

Βιολογικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Μάθημα 3

Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού και λυμάτων

Τυπικά συστατικά φυσικών υδατικών πόρων

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών διαχωρίζονται σε φυσικά, χημικά και μικροβιολογικά.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν: οσμή, χρώμα, θερμοκρασία, περιεκτικότητα στερεών, πυκνότητα, θολερότητα, και ειδική αγωγιμότητα.

Τα χημικά χαρακτηριστικά μπορούν επιπλέον να ταξινομηθούν σε ανόργανα και οργανικά.

Πίνακας 3.1: Ανόργανα τυπικά συστατικά φυσικών νερών

Κατιόντα		Ανιόντα		Ουδέτερα
Ασβέστιο	Ca ²⁺	Δισανθρακικά (Υδρογονοανθρακικά)	HCO ₃ ⁻	Οξείδιο του SiO ₂ Πυριτίου
Μαγνήσιο	Mg ²⁺	Θειικά	SO ₄ ²⁻	
Νάτριο	Na ⁺	Χλωριόντα	Cl ⁻	
Κάλιο	K ⁺	Νιτρικά	NO ₃ ⁻	
Μαγγάνιο	Mn ²⁺	Φωσφορικά	PO ₄ ³⁻	
Μόλυβδος	Pb ²⁺	Φθοριόντα	F ⁻	
Χαλκός	Cu ²⁺			
Σίδηρος	Fe ²⁺			

Τα οργανικά συστατικά των φυσικών νερών προέρχονται από την αποσύνθεση φυτικής και ζωικής ύλης και διάφορες συνθετικές ουσίες όπως τα κοινά διαλυτικά, απορρυπαντικά, εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα. Επίσης, στο νερό μπορούν να βρεθούν οργανικά χημικά που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία και μεταφορά του νερού, όπως διάφορα παραπροϊόντα που δημιουργούνται κατά την απολύμανση του νερού με χλώριο.

Η ραδιενέργεια στα φυσικά νερά είναι πιθανόν να οφείλεται σε φυσικά αίτια ή και σε ανθρωπογενείς λόγους.

Οι μικροοργανισμοί που είναι δυνατόν να υπάρχουν στο νερό είναι:

Βακτήρια (μονοκυτταρικοί οργανισμοί με μέγεθος 0,2-5 μm),

Ιοί (δεν είναι κύτταρα, αλλά σωματίδια με μέγεθος 10-400 nm, αναπαράγονται μόνο μέσα σε ζωντανά κύτταρα) και

Πρωτόζωα (μονοκυτταρικοί οργανισμοί με μέγεθος 10-100 μm, ικανά να κινούνται).

Φυσικά Χαρακτηριστικά

Εφαρμογή ηλεκτρικής ουδετερότητας

Βάσει της αρχής της ηλεκτρικής ουδετερότητας, στα νερά, το άθροισμα των θετικών φορτίων πρέπει πάντα να ισούται με το άθροισμα των αρνητικών φορτίων:

$$\sum[\text{Κατιόντα (meq/L)}] = \sum[\text{Ανιόντα (meq/L)}]$$

Η ανάλυση ενός υδατικού διαλύματος μπορεί να ελεγχθεί με τον υπολογισμό των δυο αθροισμάτων, η **διαφορά** των οποίων **δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 5%**.

Παράδειγμα 3.1

Τα αποτελέσματα χημικής ανάλυσης ενός δείγματος υπόγειου νερού δίνονται στον Πίνακα Π3.1.

Πίνακας Π3.1: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης

Κατιόντα	(mg/L)	Ανιόντα	(mg/L)	Ουδέτερα	(mg/L)
Ασβέστιο, Ca ²⁺	1,0	Δισανθρακικά, HCO ₃ ⁻	1315	Διοξείδιο του πυριτίου, SiO ₂	40
Μαγνήσιο, Mg ²⁺	1,0	Θειικά, SO ₄ ²⁻	59		
Νάτριο, Na ⁺	550,0	Χλωριόντα, Cl ⁻	45		
Κάλιο, K ⁺	3,5	Φθοριόντα, F ⁻	0,25		
Σίδηρος, Fe ²⁺	8,7				

Χρησιμοποιώντας την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας ζητείται να ελεγχθεί κατά πόσον ακριβής είναι η ανάλυση του δείγματος.

Λύση:

Μετατρέπουμε τις συγκεντρώσεις από mg/L σε meq/L και υπολογίζουμε το άθροισμα των κατιόντων (βλέπε Πίνακα Π3.1α) και ανιόντων(βλέπε Πίνακα Π3.1β). Τα τυπικά βάρη των ιόντων ισοδυναμούν με τα ατομικά τους βάρη, τα οποία δίνονται στον Περιοδικό Πίνακα (Κεφάλαιο 12, Πίνακας 12.2).

Πίνακας Π3.1α: Άθροισμα κατιόντων

Κατιόντα	(mg/L)	Τυπικό βάρος	Σθένος	Ισοδύναμο Βάρος (I.B.)	(meq/L)
Ca ²⁺	1,0	40,08	2	20,04	0,05
Mg ²⁺	1,0	24,30	2	12,15	0,08
Na ⁺	550,0	22,99	1	22,99	23,92
K ⁺	3,5	39,10	1	39,10	0,09
Fe ²⁺	8,7	55,85	2	27,92	0,31
Άθροισμα κατιόντων					24,45

Πίνακας Π3.1β: Άθροισμα ανιόντων

Ανιόντα	(mg/L)	Τυπικό βάρος	Σθένος	Ισοδύναμο Βάρος (I.B.)	(meq/L)
HCO ₃ ⁻	1315	61,02	1	61,02	21,55
SO ₄ ²⁻	59	96,07	2	48,03	1,23
Cl ⁻	45	35,45	1	35,45	1,27
F ⁻	0,25	19,00	1	19,00	0,01
Άθροισμα ανιόντων					24,06

Το άθροισμα των κατιόντων είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ανιόντων κατά 24,45-24,06=0,39 meq/L ή περίπου 1,6% το οποίο είναι μικρότερο του 5%. Ως εκ τούτου η ανάλυση θεωρείται σωστή. •

Θολερότητα (turbidity)

Η θολερότητα ή **απουσία διαύγειας** ενός φυσικού νερού προκαλείται από τα διάφορα στερεά οργανικά και ανόργανα **σωματίδια** τα οποία αιωρούνται στο νερό.

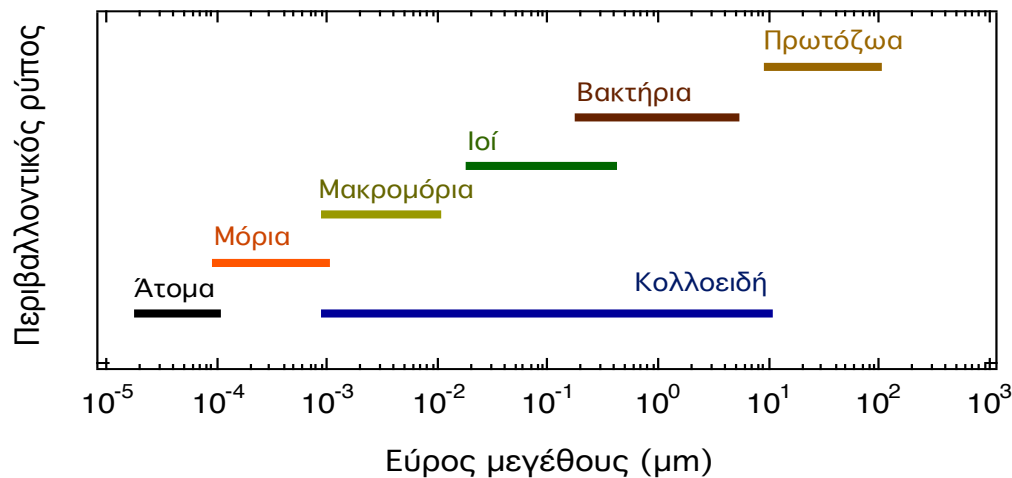
Τα συνηθέστερα **αιωρούμενα σωματίδια** στα φυσικά νερά είναι διάφορα **κολλοειδή**, τα οποία έχουν μέγεθος από 1 nm μέχρι και 10 μm .

