

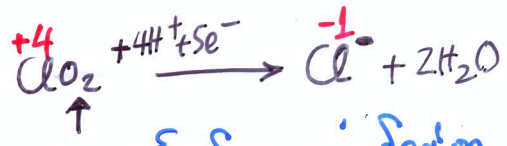
Χρήση οξυγόνου (O₂)

Δεν μπορεί να αποθηκευθεί ή να μεταφερθεί επειδή έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής.

Παραγωγή επί τόπου στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας H₂O με μια σχετικά απίθρη διαδικασία (πλεονεκτήματα συνένωσης σε ένα αέρα)

Διαβιβάζεται για 10 μέτρα περίπου σε νερό. Έχει έντονη οξειδωτική δράση αλλά λόγω της μικρής διάρκειας ζωής του δεν παρέχει προστασία από υαλοειδή μελλοντική μόλυνση. Όχι μακροχρόνια προστασία.

Χρήση ClO₂ - διοξείδιο του χλωρίου

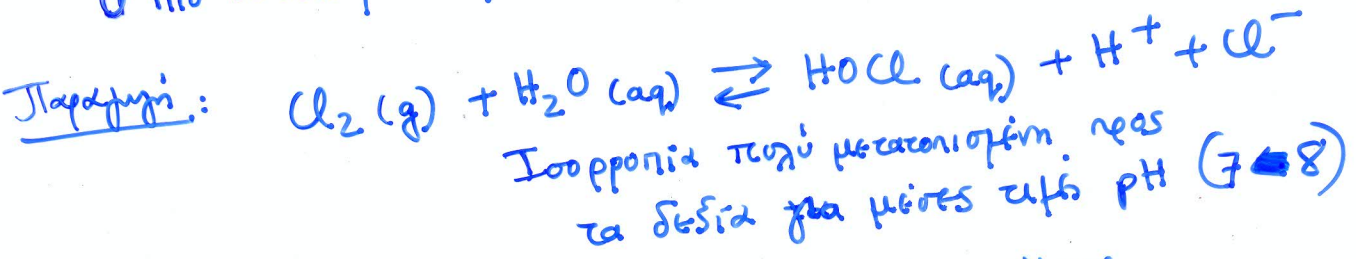


Είναι μία ελεύθερη ρίζα με έντονη οξειδωτική δράση. Το ClO₂ δεν κολλάει άτομα Cl στις σποίτες με τις οποίες αντιδρά και σχηματίζει πολύ λιγότερα τοξικά οργανικά παραπροϊόντα απ' ό,τι αν γινόταν χρήση Cl₂ για την οξείδωση των διαλυμένων οργανικών ενώσεων.

Εντούτοις δεν μπορεί να αποθηκευθεί (επειδή επικινδυνό σε υψηλές συγκεντρώσεις) και έτσι πρέπει επίσης να παράγεται επί τόπου.

Χρήση HOCl - υποχλωριώδες οξύ

Ο πιο συνδεδεμένος τρόπος απολύμανσης. Δεν μπορεί να αποθηκευθεί, επίσης.



Αν pH > 8 τότε εννοείται ο ιονισμός του HOCl
 $HOCl \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$
Σχετικά ακίνητο στην ισορροπία μικροοργανισμών.

Μικρή χρήση εφαρμογή χλωρίωσης (π.χ. πισίνα).

Παραγωγή HOCl με υδατικό διάλυμα NaOCl



Έλεγχος pH για να μην μετασχηματιστεί η ισορροπία προς τα αριστερά. Επίσης, δεν πρέπει το pH να γίνει όξινο για να μην διαβρωθούν υλικά της πισίνας. Συνήθως pH > 7 (αλλά όχι πολύ βασικό)

Πρόβλημα η παρουσία αμμωνίας

- (Μονοχλωραμίνη) → NH₂Cl
- (Διχλωραμίνη) → NHCl₂
- (Τριχλωραμίνη) → NCl₃

Αντιδρά με HOCl και σχηματίζει χλωραμίνες. (Μεγίστη αποχλωματιστική ικανότητα)

Χρειάζεται να αυξηθεί η ποσότητα των HOCl για να εξασφαλιστεί μία περίσσεια χλωρίου για να καταστρέψει τους παθογόνους μικροοργανισμούς.

