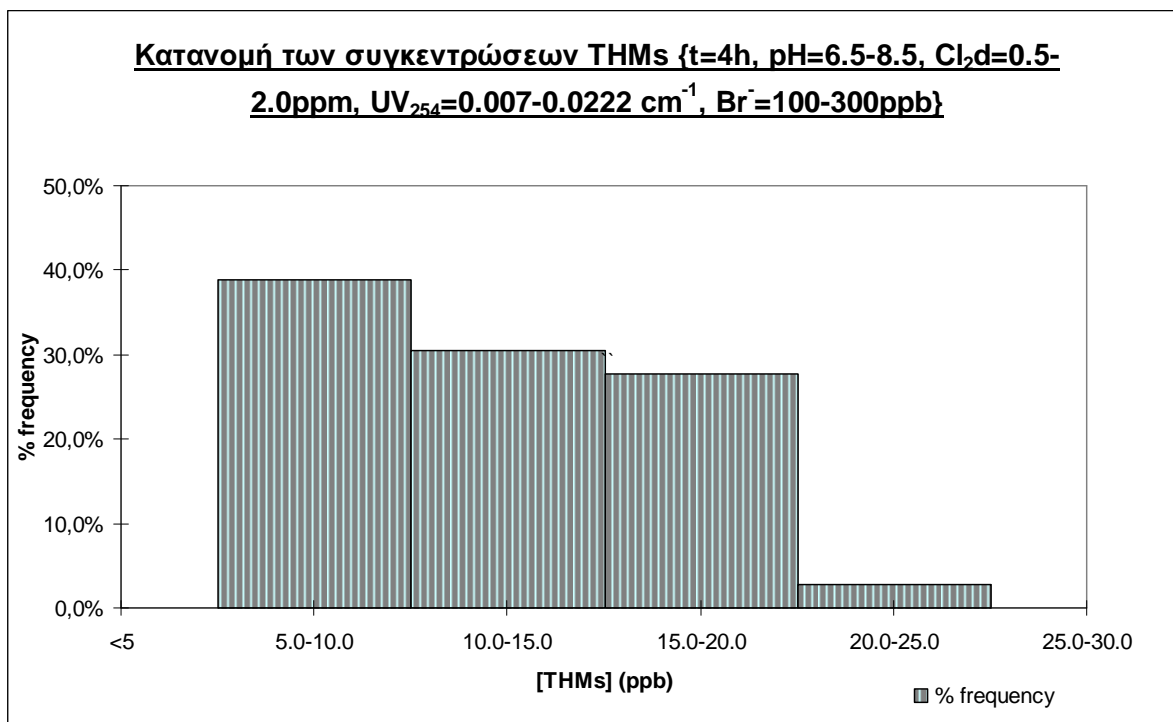
Η παραπάνω εξίσωση αναφέρεται σε $T=20^\circ\text{C}$.

Οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές των χαρακτηριστικών του νερού που θα μελετηθεί και των παραμέτρων χλωρίωσης, αναφέρονται στον πίνακα 4-3. Βάσει των τιμών αυτών και με μεταβολή μιας παραμέτρου κάθε φορά δημιουργήθηκε μια πλήρης μήτρα παραμετρικών τιμών της μορφής:

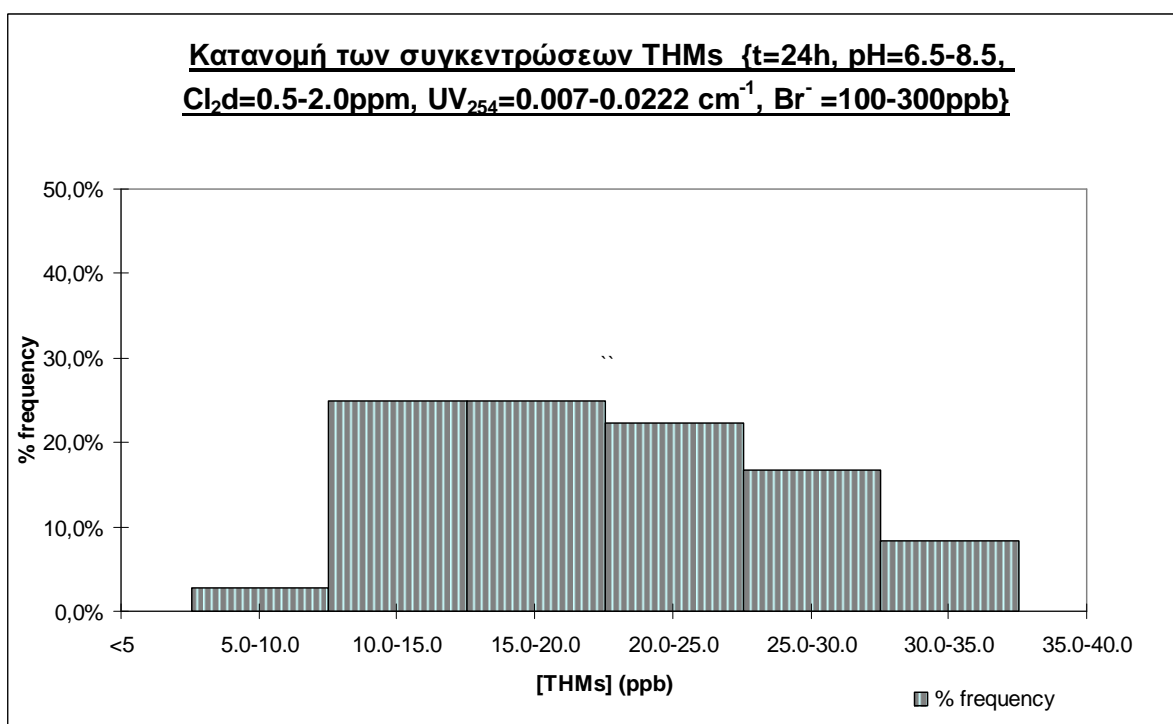
$$(UV, Br, pH, Cl_{\text{δόση}})$$

Με τον τρόπο αυτό διαμορφώθηκε ένα σύνολο 108 διαφορετικών συνδυασμών των παραμετρικών τιμών (αναλυτικά στο παράρτημα Α). Το συγκεκριμένο σύνολο παραμετρικών τιμών εφαρμόστηκε στην εξίσωση πρόβλεψης για τρεις διαφορετικούς χρόνους επαφής, 4, 24 και 72 ώρες. Η πλήρης μήτρα των παραμετρικών τιμών αποτελείται από 324 εγγραφές, ενώ για τους υπολογισμούς με την εξίσωση, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλα διαμορφωμένο υπολογιστικό φύλλο (excel 2003).

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών απεικονίζονται στα ακόλουθα τρία διαγράμματα ποσοστιαίας κατανομής των συγκεντρώσεων (για t 4, 24 και 72 ώρες, αντίστοιχα). Το πρώτο διάγραμμα, που αφορά τις τιμές υπολογισμού για χρόνο επαφής τέσσερις ώρες, δείχνει ότι σχεδόν το 70% των τιμών THM που υπολογίστηκαν κυμαίνονται μεταξύ 5-15 ppb, ενώ μόνο το 2.8% φτάνει σε συγκεντρώσεις 20-25 ppb.

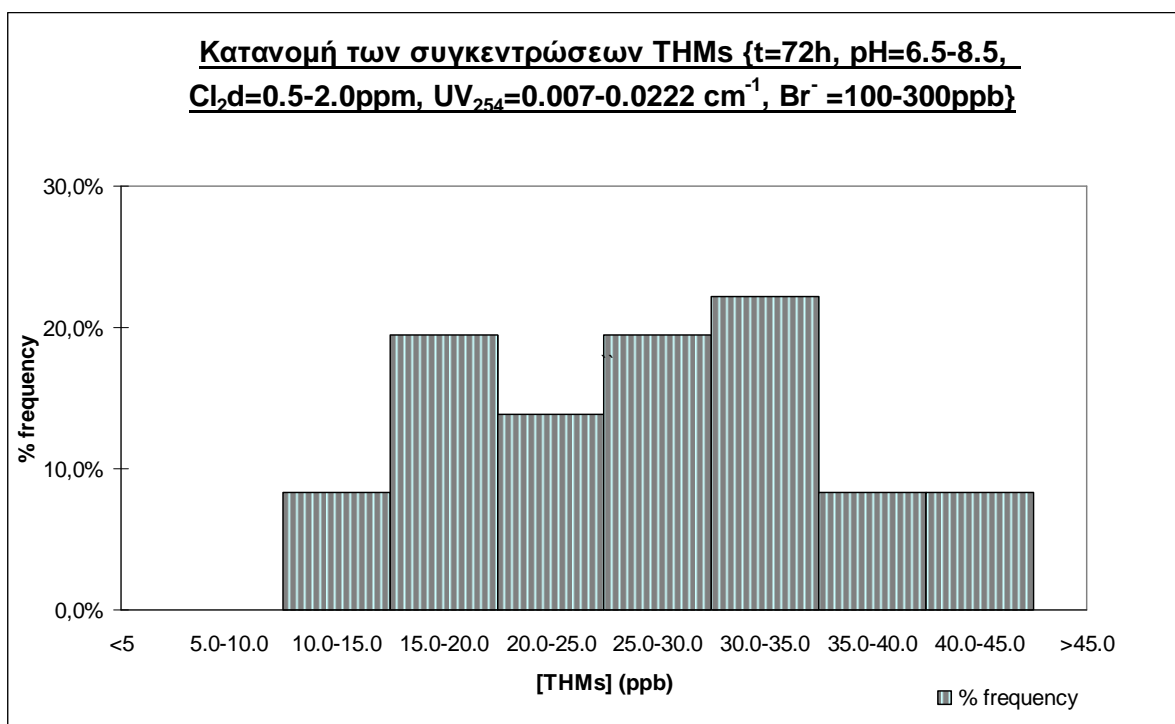


Σχήμα 4- 19 Ποσοστιαία κατανομή των THM (ppb) που υπολογίστηκαν με την εξίσωση του Sohn {t=4h, pH=6.5-8.5, Cl₂d=0.5-2.0ppm, UV₂₅₄=0.007-0.0222 cm⁻¹, Br⁻ =100-300ppb}



Σχήμα 4- 20 Ποσοστιαία κατανομή των THM (ppb) που υπολογίστηκαν με την εξίσωση του Sohn {t=24h, pH=6.5-8.5, Cl₂d=0.5-2.0ppm, UV₂₅₄=0.007-0.0222 cm⁻¹, Br⁻ =100-300ppb}.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα (για t=24h), το 72% των τιμών THM που υπολογίστηκαν κυμαίνονται από 10-25ppb και ποσοστό 8% επί του συνόλου των τιμών που υπολογίστηκαν, κυμαίνεται από 30-35ppb.



Σχήμα 4- 21 Ποσοστιαία κατανομή των THM (ppb) που υπολογίστηκαν με την εξίσωση του Sohn {t=72 h, pH=6.5-8.5, Cl₂d=0.5-2.0 ppm, UV₂₅₄=0.007-0.0222 cm⁻¹, Br⁻ =100-300 ppb}.

Από το τρίτο διάγραμμα φαίνεται ότι υπάρχει ένα ποσοστό 8% των συνολικών τιμών [THM] με εύρος 40-45 ppb. Εντούτοις το 75% των τιμών THM που υπολογίστηκαν, κυμαίνονται από 15 έως 35ppb.

Συγκεντρωτικά η ποσοστιαία κατανομή του συνόλου των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων THM που υπολογίστηκαν με την εξίσωση του Sohn, παρουσιάζεται στη συνέχεια.

	PERCENTILE %					
	10%	25%	50%	75%	90%	95%
TTHMs (t=4h)	7.589	9.311	12.347	15.471	18.387	19.462
TTHMs (t=24h)	12.179	14.942	19.816	24.828	29.509	31.234
TTHMs (t=72h)	16.277	19.970	26.483	33.182	39.437	41.743

Πίνακες 4- 4 Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστιαίας κατανομής των [TTHM] που υπολογίστηκαν με την εξίσωση του Sohn {t=4-72 h, pH=6.5-8.5, Cl₂d=0.5-2.0 ppm, UV₂₅₄=0.007-0.0222 cm⁻¹, Br⁻ =100-300 ppb}

4.5.2 Εκτίμηση των σχηματιζόμενων [BrO₃⁻] με χρήση των εμπειρικών εξισώσεων του 2ου κεφαλαίου

Κατά την στατιστική επεξεργασία των εξισώσεων υπολογισμού των βρωμικών, που σχηματίζονται κατά την οζόνωση υδάτων που περιέχουν βρωμιόντα, δεν εντοπίστηκε κάποια εξίσωση με διακριτά καλύτερη επίδοση από τις άλλες (βλέπε συμπεράσματα κεφαλαίου 2). Τα ποσοστά απόκλισης ήταν πολύ υψηλά (μεγαλύτερα του ±50%) για την πλειοψηφία των μετρήσεων. Επειδή όπως έχει αναφερθεί οι αναλύσεις που παρατίθενται έχουν ενδεικτικό χαρακτήρα, στα

πλαίσια του παραδείγματος που εξετάζεται, επιλέχθηκε να γίνει υπολογισμός των βρωμικών με τις ακόλουθες τέσσερις εξισώσεις.

	Εξίσωση
Ozekin 2 [Sohn <i>et al</i> , 2004]	$[BrO_3^-] = 1.63 \times 10^{-6} \times (DOC)^{-1.3} \times (pH)^{5.79} \times (O_3)^{1.59} \times (Br^-)^{0.73} \times t^{0.27} \times (NH_3)^{-0.033}$
Song [Song <i>et al</i> , 1996]	$[BrO_3^-] = 10^{-6.11} \times (DOC)^{-1.18} \times (pH)^{5.11} \times (O_3)_{\text{dose}}^{1.42} \times (Br^-)^{0.88} \times t^{0.27} \times (NH_3)^{-0.18} \times (IC)^{0.18}$
Tyrovola [Tyrovola & Diamantopoulos, 2004]	$[BrO_3^-] = e^{-19.40} \times (Br^-)^{0.80} \times (O_3)^{1.26} \times t^{0.89} \times (pH)^{7.28}$
EPA 98 [Amy <i>et al</i> , 1998]	$[BrO_3^-] = 2.32 \times 10^{-6} \times (DOC)^{-1.47} \times (pH)^{5.35} \times (O_3)^{1.65} \times (Br^-)^{0.81} \times t^{0.28} \times (NH_3)^{-0.121}$

Πίνακες 4- 5 Εξισώσεις υπολογισμού $[BrO_3^-]$.

Καταρχήν αναφέρεται ότι η μήτρα των παραμετρικών τιμών για τις αναλύσεις των βρωμικών διαμορφώθηκε με την μεθοδολογία που εφαρμόστηκε και για τις αναλύσεις των THM (συνδυασμοί παραμετρικών τιμών και μεταβολή μιας παραμέτρου κάθε φορά). Επειδή στο παράδειγμα της EEN που μελετάται, η οζόνωση εφαρμόζεται ως στάδιο προ-απολύμανσης οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές των παραμέτρων που θα χρησιμοποιηθούν είναι εκείνες του πίνακα 4-2. Η διαφορά, σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στα THM, είναι η ελαφρά αύξηση της συγκέντρωσης του νερού σε οργανικό άνθρακα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δημιουργήθηκε ένα σύνολο 405 συνδυασμών παραμετρικών τιμών της μορφής:

$$\{Br^-, DOC, NH_3, O_3, pH\}$$

που εφαρμόστηκαν στις τέσσερις εξισώσεις για αλκαλικότητα 90ppm και χρόνο επαφής 10 λεπτά. Ο χρόνος επιλέχθηκε να είναι 10 λεπτά, γιατί κατά την προσομοίωση της εγκατάστασης (EEN) με το WATPRO ο χρόνος επαφής στην οζόνωση, υπολογίστηκε περίπου δέκα λεπτά (13 min για την ακρίβεια).