Η μεγάλη **θολερότητα στα φυσικά νερά** δεν είναι επιθυμητή για τρεις λόγους:

(α) **αισθητικούς λόγους** – το κοινό έχει συνδέσει την ύπαρξη μεγάλης θολερότητας στο πόσιμο νερό με την πιθανή μόλυνση του με επικίνδυνα για την υγεία συστατικά,

(β) είναι **δυσκολότερος** και ακριβότερος ο **καθαρισμός** του νερού σε πορώδεις κλίνες διήθησης, και

(γ) **δυσκολεύεται η απολύμανση** του νερού με χλώριο, όζον ή υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί μπορεί να περικυκλωθούν από τα διάφορα αιωρούμενα σωματίδια και ως εκ τούτου να προστατευθούν.

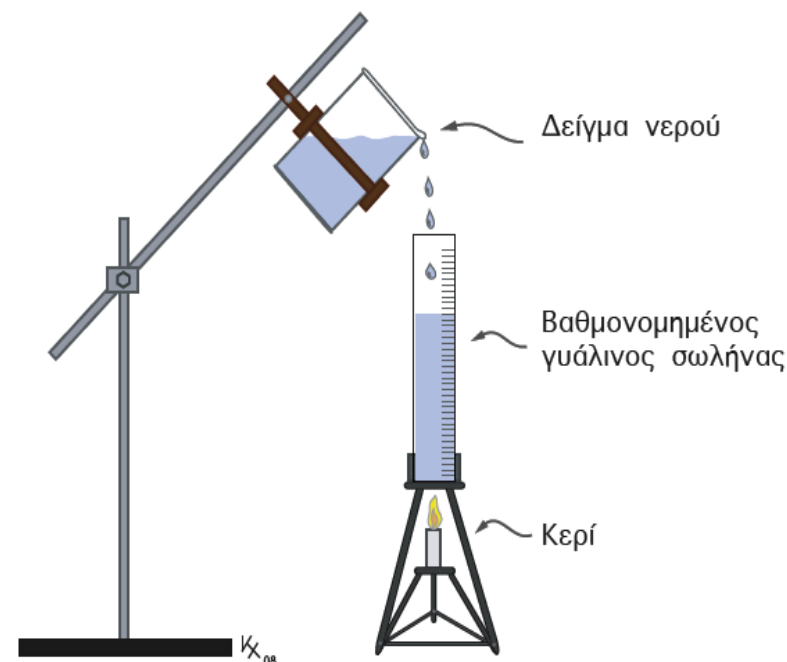


Εύρος μεγέθους
διάφορων
περιβαλλοντικών
ρύπων.

Η μέτρηση της θολερότητας ενός δείγματος νερού προσδιορίζεται με το θολερόμετρο Jackson ([Jackson candle turbidimeter](#)) και εκφράζεται σε μονάδες θολερότητας Jackson (JTU, Jackson Turbidity Units).

Το θολερόμετρο Jackson αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα με κλίμακα βαθμών JTU ο οποίος τοποθετείται πάνω από ένα αναμμένο κερι. Το δείγμα του νερού χύνεται σιγά-σιγά μέσα στο γυάλινο σωλήνα έως ότου η φλόγα του κεριού να μη φαίνεται πλέον από την πάνω επιφάνεια του νερού (κοιτάζοντας προς τα κάτω). Η επιφάνεια του νερού στο γυάλινο σωλήνα ορίζει τους βαθμούς θολερότητας του υδατικού δείγματος στην κλίμακα των μονάδων JTU. Η φλόγα σταματάει να είναι ορατή όταν, λόγω της απορρόφησης και σκέδασης του φωτός από τα αιωρούμενα στο νερό σωματίδια, η φωτεινή ακτινοβολία του κεριού παύει να είναι ευθύγραμμη. Οι Brownian κινήσεις των αιωρούμενων σωματιδίων συνεισφέρουν σημαντικά στη σκέδαση του φωτός.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα [πόσιμα νερά](#) έχουν θολερότητα μικρότερη από [1 JTU](#).



Για αρκετά διαυγή νερά η μέτρηση της θολερότητας μετράται με τα [νεφελομετρικά θολερόμετρα](#) σε μονάδες NTU (Nephelometric Turbidity Units). Τα νεφελόμετρα υπολογίζουν τη θολερότητα από την ένταση του φωτός που σκεδάζεται σε γωνία 90° από τα αιωρούμενα στο νερό σωματίδια.

Ειδική αγωγιμότητα (*specific conductance*)

Η ειδική αγωγιμότητα ενός υδατικού διαλύματος προσδιορίζει τη δυνατότητα των ιόντων του διαλύματος να μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα.

Η αγωγιμότητα του νερού μας δίνει πληροφορίες για:

- (α) το πόσο καθαρό είναι,
- (β) τη διακύμανση των ιόντων που περιέχει και
- (γ) την ποσότητα των ολικών διαλυτών στερεών.

Οι μονάδες αγωγιμότητας είναι αντίστροφα ohms (ohm^{-1} , mho – ohm γραμμένο αντίστροφα) ανά εκατοστό, ή Simens (S) ανά εκατοστό. Οι μονάδες mho και S είναι ισοδύναμες ($\text{mho} = \text{S}$).

Τα φυσικά νερά έχουν τιμές ειδικής αγωγιμότητας από 50 έως 1.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ στα βιομηχανικά απόβλητα η τιμή της μπορεί να φτάσει μέχρι και 10.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Πρόσφατα απεσταγμένο νερό έχει ειδική αγωγιμότητα από 0,5 έως 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, το οποίο με την πάροδο του χρόνου αυξάνει την αγωγιμότητα του σε 2 με 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ λόγω της απορρόφησης του CO_2 από την ατμόσφαιρα.

Η ειδική αγωγιμότητα μετράται με δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου εισηγμένα στο υδατικό διάλυμα, τα οποία συνδέουμε με μία πηγή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος για να αποφευχθεί η ηλεκτρόλυση του διαλύματος.

Σύμφωνα με το νόμο του Ohm το ρεύμα που θα διέλθει είναι αντιστρόφως ανάλογο της ηλεκτρικής αντίστασης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων:

$$E = i R$$

όπου E (volts= $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3\cdot\text{A}$) είναι η διαφορά δυναμικού, i (amperes, A) είναι το ρεύμα, και R είναι η ηλεκτρική αντίσταση (ohms, $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3\cdot\text{A}^2$):

$$R = \rho_i \frac{\zeta_i}{A_i}$$

όπου ρ_i (ohms $\cdot\text{cm}$) είναι η ειδική αντίσταση, ζ_i (cm) είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, και A_i (cm^2) είναι το εμβαδόν των ηλεκτροδίων.

Η ειδική αγωγιμότητα, κ_i (mho/cm) ή (S/cm), ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης:

$$\kappa_i = \frac{1}{\rho_i}$$

Η ειδική αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ιόντων (άθροισμα ανιόντων και κατιόντων) σε γραμμοϊσοδύναμα ανά λίτρο (eqn/L). Για ιδανικές συνθήκες δύο υδατικά διαλύματα με διαφορετικά ιόντα, αλλά με ισάξια συγκέντρωση ιόντων σε μονάδες eqn/L, θα έχουν την ίδια ειδική αγωγιμότητα.

