



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

Διάλεξη 9



Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Κτήριο Κ3, Γραφείο Α23, Τηλ: 28210 06121

astefanakis@enveng.tuc.gr

www.leem.tuc.gr

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ



Οι διεργασίες καθαρισμού του πόσιμου νερού, αλλά και η τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων μειώνουν σημαντικά τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών (μ/ο).

Παρ' όλα αυτά απαιτείται μια ξεχωριστή διεργασία καταστροφή μ/ο για να υπάρχει βεβαιότητα ότι το νερό είναι ασφαλές για αστική κατανάλωση.

Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, η απολύμανση αποσκοπεί στην προστασία των υδάτινων επιφανειακών αποδεκτών και των οικοσυστημάτων

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ

Η διεργασία όπου παθογόνοι μ/ο αδρανοποιούνται ή καταστρέφονται σε επίπεδα που δεν δημιουργούνται προβλήματα για τη δημόσια υγεία.

παθογόνοι μικροοργανισμοί: μ/ο που προκαλούν ασθένειες

Στόχος: εξάλειψη ασθενειών, όπως χολέρα, τύφος, παράτυφος και δυσεντερία, οι οποίες μεταδίδονται μέσω υδατογενών μικροοργανισμών από το πόσιμο νερό.

απολύμανση $\neq$ αποστείρωση

Αποστείρωση: πλήρης καταστροφή όλων των μικροοργανισμών

Το πόσιμο νερό δεν χρειάζεται να είναι αποστειρωμένο.

Υπάρχουν ιοί που δεν εξουδετερώνονται με τις γνωστές μεθόδους απολύμανσης, όπως π.χ. ο ιός της ηπατίτιδας και της πολιομυελίτιδας.

ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το νερό είναι μέσο μετάδοσης ασθενειών, πχ η επιδημία χολέρας τον 18^ο αιώνα που συνδέθηκε με την αντλία της Broad Street του Λονδίνου.

Σειρά επεισοδίων στο δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα και στις αρχές του 20^{ου} → υιοθέτηση της διήθησης του νερού με άμμο και αργότερα τη χλωρίωση για την προστασία της ύδρευσης από υδατογενείς ασθένειες.

- Έχουν χρησιμοποιηθεί εκτός του χλωρίου, πολλά χημικά για την απολύμανση, όπως το διοξείδιο του χλωρίου, βρώμιο, ιώδιο, χαλκός, άργυρος, υπερμαγγανικό, κά.
- Στην πράξη, μεγαλύτερη εφαρμογή έχει η χλωρίωση και η χρήση όζοντος
- Η καταστροφή των παθογόνων μ/ο εξαρτάται από τη φύση του απολυμαντικού και από το είδος του μ/ο

Τρεις κατηγορίες των ανθρώπινων εντερικών παθογόνων έχουν συνήθως αρνητικές συνέπειες: βακτήρια, ιοί, αμοιβαδοειδείς κύστες και πρωτόζωα

ΒΑΚΤΗΡΙΑ

- Τα περισσότερα είναι είτε χρήσιμα είτε αβλαβή για τον οργανισμό μας
- Τα παθογόνα προκαλούν ασθένειες με δύο τρόπους: (α) προσβάλλουν και καταστρέφουν τους ιστούς, (β) μέσω των ουσιών που παράγουν και ονομάζονται τοξίνες, πχ ο τέτανος

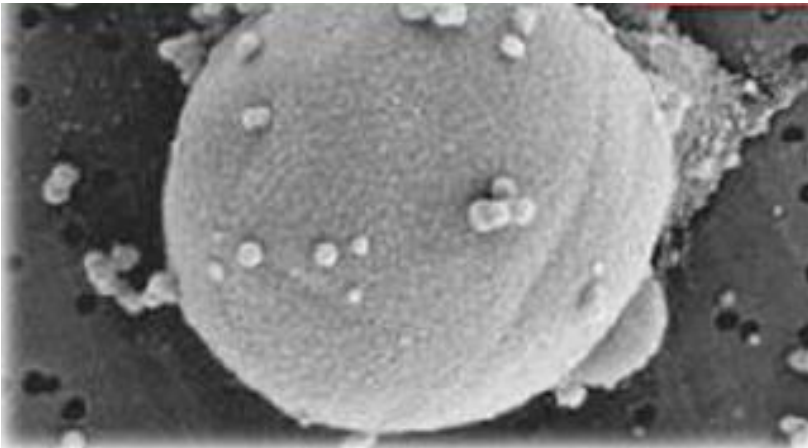
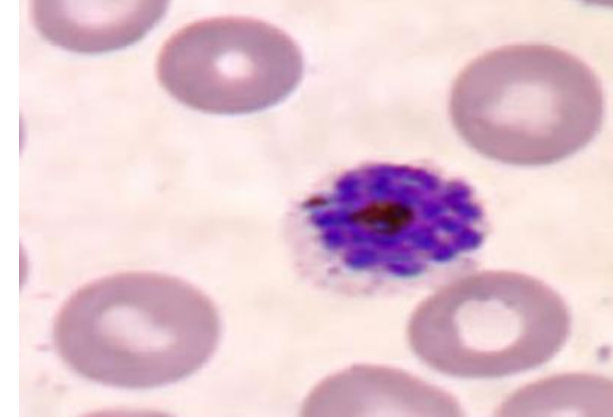


Vibrio cholerae

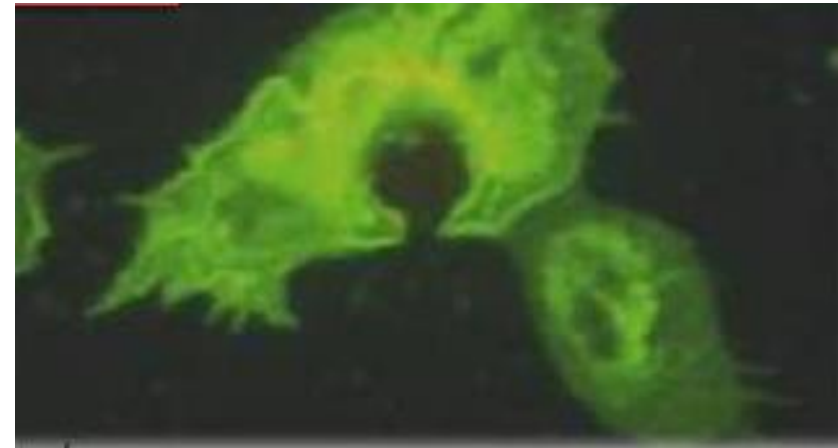


ΠΡΩΤΟΖΩΑ

- Λίγα είναι εκείνα που προσβάλλουν τον άνθρωπο
- Πχ το πλασμίδιο που προκαλεί την ελονοσία



Cryptosporidium parvum



Ιστολυτική αμοιβάδα

ΙΟΙ

- Για να πολλαπλασιαστούν είναι αναγκαίο να παρασιτήσουν σε κύτταρα του ξενιστή, του οποίου θα χρησιμοποιήσουν τα υλικά και τους μηχανισμούς του
- Πολλοί ιοί μπορούν να παραμένουν σε λανθάνουσα κατάσταση μέσα στα κύτταρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χωρίς ο οργανισμός να εκδηλώνει τα συμπτώματα της ασθένειας
- Κάποια στιγμή μπορεί να ενεργοποιηθεί και να πολλαπλασιαστεί
- Πχ ο ιός της γρίπης που προκαλεί το κρυολόγημα

ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΜΕΤΑΔΙΔΟΜΕΝΕΣ ΜΕ ΤΟ ΝΕΡΟ

Μικροοργανισμός	Κατηγορία	Κύριες ασθένειες
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Πρωτόζωα	Οξεία εντεροκολίτιδα
<i>Cyclospora</i>	Πρωτόζωα	Οξεία εντεροκολίτιδα
<i>Toxoplasma gondii</i>	Πρωτόζωα	Τοξοπλάσμωση
<i>Legionella pneumophila</i>	Βακτήρια	Νόσος των Λεγεωναρίων
<i>Campylobacter jejunii</i>	Βακτήρια	Γαστρεντερίτιδα
<i>Escherichia coli</i> O157:H7	Βακτήρια	Αιμορραγική κολίτιδα
<i>Helicobacter pylori</i>	Βακτήρια	Γαστρικά έλκη
<i>Vibrio cholerae</i> O139	Βακτήρια	Χολέρα
<i>Yersinia enterocolitica</i>	Βακτήρια	Οξεία διάρροια
<i>Norovirus and Sapovirus</i>	Ιοί	Οξεία γαστρεντερίτιδα
<i>Hepatitis E virus</i>	Ιοί	Ηπατίτιδα

Παθογόνοι οργανισμοί	Συγκέντρωση (MPN / 100 mL) (Υγρά απόβλητα)	Χρόνος Βιωσιμότητας (Νερά & υγρά απόβλητα)
Βακτήρια (Κολοβακτηρίδια κοπράνων)	$10^6 - 10^8$	< 60 ημέρες Συνήθως < 30 ημέρες
Πρωτόζωα (Cryptosporidium parvum)	$10^1 - 10^3$	< 30 ημέρες Συνήθως < 15 ημέρες
Έλμινθες (Σκουλήκια)	$10^1 - 10^3$	Μήνες
Ιοί (Εντεροϊοί)	$10^3 - 10^4$	< 120 ημέρες Συνήθως < 50 ημέρες

Περιεκτικότητα κολοβακτηριδίων σε ανεπεξέργαστα αστικά λύματα:
 10^7 – 10^9 MPN/100 mL

Παράμετρος	Ανώτατο επιτρεπτό όριο σε νερά κολύμβησης
Ολικά κολοβακτηρίδια / 100 mL	10.000
Κολοβακτηρίδια κοπράνων / 100 mL	100
Σαλμονέλα /100 mL	0

Total Coliforms CFU/100 mL	Χαρακτηρισμός
0	Πόσιμο νερό
10 – 100	Επιφανειακά νερά μη μολυσμένα
100 – 1.000	Νερά ύποπτα μόλυνσης
1.000 – 5.000	Νερά μέτρια μολυσμένα
5.000 – 100.000	Νερά έντονα μολυσμένα
> 100.000	Λύματα

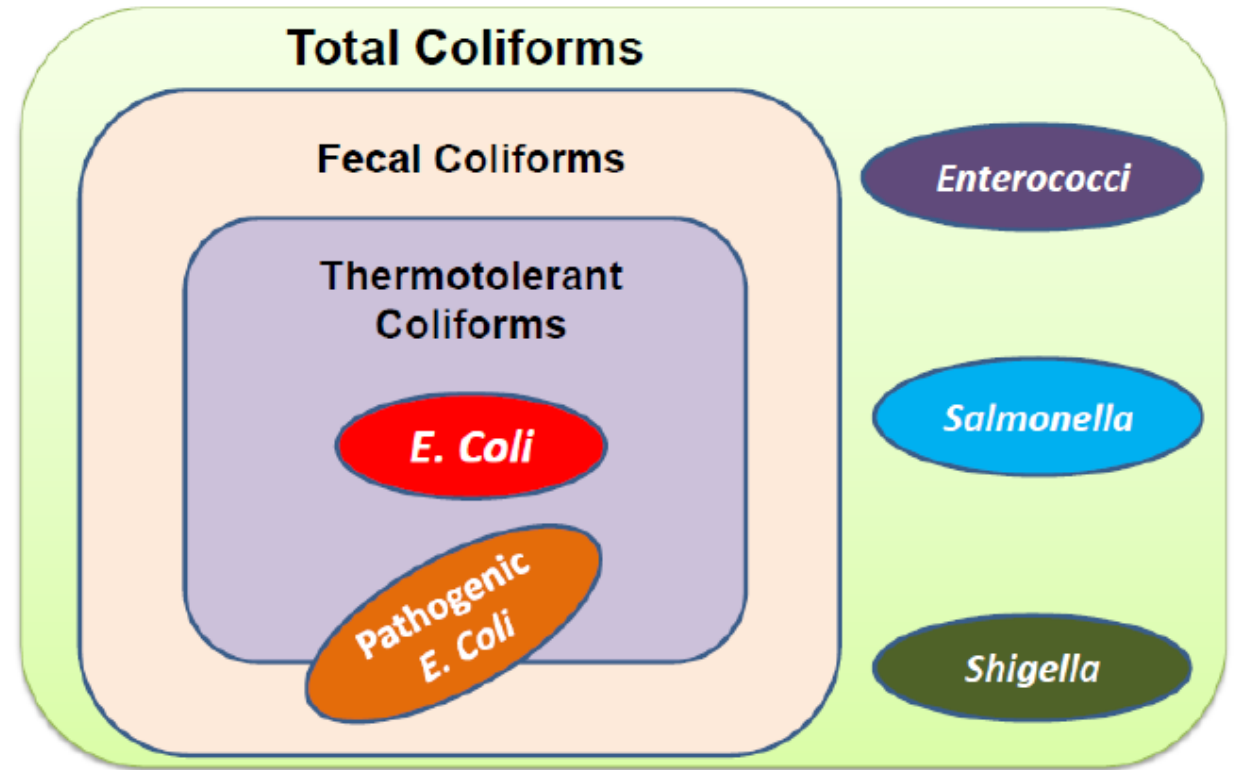
CFU : Colony Forming Units

Δείκτες μ/ο: χρησιμοποιούνται γιατί είναι πιο εύκολοι, γρήγοροι και φθηνοί να αναλυθούν

- παρόμοια συμπεριφορά με τους παθογενείς μ/ο στην απολύμανση
- δεν είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς στους ανθρώπους
- δεν δίνουν πάντα ακριβή καταγραφή της κατάστασης. Πχ σε ένα επεισόδιο πανδημίας, οι δείκτες μ/ο μπορεί να φαίνονται σε κανονικά επίπεδα, αλλά σίγουρα υπάρχουν μολύνσεις

Escherichia coli: υποδεικνύει φρέσκια μόλυνση από κόπρανα

Enterococcus faecalis και άλλοι **Enterococci**: υποδεικνύει μόλυνση από κόπρανα αλλά μη μη εντερικά είδη περιπλέκουν την ερμηνεία



Faecal coliforms: υποδεικνύει συνήθως την απορροή επιφανειακών υδάτων σε πηγάδια και υπόγεια ύδατα

Coliphages: ιοί που παρασιτούν στο E. Coli, υποδεικνύει την παρουσία εντερικών ιών, άφθονα σε λύματα (εύκολο στην ανάλυση)

ΑΝΩΤΑΤΑ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΚΟΠΡΑΝΩΔΗ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ

Κατηγορία νερών	CFU/100 mL
Πόσιμο νερό	0
Νερό κολύμβησης	100
Για αλιεία	1000
Επεξεργασμένη εκροή λυμάτων	200

CFU : Colony Forming Units

Υπάρχουν νερά που είναι από τη φύση τους φτωχά σε μ/ο, π.χ. πραγματικά πηγαία νερά από προστατευόμενες περιοχές, υπόγεια νερά από μεγάλα βάθη, διήθημα βραδείας διήθησης και επιφανειακά νερά ταμιευτήρων που βρίσκονται σε μεγάλο υψόμετρο.

