

**ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Ι
(ΤΟΜΟΣ Β)**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

**Καθ. Α. ΑΪΒΑΖΙΔΗΣ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ**

**Δρ. Π. ΜΕΛΙΔΗΣ
ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD₅)
ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)
ΡΥΘΜΟΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (OUR)
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ (MLSS) ΚΑΙ
ΠΤΗΤΙΚΩΝ (MLVSS) ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ**

ΞΑΝΘΗ 2012

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Ο προσδιορισμός της βιοχημικής απαίτησης οξυγόνου είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της επίδρασης των λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικούς αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια κλπ), όπως και για τον σχεδιασμό και τον έλεγχο της απόδοσης των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων και αποβλήτων.

Ο υπολογισμός του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) χρησιμοποιεί την πράξη εναλλαγής της ύλης αερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι, κατά την αποδόμηση οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα νερά, καταναλώνουν οξυγόνο. Οι βιοχημικές διεργασίες απαιτούν πολύ περισσότερο χρόνο από ότι οι αντιδράσεις χημικής οξειδωσης. Συνήθως υπολογίζεται το BOD για τις πρώτες πέντε ημέρες (BOD₅). Εκφράζεται ως mg/L (ppm).

Προϋποθέσεις για μια ανενόχλητη εξέλιξη της μέτρησης είναι η αριστοποίηση των συνθηκών του πειράματος:

- ✓ Η επώαση να γίνεται στους 20 °C και στα σκοτεινά για την αποφυγή ανάπτυξης αλγών που καταναλώνουν επίσης οξυγόνο και θα νόθευαν το αποτέλεσμα.
- ✓ Πρέπει να υπάρχουν οργανικές ενώσεις
- ✓ Επαρκής τροφοδοσία με οξυγόνο, θρεπτικά υλικά (άζωτο, φώσφορο) και ιχνοστοιχεία.
- ✓ pH να είναι περίπου ουδέτερο.
- ✓ Αρκετή ανάδευση για την αώρηση όλων των σωματιδίων.

Αυτή η μέθοδος πλησιάζει πάρα πολύ κοντά στις πραγματικές συνθήκες αποδόμησης οργανικών ενώσεων μίας μονάδα βιολογικού καθαρισμού, όπως και ενός ποταμού.

Το BOD των αστικών αποβλήτων κυμαίνεται περίπου στα 360 mg/L (24ώρο ανάμικτο δείγμα). Η προ κάτοικο ημερήσια εκπομπή αποβλήτων υπολογίζεται σε 60g BOD, από τα οποία κανονικά το 1/3 προέρχεται από τα καθιζάνοντα στερεά, έτσι ώστε μετά έναν μηχανικό καθαρισμό και προσπέλαση πρωτοβάθμιας καθίζησης παραμένουν μόνο 40 g BOD /κάτοικο και ημέρα ή 240 mg BOD₅/L.

Εάν υποθέσουμε ότι μετά 70 ημέρες οι υπάρχοντες ρύποι, σχεδόν πλήρως, μετατρέπονται σε ανόργανες ενώσεις (CO₂, H₂O, και άλατα, κυρίως CaCl₂, KCl, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻), εκτιμούμε τότε ότι στις πρώτες 5 ημέρες της διαδικασίας κατανάλωσης οξυγόνου πληρούται περίπου το 1/3 της συνολικής απαίτησης οξυγόνου για την οξείδωση του άνθρακα και του αζώτου. Η κατανάλωση οξυγόνου εξελίσσεται στην αρχή γρήγορα και οι καμπύλες δείχνουν τις πρώτες ημέρες μία απότομη άνοδο.

Μετά 20 ημέρες εξελίσσονται σχεδόν μόνο επίπεδα. Αυτό οφείλετε στις δύσκολα αποδομούμενες ενώσεις που έχουν απομείνει και στο ότι πολλοί από τους μικροοργανισμούς έχουν πεθάνει και είναι στην διάθεση των υπόλοιπων σαν καινούρια τροφή. Βέβαια ο λόγος τροφής προς τους μικροοργανισμούς έχει μικρύνει πολύ και είναι δύσκολη η προσάρτηση τροφής. Το BOD₂₀ παρομοιάζεται πολλές φορές με το απόλυτο BOD.