Η ειδική αγωγιμότητα εκφράζεται:

$$\kappa_i = \frac{N}{1000} \Lambda_i$$

όπου N είναι η κανονικότητα, δηλαδή η συγκέντρωση των ιόντων σε μονάδες γραμμοϊσοδύναμων ανά λίτρο (eqn/L), και Λ_i (mho·cm²/eqn) είναι η αγωγιμότητα ανά γραμμοϊσοδύναμο και ονομάζεται ισοδύναμη αγωγιμότητα και εξαρτάται από το μέγεθος και άλλα χαρακτηριστικά του κάθε ιόντος. Επίσης, η συγκέντρωση N μετατρέπεται από eqn/L σε μονάδες eqn/cm³.

Εμπειρικές συσχετίσεις

Μια εμπειρική συσχέτιση μεταξύ της ειδικής αγωγιμότητας και των ολικών διαλυτών στερεών σε ένα υγρό με συγκέντρωση μικρότερη των 1.000 mg/L δίνεται από τον τύπο:

$$ΟΔΣ = \kappa_i \Phi$$

όπου $ΟΔΣ$ (mg/L) είναι τα ολικά διαλυτά στερεά, κ_i (μS/cm) είναι η ειδική αγωγιμότητα, και Φ (mg·cm/μS·L) είναι ένας συντελεστής που προσδιορίζεται πειραματικά με τιμές από 0,55 έως 0,7.

Μία εμπειρική συσχέτιση των $ΟΔΣ$ και της ιονικής ισχύος του διαλύματος είναι :

$$I_s = 2,5 \times 10^{-5} (ΟΔΣ)$$

όπου οι μονάδες του I_s είναι σε mol/L και των $ΟΔΣ$ είναι σε mg/L. Άλλη μία συσχέτιση μεταξύ της ειδικής αγωγιμότητας και της ιονικής ισχύος του διαλύματος είναι η εξής:

$$I_s = 1,6 \times 10^{-5} \kappa_i$$

όπου οι μονάδες του I_s είναι σε mol/L και του κ_i σε μS/cm.

Σκληρότητα (hardness)

Το άθροισμα των δισθενών κατιόντων, όπως το ασβέστιο και το μαγνήσιο, προκαλεί σκληρότητα στο νερό.

Παραδείγματα:

(1) Τα **πολυσθενή κατιόντα** που υπάρχουν στο νερό αντιδρούν με το περιεχόμενο στεατικό οξύ του **σαπουνιού** σχηματίζοντας δυσδιάλυτα άλατα τα οποία δεν επιτρέπουν τη δημιουργία καλού **αφρού στο πλύσιμο**. Ως εκ τούτου το σαπούνι δεν επιδρά επαρκώς στην απομάκρυνση των ρύπων από τα ρούχα αλλά σπαταλάται στη δημιουργία δυσδιάλυτων αλάτων.

(2) Τα **νερά με μεγάλες συγκεντρώσεις ασβεστίου** δημιουργούν ένα ίζημα ανθρακικού ασβεστίου όταν βράσουν. Το ίζημα αυτό παρατηρείται συνήθως στα οικιακά σκεύη (π.χ. κατσαρόλες) και στους σωλήνες ζεστού νερού. Το διαλυτό στο νερό όξινο ανθρακικό ασβέστιο, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, σε μεγάλες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε ίζημα ανθρακικού ασβεστίου, CaCO_3 .

Η σκληρότητα οφείλεται σε όλα τα δισθενή κατιόντα που τυχόν περιέχει το νερό. Σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα φυσικά νερά είναι συνήθως μόνο τα Ca^{2+} και Mg^{2+} .

Η **ολική σκληρότητα** εκφράζεται σε mg/L ισοδύναμου CaCO_3 ως εξής:

$$\text{Ολική Σκληρότητα (mg/L CaCO}_3) = 2,50 [\text{Ca}^{2+}] + 4,12 [\text{Mg}^{2+}]$$

$$\begin{aligned}\text{Σκληρότητα Ca}^{2+} \text{ (mg/L CaCO}_3) &= [\text{Ca}^{2+}] \frac{(\text{I.B. CaCO}_3)}{(\text{I.B. Ca}^{2+})} \\ &= 2,50 [\text{Ca}^{2+}]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Σκληρότητα Mg}^{2+} \text{ (mg/L CaCO}_3) &= [\text{Mg}^{2+}] \frac{(\text{I.B. CaCO}_3)}{(\text{I.B. Mg}^{2+})} \\ &= 4,12 [\text{Mg}^{2+}]\end{aligned}$$

$$\text{I.B. Ca}^{2+} = \frac{40,08 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 20,04 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$\text{I.B. Mg}^{2+} = \frac{24,31 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 12,15 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$\text{I.B. CaCO}_3 = \frac{100,08 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 50,04 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

Γενικά, για κάθε ιόν ($\text{X}^{+/-}$) η συγκέντρωσή του στο νερό σε mg/L ισοδύναμου CaCO_3 υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{X}^{+/-} \text{ (mg/L CaCO}_3) = [\text{X}^{+/-}] \frac{50,04 \text{ g/eq}}{(\text{I.B. X}^{+/-})}$$

Η ολική σκληρότητα (ΟΣκ) υποδιαιρείται σε δύο κατηγορίες: την ανθρακική σκληρότητα και τη μη ανθρακική σκληρότητα.

Η ανθρακική σκληρότητα, η οποία ονομάζεται και *παροδική σκληρότητα* (ΠΣκ), οφείλεται στη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου τα οποία είναι συνδεδεμένα με ανθρακικά ανιόντα (HCO_3^-). Δηλαδή, η παροδική σκληρότητα οφείλεται στα ευδιάλυτα όξινα ανθρακικά άλατα ασβεστίου, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, και μαγνησίου, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Η παροδική σκληρότητα *εξαφανίζεται (κατακρημνίζεται)* εάν βράσουμε το νερό, ή με την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου (lime) ή/και ανθρακικού νατρίου (σόδα) γιατί δημιουργούνται ιζήματα ασβεστίου και μαγνησίου.

Η μη ανθρακική σκληρότητα, η οποία ονομάζεται και *μόνιμη σκληρότητα* (ΜΣκ), όταν υπάρχει, οφείλεται στα χλωριούχα, θειικά, νιτρικά και πυριτικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου. Δηλαδή οφείλεται στη συγκέντρωση των *ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου τα οποία δεν είναι συνδεδεμένα με ανθρακικά ανιόντα*. Η μόνιμη σκληρότητα *δεν κατακρημνίζεται* όταν θερμαίνεται το νερό.

Επομένως, ισχύει η σχέση:

$$(\text{ΟΣκ}) = (\text{ΠΣκ}) + (\text{ΜΣκ})$$

Η παροδική σκληρότητα είναι ίση με τη δισανθρακική σκληρότητα, εφόσον η δισανθρακική σκληρότητα είναι μικρότερη ή ίση της ολικής σκληρότητας.

Εάν η δισανθρακική σκληρότητα είναι μεγαλύτερη της ολικής σκληρότητας, τότε η παροδική σκληρότητα είναι ίση με την ολική σκληρότητα (ΠΣκ=ΟΣκ) και η μόνιμη σκληρότητα είναι μηδενική (ΜΣκ=0).

Η σκληρότητα, εκτός από mg/L CaCO_3 , μετριέται και με πολλές άλλες διαφορετικές μονάδες.

	Γαλλικός βαθμός	Αγγλικός βαθμός	Γερμανικός βαθμός	mg/L CaCO_3
Γαλλικός βαθμός	1	0,70	0,56	10
Αγγλικός βαθμός	1,429	1	0,80	14,29
Γερμανικός βαθμός	1,786	1,25	1	17,86
mg/L CaCO_3	0,1	0,070	0,056	1

Τα φυσικά νερά σύμφωνα με τη σκληρότητα τους σε κατηγορίες: μαλακά, μέτρια, σκληρά, και πολύ σκληρά.