Ακόμα και αυτά όμως δεν είναι ανά πάσα στιγμή ασφαλή - απαιτείται συνεχής και συστηματική παρακολούθηση.

Απολύμανση ασφαλείας απαιτείται ακόμη και σε νερά που παρουσιάζουν σπάνια μικροβιακή ρύπανση.

Σημερινές μέθοδοι απολύμανσης: χημική απολύμανση με χλώριο και ενώσεις χλωρίου, οξειδωτική απολύμανση με ενεργό οξυγόνο, φυσική απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία, απολύμανση επαφής σε άργυρο και βιολογική απολύμανση με βραδεία διύλιση.

Καλύτερη: **βρασμός νερού**

- βρασμός για τουλάχιστον 3 λεπτά
 - η πιο αποτελεσματική μέθοδος
 - σκοτώνει βακτήρια και ιούς
-
- δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα
 - απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ενέργειας ($>100\text{kWh/m}^3$)

σε επεισόδια επιδημιών, χρησιμοποιείται σε οικιακό επίπεδο

επεξεργασία σε υψηλό pH (περίσσεια Lime)

- το lime μπορεί να καταστρέψει βακτήρια σε υψηλές τιμές pH
- στην περίπτωση αυτή, δεν παραμένει υπόλειμμα μετά την εξουδετέρωση

Μελέτες έχουν δείξει:

- υψηλές απομακρύνσεις ιών σε υψηλές τιμές pH
- βέλτιστο pH 11,2-11,3
- βέλτιστος χρόνος επαφής 1,56 - 2,40 ώρες
- πλήρης καταστροφή ιών σε pH 11,0 και χρόνος επαφής 5 ώρες και 10 λεπτά

Χημικά μέσα		Φυσικά μέσα	Μηχανικά μέσα
Οξειδωτικά	Μη οξειδωτικά		
• Cl_2 • ClO_2 • NaOCl • O_3 • Br_2 • I_2 • Χλωραμίνες • H_2O_2 • Οξέα	• Φαινόλες • Αλκοόλες • Βαρέα μέταλλα • Συνθετικά απορρυπαντικά • Ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου • Διάφορα αλκάλια	• Υπεριώδης ακτινοβολία (UV) • Θερμότητα (παστερίωση) • Ιονίζουσα ακτινοβολία (σωματίδια α, β, ακτίνες Γάμμα, ακτίνες X)	• Εσχάρωση • Εξάμμωση • Καθίζηση • Μembrάνες

- 1) Να είναι **δραστικό** σε όλες τις κατηγορίες μικροοργανισμών που παρουσιάζονται ή αναμένεται να παρουσιασθούν στο σύστημα εντός ενός εύλογου χρονικού διαστήματος και αναμενόμενου εύρους θερμοκρασιών.
- 2) Να είναι αποτελεσματικό και σε διακυμάνσεις στη σύνθεση, συγκέντρωση, και συνθήκες του νερού ή υγρού αποβλήτου προς επεξεργασία
- 3) Να μην είναι τοξικό για τον άνθρωπο και τα οικιακά ζώα ούτε με δυσάρεστη γεύση στις επιθυμητές συγκεντρώσεις
- 4) Να συμφέρει οικονομικά η εφαρμογή του (πάγιο & λειτουργικό κόστος), να είναι διαθέσιμο σε λογικό κόστος
- 5) Να είναι ασφαλής και εύκολη η αποθήκευση, μεταφορά, χειρισμός και εφαρμογή του.

- 6) Η ισχύς του ή συγκέντρωση στο επεξεργασμένο νερό πρέπει να προσδιορίζεται εύκολα, γρήγορα και (κατά προτίμηση) αυτόματα
- 7) Να μην δημιουργεί ανεπιθύμητα παραπροϊόντα (π.χ. χλωραμίνες, τριαλογονομεθάνια).
- 8) Να μην δημιουργεί σοβαρούς κινδύνους για το προσωπικό και το περιβάλλον.
- 9) Να παραμένει στο απολυμασμένο νερό σε ικανή συγκέντρωση που θα παρέχει εύλογη υπολειμματική δράση (προστασία) έναντι πιθανής επανα-μόλυνσης πριν τη χρήση.

Διεργασία	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)
Εσχάρωση	10 – 20
Εξάμμωση	10 – 25
Καθίζηση	25 – 75
Βιολογική επεξεργασία (Μέθοδος Ενεργού Ιλύος)	90 – 98
Απολύμανση	98 – 99,99

Process	Percent removal (bacteria)
Coarse screens	0 – 5
Fine screens	10 – 20
Grit chambers	10 – 25
Plain sedimentation	25 – 75
Chemical Precipitation	40 – 80
Activated sludge	90 – 98

**ΔΕΝ ΕΠΑΡΚΕΙ Η ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΠΑΙΤΕΙΤΑΙ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ**

- 1) Υπεροξικό οξύ (ΡΑΑ): ΣΕ ΧΡΗΣΗ
- 2) Υπεροξικό οξύ (ΡΑΑ): ΣΕ ΧΡΗΣΗ / ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ
- 3) UV: ΣΕ ΧΡΗΣΗ
- 4) UV / ΡΑΑ: ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ
- 5) UV / υπεροξείδιο του υδρογόνου: ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ
- 6) Όζον: ΣΕ ΧΡΗΣΗ
- 7) Όζον / υπεροξείδιο του υδρογόνου: ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ
- 8) Διοξείδιο του χλωρίου: ΣΕ ΧΡΗΣΗ

Γιατί δεν περιλαμβάνεται η χλωρίωση;

Το χλώριο (NaOCl , Ca(OCl)_2 , Cl_2) δεν θεωρείται «προχωρημένη» μέθοδος γιατί:

- σχηματίζει τοξικά και καρκινογενή παραπροϊόντα - disinfection by-products (DBP)
- προκαλεί διάβρωση
- τοξικότητα της χημικής ουσίας (ειδικά για αέριο χλώριο) και κίνδυνοι για την ασφάλεια και την υγεία
- αυξάνει την αλατότητα στον υδάτινο αποδέκτη

1. Καταστροφή ή φθορά του κυτταρικού τοιχώματος

Οξειδωτικά είδη (χλώριο, όζον) διαρρηγνύουν το κυτταρικό τοίχωμα προκαλώντας λύση του κυττάρου και θάνατο του μικροοργανισμού.

2. Αλλαγή της διαπερατότητας της κυτταροπλασματικής μεμβράνης

Απολυμαντικά μέσα, όπως οι φαινόλες ή τα απορρυπαντικά, μπορούν να καταστρέψουν την επιλεκτική διαπερατότητα της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να επιτραπεί η διαφυγή ζωτικών θρεπτικών συστατικών (π.χ. φώσφορος και άζωτο).

3. Αλλαγή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος

Η θέρμανση, η ακτινοβολία και τα ισχυρά όξινα ή βασικά απολυμαντικά μέσα, μπορούν να αλλάξουν την κολλοειδή φύση του πρωτοπλάσματος.

Συγκεκριμένα, η θέρμανση προκαλεί κροκίδωση των πρωτεϊνών, ενώ τα οξέα και οι βάσεις μεταβάλλουν τη φυσική κατάσταση των πρωτεϊνών με αποτέλεσμα τον θάνατο του κυττάρου.

4. Μεταβολή του DNA ή του RNA των οργανισμών:

Η ακτινοβολία UV μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό διπλών δεσμών στο DNA των μικροοργανισμών ή/και ρήξη κλώνων του DNA.

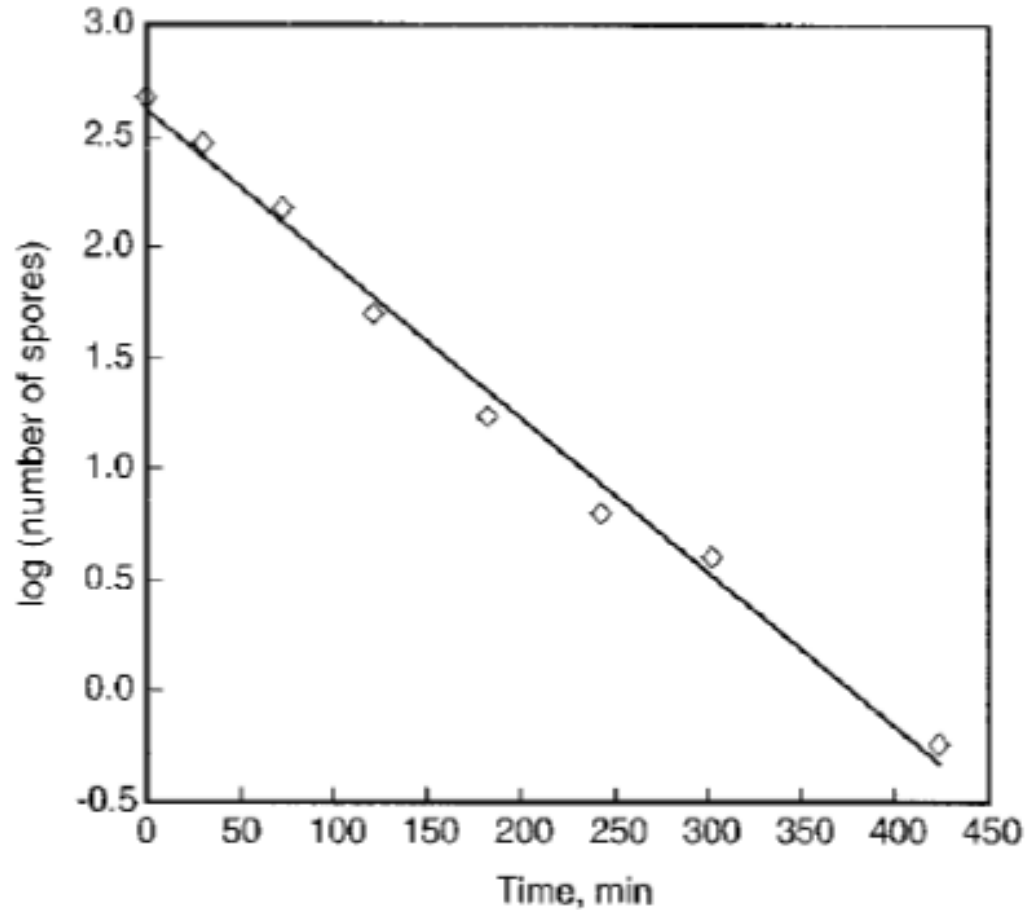
Ο σχηματισμός διπλών δεσμών διακόπτει τη διαδικασία αντιγραφής, ο οργανισμός δεν μπορεί πλέον να αναπαραχθεί και αδρανοποιείται.

5. Παρεμπόδιση ή αναστολή της ενζυματικής δραστηριότητας

Τα οξειδωτικά μέσα, όπως το χλώριο και το όζον, αλλάζουν τη χημική σύσταση των ενζύμων και τα αδρανοποιούν με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ο ρυθμός μεταβολισμού του κυττάρου.

Ο ρυθμός απολυμαντικής δράσης εξαρτάται από:

- το χρόνο επαφής
- την συγκέντρωση και το είδος του απολυμαντικού μέσου
- το είδος και τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών
- τη θερμοκρασία
- την φύση του υγρού (νερού ή λύματος)



Αδρανοποίηση του *Bacillus anthracis*
υπό την επίδραση φαινόλης ως
απολυμαντικού (Harriet Chick, 1908)

Η ταχύτητα της απολύμανσης καθορίζει τη
μείωση του πληθυσμού των παθογόνων
μικροοργανισμών που προκύπτει σε
δεδομένο χρόνο επαφής.



Harriet Chick, 1875 1977

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ CHICK

Ο νόμος της Chick είναι μια εμπειρική σχέση η οποία εκφράζει τη μείωση των μικροοργανισμών κατά τη διάρκεια της απολύμανσης.

K , η σταθερά ταχύτητας καταστροφής των μ/ο, (χρόνος⁻¹).

{ Για δεδομένο μικροοργανισμό, εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού.

$$\frac{dN_t}{dt} = -kN_t$$

N_t , ο αριθμός των ζωντανών μ/ο οι οποίοι παραμένουν (επιβιώνουν) μετά από έκθεση στο απολυμαντικό μέσο για χρόνο επαφής t

Ρυθμός μεταβολής του αριθμού (συγκέντρωσης) των μ/ο.

