



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**Σχολή Χημικών Μηχανικών**

***ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ***  
***ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ & ΝΕΡΩΝ***

**ΒΛΥΣΙΔΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ**  
**Καθηγητής ΕΜΠ**

**ΑΘΗΝΑ 2007**

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

**T**α χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

α) Φυσικά χαρακτηριστικά:

- στερεά
- χρώμα
- οσμή
- θερμοκρασία
- θολότητα (ή θολερότητα)
- διαλυμένο οξυγόνο

β) Χημικά χαρακτηριστικά:

β.1. Οργανικές ενώσεις

- υδατάνθρακες
- λίπη – έλαια – λιπαντικά
- πρωτείνες
- οργανικό άζωτο (ολικό άζωτο κατά kjeldahl)
- φαινολικές ενώσεις
- παρασιτοκτόνα – εντομοκτόνα – φυτοφάρμακα
- επιφανειακά ενεργές ενώσεις
- οργανοχλωριωμένες ενώσεις

β.2. Ανόργανες ενώσεις

- pH
- αλκαλικότητα
- χλωροϊόντα
- νιτρικά – νιτρώδη
- ολικός φώσφορος – φωσφορικά
- ολικό θείο – θειικά – θειώδη
- μεταλλικά κατιόντα – βαρέα μέταλλα
- τοξικές ενώσεις
- χλώριο (ελεύθερο και δεσμευμένο)

γ) Μικροβιολογικά χαρακτηριστικά

- δείκτες μικροοργανισμών
- παθογόνοι μικροοργανισμοί

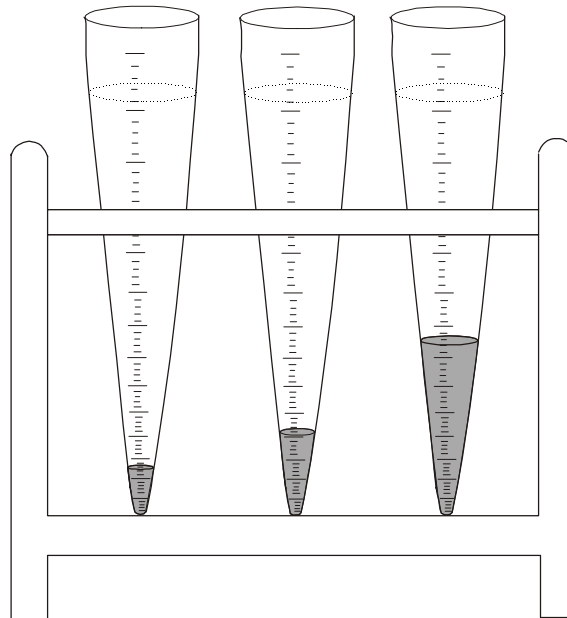
## 2. ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

### 2.1. ΣΤΕΡΕΑ

**Έ**να από τα σπουδαιότερα φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και των νερών είναι τα στερεά που περιέχονται σ' αυτά και τα οποία διαχωρίζονται σε :

- α) στερεά που αιωρούνται και τα οποία με την πάροδο του χρόνου είτε θα καθιζάνουν είτε θα επιπλεύσουν
- β) στερεά που βρίσκονται σε κολλοειδή διασπορά και τα οποία για να καθιζάνουν ή να επιπλεύσουν απαιτούν διαδικασίες κροκίδωσης
- γ) στερεά που είναι διαλυμένα

Ορίζουμε **ολικά στερεά** TS (Total Solids) ενός υγρού αποβλήτου το στερεό υπόλειμμα το οποίο παραμένει μετά από εξάτμιση σε θερμοκρασία 103-105οC προζυγισμένου δείγματος αποβλήτου και εκφράζεται σε mg/l ή σε % αναλογία (βάρος ανά όγκο).



Σχήμα 1: Κώνοι imhoff χρησιμοποιούμενοι για τη μέτρηση των καθιζήσιμων στερεών

Τα ολικά στερεά υποδιαιρούνται σε **αιωρούμενα** SS (Suspended Solids) και σε **διαλυτά στερεά** ή στερεά που δύνανται να διηθηθούν DS (Dissolved Solids). Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με διήθηση γνωστού όγκου υγρών αποβλήτων μέσου προκαθορισμένου φίλτρου. Το μέγεθος του φίλτρου που συνήθως επιλέγεται γι' αυτό τον σκοπό κατακρατεί αιωρούμενα στερεά ελάχιστης διαμέτρου ίσης περίπου με 1 μικρό (μ).

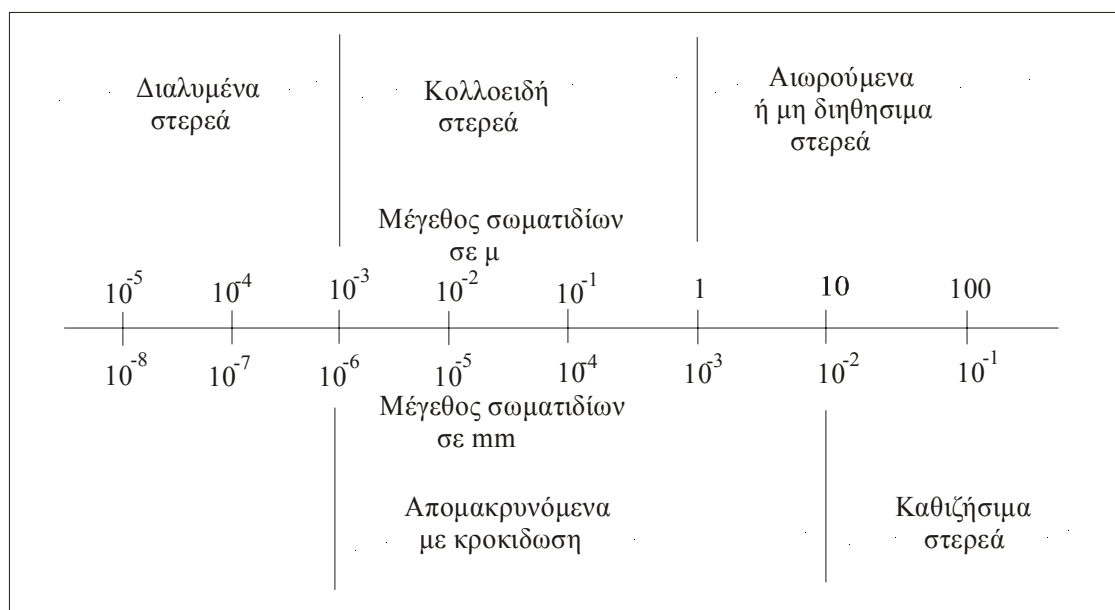
Τα αιωρούμενα στερεά διακρίνονται σε στερεά που δύνανται να καθιζάνουν και σε μη. Ο όρος **καθιζάνοντα στερεά** (Settleable Solids) αποδίδεται σ' εκείνο το κλάσμα των αιωρούμενων στερεών που καθιζάνει κάτω από συνθήκες ηρεμίας με την επίδραση της βαρύτητας. Το μέγεθος των καθιζανόντων στερεών μιας απορροής αποτελεί σημαντική παράμετρο φυσικής συμπεριφοράς της απορροής στους φυσικούς υδάτινους αποδέκτες όπου καταλήγει.

Η μέτρηση των καθιζανόντων στερεών γίνεται με τον κώνο imhoff (σχήμα 1) που είναι ένα γυάλινο δοχείο κωνικού σχήματος που φέρει διαβαθμίσεις όγκου στα τοιχώματά του. Στον κώνο imhoff παραμένει όγκος αποβλήτων ενός λίτρου για μία ώρα κάτω από συνθήκες ηρεμίας. Το προς μέτρηση δείγμα πρέπει να έχει περίπου τη θερμοκρασία του δωματίου και να βρίσκεται μακριά από την άμεση επίδραση του ηλιακού φωτός. Η μέτρηση εκφράζεται σε ml λάσπης ανά 1 αποβλήτου τα οποία κατόπιν μπορούν να αναχθούν σε mg/l μετρώντας τα αιωρούμενα στερεά του υπερκείμενου διαυγασμένου υγρού και αφαιρώντας τα από τα ολικά αιωρούμενα στερεά του αποβλήτου. Παράδειγμα: εάν τα αιωρούμενα ενός αποβλήτου είναι 5000 mg/l και εάν ο όγκος της λάσπης σε ένα κώνο imhoff είναι 250 ml ενώ η συγκέντρωση των αιωρούμενων στο υπερκείμενο της λάσπης υγρού έχει ελαττωθεί στα 1000 mg/l τότε η συγκέντρωση της λάσπης σε αιωρούμενα στερεά είναι  $(5000-1000)*1000/250=16000$  mg/l ή 16 g/l ή 1.6%.

Το κλάσμα των διηθησίμων στερεών αποτελείται από κολλοειδή και διαλυμένα στερεά. Η κατηγορία των **κολλοειδών στερεών** αποτελείται από στερεά που η διάμετρός τους κυμαίνεται από 1μm έως 1μ. Δεν είναι δυνατόν να καθιζάνουν διότι η εξωτερική τους επιφάνεια φέρνει ηλεκτρικά φορτία και η απομάκρυνσή τους από το αιώρημα απαιτεί βιολογική οξείδωση ή κροκίδωση. Τα **διαλυμένα στερεά** αποτελούνται από μόρια και ιόντα οργανικά και ανόργανα που βρίσκονται σε πραγματική διάλυση στα υγρά απόβλητα.

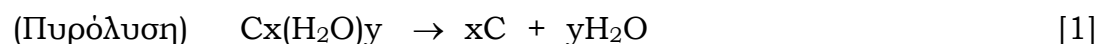
Η κατάταξη και η σειρά μεγέθους των διαφόρων σωματιδίων που βρίσκονται σ' ένα υγρό απόβλητο φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.

Κάθε μία από τις παραπάνω κατηγορίες στερεών, περιλαμβάνει οργανικά και ανόργανα συστατικά. Στο τομέα της κατεργασίας των υγρών αποβλήτων αυτά αναφέρονται σαν πτητικά (volatile) και σταθερά (fixed) συστατικά.



Σχήμα 2: Κατάταξη και σειρά μεγέθους σωματιδίων στα υγρά απόβλητα

Τα **πηητικά** ή οργανικά συστατικά προσδιορίζονται με προσεκτική ανάφλεξη και καύση του προς ανάλυση στερεού στους 600°C. Η απώλεια βάρους του δείγματος κατά την παραπάνω καύση αποτελεί το οργανικό ή πηητικό περιεχόμενό του. Όλες οι οργανικές ενώσεις, στη θερμοκρασία των 600°C, οξειδώνονται σε αέρια προϊόντα ενώ οι ανόργανες ενώσεις παραμένουν σαν στάχτη. Στη θερμοκρασία των 600°C ο υπολειμματικός άνθρακας που τυχόν παράγεται από τις οργανικές ενώσεις (π.χ. υδατάνθρακες) με διεργασίες πυρόλυσης κατά τη διάρκεια της προθέρμανσης του δείγματος από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος στους 600°C, οξειδώνεται με ικανοποιητική ταχύτητα, στις συνθήκες καύσης στους 600°C, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στη θερμοκρασία των 600°C ελαχιστοποιείται η διάσπαση των ανθρακικών αλάτων με εξαίρεση το  $MgCO_3$  το οποίο διασπάται στους 350°C σύμφωνα με την αντίδραση:



Η διατήρηση της θερμοκρασίας στους 600°C και (όχι περισσότερο) είναι απαραίτητο διότι στη θερμοκρασία των 825°C αρχίζει και διασπάται το  $CaCO_3$  και το οποίο συνήθως αποτελεί το κυριότερο συστατικό των αλάτων στα δείγματα που υποβάλλονται σε ανάλυση πηητικών στερεών. Για το λόγο αυτό είναι πάγια τακτική η καύση των πηητικών στερεών να λαμβάνει χώρα σε ειδικούς φούρνους (muffle furnace) όπου η θερμοκρασία ελέγχεται με μεγάλη ακρίβεια. Στη πράξη τα πηητικά

στερεά εκφράζονται σαν επί τις % ποσοστό κατά βάρος του συνόλου των στερεών, είτε πρόκειται για τα ολικά στερεά είτε πρόκειται για τα αιωρούμενα στερεά. Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται οι διάφορες κατηγορίες στερεών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα καθώς επίσης και η μεθοδολογία διαχωρισμού και μέτρησής των.