Σημαντικά μειονεκτήματα χλωρίωσης με HOCl

1) Παραγωγή οργανοχλωριωμένων τοξικών ενώσεων. Αν νερό ρυπασμένο με φαινόλες → Δημιουργούνται χλωροφαινόλες που είναι τοξικές

2) Επίσης η αντίδραση HOCl με οργανική ύλη διαλυμένη στο νερό οδηγεί σε χλωροφόρμιο (CHCl₃) ή και βρωμοφόρμιο (CHBr₃)

Η παρουσία του αυόμη και σε πολύ χαμηλά συγκεντρώσεις στο νερό (30 ppb) είναι επικίνδυνη για την υγεία.

Έτσι προτιμάται χρήση O₃ ή ClO₂ για αποχλωματισμό του νερού, προτιμώμενο να αποφεύγεται η παραγωγή ενώσεων όπως CHX₃ (όπου X = Cl ή Br) → Ενώσεις τριαιθυλομεθανίου ή THMs

Χρήση ακτινοβολίας UV

(63)

Απορρόφηση UV από οργανικά μόρια \Rightarrow Διάσπαση δεσμών
και δημιουργία ελεύθερων ριζών

↓
Εξώθηση ριζών οξειδώνων διαλυμένη
οργανική ύλη

↓
Καθαρισμός νερού

Μειονέκτημα UV : Δεν σχηματίζει "υπόχλωμα" ώστε να
παρέχει μακρόχρονη προστασία.

Σύστημα μεμβρανών

Διοχέτευση νερού με πίεση δια μέσου μεμβρανών, που οι
πόροι τους έχουν μέγεθος μόνο $1 \mu\text{m}$. "Νανόφιλτρα"

Επιτρέπουν διέλευση μορίων νερού (μέγεθος μικρά δέματα
του νανόμετρου) και εμποδίζουν διέλευση μεγαλύτερων οργανικών
μορίων και μικροοργανισμών.

Μικροβιακή μόλυνση και έλεγχος των νερών

Χρήση κοζοβακτηριδίου ως δείκτη μικροβιακής μόλυνσης.

Η παρουσία του στα νερά διαπιστώνεται εύκολα και δηλώνει
σαφώς ότι τα νερά αυτά έχουν ρυπανθεί από γύματα.

Η ανίχνευση του σημαίνει δυνητική παρουσία παθογόνων μικροοργα-
νισμών στα νερά.

500-1000 κολ./100 ml	\rightarrow Νερά ύποπτα μόλυνσης
1000-5000 κολ./100 ml	\rightarrow Νερά μέτρια μόλυσμένα
10.000-100.000 κολ./100 ml	\rightarrow Νερά έντονα μόλυσμένα
> 100.000	\rightarrow Ανάσφα γύματα

Ρύπανση επιφανειακών υερών

(64)

Διαλυμένο Οξυγόνο σε φυσικά νερά

Το διαλυμένο O_2 (aq) είναι ο πιο σημαντικός οξειδωτικός παράγοντας στα φυσικά νερά.

Η συγκέντρωση $[O_2(aq)]$ προκύπτει από το νόμο του Henry του διαλυμένου O_2

$$[O_2(aq)] = K_H \cdot P_{O_2}$$

όπου $K_H = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{lt} \cdot \text{atm}}$ και $P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ η μερική πίεση του αερίου O_2

$$\text{Οπότε } [O_2(aq)] = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{lt} \cdot \text{atm}} \cdot 0,21 \text{ atm} = 0,273 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [O_2(aq)] = 0,273 \cdot 32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{lt}} = 8,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{lt}} = 8,7 \frac{\text{mg}}{\text{lt}} = 8,7 \text{ ppm.}$$

$M_{B_{O_2}} = 32 \text{ g/mol}$

Σημαντικό: Οι διαλυτότητες των αερίων σε υγρά μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Οπότε στα θερμά νερά η $[O_2(aq)]$ μικραίνει \rightarrow θερμική ρύπανση

Μέση συγκέντρωση O_2 σε μη ρυπασμένα φυσικά νερά είναι $[O_2(aq)] = 9-10 \text{ ppm}$

Τα ψάρια για να ζήσουν χρειάζονται τουλάχιστον $5-6 \text{ ppm } [O_2(aq)]$

Το διαλυμένο οξυγόνο (DO) στα νερά απαιτείται για αντιδράσεις οξείδωσης (δρα ως οξειδωτικό).