Η μετάβαση σε μικρότερη κατανάλωση οξυγόνου δεν εξελίσσεται συνεχόμενα. Στους 20 °C ξεκινά μετά 10 ημέρες ακόμα μια φορά μία έντονη κατανάλωση. Αυτό εξηγείται από την επικράτηση βακτηρίων που οξειδώνουν τις ενώσεις αζώτου, μετά την πλήρη κατανάλωση των οργανικών ανθρακούχων ενώσεων.

Με τις αυξανόμενες απαιτήσεις στην ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων, επιλέγονται λειτουργικές καταστάσεις με μικρότερες φορτίσεις λάσπης. Η ηλικία λάσπης

αυξάνει. Με αυτό τον τρόπο αναπτύσσεται ένας άλλος πληθυσμός μικροοργανισμών από ότι σε συστήματα με υψηλή φόρτιση λάσπης. Τα βακτήρια μπορούν να προσαρτώνται στις νιφάδες περισσότερο καιρό και έτσι να διασπών για την αναπνοή τους δυσκολότερα διασπόμενες ενώσεις. Γενικά μπορούμε να πούμε, ότι -παρόμοια με τους νιτροποιητές νιτροζομονάδα και νιτροβακτήριο- αυτοί οι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν έναν αργότερο πολλαπλασιασμό (ρυθμό διαίρεσης) και έτσι δεν συναντώνται σε μεγάλο αριθμό σε μονάδες με μεγάλη φόρτιση και μικρή ηλικία λάσπης.

Η μέτρηση του BOD δεν παρουσιάζει καμία δυσκολία στα αστικά λύματα, μιας και το πλούσιο και βιοαποδομήσιμο οργανικό υπόστρωμα προσφέρεται για τροφή στα εκατομμύρια μικροοργανισμών που εμπεριέχονται. Προσοχή χρειάζεται μόνο στα λύματα που έχουν χλωριωθεί, όποτε πρέπει να προηγηθεί της μέτρησης εξουδετέρωση του υπολειμματικού χλωρίου με διάλυμα θειώδους νατρίου.

Δεν συμβαίνει το ίδιο στα βιομηχανικά απόβλητα, όπου η παρουσία τοξικών ουσιών ή η απουσία μικροοργανισμών, παρεμποδίζει ή επιβραδύνει την οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Γι αυτό τα δείγματα των βιομηχανικών αποβλήτων απαιτούν ξεχωριστή κάθε φορά προετοιμασία για την σωστή μέτρηση του BOD.

Γενικά για τα βιομηχανικά απόβλητα, πρέπει να δίνεται προσοχή στα παρακάτω σημεία:

- ✓ Εξουδετέρωση των αποβλήτων με προσθήκη θειικού οξέος ή καυστικού νατρίου, για τελικό pH = 7,00
- ✓ Προσθήκη κατάλληλης μικροβιακής καλλιέργειας στις φιάλες μέτρησης από παλαιωμένα λύματα ή ρυπασμένο νερό ποταμών (εμβολιασμός).
- ✓ Ικανοποιητική αραίωση με ειδικά προετοιμασμένο νερό ώστε να εξαλειφθεί οποιαδήποτε αρνητική επίδραση κάθε πιθανού τοξικού παράγοντα και να διασφαλισθεί αρκετό διαλυμένο οξυγόνο για τους μικροοργανισμούς.
- ✓ Εξουδετέρωση του υπολειμματικού χλωρίου με προσθήκη διαλύματος θειώδους νατρίου

Απόβλητα που περιέχουν άλλους ανασταλτικούς παράγοντες (π.χ. μεγάλη συγκέντρωση χλωριώντων) απαιτούν ειδική προεπεξεργασία.

Οι σπουδαιότερες μέθοδοι για τον υπολογισμό του BOD είναι:

1. Η μέθοδος της αραίωσης, με απευθείας μέτρηση του καταναλισκόμενου οξυγόνου με οξυγονόμετρο, ή με τη μέθοδο Winkler.
2. Έμμεσα με μανομετρική συσκευή.