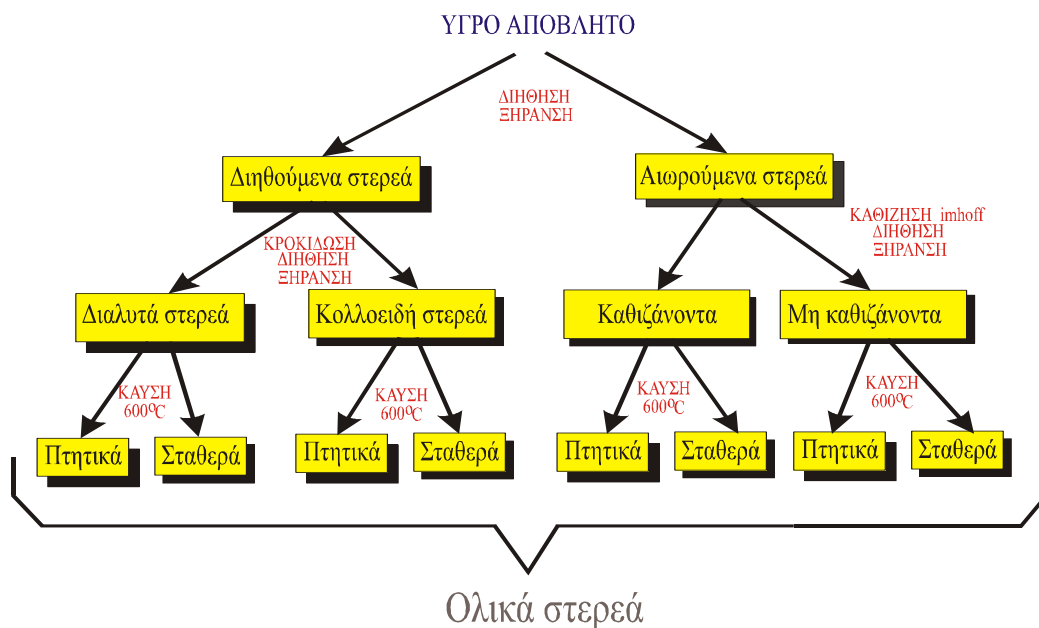
Η μέτρηση όλων των κατηγοριών των στερεών που περιέχονται σ' ένα υγρό απόβλητο χρησιμοποιείται σαν μέτρο εκτίμησης του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου. Επίσης δίνει μία εκτίμηση των αποτελεσμάτων που θα είχε η εφαρμογή διαφόρων μεθόδων προεπεξεργασίας στο απόβλητο. Π.χ. αν τα καθιζάνοντα αιωρούμενα στερεά αποτελούν σημαντικό ποσοστό του συνόλου των στερεών τότε ενδείκνυται η εφαρμογή πρωτογενούς καθίζησης ενώ αν το ποσοστό των κολλοειδών είναι σημαντικό τότε πρέπει να εφαρμοστεί μία κατάλληλη μέθοδος κροκίδωσης – καθίζησης ή κροκίδωσης – επίπλευσης για να μπορέσει κατόπιν να λειτουργήσει ικανοποιητικά η δευτεροβάθμια επεξεργασία (βιολογική επεξεργασία).

Ο προσδιορισμός όλων των κλασμάτων των στερεών, έχει μεγάλη σημασία ιδιαίτερα για τα βιομηχανικά απόβλητα τα οποία συνήθως περιέχουν σημαντικές ποσότητες διαλυτών ανόργανων αλάτων καθώς και πτητικών αιωρούμενων στερεών.

Η απομάκρυνση των **ολικών διαλυμένων στερεών** TDS (Total Dissolved Solids) από τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί μία από τις δυσκολότερες και σε μερικές περιπτώσεις τις δαπανηρότερες μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων. Συνιστάται για την διατήρηση της πανίδας, τα ολικά διαλυμένα στερεά σ' έναν υδάτινο αποδέκτη (ποτάμι, χείμαρο, ρέμα) να μην υπερβαίνουν τα 50 mmoles ή 1.5 g/l ισοδύναμα NaCl. Αν στα συστατικά του αποβλήτου περιέχονται και τοξικά στερεά τότε η παραπάνω τιμή απόρριψης ελαττώνεται ανάλογα με την περίπτωση.

Ακόμα συνιστάται η συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών να μην υπερβαίνει το 1/3 της φυσιολογικής τιμής διαλυμένων στερεών του υδάτινου αποδέκτη διότι τα διαλυμένα στερεά επηρεάζουν ευαίσθητες ισορροπίες των οικοσυστημάτων κυρίως στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Για τα θαλασσινά νερά συνιστάται τα απορριπτόμενα απόβλητα να μη μεταβάλλουν την αλατότητα του υδάτινου στρώματος περισσότερο από +/- 10% της φυσιολογικής τους τιμής.



Σχήμα 3: Διαχωρισμός και ανάλυση κατά κατηγορίες των στερεών που περιέχονται σ' ένα υγρό απόβλητο.

## 2.2. ΧΡΩΜΑ

Πολλά υγρά απόβλητα, ιδιαίτερα βιομηχανικά, είναι έντονα χρωματισμένα και μερικά μάλιστα περιέχουν χρωματισμένα συστατικά που είναι πολύ ανθεκτικά στη βιολογική διάσπαση. Μεταξύ των βιομηχανιών που συνήθως συμβάλλουν στο χρώμα του υδάτινου αποδέκτη είναι οι χαρτοβιομηχανίες, τα υφαντουργεία, οι βιομηχανίες πετροχημικών, οι βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, οι οινοπνευματοποιίες, οι βιομηχανίες παραγωγής μαγιάς κ.ά.

Τα νερά που περιέχουν φυσικά χρώματα είναι καστανοκίτρινα στην εμφάνιση. Έχει βρεθεί πειραματικά πως διαλύματα κλωροπλαντικού καλίου ( $K_2PtCl_6$ ) παρουσία μικρών ποσοτήτων κλωριούχου κοβαλτίου ( $CoCl_2$ ) παράγουν χρώματα που μοιάζουν πάρα πολύ με τα φυσικά. Η απόχρωση του χρώματος μπορεί να μεταβάλλεται ώστε να πλησιάζει πολύ τις φυσικές αποχρώσεις αυξάνοντας ή ελατώνοντας την ποσότητα των χημικών αντιδραστηρίων.

Η συνηθισμένη διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει την προετοιμασία ενός αποθεματικού διαλύματος  $K_2PtCl_6$  που περιέχει 500 mg/l λευκοχρύσου στο οποίο προστίθεται και μία μικρή ποσότητα κλωριούχου κοβαλτίου για να προσδώσει την κατάλληλη χροιά. Αυτό το διάλυμα αντιστοιχεί σε 500 μονάδες χρώματος και από αυτό το αποθεματικό διάλυμα μπορούν να παρασκευαστούν μία σειρά προτύπων διαλυμάτων με απλή αραιώση. Τα πρότυπα αυτά διαλύματα τοποθετούνται σε ειδικούς για σύγκριση του χρώματος γυάλινους μικρούς σωλήνες, που ονομάζονται σωλήνες Nessler.

Όταν τα προς ανάλυση δείγματα περιέχουν αιωρούμενα στερεά, το χρώμα που προκαλείται από αυτά λέγεται «φαινομενικό χρώμα» σε αντίθεση από το χρώμα που προκαλείται από κολλοειδείς διασπορές και ονομάζεται «πραγματικό χρώμα» και του οποίου η μέτρηση ενδιαφέρει την ανάλυση χρώματος. Γι' αυτό πριν από την ανάλυση χρώματος, τα αιωρούμενα στερεά των δειγμάτων, πρέπει να απομακρύνονται με φυγοκέντριση (και όχι διήθηση) ώστε να μετράται μόνο το «πραγματικό χρώμα». Αποφεύγεται η διήθηση των δειγμάτων διότι είναι πιθανό ένα μέρος των χρωστικών συστατικών του αποβλήτου να προσροφόνται στο διηθητικό μέσο.

Δείγματα που έχουν χρώμα μικρότερο από 70 μονάδες, μετρούνται συγκρίνοντάς τα απ' ευθείας με έτοιμα πρότυπα διαλύματα. Για δείγματα με χρώμα μεγαλύτερο από 70 μονάδες, είναι απαραίτητη η κατάλληλη αραιώση τους με αποσταγμένο νερό ώστε το χρώμα τους να βρίσκεται μέσα στο χρωματικό διάστημα των προτύπων διαλυμάτων.

Για περιπτώσεις μέτρησης του χρώματος αποβλήτων σε εργαστήρια χωρίς ειδικευμένο προσωπικό, όπου υπάρχει πρόβλημα για την ανανέωση των προτύπων χρωματικών διαλυμάτων, έχουν αναπτυχθεί ειδικά όργανα γι' αυτό τον σκοπό. Χρησιμοποιούν ειδικούς χρωματισμένους γυάλινους δίσκους, οι οποίοι αναπαράγουν με αρκετή προσέγγιση το χρώμα των διαφόρων χρωμάτων. Μία τέτοια συσκευή είναι η συσκευή Hellige. Η μέθοδος μέτρησης του χρώματος μ' αυτές τις συσκευές, δεν μπορεί να θεωρηθεί σαν πρότυπος μέθοδος (standard method), αφού το χρώμα των γυάλινων δίσκων, που χρησιμοποιούνται, μεταβάλλεται από σφάλματα χρήσης όπως αποτυπώματα των δακτύλων, σκόνη, γήρανση του γυαλιού κ.ά..

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου χρειάζεται να γίνει μέτρηση του χρώματος των αποβλήτων στον τόπο παραγωγής τους και οι συνθήκες που επικρατούν εκεί κάνουν μη πρακτική αν όχι αδύνατη την χρήση των δύο προηγούμενων μεθόδων. Έχουν αναπτυχθεί λοιπόν ειδικές συσκευές γι' αυτό το σκοπό που χρησιμοποιούν επίσης χρωματισμένους δίσκους, δεν απαιτούν πηγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελούνται από σωλήνες αλουμινίου και όχι γυάλινους, και η μέθοδος μέτρησης του χρώματος μ' αυτές, θεωρείται πρότυπη για υπαίθριες μετρήσεις (field measurements).

Εάν τα απόβλητα έχουν χρώμα καστανοκίτρινης απόχρωσης μπορούμε να το μετρήσουμε με τις παραπάνω μεθόδους. Αν όμως το χρώμα τους δεν ανήκει σ' αυτή την κατηγορία απαιτούνται διαφορετικές μέθοδοι μέτρησης και προσδιορισμού του. Μία από αυτές είναι και η φασματοφωτομετρική μέθοδος.

Βιομηχανικές εκροές σε υδάτινους αποδέκτες (ποτάμια κ.λ.π.) όπου πρέπει να προστατευθεί η διατήρηση της ζωής των ψαριών και των άλλων υδροβίων ειδών, είναι απαραίτητο να είναι σύμφωνες με ορισμένα πρότυπα χρώματος αποβλήτου που έχουν αρχίσει συχνά να ισχύουν. Κι'



αυτό, γιατί, από το φως που προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υδάτινου στρώματος, το 10% πρέπει να μπορεί να φτάνει στο βυθό της φυτοσυνθετικής ζώνης όπου και είναι απαραίτητο για την διατήρηση ικανοποιητικών συγκεντρώσεων οξυγόνου.

Αν το χρώμα ενός υδάτινου αποδέκτη είναι πάνω από 50 μονάδες μπορεί να περιορίσει σημαντικά την φωτοσύνθεση και μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου να καταστρέψει την ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών υδρόβιας ζωής.

Στη περίπτωση των θαλασσινών νερών, πρέπει η προσθήκες χρώματος από απόβλητα να περιορίζονται μόνο σ' αυτές που έχουν αποδειχθεί σίγουρα μη δηλητηριώδεις για την υδρόβια ζωή.

Αν πρόκειται για νερά που προορίζονται για αγροτική χρήση, συνιστάται το χρώμα τους να μη ξεπερνά τις 15 μονάδες, διότι ακόμη και αν δεν έχει επιπτώσεις στη δημόσια υγεία είναι απαράδεκτο από αισθητική άποψη. Σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία το χρώμα του πόσιμου νερού δεν πρέπει να υπερβαίνει τις πέντε μονάδες.