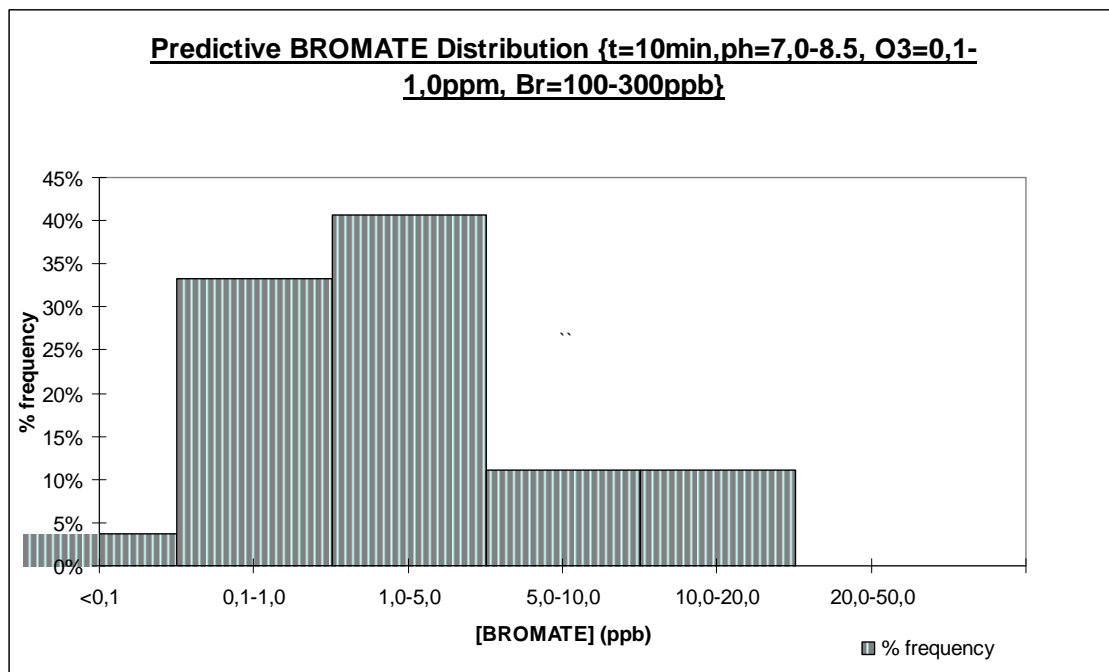
Τα αποτελέσματα των υπολογισμών και η πλήρης βάση δεδομένων των παραμετρικών τιμών παρατίθενται στο παράρτημα Β. Στη συνέχεια παρουσιάζεται συγκεντρωτικός πίνακας της ποσοστιαίας κατανομής των συγκεντρώσεων βρωμικών που υπολογίστηκαν, ανά εξίσωση.

	PERCENTILE %					
	10%	25%	50%	75%	90%	95%
BROMATE (ppb)ozekin2	0.348	1.175	6.375	20.368	53.775	82.028
BROMATE (ppb)song	0.457	1.473	6.192	18.116	44.643	76.007
BROMATE (ppb)tyrovola	0.218	0.577	1.819	4.925	10.493	11.795
BROMATE (ppb)epa1	2.992	1.242	6.883	22.969	68.379	112.609

Πίνακες 4- 6 Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστιαίας κατανομής των $[BrO_3^-]$ που υπολογίστηκαν με τις τέσσερις εξισώσεις {t=10 min, Alk=90 ppm, pH=7.0-8.5, O_3 =0.1-1.0 ppm, DOC=0.3-2.0 ppm, Br^- =100-300 ppb, NH_3 =0.005-0.5 ppm}

Οι τιμές που υπολογίστηκαν από όλες τις εξισώσεις –εκτός της Tyronola- ξεκινάνε από 0.1ppb και πλησιάζουν ή και ξεπερνούν τα 100ppb. Το 75% των συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν με τις εξισώσεις των Ozekin, Amy (EPA) και Song κυμαίνονται μέχρι και 20 ppb περίπου.

Οι τιμές που υπολογίστηκαν με τη χρήση της εξίσωσης της Tyronola (όπως φαίνεται από τον πίνακα 4-6 στην πλειοψηφία τους δεν ξεπερνούν τα 10ppb) δείχνουν περισσότερο αληθοφανείς, αφού στην περίπτωση που εξετάζεται εφαρμόστηκαν ήπιες συνθήκες κατά την οζόνωση (δόση όζοντος ως 1ppm) και η συγκέντρωση των νερών σε οργανικό άνθρακα ήταν σχετικά χαμηλή -έως 1.9ppm. Για τους υπολογισμούς με την εξίσωση της Tyronola, το διάγραμμα ποσοστιαίας κατανομής των συγκεντρώσεων BrO_3^- παρουσιάζεται στη συνέχεια.



Σχήμα 4- 22 Ποσοστιαία κατανομή των $[\text{BrO}_3^-]$ (ppb) που υπολογίστηκαν με την εξίσωση της Tyronola {t=10 min, Alk=90 ppm, pH=7.0-8.5, $\text{O}_3=0.1-1.0$ ppm, DOC=0.3-2.0 ppm, $\text{Br}^- =100-300$ ppb, $\text{NH}_3=0.005-0.5$ ppm}

Με εφαρμογή αυτής της εξίσωσης προέκυψαν συγκεντρώσεις βρωμικών που κυμαίνονται στην πλειοψηφία τους (75% των τιμών) μεταξύ 0.1 και 5 ppb.

4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.6.1 Ανάλυση σχηματισμού βρωμικών ιόντων υπό συγκεκριμένες συνθήκες απολύμανσης υδάτων.

- Στα πλαίσια της εργασίας παρουσιάστηκε συγκεκριμένο case study που αφορά επεξεργασία νερού σε στάδια. Έγινε προσπάθεια οι ποιοτικές παράμετροι του νερού να προσεγγίσουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών στην περιοχή του Ηρακλείου Κρήτης.

Αναφέρεται συνοπτικά ο τρόπος επεξεργασίας των υδάτων που εισρέουν στις εγκαταστάσεις (EEN): το νερό με την εισοδό του σε EEN υποβάλλεται σε οζόνωση και στη συνέχεια επεξεργάζεται με κροκιδωτικά για την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων στις δεξαμενές καθίζησης. Στο τέλος το επεξεργασμένο νερό οδηγείται σε δεξαμενές προσωρινής

αποθήκευσης, αφού πριν έχει χλωριωθεί. Στα πλαίσια ανάλυσης αυτής της περίπτωσης απολύμανσης του νερού, έγιναν αναλύσεις με τη βοήθεια υπολογιστικών μοντέλων, προκειμένου να γίνει εκτίμηση των αναμενόμενων συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων απολύμανσης (THM και BrO_3^-), σε αυτές τις συνθήκες.

- Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των βρωμικών πραγματοποιήθηκε για τις εξής συνθήκες: $\text{pH} = \{7.0, 8.5\}$, $\text{Br}^- = \{100, 300\}$ ppb, $\text{TOC} = \{0.3, 1.9\}$ ppm, $t = \{10\}$ min, $\text{O}_3\text{dose} = \{0.1, 1.0\}$ ppm, $\text{NH}_3 = \{0.005, 0.5\}$ ppm, $\text{Alk} = \{90\}$ ppm
- Για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων των BrO_3^- που σχηματίζονται κατά το στάδιο της οζόνωσης του νερού (προ-απολύμανση) χρησιμοποιήθηκαν τα συγκριτικά αποτελέσματα ανάλυσης από τέσσερις εξισώσεις (Ozekin, Amy –EPA-, Τυροβολά και Song).
- Επιλέχθηκε να γίνει ανάλυση των σχηματιζόμενων βρωμικών κατά την οζόνωση και με τις τέσσερις εξισώσεις, αφού κατά τον έλεγχο των εξισώσεων με αποτελέσματα μετρήσεων από την βιβλιογραφία (Amy *et al*, 1998, Song *et al*, 1996, Legube, 1996), σχεδόν όλες οι εξισώσεις προσέγγιζαν με περίπου τον ίδιο βαθμό σφάλματος τις πραγματικές μετρήσεις (κεφάλαιο 2). Συγκεκριμένα οι τιμές του R^2 για τις εξισώσεις κυμανθήκαν σε χαμηλά επίπεδα (από 0.45 έως 0.66), ενώ τα ποσοστά των αποκλίσεων υπολογισμένων- πειραματικών τιμών δεν κρίθηκαν αξιόλογα για σύγκριση.
- Με τις εξισώσεις των Ozekin, Amy –EPA- και Song, υπολογίστηκαν $[\text{BrO}_3^-]$ από 0.1ppb έως και πάνω από 100ppb. Το 75% επί του συνόλου των συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν με τις εξισώσεις αυτές, κυμαίνονται από 0.1 -20 ppb.
- Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με χρήση της εξίσωσης της Τυροβολά είναι πιο μετριοπαθή: το 75% επί του συνόλου των συγκεντρώσεων βρωμικών ιόντων που υπολογίστηκαν κυμαίνεται μεταξύ 0.1 -5 ppb, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση φτάνει τα 16ppb.
- Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των σχηματιζόμενων βρωμικών με την εξίσωση της Τυροβολά θεωρούνται περισσότερο ρεαλιστικά, αν λάβουμε υπόψη τις ήπιες συνθήκες οζόνωσης που εφαρμόστηκαν στα νερά (δόση $\text{O}_3 = 0.1-1.0$ ppm και χρόνος επαφής 10min). Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι η εξίσωση αυτή αναπτύχθηκε για νερά με μικρές συγκεντρώσεις DOC από 0.54- 1.50 ppm (όπως είναι και τα ύδατα που μελετήθηκαν στο παράδειγμα) και δόση όζοντος 0.5- 3.5 ppm -σε αντίθεση με τις υπόλοιπες εξισώσεις που εξετάστηκαν (Ozekin, Amy και Song), που κατά την ανάπτυξή τους χρησιμοποιήθηκαν νερά με DOC 1.1- 8.4 ppm και δόση όζοντος 1.1 -10.0 ppm.

- Όμως δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι η εξίσωση της Tygonola, κατά τους ελέγχους με αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων έδωσε εξαιρετικά υψηλές τιμές απόκλισης (πίνακες 2-13. 2-15. 2-18) και χαμηλή τιμή R^2 (0.45).

4.6.2 Ανάλυση σχηματισμού THMs υπό συγκεκριμένες συνθήκες απολύμανσης υδάτων.

[Γενικά]

- Σε συνέχεια της ανάλυσης σχηματισμού των βρωμικών ιόντων κατά το στάδιο της οζόνωσης, έγινε ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων THM.

Οι συνθήκες απολύμανσης και τα χαρακτηριστικά του νερού είναι τα εξής: pH={6.5, 8.5}, Br⁻={100, 300} ppb, TOC={0.3, 1.1} ppm, UV254={0.007, 0.022}cm⁻¹, t={4, 72} h, Cl_{2dose}={0.5, 2.0} ppm.

- Για την ανάλυση των σχηματιζόμενων THM καταρχήν έγινε προσομοίωση των συνθηκών επεξεργασίας –απολύμανσης με το λογισμικό WatPro και στη συνέχεια έγινε και υπολογισμός των συγκεντρώσεων των THM με την εξίσωση του Sohn με δείκτη UV254, η οποία επέδειξε τις μικρότερες αποκλίσεις κατά τους υπολογισμούς των THM, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες (αναλυτικά στην αξιολόγηση των εξισώσεων στο κεφάλαιο 3).

[Λογισμικό ανάλυσης THM WatPro.]

- Έγινε μια πρώτη προσέγγιση υπολογισμού των THM με χρήση του λογισμικού WatPro (Hydromantis). Το λογισμικό για την εκτίμηση των THM χρησιμοποιεί την εξίσωση της EPA 1987 (TTHM σε μmol/l),

$$THM = 0.00309 * (TOC * UVA)^{0.44} * (Cl_2)^{0.409} * (Br^- + I)^{0.0358} * T^{1.06} * (pH - 2.6)^{0.715} * t^{0.265}$$

η οποία κατά τον στατιστικό έλεγχο που έγινε στο 3^ο κεφάλαιο, επέδειξε μέτρια απόδοση, όσον αφορά τις αποκλίσεις υπολογισμένων –πραγματικών τιμών THM, αφού μόλις 4 /10 των υπολογισμένων τιμών THM απέκλιναν έως ±25% των πειραματικών τιμών. Η τιμή του R^2 που υπολογίστηκε για την εξίσωση αυτή είναι ίση με 0.87.

- Λόγω περιορισμών του προγράμματος, κάποιες παραμετρικές τιμές ήταν εκτός των ορίων που αναφέρθηκαν στην αρχή της παραγράφου. Συγκεκριμένα κατά τους υπολογισμούς του προγράμματος, η θερμοκρασία του νερού ήταν σταθερή στους 10°C και το pH περίπου 7. Επιπλέον ο χρόνος επαφής του χλωρίου με το νερό κυμάνθηκε από 3.7-74.6 ώρες.

- Στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν, η μέγιστη συγκέντρωση THMs που υπολογίστηκε με το WatPro ήταν 15 ppb.

[Εξίσωση Sohn για υπολογισμό των THM]

$$(THMs = 75.7(UVA)^{0.593} \times (Cl_2)^{0.332} \times (Br)^{0.060} \times t^{0.264})$$

- Λόγω των περιορισμών της έκδοσης του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε (demo version) και των απλουστεύσεων που έγιναν, δεν ήταν δυνατό να γίνει ανάλυση με το WatPro, για όλο το εύρος των παραμετρικών τιμών. Για να μελετηθεί όλο το εύρος των παραμετρικών τιμών, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Sohn, η οποία είχε τις μικρότερες αποκλίσεις στους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν κατά την αξιολόγηση των εξισώσεων υπολογισμού THM (κεφάλαιο 3).
- Συγκεκριμένα για την εξίσωση του Sohn για νερά επεξεργασμένα με κροκιδωτικά, και προπομπό τον δείκτη UV₂₅₄, αν και η τιμή του R² δεν είναι η μεγαλύτερη συγκριτικά με των υπολοίπων εξισώσεων (R²=0.88), εντούτοις σχεδόν 7/ 10 τιμές THM που υπολογίστηκαν είχαν απόκλιση έως ±25% των πειραματικών τιμών.
- Οι συγκεντρώσεις THM που υπολογίστηκαν με χρήση αυτής της εξίσωσης, έφτασαν ως και 43ppb.

[Σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλυσης THM].

- Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης σχηματισμού των THM με το λογισμικό WatPro και με την εξίσωση του Sohn, διαπιστώνεται αρκετά μεγάλη διαφορά στις προβλέψεις (15 και 43 ppb). Βέβαια οι συνθήκες ανάλυσης των THM με το πρόγραμμα και με την εξίσωση διέφεραν μερικώς, όπως προαναφέρθηκε λόγω περιορισμών της έκδοσης του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε.
- Εκτιμάται ότι οι υπολογισμοί που έγιναν με την εξίσωση του Sohn είναι πιο ρεαλιστικοί και εντός του εύρους των πειραματικών τιμών των TTHM (0.027- 103.067 ppb), που έχουν ανιχνευτεί σε χλωριωμένα νερά στο Ηράκλειο Κρήτης από μετρήσεις που έγιναν από τον Μάρτιο του 1993 έως το Νοέμβριο του 1998 (Πίνακας 5.3., Καμπιώτη, 2000).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adin A, Katzhendler J, Alkaslassy D, Rav-Acha C. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model. *Water Res* 1991;25(7):797–805.