Η μανομετρική μέθοδος

Κατά τη μέθοδο αυτή, γνωστή ποσότητα δείγματος μετά τις κατάλληλες προκαταρκτικές διαδικασίες αραιώνεται με νερό αραίωσης και τοποθετείτε σε ειδικές για τη μέτρηση σκουρόχρωμες φιάλες, όγκου 300 mL. Ο τελικός όγκος του μίγματος (δείγμα και νερό) είναι 157 mL. Στην συνέχεια η φιάλη ή οι φιάλες τοποθετούνται στην μανομετρική συσκευή BOD.

Κάθε φιάλη κλείνεται ερμητικά και συνδέεται μέσω ενός πλαστικού σωλήνα, με υδραργυρικό μανόμετρο κλειστού σωλήνα. Μετά κάποιο χρονικό διάστημα, οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στο απόβλητο, καταναλώνουν το διαλυμένο οξυγόνο για να οξειδώσουν τις οργανικές ουσίες του δείγματος.

Ο αέρας που υπάρχει πάνω από την επιφάνεια του μίγματος, αναπληρώνει το καταναλισκόμενο οξυγόνο του υγρού. Η πτώση πίεσης στην μικροατμόσφαιρα της κλειστής φιάλης έχει σαν αποτέλεσμα την άνοδο του υδραργύρου υ στο μανόμετρο που έχει βαθμολογηθεί έτσι ώστε να δίνει απευθείας ενδείξεις σε mg/L BOD.

Το δείγμα αναδεύεται συνέχεια με μαγνητικό αναδευτήρα για να μην δοθεί η ευκαιρία να αναπτυχθούν αναερόβιες συνθήκες στον πυθμένα της φιάλης.

Κατά την οξείδωση του οργανικού υλικού, δημιουργείται σαν αποτέλεσμα του καταβολισμού διοξείδιο του άνθρακα. Για να εμποδιστεί η πιθανή αντιστάθμιση της πτώσης της πίεσης στο εσωτερικό της φιάλης από το παραγόμενο CO₂, τοποθετείται μικρή ποσότητα πυκνού διαλύματος KOH 40% σε ειδική υποδοχή του πώματος για την δέσμευση του. Η σταθερή θερμοκρασία εξασφαλίζεται με την τοποθέτηση της μανομετρικής συσκευής σε υδατόλουτρο ή επωαστικό κλίβανο.

Μετά από επώαση πέντε ή περισσότερων ημερών διαβάζεται η ένδειξη του μανομετρικού υδραργύρου, που αντιστοιχεί στο BOD του δείγματος. Σε περίπτωση αραίωσης υπολογίζουμε την τιμή του BOD λαμβάνοντας υπ' όψη μας το συντελεστή αραίωσης.

Παρασκευή δείγματος για μέτρηση

1. Ελέγχουμε το pH του δείγματος
2. Ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία του δείγματος στους 20°C
3. Μετράμε την απαιτούμενη ποσότητα δείγματος με τις ειδικές ογκομετρικές φιάλες.
4. Τοποθετούμε ένα μαγνήτη σε κάθε φιάλη δείγματος που θα μετρήσουμε.
5. Τοποθετούμε τη φιάλη στη συσκευή BOD και το ελαστικό ποτηράκι στο λαιμό της φιάλης.
6. Προσθέτουμε το καυστικό κάλιο και βιδώνουμε τα πώματα στεγανά (των φιαλών και των μανομέτρων)
7. Τοποθετούμε στον επωαστικό θάλαμο τη συσκευή και τη θέτουμε σε λειτουργία περιμένοντας περίπου 30 λεπτά για σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 20°C .
8. Σφίγγουμε τα πώματα των φιαλών και των μανομέτρων για στεγανοποίηση του συστήματος.
9. Ρυθμίζουμε την κλίμακα των μανομέτρων να δείχνει μηδέν με την έναρξη της μέτρησης.
10. Χρησιμοποιούμε το μπλοκ διαγραμμάτων, όπου σημειώνουμε τον αριθμό δείγματος και το χρόνο έναρξης της μέτρησης.
11. Διαβάζουμε κάθε μέρα την ένδειξη του μανομέτρου και την καταγράφουμε στο μπλοκ στη θέση κάθε δείγματος.
12. Στο τέλος της πέμπτης μέρας η μέτρηση έχει τελειώσει, παίρνουμε δε την τελική ένδειξη και την πολλαπλασιάζουμε με τον αντίστοιχο συντελεστή αραίωσης, σύμφωνα με τον όγκο του επιλεγέντος δείγματος.