\hookrightarrow Προσλαμβάνει ηχηρότητα

② BOD - Biochemical Oxygen Demand (Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο)

66

BOD₅ (Ορισμός): Ποσότητα O₂ που χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για να αποικοδομήσουν οξειδωτικά τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο νερό, σε διάστημα 5 ημερών, χωρίς φως, σε T=20°C
(5 ημέρες)

Σημαντικές πληροφορίες για το ολικό φορτίο του νερού σε οργανικές ενώσεις.
Απόδοση ουσσιών βιοχημικού καθαρισμού

Προσοχή: Αν οι υπάρχουσες οργανικές ουσίες είναι τοξικές τότε οι μικροοργανισμοί νεκρώνονται. → Τα αποτελέσματα των μετρήσεων BOD είναι μικρά και παραγανητικά. Δεν ανταποκρίνονται στο πραγματικό φορτίο.

Παραδείγματα τιμών BOD

Νερά ποταμών χωρίς ρύπανση

Νερά ποταμών που έχουν ρυπανθεί

Νερά οικιακή ή βιοχημ. αποβλήτων

Βαφεία

Σφαγεία

BOD (O₂ mg/l)

< 1

> 10

10-20

300-600

167000

Μέθοδοι προσδιορισμού BOD: Ουλομετρική, Η₂ ευτροχημική, βαρομετρική, αραίωση.

Μέθοδος αραίωσης: (α) Το δείγμα αραιώνεται με αποστειρωμένο νερό που έχει εμπλουτισθεί με O₂ (α₂).

Γίνεται αρχική μέτρηση DO → D₁ (mg/l)

(β) Δείγμα (αραιωμένο) επωάζεται για 5 ημέρες ώστε να αποικοδομηθούν οι οργανικές ενώσεις

Γίνεται τελική μέτρηση DO → D₂ (mg/l)

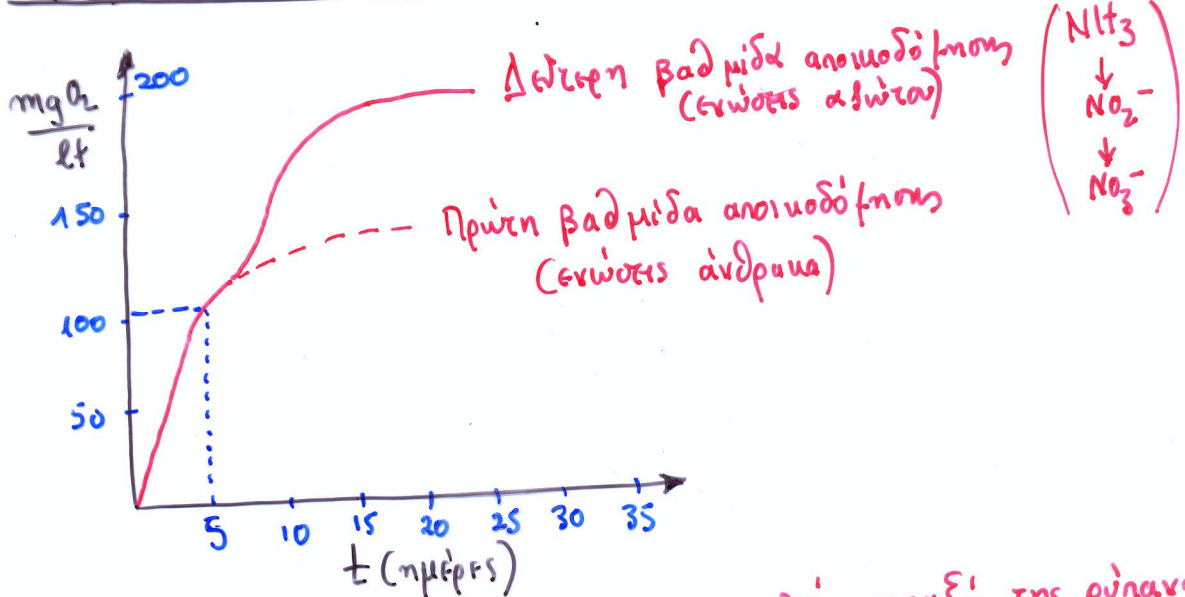
Τελικά BOD = $\frac{D_1 - D_2}{A}$ όπου A: σχετική αραίωση