Al-Omari A, Fayyad M, Qader AA. Modeling trihalomethane formation for Jabal Amman water supply in Jordan. *Environ Model Assess* 2004;9:245–52.

Amy G. et al, Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-products: THM, HAA, CH, BROMATE, EPA, 1998

Boyce S. D. and Hornig J. F. , Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxy aromatic model compounds for humic acid., *Envir. Sci. Technol.* 17, 202-210., 1983

Elshorbagy W, Abu-Qdais H, Elsheamy MK. Simulation of THMs species in water distribution systems. *Water Res* 2000;34(13):3431–9.

Gang DD, Segar Jr RL, Clevenger TE, Banerji SK. Using chlorine demand to predict THM and HAA9 formation. *J Am Water Works Assoc* 2002;94(10):76–86.

Golfinopoulos SK, Arhonditsis GB. Quantitative assessment of trihalomethane formation using simulations of reaction kinetics. *Water Res* 2002b;36:2856–68.

Golfinopoulos SK, Xilourgidis K, Kostopoulou N, Lekkas TD. Use of a multiple regression model for predicting trihalomethane formation. *Water Res* 1998;32(9):2821–9.

Haag W., Hoigne J., Ozonation og bromide -containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Envon. Sci. Technol.*, V.17, p.261-267, 1983

Heller Grossman L., Formation & Distribution of HAA, THM AND TOX in chlorination of bromide- rich lake water, *Wat. Res.* Vol. 27, No. 8, pp. 1323-1331, 1993

Hong HC, Liang Y, Han BP, Mazumder A, Wong MH. Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). *Sci Total Environ* 2007;385:48–54.

Ibarluzea JM, Goni F, Santamaria J. Trihalomethanes in water supplies in the San Sebastian area Spain. *Bull Environ Contam Toxicol* 1994;52:411–8.

Latifoglu A., Formation of Trihalomethanes by the Disinfection of Drinking Water, *Indoor and Built Environment*, 2003 v.12, p.413–417

Legube B., A survey of bromate ion in European drinking water, *Ozone science & Engin.*, Vol. 18, pp325-348, 1996

Morrow CM, Minear RA. Use of regression models to link raw water characteristics to trihalomethane concentrations in drinking water. *Water Res* 1987;21(1):41–8.

Nokes CJ, Fenton E, Randall CJ. Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. *Water Res* 1999;33(17):3557–68.

Oxenford J., Disinfection By- Products: current practices and future directions, "Disinfection by- products in water treatment- the chemistry of their formation and control by Minear R. & Amy G., 1996"

Rathbun RE. Regression equations for disinfection by-products for the Mississippi, Ohio and Missouri Rivers. *Sci Total Environ* 1996b;191:235–44.

Rathbun RE. Speciation of trihalomethane mixtures for the Mississippi, Missouri and Ohio rivers. *Sci Total Environ* 1996a;180:125–35.

Rietveld L., Dudley J., Models for drinking water treatment –Review state of the art, *TECHNEAU*, May 2006

Rodrigues MSM, Silva JCG, Antunes MCG. Factorial analysis of the trihalomethane formation in water disinfection using chlorine. *Anal Chim Acta* 2007;595:266–74.

Sadiq R, Rodriguez M. (2004) Disinfection byproducts (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrences: a review. *Sci Total Environ* 2004;321:21–46.

Serodes JB, Rodriguez MJ, Li H, Bouchard C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere* 2003;51:253–63.

Shakhawat Chowdhury a, Pascale Champagne a, P. James McLellan b, Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 4189–4206

Shamsi S, Hydrology Lectures, Department of Civil / Environmental & Chemical Engineering, State University, Youngstown, Ohio, 2007

Siddiqui M. et al, Removal of bromate after ozonation during drinking water treatment, "Disinfection by- products in water treatment- the chemistry of their formation and control by Minear R. & Amy G., 1996"

Siddiqui M., Amy G., Ozekin K., Westerhoff P., Modelling dissolved ozone and bromate ion formation in ozone contactors, *Water air & soil pollution*, 108, pp1-32, 1998

Sohn J, Amy G, Cho J, Lee Y, Yoon Y. Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products. *Water Res* 2004;38:2461–78.

Song R., Donohoe C., Minear R., Westerhoff P., Ozekin K., Amy G., Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide –containing waters, *Wat. Res.* V. 30, No5, pp.1161 -1168, 1996

Symons J. et al, Influence of bromide ion on THM & HAA formation, "Disinfection by- products in water treatment- the chemistry of their formation and control by Minear R. & Amy G., 1996"

Tyrovola K., Diamadopoulos E., Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece, *Desalination*, 176, pp. 201-209, 2005

Urano K, Wada H, Takemasa T. Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water. *Water Res* 1983;17(12):1797–802

Vel Leitner K. et al, The use of ClO₂ in drinking water treatment: formation and control of inorganic by-products (ClO₂⁻, ClO₃⁻), "Disinfection by-products in water treatment- the chemistry of their formation and control by Minear R. & Amy G., 1996"

Von Gunten U. & Hoigne J., Ozonation of bromide-containing waters: bromate formation through ozone and hydroxyl radicals, "Disinfection by-products in water treatment- the chemistry of their formation and control by Minear R. & Amy G., 1996"

Walski T. et al, Haestad Methods- Advanced Water distribution modeling & management, Haestad Press, 2003

WatPro Version 3 (demo), Users' Manual, Hydromantis Inc., October, 2009

Weinberg H et al, An overview of ozonation disinfection by-products, "Disinfection by-products in water treatment- the chemistry of their formation and control" by Minear R. & Amy G., 1996"

White G., White's handbook of chlorination and alternative disinfectants, 5th edition, John Wiley & Sons Inc. Publication. 2010

Γεωργίου-Μπούφα Π., Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης – Σχετική νομοθεσία, Διαχείριση ασφάλειας στην αλυσίδα τροφίμων – εφαρμογή HACCP: εμπειρίες – προβλήματα – εξελίξεις – πιστοποίηση, ΤΕΕ, Αθήνα, Ιουλ. 2005

Καλλέργης Γ., Εφαρμοσμένη περιβαλλοντική Υδρογεωλογία, β' έκδοση, Εκδόσεις ΤΕΕ, 1999

Καμπέλη Π., Ανάλυση διασποράς και παλινδρόμησης με εφαρμογές, ΔΠΜΣ Περιβαλλοντικές Επιστήμες, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ιούνιος 2010

Καμπιώτη Α., Μελέτη της επίδρασης των οργανικών και ανόργανων προπομπών στο σχηματισμό των παραπροϊόντων απολύμανσης των υδάτων (Διδακτορική Διατριβή), Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2000

Καρκατσούλη Ε., Χρήση μοντέλων επίλυσης κυκλοφοριακών δικτύων ύδρευσης οικισμών (Διπλωματική Εργασία), Ε.Μ.Π., Σχολή Αγρονόμων -Τοπογράφων, Τομέας Υδατικών Πόρων, 2008

Κουτσάκη Ο., Καταγραφή και μελέτη μεταβολής φυσικοχημικών παραγόντων και μακροασπόνδυλων σε σχέση με το χρόνο και το χώρο στη φραγμολίμνη Μπραμμιανών Λασιθίου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2001

ΚΥΑ ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ 38295, 2007, Τροποποίηση της Υγειονομικής Διάταξης κοινής υπουργικής απόφασης Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998

ΚΥΑ Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998

ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΓΡΑΦΕΙΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΝ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΕΙΦΟΡΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗ (ΜΙΟ-ECSDE), Mediterranean Conference of Water Stakeholders and Decision Makers: Towards a Core for Action Plan», Αθήνα, 2000"

Νταρακάς Ευθ., Βασικές παράμετροι ελέγχου ποιότητας νερού και λυμάτων – Κεφάλαιο 5 (Σημειώσεις), Α.Π.Θ., Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, 2009

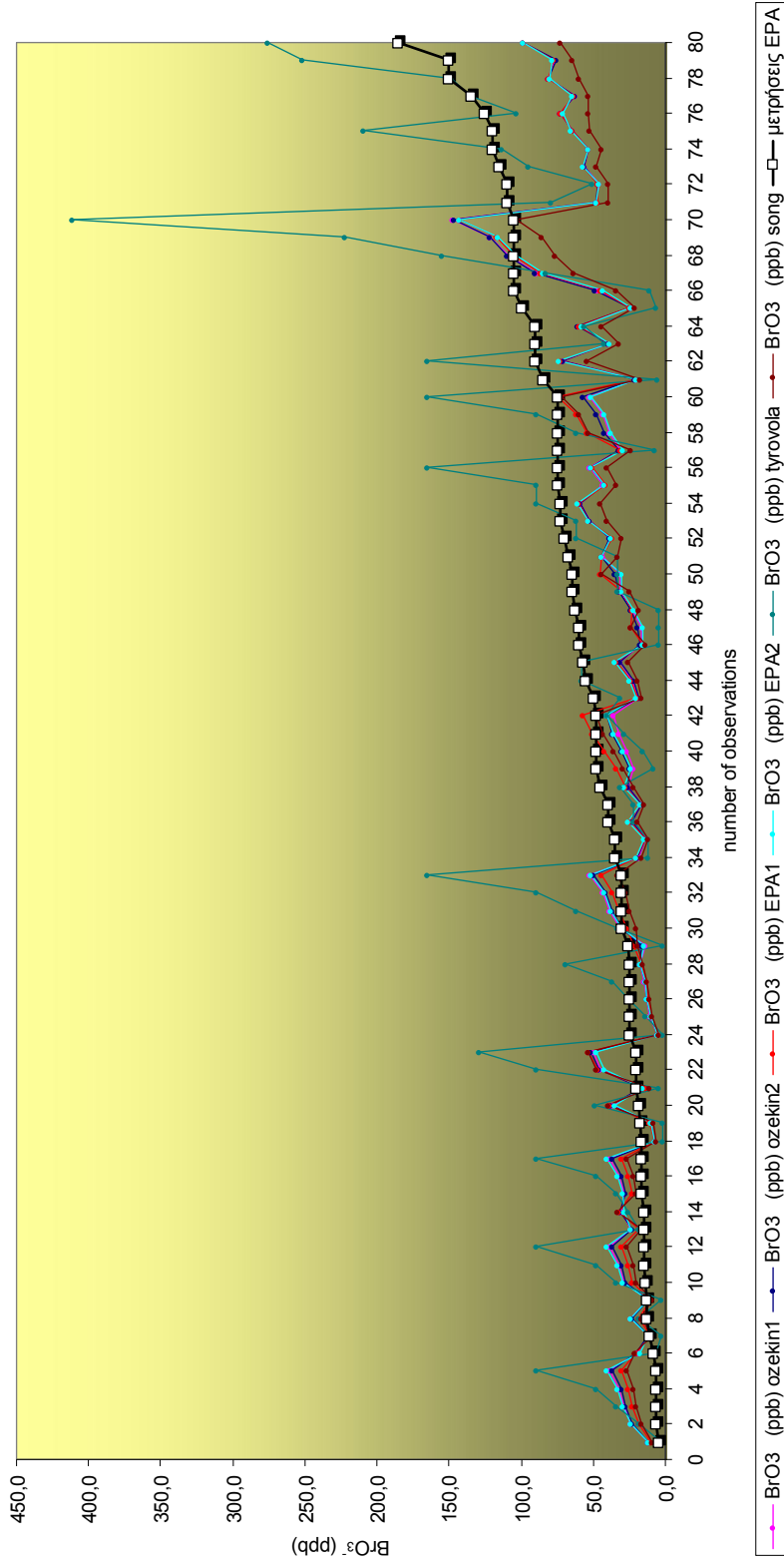
Οικονόμου Γ., Αγιάκλογλου Χ., Τεχνικές ανάλυσης διοικητικών και οικονομικών αποφάσεων, Τεύχος Α, Αθήνα, 1997

Στεφάνου Ε., Χημεία Περιβάλλοντος Ι :Υδατική χημεία (Σημειώσεις), Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2007

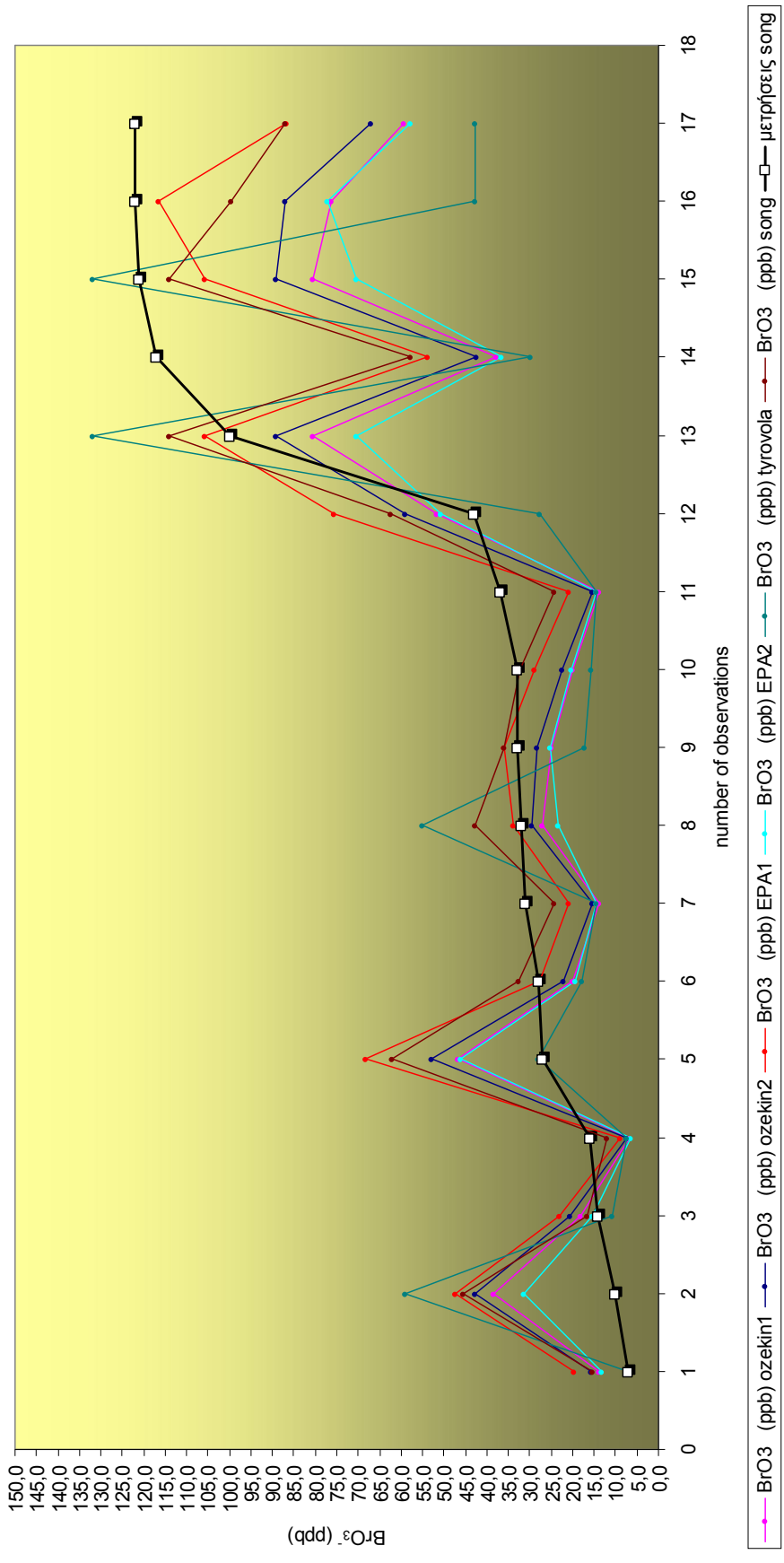
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