αντίδραση πρώτης τάξης

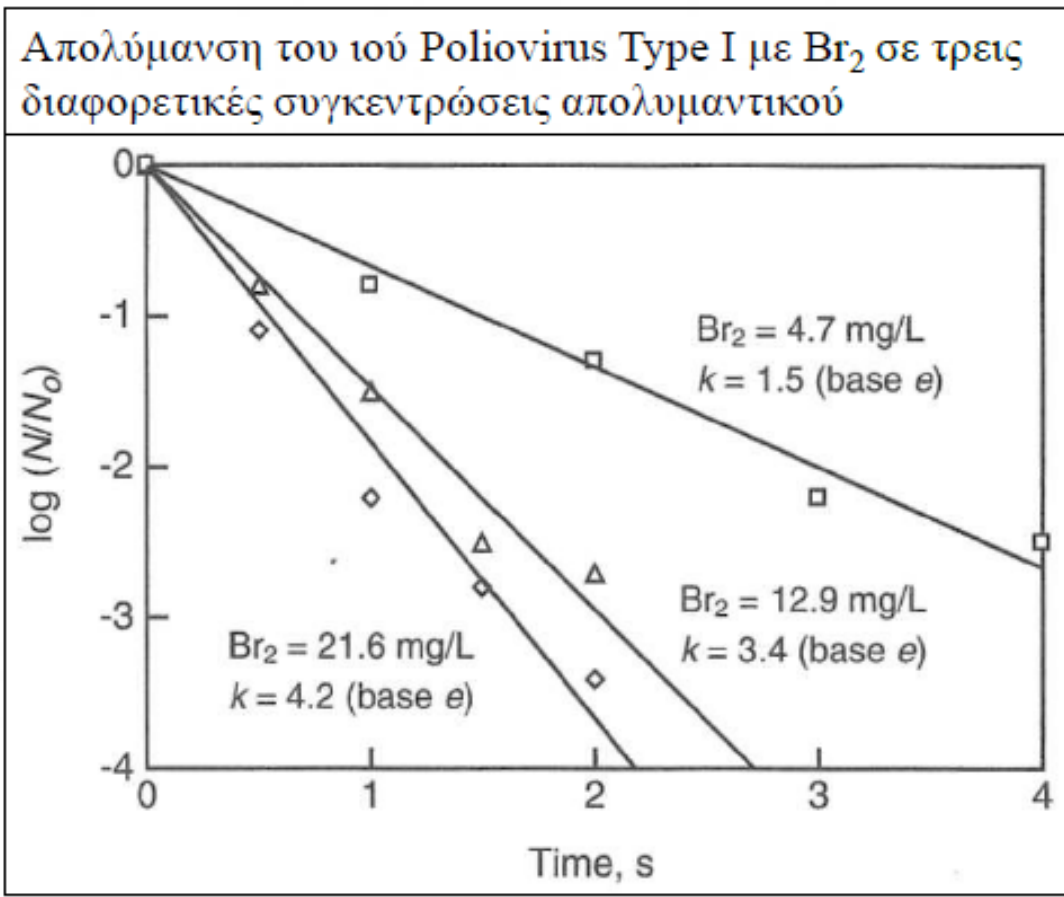
Εάν N_0 είναι ο αρχικός αριθμός των μικροοργανισμών για $t=0$, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να ολοκληρωθεί όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\frac{dN_t}{dt} = -kN_t \Leftrightarrow \frac{dN_t}{N_t} = -kdt \Leftrightarrow \int_{N_0}^{N_t} \frac{dN_t}{N_t} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \Leftrightarrow N_t = N_0 e^{-kt}$$

η ταχύτητα καταστροφής των μ/ο είναι ανάλογη της συγκέντρωσής τους

Η συγκέντρωση του απολυμαντικού επηρεάζει τη **σταθερά ταχύτητας** καταστροφής των μικροοργανισμών, k .



Για να ληφθεί υπόψη η επίδραση της συγκέντρωσης, η σταθερά ταχύτητας k μπορεί να γραφτεί:

$$k = k' C^n$$

- C είναι η υπολειμματική συγκέντρωση του απολυμαντικού, mg/L
- k' είναι η αναθεωρημένη σταθερά ταχύτητας καταστροφής των μ/ο.
- n είναι μια εμπειρική σταθερά (αδιάστατη) που σχετίζεται με τον βαθμό αραίωσης του απολυμαντικού

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση, ο νόμος της Chick μπορεί να γραφτεί –

Νόμος Chick-Watson:

$$\frac{dN_t}{dt} = -\underbrace{k' C^n}_k N_t \Leftrightarrow \boxed{\ln \frac{N_t}{N_0} = -k' C^n t}$$

Αναδιαμορφώνοντας:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k' C^n t \Leftrightarrow \log \frac{N_t}{N_0} = \frac{-k' C^n t}{2,303}$$
$$\log x = \frac{\ln x}{\ln 10} = \frac{\ln x}{2,303}$$

Οι παραπάνω εκφράσεις μπορούν να γραφούν έτσι ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί το γινόμενο $C^n \cdot t$ για να επιτευχθεί δεδομένη τιμή του λόγου N_t/N_0 .

$$C^n t = \frac{-1}{k'} \ln \frac{N_t}{N_0} = \frac{-2.3}{k'} \log \frac{N_t}{N_0}$$

Βάσει της εξίσωσης αυτής, έχει θεσμοθετηθεί από ορισμένους φορείς (π.χ. η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος, USEPA) το γινόμενο $C \cdot t$ ως ένα βασικό κριτήριο απολύμανσης.

- Η σταθερά n έχει σημαντική επίδραση στην σχέση καταστροφής των μικροοργανισμών.

Για $n=1$

$$\log \frac{N_t}{N_0} = -\frac{k'}{2,3} C t = -\frac{k'}{2,3} D \longrightarrow \boxed{\text{Δόση απολυμαντικού (mg.min/L)}}$$

$$C^n t = \frac{-2,3}{k'} \log \frac{N_t}{N_0}$$

Σε αυτή την περίπτωση, ο λογάριθμος του λόγου N_t/N_0 είναι ανάλογος μόνο του γινομένου $C \cdot t$ και δεν είναι απαραίτητο να καθοριστούν ξεχωριστά οι τιμές του C και του t (η συγκέντρωση του απολυμαντικού και ο χρόνος επαφής είναι εξίσου σημαντικοί παράμετροι)

Για $n \neq 1$

Θα πρέπει να προσδιορίζονται ξεχωριστά οι τιμές του C και του t για να μπορεί να καθοριστεί πλήρως η σχέση.

- **$n > 1$** , η συγκέντρωση του απολυμαντικού μέσου παίζει σημαντικότερο ρόλο στην καταστροφή των μικροοργανισμών.
- **$n < 1$** , ο χρόνος επαφής είναι πιο σημαντικός στην αδρανοποίηση των μικροοργανισμών από τη συγκέντρωση του απολυμαντικού.

Η σταθερά ταχύτητας, k' , είναι συγκεκριμένη για ορισμένο τύπο μικροοργανισμών και η τιμή της κυμαίνεται ως αποτέλεσμα των αλλαγών της θερμοκρασίας και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού, όπως το pH.

$$C^n t = \frac{-2.3}{k'} \log \frac{N_t}{N_0}$$

** Το pH μπορεί να επιδράσει τόσο στη χημεία των απολυμαντικών μέσων, όσο και στην ταχύτητα επιβίωσης των μικροοργανισμών.

Οι μ/ο που σκοτώνονται από απολυμαντικά θεωρείται λοιπόν ότι ακολουθούν την έννοια του Ct, δηλ το προϊόν της συγκέντρωσης του απολυμαντικού (C) και του χρόνου επαφής μ/ο-απολυμαντικού (t) παράγουν μια σταθερά Ct.

Το Ct είναι μια εμπειρική έκφραση για τον προσδιορισμό της έκφρασης της βιολογικής απενεργοποίησης. Χρησιμοποιείται συχνά ως κριτήριο για την απολύμανση κυστών και ιών:

$$Ct = 0,9847C^{0,1758} \times pH^{2,7519} \times temp^{-0,1467}$$

Η εξίσωση αυτή σημαίνει ότι ο συνδυασμός συγκέντρωσης και χρόνου που απαιτείται για την παραγωγή μιας 3log μείωσης των *Giardia cysts* από το ελεύθερο χλώριο μπορεί να εκτιμηθεί αν είναι γνωστά η συγκέντρωση του ελεύθερου χλωρίου, το pH και η θερμοκρασία του νερού

Παραδείγματα απαιτούμενου Ct για ελεύθερο χλώριο (ΕΡΑ)

TABLE 3-20
CT values (in mg/L · min) for inactivation of *Giardia* cysts by free chlorine at 10°C

Chlorine concentration mg/L	pH = 6.0						pH = 7.0						pH = 8.0						pH = 9.0					
	Log inactivations						Log inactivations						Log inactivations						Log inactivations					
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
≤0.4	11	23	34	46	57	69	18	33	33	70	82	105	25	51	76	101	126	152	35	70	105	140	175	210
0.6	12	25	37	49	62	74	19	38	56	75	94	113	27	54	81	109	136	163	38	75	113	150	188	225
0.8	13	26	39	52	65	78	20	40	59	79	99	119	29	57	86	114	143	171	40	79	119	153	198	237
1.0	13	27	40	54	67	81	21	41	62	82	103	123	30	59	89	119	149	178	41	82	123	164	205	247
1.2	14	28	42	56	69	83	21	42	64	85	106	127	31	61	93	126	161	194	42	85	127	170	212	255
1.4	14	29	43	57	71	86	22	44	65	87	109	131	32	63	95	126	158	189	44	87	131	174	218	262
1.6	15	29	44	58	73	88	22	45	67	89	112	134	32	65	97	129	161	194	45	89	134	179	223	268
1.8	15	30	45	60	75	90	23	46	68	91	114	137	33	66	99	132	165	198	46	91	137	182	228	273
2.0	15	30	46	61	76	91	23	46	70	93	116	139	34	67	101	134	168	201	46	93	139	186	232	278
2.2	15	31	46	62	77	93	24	47	71	95	118	142	34	68	102	137	171	205	47	94	142	189	236	283
2.4	16	31	47	63	79	94	24	48	72	96	120	144	35	69	104	139	173	208	47	94	142	189	236	283
2.6	16	32	48	64	80	96	24	49	73	97	122	146	35	70	105	141	176	211	49	97	146	194	243	292
2.8	16	32	48	65	81	97	25	49	74	99	123	148	36	71	107	142	178	214	49	98	148	197	246	295
3.0	16	33	49	65	82	98	25	50	75	100	125	150	36	72	108	144	180	216	50	100	150	199	249	299

Source: U.S. Environmental Protection Agency, *Guidance Manual for Compliance with Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources*, Criteria and Standards Division, Office of Drinking Water (U.S.E.P.A. NTIS Publication No. PB 90-148016), Washington, DC: U.S. Government Printing Office, October, 1979.

Όταν δεν έχουμε άμεση επίδραση της θερμοκρασίας στην εξουδετέρωση των μ/ο, δηλ η διακύμανση δεν είναι ακραία, η εξάρτηση της σταθεράς της $N_t = N_0 e^{-kt}$ από την θερμοκρασία δίνεται από την

$$k_T = k_{20} \beta^{(T-20)}$$

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα καταστροφής των μικροοργανισμών από τα απολυμαντικά μέσα, εκφράζεται από μια μορφή της σχέσης van't Hoff - Arrhenius:

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

- ❖ t_1, t_2 : ο χρόνος επαφής για ορισμένο ποσοστό καταστροφής σε θερμοκρασίες T_1, T_2 αντίστοιχα.
- ❖ E : ενέργεια ενεργοποίησης απολυμαντικού, J/mol (cal/mol)
- ❖ R : παγκόσμια σταθερά των αερίων 8,314 J/mol.°K (1,99 cal/mol.°K)

Τα συνήθη βακτήρια καταστρέφονται εύκολα, ενώ οι μικροβιακοί σπόροι αντιστέκονται στη δράση των απολυμαντικών:

Σπόρια βακτηρίων > σπόρια πρωτοζώων > ιοί > φυτικά βακτήρια

πιο ανθεκτικοί στην
απολύμανση

πιο εύκολα για
απολύμανση

Οφείλεται σε διαφορές στην κυτταρική δομή π.χ. οι εντερικοί ιοί είναι ανθεκτικοί γιατί δεν έχουν ένζυμα, τα φυτικά βακτήρια είναι ευαίσθητα γιατί η αναπνοή γίνεται στην επιφάνεια του κυττάρου

- **Αιωρούμενα σωματίδια** (θολότητα): προστατεύουν τους μικροοργανισμούς από τη δράση του απολυμαντικού μέσου
- **Ανόργανα συστατικά** (π.χ. σίδηρος, μαγγάνιο, υδρόθειο, κυανιούχα και νιτρώδη συστατικά) που αντιδρούν με το χημικό απολυμαντικό και περιορίζουν τη δραστηριότητά του (scavenging effect)
- **Οργανική ύλη** (NOM και οργανικά συστατικά): δεσμεύουν τα απολυμαντικά μέσα περιορίζοντας τη δράση τους ή δημιουργώντας απαίτηση για μεγαλύτερη δόσολογία προκειμένου να υπάρξει αποτελεσματική απολύμανση.

ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟ ΝΟΜΟ CHICK-WATSON

Αποκλίσεις από το νόμο του Chick υπάρχουν όταν παρουσιάζονται φαινόμενα αυτοκατάλυσης ή επιβράδυνσης. Στην περίπτωση της αυτοκατάλυσης ισχύει η:

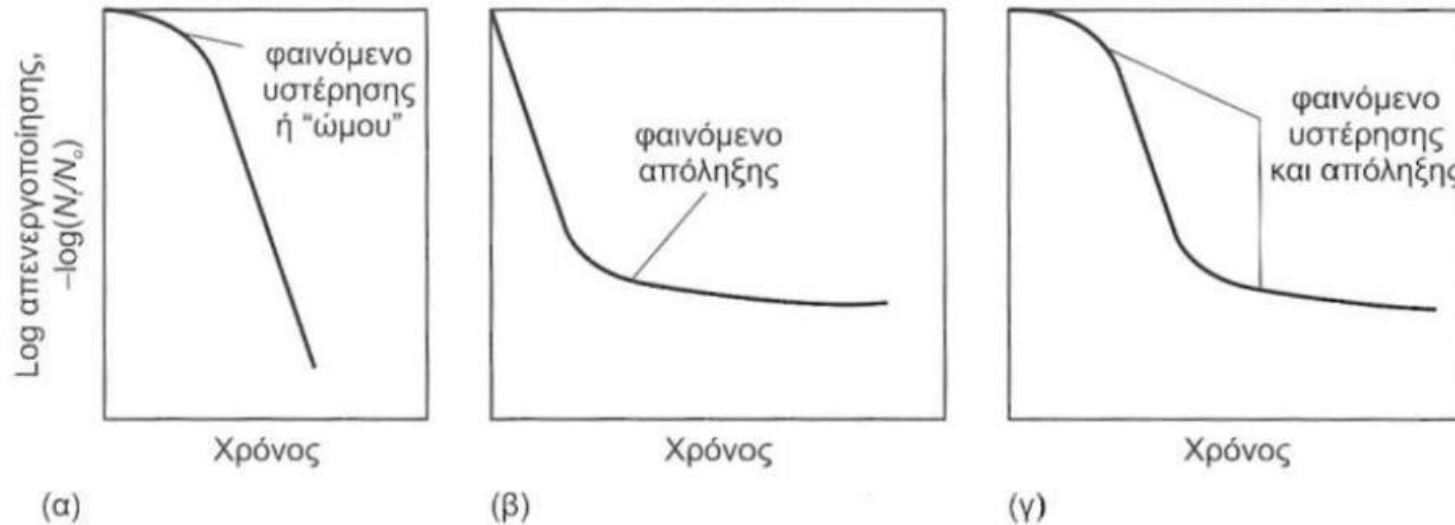
$$\frac{-dN_t}{dt} = k_1 N_t + k_2 N_t (N_0 - N_t)$$

εκφράζει την επιτάχυνση ή επιβράδυνση

οπότε και ισχύει

$$\frac{-dN_t}{dt} = \{k/1 + a_1 t\} N_t$$

α : συντελεστής επιβράδυνσης
 k, k_1, k_2 : σταθερές του συστήματος και εξαρτώνται από το είδος του απολυμαντικού, την θερμοκρασία και το pH



Η συγκέντρωση κολοβακτηριδίων στην έξοδο μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων κυμαίνεται σε ένα ευρύ φάσμα τιμών, που φτάνει σε επίπεδα της τάξης των 10^7 cfu/100 mL.