Επιλογή όγκου δείγματος

Η τιμή του BOD ενός δείγματος εξαρτάται από την επιβάρυνση σε οργανικές ουσίες. Αλλάζοντας την ποσότητα του δείγματος είναι δυνατόν να έχουμε τις αντίστοιχες κλίμακες σύμφωνα με τον πίνακα 1.

Πίνακας 1

Περιοχή μετρήσεων mg/L	Όγκος δείγματος mL	Συντελεστής
0-35	428	0,1
0-70	360	0,2
0-175	244	0,5
0-350	157	1

0-700	94	2
0-1400	57	4

Η πραγματική τιμή του BOD υπολογίζεται ως ακολούθως:
 ένδειξη μανομέτρου X συντελεστή = BOD (mg/L)

Παράδειγμα:

Περιοχή μέτρησης 0-70
 Όγκος δείγματος 360 mL
 Τιμή μανομέτρου 190
 $190 \times 0,2 = 38 \text{ mg/L BOD}$

Αραίωση των δειγμάτων

Αν η περιοχή μετρήσεων δεν είναι αρκετή για δείγματα μεγάλης επιβάρυνσης τότε το δείγμα αραιώνεται ανάλογα. Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό χρησιμοποιείται συνήθως αλλά και νερό βρύσης φθάνει να μην περιέχει υπολειμματικό χλώριο. Ο πίνακας 2 δίνει τις αναλογίες αραιώσεων για μεγαλύτερες τιμές BOD.

Πίνακας 2

Περιοχή mg/l	μετρήσεων	Όγκος δείγματος ml	Ποσότητα νερού για αραίωση ml	Συντελεστής
0-1400		39.3	117.7	4
0-2800		19.6	137.4	8
0-3500		15.7	141.3	10
0-7000		78.5	149.15	20

Η πραγματική τιμή του BOD υπολογίζεται ως ακολούθως:
 ένδειξη μανομέτρου X συντελεστής αραιώσης = BOD (mg/L)

Αραίωση δειγμάτων

Γίνεται σε ειδικές περιπτώσεις όταν τα προς μέτρηση δείγματα εμφανίζουν:

- ✓ υψηλές τιμές pH
- ✓ χαμηλές τιμές pH
- ✓ ανεπαρκή θρεπτικά υλικά

Συνιστάται η χρήση ειδικά παρασκευασμένου νερού αραιώσης στη θέση του απεσταγμένου ή απιονισμένου νερού.

Σε κωνική φιάλη τοποθετείται ο επιθυμητός όγκος νερού αραιώσης (απιονισμένο νερό κορεσμένο με οξυγόνο) και προσθέτεται 1 mL από τα ακόλουθα για κάθε λίτρο νερού:

1. Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, pH = 7,2
2. Θεικό μαγνήσιο (22 g/L)
3. Χλωριούχο ασβέστιο (27,5 g/L)
4. Χλωριούχος σίδηρος (0,25 g/L)

Τιμή pH

Οι ιδανικές συνθήκες pH για την βιολογική οξείδωση είναι μεταξύ 6.5-7.5 pH.

Οποιαδήποτε διακύμανση έξω από την περιοχή αυτή οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές BOD από τις πραγματικές. Απαιτείται ρύθμιση του pH. Στα βιομηχανικά απόβλητα προσθέτουμε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων.

Θερμοκρασία

Η πρότυπη διεργασία απαιτεί μία θερμοκρασία $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ για προσδιορισμούς BOD. Εμπειρικά έχει βρεθεί ότι μια απόκλιση της θερμοκρασίας $1-1.5^{\circ}\text{C}$ έχει σαν συνέπεια απόκλιση στα αποτελέσματα της τάξης 5-10%. Αν κατά την δειγματοληψία η θερμοκρασία του δείγματος είναι μεγαλύτερη των 50°C , πρώτα ψύχεται στους 20°C και πριν από την μέτρηση εμβολιάζεται.

Αν η θερμοκρασία είναι κάτω των 20°C θα πρέπει να θερμανθεί μέχρι τους 20°C πριν ξεκινήσει η διαδικασία μέτρησης.