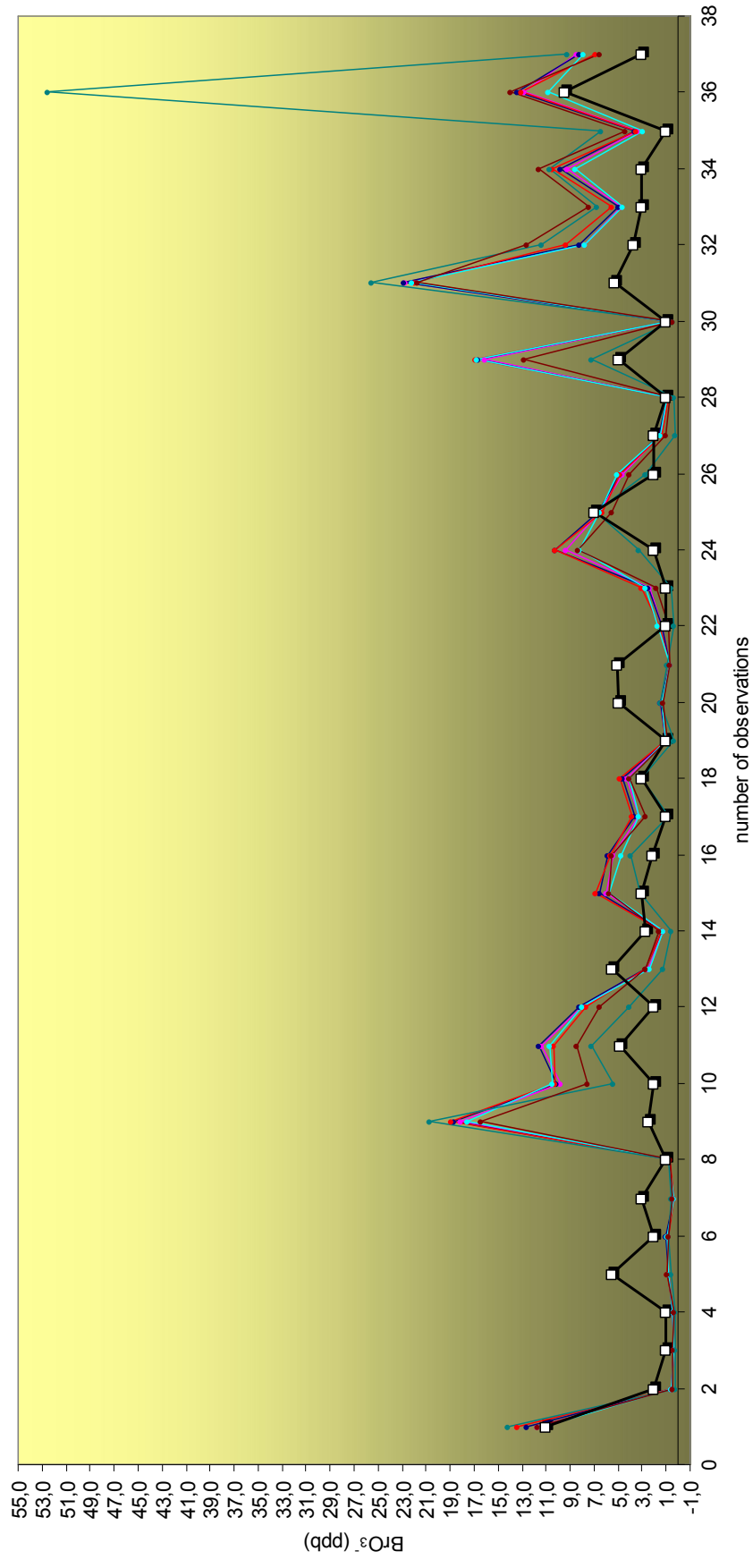
Έλεγχος των εξισώσεων με τη βάση δεδομένων του Amy



Έλεγχος των εξισώσεων με επιλογή στοιχείων από τις βάσεις δεδομένων των Απγ και Song

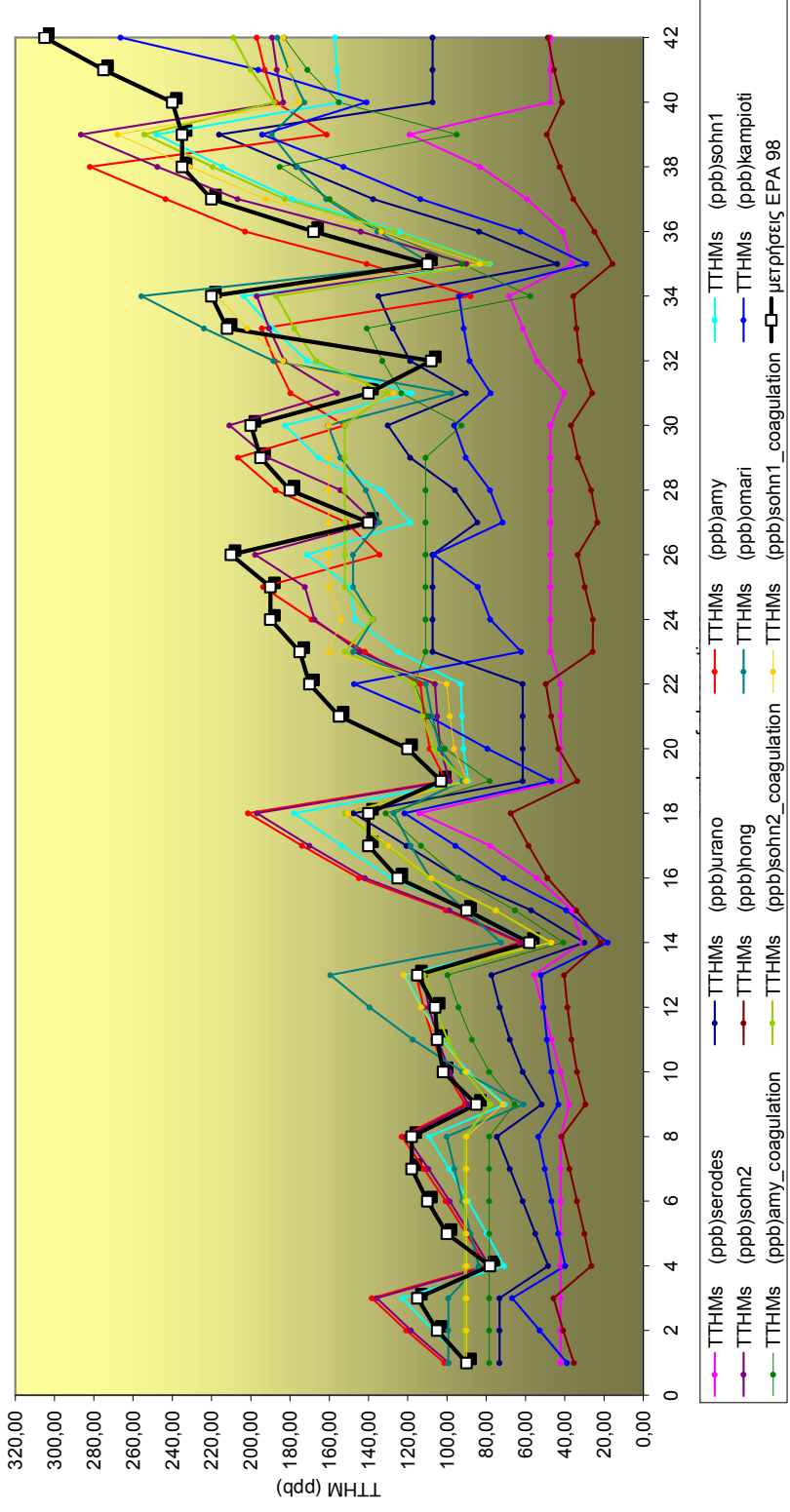


Έλεγχος των εξισώσεων με τη βότση δεδομένων Legube



- BrO₃ (ppb) ozekin1
- BrO₃ (ppb) ozekin2
- BrO₃ (ppb) EPA1
- BrO₃ (ppb) EPA2
- BrO₃ (ppb) tyrovola
- BrO₃ (ppb) song
- μετρήσεις Legube

Έλεγχος των εξισώσεων με τη βάση δεδομένων EPA '98



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4

A. Παραμετρικές τιμές και υπολογισμένες συγκεντρώσεις ΤΗΜ με την εξίσωση του Sohn (T=20oC)

A/A	PH	CI	TOC	UV	Br	TTHMs (t=4h)	TTHMs (t=24h)	TTHMs (t=72h)
1	6,5	0,5	0,3	0,007	100	6,03	9,68	12,93
2	6,5	0,5	0,7	0,0146	100	9,32	14,96	20,00
3	6,5	0,5	1,1	0,0222	100	11,95	19,18	25,64
4	6,5	1,0	0,3	0,007	100	7,59	12,18	16,28
5	6,5	1,0	0,7	0,0146	100	11,74	18,83	25,17
6	6,5	1,0	1,1	0,0222	100	15,05	24,15	32,27
7	6,5	1,5	0,3	0,007	100	8,68	13,93	18,62
8	6,5	1,5	0,7	0,0146	100	13,43	21,55	28,80
9	6,5	1,5	1,1	0,0222	100	17,21	27,63	36,92
10	6,5	2,0	0,3	0,007	100	9,55	15,33	20,49
11	6,5	2,0	0,7	0,0146	100	14,77	23,71	31,68
12	6,5	2,0	1,1	0,0222	100	18,94	30,39	40,62
13	7,5	0,5	0,3	0,007	100	6,03	9,68	12,93
14	7,5	0,5	0,7	0,0146	100	9,32	14,96	20,00
15	7,5	0,5	1,1	0,0222	100	11,95	19,18	25,64
16	7,5	1,0	0,3	0,007	100	7,59	12,18	16,28
17	7,5	1,0	0,7	0,0146	100	11,74	18,83	25,17
18	7,5	1,0	1,1	0,0222	100	15,05	24,15	32,27
19	7,5	1,5	0,3	0,007	100	8,68	13,93	18,62
20	7,5	1,5	0,7	0,0146	100	13,43	21,55	28,80
21	7,5	1,5	1,1	0,0222	100	17,21	27,63	36,92
22	7,5	2,0	0,3	0,007	100	9,55	15,33	20,49
23	7,5	2,0	0,7	0,0146	100	14,77	23,71	31,68
24	7,5	2,0	1,1	0,0222	100	18,94	30,39	40,62
25	8,5	0,5	0,3	0,007	100	6,03	9,68	12,93
26	8,5	0,5	0,7	0,0146	100	9,32	14,96	20,00
27	8,5	0,5	1,1	0,0222	100	11,95	19,18	25,64
28	8,5	1,0	0,3	0,007	100	7,59	12,18	16,28
29	8,5	1,0	0,7	0,0146	100	11,74	18,83	25,17
30	8,5	1,0	1,1	0,0222	100	15,05	24,15	32,27
31	8,5	1,5	0,3	0,007	100	8,68	13,93	18,62
32	8,5	1,5	0,7	0,0146	100	13,43	21,55	28,80
33	8,5	1,5	1,1	0,0222	100	17,21	27,63	36,92
34	8,5	2,0	0,3	0,007	100	9,55	15,33	20,49
35	8,5	2,0	0,7	0,0146	100	14,77	23,71	31,68
36	8,5	2,0	1,1	0,0222	100	18,94	30,39	40,62
37	6,5	0,5	0,3	0,007	200	6,28	10,09	13,48
38	6,5	0,5	0,7	0,0146	200	9,72	15,60	20,85
39	6,5	0,5	1,1	0,0222	200	12,46	20,00	26,73
40	6,5	1,0	0,3	0,007	200	7,91	12,70	16,97
41	6,5	1,0	0,7	0,0146	200	12,23	19,63	26,24
42	6,5	1,0	1,1	0,0222	200	15,69	25,17	33,64
43	6,5	1,5	0,3	0,007	200	9,05	14,53	19,41
44	6,5	1,5	0,7	0,0146	200	14,00	22,46	30,02
45	6,5	1,5	1,1	0,0222	200	17,95	28,80	38,49

A/A	PH	CI	TOC	UV	Br	TTHMs (t=4h)	TTHMs (t=24h)	TTHMs (t=72h)
46	6,5	2,0	0,3	0,007	200	9,96	15,98	21,36
47	6,5	2,0	0,7	0,0146	200	15,40	24,71	33,03
48	6,5	2,0	1,1	0,0222	200	19,74	31,69	42,35
49	7,5	0,5	0,3	0,007	200	6,28	10,09	13,48
50	7,5	0,5	0,7	0,0146	200	9,72	15,60	20,85
51	7,5	0,5	1,1	0,0222	200	12,46	20,00	26,73
52	7,5	1,0	0,3	0,007	200	7,91	12,70	16,97
53	7,5	1,0	0,7	0,0146	200	12,23	19,63	26,24
54	7,5	1,0	1,1	0,0222	200	15,69	25,17	33,64
55	7,5	1,5	0,3	0,007	200	9,05	14,53	19,41
56	7,5	1,5	0,7	0,0146	200	14,00	22,46	30,02
57	7,5	1,5	1,1	0,0222	200	17,95	28,80	38,49
58	7,5	2,0	0,3	0,007	200	9,96	15,98	21,36
59	7,5	2,0	0,7	0,0146	200	15,40	24,71	33,03
60	7,5	2,0	1,1	0,0222	200	19,74	31,69	42,35
61	8,5	0,5	0,3	0,007	200	6,28	10,09	13,48
62	8,5	0,5	0,7	0,0146	200	9,72	15,60	20,85
63	8,5	0,5	1,1	0,0222	200	12,46	20,00	26,73
64	8,5	1,0	0,3	0,007	200	7,91	12,70	16,97
65	8,5	1,0	0,7	0,0146	200	12,23	19,63	26,24
66	8,5	1,0	1,1	0,0222	200	15,69	25,17	33,64
67	8,5	1,5	0,3	0,007	200	9,05	14,53	19,41
68	8,5	1,5	0,7	0,0146	200	14,00	22,46	30,02
69	8,5	1,5	1,1	0,0222	200	17,95	28,80	38,49
70	8,5	2,0	0,3	0,007	200	9,96	15,98	21,36
71	8,5	2,0	0,7	0,0146	200	15,40	24,71	33,03
72	8,5	2,0	1,1	0,0222	200	19,74	31,69	42,35
73	6,5	0,5	0,3	0,007	300	6,44	10,33	13,81
74	6,5	0,5	0,7	0,0146	300	9,96	15,98	21,36
75	6,5	0,5	1,1	0,0222	300	12,77	20,49	27,38
76	6,5	1,0	0,3	0,007	300	8,11	13,01	17,39
77	6,5	1,0	0,7	0,0146	300	12,54	20,12	26,89
78	6,5	1,0	1,1	0,0222	300	16,07	25,79	34,47
79	6,5	1,5	0,3	0,007	300	9,27	14,88	19,89
80	6,5	1,5	0,7	0,0146	300	14,34	23,02	30,76
81	6,5	1,5	1,1	0,0222	300	18,39	29,51	39,44
82	6,5	2,0	0,3	0,007	300	10,20	16,38	21,88
83	6,5	2,0	0,7	0,0146	300	15,78	25,32	33,84
84	6,5	2,0	1,1	0,0222	300	20,23	32,47	43,39
85	7,5	0,5	0,3	0,007	300	6,44	10,33	13,81
86	7,5	0,5	0,7	0,0146	300	9,96	15,98	21,36
87	7,5	0,5	1,1	0,0222	300	12,77	20,49	27,38
88	7,5	1,0	0,3	0,007	300	8,11	13,01	17,39
89	7,5	1,0	0,7	0,0146	300	12,54	20,12	26,89
90	7,5	1,0	1,1	0,0222	300	16,07	25,79	34,47
91	7,5	1,5	0,3	0,007	300	9,27	14,88	19,89
92	7,5	1,5	0,7	0,0146	300	14,34	23,02	30,76
93	7,5	1,5	1,1	0,0222	300	18,39	29,51	39,44
94	7,5	2,0	0,3	0,007	300	10,20	16,38	21,88