Η εγκατάσταση μπορεί να απορρίπτει την εκροή σε έναν κοντινό υδάτινο αποδέκτη, εφόσον τηρείται το όριο των 1000 cfu/100 mL. Για το λόγο αυτό θα χρειαστεί να λάβει χώρα χλωρίωση των επεξεργασμένων λυμάτων.

Η καταστροφή των κολοβακτηριδίων λόγω της χλωρίωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{N_t}{N_0} = (1 + 0,23C_t \cdot t)^{-3}$$

- όπου N_t : η συγκέντρωση των κολοβακτηριδίων μετά τη χλωρίωση
- N_0 : η συγκέντρωση των κολοβακτηριδίων πριν από τη χλωρίωση
- C_t : η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου σε mg/L
- t : ο μέσος χρόνος παραμονής των λυμάτων στη δεξαμενή χλωρίωσης σε min.

(α) Να υπολογισθεί η απαιτούμενη δόση του υπολειμματικού χλωρίου που πρέπει να υπάρχει στην εκροή της εγκατάστασης , όταν ο μέσος χρόνος παραμονής στη δεξαμενή χλωρίωσης είναι 30 min

(β) Σε συνθήκες παροχής αιχμής, ο λόγος (λ) Παροχή Αιχμής/Μέση Παροχή εκτιμάται σε 1,5. Πόση πρέπει να γίνει τότε η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου;

Για τα δεδομένα της περίπτωσης που εξετάζουμε έχουμε:

$$\frac{10^3}{10^7} = (1 + 0,23C_t t)^{-3} \Leftrightarrow C_t t = 89,32 \text{ mg} \cdot \text{min/L} \Leftrightarrow C_t = \frac{89,32 \text{ mg} \cdot \text{min/L}}{30 \text{ min}} = 3 \text{ mg/L}$$

Για τη μέση παροχή και θεωρώντας έναν χρόνο παραμονής στη χλωρίωση 30 min, προκύπτει ότι η απαιτούμενη δόση του χλωρίου στην εκροή είναι:

$$C_t = 3 \text{ mg/L.}$$

Για τις συνθήκες παροχής αιχμής, ο μέσος χρόνος παραμονής στη χλωρίωση θα μειωθεί κατά το κλάσμα ΠΑΡΟΧΗ ΑΙΧΜΗΣ:ΜΕΣΗ ΠΑΡΟΧΗ.

- Το κλάσμα αυτό κυμαίνεται γύρω στο 1,5.
- Άρα, η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου πρέπει να αυξηθεί κατά το κλάσμα αυτό, και θα γίνει $C_t = 3 - 1,5 = 4,5 \text{ mg/L}$

Χλώριο

Υποχλωριώδες Νάτριο (ή Ασβέστιο)

Διοξείδιο του Χλωρίου

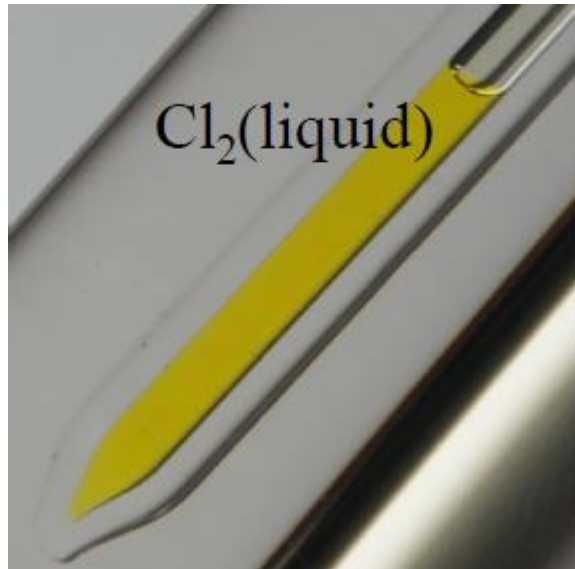
Όζον

Οι ενώσεις του χλωρίου οι οποίες χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά στις μονάδες επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων είναι:

- i. το αέριο χλώριο, $\text{Cl}_{2(g)}$
- ii. το υποχλωριώδες νάτριο, NaOCl
- iii. το υποχλωριώδες ασβέστιο, Ca(OCl)_2
- iv. το διοξείδιο του χλωρίου, ClO_2 .

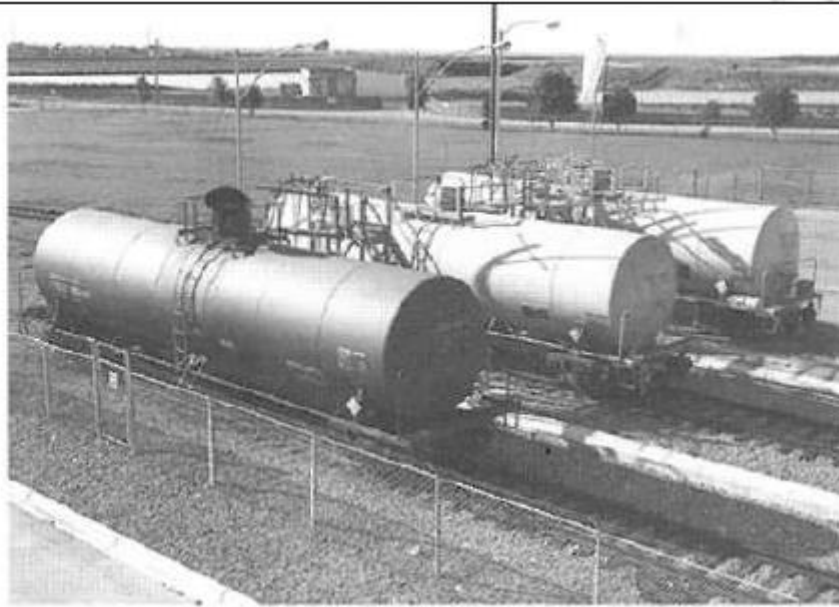
ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ: Cl_2

- Το χλώριο (Cl_2) είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας
- Μπορεί να βρεθεί σε αέρια και σε υγρή μορφή
- Το αέριο χλώριο είναι κιτρινοπράσινο και είναι περίπου 2,48 φορές βαρύτερο από τον αέρα, έχει έντονη οσμή και χαρακτηρίζεται ως τοξικό
- Το χρώμα του υγρού χλωρίου είναι φαιο κίτρινο και είναι περίπου 1,44 φορές βαρύτερο του νερού.



ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟ: Cl_2

Το χλώριο προμηθεύεται ως υγροποιημένο αέριο υπό υψηλή πίεση σε δοχεία των οποίων το μέγεθος ποικίλει



Πλεονεκτήματα για αέριο χλώριο

- ευκολία και απλότητα συστήματος προσθήκης
- από τις φθηνότερες μεθόδους απολύμανσης
- μικρό χρονικό διάστημα για την καταστροφή του μεγαλύτερου μέρους των μικροβίων
- ήδη μετά από 5 λεπτά δράσης έχουν σκοτωθεί τα περισσότερα μικρόβια και μετά από 15 λεπτά έχει οξειδωθεί το μεγαλύτερο μέρος του χλωρίου με ουσίες που περιέχονται στο νερό, και απομένει μόνο μια μικρή υπολειμματική ποσότητα.

Μειονεκτήματα

- Υψηλή τοξικότητα (για τους χειριστές των μονάδων επεξεργασίας και τον πληθυσμό, αυστηρές προδιαγραφές ασφαλείας για την αποφυγή διαρροών ή εξουδετέρωση σε περίπτωση ατυχήματος).
- Επικίνδυνη μεταφορά (σιδηροδρομικώς ή με βυτιοφόρα - επιρρεπή σε ατυχήματα).
- Σχηματισμός παραπροϊόντων (δύσοσμες ενώσεις, ενώσεις με καρκινογόνο ή/και μεταλλαξιογόνο δράση ή άγνωστες επιδράσεις στο βιοτικό περιβάλλον)
- Υπολειμματική συγκέντρωση - τοξική για την υδρόβια ζωή.

- Λόγω της επικινδυνότητάς του, το αέριο χλώριο χρησιμοποιείται μόνο από μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις απολύμανσης γίνεται χρήση υδατικού διαλύματος του υποχλωριώδους νατρίου, $\text{NaOCl}_{(\text{aq})}$
- Το αέριο χλώριο, όταν διαλύεται στο νερό, υδρολύεται γρήγορα
- Το υποχλωριώδες οξύ (HOCl) είναι το δραστικό συστατικό που σχηματίζεται.
- Παίρνει μέρος σε μια σειρά αντιδράσεων που περιλαμβάνουν τις αντιδράσεις απολύμανσης, καθώς και αντιδράσεις με διάφορες οργανικές και ανόργανες ενώσεις

- Στις περισσότερες περιπτώσεις απολύμανσης γίνεται χρήση του υποχλωριώδους νατρίου (sodium hypochlorite).
- Το υποχλωριώδες νάτριο είναι διαθέσιμο μόνο με τη μορφή υδατικού διαλύματος
- Οι διαθέσιμες στο εμπόριο συγκεντρώσεις του υποχλωριώδους νατρίου κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 5 και 15%

Προσοχή!!!

Η περιεκτικότητα των διαλυμάτων NaOCl εκφράζεται ως επί τις εκατό βάρος κατ' όγκο ισοδυνάμων χλωρίου Cl₂

Π.χ. περιεκτικότητα 10% w/v σημαίνει 10 g ισοδυνάμων χλωρίου Cl₂ στα 100 mL υδατικού διαλύματος, ή 100 g/L ισοδυνάμων χλωρίου Cl₂

ΥΠΟΧΛΩΡΙΩΔΕΣ ΝΑΤΡΙΟ, NaClO

- χρώμα υποκίτρινο
- χαρακτηριστική οσμή
- ισχυρά αλκαλικό και διαβρωτικό



- Όλα τα διαλύματά του είναι ισχυρά οξειδωτικά, αλλά ασταθή, διασπώνται με το χρόνο και παρουσία φωτός ή με θέρμανση.
π.χ. ένα διάλυμα NaClO συγκέντρωσης 16,7% στους 25°C θα χάσει περίπου το 10% της ισχύος του σε 10 ημέρες, το 20% σε 25 μέρες και το 30% σε 43 μέρες.
- Ελάχιστη τοξική δράση $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOCl} + \text{NaOH}$
- Ακόμη και αν πέσει πάνω σε δέρμα, μπορεί να ξεπλυθεί με νερό
- Οι ατμοί του, αν και αποπνικτικοί, δεν είναι επικίνδυνοι για το αναπνευστικό σύστημα
- Συνεπώς θα πρέπει να αποθηκευτεί σε δροσερή τοποθεσία, σε δεξαμενή ανθεκτική στη διάβρωση.
- Υψηλό κόστος: Η τιμή αγοράς μπορεί να κυμαίνεται από 150 έως 200% του κόστους του υγρού χλωρίου

- Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες
 - Επειδή το διάλυμα NaOCl περιέχει 150 g/L ενεργό χλώριο, πρέπει να προσθέσουμε 0,1-0,2 g/m³. Μια μεγάλη μονάδα επεξεργασίας με 100.000 m³/day θα χρειαζόταν 100 L/day NaOCl
 - Μεγάλος χρόνος αντίδρασης: 0,5-1 ώρα για πλήρη απολύμανση (αποδεκτό μόνο για μικρές μονάδες, 10-100 m³/day)
 - Αμφίβολο αν είναι δραστικό απέναντι στου ιούς
 - Γρήγορη διάσπαση, υπό την επίδραση φωτός και θερμοκρασίας, σε chlorit (ClO₂⁻) & chlorat (ClO₄), και αντικατάσταση του ασθενούς HOCl από το ισχυρότερο CO₂.
- Συγκέντρωση ενεργού χλωρίου μειώνεται κατά 50% μέσα σε μερικές μόνο εβδομάδες.