Ονομασία κατάταξης νερών	Ολική σκληρότητα (mg/L CaCO_3)
Μαλακά	0-75
Μέτρια	75-150
Σκληρά	150-300
Πολύ σκληρά	> 300

Παράδειγμα 1

Τα αποτελέσματα χημικής ανάλυσης ενός δείγματος νερού δίνονται στον Πίνακα Π3.5.

Πίνακας Π3.5: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης

Κατιόντα	(mg/L)	Ανιόντα	(mg/L)
Ασβέστιο, Ca^{2+}	150,0	Δισανθρακικά, HCO_3^-	475,0
Μαγνήσιο, Mg^{2+}	75,0	Θειικά, SO_4^{2-}	259,5
Νάτριο, Na^+	37,5	Χλωριόντα, Cl^-	45,0

Ζητείται να υπολογιστεί η ολική σκληρότητα (ΟΣκ), η ανθρακική ή παροδική σκληρότητα (ΠΣκ), και η μη ανθρακική ή μόνιμη σκληρότητα (ΜΣκ) του νερού.

Λύση:

Υπολογίζουμε την ολική σκληρότητα και μετατρέπουμε την συγκέντρωση των δισανθρακικών σε mg/L ισοδύναμου CaCO_3 .

$$\begin{aligned}\text{Ολική Σκληρότητα} &= 2,50 [\text{Ca}^{2+}] + 4,12 [\text{Mg}^{2+}] \\ &= 2,50 (150) + 4,12 (75) \\ &= 375,0 + 309,0 \\ &= 684,0 \text{ (mg/L CaCO}_3\text{)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Δισανθρακική Σκληρότητα} &= [\text{HCO}_3^-] \frac{50,04 \text{ g/eq}}{(\text{I.B. HCO}_3^-)} \\ &= (475 \text{ mg/L}) \frac{50,04 \text{ g/eq}}{61,02 \text{ g/eq}} \\ &= 389,53 \text{ mg/L CaCO}_3\end{aligned}$$

Επομένως,

$$\begin{aligned}\text{ΟΣκ} &= 684,0 \text{ mg/L CaCO}_3 \\ \text{ΠΣκ} &= 389,53 \text{ mg/L CaCO}_3 \\ \text{ΜΣκ} &= \text{ΟΣκ} - \text{ΠΣκ} = 684,0 - 389,53 = 294,47 \text{ mg/L CaCO}_3\end{aligned}$$

Παράδειγμα 2

Να υπολογιστεί η ολική σκληρότητα (mg/L CaCO_3) δείγματος νερού του οποίου η χημική ανάλυση έχει ως εξής: νάτριο (Na^+) 20,5 mg/L, ασβέστιο (Ca^{2+}) 15 mg/L, μαγνήσιο (Mg^{2+}) 10 mg/L, μόλυβδος (Pb^{2+}) 1,5 mg/L, δισανθρακικά (HCO_3^-) 54 mg/L, θειικά (SO_4^{2-}) 16 mg/L, χλωριόντα (Cl^-) 40 mg/L και νιτρικά (NO_3^-) 1 mg/L. (Ατομικά βάρη: Na-23, Ca-40, Mg-24.3, Cl-35.45, H-1, C-12, O-16, Pb-207,2, N-14).

Λύση:

Η ολική σκληρότητα οφείλεται σε όλα τα δισθενή κατιόντα που περιέχει το νερό.

$$\begin{aligned}\text{Ολική Σκληρότητα (mg/L CaCO}_3\text{)} &= 2,50 [\text{Ca}^{2+}] + 4,12 [\text{Mg}^{2+}] \\ &+ \frac{(\text{I.B. CaCO}_3)}{(\text{I.B. Pb}^{2+})} [\text{Pb}^{2+}]\end{aligned}$$

Το ισοδύναμο βάρος του CaCO_3 είναι:

$$\frac{\text{M.B.}}{n} = \frac{100,08 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 50,04 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

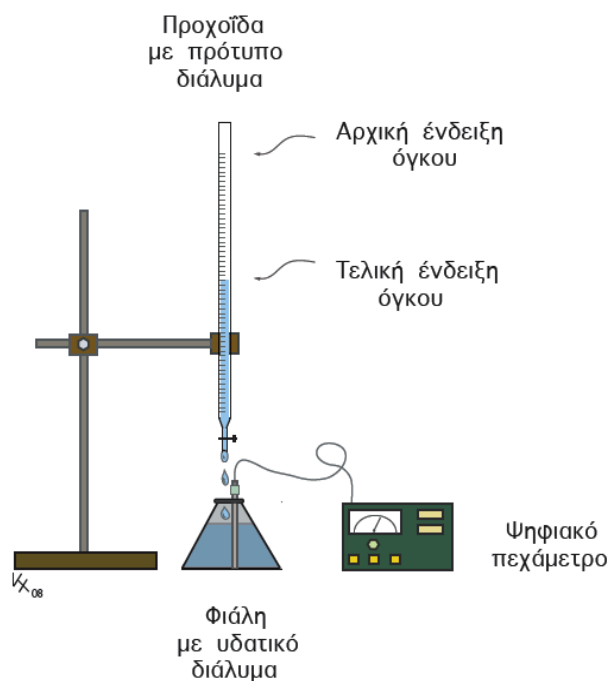
Το ισοδύναμο βάρος του Pb^{2+} είναι:

$$\frac{\text{A.B.}}{n} = \frac{207,2 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 103,6 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$\begin{aligned}\text{Ολική Σκληρότητα (mg/L CaCO}_3\text{)} &= 2,50 \left(15 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + 4,12 \left(10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \\ &+ \frac{50,04 \text{ g/eq}}{103,6 \text{ g/eq}} \left(1,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \\ &= 79,4 \text{ (mg/L CaCO}_3\text{)} \quad \bullet\end{aligned}$$

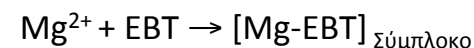
Μέτρηση σκληρότητας

Η μέτρηση της ολικής σκληρότητας στο νερό γίνεται με **τιτλοδότηση (ογκομέτρηση)**.

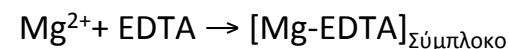
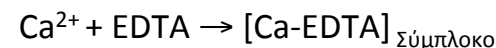


Χρησιμοποιούμε διάλυμα **0,01 M EDTA** (Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid, αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ) και το **δείκτη Εριοχρώμιο μαύρο T** (Eriochrome black T, EBT).

Το δείγμα νερού πρέπει να είναι αυστηρά ρυθμισμένο με διάλυμα NaOH σε **pH = 10,0±0,1**. Ο δείκτης EBT σχηματίζει ένα σύμπλοκο με το μαγνήσιο, το οποίο έχει **χρώμα κόκκινο**:



Το EDTA σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα με όλα σχεδόν τα μεταλλικά ιόντα, και πολύ ισχυρά σύμπλοκα με το ασβέστιο ($\log K_f = 10,7$) και με το μαγνήσιο ($\log K_f = 8,69$):



Σε **pH = 10**, αρχικά το EDTA σχηματίζει σύμπλοκα και με το ασβέστιο (Ca-EDTA) και μετά με το μαγνήσιο (Mg-EDTA). Όταν όλα τα κατιόντα Mg^{2+} έχουν συμπλοκοποιηθεί, τότε το EDTA παίρνει το μαγνήσιο από το σύμπλοκο με το δείκτη. Το σύμπλοκο Mg-EDTA είναι πολύ ισχυρότερο από το σύμπλοκο του μαγνησίου με το δείκτη. Σε αυτό το σημείο της τιτλοδότησης **ο δείκτης επανέρχεται** στην αρχική του μορφή και το **χρώμα του υδατίνου δείγματος αλλάζει από κόκκινο σε μπλε**. Από την ποσότητα του διαλύματος EDTA που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται η ολική σκληρότητα στο δείγμα νερού σε mg/L ισοδύναμο CaCO_3 ως εξής:

Από την ποσότητα του διαλύματος EDTA που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται η ολική σκληρότητα στο δείγμα νερού σε mg/L ισοδύναμο CaCO_3 ως εξής:

$$\text{Ολική Σκληρότητα mg/L CaCO}_3 = \frac{(\text{mg/L 0,01 M EDTA}) \times f \times (1000 \text{ mg/L})}{\text{mL δείγματος}}$$

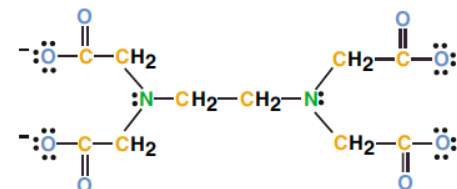
όπου f (-) είναι ο συντελεστής διόρθωσης ώστε 1,00 mL 0,01 M EDTA = 1,00 mg/L CaCO_3 .