A/A	PH	CI	TOC	UV	Br	TTHMs (t=4h)	TTHMs (t=24h)	TTHMs (t=72h)
95	7,5	2,0	0,7	0,0146	300	15,78	25,32	33,84
96	7,5	2,0	1,1	0,0222	300	20,23	32,47	43,39
97	8,5	0,5	0,3	0,007	300	6,44	10,33	13,81
98	8,5	0,5	0,7	0,0146	300	9,96	15,98	21,36
99	8,5	0,5	1,1	0,0222	300	12,77	20,49	27,38
100	8,5	1,0	0,3	0,007	300	8,11	13,01	17,39
101	8,5	1,0	0,7	0,0146	300	12,54	20,12	26,89
102	8,5	1,0	1,1	0,0222	300	16,07	25,79	34,47
103	8,5	1,5	0,3	0,007	300	9,27	14,88	19,89
104	8,5	1,5	0,7	0,0146	300	14,34	23,02	30,76
105	8,5	1,5	1,1	0,0222	300	18,39	29,51	39,44
106	8,5	2,0	0,3	0,007	300	10,20	16,38	21,88
107	8,5	2,0	0,7	0,0146	300	15,78	25,32	33,84
108	8,5	2,0	1,1	0,0222	300	20,23	32,47	43,39

B. Παραμετρικές τιμές και υπολογισμένες συγκεντρώσεις BrO_3^- για $t=10\text{min}$, $\text{alk}=90\text{ppm}$, $T=20\text{oC}$ με τις εξισώσεις

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH ₃ -N (mg/L)	pH	O ₃ δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
1	0,3	100	0,005	7	0,1	1,0	1,6	0,1	1,5
2	0,3	200	0,005	7	0,1	1,7	2,9	0,2	2,7
3	0,3	300	0,005	7	0,1	2,2	4,2	0,2	3,7
4	0,7	100	0,005	7	0,1	0,3	0,6	0,1	0,4
5	0,7	200	0,005	7	0,1	0,6	1,1	0,2	0,8
6	0,7	300	0,005	7	0,1	0,7	1,5	0,2	1,1
7	1,1	100	0,005	7	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2
8	1,1	200	0,005	7	0,1	0,3	0,6	0,2	0,4
9	1,1	300	0,005	7	0,1	0,4	0,9	0,2	0,6
10	1,5	100	0,005	7	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
11	1,5	200	0,005	7	0,1	0,2	0,4	0,2	0,3
12	1,5	300	0,005	7	0,1	0,3	0,6	0,2	0,3
13	0,3	100	0,05	7	0,1	0,9	1,1	0,1	1,2
14	0,3	200	0,05	7	0,1	1,5	1,9	0,2	2,0
15	0,3	300	0,05	7	0,1	2,1	2,8	0,2	2,8
16	0,7	100	0,05	7	0,1	0,3	0,4	0,1	0,3
17	0,7	200	0,05	7	0,1	0,5	0,7	0,2	0,6
18	0,7	300	0,05	7	0,1	0,7	1,0	0,2	0,8
19	1,1	100	0,05	7	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
20	1,1	200	0,05	7	0,1	0,3	0,4	0,2	0,3
21	1,1	300	0,05	7	0,1	0,4	0,6	0,2	0,4
22	1,5	100	0,05	7	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
23	1,5	200	0,05	7	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
24	1,5	300	0,05	7	0,1	0,3	0,4	0,2	0,3
25	0,3	100	0,5	7	0,1	0,9	0,7	0,1	0,9
26	0,3	200	0,5	7	0,1	1,4	1,3	0,2	1,5
27	0,3	300	0,5	7	0,1	1,9	1,8	0,2	2,1
28	0,7	100	0,5	7	0,1	0,3	0,3	0,1	0,3
29	0,7	200	0,5	7	0,1	0,5	0,5	0,2	0,4
30	0,7	300	0,5	7	0,1	0,6	0,7	0,2	0,6
31	1,1	100	0,5	7	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
32	1,1	200	0,5	7	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2
33	1,1	300	0,5	7	0,1	0,4	0,4	0,2	0,3
34	1,5	100	0,5	7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
35	1,5	200	0,5	7	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
36	1,5	300	0,5	7	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
37	0,3	100	0,005	8	0,1	2,2	3,1	0,2	3,1
38	0,3	200	0,005	8	0,1	3,6	5,8	0,4	5,5
39	0,3	300	0,005	8	0,1	4,8	8,3	0,6	7,6
40	0,7	100	0,005	8	0,1	0,7	1,2	0,2	0,9
41	0,7	200	0,005	8	0,1	1,2	2,1	0,4	1,6
42	0,7	300	0,005	8	0,1	1,6	3,0	0,6	2,2
43	1,1	100	0,005	8	0,1	0,4	0,7	0,2	0,5
44	1,1	200	0,005	8	0,1	0,7	1,2	0,4	0,8

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH3-N (mg/L)	pH	O3 δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
45	1,1	300	0,005	8	0,1	0,9	1,8	0,6	1,1
46	1,5	100	0,005	8	0,1	0,3	0,5	0,2	0,3
47	1,5	200	0,005	8	0,1	0,4	0,9	0,4	0,5
48	1,5	300	0,005	8	0,1	0,6	1,2	0,6	0,7
49	0,3	100	0,05	8	0,1	2,0	2,1	0,2	2,4
50	0,3	200	0,05	8	0,1	3,3	3,8	0,4	4,1
51	0,3	300	0,05	8	0,1	4,5	5,5	0,6	5,7
52	0,7	100	0,05	8	0,1	0,7	0,8	0,2	0,7
53	0,7	200	0,05	8	0,1	1,1	1,4	0,4	1,2
54	0,7	300	0,05	8	0,1	1,5	2,0	0,6	1,7
55	1,1	100	0,05	8	0,1	0,4	0,4	0,2	0,3
56	1,1	200	0,05	8	0,1	0,6	0,8	0,4	0,6
57	1,1	300	0,05	8	0,1	0,8	1,2	0,6	0,9
58	1,5	100	0,05	8	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
59	1,5	200	0,05	8	0,1	0,4	0,6	0,4	0,4
60	1,5	300	0,05	8	0,1	0,6	0,8	0,6	0,5
61	0,3	100	0,5	8	0,1	1,9	1,4	0,2	1,8
62	0,3	200	0,5	8	0,1	3,1	2,5	0,4	3,1
63	0,3	300	0,5	8	0,1	4,2	3,6	0,6	4,4
64	0,7	100	0,5	8	0,1	0,6	0,5	0,2	0,5
65	0,7	200	0,5	8	0,1	1,0	0,9	0,4	0,9
66	0,7	300	0,5	8	0,1	1,4	1,3	0,6	1,3
67	1,1	100	0,5	8	0,1	0,3	0,3	0,2	0,3
68	1,1	200	0,5	8	0,1	0,6	0,5	0,4	0,5
69	1,1	300	0,5	8	0,1	0,8	0,8	0,6	0,6
70	1,5	100	0,5	8	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
71	1,5	200	0,5	8	0,1	0,4	0,4	0,4	0,3
72	1,5	300	0,5	8	0,1	0,5	0,5	0,6	0,4
73	0,3	100	0,005	8,5	0,1	3,1	4,3	0,4	4,3
74	0,3	200	0,005	8,5	0,1	5,1	7,9	0,6	7,6
75	0,3	300	0,005	8,5	0,1	6,9	11,3	0,9	10,5
76	0,7	100	0,005	8,5	0,1	1,0	1,6	0,4	1,2
77	0,7	200	0,005	8,5	0,1	1,7	2,9	0,6	2,2
78	0,7	300	0,005	8,5	0,1	2,3	4,1	0,9	3,0
79	1,1	100	0,005	8,5	0,1	0,6	0,9	0,4	0,6
80	1,1	200	0,005	8,5	0,1	0,9	1,7	0,6	1,1
81	1,1	300	0,005	8,5	0,1	1,3	2,4	0,9	1,6
82	1,5	100	0,005	8,5	0,1	0,4	0,6	0,4	0,4
83	1,5	200	0,005	8,5	0,1	0,6	1,2	0,6	0,7
84	1,5	300	0,005	8,5	0,1	0,8	1,7	0,9	1,0
85	0,3	100	0,05	8,5	0,1	2,9	2,8	0,4	3,3
86	0,3	200	0,05	8,5	0,1	4,7	5,2	0,6	5,7
87	0,3	300	0,05	8,5	0,1	6,4	7,4	0,9	8,0
88	0,7	100	0,05	8,5	0,1	1,0	1,0	0,4	0,9
89	0,7	200	0,05	8,5	0,1	1,6	1,9	0,6	1,6
90	0,7	300	0,05	8,5	0,1	2,1	2,7	0,9	2,3
91	1,1	100	0,05	8,5	0,1	0,5	0,6	0,4	0,5

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH3-N (mg/L)	pH	O3 δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
92	1,1	200	0,05	8,5	0,1	0,9	1,1	0,6	0,8
93	1,1	300	0,05	8,5	0,1	1,2	1,6	0,9	1,2
94	1,5	100	0,05	8,5	0,1	0,4	0,4	0,4	0,3
95	1,5	200	0,05	8,5	0,1	0,6	0,8	0,6	0,5
96	1,5	300	0,05	8,5	0,1	0,8	1,1	0,9	0,7
97	0,3	100	0,5	8,5	0,1	2,6	1,9	0,4	2,5
98	0,3	200	0,5	8,5	0,1	4,4	3,4	0,6	4,3
99	0,3	300	0,5	8,5	0,1	5,9	4,9	0,9	6,0
100	0,7	100	0,5	8,5	0,1	0,9	0,7	0,4	0,7
101	0,7	200	0,5	8,5	0,1	1,5	1,3	0,6	1,2
102	0,7	300	0,5	8,5	0,1	2,0	1,8	0,9	1,7
103	1,1	100	0,5	8,5	0,1	0,5	0,4	0,4	0,4
104	1,1	200	0,5	8,5	0,1	0,8	0,7	0,6	0,6
105	1,1	300	0,5	8,5	0,1	1,1	1,1	0,9	0,9
106	1,5	100	0,5	8,5	0,1	0,3	0,3	0,4	0,2
107	1,5	200	0,5	8,5	0,1	0,5	0,5	0,6	0,4
108	1,5	300	0,5	8,5	0,1	0,7	0,7	0,9	0,6
109	1,9	100	0,005	7	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
110	1,9	200	0,005	7	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
111	1,9	300	0,005	7	0,1	0,2	0,5	0,2	0,2
112	1,9	100	0,05	7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
113	1,9	200	0,05	7	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
114	1,9	300	0,05	7	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
115	1,9	100	0,5	7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
116	1,9	200	0,5	7	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
117	1,9	300	0,5	7	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
118	1,9	100	0,005	8	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2
119	1,9	200	0,005	8	0,1	0,3	0,7	0,4	0,4
120	1,9	300	0,005	8	0,1	0,4	0,9	0,6	0,5
121	1,9	100	0,05	8	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
122	1,9	200	0,05	8	0,1	0,3	0,4	0,4	0,3
123	1,9	300	0,05	8	0,1	0,4	0,6	0,6	0,4
124	1,9	100	0,5	8	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
125	1,9	200	0,5	8	0,1	0,3	0,3	0,4	0,2
126	1,9	300	0,5	8	0,1	0,4	0,4	0,6	0,3
127	1,9	100	0,005	8,5	0,1	0,3	0,5	0,4	0,3
128	1,9	200	0,005	8,5	0,1	0,5	0,9	0,6	0,5
129	1,9	300	0,005	8,5	0,1	0,6	1,3	0,9	0,7
130	1,9	100	0,05	8,5	0,1	0,3	0,3	0,4	0,2
131	1,9	200	0,05	8,5	0,1	0,4	0,6	0,6	0,4
132	1,9	300	0,05	8,5	0,1	0,6	0,8	0,9	0,5
133	1,9	100	0,5	8,5	0,1	0,2	0,2	0,4	0,2
134	1,9	200	0,5	8,5	0,1	0,4	0,4	0,6	0,3
135	1,9	300	0,5	8,5	0,1	0,5	0,6	0,9	0,4
136	0,3	100	0,005	7	0,5	13,0	15,6	0,7	21,7
137	0,3	200	0,005	7	0,5	21,5	28,8	1,2	38,1
138	0,3	300	0,005	7	0,5	28,9	41,1	1,7	52,9