### **2.3. ΟΣΜΗ και ΓΕΥΣΗ**

Πολλά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν διάφορα ανόργανα άλατα και μεταλλικά ιόντα καθώς και μία ποικιλία οργανικών χημικών ενώσεων που παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα οσμής και γεύσης. Όταν η τιμή της οσμής ξεπερνά τις τρεις μονάδες με βάση το τεστ της ν-βουτυλικής αλκοόλης, θεωρείται απορριπτέα .

Ουσίες που προσδίδουν άσχημη γεύση στο νερό είναι διάφορα ανόργανα άλατα όπως αυτά του σιδήρου, μαγγανίου, χαλκού, ψευδαργύρου, νατρίου, καλίου, κ.ά. καθώς και οργανικές ενώσεις όπως υδρογονάνθρακες, φαινόλες, (ιδίως οι χλωριωμένες), μερκαπτάνες, κετόνες, αλδεΐδες.

Η άσχημη γεύση των αποβλήτων, που άμεσα δείχνει την παρουσία σ' αυτά των προαναφερομένων ουσιών, είναι δυνατόν να δηλητηριάσει τα ψάρια και τους άλλους θαλάσσιους οργανισμούς. Η χλωροφαινόλη π.χ. έχει αποδειχθεί ότι δημιουργεί δυσάρεστη γεύση στα ψάρια ακόμα και σε συγκέντρωση 0.0001 mg/l. Επίσης συγκεντρώσεις χαλκού ίσες με 0.019 mg/l, μεταδίδουν γρήγορα ένα πράσινο χρώμα και μία χαρακτηριστική δυσάρεστη γεύση στα στρείδια. Είναι γνωστή δυστυχώς σ' όλους μας η ειδική ικανότητα αυτών των οργανισμών να απορροφούνωρισμένα μεταλλικά στοιχεία (Hg, Pb, Cd, κλπ).

Η απομάκρυνση της άσχημης οσμής και γεύσης τόσο των βιομηχανικών αποβλήτων όσο και του πόσιμου νερού, μπορεί να επιτευχθεί κατά την κατεργασία τους για την απομάκρυνση των κύριων ρυπαντικών τους συστατικών.

Ειδικές μέθοδοι για την απομάκρυνση της άσχημης γεύσης και οσμής των αποβλήτων είναι η κροκίδωση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, ο αερισμός, η χλωρίωση και γενικότερα η οξείδωση με διάφορα οξειδωτικά μέσα όπως είναι το όζον, το υπερμαγγανικό κάλιο κ.ά.. Για την μέτρηση της οσμής χρησιμοποιείται ο οριακός αριθμός οσμής που είναι η διάλυση του δείγματος σε άοσμο νερό που απαιτείται ακριβώς για να πάψει η οσμή να είναι ανιχνεύσιμη.

#### **2.4. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ**

Η θερμοκρασία του νερού είναι μία πολύ σπουδαία παράμετρος αφού επηρεάζει την υδρόβια ζωή, την ταχύτητα των χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων και την καταλληλότητα του για παραγωγικές χρήσεις.

Η αύξηση της θερμοκρασίας των επιφανειακών νερών, μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στα είδη των ψαριών που υπάρχουν και να υποβοηθήσει την ανάπτυξη ανεπιθύμητων υδροβίων φυτών (φύκια κ.ά.). Είναι σημαντικό επίσης να τονίσουμε ότι μία ξαφνική αλλαγή της θερμοκρασίας των επιφανειακών νερών που προκαλείται π.χ. από την εκβολή μεγάλης ποσότητας θερμών βιομηχανικών απορροών, μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη θνησιμότητα της υδρόβιας ζωής.

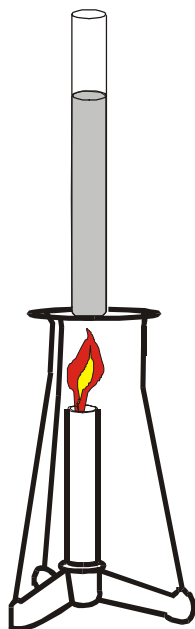
Όπως είναι γνωστό το οξυγόνο είναι λιγότερο διαλυτό στο ζεστό νερό απ' ότι στο κρύο. Μία αύξηση λοιπόν της θερμοκρασίας ενός υδάτινου αποδέκτη, συνδυασμένη και με τον αυξημένο ρυθμό βιοχημικών αντιδράσεων που προκαλεί, μπορεί να δημιουργήσει κατά τους καλοκαιρινούς μήνες σοβαρότατα προβλήματα μείωσης της συγκέντρωσης του οξυγόνου με όλα τα συνακόλουθα δυσάρεστα αποτελέσματα. Βιομηχανικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν επιφανειακά νερά για ψυκτικούς σκοπούς συμβάλλουν συχνά στα σοβαρότατα αποτελέσματα της θερμικής ρύπανσης που περιγράψαμε προηγουμένως.

Επιφανειακά νερά που προορίζονται για χρήσεις αναψυχής δεν πρέπει να έχουν θερμοκρασία μεγαλύτερη από 30°C εκτός και αν προκαλείται από φυσικά φαινόμενα. Η προφύλαξη και διατήρηση των θαλασσιών οργανισμών απαιτεί όπως η προσθήκη θερμότητας τεχνητής προέλευσης στα παράκτια νερά να μη προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας τους πάνω από 2.5 °C για τους μήνες από Σεπτέμβριο μέχρι Μάιο και 1°C για τους καλοκαιρινούς μήνες.

#### **2.5. ΘΟΛΟΤΗΤΑ (Turbidity)**

Αιωρούμενα στερεά , αργιλώδη ή λασπώδη σωματίδια, διασκορπισμένα οργανικά συστατικά, μικροοργανισμοί, και άλλα υλικά που η τάξη μεγέθους τους κυμαίνεται από κολλοειδή μέχρι χοντρής διασποράς,

εμποδίζουν το φως να διαδοθεί μέσα από το νερό διαχέοντας ή απορροφώντας τις ακτίνες. Αυτή η παρεμβολή στη δίοδο του φωτός μέσα από το νερό αναφέρεται σαν θολότητα (ή θολερότητα). Μία μονάδα θολότητα καθορίζεται σαν 1 mg SiO<sub>2</sub>/l στο αιώρημα του νερού και χρησιμοποιείται για τη διαβάθμιση της συσκευής για τη μέτρηση της θολότητας κατά Jackson.



Σχήμα 4:  
Συσκευή μέτρησης της  
θολότητας κατά Jackson

Στη καθημερινή πρακτική δεν χρησιμοποιούνται πρότυπα αιωρήματα. Μερικές φορές παρασκευάζονται πρότυπα αιωρήματα από υλικά, όπως π.χ. γή διατόμων (fuller earth), που εκφράζονται σε μονάδες mg SiO<sub>2</sub>/l.

Η συσκευή για τη μέτρηση της θολότητας που χρησιμοποιεί τον λύχνο Jackson (Jackson candle turbidimeter). Θεωρείται η πρότυπη για το σκοπό αυτό συσκευή. Αποτελείται από έναν διαβαθμισμένο γυάλινο σωλήνα, μακριάς ή κοντής φόρμας ανάλογα με το διάστημα μεγέθους θολότητας που μετράει, και ένα λύχνο όπως φαίνεται στο σχήμα 4. Αφού τοποθετήσουμε το σωλήνα πάνω από τον αναμμένο λύχνο, προσθέτουμε το προς μέτρηση δείγμα διαδοχικά, μέχρις ότου η φλόγα του λύχνου μόλις να εξαφανιστεί κοιτώντας πάνω και μέσα από την υδατινή στήλη του δείγματος του σωλήνα.

Σε μερικές περιπτώσεις, για προσδιορισμούς θολότητας κάτω από πέντε μονάδες, χρησιμοποιείται η συσκευή Baylis. Και αυτή και η συσκευή Jackson όμως στηρίζονται στην ανθρώπινη όραση για την ακρίβεια της μέτρησης. Γι' αυτό είναι απαραίτητη μία σειρά μετρήσεων κάθε δείγματος για να έχουμε αποτελέσματα αξιόπιστα μέχρις ότου ο χειριστής της συσκευής γίνει έμπειρος στη χρήση της.

Σήμερα διατίθενται ένας αριθμός εργαστηριακών συσκευών που χρησιμοποιούν σταθερή πηγή φωτός και σύστημα φωτοηλεκτρικού κυττάρου. Συχνά για υπαίθριες μετρήσεις στα επιφανειακά νερά, χρησιμοποιούνται φορητά φωτοηλεκτρικά χρωματόμετρα.

Για νερά που προορίζονται για τη διατήρηση της υδρόβιας ζωής, η θολότητα που οφείλεται στην εκβολή αποβλήτων, δεν πρέπει να ξεπερνά τις 50 μονάδες Jackson για ρέματα ζεστού νερού, ή τις 10 μονάδες για ρέματα κρύου νερού. Η θολότητα σε λίμνες με ζεστό νερό δεν πρέπει να

ξεπερνά τις 25 μονάδες Jackson, και τις 10 μονάδες αντίστοιχα για λίμνες με κρύο νερό.

Οι συνηθισμένες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση της θολότητας από το νερό και τα υγρά απόβλητα, στις περιπτώσεις που αυτό κρίνεται απαραίτητο, είναι η κροκίδωση η συσσωμάτωση, η καθίζηση και η διήθηση.

### 3. ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

**Υ**πάρχει μια πελώρια ποικιλία οργανικών μορίων από τα πιο απλά μέχρι τα πιο σύνθετα στην δομή που μπορούν να περιέχονται στα διάφορα βιομηχανικά απόβλητα. Η συνεχής σύνθεση καινούριων οργανικών μορίων τα τελευταία χρόνια από την οργανική βιομηχανία είναι υπεύθυνη γι' αυτό το αποτέλεσμα.

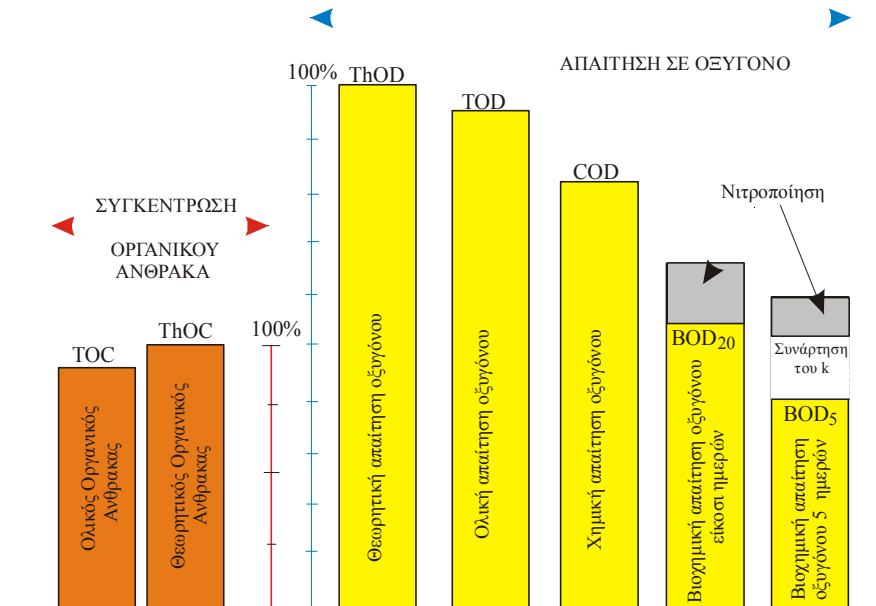
Πέρα από το χημικό χαρακτήρα των διαφόρων οργανικών ουσιών, ποικίλει ευρύτατα και η ικανότητά τους να οξειδώνονται βιολογικά (δηλαδή να βιοαποικοδομούνται). Στην κατηγορία των βιοαποικοδομήσιμων οργανικών συστατικών μπορούμε να αναφέρουμε τους υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη (τα τελευταία με πολύ αργούς ρυθμούς).

Στα βιομηχανικά όμως απόβλητα που μας ενδιαφέρουν, υπάρχει μεγάλη ποικιλία οργανικών ουσιών που δεν αποικοδομούνται βιολογικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα αλκυλιωμένα σουλφονικά Βενζένια (ABS) που για πολλά χρόνια χρησιμοποιούντουσαν σαν επιφανειακά ενεργές ουσίες στην βιομηχανία απορρυπαντικών, δημιουργώντας τεράστια προβλήματα ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων. Επίσης τα χλωριωμένα παρασιτοκτόνα (όπως το DDT) είναι από τις πιο ανθεκτικές ενώσεις στην βιολογική αποικοδόμηση, παραμένοντας στο νερό για πολλούς μήνες ή και χρόνια.