- Εμπορικά διαθέσιμο τόσο σε στερεά μορφή (κόκκοι, ταμπλέτες ή πελλέτες) όσο και ως υδατικό διάλυμα.
- Χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλη διαλυτότητα στο νερό (της τάξης των περίπου 20 g/100 mL νερού).
- Το διαθέσιμο χλώριο είναι 20-40% → υψηλότερο κόστος μεταφοράς και κόστος αποθήκευσης → η εφαρμογή του στην απολύμανση αφορά συνήθως σε μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων.
- Όταν προστεθεί στο νερό, λαμβάνει χώρα η αντίδραση



1. Θολότητα

- όσο πιο μεγάλη η θολότητα του νερού, τόσο μικρότερη η απόδοση της χλωρίωσης
- τα παθογενή μπορούν να «κρυφτούν» πίσω από στερεά σωματίδια
- Γι' αυτό και το χλώριο προστίθεται συνήθως μετά την απομάκρυνση της θολότητας, πχ μετά τη διήθηση

2. Παρουσία ενώσεων μετάλλων

- Fe και Mn καταναλώνουν περισσότερο χλώριο εάν είναι παρόντα στο νερό
- Γι' αυτό και το χλώριο προστίθεται συνήθως μετά την απομάκρυνση Fe και Mn από το νερό

3. Ενώσεις αμμωνίας

- η αμμωνία σχηματίζει συνδυαστικές ενώσεις χλωρίου που δεν είναι τόσο ισχυρά οξειδωτικά σε σχέση με το ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο
- Γι' αυτό και το χλώριο προστίθεται συνήθως

4. pH

- αύξηση του pH, μειώνει την αποτελεσματικότητα της χλωρίωσης

pH	Ποσότητα HOCl
<6,7	95% του συνολικά ελεύθερου χλωρίου
7	80% του συνολικά ελεύθερου χλωρίου
8	30% του συνολικά ελεύθερου χλωρίου
9	5% του συνολικά ελεύθερου χλωρίου

5. Θερμοκρασία

- μείωση της θερμοκρασίας μειώνει τη δραστική ισχύ τόσο του ελεύθερου χλωρίου όσο και του συνδυαστικού διαθέσιμου χλωρίου

6. Χρόνος επαφής

- το ποσοστό καταστροφής των παθογόνων εξαρτάται από το χρόνο επαφής του χλωρίου και των μ/ο
- Συνήθως για το ελεύθερο χλώριο απαιτούνται 10 λεπτά σε σύγκριση με τα 60 λεπτά για το συνδυασμένο χλώριο

7. Φύση και συγκέντρωση των βακτηρίων και των ιών

- Βακτηριακοί σπόροι είναι πιο ανθεκτικοί
- Ο ιός polio είναι ο πιο ανθεκτικός

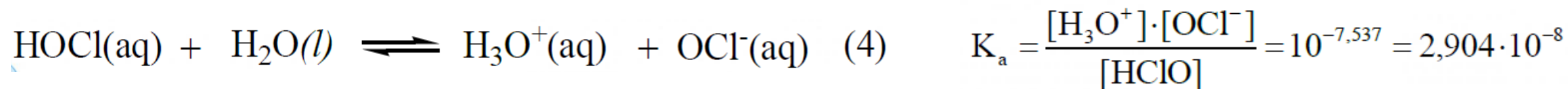
Όταν το χλώριο, $\text{Cl}_{2(g)}$, διαλυθεί στο νερό/λύματα τότε υδρολύεται σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση και σχηματίζεται υποχλωριώδες οξύ $\text{HOCl}_{(aq)}$:



Αυτή η αντίδραση εξαρτάται από το pH. Ολοκληρώνεται εντός μερικών milliseconds.

- Σε διάλυμα και $\text{pH} > 1$, η εξίσωση μετατοπίζεται προς τα δεξιά, και υπάρχει ελάχιστο Cl_2 .
- Το HOCl είναι ασθενές οξύ και δεν διαλύεται σημαντικά σε $\text{pH} < 6$
- Για $6 < \text{pH} < 8,5$ υπάρχει απότομη αλλαγή σε πλήρη διαλυτοποίηση

υποχλωριώδες οξύ (HClO): σταθερά ιονισμού στους 25°C ισούται με $pK_a = 7,537$ και η αντίδραση ιονισμού του στο νερό είναι:



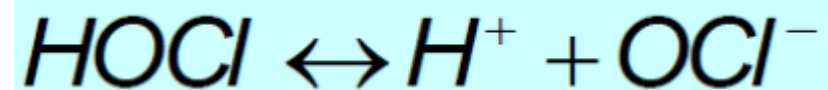
Σε υδατικά διαλύματα λαμβάνει χώρα η ισορροπία η οποία περιγράφεται από την εξίσωση (4), ανεξάρτητα από ποια μορφή χλωρίου χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό.

- Έτσι, το χλώριο υπάρχει κυρίως ως HOCl σε pH 4-6.
- Σε pH<1, ανάλογα με τη συγκέντρωση του χλωρίου, το HOCl αναστρέφεται προς Cl₂.
- Στους 20°C & pH>7,5 καθώς και 0°C & pH>7,8 κυριαρχεί το OCl⁻
- Το OCl⁻ υπάρχει σχεδόν αποκλειστικά σε pH>9

Κατά την προσθήκη των αλάτων του υποχλωριώδους νατρίου και ασβεστίου, NaOCl και Ca(OCl)_2 στο νερό, αυτά διίστανται προς υποχλωριώδες ανιόν ClO^- :



Υποχλωριώδες οξύ - Υποχλωριώδες ανιόν



Το υποχλωριώδες οξύ είναι **80 φορές** πιο αποτελεσματικό απολυμαντικό από
τα ιόντα υποχλωριώδους

- Σημαντική επίδραση στη χημική ισορροπία και τελικά στο ποιο χημικό είδος επικρατεί (ιόν του υποχλωριώδους οξέος, ClO^- , ή η αδιάστατη μορφή του υποχλωριώδους οξέος, HClO) έχει το **pH** του διαλύματος.
- Οι εξισώσεις οι οποίες δίνουν τη συγκέντρωση του HClO και του ClO^- συναρτήσει της συγκέντρωσης του H^+ , (άρα και του pH), είναι οι εξής:

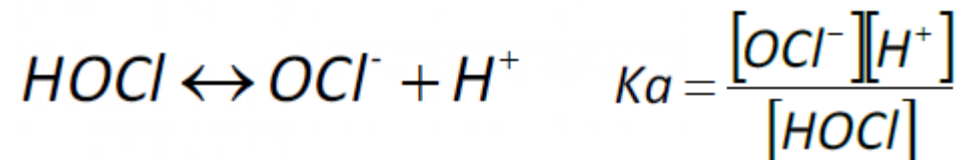
$$[\text{HClO}] = \frac{C_T \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \Leftrightarrow \alpha_0 = \frac{[\text{HClO}]}{C_T} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{ClO}^-] = \frac{C_T \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \Leftrightarrow \alpha_1 = \frac{[\text{ClO}^-]}{C_T} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

Όπου α_0 και α_1 τα κλάσματα ιονισμού του HClO και του ClO^- αντίστοιχα.

Υπενθύμιση: Κλάσματα ιονισμού και Διαγράμματα κατανομής

Κλάσμα της ολικής συγκέντρωσης, C_T , κάθε χημικού είδους σε διάφορα pH.

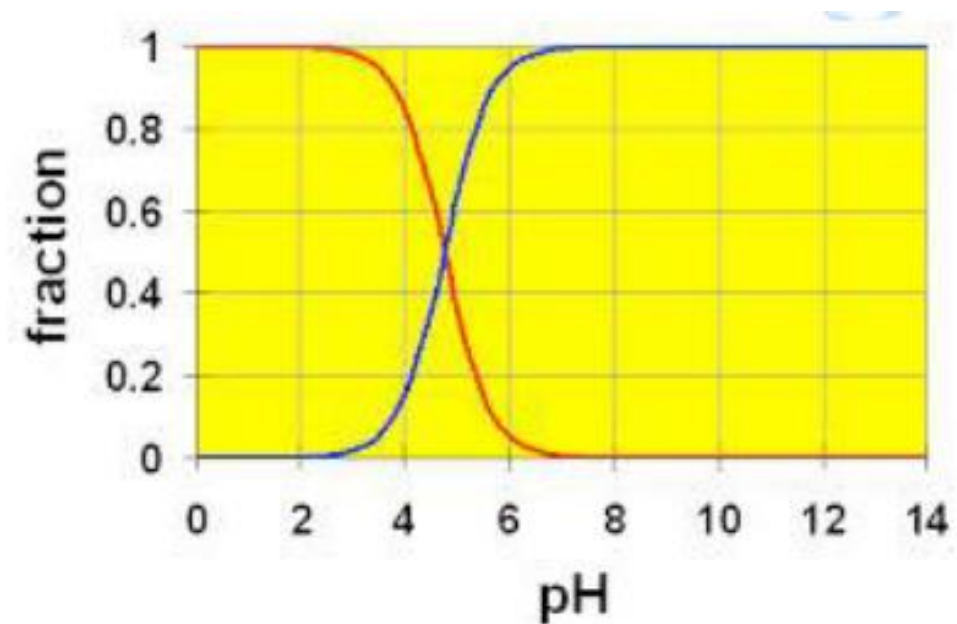


$$C_T = [HOCl] + [OCl^-] = [HOCl] + \frac{K_a[HOCl]}{[H^+]}$$

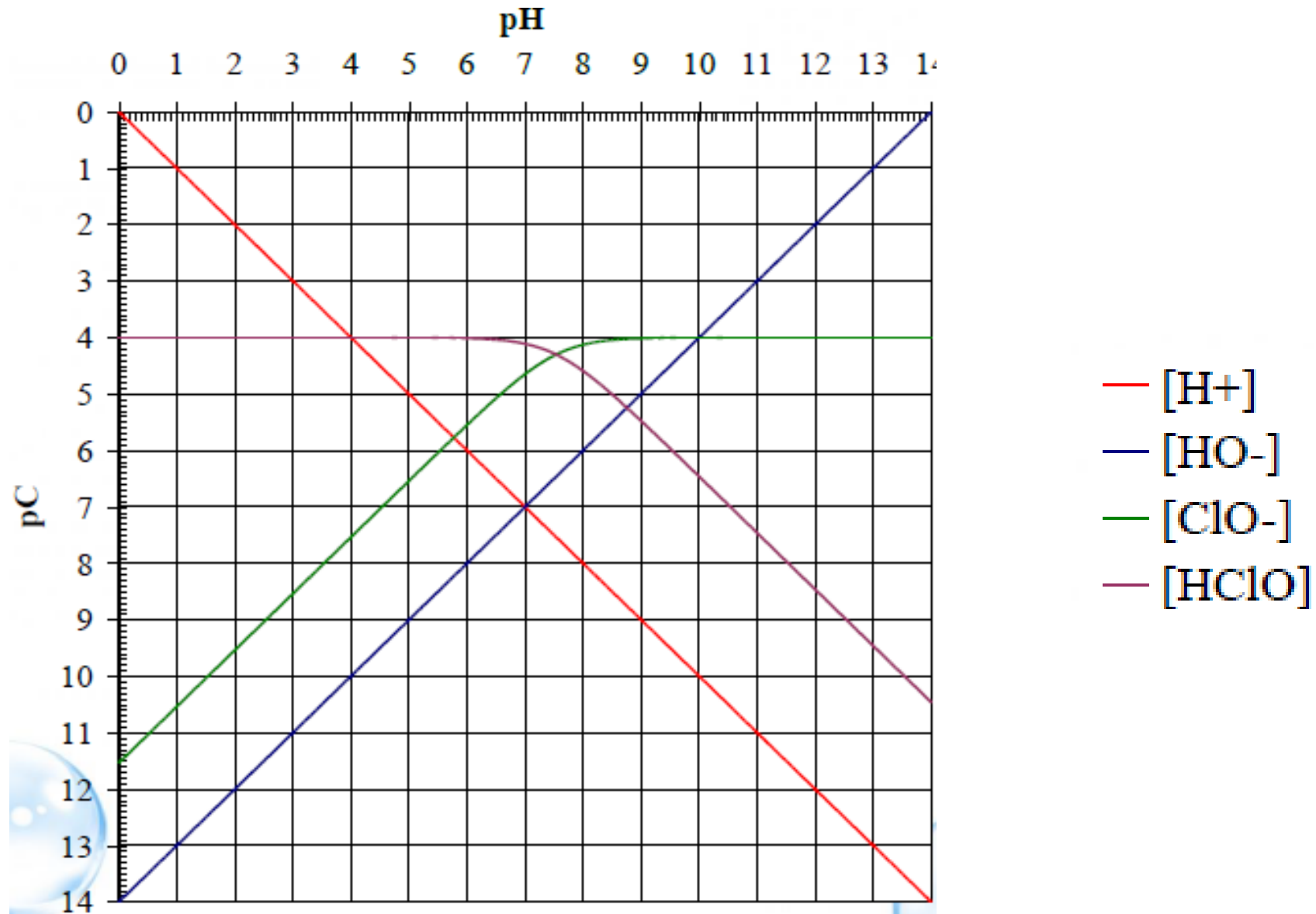
$$C_T = [HOCl] + [OCl^-] = \frac{[OCl^-][H^+]}{K_a} + [OCl^-]$$

$$a_o = \frac{[HOCl]}{C_T} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

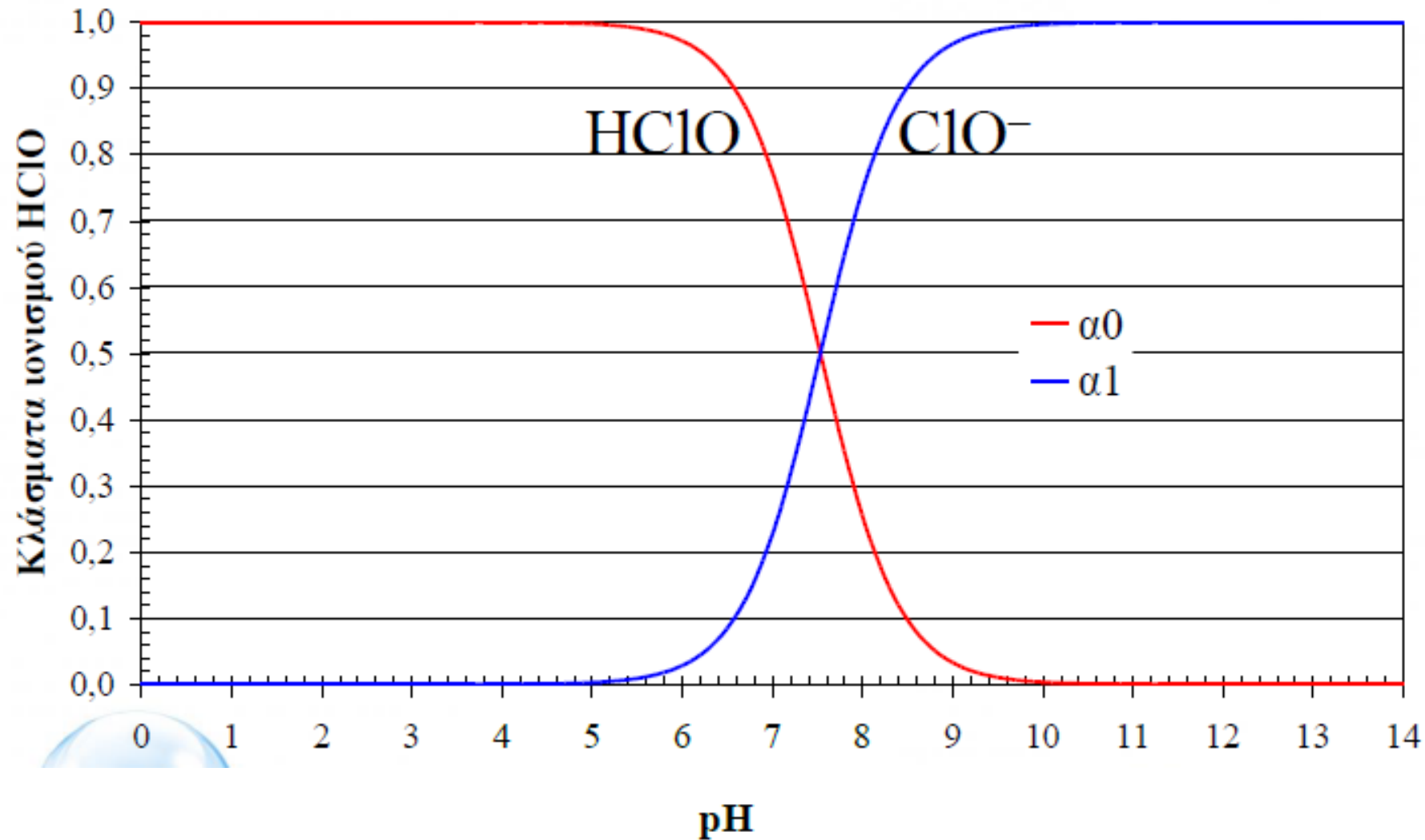
$$a_o = \frac{[OCl^-]}{C_T} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$