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH3-N (mg/L)	pH	O3 δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
139	0,7	100	0,005	7	0,5	4,3	5,8	0,7	6,3
140	0,7	200	0,005	7	0,5	7,1	10,6	1,2	11,0
141	0,7	300	0,005	7	0,5	9,6	15,1	1,7	15,2
142	1,1	100	0,005	7	0,5	2,4	3,4	0,7	3,2
143	1,1	200	0,005	7	0,5	4,0	6,2	1,2	5,6
144	1,1	300	0,005	7	0,5	5,3	8,9	1,7	7,8
145	1,5	100	0,005	7	0,5	1,6	2,3	0,7	2,0
146	1,5	200	0,005	7	0,5	2,7	4,3	1,2	3,6
147	1,5	300	0,005	7	0,5	3,6	6,2	1,7	5,0
148	0,3	100	0,05	7	0,5	12,0	10,3	0,7	16,4
149	0,3	200	0,05	7	0,5	19,9	19,0	1,2	28,8
150	0,3	300	0,05	7	0,5	26,8	27,2	1,7	40,0
151	0,7	100	0,05	7	0,5	4,0	3,8	0,7	4,7
152	0,7	200	0,05	7	0,5	6,6	7,0	1,2	8,3
153	0,7	300	0,05	7	0,5	8,9	10,0	1,7	11,5
154	1,1	100	0,05	7	0,5	2,2	2,2	0,7	2,4
155	1,1	200	0,05	7	0,5	3,7	4,1	1,2	4,3
156	1,1	300	0,05	7	0,5	4,9	5,9	1,7	5,9
157	1,5	100	0,05	7	0,5	1,5	1,5	0,7	1,5
158	1,5	200	0,05	7	0,5	2,5	2,8	1,2	2,7
159	1,5	300	0,05	7	0,5	3,3	4,1	1,7	3,8
160	0,3	100	0,5	7	0,5	11,1	6,8	0,7	12,4
161	0,3	200	0,5	7	0,5	18,5	12,6	1,2	21,8
162	0,3	300	0,5	7	0,5	24,8	17,9	1,7	30,3
163	0,7	100	0,5	7	0,5	3,7	2,5	0,7	3,6
164	0,7	200	0,5	7	0,5	6,1	4,6	1,2	6,3
165	0,7	300	0,5	7	0,5	8,2	6,6	1,7	8,7
166	1,1	100	0,5	7	0,5	2,1	1,5	0,7	1,8
167	1,1	200	0,5	7	0,5	3,4	2,7	1,2	3,2
168	1,1	300	0,5	7	0,5	4,6	3,9	1,7	4,5
169	1,5	100	0,5	7	0,5	1,4	1,0	0,7	1,2
170	1,5	200	0,5	7	0,5	2,3	1,9	1,2	2,0
171	1,5	300	0,5	7	0,5	3,1	2,7	1,7	2,8
172	0,3	100	0,005	8	0,5	28,1	30,9	1,8	44,4
173	0,3	200	0,005	8	0,5	46,5	56,9	3,2	77,8
174	0,3	300	0,005	8	0,5	62,6	81,3	4,4	108,1
175	0,7	100	0,005	8	0,5	9,3	11,4	1,8	12,8
176	0,7	200	0,005	8	0,5	15,5	20,9	3,2	22,4
177	0,7	300	0,005	8	0,5	20,8	29,9	4,4	31,1
178	1,1	100	0,005	8	0,5	5,2	6,7	1,8	6,6
179	1,1	200	0,005	8	0,5	8,6	12,3	3,2	11,5
180	1,1	300	0,005	8	0,5	11,6	17,6	4,4	16,0
181	1,5	100	0,005	8	0,5	3,5	4,6	1,8	4,2
182	1,5	200	0,005	8	0,5	5,7	8,5	3,2	7,3
183	1,5	300	0,005	8	0,5	7,7	12,2	4,4	10,1
184	0,3	100	0,05	8	0,5	26,0	20,4	1,8	33,6
185	0,3	200	0,05	8	0,5	43,1	37,6	3,2	58,9

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH3-N (mg/L)	pH	O3 δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
186	0,3	300	0,05	8	0,5	58,0	53,7	4,4	81,8
187	0,7	100	0,05	8	0,5	8,6	7,5	1,8	9,7
188	0,7	200	0,05	8	0,5	14,3	13,8	3,2	17,0
189	0,7	300	0,05	8	0,5	19,3	19,8	4,4	23,5
190	1,1	100	0,05	8	0,5	4,8	4,4	1,8	5,0
191	1,1	200	0,05	8	0,5	8,0	8,1	3,2	8,7
192	1,1	300	0,05	8	0,5	10,7	11,6	4,4	12,1
193	1,5	100	0,05	8	0,5	3,2	3,1	1,8	3,2
194	1,5	200	0,05	8	0,5	5,3	5,6	3,2	5,5
195	1,5	300	0,05	8	0,5	7,2	8,0	4,4	7,7
196	0,3	100	0,5	8	0,5	24,1	13,5	1,8	25,4
197	0,3	200	0,5	8	0,5	40,0	24,8	3,2	44,6
198	0,3	300	0,5	8	0,5	53,8	35,5	4,4	61,9
199	0,7	100	0,5	8	0,5	8,0	5,0	1,8	7,3
200	0,7	200	0,5	8	0,5	13,3	9,1	3,2	12,8
201	0,7	300	0,5	8	0,5	17,9	13,1	4,4	17,8
202	1,1	100	0,5	8	0,5	4,5	2,9	1,8	3,8
203	1,1	200	0,5	8	0,5	7,4	5,4	3,2	6,6
204	1,1	300	0,5	8	0,5	9,9	7,7	4,4	9,2
205	1,5	100	0,5	8	0,5	3,0	2,0	1,8	2,4
206	1,5	200	0,5	8	0,5	4,9	3,7	3,2	4,2
207	1,5	300	0,5	8	0,5	6,6	5,3	4,4	5,8
208	0,3	100	0,005	8,5	0,5	39,9	42,2	2,8	61,4
209	0,3	200	0,005	8,5	0,5	66,1	77,6	4,9	107,7
210	0,3	300	0,005	8,5	0,5	88,9	110,8	6,8	149,5
211	0,7	100	0,005	8,5	0,5	13,2	15,5	2,8	17,7
212	0,7	200	0,005	8,5	0,5	22,0	28,5	4,9	31,0
213	0,7	300	0,005	8,5	0,5	29,5	40,8	6,8	43,0
214	1,1	100	0,005	8,5	0,5	7,4	9,1	2,8	9,1
215	1,1	200	0,005	8,5	0,5	12,2	16,7	4,9	15,9
216	1,1	300	0,005	8,5	0,5	16,4	23,9	6,8	22,1
217	1,5	100	0,005	8,5	0,5	4,9	6,3	2,8	5,8
218	1,5	200	0,005	8,5	0,5	8,2	11,6	4,9	10,1
219	1,5	300	0,005	8,5	0,5	11,0	16,6	6,8	14,0
220	0,3	100	0,05	8,5	0,5	36,9	27,8	2,8	46,5
221	0,3	200	0,05	8,5	0,5	61,3	51,3	4,9	81,5
222	0,3	300	0,05	8,5	0,5	82,4	73,2	6,8	113,2
223	0,7	100	0,05	8,5	0,5	12,3	10,2	2,8	13,4
224	0,7	200	0,05	8,5	0,5	20,4	18,9	4,9	23,5
225	0,7	300	0,05	8,5	0,5	27,4	26,9	6,8	32,6
226	1,1	100	0,05	8,5	0,5	6,8	6,0	2,8	6,9
227	1,1	200	0,05	8,5	0,5	11,3	11,1	4,9	12,1
228	1,1	300	0,05	8,5	0,5	15,2	15,8	6,8	16,8
229	1,5	100	0,05	8,5	0,5	4,6	4,2	2,8	4,4
230	1,5	200	0,05	8,5	0,5	7,6	7,7	4,9	7,6
231	1,5	300	0,05	8,5	0,5	10,2	11,0	6,8	10,6
232	0,3	100	0,5	8,5	0,5	34,2	18,4	2,8	35,2

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH3-N (mg/L)	pH	O3 δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
233	0,3	200	0,5	8,5	0,5	56,8	33,9	4,9	61,7
234	0,3	300	0,5	8,5	0,5	76,4	48,4	6,8	85,6
235	0,7	100	0,5	8,5	0,5	11,4	6,8	2,8	10,1
236	0,7	200	0,5	8,5	0,5	18,9	12,5	4,9	17,7
237	0,7	300	0,5	8,5	0,5	25,4	17,8	6,8	24,6
238	1,1	100	0,5	8,5	0,5	6,3	4,0	2,8	5,2
239	1,1	200	0,5	8,5	0,5	10,5	7,3	4,9	9,1
240	1,1	300	0,5	8,5	0,5	14,1	10,4	6,8	12,7
241	1,5	100	0,5	8,5	0,5	4,2	2,8	2,8	3,3
242	1,5	200	0,5	8,5	0,5	7,0	5,1	4,9	5,8
243	1,5	300	0,5	8,5	0,5	9,4	7,2	6,8	8,0
244	1,9	100	0,005	7	0,5	1,2	1,8	0,7	1,4
245	1,9	200	0,005	7	0,5	1,9	3,3	1,2	2,5
246	1,9	300	0,005	7	0,5	2,6	4,7	1,7	3,5
247	1,9	100	0,05	7	0,5	1,1	1,2	0,7	1,1
248	1,9	200	0,05	7	0,5	1,8	2,2	1,2	1,9
249	1,9	300	0,05	7	0,5	2,4	3,1	1,7	2,7
250	1,9	100	0,5	7	0,5	1,0	0,8	0,7	0,8
251	1,9	200	0,5	7	0,5	1,7	1,4	1,2	1,4
252	1,9	300	0,5	7	0,5	2,3	2,0	1,7	2,0
253	1,9	100	0,005	8	0,5	2,5	3,5	1,8	2,9
254	1,9	200	0,005	8	0,5	4,2	6,4	3,2	5,2
255	1,9	300	0,005	8	0,5	5,7	9,2	4,4	7,2
256	1,9	100	0,05	8	0,5	2,4	2,3	1,8	2,2
257	1,9	200	0,05	8	0,5	3,9	4,3	3,2	3,9
258	1,9	300	0,05	8	0,5	5,3	6,1	4,4	5,4
259	1,9	100	0,5	8	0,5	2,2	1,5	1,8	1,7
260	1,9	200	0,5	8	0,5	3,6	2,8	3,2	3,0
261	1,9	300	0,5	8	0,5	4,9	4,0	4,4	4,1
262	1,9	100	0,005	8,5	0,5	3,6	4,8	2,8	4,1
263	1,9	200	0,005	8,5	0,5	6,0	8,8	4,9	7,1
264	1,9	300	0,005	8,5	0,5	8,1	12,6	6,8	9,9
265	1,9	100	0,05	8,5	0,5	3,4	3,2	2,8	3,1
266	1,9	200	0,05	8,5	0,5	5,6	5,8	4,9	5,4
267	1,9	300	0,05	8,5	0,5	7,5	8,3	6,8	7,5
268	1,9	100	0,5	8,5	0,5	3,1	2,1	2,8	2,3
269	1,9	200	0,5	8,5	0,5	5,2	3,8	4,9	4,1
270	1,9	300	0,5	8,5	0,5	6,9	5,5	6,8	5,7
271	0,3	100	0,005	7	1	39,0	41,8	1,6	68,2
272	0,3	200	0,005	7	1	64,7	77,0	2,9	119,6
273	0,3	300	0,005	7	1	87,0	110,0	4,0	166,1
274	0,7	100	0,005	7	1	13,0	15,4	1,6	19,6
275	0,7	200	0,005	7	1	21,5	28,3	2,9	34,4
276	0,7	300	0,005	7	1	28,9	40,5	4,0	47,8
277	1,1	100	0,005	7	1	7,2	9,0	1,6	10,1
278	1,1	200	0,005	7	1	11,9	16,6	2,9	17,7
279	1,1	300	0,005	7	1	16,1	23,7	4,0	24,6

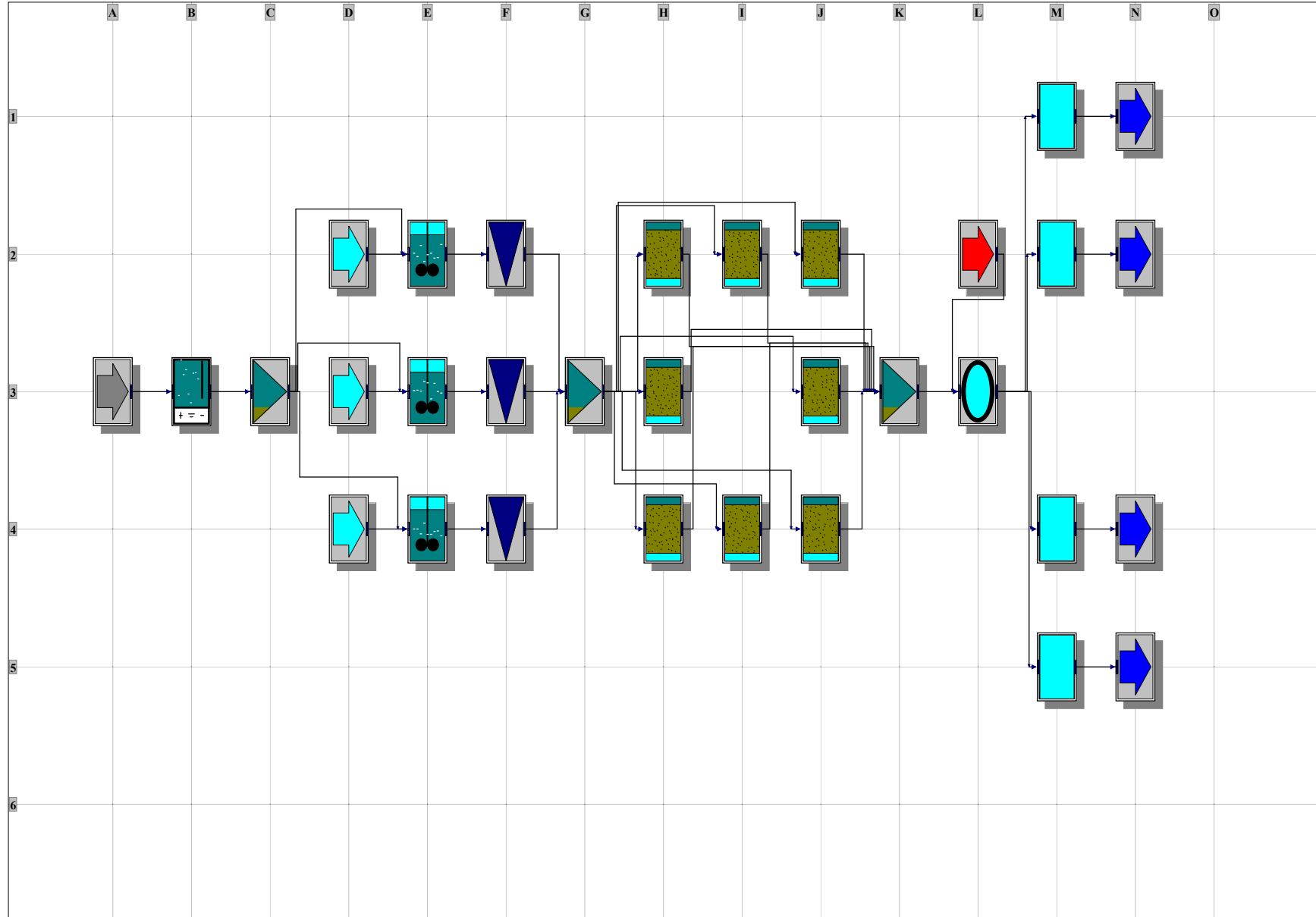
A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH3-N (mg/L)	pH	O3 δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
280	1,5	100	0,005	7	1	4,8	6,3	1,6	6,4
281	1,5	200	0,005	7	1	8,0	11,5	2,9	11,2
282	1,5	300	0,005	7	1	10,7	16,5	4,0	15,6
283	0,3	100	0,05	7	1	36,1	27,6	1,6	51,6
284	0,3	200	0,05	7	1	59,9	50,9	2,9	90,5
285	0,3	300	0,05	7	1	80,6	72,7	4,0	125,7
286	0,7	100	0,05	7	1	12,0	10,2	1,6	14,9
287	0,7	200	0,05	7	1	19,9	18,7	2,9	26,0
288	0,7	300	0,05	7	1	26,8	26,7	4,0	36,2
289	1,1	100	0,05	7	1	6,7	6,0	1,6	7,6
290	1,1	200	0,05	7	1	11,1	11,0	2,9	13,4
291	1,1	300	0,05	7	1	14,9	15,7	4,0	18,6
292	1,5	100	0,05	7	1	4,5	4,1	1,6	4,8
293	1,5	200	0,05	7	1	7,4	7,6	2,9	8,5
294	1,5	300	0,05	7	1	9,9	10,9	4,0	11,8
295	0,3	100	0,5	7	1	33,5	18,3	1,6	39,1
296	0,3	200	0,5	7	1	55,6	33,6	2,9	68,5
297	0,3	300	0,5	7	1	74,7	48,0	4,0	95,1
298	0,7	100	0,5	7	1	11,1	6,7	1,6	11,2
299	0,7	200	0,5	7	1	18,5	12,4	2,9	19,7
300	0,7	300	0,5	7	1	24,8	17,7	4,0	27,4
301	1,1	100	0,5	7	1	6,2	3,9	1,6	5,8
302	1,1	200	0,5	7	1	10,3	7,3	2,9	10,1
303	1,1	300	0,5	7	1	13,8	10,4	4,0	14,1
304	1,5	100	0,5	7	1	4,1	2,7	1,6	3,7
305	1,5	200	0,5	7	1	6,9	5,0	2,9	6,4
306	1,5	300	0,5	7	1	9,2	7,2	4,0	8,9
307	0,3	100	0,005	8	1	84,5	82,7	4,4	139,3
308	0,3	200	0,005	8	1	140,1	152,3	7,6	244,3
309	0,3	300	0,005	8	1	188,4	217,6	10,5	339,3
310	0,7	100	0,005	8	1	28,1	30,4	4,4	40,1
311	0,7	200	0,005	8	1	46,6	56,0	7,6	70,3
312	0,7	300	0,005	8	1	62,6	80,1	10,5	97,6
313	1,1	100	0,005	8	1	15,6	17,9	4,4	20,6
314	1,1	200	0,005	8	1	25,9	32,9	7,6	36,2
315	1,1	300	0,005	8	1	34,8	47,0	10,5	50,2
316	0,3	100	0,05	8	1	78,3	54,7	4,4	105,5
317	0,3	200	0,05	8	1	129,9	100,6	7,6	184,9
318	0,3	300	0,05	8	1	174,6	143,7	10,5	256,8
319	0,7	100	0,05	8	1	26,0	20,1	4,4	30,3
320	0,7	200	0,05	8	1	43,2	37,0	7,6	53,2
321	0,7	300	0,05	8	1	58,0	52,9	10,5	73,9
322	1,1	100	0,05	8	1	14,5	11,8	4,4	15,6
323	1,1	200	0,05	8	1	24,0	21,7	7,6	27,4
324	1,1	300	0,05	8	1	32,2	31,0	10,5	38,0
325	0,3	100	0,5	8	1	72,6	36,1	4,4	79,8
326	0,3	200	0,5	8	1	120,4	66,5	7,6	139,9