#### 3.1 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς διάφορες μέθοδοι για προσδιορισμό του οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων. Εργαστηριακές μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται σήμερα γι' αυτόν τον σκοπό είναι το βιοχημικό απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand) BOD, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) COD, ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon) και το ολικό απαιτούμενο οξυγόνο (Total Oxygen Demand) TOD. Συμπληρωματική

αυτών των εργαστηριακών μεθόδων, είναι η θεωρητική απαίτηση οξυγόνου (Theoretical Oxygen Demand) ThOD που προσδιορίζεται από την χημική σύσταση του οργανικού συστατικού εφ' όσον είναι γνωστός ο χημικός του τύπος. Στο σχήμα 5 φαίνονται οι συσχετίσεις μεταξύ οξυγόνου και οργανικών παραμέτρων.

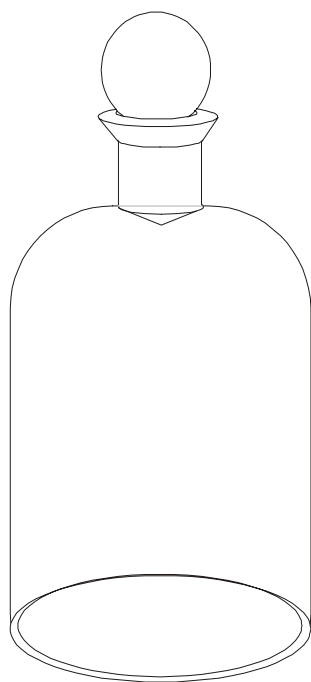


Σχήμα 5: Συσχέτιση απαίτησης οξυγόνου και οργανικών παραμέτρων των αποβλήτων

### 3.2. ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Το Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι η παράμετρος που χρησιμοποιείται συχνά για τον καθορισμό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων. Υπολογίζεται συνήθως για χρόνο διάρκειας του πειράματος τις 5 ημέρες (BOD<sub>5</sub>).

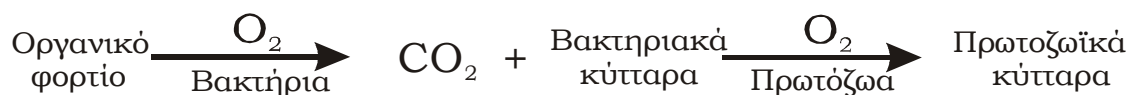
**Σαν βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς του περιβάλλοντος για την βιοοξειδωση ενός λίτρου αποβλήτου στην θερμοκρασία των 20° C.**



Σχήμα 6: Φιάλη Winkler μέτρησης του BOD

Η μέθοδος μέτρησης του BOD περιλαμβάνει την τοποθέτηση γνωστής ποσότητας αποβλήτων, αραιωμένη με ειδικά προετοιμασμένο νερό, σε ειδικές για το BOD φιάλες των 300ml όπως φαίνεται στο σχήμα 6. Στη φιάλη αυτή προστίθενται κατάλληλα προσαρμοσμένοι στο απόβλητο μικροοργανισμοί, για τον “εμβολιασμό” του δείγματος, εάν δεν υπάρχουν αρκετοί στα απόβλητα. Το νερό της αραιώσης που περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα (pH 7.2), θεικό μαγνήσιο, χλωριούχο ασβέστιο και τριχλωριούχο σίδηρο, είναι κορεσμένο σε διαλυμένο οξυγόνο.

Η γενική βιολογική αντίδραση που συμβαίνει είναι η ακόλουθη:

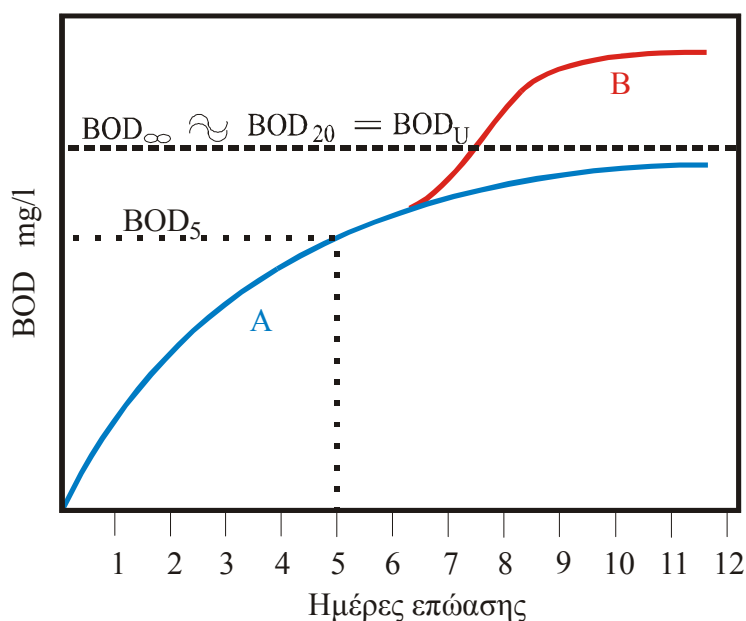


Το οργανικό φορτίο (περιεχόμενο) των αποβλήτων, χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς, σαν θρεπτικό υπόστρωμα το δε νερό αραιώσης προσφέρει το απαραίτητο οξυγόνο για τις βιοαντιδράσεις. Η πρωτογενής αντίδραση περιλαμβάνει τον μεταβολισμό του οργανικού υλικού από τα βακτήρια με κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου και παράλληλη έκλυση CO<sub>2</sub> καθώς επίσης και ουσιαστική αύξηση του πληθυσμού των βακτηρίων. Η δευτερογενής αντίδραση είναι μια αντίδραση βοράς (κατανάλωσης) των βακτηρίων από τα πρωτόζωα χρησιμοποιώντας το διαλυμένο οξυγόνο. Στις συνθήκες μέτρησης του BOD η δευτερογενής αντίδραση δεν προλαβαίνει να αναπτυχθεί διότι ο χρόνος επώασης είναι μικρός καθώς επίσης και οι συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ελατώνεται γρήγορα κάτω από το όριο ανάπτυξης των πρωτοζώων. Η τελική μείωση του διαλυμένου οξυγόνου που χρησιμοποιείται στην φιάλη δοκιμής εξαρτάται άμεσα από τις ποσότητες των βιοαποικοδομήσιμων οργανικών υλικών. Το BOD των αποβλήτων όταν ήδη υπάρχουν μικροοργανισμοί και δεν χρειάζεται πρόσθετη “σπορά” απ’ αυτούς, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση

$$\text{mg BOD/l} = \frac{\text{mg/l αρχικού DO} - \text{mg/l τελικό DO}}{\frac{\text{ml δείγματος}}{\text{ml όγκου φιάλης Winkler}}}$$

όπου: DO = συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

Η πρότυπη μέτρηση έχει μια περίοδο εκκόλαψης 5 ημερών στους 20°C. Για την μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου χρησιμοποιούνται μερικές μέθοδοι παραλλαγές της βασικής μεθόδου Winkler. Μια τυπική καμπύλη BOD ή κατανάλωσης οξυγόνου δίδεται στο σχήμα 7.

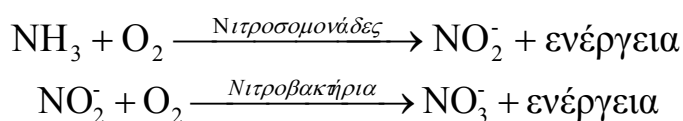


Σχήμα 7: Καμπύλη BOD (A) και καμπύλη νιτροποίησης (B)

Η οριακή τιμή της καμπύλης A (καμπύλη BOD) αντιστοιχεί στην κατανάλωση οξυγόνου για άπειρες ημέρες επώασης η οποία προσεγγίζεται πρακτικά σε είκοσι ημέρες και ισχύει:

$$\text{BOD}_\infty \approx \text{BOD}_{20} = \text{BOD}_u$$

Η (B) καμπύλη του σχήματος 7 παριστάνει το απαιτούμενο οξυγόνο για τις αντιδράσεις νιτροποίησης που μπορούν να συμβούν κατά τη διάρκεια του πειράματος αν υπάρχουν στο δείγμα και βακτηρίδια νιτροποίησης όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις:



Ευτυχώς η ανάπτυξη των βακτηρίων νιτροποίησης καθυστερεί απ' αυτή των μικροοργανισμών που επιτελούν την βιοαποικοδόμηση του οργανικού άνθρακα (Α τμήμα της καμπύλης BOD). Η διαδικασία νιτροποίησης ουσιαστικά αρχίζει μετά τις 7-8 ημέρες, και αυτό το γεγονός αποτελεί έναν ακόμη λόγο για την επιλογή του χρόνου των 5 ημερών σαν περίοδο επώασης για την μέτρηση του BOD.

Ένας άλλος λόγος, της επιλογή του χρόνου των 5 ημερών, ήταν ότι το BOD<sub>5</sub> έχει πειραματικά αποδειχθεί ότι αποτελεί σημαντικό ποσοστό του ολικού BOD και κυμαίνεται για περιπτώσεις πολλών βιομηχανικών αποβλήτων στα 70-80% του τελικού BOD

Υπάρχουν βέβαια περιπτώσεις όπου απόβλητα που εκκρέουν από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού καθώς και νερά ποταμών παρουσιάζουν νωρίς το φαινόμενο της νιτροποίησης όταν περιέχουν σχετικά μεγάλες αποικίες βακτηρίων νιτροποίησης. Είναι απαραίτητο, στη περίπτωση αυτή, για την σωστή μέτρηση του BOD<sub>5</sub> να προσθέσουμε ειδικά παρεμποδιστικά σώματα όπως θειουρία κ.α αν και δεν υπάρχει πρότυπη μέθοδος μέτρησης του BOD γι' αυτά τα νερά. Επίσης στις περιπτώσεις αυτές, μπορούμε να μειώσουμε σημαντικά τις αποικίες των βακτηρίων νιτροποίησης, κάνοντας προκατεργασία του δείγματος με αποστείρωση, χλωρίωση, ή κατεργασία με οξέα.

Κατά τη μέτρηση του BOD μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί:

- α) στη σωστή εξουδετέρωση των αποβλήτων
- β) στην προσθήκη κατάλληλα προσαρμοσμένης μικροβιακής καλλιέργειας στις φιάλες μέτρησης, και
- γ) στην χρησιμοποίηση ικανοποιητικής αραίωσης ούτως ώστε να εξαλειφθεί η αρνητική επίδραση κάθε πιθανής τοξικότητας και να πετύχουμε έτσι τη μέγιστη τιμή BOD.

Για την επιλογή του σωστού όγκου του δείγματος χρησιμοποιούμε τα στοιχεία που μας δίνει ο παρακάτω πίνακας 1

Η αρχική προεργασία του δείγματος για την μέτρηση του BOD είναι να εξουδετερωθεί αν χρειάζεται με θειικό οξύ ή καυστικό νάτριο για να απομακρυνθεί η καυστική αλκαλικότητα ή οξύτητα και το δείγμα να έχει pH 7.0, για να μη μεταβληθεί το pH του νερού αραίωσης κατά την ανάμιξή του με τα απόβλητα.

Δείγματα που περιέχουν υπολειμματικό χλώριο πρέπει πρώτα να αποχλωριώνονται.

Συχνά, εάν αφήσουμε τα δείγματα σε κατάσταση ηρεμίας για 1-2 ώρες, το χλώριο που έχει απομείνει διαχέεται στην ατμόσφαιρα, μεγαλύτερες



όμως ποσότητες υπολειμματικού χλωρίου πρέπει να καταστρέφονται με την προσθήκη διαλύματος θειώδους νατρίου.

### ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Προτεινόμενες ποσότητες αποβλήτων και αραιώσεις κατά την προετοιμασία μετρήσεων BOD

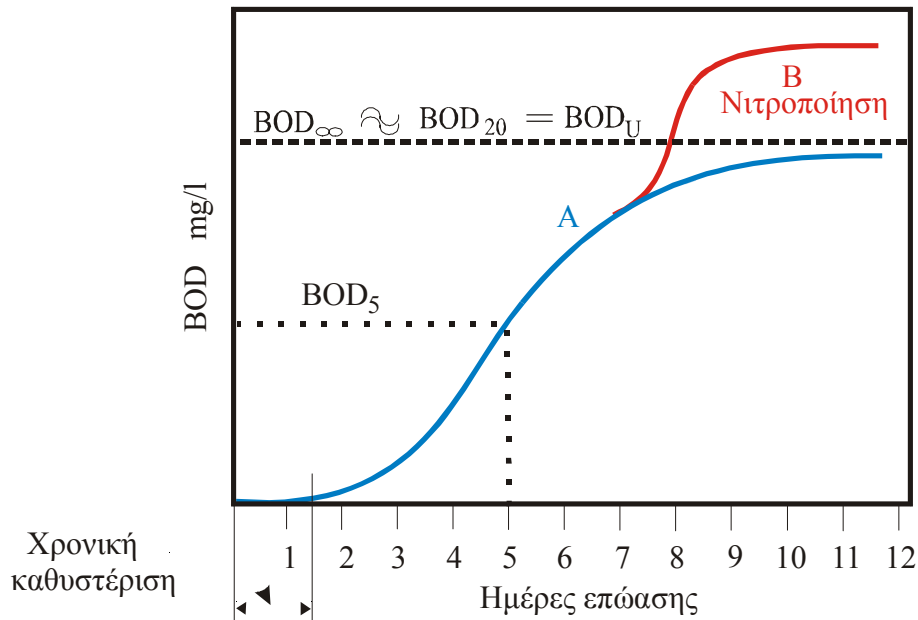
Περιεκτικότητα αποβλήτου στο νερό αραιώσης %	Τάξη μεγέθους BOD mg/l
0.1	2000-7000
0.2	1000-3500
0.5	400-1400
1.0	200-700
2.0	100-350
5.0	40-140
10	20-70
20	10-35
50	4-14

Βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν άλλα τοξικά συστατικά απαιτούν ειδική μελέτη και προκατεργασία. Σε ακραίες περιπτώσεις όπου δεν μπορεί να αναπτυχθεί μια τεχνική για την εξουδετέρωση της τοξικής ουσίας, πρέπει να εγκαταλείψουμε την δοκιμή BOD και να την αντικαταστήσουμε με ανάλυση του COD.

Πολύ λίγα βιομηχανικά απόβλητα έχουν αρκετές αποικίες μικροβίων για την εκτέλεση της ανάλυσης του BOD χωρίς την προσθήκη εγκλιματισμένης μικροβιακής καλλιέργειας. Ένα μίγμα καλλιέργειας από βακτηρίδια και πρωτόζωα προσαρμοσμένης στο να διασπά τα ειδικά οργανικά Βιομηχανικά απόβλητα, και με μικρό αριθμό βακτηρίων νιτροποίησης, θεωρείται σαν ιδεώδης για την “σπορά” των δειγμάτων.

Η ανεπαρκής ποσότητα βακτηριακής καλλιέργειας που προστίθεται, ο μη εγκληματισμός της στη φύση των συγκεκριμένων αποβλήτων, ή η παρουσία παρεμποδιστικών ενώσεων, έχει συχνά σαν αποτέλεσμα την χρονική καθυστέρηση της αντίδρασης απαιτούμενου οξυγόνου στα Βιομηχανικά απόβλητα. Για την σωστή μέτρηση του BOD πρέπει να διαπιστωθεί αν υπάρχει χρονική καθυστέρηση της αντίδρασης βιοοξειδωσης, από τις πρώτες κιόλας μέρες. Μία τέτοια χρονική υστέρηση της έναρξης της καμπύλης μέτρησης του BOD φαίνεται στο σχήμα 8 και αυτή μαρτυρά πως οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του BOD δεν είναι ικανοποιητικά προσαρμοσμένοι στο συγκεκριμένο απόβλητο.

Στις περιπτώσεις αυτές, που θα διαπιστωθεί μία υστέρηση χρόνου στην έναρξη της καμπύλης του BOD, τότε, για να αποφευχθεί μία λανθασμένη μέτρηση του BOD<sub>5</sub>, πρέπει να γίνει μία μετατόπιση της καμπύλης προς τα αριστερά ώστε να συμπίπτει η έναρξή της με τις συντεταγμένες (0,0), θεωρώντας το τέλος της περιόδου υστέρησης σαν χρόνο μηδέν για την μέτρηση.



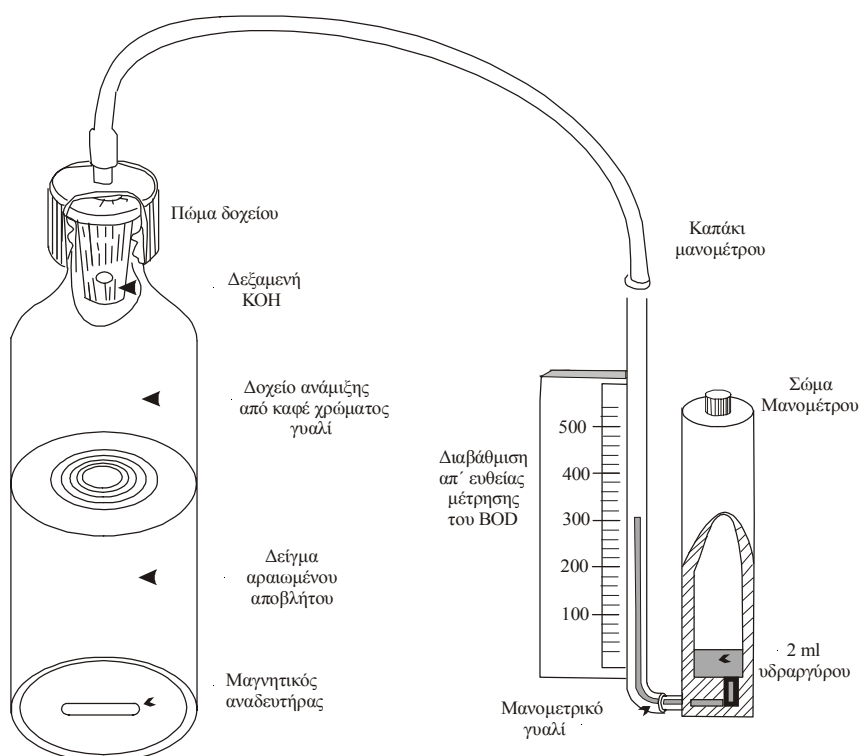
Σχήμα 8: Υστέρηση έναρξης της καμπύλης του BOD

Επομένως είναι αναγκαίο να παρακολουθείται συνεχώς, ιδιαίτερα σε ερευνητικές μελέτες, η χρονική εξέλιξη της καμπύλης μέτρησης του BOD κατά την διάρκεια του πειράματος, ώστε εγκαίρως να διαπιστώνονται και να αποφεύγονται τα σφάλματα μέτρησης τόσο λόγω υστέρησης έναρξης της καμπύλης όσο και της νιτροποίησης. Όμως η πρότυπη μέθοδος με τις φιάλες Winkler δεν έχει τέτοια δυνατότητα διότι δεν μπορεί να γίνεται συνεχή μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου παρά μόνο στην αρχή και στο τέλος της περιόδου μέτρησης.

Γι' αυτό και οι φιάλες Winkler έχουν αντικατασταθεί σήμερα από το αναπνευστόμετρο (ή μανομετρική συσκευή) Warburg. Μια τέτοια συσκευή φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 9.

Στις συσκευές αυτές η μείωση του όγκου του αέρα σε μια φιάλη BOD που αντιπροσωπεύει την απαίτηση οξυγόνου, παρουσιάζεται στο διαβαθμισμένο γυάλινο τοίχωμα του μανόμετρου όπου και μπορεί να διαβαστεί απ' ευθείας σε mg/l BOD.

Έχουν γίνει μελέτες για σύγκριση των μανομετρικών μετρήσεων του BOD μ'αυτές της πρότυπης μεθόδου αραίωσης. Για τα αστικά απόβλητα οι δύο τεχνικές έχουν δώσει συγκρίσιμα αποτελέσματα για 20°C. Για τα βιομηχανικά απόβλητα όμως συχνά οι μετρήσεις διαφωνούν σημαντικά κύριως εξ' αιτίας της μη αραίωσης του δείγματος που μετριέται στην μανομετρική φιάλη BOD, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη επίδραση των τοξικών ή παρεμποδιστικών ουσιών.



Σχήμα 9: Μανομετρική συσκευή BOD (αναπνευστόμετρο Warburg)

Τα κύρια προτερήματα που αποδίδονται στην μανομετρική μέθοδο είναι: ευκολία εφαρμογής, μειωμένο κόστος μετρήσεων, άμεση ανάγνωση του BOD χωρίς υπολογισμούς και συνεχείς αναγνώσεις για την οργάνωση ελέγχου του ρυθμού της αντίδρασης.

Οι μετρήσεις BOD έχουν σπουδαία εφαρμογή στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων. Είναι το κύριο τεστ που εφαρμόζεται για να προσδιοριστεί η απαίτηση των βιομηχανικών αποβλήτων σε οξυγόνο για την βιολογική αποικοδόμησή τους.

Τα βιομηχανικά απόβλητα έχουν συχνά εξαιρετικά υψηλές τιμές BOD. Γενικά υπολογίζεται ότι μία μέση τιμή του BOD οργανικών βιομηχανικών απορροών, όταν συνδιάζονται διάφορα ρεύματα νερών από την βιομηχανική εγκατάσταση- νερά βιομηχανικής κατεργασίας, νερά

για ξέπλυση κ.τ.λ.- είναι της τάξεως των 3500 mg/lt δηλαδή μεγαλύτερη πάνω από 10 φορές της τιμής ενός οικιακού λύματος. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται ενδεικτικά, τιμές BOD αποβλήτων από διάφορες βιομηχανίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Πηγή αποβλήτων	BOD <sub>5,20°C</sub> mg/l
Εργοστάσια παραγωγής ζάχαρης	450-2000
Ζυθοποιίες (ελαφριά απόβλητα)	500-1200
Ζυθοποιίες (Βαριά απόβλητα)	11500-26500
Κονσερβοποιίες	300-4000
Οινοπνευματοποιίες	20000-45000
Τυροκομία	40000-60000
Χαρτοβιομηχανίες	16000-25000
Γαλακτοβιομηχανίες	300-2000
Βυρσοδεψία	500-5000
Κρεατοβιομηχανίες	600-2000
Βαφεία υφάνσιμων υλών	50-1750
Εριουργεία	200-10000
Βιομηχανίες αεριούχων ποτών	300-1000
Ελαιουργεία	40000-60000
Αστικά λύματα	250-450

Όταν το BOD των βιομηχανικών αποβλήτων εκφράζεται σε mg/l στερείται σημασίας για την κοινή γνώμη. Γι' αυτό το ρυπαντικό φορτίο των βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να συσχετιστεί με τον αριθμό των προσώπων που θα χρειαζόντουσαν για να συνεισφέρουν με τα λύματά τους μία ισοδύναμη ποσότητα BOD<sub>5</sub>.

Ο όρος “ισοδύναμο πληθυσμού” είναι δυνατόν να μεταφράσει την ρυπαντική ισχύ μιας βιομηχανικής αποβολής σε όρους οικιακών λυμάτων.

Το “ισοδύναμο πληθυσμού” λοιπόν BOD, με βάση μια μέση ποιότητα αστικών λυμάτων είναι 77gr BOD<sub>5</sub>/ πρόσωπο και ημέρα.

Μεγάλα προβλήματα μπορούν να δημιουργηθούν όταν βιομηχανικά απόβλητα με υψηλό BOD<sub>5</sub> χύνονται σε εγκαταστάσεις κατεργασίας αστικών λυμάτων. Η μέση τιμή BOD<sub>5</sub> για τα οικιακά λύματα είναι περίπου 250-450 mg/l και γι' αυτό ρεύματα αστικών λυμάτων που δέχονται βιομηχανικά απόβλητα δεν πρέπει, τα βιομηχανικά απόβλητα,

να έχουν BOD<sub>5</sub> μεγαλύτερο από 500 mg/l εφ'όσον θέλουμε να αποφύγουμε την υπερφόρτωση του συστήματος επεξεργασίας των αστικών λυμάτων.

Η μέτρηση του BOD είναι το μόνο τεστ που η εφαρμογή του δίνει ένα μέτρο της υπάρχουσας ποσότητας οργανικού υλικού που μπορεί να οξειδωθεί βιολογικά και έτσι να εκτιμηθεί ο βαθμός οξείδωσης που θα επέλθει και το πόσο θα αυξηθεί το BOD υδατικών αποδεκτών.