- Η αραίωση (εμπλουτισμός δείγματος με O₂) πρέπει να γίνεται με πολύ καθαρό νερό (BOD < 0,5 mg/l) και να είναι αρκετή ώστε η τελική τιμή D₂ να μην είναι μικρότερη από 1 mg/l. (ανταρμής αραίωσης)
- Επίσης η αραίωση δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλη (από αββαίωμα αν προκύψει D₁-D₂ < 2 mg/l)

Παράμετροι που επιδρούν στη μέτρηση BOD

- Είδος και αριθμός υπαρχόντων μικροοργανισμών
- Είδος των περιεχόμενων οργανικών ουσιών
- Θερμοκρασία
- Φωτισμός
- Διάρκεια προσδιορισμού
- Παρεμπόδιση βιολογικών διεργασιών (ύπαρξη τοξικών ουσιών)

Καμύλη αποικοδόμησης οικιακών λυμάτων



Το BOD εξαρτάται από το χρόνο που μεσολαβεί μεταξύ της ρύπανσης του νερού με την οργανική ύλη και του προσδιορισμού.
 Αποτελέσματα BOD συγκρίσιμα μόνο αν όλοι οι παράμετροι προσδιορισμού είναι ίδιοι.

3) Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο - COD - Chemical Oxygen Demand. (68)

Ορισμός COD: Ποσότητα O_2 που καταναλώνεται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων, που περιέχονται στα νερά.
($mg\ O_2/l$)

Οξείδωση γίνεται με $K_2Cr_2O_7$ (διχρωμικό κάλιο) σε όξινο περιβάλλον

Οξείδωση μπορεί να γίνει και με $KMnO_4$ (υπερμαγγανικό κάλιο) Τιμή υπερμαγγανική.

Αξία μέτρησης COD: Σε απόβλητα που περιέχουν τοξικές ουσίες δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί το BOD

Πρόβλημα COD: Υπάρχουν οργανικές ενώσεις που δεν προσδιορίζονται ενώ επιβαρύνουν βιολογικά το νερό (π.χ. οξικό οξύ). Υπάρχουν άλλες ενώσεις που προσδιορίζονται με το COD ενώ δεν θα έπρεπε γιατί δεν επιβαρύνουν βιολογικά το νερό (π.χ. υαζαρίνη)

4) Ολικός οργανικός άνθρακας - Total Organic Carbon (TOC)

Μέτρηση ολικής φόρτισης νερών σε οργανική ένωση ($mg\ C/l$)

Προσδιορισμός του ονόλου των ενώσεων του C ανεξάρτητα από τις βαθμίδες οξείδωσής τους.

Γίνεται οξείδωση οργανικής ύλης (με διαβίβαση ρεύματος O_2) σε CO_2 . Στη συνέχεια το CO_2 προσδιορίζεται με φασματοσκόπια IR (υπερύθρον).

Αναερόβια αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων
στα φυσικά νερά

Αναερόβιες ανθράκες έχουμε σε λιμνάζοντα νερά (π.χ. Ελλάδα) και στα πυθμένα βαθιών λιμνών.