EDTA

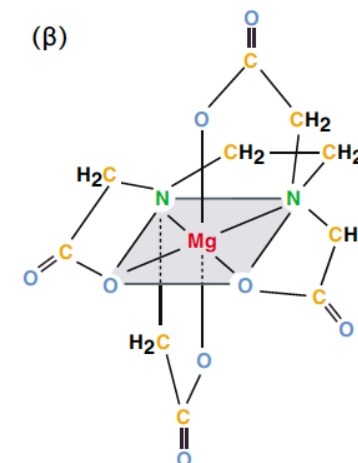
Ο όρος 'χηλικό' προέρχεται από την ελληνική λέξη **χηλή** που σημαίνει **δαγκάνα καβουριού** και χρησιμοποιείται στη χημεία για να περιγράψει ενώσεις οι οποίες περικυκλώνουν τα μεταλλικά ιόντα σαν να συλλαμβάνουν οι δαγκάνες ενός καβουριού τη λεία του.

Το **EDTA** σχηματίζει πολύ σταθερά χηλικά σύμπλοκα με τα ιόντα μετάλλων. Χρησιμοποιείται σε **κονσέρβες** για τη δέσμευση ιόντων μετάλλων που είναι δυνατόν ν' αλλοιώσουν τα τρόφιμα, ή ακόμα και για **αντίδοτο σε δηλητηριάσεις** από μόλυβδο, όπου δεσμεύει τα δισθενή ιόντα του μόλυβδου τα οποία κατόπιν αποβάλει ο ανθρώπινος οργανισμός από τα νεφρά.

(α)



(β)



Δομή του (α) EDTA και (β) σύμπλοκο του EDTA με δισθενές μαγνήσιο. Στο σύμπλοκο παρατηρούμε ότι έξι διαφορετικά άτομα παρέχουν ηλεκτρόνια για τη δημιουργία του συμπλόκου με το δισθενές μαγνήσιο.

Αφαίρεση σκληρότητας

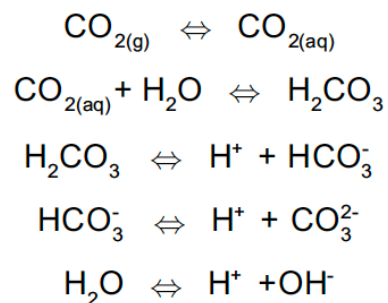
Η σκληρότητα του νερού μπορεί να αφαιρεθεί με αρκετές διαφορετικές διεργασίες, όπως είναι:

- (1) Βρασμός του νερού,
- (2) Προσθήκη οξειδίου ή υδροξειδίου του ασβεστίου,
- (3) Προσθήκη οξειδίου ή υδροξειδίου του ασβεστίου και ανθρακικού νατρίου ή σόδας,
- (4) ανταλλαγή ιόντων.

Αλκαλικότητα (alkalinity)

Η **αλκαλικότητα** (ΑΛΚ) είναι ένα μέτρο αξιολόγησης του πόσο πολύ οξύ μπορεί να καταναλωθεί/εξουδετερωθεί από ένα υδατικό διάλυμα χωρίς να μεταβληθεί το pH. Η αλκαλικότητα είναι ανάλογη της ρυθμιστικής ικανότητας του υδατικού διαλύματος. **Ρυθμιστικά διαλύματα** (buffers) περιέχουν συστατικά που αντιδρούν με ισχυρά οξέα και με ισχυρές βάσεις κατά τέτοιο τρόπο ώστε το pH του διαλύματος να παραμένει σχετικά σταθερό.

Η **αλκαλικότητα των φυσικών νερών** οφείλεται κυρίως στο ρυθμιστικό σύστημα των διαφόρων ανθρακικών ιόντων που περιέχουν. Επομένως έχουμε τις εξής **χημικές ισορροπίες**:



Η εξίσωση που περιγράφει την **ηλεκτρική ουδετερότητα** στο σύστημα αυτό είναι:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Η αλκαλικότητα αντιστοιχεί στην ποσότητα οξέος που μπορεί να εξουδετερωθεί από το υδατικό διάλυμα. Η **εξουδετέρωση** ενός οξέος ισοδυναμεί με την εισαγωγή υδρογονοϊόντων στο σύστημα και έχει ως αποτέλεσμα τη **διατάραξη** της αρχικής ηλεκτρικής ουδετερότητας του ανθρακικού ρυθμιστικού συστήματος (αλλά η ισορροπία όμως παραμένει). Επομένως, η αλκαλικότητα σε μονάδες **γραμμομόρια ανά λίτρο** (mol/L ή M) περιγράφεται ως εξής:

$$[\text{ΑΛΚ}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

και σε μονάδες **γραμμοϊσοδύναμα ανά λίτρο** (eq/L ή N):

$$[\text{ΑΛΚ}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Συχνά η αλκαλικότητα εκφράζεται σε ισοδύναμα mg/L CaCO₃.

Μέτρηση αλκαλικότητας

Η αλκαλικότητα ενός υδάτινου δείγματος συνήθως μετράται με τιτλοδότηση (ογκομέτρηση).

Παράδειγμα 3

Ένα υδατικό διάλυμα (pH=8) περιέχει όξινο φωσφορικό ιόν (HPO_4^{2-}) 7,6 mg/L, υδρογονοφωσφορικό ιόν (H_2PO_4^-) 2,4 mg/L, όξινο ανθρακικό ιόν (HCO_3^-) 52 mg/L, και αμμωνία (NH_3) 1,5 mg/L. Να υπολογιστεί η αλκαλικότητα του υδατικού διαλύματος σε eq/L και ισοδύναμα mg/L CaCO_3 .

Λύση:

Γνωρίζουμε ότι η αλκαλικότητα είναι ένα μέτρο αξιολόγησης του πόσο πολύ οξύ μπορεί να καταναλωθεί/εξουδετερωθεί από ένα υδατικό διάλυμα χωρίς να μεταβληθεί το pH. Στο συγκεκριμένο υδατικό διάλυμα και τα τέσσερα συστατικά έχουν την δυνατότητα να δεχτούν ένα πρωτόνιο εκτός από το HPO_4^{2-} που δέχεται δύο πρωτόνια.