Είναι λοιπόν η τιμή του BOD το καλύτερο κριτήριο που χρησιμοποιείται στον έλεγχο ρύπανσης υδάτινων ρευμάτων (ποταμών κ.τ.λ) όταν πρέπει να περιοριστούν τα οργανικά φορτία για να διατηρηθεί η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στα επιθυμητά επίπεδα.

Ο προσδιορισμός του BOD χρησιμοποιείται απαραίτητα σε έρευνες όπου πρόκειται να μετρηθεί η ικανότητα αυτοκαθαρισμού των ποταμών, έτσι να προκαθοριστεί και η ποιότητα των αποβλήτων που μπορούν να καταλήξουν σ'αυτούς. Επίσης η πληροφόρηση σχετικά με το BOD των αποβλήτων λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά τον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων κατεργασίας. Είναι μια παράμετρος επιλογής της κατάλληλης μεθόδου κατεργασίας και χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του μεγέθους ορισμένων μονάδων ειδικά στα βιολογικά φίλτρα και στις εγκαταστάσεις ενεργούς ιλύος. Επίσης κατά την λειτουργία των εγκαταστάσεων καθαρισμού, το τεστ χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αποδοτικότητας των διαφόρων μονάδων.

### **3.2.1. Μαθηματική έκφραση του BOD**

#### **3.2.1.1. Στοιχειομετρία**

Για τον υπολογισμό του οξυγόνου που χρειάζεται για την οξείδωση ορισμένης ποσότητας οργανικής ύλης χρησιμοποιείται η μέθοδος της στοιχειομετρίας. Διακρίνονται δύο τύποι αντιδράσεων “οξείδωση” και “σύνθεση”. Κατά την σύνθεση οι μικροοργανισμοί αυξάνονται σε αριθμό απόβλητα και το μοριακό οξυγόνο που βρίσκεται στο νερό. Η ενέργεια που χρειάζεται για την σύνθεση προέρχεται από την διάσπαση ενός μέρους της οργανικής ύλης. Έτσι ένα μικρό μέρος των οργανικών ουσιών διασπάται σε τελικά σταθεροποιημένα προϊόντα και το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για την σύνθεση νέων κυττάρων των μικροοργανισμών.

Στις εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της σύνθεσης των μικροοργανισμών τα βακτηρηίδια περιγράφονται μ'έναν εμπειρικό τύπο. Στον πίνακα 3 αναφέρονται μερικοί εμπειρικοί τύποι που έχουν προταθεί κατά καιρούς.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3  
Εμπειρικοί τύποι για τους μικροοργανισμούς

Εμπειρικός τύπος	Μοριακό Βάρος	Συνθήκες οξυγόνωσης
$C_5H_7NO_2$ (α)	113	αερόβιες
$C_5H_8NO_2$ (α)	114	αερόβιες
$C_5H_9NO_3$ (β)	131	αναερόβιες
$C_5H_{10}NO_3$ (β)	156	αερόβιες

(α) McKinney, 1962

(β) Course 804, Sanitary Engineering Dept, MSU, 1976

Οι περισσότεροι χρησιμοποιούμενοι εμπειρικοί τύποι για πρακτικούς υπολογισμούς είναι: για βακτήρια  $C_5H_7NO_2$ , για μύκητες  $C_{10}H_{17}NO_6$  και για άλγη  $C_5H_8NO_2$ .

Για τους υπολογισμούς θα πρέπει και το απόβλητο να παρασταθεί μ' έναν εμπειρικό τύπο. Προς τούτο γίνεται ανάλυση του αποβλήτου και προσδιορίζονται τα στοιχεία C, H, O και N. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης μπαίνουν σε πίνακα από τον οποίο υπολογίζεται ο εμπειρικός τύπος του αποβλήτου. Στον πίνακα 4 δίνεται ένα παράδειγμα του τρόπου υπολογισμού του εμπειρικού τύπου ενός αποβλήτου για το οποίο έχει πραγματοποιηθεί η στοιχειακή ανάλυσή του και έχει καταχωρηθεί στην στήλη (2) του πίνακα 4.

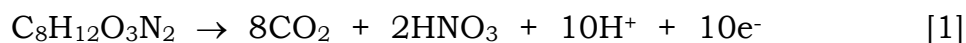
ΠΙΝΑΚΑΣ 4  
Παράδειγμα υπολογισμού του εμπειρικού τύπου ενός αποβλήτου

Στοιχείο	% κατά βάρος περιεκτικότητα	Ατομικό βάρος	Προϊόν διαίρεσης (2)/(3)	Στρογγυλοποίηση	Εμπειρικός τύπος
(1)	α (2)	(3)	(4)	(5)	(6)
C	52.85	12	4.4	4	8
H	6.48	1	6.48	6	12
O	24.76	16	1.55	1.5	3
N	15.12	14	1.08	1	2

Η στήλη (4) του πίνακα 4 είναι το προϊόν της διαιρέσεως των στηλών (2) και (3). Η στήλη (6) είναι το διπλάσιο της στήλης (5). Αν όλοι οι αριθμοί της στήλης (5) είναι ακαίρετοι δεν χρειάζεται η στήλη (6). Όπως προκύπτει από τον πίνακα 4 ο εμπειρικός τύπος του αποβλήτου του παραδείγματος είναι:  $C_8H_{12}O_3N_2$

Θα αναφερθεί στη συνέχεια του παραδείγματος ο υπολογισμός του απαιτούμενου οξυγόνου για την οξείδωση του αποβλήτου του πίνακα 7. Η σειρά των συλλογισμών και παραδοχών είναι η ακόλουθη:

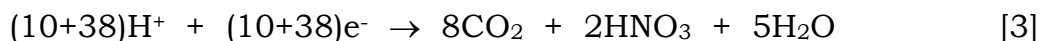
- 1) Όλος ο άνθρακας οξειδώνεται προς  $\text{CO}_2$  και ελευθερώνονται ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



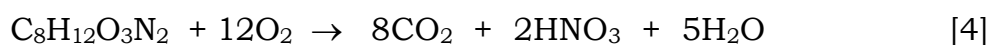
- 2) Όλο το οξυγόνο για την οξείδωση προέρχεται από την οργανική ουσία ή το νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



- 3) Τα ιόντα του υδρογόνου ενώνονται με μοριακό οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



Το άθροισμα των παραπάνω εξισώσεων δίνει την συνολική αντίδραση:



Από τα αποτελέσματα του παραπάνω παραδείγματος υπολογίζεται το θεωρητικό  $\text{BOD}$  του αποβλήτου σύμφωνα με τον άνθρακα που περιέχεται σ' αυτό ( $\text{BOD}_{\text{TC}}$ ,  $\text{TC}=\text{Total Carbon}$ ).

$$\text{BOD}_{\text{TC}} = \frac{32 Y}{X (\text{MB})} \cdot C \quad [5]$$

Όπου 32 είναι το μοριακό βάρος του οξυγόνου, Y ο αριθμός των μορίων του οξυγόνου στην αντίδραση [4] (=12), X είναι ο αριθμός των μορίων της οργανικής ύλης στην αντίδραση [4] (=1), MB είναι το μοριακό βάρος της οργανικής ύλης (=184 από τον εμπειρικό τύπο) και C είναι η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε διαλυτά στερεά (π.χ 100 mg/l). Αν αντικατασταθούν οι τιμές στην εξίσωση [5] το  $\text{BOD}_{\text{TC}}$  θα είναι:

$$\text{BOD}_{\text{TC}} = \frac{32(12)}{(1)(184)} \cdot 100 = 209 \text{ mg/l}$$

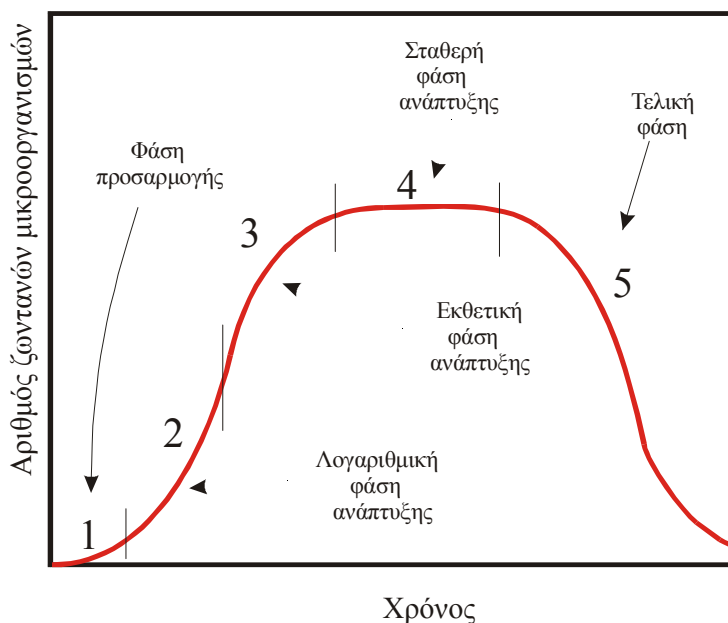
Ο υπολογισμός του  $\text{BOD}$  για την σύνθεση, ως και του συνολικού  $\text{BOD}$  είναι περισσότερος πολύπλοκος και θα αναπτυχθεί περισσότερο στο

επόμενο κεφάλαιο. Κατά τον Mckinney η αντίδραση ενέργειας ανέρχεται σε 3/8 και η αντίδραση σύνθεσης σε 5/8 περίπου.

### 3.2.1.2. Ο πολλαπλασιασμός των βακτηρίων

Τα βακτήρια τα οποία αποτελούν και την κύρια μάζα των μικροοργανισμών σε μια μονάδα βιολογικού καθαρισμού πολλαπλασιάζονται με διαίρεση. Συνήθως ο αριθμός των κυττάρων διπλασιάζεται κάθε 20-30 λεπτά της ώρας. Αν ο χρόνος διπλασιασμού κάθε βακτηρίου είναι 30' ένα κύτταρο παράγει σε 12 ώρες 16.777.216 κύτταρα. Η ταχύτητα αύξηση του αριθμού των κυττάρων των βακτηρίων επιτρέπει την διάσπαση των αποβλήτων σε πολύ μικρό σχετικά χρόνο.

Η τυπική καμπύλη αύξησης των βακτηρίων φαίνεται στο σχήμα 10. Μία περίοδος προσαρμογής (1) είναι απαραίτητη για να μπορέσουν τα μικρόβια να προσαρμοστούν στο νέο περιβάλλον. Μετά την πρώτη φάση αρχίζει ο ταχύς πολλαπλασιασμός των μικροβιακών κυττάρων ή όπως ονομάζεται η λογαριθμική φάση (2). Ο ρυθμός αύξησης των κυττάρων προσδιορίζεται από τον χρόνο διπλασιασμού (generation time) και από την ικανότητα των βακτηρίων να χρησιμοποιούν το υπόστρωμα. Κατ' το επόμενο στάδιο (3) που είναι και το σπουδαιότερο, η αύξηση των κυττάρων ακολουθεί την εξίσωση των αντιδράσεων πρώτης τάξεως (εκθετική φάση ανάπτυξης). Στο στάδιο αυτό παρατηρείται η μέγιστη παραγωγή μικροβιακής μάζας και επομένως η μέγιστη απομάκρυνση του BOD. Η επόμενη φάση (4) χαρακτηρίζεται από κάποια στατικότητα και τούτο γιατί ο αριθμός των κυττάρων που παράγονται είναι ίσος με εκείνων των κυττάρων που καταστρέφονται. Η τελική φάση (5) είναι αντίθετη από τη (2). Κατά τη φάση αυτή ο ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών ακολουθεί λογαριθμική εξίσωση.



Σχήμα 10: Καμπύλη ανάπτυξης ζωντανών μικροοργανισμών σε μία φιάλη μέτρησης του BOD



**3.2.1.3. Κινητική της ανάπτυξης των βακτηρίων**

Για το πρώτο στάδιο ανάπτυξης των μικροοργανισμών το στάδιο εγκληματισμού, δεν υπάρχει εξίσωση για την θεωρητική έκφραση του φαινομένου. Η λογαριθμική φάση της αυξήσεως περιγράφεται με την εξίσωση πρώτης τάξεως:

$$\frac{dy}{dt} = K \cdot y \quad [6]$$

Όπου  $y$  είναι ο αριθμός των βακτηρίων σε χρόνο  $t$  και  $K$  ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η εξίσωση αυτή μετά την ολοκλήρωσή της παίρνει τη μορφή:

$$\ln\left(\frac{y}{y_0}\right) = Kt \quad [7]$$

Όπου  $y_0$  είναι ο αρχικός αριθμός των βακτηρίων.