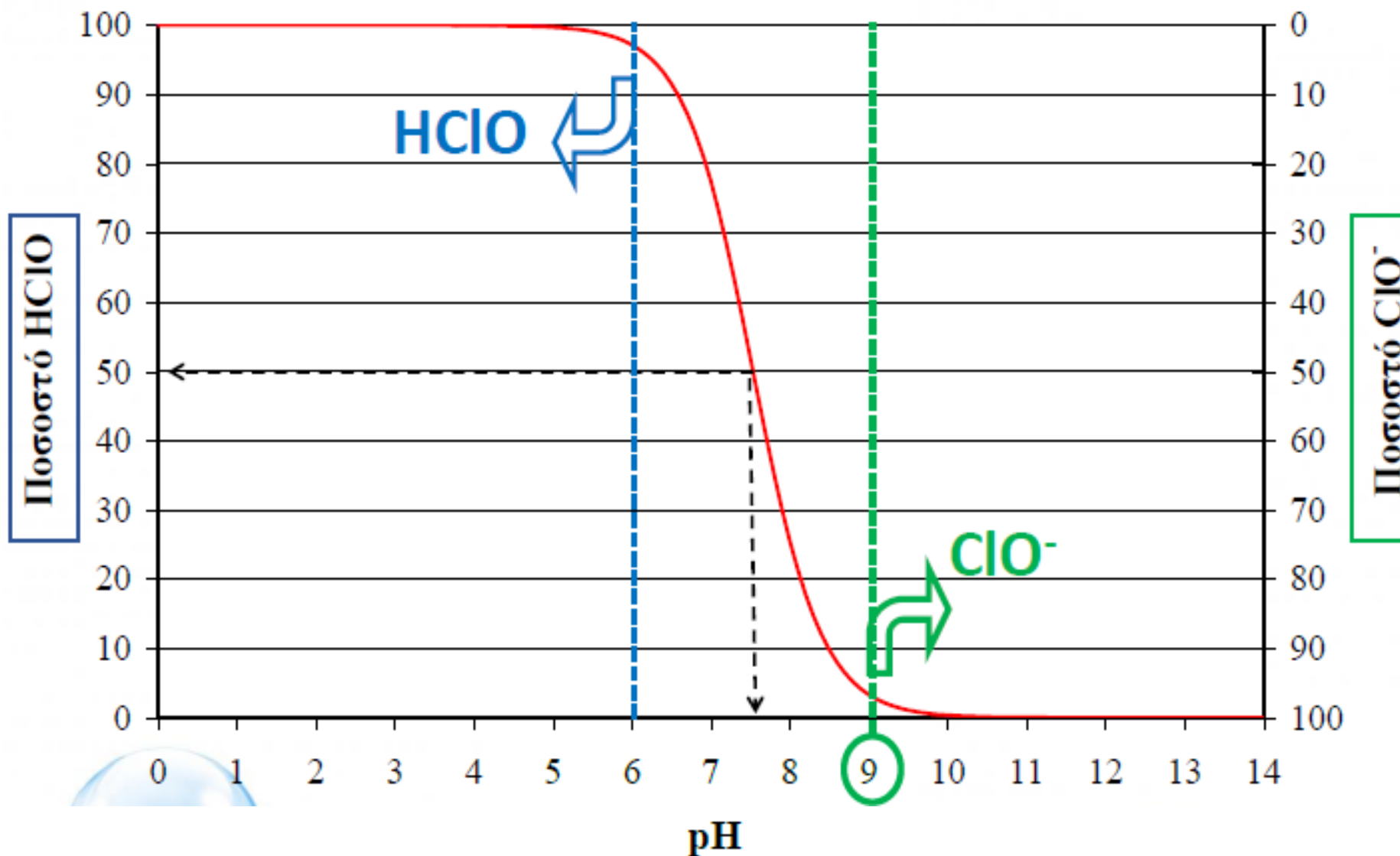
Διάγραμμα pC-pH του HClO στους 25°C



Κλάσματα ιονισμού του HClO στους 25°C



Κλάσματα ιονισμού του HClO στους 25°C

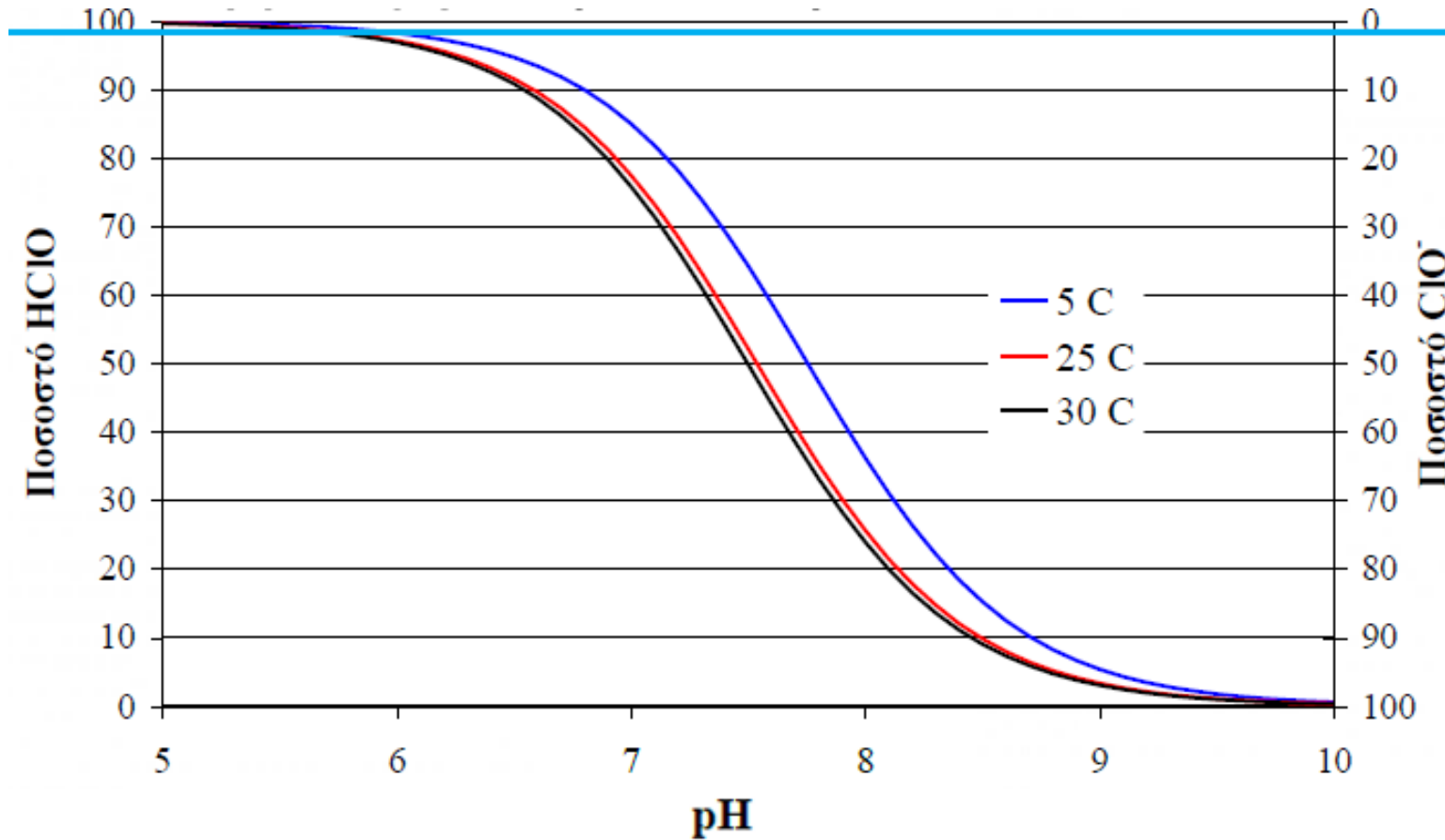




Οι δύο αυτές μορφές χλωρίου, υποχλωριώδες οξύ (HClO) και υποχλωριώδες ανιόν (ClO^-), αποτελούν το **ελεύθερο διαθέσιμο ή ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο** (residual free chlorine), με το υποχλωριώδες οξύ να θεωρείται έως και 300 φορές πιο αποτελεσματικό απολυμαντικό από το υποχλωριώδες ανιόν.

- ελεύθερο χλώριο εφαρμόζεται ως αέριο ή υγρό (2,48 φορές πιο βαρύ από τον αέρα και 1,44 από το νερό)
- ισχυρό οξειδωτικό
- σχηματίζει υπολείμματα
- σχηματίζει παρα-προϊόντα
- απαιτεί συγκεκριμένο pH για να δράσει

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH/ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ



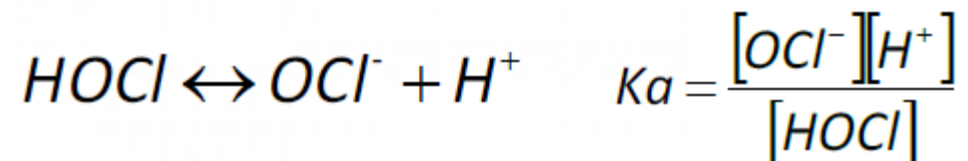
pH<5: επικρατεί HOCl , πχ όσο πιο μικρό το pH τόσο πιο μεγάλη η συγκέντρωση του Cl_2 .

pH 5-10: και τα δύο παρόντα

pH>5: η συγκέντρωση του OCl^- αυξάνει μέχρι να γίνει 100% σε pH 10.

Καλύτερο εύρος pH για χλωρίωση: **6-8**

- το pH του νερού πρέπει αν είναι <7 για την αποφυγή ιονισμού του HOCl
- για μια ορισμένη τιμή pH κατά την μείωση της θερμοκρασίας αυξάνεται το ποσοστό του HClO .
- Άρα η μείωση της θερμοκρασία αυξάνει την απολυμαντική ικανότητα του διαλύματος.



Θερμοκρασία, °C	pK _a	K _a
5	7,754	1,762 · 10 ⁻⁸
10	7,690	2,042 · 10 ⁻⁸
15	7,633	2,329 · 10 ⁻⁸
20	7,582	2,618 · 10 ⁻⁸
25	7,537	2,904 · 10 ⁻⁸
30	7,497	3,184 · 10 ⁻⁸

- Τα λύματα περιέχουν **ανόργανα ιόντα και ενώσεις** όπως Fe^{+2} , Mn^{+2} , NO_2^- , H_2S , SO_3^{2-} , τα οποία αντιδρούν άμεσα με μία ποσότητα υποχλωριώδους οξέος και υποχλωριώδους ανιόντος, γνωστή ως **απαίτηση σε χλώριο**
- Οι ανόργανες αυτές ουσίες είναι αναγωγικά μέσα και κατά την αντίδρασή τους με το ελεύθερο χλώριο οξειδώνονται σε Fe^{+3} , Mn^{+4} , NO_3^- , S , SO_4^{2-} , αντίστοιχα, ενώ τα υποχλωριώδη μετατρέπονται σε ιόντα χλωρίου, Cl^- , προϊόν σταθερό χωρίς καμία απολυμαντική αξία

Στα υγρά απόβλητα και στο νερό οι κυριότερες **ανόργανες ενώσεις του αζώτου** οι οποίες απαντώνται είναι:

- η αμμωνία NH_3 ,
- τα νιτρικά ιόντα NO_3^- ,
- τα νιτρώδη ιόντα NO_2^- .

Αντίστοιχα, οι κυριότερες κατηγορίες **οργανικών ενώσεων του αζώτου** οι οποίες απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα είναι: οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα, η ουρία.

Κατά την επεξεργασία των υγρών αστικών αποβλήτων, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού αζώτου είτε απομακρύνεται με καθίζηση είτε μετατρέπεται σε αμμωνία.

- Στα φυσικά νερά οι συγκεντρώσεις των αζωτούχων $< 1 \text{ mg/L}$.
- Στα υγρά αστικά απόβλητα συνήθως περιέχονται σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου ($15\text{-}40 \text{ mg/L}$) και οργανικού αζώτου ($5\text{-}15 \text{ mg/L}$). Κατά την επεξεργασία των αποβλήτων, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού αζώτου είτε απομακρύνεται με καθίζηση είτε μετατρέπεται σε αμμωνία.
- Η αμμωνία μπορεί να μετατραπεί είτε μερικώς είτε πλήρως σε νιτρικά ιόντα NO_3 (νιτροποίηση, nitrification), ενώ τα νιτρικά ιόντα με τη σειρά τους μπορούν να αναχθούν σε μοριακό άζωτο N_2 , (απονιτροποίηση, denitrification)
- Παρά την επεξεργασία για την βιολογική απομάκρυνση του αζώτου η οποία ενδεχομένως εφαρμόζεται, συνήθως στις εκροές των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων περιέχεται τόσο αμμωνία όσο και οργανικό άζωτο

Η αμμωνία, NH_3 , στα νερά/λύματα βρίσκεται σε ισορροπία με το αμμωνιακό ιόν, NH_4^+ , σύμφωνα με τη σχέση:



- $\text{pK}_a = 9,24$ στους 25°C
- Κύρια πηγή του NH_4^+ στα αστικά λύματα είναι η ουρία (NH_2CONH_2).
- Μικρότερες ποσότητες μπορούν να προέλθουν από απόβλητα βιομηχανικών μονάδων οι οποίες καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας ή από λιπάσματα.