Τα ισοδύναμα βάρη των τεσσάρων συστατικών είναι:

$$\text{HPO}_4^{2-} = \frac{\text{Τυπικό βάρος}}{n \text{ (σθένος)}} = \frac{96 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 48 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \frac{97 \text{ g/mol}}{1 \text{ eq/mol}} = 97 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$\text{HCO}_3^- = \frac{61 \text{ g/mol}}{1 \text{ eq/mol}} = 61 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$\text{NH}_3 = \frac{17 \text{ g/mol}}{1 \text{ eq/mol}} = 17 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

Οι συγκεντρώσεις των τεσσάρων συστατικών σε eq/L είναι:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{7,6 \times 10^{-3} \text{ g/L}}{48 \text{ g/eq}} = 1,58 \times 10^{-4} \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{2,4 \times 10^{-3} \text{ g/L}}{97 \text{ g/eq}} = 2,47 \times 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{52 \times 10^{-3} \text{ g/L}}{61 \text{ g/eq}} = 8,52 \times 10^{-4} \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

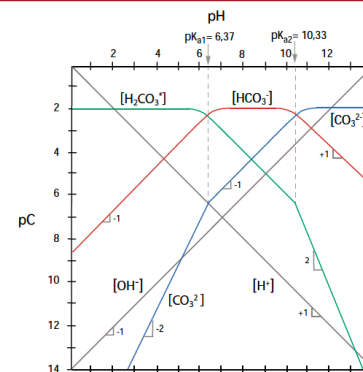
$$[\text{NH}_3] = \frac{1,5 \times 10^{-3} \text{ g/L}}{17 \text{ g/eq}} = 8,82 \times 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

Βάσει του Σχήματος 2.16 όπου σε pH=8 $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, η αλκαλικότητα του διαλύματος ορίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} [\text{ΑΛΚ}] &= [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{NH}_3] \\ &= (1,58 \times 10^{-4} + 8,52 \times 10^{-4} + 8,82 \times 10^{-5} + 8,82 \times 10^{-5}) \frac{\text{eq}}{\text{L}} \\ &= 1,12 \times 10^{-3} \frac{\text{eq}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Η αλκαλικότητα του διαλύματος σε ισοδύναμα mg/L CaCO_3 βρίσκεται ως εξής:

$$[\text{ΑΛΚ}] = \left(1,12 \times 10^{-3} \frac{\text{eq}}{\text{L}} \right) \left(\frac{100 \text{ g/mol CaCO}_3}{2 \text{ eq/mol}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \right) = 56 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ CaCO}_3$$



Σχήμα 2.16: Διάγραμμα κατανομής λογαριθμικών συγκεντρώσεων σε υδατικό διάλυμα 0,01 M H_2CO_3 ως συνάρτηση του pH.

Στερεά

Τα **στερεά στα φυσικά νερά** είναι είτε διαλυμένα στην υδατική φάση είτε αιωρούμενα. Τα **διαλυμένα στερεά** μπορεί να είναι οργανικά και ανόργανα σωματίδια. Τα **αιωρούμενα στερεά** είναι συνήθως κολλοειδή σωματίδια μεγέθους 1 nm έως και 10 μm.

Τα **ολικά στερεά (ΟΣ)** σε ένα διάλυμα αποτελούνται από τα **ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ)** και τα **ολικά διαλυτά στερεά (ΟΔΣ)**.

Τα ΟΣ προσδιορίζονται εργαστηριακά από το υπόλειμμα που παραμένει μετά την εξάτμιση του υδατικού δείγματος στο δισκίο εξάτμισης (κάψα).

Όλα τα ΟΑΣ **κατακρατούνται από φίλτρο** ανοίγματος πόρων 0,45-1,2 μm.

Τα ΟΔΣ υπολογίζονται από την διαφορά μεταξύ των ΟΣ και των ΟΑΣ:

$$\text{ΟΔΣ} = \text{ΟΣ} - \text{ΟΑΣ}$$

Τα ΟΣ σε ένα υδατικό δείγμα βρίσκονται από τη σχέση:

$$\text{ΟΣ} = \sum [\text{Κατιόντων}] + \sum [\text{Ανιόντων}] + \sum [\text{Ουδέτερα}]$$

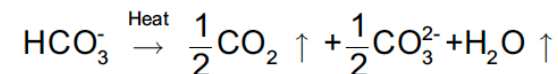
όπου [] είναι συγκεντρώσεις σε mg/L.

Η συγκέντρωση των δισανθρακικών είναι αρκετά σημαντική.

Χημική ανάλυση τυπικού δείγματος υπόγειου νερού.

Κατιόντα	(mg/L)	Ανιόντα	(mg/L)	Ουδέτερα	(mg/L)
Ca ²⁺	1,0	HCO ₃ ⁻	1315	SiO ₂	40
Mg ²⁺	1,0	SO ₄ ²⁻	59		
Na ⁺	550,0	Cl ⁻	45		
K ⁺	3,5	F ⁻	0,25		
Fe ²⁺	8,7				

Σε θερμοκρασίες >180 °C, τα **δισανθρακικά ιόντα διασπώνται** σε ανθρακικά ιόντα, διοξείδιο του άνθρακα και νερό:



Επομένως, παραμένουν μετά την εξάτμιση μόνο τα ανθρακικά ιόντα. Για το σωστό προσδιορισμό των ΟΣ θα πρέπει να υπολογίσουμε και την **απώλεια των δισανθρακικών** ως εξής:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{60}{61} \right) [\text{HCO}_3^-]$$

όπου ο αριθμός **60** είναι το τυπικό βάρος των **ανθρακικών** και ο αριθμός **61** είναι το τυπικό βάρος των **δισανθρακικών**.

Συνεπώς, τα ΟΣ στο υπόγειο νερό του παρακάτω Πίνακα, βρίσκονται ως εξής:

Κατιόντα	(mg/L)	Ανιόντα	(mg/L)	Ουδέτερα	(mg/L)
Ca ²⁺	1,0	HCO ₃ ⁻	1315	SiO ₂	40
Mg ²⁺	1,0	SO ₄ ²⁻	59		
Na ⁺	550,0	Cl ⁻	45		
K ⁺	3,5	F ⁻	0,25		
Fe ²⁺	8,7				

$$\begin{aligned} \text{ΟΣ (mg/L)} &= \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Fe}^{2+} \quad (\text{Κατιόντα}) \\ &+ \left(\frac{30}{61}\right) \text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^{-} + \text{F}^{-} \quad (\text{Ανιόντα}) \\ &+ \text{SiO}_2 \quad (\text{Ουδέτερα}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{ΟΣ (mg/L)} &= 1+1+550+3,5+8,7 \\ &+ \left(\frac{30}{61}\right) 1315+59+45+0,25 \\ &+ 40 \\ \Rightarrow \text{ΟΣ} &= 1.355,2 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Παράδειγμα 4

Για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών (ΟΑΣ) μιας λίμνης, υδατικό δείγμα 250 mL φιλτραρίστηκε με φίλτρο ανοίγματος πόρων 0,6 μm. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ΟΑΣ σε μονάδες mg/L εάν το φίλτρο πριν το φιλτράρισμα ζύγιζε 1,4065 g και μετά το φιλτράρισμα ζύγιζε 1,4107 g.

Λύση:

Η διαφορά βάρους του φίλτρου μετά και πριν το φιλτράρισμα ισούται με την μάζα των αιωρούμενων στερεών που έχουν συγκρατηθεί από το φίλτρο:

$$1,4107 \text{ g} - 1,4065 \text{ g} = 0,0042 \text{ g}$$

Επομένως, η συγκέντρωση των ΟΑΣ στο νερό της λίμνης σε mg/L είναι:

$$\text{ΟΑΣ} = \left(\frac{0,0042 \text{ g}}{250 \text{ mL}}\right) \left(\frac{10^3 \text{ mg}}{\text{g}}\right) \left(\frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}}\right) = 16,8 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 5

Να υπολογιστεί η διαφορά βάρους σε 10^7 λίτρα νερό που περιέχει 10 mg/L αιωρούμενα στερεά και σε 10^7 λίτρα νερό που περιέχει 1000 mg/L αιωρούμενα στερεά. Τα στερεά έχουν πυκνότητα $\rho_s=2,5$ g/mL και το νερό $\rho_w=0,99823$ g/mL.