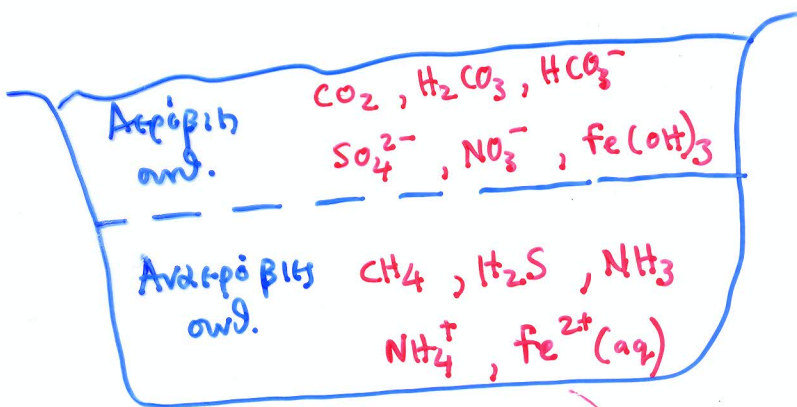
Η αναερόβια αποικοδόμηση γίνεται με τη βοήθεια βακτηρίων.



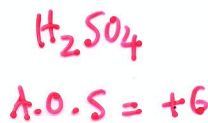
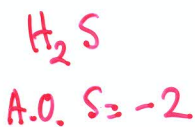
↓
αδιάλυτο στο νερό → βγαίνει από το νερό (φυσική διαδικασία)

Γενικά στις αερόβιες ανθράκες (θερμό νερό) επικρατούν οξειδωτικές ανθράκες

↳ στις αναερόβιες ανθράκες (κρύο νερό) επικρατούν αναγωγικές ανθράκες



Σχηματοποίηση λιμνών το καλοκαίρι



Α.Ο. S: -2 -1 0 +4 +6

Σε αναερόβιες ανθράκες αδιάλυτες ενώσεις Fe^{3+} που βρίσκονται ως ιδιόματα των πυθμένων των λιμνών μετατρέπονται σε διαλυτές ενώσεις Fe^{2+} .



Ενώσεις αζώτου σε φυσικά νερά

Βαθμός οξείδωσης N: -3 0 +1 +2 +3 +4 +5



Ανηγμένη μορφή

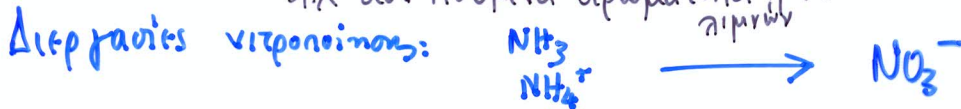
(αναερόβια αζώα)

π.χ. στον πυθμένα σπρωματοποιημένων λιμνών

Οξειδωμένη μορφή

(αερόβια αζώα)

π.χ. στην επιφάνεια των λιμνών



Νιτρίκια (NO_2^-) και νιτρώδη (NO_3^-) σε ζροφή και νερό

Αυθακόμη συμπεριφορά NO_3^- στο πόσιμο νερό (κυρίως νερά ημψυλά σε αγροτικές περιοχές)

Που οφείλεται; Πιθανόν η εντατική καλλιέργεια της γης διευκολύνει την οξείδωση ανηγμένου N σε NO_3^- σε οργανική ύλη των εδάφους που αποσυντίθεται παρουσία υγρασίας και αερισμού.

Γιατί είναι επικίνδυνα τα NO_3^- στο πόσιμο νερό;

→ Πρόκληση μεθαιμογλοβιναιμίας σε νεογέννητα ή σε ενήλικες με βακτήρια σε ^{μη} αποσπασμένα ελαφρά ενδύματα. _{μυμητό}



NO_2^- οξειδώνει την αιμογλοβίνη του αίματος

Παρεμπόδιση πρόσληψης και μεταφοράς O_2 στα κύτταρα

"Σύνδρομο μπλε βρεφών"

→ Πιθανότητα καρκίνου στομάχου.

Ξοδεύονται πολλά χρήματα για μείωση επιπέδου νιτρίτων στο πόσιμο νερό (ανώτατο όριο: 50 ppm) Ε.Ε.