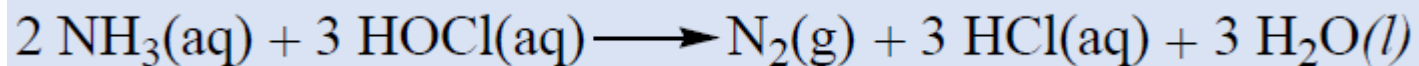
Το υποχλωριώδες οξύ ως ισχυρό οξειδωτικό μέσο αντιδρά άμεσα με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγονται τρεις τύποι χλωραμινών σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

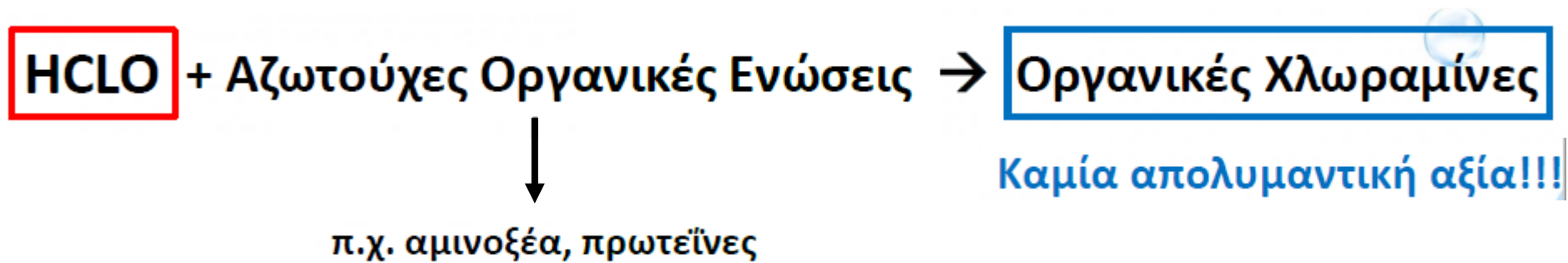


Οι χλωραμίνες έχουν μικρότερη απολυμαντική δράση από το ελεύθερο χλώριο (400 φορές κάτω), ωστόσο έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι αποτελεσματικές και σε $\text{pH} > 10$.

- Οι χλωραμίνες έχουν μικρότερη απολυμαντική δράση από το ελεύθερο χλώριο, ωστόσο έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι αποτελεσματικές και σε τιμές $\text{pH} > 10$.
- Αυτές οι μορφές του χλωρίου είναι γνωστές ως **δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο** (residual combined chlorine).

Το υποχλωριώδες οξύ μπορεί επίσης να αντιδράσει με περίσσεια αμμωνίας και να οδηγήσει στο σχηματισμό μοριακού αζώτου N_2 :





Αυτές οι μορφές του χλωρίου (χλωραμίνες & οργανικές χλωραμίνες) είναι γνωστές ως δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο (residual combined chlorine)

Οι αντιδράσεις του χλωρίου με την αμμωνία μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα και ανταγωνιστικά, επομένως τα είδη χλωραμίνης που θα σχηματιστούν εξαρτώνται από

- το pH
- η θερμοκρασία
- ο χρόνος επαφής αμμωνίας και υποχλωριώδους οξέος, και
- οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων (μοριακή αναλογία χλώριο/αμμωνία, Cl_2/NH_3)

Γενικά: υψηλός λόγος Cl_2/NH_3 , χαμηλές θερμοκρασίες, και χαμηλό pH ευνοούν το σχηματισμό της διχλωραμίνης

$\text{pH} > 8,5$ → μονοχλωραμίνη

$5,5 < \text{pH} < 8,5$ → μονο- & δι-χλωραμίνη

$4,5 < \text{pH} < 5,5$ → διχλωραμίνη

$\text{pH} < 4,5$ → τριχλωραμίνη

Πλεονεκτήματα

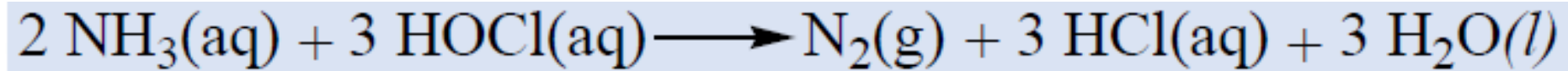
- πιο αποτελεσματικές από ότι το χλώριο μόνο του
- προλαμβάνει οσμές και άσχημες γεύσεις
- νερό επεξεργασμένο χλωραμίνες προκαλεί λιγότερο ερεθισμό στα μάτια και οσμές
- δεν υπάρχει κίνδυνος υπερδοσολόγησης
- απαιτείται λιγότερο χλώριο

- Όταν η τιμή της αναλογίας moles είναι μέχρι 1:1, σχηματίζεται η μονο και διχλωραμίνη με τις σχετικές τους συγκεντρώσεις να είναι συνάρτηση του pH.
- Περαιτέρω αύξηση του λόγου moles χλώριο/αμμωνία έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό τριχλωραμίνης ή ακόμα και οξείδωση της αμμωνίας σε άζωτο

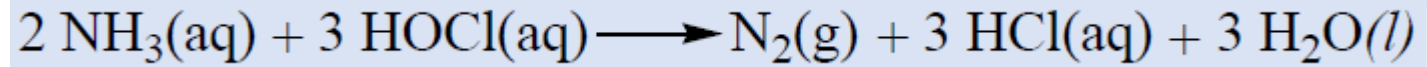
Molar Ratio $\text{Cl}_2:\text{NH}_4^+$	[Διχλωραμίνη/Μονοχλωραμίνη] pH		
	6	7	8
0.1	0.13	0.014	1E-03
0.3	0.389	0.053	5E-03
0.5	0.668	0.114	0.013
0.7	0.992	0.213	0.029
0.9	1.392	0.386	0.082
1.1	1.924	0.694	0.323
1.3	2.700	1.254	0.911
1.5	4.006	2.343	2.039
1.7	6.875	4.972	4.698
1.9	20.485	18.287	18.028

° From U.S. EPA (1986).

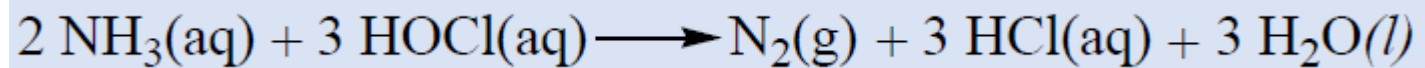
Πρακτικά, σε αναλογίες moles χλωρίου/αμμωνίας $> 1,5:1$ η αμμωνία οξειδώνεται προς σχηματισμό μοριακού αζώτου N_2 αντίδραση σημείου καμπής (breakpoint reaction)



Αντίδραση σημείου καμπής (breakpoint reaction)



- Μετά από κάποια δόση χλωρίου, οξειδώνεται το άζωτο της αμμωνίας προς μοριακό άζωτο με απώλεια χλωρίου προς χλωριόντα.
- Το προστιθέμενο χλώριο προκαλεί την αναγωγή και του χλωρίου, που είναι ήδη συνδεδεμένο με την αμμωνία στην χλωραμίνη και επομένως τη συνολική μείωση του ελεύθερου και συνδεδεμένου χλωρίου.
- Η μείωση αυτή συνεχίζεται μέχρι την πλήρη οξείδωση της αμμωνίας, οπότε νέα προσθήκη χλωρίου προκαλεί αύξηση του υπολειμματικού χλωρίου.
- Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χλωρίωση πλήρους οξείδωσης (**break point chlorination**).
- Απαιτεί μοριακή αναλογία 1,5:1 (στην πραγματικότητα 2:1)



- Η χλωρίωση πλήρους οξείδωσης μειώνει το pH γιατί τόσο κατά την υδρόλυση του χλωρίου όσο και κατά την οξείδωση του αζώτου ελευθερώνονται πρωτόνια



ΜΟΡΦΕΣ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ/ΥΑ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ

Ελεύθερο, δεσμευμένο και ολικό χλώριο:

i. ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο = $[\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]$

ii. δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο = $[\text{NH}_2\text{Cl}] + [\text{NHCl}_2] + [\text{NCl}_3]$

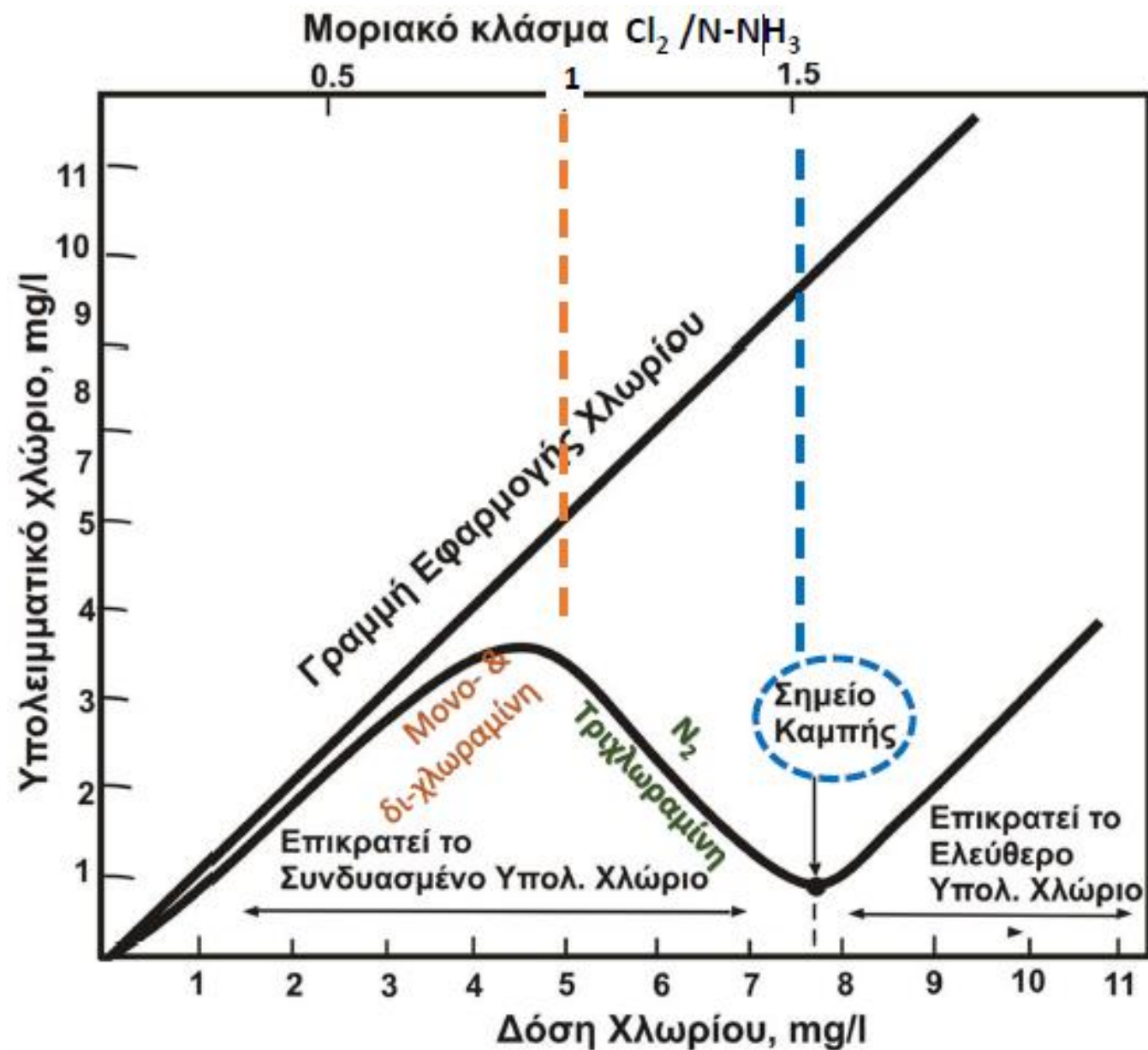
iii. ολικό (υπολειμματικό) χλώριο {

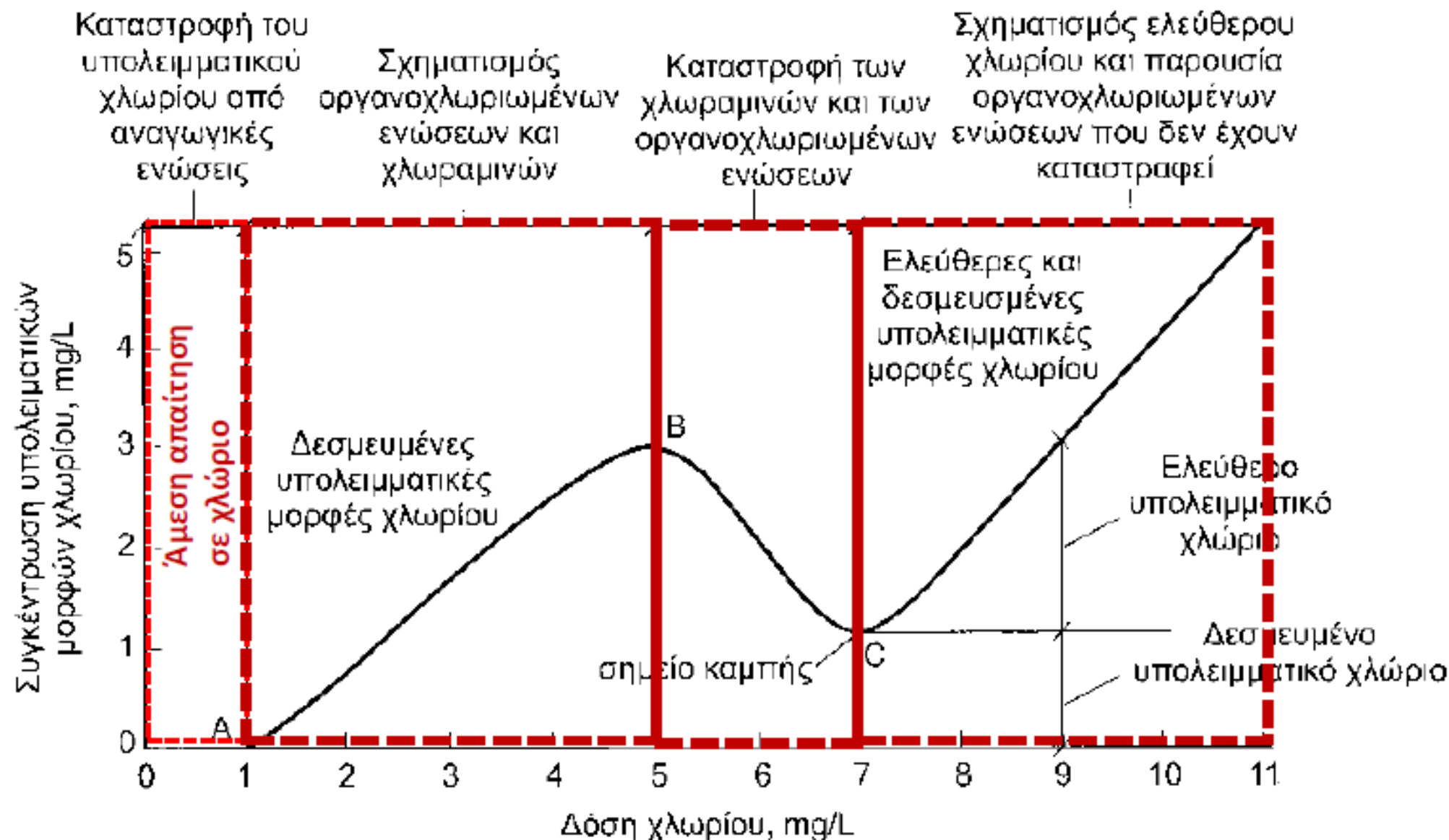
ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο

+

δεσμευμένο υπολειμματικό χλώριο

ΚΑΜΠΥΛΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ





Όταν εξαντληθεί όλη η αμμωνία, το υποχλωριώδες οξύ οξειδώνει την μονοχλωραμίνη



Η αντίδραση αυτή δείχνει ότι μετά από κάποια δόση χλωρίου οξειδώνεται το άζωτο της αμμωνίας προς μοριακό άζωτο με απώλεια χλωρίου προς χλωριόντα.