Λύση:

$$\text{Όγκος στερεών: } V_s = \frac{\text{Μάζα στερεών (g)}}{\text{Πυκνότητα } \rho_s \text{ (g/mL)}}$$

$$\text{Όγκος νερού: } V_w = V_{\text{Ολικός}} - V_s \quad (\text{mL})$$

Για ένα λίτρο νερό που περιέχει 10 mg/L αιωρούμενα στερεά

$$V_s = \frac{(1 \text{ L})(10 \text{ mg/L})(\text{g}/1000 \text{ mg})}{2,5 \text{ g/mL}} = 0,004 \text{ mL}$$

$$V_w = (1000 - 0,004) \text{ mL} = 999,996 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Διαλύματος}} &= \frac{V_s \rho_s + V_w \rho_w}{V_s + V_w} \\ &= \frac{(0,004 \text{ mL})(2,5 \text{ g/mL}) + (999,996 \text{ mL})(0,99823 \text{ g/mL})}{(0,004 + 999,996) \text{ mL}} \end{aligned}$$

$$= \left(0,998236 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} \right) = 998,236 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\begin{aligned} \text{Συνολική μάζα διαλύματος} &= (10^7 \text{ L}) \left(998,236 \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \\ &= 9,98236 \times 10^9 \text{ g} \quad \bullet \end{aligned}$$

Για ένα λίτρο νερό που περιέχει 1000 mg/L αιωρούμενα στερεά

$$V_s = \frac{(1 \text{ L})(1000 \text{ mg/L})(\text{g}/1000 \text{ mg})}{2,5 \text{ g/mL}} = 0,4 \text{ mL}$$

$$V_w = (1000 - 0,4) \text{ mL} = 999,6 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Διαλύματος}} &= \frac{(0,004 \text{ mL})(2,5 \text{ g/mL}) + (999,6 \text{ mL})(0,99823 \text{ g/mL})}{(0,004 + 999,996) \text{ mL}} \\ &= \left(0,998831 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} \right) \\ &= 998,831 \frac{\text{g}}{\text{L}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Συνολική μάζα διαλύματος} &= (10^7 \text{ L}) \left(998,831 \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \\ &= 9,98831 \times 10^9 \text{ g} \quad \bullet \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Διαφορά βάρους} &= (9,98831 - 9,98236) \times 10^9 \\ &= 5.950.000 \text{ g} \\ &= 5.950 \text{ kg} \quad \bullet \end{aligned}$$

Ποιοτικά χαρακτηριστικά λυμάτων

Ποιότητα ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων

Ο σωστός σχεδιασμός επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων προϋποθέτει την ικανοποιητική γνώση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αστικών υγρών αποβλήτων διαχωρίζονται σε:

φυσικά,
χημικά (οργανικά και ανόργανα),
βιολογικά.

Τα αστικά υγρά απόβλητα κατατάσσονται σε:

ισχυρά,
μέσα, και
ασθενή,
βάσει της ισχύος των ρυπαντικών ουσιών που περιέχουν.

Η παρουσία τοξικών ενώσεων σε αστικά υγρά απόβλητα αναμένεται να είναι ελάχιστη όταν δεν υπάρχει συνεισφορά από μη προ επεξεργασμένα βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Τυπικά ποιοτικά χαρακτηριστικά ανεπεξέργαστων αστικών αποβλήτων

Χαρακτηριστικό	Συγκέντρωση (mg/L)		
	Ισχυρά	Μέσα	Ασθενή
Ολικά στερεά (ΟΣ)	1200	720	350
Ολικά διαλυτά στερεά (ΟΔΣ)	850	500	250
Μη πτητικά	525	300	145
Πτητικά	325	200	105
Αιωρούμενα στερεά (ΑΣ)	350	220	100
Μη πτητικά	75	55	20
Πτητικά	275	165	80
Καθιζάνοντα στερεά	20	10	5
BOD ₅ στους 20°C	400	220	110
TOC	290	160	80
COD	1000	500	250
Άζωτο (ολικό σαν N)	85	40	20
Οργανικό	35	15	8
Ελεύθερο αμμωνιακό	50	25	12
Νιτρώδες (nitrites)	0	0	0
Νιτρικό (nitrates)	0	0	0
Ολικός φώσφορος (σαν P)	15	8	4
Οργανικός	5	3	1
Ανόργανος	10	5	3
Χλωριόντα	100	50	30
Θειικά	50	30	20
Αλκαλικότητα (σαν CaCO ₃)	200	100	50
Λίπη	150	100	50
Ολικά κολοβακτηρίδια [†]	10 ⁷ -10 ⁹	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁶ -10 ⁷
VOC [‡]	>400	100-400	<100

* Πηγή: Metcalf and Eddy (2003)

[†] No/100 mL

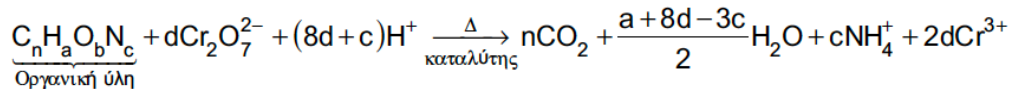
[‡] µg/L

Οργανικά χημικά χαρακτηριστικά

Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (chemical oxygen demand, COD) συνιστά την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση του οργανικού υλικού που περιέχεται σε συγκεκριμένο δείγμα υγρών λυμάτων. Το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται είναι το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) σε συνδυασμό με τον καταλύτη, θειικό άργυρο ($AgSO_4$), σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να αποδοθεί το βέλτιστο της διαδικασίας της οξείδωσης.

Η γενική αντίδραση οξείδωσης είναι:



$$d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$$

Η περίσσεια του οξειδωτικού μετά την οξείδωση του δείγματος προσδιορίζεται με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας διάλυμα 0,1N δισθενούς εναμμωνίου θειικού σιδήρου (Ferrous Ammonium Sulfate, FAS) και δείκτη φεροΐνης.

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και με αποσταγμένο νερό αντί για υγρά απόβλητα.

Υπολογισμός του COD

$$COD \left[\frac{mg}{L} \right] = \frac{(A-B) \cdot N_{FAS} \cdot 8000}{mL \text{ δείγματος}}$$

όπου A [mL] είναι ο όγκος του διαλύματος FAS που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του αποσταγμένου νερού με το οξειδωτικό $K_2Cr_2O_7$, B [mL] είναι ο όγκος του διαλύματος FAS που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του δείγματος υγρών αποβλήτων με το οξειδωτικό $K_2Cr_2O_7$, N_{FAS} [meq/L] είναι η κανονικότητα του διαλύματος FAS και η σταθερά 8000 χρησιμοποιείται για τη μετατροπή σε mg/L O_2 , διότι 1 L=1000 mL και το ατομικό βάρος του οξυγόνου είναι 8.

Παράδειγμα 6

Για τον πειραματικό προσδιορισμό του COD υγρών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκαν 24 mL δείγματος και 12 mL οξειδωτικού $K_2Cr_2O_7$ με κανονικότητα 0,25 N.

Για τον προσδιορισμό της περίσσειας $K_2Cr_2O_7$ με τιτλοδότηση χρησιμοποιήθηκαν 20,2 mL FAS. Επίσης, για την τιτλοδότηση του αποσταγμένου νερού με το $K_2Cr_2O_7$ χρησιμοποιήθηκαν 24,8 mL FAS. Να υπολογιστεί το COD των υγρών αποβλήτων, αν για την τιτλοδότηση 12 mL $K_2Cr_2O_7$ χρησιμοποιήθηκαν 25,2 mL FAS.