Ο αριθμός των βακτηρίων,  $y$ , σε συνάρτηση με το χρόνο  $t$ , κατά την φάση (3) της καμπύλης του σχήματος 10 μπορεί να υπολογιστεί σε συνάρτηση με τον αριθμό των βακτηρίων  $y'$  στο τέλος της φάσης (3) με την βοήθεια της εξισώσεως:

$$\frac{dy}{dt} = K(y' - y) \quad [8]$$

ή μετά από ολοκλήρωση της [8]:

$$y = y'(1 - e^{-Kt}) \quad [9]$$

**3.2.1.4. Κινητική της μείωσης του BOD**

Ανάλογη με την εξίσωση [9] είναι και η διαφορική εξίσωση με την οποία μπορεί να περιγραφεί η μεταβολή του BOD σε συνάρτηση με τον χρόνο  $t$ . Η ταχύτητα μείωσης του BOD κατά τον βιολογικό καθαρισμό των αποβλήτων ισούται με μία σταθερά  $k$  πολλαπλασιασμένη με την ποσότητα του BOD που παραμένει στα απόβλητα σε κάθε χρόνο  $t$ . Αν η  $L$  η μέγιστη ποσότητα BOD που μπορεί να αφαιρεθεί σε απεριόριστο χρόνο  $t$ , τότε η παραμένουσα ποσότητα στα απόβλητα θα είναι  $L - BOD_t$ . Τα παραπάνω εκφράζονται με την εξίσωση:

$$\frac{d(\text{BOD})}{dt} = k(L - \text{BOD}_t) \quad [10]$$

ή μετά από ολοκλήρωση της [10]:

$$\text{BOD}_t = L(1 - e^{-kt}) \quad [11]$$

Η ολοκλήρωση και οι κατάλληλοι μετασχηματισμοί περιγράφονται στο παράρτημα 1.

Αν στην εξίσωση [11] αντικατασταθεί η βάση Νεπερειών λογαρίθμων  $e$ , με την βάση των πραγματικών (10) αυτή θα πάρει τη μορφή:

$$\text{BOD}_t = L(1 - 10^{-Kt}) \quad [12]$$

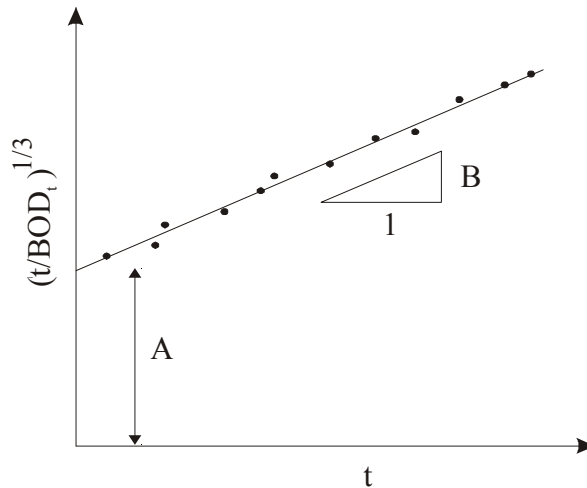
$$\text{όπου } K = 0.434k$$

Η εξίσωση (12) είναι βασική για τον υπολογισμό του βαθμού μείωσης του BOD σε συνάρτηση με τον χρόνο. Η λύση της εξίσωσης (12) δεν είναι εύκολη. Στο εργαστήριο μπορούν να μετρηθούν οι μεταβλητές  $\text{BOD}_t$  και  $t$  παραμένουν όμως δύο ακόμη άγνωστοι, ο εκθετικός παράγοντας  $K$  και η σταθερά  $L$ . Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφοροι μέθοδοι για τη λύση της εξίσωσης (12) με τις οποίες υπολογίζονται κατά προσέγγιση οι παράμετροι  $K$  και  $L$ . Η περισσότερο πρακτική μέθοδος είναι του Thomas, η οποία είναι μία μέθοδος γραφική και χρησιμοποιείται ευρέως. Κατά την μέθοδο αυτή, που περιγράφεται αναλυτικά στο παράρτημα 2, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- α) Από τα εργαστηριακά αποτελέσματα,  $\text{BOD}_t$  και  $t$ , υπολογίζεται η παράσταση:  $(t / \text{BOD}_t) 1/3$
- β) Κατασκευάζεται γραφική παράσταση, σχήμα 11, με συντεταγμένες  $(t / \text{BOD}_t) 1/3$  και  $t$
- γ) Από τη γραφική παράσταση του σχήματος 11, προσδιορίζονται οι τιμές  $A$  και  $B$
- δ) Οι τιμές των  $K$  και  $L$  υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$K = 2.61 \frac{A}{B} \quad [13]$$

$$L = \frac{1}{6 \cdot A^2 \cdot B} \quad [14]$$



Σχήμα 11. Γραφική λύση για τον προσδιορισμό των σταθερών K και L.

Είναι γνωστό ότι οι μετρήσεις του BOD στο εργαστήριο γίνονται σε σταθερή θερμοκρασία 20°C. Οι τιμές των παραμέτρων K και L όπως υπολογίστηκαν είναι ορθές για τη θερμοκρασία αυτή. Στην πράξη όμως η θερμοκρασία στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού είναι διάφορη και μεταβάλλεται με τις καιρικές συνθήκες (χειμώνα-καλοκαίρι). Έτσι προκύπτει η ανάγκη υπολογισμού των K και L σε διάφορες θερμοκρασίες, T. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται με τη βοήθεια των παρακάτω τύπων:

$$K_T = K_{20} \cdot 1.047^{(T-20)} \quad [15]$$

$$L_T = L_{20} \cdot 1.047^{(1+0.02(T-20))} \quad [16]$$

Οι σταθερές K και L είναι χρήσιμες στη σχεδίαση μονάδων βιολογικού καθαρισμού με το μοντέλο του McKinney- Eckenfelder.

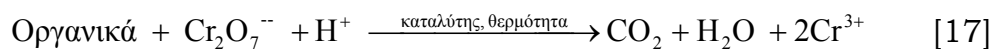
### 3.3. ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)

Η ανάλυση για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD test) χρησιμοποιείται επίσης για την μέτρηση του οργανικού φορτίου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Σαν χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε συνθήκες όξινης και υψηλής θερμοκρασία παρουσία καταλύτη όπως

φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση: Το διχρωμικό κάλιο θεωρείται πολύ κατάλληλο οξειδωτικό μέσο γι' αυτό τον σκοπό.



Από την ποσότητα του διχρωμικού καλίου που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται το COD. Το COD τεστ είναι απαραίτητο για την μέτρηση του οργανικού φορτίου βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ουσίες τοξικές στην βιολογική ζωή.

Η τιμή του COD είναι πάντοτε υψηλότερη απ' αυτή του BOD αφού περισσότερες ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν χημικά παρά βιολογικά.

Το τεστ για να θεωρηθεί πλήρες απαιτεί 4 ώρες περίπου αλλά αυτός ο χρόνος μπορεί να μειωθεί και σε 1 ώρα περίπου κατά την χρήση του για μετρήσεις ρουτίνας στις εγκαταστάσεις καθαρισμού.

Κατά την μέτρηση του COD είναι δυνατόν να οξειδωθούν και μερικές ανόργανες ενώσεις καθώς επίσης είναι δυνατόν να μην οξειδωθούν όλες οι οργανικές ενώσεις π.χ οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Η μέτρηση του COD σε συνδιασμό με τη μέτρηση του BOD μπορεί να αποτελέσει ένδειξη για την ύπαρξη τοξικών συνθηκών και την παρουσία οργανικών ουσιών που δεν βιοαποικοδομούνται. Ο λόγος COD/BOD<sub>5</sub> αποτελεί έναν δείκτη τοξικότητας του αποβλήτου. Όσο ο λόγος αυτός πλησιάζει στην μονάδα τόσο το απόβλητο είναι εύκολοβιοαποικοδομήσιμο και επομένως ενδείκνυται μία βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου (ήπια οξείδωση), ενώ όσο ο λόγος απομακρύνεται από τη μονάδα τόσο το απόβλητο γίνεται και πιο δύσκολο σε μία βιολογική επεξεργασία. Στη περίπτωση αυτή πιθανώς μία χημική οξείδωση (ισχυρά οξείδωση), σαν μέθοδος προεπεξεργασίας του αποβλήτου, μπορεί να βελτιώσει τον λόγο αυτόν.

Η ανάλυση του COD προτιμάται πολύ συχνά στον έλεγχο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, κατά την διάρκεια της λειτουργίας τους, διότι μπορεί να δώσει γρήγορα και με μεγαλύτερη ακρίβεια αποτελέσματα.

### **3.4. ΟΛΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (TOC)**

Μια άλλη δομική για την μέτρηση της οργανικής ύλης στα απόβλητα είναι, το τεστ του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC τεστ) που εφαρμόζεται ειδικά στις περιπτώσεις που έχουμε μερικές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης. Το υγρό δείγμα εισάγεται σ' ένα φούρνο 900°C όπου ο οργανικός

άνθρακας που περιέχει οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα παρουσία ειδικού καταλύτη. Το CO<sub>2</sub> που παράγεται μετριέται ποσοτικά σ' έναν αναλυτή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Πριν από αυτή την μέτρηση, το προς ανάλυση δείγμα πρέπει να γίνει όξινο και να έχει υποστεί αερισμό για την απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα των ανθρακικών και των διττανθρακικών ενώσεων που υπάρχουν.

Η ανάλυση του ολικού οργανικού άνθρακα μπορεί να εκτελεστεί πολύ γρήγορα με τις ειδικές συσκευές (αναλυτές άνθρακα) που υπάρχουν, και για αυτό το λόγο έχει γίνει πολύ δημοφιλής.

Οι μετρήσεις του TOC θεωρούνται σαν μια πρόσθετη παράμετρος στην εκτίμηση της ποιότητας των αποβλήτων μαζί με τις μετρήσεις του BOD και COD τις οποίες και δεν αντικαθιστά.

### **3.5. ΟΛΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (TOD)**

Μία άλλη μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων είναι η μέτρηση του ολικά απαιτούμενου οξυγόνου με την κατάλληλη για τον σκοπό αυτό συσκευή.

Κατά την μέθοδο αυτή το δείγμα καίγεται στους 900°C μέσα σε ειδικούς καυστήρες και σε ρεύμα αζώτου, όπου περιέχεται γνωστή ποσότητα οξυγόνου πάνω από ένα καταλύτη πλατίνας.

Κατά τη μέθοδο αυτή οργανικές ενώσεις και σε μικρότερο ποσοστό ανόργανες, μετατρέπονται σε σταθερά τελικά προϊόντα με την καύση τους. Ο χρόνος που απαιτείται για να τελειώσει το TOD τεστ είναι περίπου 20 λεπτά.

Υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις για πολύ στενό συσχετισμό μεταξύ του ολικού απαιτούμενου οξυγόνου και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, αν αυτό εξαρτάται από τη φύση των συστατικών που περιέχονται στα απόβλητα π.χ η αμμωνία οξειδώνεται κατά τη μέτρηση του TOD ενώ δεν οξειδώνεται κατά τη μέτρηση του COD και επομένως απόβλητα που παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνία έχουν τιμή του TOD πολύ ψηλότερη από αυτή του COD.

#### 4. ΒΑΚΤΗΡΙΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Εκτός από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων ενδιαφέρον παρουσιάζει και η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε παθογόνους μικροοργανισμούς που μετριέται σε MPN/100 ml δείγματος (MPN=Mean Population Number) δηλαδή μέσος αριθμός βακτηριδίων ανά 100ml αποβλήτου. Για κάθε είδος παθογόνου βακτηριδίου υπάρχουν ειδικευμένα τεστ αναλύσεων. Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται το τεστ για το είδος *faecal coliforms* (f.coli) σαν αντιπροσωπευτικού βακτηρίου για τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Η ανάλυση είναι στατιστική και γίνεται για διάφορες συγκεντρώσεις του αποβλήτου. Συγκεκριμένα σε πέντε ειδικούς δοκιμαστικούς σωλήνες ζυμώσεων προσθέτουμε από 10ml δείγματος σε άλλους πέντε δοκιμαστικούς σωλήνες από 1ml μαζί με θρεπτικό υγρό αραιώσης και σε άλλους πέντε από 0.1ml δείγματος πάλι με θρεπτικό υγρό αραιώσης. Αν όλοι οι σωλήνες δείξουν θετικό αποτέλεσμα ύπαρξης f.coli τότε προχωρούμε και σε μεγαλύτερες αραιώσεις.