Επίσης δείχνει ότι το προστιθέμενο χλώριο προκαλεί την αναγωγή και του χλωρίου, που είναι ήδη συνδεδεμένο με την αλβωνία στην χλωραμίνη και άρα στη συνολική μείωση του ελεύθερου και συνδεδεμένου χλωρίου.

Η μείωση αυτή συνεχίζεται μέχρι την πλήρη οξείδωση της αμμωνίας, οπότε νέα προσθήκη χλωρίου προκαλεί αύξηση του υπολειμματικού χλωρίου (=break point chlorination)

Οι πιθανές αντιδράσεις που εξηγούν την εξαφάνιση των χλωραμινών κατά το σημείο καμπής της χλωρίωσης και τον σχηματισμό του N_2 , είναι οι παρακάτω:



Έτσι, προκύπτει η ολική αντίδραση από την άθροιση των παραπάνω εξισώσεων που είναι η εξής:



ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ (ClO₂)

- Δημιουργείται με την ανάμιξη διαλυμάτων χλωριώδους νατρίου και χλωρίου



- Ισχυρό απολυμαντικό έναντι βακτηρίων και ιών σε ένα μεγάλο εύρος pH (η πιο μοντέρνα και δραστικότερη μέθοδος)
- Σχηματίζει ένα ελαφρό υπόλειμμα στο σύστημα διανομής
- Δεν αντιδρά με το άζωτο για το σχηματισμό χλωραμινών
- Δεν αντιδρά με οργανικό υλικό για το σχηματισμό τριαλομεθάνιων (THM)
- Υψηλό κόστος: παράγεται επί τόπου - άμεση κατανάλωση
- Τείνει να δημιουργεί χλωρικό και χλωριώδες ιόν, που είναι τοξίνες
- Χρησιμοποιείται και για τον έλεγχο της γεύσης και οσμών

ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ (ClO_2)

- Παραμένει στο νερό διαλυμένο, σε αντίθεση με το αέριο χλώριο που αντιδρά με αυτό
- Ως αέριο είναι ασταθές και έχει την τάση για εκρηκτική διάσπαση.
- Γι' αυτό θα πρέπει πάντα ο αέρας πάνω από ένα πυκνό διάλυμα ClO_2 να απομακρύνεται, έτσι που να μην μπορεί να φθάσει σε εκρηκτική συγκέντρωση

Πλεονεκτήματα

- δεν λαμβάνει χώρα παραγωγή αλογονομένων μεθανίων
- χρειάζεται λιγότερη ώρα για να δράσει (μερικά λεπτά)
- δρα αποδεδειγμένα ενάντια και στους ιούς
- δεν προκαλεί ξένες οσμές και γεύσεις

Μειονεκτήματα

- κατά την οξείδωση, ένα σημαντικό μέρος σχηματίζει ξανά χλωριώδες ιόν, το οποίο είναι τοξικό και απαγορεύεται να υπάρχει στο νερό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0,2 mg/L
- Κόστος επένδυσης πολύ μεγαλύτερο από αντίστοιχη μονάδα χλωρίου
- δεν είναι εύκολο να βρεθεί παντού το χλωριώδες νάτριο και χρειάζεται η αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων του άλατος αυτού - κίνδυνος, διότι το χλωριώδες νάτριο μπορεί να αναφλεγεί κατά την επαφή του με καύσιμο οργανικό υλικό, πχ ξύλο ή χαρτί
- περίπλοκη εγκατάσταση παραγωγής: δοσομετρικές αντλίες για αραιώση και εισαγωγή των συστατικών στον χώρο αντίδρασης
- ρυθμιστική δεξαμενή στο κύριο ρεύμα νερού

1. Απλή χλωρίωση (plain chlorination)

- Εφαρμογή χλωρίου στο ανεπεξέργαστο νερό πριν αυτό εισέλθει στο σύστημα διανομής
- Μερικές φορές προσθήκη σε δεξαμενές για τον έλεγχο ανάπτυξης άλγης, οργανικού υλικού κλπ
- Μπορεί να εφαρμοστεί για νερά με θολότητα 20-30 NTU
- Δόση 0,5-1 ppm

2. Προ-χλωρίωση (pre-chlorination)

- Το χλώριο εφαρμόζεται πριν την επεξεργασία, ειδικά πριν τη διήθηση
 - Μερικές φορές προστίθεται πριν τη δεξαμενή καθίζησης
- πλεονεκτήματα
- Μειώνει το βακτηριακό φορτίο στη διήθηση
 - Μειώνει την απαιτούμενη ποσότητα κροκιδωτικού
 - Ελέγχει την ανάπτυξη αλγών
 - Εξαλείφει οσμές και γεύση

3. Μετα-χλωρίωση (post-chlorination)

- Προσθήκη χλωρίου μετά την επεξεργασία, πχ μετά τη διήθηση
- Προστίθεται πριν το νερό εισέλθει στο σύστημα διανομής

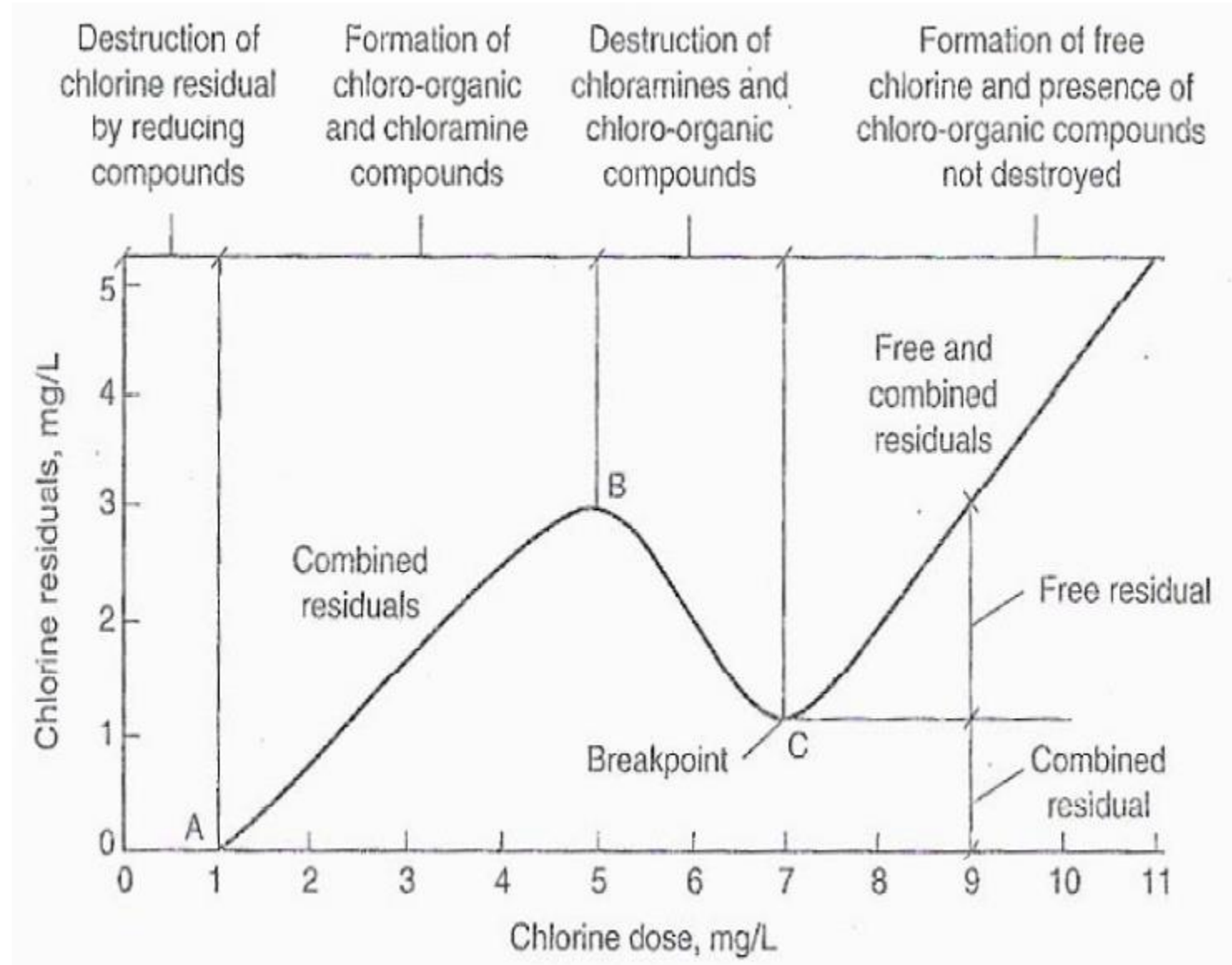
4. Διπλή χλωρίωση (double chlorination)

- Εφαρμογή χλωρίου σε δύο ή περισσότερα σημεία στη διεργασία καθαρισμού
- Συνήθως προστίθεται:
 - πριν τη δεξαμενή καθίζησης
 - μετά το στάδιο της διήθησης (όταν το νερό είναι πολύ μολυσμένο)

5. Χλωρίωση σημείου καμπής (break point chlorination)

- Όταν προστίθεται το χλώριο, αντιδρά πρώτα με αναγωγικές ενώσεις όπως πχ Fe^{+2} , Mn^{+2} , NO_2^- , και το χλώριο ανάγεται στο μη αποτελεσματικό Cl^- (από το σημείο 0 στο σημείο A)
- Όταν προστίθεται περισσότερο χλώριο, αντιδρά με την NH_3 και σχηματίζει χλωραμίνες (σημείο A στο B)
- Όταν προστίθεται περισσότερο χλώριο, μερικές χλωραμίνες οξειδώνονται σε αέριο άζωτο και το χλώριο ανάγεται στο μη αποτελεσματικό Cl^- (από το σημείο B στο σημείο C)
- Συνεχιζόμενη προσθήκη χλωρίου θα παράξει ελεύθερο χλώριο (σημείο C), που καλείται σημείο καμπής.

5. Χλωρίωση σημείου καμπή (break point chlorination)



6. Υπερ χλωρίωση (super chlorination)

- Προστίθεται το χλώριο πέρα από το σημείο καμπής.
- Γίνεται μετά τη διήθηση με χρόνο επαφής 30-60 λεπτά.
- Εφαρμόζεται όταν υπάρχουν επιδημίες.

7. Αποχλωρίωση (dechlorination)

- Η διεργασία για την απομάκρυνση της περίσσειας χλωρίου από το νερό
- Μπορεί να επιτευχθεί με αερισμό ή χρησιμοποιώντας χημικά όπως θειοθειικό νάτριο (sodium thiosulphate), διθειικό νάτριο (sodium bisulphate), θειώδες νάτριο (sodium sulphite), ενεργός άνθρακας (activated carbon), κάλιο (potassium), υπερμαγγανικό (permanganate)

Με βάση την οξειδωτική ικανότητα των απολυμαντικών ισχύει ότι:

- 1 mol των χημικών ειδών HOCl , OCl^- , NaOCl και NH_2Cl έχει την ίδια οξειδωτική ικανότητα με 1 mol Cl_2
Άρα, 1 mol των χημικών ειδών HOCl , OCl^- , NaOCl και NH_2Cl περιέχει 1 mol διαθέσιμου Cl_2 .
- 1 mol των χημικών ειδών Ca(OCl)_2 και NHCl_2 έχει την ίδια οξειδωτική ικανότητα με 2 mol Cl_2
Άρα, 1 mol των χημικών ειδών Ca(OCl)_2 και NHCl_2 περιέχει 2 mol διαθέσιμου Cl_2 .
- 1 mol NCl_3 έχει την ίδια οξειδωτική ικανότητα με 3 mol Cl_2 .
- Άρα, 1 mol NCl_3 περιέχει 3 mol διαθέσιμου Cl_2 .

Τα ισοδύναμα χλωρίου τα οποία είναι διαθέσιμα για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων οξείδωσης ονομάζονται διαθέσιμο χλώριο (available chlorine).

- Δηλαδή, ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 1 mol/L NaOCl είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με ένα άλλο διάλυμα το οποίο περιέχει 1 mol/L Cl_2 .
- Επίσης, ένα διάλυμα το οποίο περιέχει $1 \text{ mol/L Ca(OCl)}_2$ είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με ένα άλλο διάλυμα το οποίο περιέχει 2 mol/L Cl_2 .
- Ομοίως, ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 1 mol/L NCl_3 είναι ισοδύναμο ως προς την οξειδωτική του ικανότητα με ένα άλλο διάλυμα το οποίο περιέχει 3 mol/L Cl_2 .