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH3-N (mg/L)	pH	O3 δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
327	0,3	300	0,5	8	1	161,8	95,0	10,5	194,3
328	0,7	100	0,5	8	1	24,1	13,3	4,4	23,0
329	0,7	200	0,5	8	1	40,0	24,5	7,6	40,3
330	0,7	300	0,5	8	1	53,8	34,9	10,5	55,9
331	1,1	100	0,5	8	1	13,4	7,8	4,4	11,8
332	1,1	200	0,5	8	1	22,2	14,3	7,6	20,7
333	1,1	300	0,5	8	1	29,9	20,5	10,5	28,8
334	0,3	100	0,005	8,5	1	120,0	112,8	6,8	192,7
335	0,3	200	0,005	8,5	1	199,0	207,6	11,8	337,9
336	0,3	300	0,005	8,5	1	267,6	296,6	16,3	469,2
337	0,7	100	0,005	8,5	1	39,9	41,5	6,8	55,5
338	0,7	200	0,005	8,5	1	66,2	76,4	11,8	97,2
339	0,7	300	0,005	8,5	1	88,9	109,1	16,3	135,0
340	1,1	100	0,005	8,5	1	22,2	24,3	6,8	28,5
341	1,1	200	0,005	8,5	1	36,8	44,8	11,8	50,0
342	1,1	300	0,005	8,5	1	49,4	64,0	16,3	69,5
343	0,3	100	0,05	8,5	1	111,2	74,5	6,8	145,9
344	0,3	200	0,05	8,5	1	184,5	137,1	11,8	255,7
345	0,3	300	0,05	8,5	1	248,0	195,9	16,3	355,1
346	0,7	100	0,05	8,5	1	37,0	27,4	6,8	42,0
347	0,7	200	0,05	8,5	1	61,3	50,5	11,8	73,6
348	0,7	300	0,05	8,5	1	82,4	72,1	16,3	102,2
349	1,1	100	0,05	8,5	1	20,5	16,1	6,8	21,6
350	1,1	200	0,05	8,5	1	34,1	29,6	11,8	37,9
351	1,1	300	0,05	8,5	1	45,8	42,3	16,3	52,6
352	0,3	100	0,5	8,5	1	103,1	49,2	6,8	110,4
353	0,3	200	0,5	8,5	1	171,0	90,6	11,8	193,5
354	0,3	300	0,5	8,5	1	229,9	129,5	16,3	268,8
355	0,7	100	0,5	8,5	1	34,3	18,1	6,8	31,8
356	0,7	200	0,5	8,5	1	56,8	33,3	11,8	55,7
357	0,7	300	0,5	8,5	1	76,4	47,6	16,3	77,4
358	1,1	100	0,5	8,5	1	19,0	10,6	6,8	16,3
359	1,1	200	0,5	8,5	1	31,6	19,6	11,8	28,7
360	1,1	300	0,5	8,5	1	42,5	27,9	16,3	39,8
361	1,5	100	0,005	8	1	10,4	12,4	4,4	13,1
362	1,5	200	0,005	8	1	17,3	22,8	7,6	22,9
363	1,5	300	0,005	8	1	23,2	32,6	10,5	31,8
364	1,5	100	0,05	8	1	9,7	8,2	4,4	9,9
365	1,5	200	0,05	8	1	16,0	15,1	7,6	17,4
366	1,5	300	0,05	8	1	21,5	21,5	10,5	24,1
367	1,5	100	0,5	8	1	9,0	5,4	4,4	7,5
368	1,5	200	0,5	8	1	14,9	10,0	7,6	13,1
369	1,5	300	0,5	8	1	20,0	14,2	10,5	18,2
370	1,5	100	0,005	8,5	1	14,8	16,9	6,8	18,1
371	1,5	200	0,005	8,5	1	24,6	31,1	11,8	31,7
372	1,5	300	0,005	8,5	1	33,0	44,4	16,3	44,0
373	1,5	100	0,05	8,5	1	13,7	11,2	6,8	13,7

A/A	DOC (ppm)	Br - (ppb)	**NH ₃ -N (mg/L)	pH	O ₃ δόση (ppm)	Bromate (ppb)			
						Ozekin2	Song	Tyrovola	EPA1
374	1,5	200	0,05	8,5	1	22,8	20,5	11,8	24,0
375	1,5	300	0,05	8,5	1	30,6	29,3	16,3	33,3
376	1,5	100	0,5	8,5	1	12,7	7,4	6,8	10,4
377	1,5	200	0,5	8,5	1	21,1	13,6	11,8	18,2
378	1,5	300	0,5	8,5	1	28,4	19,4	16,3	25,2
379	1,9	100	0,005	7	1	3,5	4,7	1,6	4,5
380	1,9	200	0,005	7	1	5,9	8,7	2,9	7,9
381	1,9	300	0,005	7	1	7,9	12,5	4,0	11,0
382	1,9	100	0,05	7	1	3,3	3,1	1,6	3,4
383	1,9	200	0,05	7	1	5,4	5,8	2,9	6,0
384	1,9	300	0,05	7	1	7,3	8,2	4,0	8,3
385	1,9	100	0,5	7	1	3,0	2,1	1,6	2,6
386	1,9	200	0,5	7	1	5,0	3,8	2,9	4,5
387	1,9	300	0,5	7	1	6,8	5,4	4,0	6,3
388	1,9	100	0,005	8	1	7,7	9,4	4,4	9,2
389	1,9	200	0,005	8	1	12,7	17,2	7,6	16,2
390	1,9	300	0,005	8	1	17,1	24,6	10,5	22,5
391	1,9	100	0,05	8	1	7,1	6,2	4,4	7,0
392	1,9	200	0,05	8	1	11,8	11,4	7,6	12,3
393	1,9	300	0,05	8	1	15,8	16,3	10,5	17,0
394	1,9	100	0,5	8	1	6,6	4,1	4,4	5,3
395	1,9	200	0,5	8	1	10,9	7,5	7,6	9,3
396	1,9	300	0,5	8	1	14,7	10,8	10,5	12,9
397	1,9	100	0,005	8,5	1	10,9	12,8	6,8	12,8
398	1,9	200	0,005	8,5	1	18,1	23,5	11,8	22,4
399	1,9	300	0,005	8,5	1	24,3	33,6	16,3	31,1
400	1,9	100	0,05	8,5	1	10,1	8,4	6,8	9,7
401	1,9	200	0,05	8,5	1	16,7	15,5	11,8	17,0
402	1,9	300	0,05	8,5	1	22,5	22,2	16,3	23,6
403	1,9	100	0,5	8,5	1	9,4	5,6	6,8	7,3
404	1,9	200	0,5	8,5	1	15,5	10,3	11,8	12,8
405	1,9	300	0,5	8,5	1	20,9	14,7	16,3	17,8

Γ. Αναφορές λογισμικού WatPro για $t_{cl}=22,4h$

New Water Treatment Plant - Schematic



[A3]Raw Water - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.50	
TOC	3.00	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	0.10	1/cm

[B3]Ozonation - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.50	
TOC	3.00	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	0.10	1/cm

[C3]Connection Point - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.50	
TOC	3.00	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	0.10	1/cm

[D2]Chemical Addition - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	0.000e+00	m3/day
Turbidity	0.000e+00	NTU
Temp	0.000e+00	deg C
pH	0.000e+00	
TOC	0.000e+00	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	0.000e+00	1/cm

[E2]Flocculator - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	20000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	2.33	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	5.314e-02	1/cm

[F2]Settling Basin - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	20000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	2.33	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	5.314e-02	l/cm

[H2]Filtration - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	7500.0	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	0.47	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[L2]Disinfect Addition - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	0.000e+00	m3/day
Turbidity	0.000e+00	NTU
Temp	0.000e+00	deg C
pH	0.000e+00	
TOC	0.000e+00	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	0.000e+00	l/cm

[L3]Transfer/Distribution Pipe - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.17	
TOC	0.32	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[M1]Clear Well - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	15000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.17	
TOC	0.32	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[N1]Effluent - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	15000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.17	
TOC	0.32	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[A3]Raw Water - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[B3]Ozonation - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.50	mg/L

[C3]Connection Point - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[D2]Chemical Addition - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[E2]Flocculator - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[F2]Settling Basin - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[H2]Filtration - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[L2]Disinfect Addition - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	1.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	1.00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[L3]Transfer/Distribution Pipe - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	1.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.62	mg/L
Cl2	0.49	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[M1]Clear Well - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	1.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.62	mg/L
Cl2	0.39	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[N1]Effluent - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	1.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.62	mg/L
Cl2	0.39	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[A3]Raw Water - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[B3]Ozonation - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	1.92	min.
t50	13.44	min.
tTheta	19.20	min.
tSum	13.44	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.96	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[C3]Connection Point - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	13.44	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[D2]Chemical Addition - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[E2]Flocculator - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	2.88	min.
t50	4.03	min.
tTheta	5.76	min.
tSum	17.47	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[F2]Settling Basin - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	30.24	min.
t50	30.24	min.
tTheta	43.20	min.
tSum	47.71	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[H2]Filtration - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	9.60	min.
t50	17.28	min.
tTheta	19.20	min.
tSum	64.99	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[L2]Disinfect Addition - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[L3]Transfer/Distribution Pipe - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.59	min.
t50	4.15	min.
tTheta	5.92	min.
tSum	4.15	min.
Ct.Cl2	0.29	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.29	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[M1]Clear Well - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	192.00	min.
t50	1344.0	min.
tTheta	1920.0	min.
tSum	1348.1	min.
Ct.Cl2	75.49	mg/L.min
Ctsum.Cl2	75.78	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[N1]Effluent - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	1348.1	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	75.78	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[A3]Raw Water - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[B3]Ozonation - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[C3]Connection Point - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[D2]Chemical Addition - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[E2]Flocculator - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[F2]Settling Basin - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[H2]Filtration - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[L2]Disinfect Addition - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[L3]Transfer/Distribution Pipe - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	6.01	ug/L
MCAA	3.214e-02	ug/L
DCAA	0.24	ug/L
TCAA	0.12	ug/L
MBAA	1.122e-02	ug/L
DBAA	5.59	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.85	ug/L
CHCl3	2.117e-02	ug/L
CHBrCl2	5.310e-02	ug/L
CHBr2Cl	4.042e-02	ug/L
CHBr3	0.74	ug/L

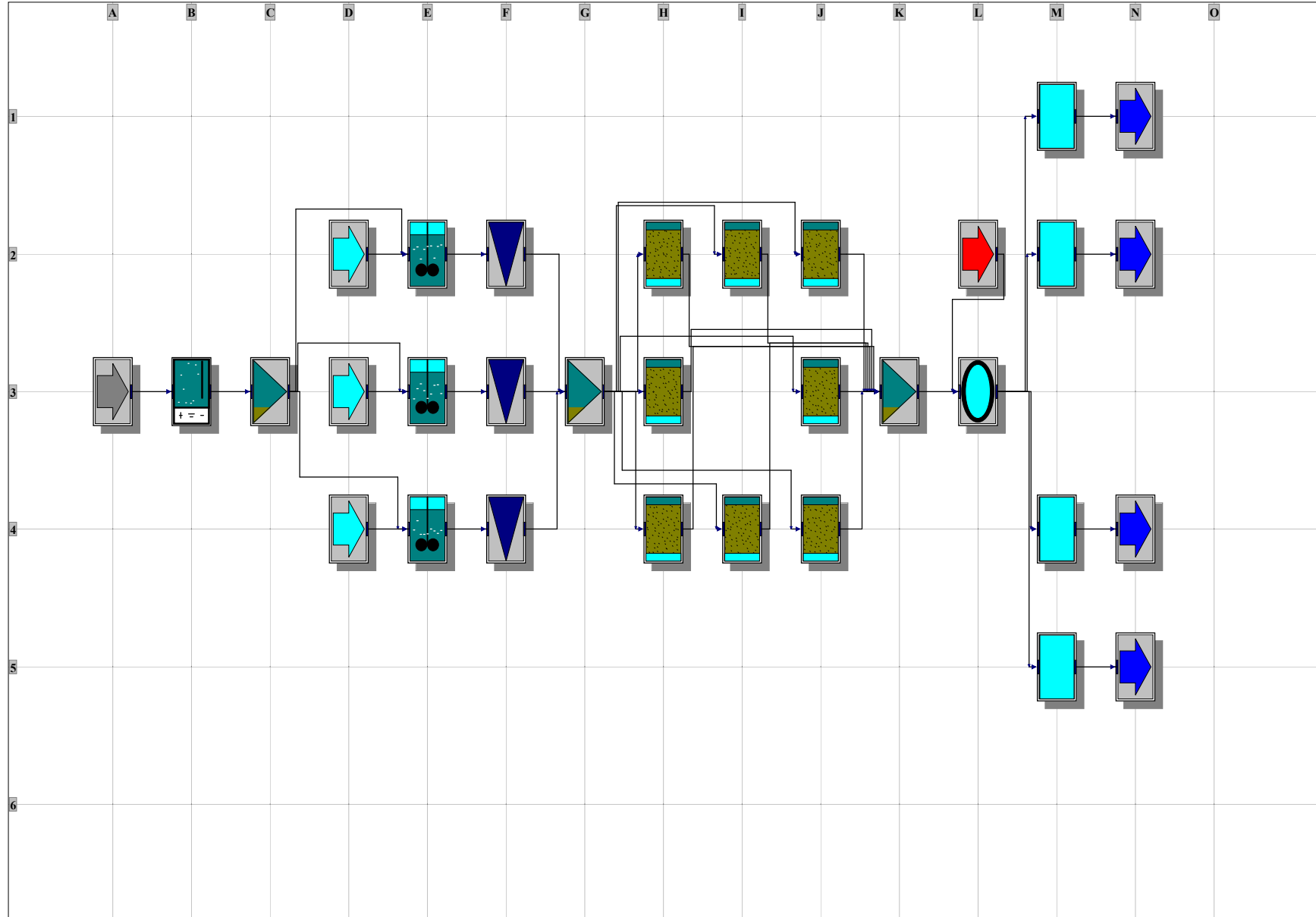
[M1]Clear Well - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	12.95	ug/L
MCAA	0.18	ug/L
DCAA	0.96	ug/L
TCAA	0.58	ug/L
MBAA	2.595e-02	ug/L
DBAA	11.20	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	3.94	ug/L
CHCl3	0.24	ug/L
CHBrCl2	0.64	ug/L
CHBr2Cl	0.43	ug/L
CHBr3	2.63	ug/L