Λύση:

Πρώτα υπολογίζεται η κανονικότητα του FAS, N_{FAS} [meq/L]:

$$N_{FAS} = (12 \text{ mL } Cr_2O_7^{2-}) \left(0,25 \frac{\text{meq}}{\text{L } Cr_2O_7^{2-}} \right) \left(\frac{1}{25,2 \text{ mL FAS}} \right) \Rightarrow N_{FAS} = 0,119 \frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

Επομένως, το COD βρίσκεται με απλή αντικατάσταση στην εξίσωση (4.3):

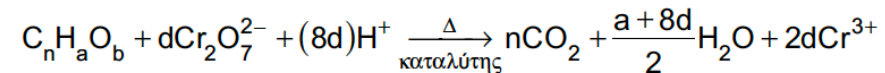
$$\begin{aligned} \text{COD} &= \frac{(A - B) \cdot N_{FAS} \cdot 8000}{\text{mL δείγματος}} = \frac{(24,8 \text{ mL FAS} - 20,2 \text{ mL FAS})(0,119 \text{ meq/L}) 8000}{24 \text{ mL}} \\ &\Rightarrow \text{COD} = 182,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \bullet \end{aligned}$$

Παράδειγμα 7

Να βρεθεί το COD υγρών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν οργανικό υλικό με χημικό τύπο $C_nH_aO_b$ συναρτήσει των σταθερών n , a και b . Θεωρείστε ότι δεν υπάρχει άλλη ουσία η οποία να καταναλώνει οξυγόνο και κάθε mole $Cr_2O_7^{2-}$ ισοδυναμεί με 1,5 mole O_2 .

Λύση:

Δεδομένου ότι ο χημικός τύπος του οργανικού υλικού είναι $C_nH_aO_b$, δηλαδή η οργανική ύλη δεν περιέχει άζωτο ($c=0$), στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων του παραδείγματος, η γενική αντίδραση οξείδωσης (4.1) απλουστεύεται ως εξής:



όπου

$$d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} = \frac{4n + a - 2b}{6}$$

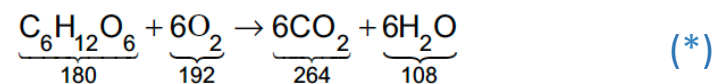
Αν κάθε mole $Cr_2O_7^{2-}$ ισοδυναμεί με 1,5 mole O_2 , τότε το COD ισοδυναμεί με 1,5d. Επομένως, το COD συναρτήσει των σταθερών n , a και b είναι:

$$\left. \begin{array}{l} COD = 1,5d \\ d = \frac{4n + a - 2b}{6} \end{array} \right\} \Rightarrow COD = \frac{3}{2} \left(\frac{4n + a - 2b}{6} \right)$$
$$\Rightarrow COD = n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} \quad \bullet$$

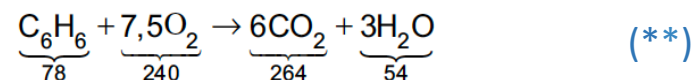
Θεωρητικός προσδιορισμός του απαιτούμενου οξυγόνου (ThOD)

Αν ο χημικός τύπος μιας οργανικής ουσίας είναι γνωστός, η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα από την ποσότητα οξυγόνου που χρειάζεται για πλήρη οξείδωση της οργανικής ουσίας αυτής σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό (H₂O).

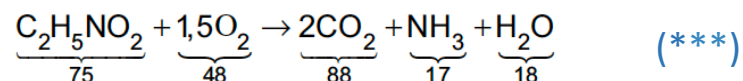
Για παράδειγμα, η εξίσωση οξείδωσης της γλυκόζης (glucose, C₆H₁₂O₆) είναι:



η εξίσωση οξείδωσης του βενζολίου (benzene, C₆H₆) είναι:



και η εξίσωση οξείδωσης της γλυκίνης (glycine, C₂H₅NO₂) είναι:



Παράδειγμα 8

Να υπολογιστεί το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο ενός διαλύματος, το οποίο περιέχει 100 mg/L γλυκόζης και 15 mg/L βενζόλιο.

Λύση:

Βάσει των εξισώσεων οξείδωσης (*) και (**) ισχύουν τα έξης:

$$\text{Γλυκόζη (C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{)}: \frac{192 \text{ mg O}_2}{180 \text{ mg C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2} = 1,07 \frac{\text{mg O}_2}{\text{mg C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2}$$

$$\text{Βενζόλιο (C}_6\text{H}_6\text{)}: \frac{240 \text{ mg O}_2}{78 \text{ mg C}_6\text{H}_6} = 3,08 \frac{\text{mg O}_2}{\text{mg C}_6\text{H}_6}$$

Επομένως, το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (ThOD) βρίσκεται ως έξης:

$$\text{ThOD} = \left(1,07 \frac{\text{mg O}_2}{\text{mg C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2} \right) \left(100 \frac{\text{mg C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2}{\text{L}} \right) + \left(3,08 \frac{\text{mg O}_2}{\text{mg C}_6\text{H}_6} \right) \left(15 \frac{\text{mg C}_6\text{H}_6}{\text{L}} \right)$$

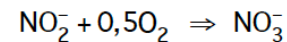
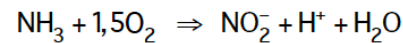
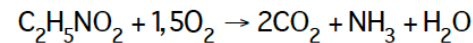
$$\Rightarrow \text{ThOD} = 153,2 \frac{\text{mg O}_2}{\text{L}} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 9

Να υπολογιστεί το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (ThOD) για τη γλυκίνη (glycine, $C_2H_5NO_2$) θεωρώντας ότι: (i) στο πρώτο στάδιο ο οργανικός άνθρακας και το άζωτο μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και αμμωνία (NH_3), (ii) στο δεύτερο και τρίτο στάδια η αμμωνία οξειδώνεται διαδοχικά σε νιτρώδη (nitrite, NO_2^-) και στην συνέχεια τα νιτρώδη οξειδώνονται σε νιτρικά (nitrate, NO_3^-), (iii) Το ThOD είναι το άθροισμα του οξυγόνου που απαιτείται και στα τρία στάδια.

Λύση:

Οι εξισώσεις για την οξείδωση της γλυκίνης, της αμμωνίας και των νιτρωδών είναι οι εξής:



Βάσει των παραπάνω τριών εξισώσεων, το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι:

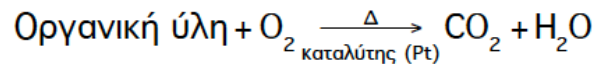
$$ThOD = \left[(1,5 + 1,5 + 0,5) \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_2H_5NO_2} \right] \left(\frac{32 \text{ g } O_2}{\text{mol } O_2} \right)$$

$$\Rightarrow ThOD = 112 \frac{\text{g } O_2}{\text{mol } C_2H_5NO_2} \quad \bullet$$

Ολικός οργανικός άνθρακας (Total organic carbon, TOC)

Ο συνολικός άνθρακας που βρίσκεται σε όλες τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σε ένα δείγμα υγρών αποβλήτων ορίζεται ως *ολικός οργανικός άνθρακας* (TOC).

Ο TOC προσδιορίζεται με *καύση* του δείγματος στους *650-1000°C*, με παρουσία του *καταλύτη Pt* (λευκόχρυσος) ώστε να γίνει πλήρης *μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε CO₂* βάσει της αντίδρασης που ακολουθεί:



Τα *υγρά απόβλητα περιέχουν ανόργανο άνθρακα* λόγω της αλκαλικότητας (ανθρακικά, δισανθρακικά). Επομένως θα πρέπει να προσδιοριστεί ο ανόργανος άνθρακας από τον ολικό άνθρακα (οργανικό και ανόργανο) του δείγματος.

Η διαφορά μεταξύ ολικού άνθρακα και ανόργανου άνθρακα ισούται με τον TOC.

Οι *αναλυτές* που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του *ολικού άνθρακα* μπορούν να προσδιορίσουν και τον *ανόργανο άνθρακα* και κατά συνέπεια η διαφορά τους δίνει τον TOC.

Ο *προσδιορισμός του ολικού άνθρακα* (οργανικού και ανόργανου) σε ένα τυπικό αναλυτή βασίζεται στην *καύση* με μέτρηση της μάζας CO₂ που προκύπτει, ενώ ο *προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα* βασίζεται στην *οξίνιση* του δείγματος ώστε να μην επιτραπεί η οξείδωση του οργανικού άνθρακα σε CO₂. Οι αναλυτές μετρούν το CO₂ που παράγεται και υπολογίζουν τη μάζα του άνθρακα από τον οποίο έχει προέλθει.