Τιμές του MPN μας δίδει ο τύπος του Thomas

$$\text{MPN}/100 \text{ ml} = \frac{\text{αριθμός θετικών σωλήνων} \cdot 100}{[(\text{όγκος με αρνητική ένδειξη}) \cdot (\text{συνολικός όγκος δειγμάτων})]^{0.5}} \quad [18]$$

##### Παράδειγμα

Σε ένα απόβλητο προσπαθώντας να βρούμε το MPN για το f.coli χρησιμοποιήσαμε δείγματα 5x10ml, 5x1ml και 5x0.1ml. Τα τρία των 10ml, τα δύο των 1ml και ένα των 0.1ml έδωσαν θετικό αποτέλεσμα.

Επομένως:

Τα θετικά δείγματα είναι: 3+2+1=6

Ο όγκος των αρνητικών δειγμάτων είναι: (2x10+3x1+4x0.1=23.4)

Ο ολικός όγκος όλων των δειγμάτων είναι: (5x10+5x1+0.1x5)=55.5ml

$$\text{MPN}/100 \text{ ml} = \frac{100 \cdot 6}{\sqrt{23.4 \cdot 55.5}} = 17/100 \text{ ml}$$

Και για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% από τους πίνακες της κατανομής  $\chi^2$  βρίσκουμε :

$$\text{MPN}/100 \text{ ml} = 5 - 46 / 100\text{ml}$$

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

**Αθανασόπουλος, Ε. Π.** (1979) Βιολογικός καθαρισμός των αποβλήτων και Μαθηματική έκφραση του BOD, *Χημικά Χρονικά Γενική Έκδοση*, 44, 41-47

**Χαλουλάκου-Χριστοδουλάκη Ντούλη** (1982) *Εισαγωγή, καθαρισμός του προβλήματος, φυσικές, χημικές παράμετροι Βιομηχανικών αποβλήτων*, Αθήνα, Σεμινάριο ΠΣΧΜ

**ΑΡΗΑ** (1976) *Standard methods for the Examination of Water and wastewater* (1976) 14<sup>th</sup> Edn, Water Pollution Control Federation, ΑΡΗΑ, Washington, DC.

**Billy, A.Carnes** (1972) *Water-Pollution Control Chemical Engineering*, 11,45-50.

**Wilson, F.**, (1981) *Design Calculations in Wastewaters Treatment*, 1<sup>st</sup> edn, E & F.N Spon, London- New York

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1

Ο ρυθμός μείωσης του BOD κατά τον βιολογικό καθαρισμό των αποβλήτων σε βιοαντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας αποδεικνύεται ότι ισούται με μια σταθερά  $K$  πολλαπλασιασμένη με την ποσότητα του BOD που παραμένει στα απόβλητα σε κάθε χρόνο  $t$ . Αποδείξτε πως ισχύει η σχέση:

$$y = (1 - e^{-K \cdot t}) \cdot L$$

όπου  $y = \text{BOD}_t$  και  $L = \text{BOD}_\infty$

**Λύση:**

Σύμφωνα με τα γραφόμενα του προβλήματος ισχύει:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= K \cdot (L - y) \Rightarrow \\ \frac{dy}{(L - y)} &= K \cdot dt \Rightarrow \end{aligned} \quad [1]$$

$$\int_0^y \frac{dy}{L - y} = \int_0^t K \cdot dt \quad [2]$$

Το δεύτερο μέλος της εξίσωσης (2) ολοκληρώνεται ως εξής:

$$\int_0^y K \cdot dt = K \cdot t \quad [3]$$

Το πρώτο μέλος της εξίσωσης (2) είναι της μορφής:

$$\int \frac{dy}{a + x} = \ln(a + x) \quad [4]$$

Αν στην (4) τεθεί  $a = -L$  και  $x = -y$  αυτή γράφεται:

$$-\int \frac{dy}{-L + y} = \int \frac{dy}{L - y} = \ln(a + x) \quad [5]$$



Το ορισμένο ολοκλήρωμα της εξίσωσης (5) στο διάστημα 0-y είναι:

$$\int \frac{dy}{L-y} = -\int \frac{dy}{-L+y} = \left| -I_n \cdot (L+y) \right|_0^y = -[I_n(-L+y)] + [I_n(-L+0)] = I_n\left(\frac{-L}{-L+y}\right) = I_n\left(\frac{L}{L-y}\right) = I_n\left(\frac{-L}{-L+y}\right) = I_n\left(\frac{L}{L-y}\right) \quad [6]$$

Από τις εξισώσεις (2), (3) και (6) προκύπτει:

$$I_n\left(\frac{L}{L-y}\right) = K \cdot t \Rightarrow \frac{L-y}{L} = e^{-K \cdot t} \Rightarrow y = (1 - e^{-K \cdot t}) \cdot L \quad [7]$$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

### ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2

Υπολογίστε τις σταθερές  $K$  (ρυθμού μείωσης του BOD) και  $L$  ( $BOD_{\infty}$ ), χρησιμοποιώντας τα δεδομένα μέτρησης του BOD από ένα αναπνευστόμετρο Warburg

#### Λύση:

Ο ρυθμός μείωσης του BOD κατά τον βιολογικό καθαρισμό των αποβλήτων ισούται με μια σταθερά  $K$ , πολλαπλασιασμένη με την ποσότητα BOD, που παραμένει στα απόβλητα σε κάθε χρόνο  $t$ . Αν  $L$  η μέγιστη BOD, που μπορεί να αφαιρεθεί σε απεριόριστο χρόνο  $t$ , τότε η παραμένουσα ποσότητα στα απόβλητα θα είναι  $L-y$ . Τα παραπάνω εκφράζονται με την εξίσωση:

$$\frac{dy}{dt} = K \cdot (L - y) \quad \text{ή μετά από ολοκλήρωση} \quad y = (1 - e^{-Kt}) \cdot L$$

[II,1]

Η ολοκλήρωση και οι κατάλληλοι μετασχηματισμοί περιγράφονται στο προηγούμενο πρόβλημα του παραρτήματος Ι.

Αν στην εξίσωση [II,1] αντικατασταθεί η βάση Νεπερειών λογαρίθμων  $e$ , με την βάση πραγματικών (10) αυτή θα πάρει την μορφή:

$$y = (1 - 10^{-Kt}) \cdot L \quad \text{[II,2]}$$

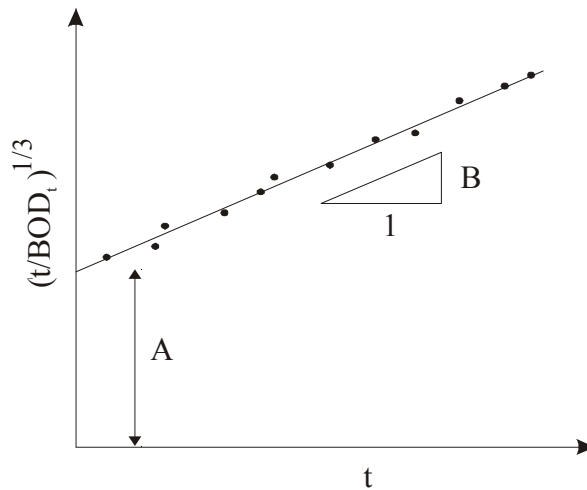
όπου  $K=0,434$

Η εξίσωση [II2] είναι βασική για τον υπολογισμό του βαθμού μείωσης του BOD σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Η λύση της εξίσωσης [II, 2] δεν είναι εύκολη. Στο εργαστήριο μπορούν να μετρηθούν οι μεταβλητές  $y$  και  $t$  παραμένουν όμως δυο ακόμη άγνωστοι,

ο εκθετικός παράγοντας  $K$  και η σταθερά  $L$ . Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφοροι μέθοδοι για την λύση της εξίσωσης (2) με τις οποίες υπολογίζονται κατά προσέγγιση οι παράμετροι  $K$  και  $L$ . Η περισσότερο πρακτική μέθοδος είναι του Thomas, η οποία είναι μια μέθοδος γραφική και χρησιμοποιείται ευρέως. Κατά τη μέθοδο αυτή, που περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Από τα εργαστηριακά αποτελέσματα,  $y$  και  $t$ , υπολογίζεται η παράσταση:  $(t/y)^{1/3}$
- Κατασκευάζεται γραφική παράσταση, σχήμα 1, με συντεταγμένες  $(t/y)^{1/3}$  και  $t$ .
- Από την γραφική παράσταση του σχήματος 1, προσδιορίζονται οι τιμές  $A$  και  $B$ .
- Οι τιμές των  $K$  και  $L$  υπολογίζονται από τις σχέσεις:



**Σχήμα II, 1:** Γραφική λύση για τον προσδιορισμό των σταθερών  $K$  και  $L$ .

$$K = 2.61 \cdot B/A \quad [\text{II},3]$$

$$L = 1/(6A^2B) \quad [\text{II},4]$$

### Απόδειξη των σχέσεων [II,3] και [II,4]

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί όλα τα πειραματικά δεδομένα και είναι απλή, ακριβής και σχετικά εύκολη. Βασικά η μέθοδος στηρίζεται στην ομοιότητα των δυο σχέσεων:

$$F_1 = 1 - 10^{-K \cdot t} \quad [\text{II},5]$$

$$F_2 = (2,3K \cdot t) \cdot \left[1 + \left(\frac{2,3}{6}\right)K \cdot t\right]^{-3} \quad [\text{II},6]$$

Οι εξισώσεις [II,5] και [II,6] μπορούν να αναπτυχθούν υπό μορφή σειρών ως ακολούθως:

$$F_1 = (2,3K \cdot t) \cdot [1 - \frac{1}{2}(2,3K \cdot t) + \frac{1}{6}(2,3K \cdot t)^2 - \frac{1}{24}(2,3K \cdot t)^3 + \dots] \quad [II,7]$$

$$F_2 = (2,3K \cdot t) \cdot [1 - \frac{1}{2}(2,3K \cdot t) + \frac{1}{6}(2,3K \cdot t)^2 - \frac{1}{21,6}(2,3K \cdot t)^3 + \dots] \quad [II,8]$$

Οι τρεις πρώτοι όροι των σειρών [II,7] και [II,8] είναι όμοιοι και η μικρή διαφορά στους μετέπειτα όρους επηρεάζει ελάχιστα την τιμή των  $F_1$  και  $F_2$ . Έτσι με αρκετά μεγάλη προσέγγιση μπορεί να γίνει δεκτό  $F_1=F_2$  οπότε από την [II,5] και [II,6] η εξίσωση [II,1] του κειμένου μπορεί να γραφεί:

$$y = (2,3K \cdot t) \cdot [1 + (\frac{2,3}{6}K)^{-3} \cdot L] \quad [II,9]$$

Η εξίσωση [II,9] μπορεί να γραφεί με τη μορφή:

$$(\frac{t}{y})^{1/3} = \frac{1}{2,3 \cdot K \cdot L^{1/3}} + \frac{(2,3 \cdot K)^{2/3}}{6(L)^{1/3}} \cdot t \quad [II,10]$$

Η εξίσωση [II,10] είναι γραμμική σε συντεταγμένες  $(t/y)^{1/3}$  και  $t$  και απεικονίζεται με την καμπύλη του σχήματος II,1.

Η τομή της ευθείας με τον κάθετο άξονα προσδιορίζει την παράμετρο  $A$  και η κλίση της ευθείας την  $B$ . Τα  $A$  και  $B$  προσδιορίζονται από την εξίσωση [II,10]

$$A = (2,3 \cdot K \cdot L)^{-1/3} \quad [II,11]$$

$$B = \frac{(2,3 \cdot K)^{2/3}}{6 \cdot L^{1/3}} \quad [II,12]$$

Αν το  $L^{1/3}$  υπολογιστεί από την [II,11] και η τιμή εισαχθεί στην [II,12] προκύπτει:

$$B = \frac{(2,3 \cdot K)^{2/3} \cdot A}{6 \cdot (2,3 \cdot K)^{-1/3}} = \frac{2,3 \cdot K \cdot A}{6} \quad \text{και} \quad K = 2,61 \cdot B/A$$

Αν η τιμή του  $K$  αντικατασταθεί στην εξίσωση [II, 11] τότε:

$$L = \frac{1}{6 \cdot A^2 \cdot B}$$