[N1]Effluent - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	12.95	ug/L
MCAA	0.18	ug/L
DCAA	0.96	ug/L
TCAA	0.58	ug/L
MBAA	2.595e-02	ug/L
DBAA	11.20	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	3.94	ug/L
CHCl3	0.24	ug/L
CHBrCl2	0.64	ug/L
CHBr2Cl	0.43	ug/L
CHBr3	2.63	ug/L

New Water Treatment Plant - Schematic



[A3]Raw Water - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.50	
TOC	3.00	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	0.10	1/cm

[B3]Ozonation - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.50	
TOC	3.00	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	0.10	1/cm

[D2]Chemical Addition - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	0.000e+00	m3/day
Turbidity	0.000e+00	NTU
Temp	0.000e+00	deg C
pH	0.000e+00	
TOC	0.000e+00	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	0.000e+00	1/cm

[E2]Flocculator - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	20000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	2.33	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	5.314e-02	1/cm

[F2]Settling Basin - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	20000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	2.33	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	5.314e-02	1/cm

[H2]Filtration - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	7500.0	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	0.70	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	3.188e-02	1/cm

[K3]Connection Point(2) - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	0.70	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	3.188e-02	1/cm

[L2]Disinfect Addition - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	0.000e+00	m3/day
Turbidity	0.000e+00	NTU
Temp	0.000e+00	deg C
pH	0.000e+00	
TOC	0.000e+00	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	0.000e+00	1/cm

[L3]Transfer/Distribution Pipe - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.14	
TOC	0.70	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	1/cm

[M1]Clear Well - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	15000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.15	
TOC	0.70	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	1/cm

[N1]Effluent - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	15000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.15	
TOC	0.70	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[A3]Raw Water - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[B3]Ozonation - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.50	mg/L

[D2]Chemical Addition - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[E2]Flocculator - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[F2]Settling Basin - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[H2]Filtration - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[K3]Connection Point(2) - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[L2]Disinfect Addition - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	2.00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[L3]Transfer/Distribution Pipe - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	1.62	mg/L
Cl2	1.38	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[M1]Clear Well - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	1.62	mg/L
Cl2	1.02	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[N1]Effluent - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	1.62	mg/L
Cl2	1.02	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[A3]Raw Water - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[B3]Ozonation - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	1.92	min.
t50	13.44	min.
tTheta	19.20	min.
tSum	13.44	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.96	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[D2]Chemical Addition - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[E2]Flocculator - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	2.88	min.
t50	4.03	min.
tTheta	5.76	min.
tSum	17.47	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[F2]Settling Basin - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	30.24	min.
t50	30.24	min.
tTheta	43.20	min.
tSum	47.71	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[H2]Filtration - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	9.60	min.
t50	17.28	min.
tTheta	19.20	min.
tSum	64.99	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[K3]Connection Point(2) - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	64.99	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[L2]Disinfect Addition - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[L3]Transfer/Distribution Pipe - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.59	min.
t50	4.15	min.
tTheta	5.92	min.
tSum	4.15	min.
Ct.Cl2	0.81	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.81	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[M1]Clear Well - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	192.00	min.
t50	1344.0	min.
tTheta	1920.0	min.
tSum	1348.1	min.
Ct.Cl2	195.13	mg/L.min
Ctsum.Cl2	195.94	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[N1]Effluent - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	1348.1	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	195.94	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[A3]Raw Water - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[B3]Ozonation - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[D2]Chemical Addition - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[E2]Flocculator - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[F2]Settling Basin - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[H2]Filtration - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[K3]Connection Point(2) - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[L2]Disinfect Addition - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[L3]Transfer/Distribution Pipe - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	3.85	ug/L
MCAA	9.465e-02	ug/L
DCAA	0.48	ug/L
TCAA	0.39	ug/L
MBAA	4.123e-02	ug/L
DBAA	2.85	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	1.77	ug/L
CHCl3	0.27	ug/L
CHBrCl2	0.44	ug/L
CHBr2Cl	0.23	ug/L
CHBr3	0.83	ug/L

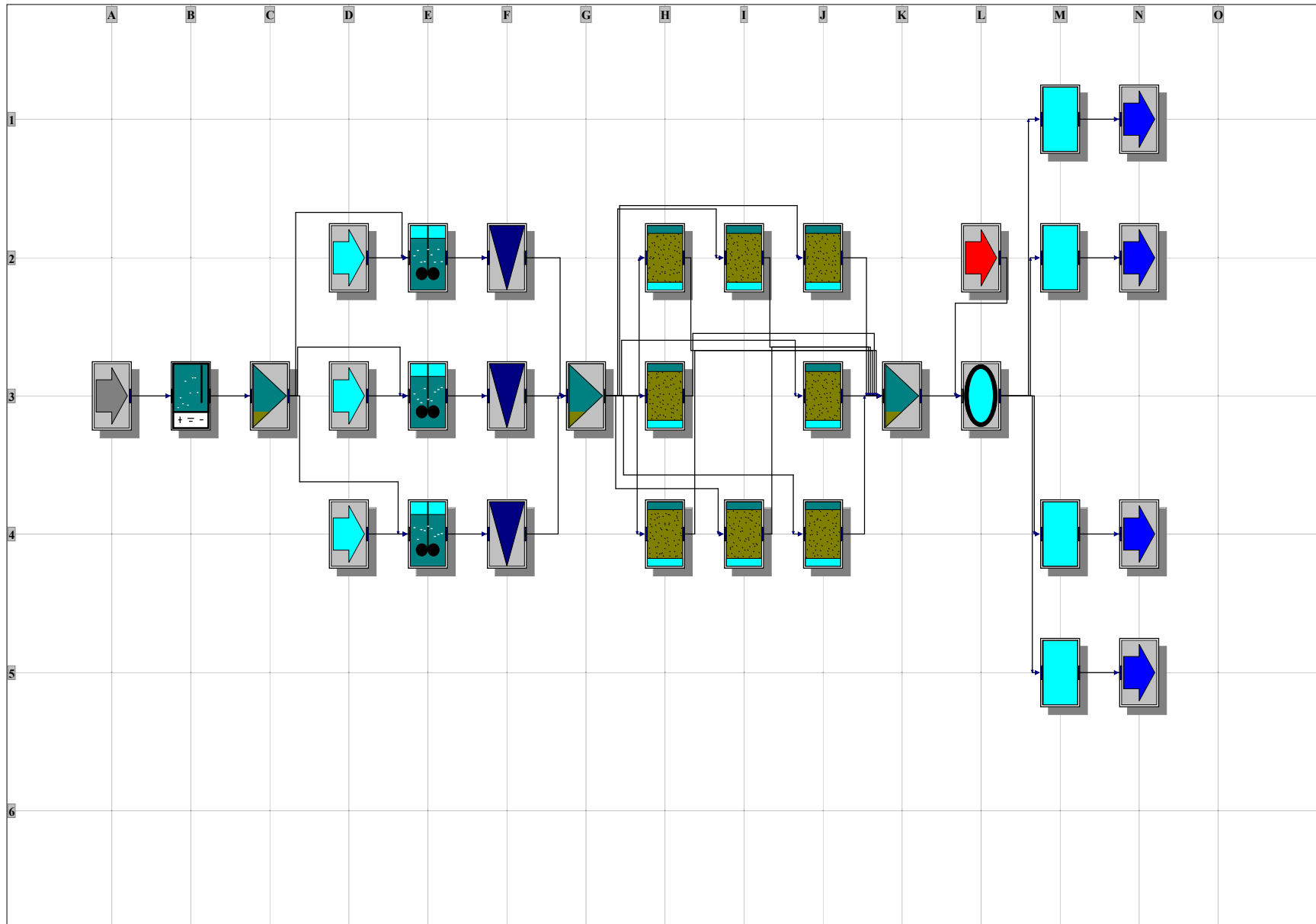
[M1]Clear Well - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	10.03	ug/L
MCAA	0.54	ug/L
DCAA	1.92	ug/L
TCAA	1.78	ug/L
MBAA	9.536e-02	ug/L
DBAA	5.70	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	8.20	ug/L
CHCl3	1.78	ug/L
CHBrCl2	3.04	ug/L
CHBr2Cl	1.43	ug/L
CHBr3	1.96	ug/L

[N1]Effluent - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	10.03	ug/L
MCAA	0.54	ug/L
DCAA	1.92	ug/L
TCAA	1.78	ug/L
MBAA	9.536e-02	ug/L
DBAA	5.70	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	8.20	ug/L
CHCl3	1.78	ug/L
CHBrCl2	3.04	ug/L
CHBr2Cl	1.43	ug/L
CHBr3	1.96	ug/L

New Water Treatment Plant - Schematic



[A3]Raw Water - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.50	
TOC	3.00	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	0.10	l/cm

[B3]Ozonation - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.50	
TOC	3.00	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	0.10	l/cm

[D2]Chemical Addition - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	0.000e+00	m3/day
Turbidity	0.000e+00	NTU
Temp	0.000e+00	deg C
pH	0.000e+00	
TOC	0.000e+00	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	0.000e+00	l/cm

[E2]Flocculator - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	20000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	2.33	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	5.314e-02	l/cm

[F2]Settling Basin - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	20000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	2.33	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	5.314e-02	l/cm

[H2]Filtration - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	7500.0	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.21	
TOC	1.16	mg/L
Ammonia	5.000e-02	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[L2]Disinfect Addition - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	0.000e+00	m3/day
Turbidity	0.000e+00	NTU
Temp	0.000e+00	deg C
pH	0.000e+00	
TOC	0.000e+00	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	0.000e+00	l/cm

[L3]Transfer/Distribution Pipe - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	60000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.14	
TOC	1.16	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[M1]Clear Well - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	15000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.15	
TOC	1.16	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[N1]Effluent - Process Data

Substrate	Value	Unit
Flow	15000	m3/day
Turbidity	0.50	NTU
Temp	10.00	deg C
pH	7.15	
TOC	1.16	mg/L
Ammonia	0.000e+00	mg/L
UV254	3.188e-02	l/cm

[A3]Raw Water - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[B3]Ozonation - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.50	mg/L

[D2]Chemical Addition - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[E2]Flocculator - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[F2]Settling Basin - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[H2]Filtration - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	0.000e+00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[L2]Disinfect Addition - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	0.000e+00	mg/L
Cl2	2.00	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[L3]Transfer/Distribution Pipe - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	1.62	mg/L
Cl2	1.33	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[M1]Clear Well - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	1.62	mg/L
Cl2	0.82	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[N1]Effluent - Disinfectants

Substrate	Value	Unit
Cl2 Dose	2.00	mg/L
Eff.Cl2 Dose	1.62	mg/L
Cl2	0.82	mg/L
ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.ClO2 Dose	0.000e+00	mg/L
ClO2	0.000e+00	mg/L
NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
Eff.NH2Cl Dose	0.000e+00	mg/L
NH2Cl	0.000e+00	mg/L
Ozone	0.000e+00	mg/L

[A3]Raw Water - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[B3]Ozonation - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	1.92	min.
t50	13.44	min.
tTheta	19.20	min.
tSum	13.44	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.96	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[D2]Chemical Addition - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[E2]Flocculator - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	2.88	min.
t50	4.03	min.
tTheta	5.76	min.
tSum	17.47	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[F2]Settling Basin - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	30.24	min.
t50	30.24	min.
tTheta	43.20	min.
tSum	47.71	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[H2]Filtration - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	9.60	min.
t50	17.28	min.
tTheta	19.20	min.
tSum	64.99	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[L2]Disinfect Addition - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	0.000e+00	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.000e+00	mg/L.min

[L3]Transfer/Distribution Pipe - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.59	min.
t50	4.15	min.
tTheta	5.92	min.
tSum	4.15	min.
Ct.Cl2	0.79	mg/L.min
Ctsum.Cl2	0.79	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[M1]Clear Well - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	192.00	min.
t50	1344.0	min.
tTheta	1920.0	min.
tSum	1348.1	min.
Ct.Cl2	156.49	mg/L.min
Ctsum.Cl2	157.28	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[N1]Effluent - CT Disinfection Parameter

Substrate	Value	Unit
t10	0.000e+00	min.
t50	0.000e+00	min.
tTheta	0.000e+00	min.
tSum	1348.1	min.
Ct.Cl2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Cl2	157.28	mg/L.min
Ct.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.ClO2	0.000e+00	mg/L.min
Ct.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.NH2Cl	0.000e+00	mg/L.min
Ct.Ozone	0.000e+00	mg/L.min
Ctsum.Ozone	0.96	mg/L.min

[A3]Raw Water - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[B3]Ozonation - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[D2]Chemical Addition - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[E2]Flocculator - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[F2]Settling Basin - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[H2]Filtration - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[L2]Disinfect Addition - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	0.000e+00	ug/L
MCAA	0.000e+00	ug/L
DCAA	0.000e+00	ug/L
TCAA	0.000e+00	ug/L
MBAA	0.000e+00	ug/L
DBAA	0.000e+00	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	0.000e+00	ug/L
CHCl3	0.000e+00	ug/L
CHBrCl2	0.000e+00	ug/L
CHBr2Cl	0.000e+00	ug/L
CHBr3	0.000e+00	ug/L

[L3]Transfer/Distribution Pipe - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	3.33	ug/L
MCAA	0.14	ug/L
DCAA	0.56	ug/L
TCAA	0.46	ug/L
MBAA	9.646e-02	ug/L
DBAA	2.07	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	2.22	ug/L
CHCl3	0.57	ug/L
CHBrCl2	0.75	ug/L
CHBr2Cl	0.40	ug/L
CHBr3	0.51	ug/L

[M1]Clear Well - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	9.52	ug/L
MCAA	0.79	ug/L
DCAA	2.23	ug/L
TCAA	2.13	ug/L
MBAA	0.22	ug/L
DBAA	4.15	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	10.27	ug/L
CHCl3	3.07	ug/L
CHBrCl2	4.17	ug/L
CHBr2Cl	1.98	ug/L
CHBr3	1.06	ug/L

[N1]Effluent - DBPs

Substrate	Value	Unit
HAA5s	9.52	ug/L
MCAA	0.79	ug/L
DCAA	2.23	ug/L
TCAA	2.13	ug/L
MBAA	0.22	ug/L
DBAA	4.15	ug/L
Chlorite	0.000e+00	mg/L
Chlorate	0.000e+00	mg/L
TTHMs	10.27	ug/L
CHCl3	3.07	ug/L
CHBrCl2	4.17	ug/L
CHBr2Cl	1.98	ug/L
CHBr3	1.06	ug/L