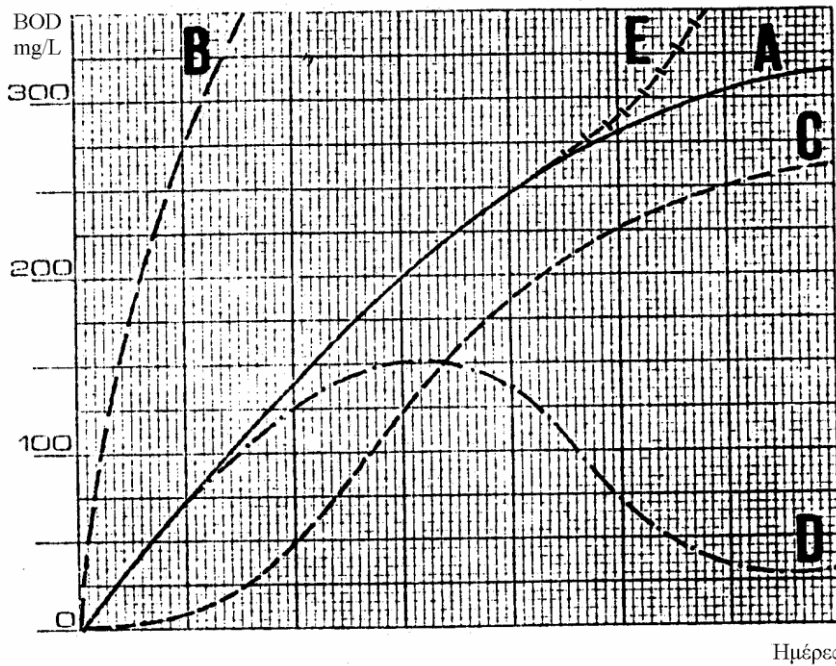
Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Ο προσδιορισμός του BOD που ακολουθεί σωστή διαδικασία έχει τα πιο κάτω χαρακτηριστικά:

1. Οι τιμές μιας μέρας είναι υψηλότερες από τις τιμές της προηγούμενης μέρας.
2. Η τιμή του BOD δεν αυξάνει γραμμικά. Η αύξηση της τιμής είναι πάντοτε μικρότερη από την αύξηση της προηγούμενης ημέρας.
3. Αν οι τιμές κάθε ημέρας ή ανά 12 ώρες χρησιμοποιηθούν για κατασκευή καμπύλης τότε η καμπύλη παίρνει τη μορφή A στο διάγραμμα της εικόνας 2.
4. Μια καμπύλη που αποκλίνει από την A υποδεικνύει την ύπαρξη σφάλματος την πηγή του οποίου πρέπει να αναζητήσουμε από τον τρόπο βαθμολόγησης.
5. Η καμπύλη B δείχνει ότι το δείγμα έχει υψηλότερη τιμή BOD από αυτή που περιμέναμε όταν μετρήθηκε. Σε ανάλογες περιπτώσεις συνίσταται το άνοιγμα τη φιάλης μετά τη σημείωση της ένδειξης προσθήκης οξυγόνου στον αέρα τον υπερκείμενο του δείγματος. Κλείσιμο εκ νέου της φιάλης, μηδενισμός του μανομέτρου και συνέχιση του προσδιορισμού. Τα δύο λαμβανόμενα έτσι αποτελέσματα προστίθενται στο τέλος της μέτρησης.
6. Η καμπύλη D δείχνει ότι το σύστημα δεν έχει στεγανοποιηθεί και υπάρχει διαρροή αέρα.

Τούτο μπορεί να οφείλεται:

- ✓ Σε μη καλό κλείσιμο των πωμάτων της φιάλης και του μανομέτρου.
- ✓ Σκουπιδάκια που υπάρχουν στα πόματα.
- ✓ μικροσπασίματα του τριχοειδούς σωλήνα ή των πλαστικών σωλήνων σύνδεσης
- ✓ Μεγαλύτερα σπασίματα έχουν σαν αποτέλεσμα να υπάρχει κάποια μεταβολή στις μετρήσεις. Αν δεν υπάρχει καθόλου ένδειξη μετρήσεων μπορεί να οφείλεται σε απώλεια καυστικού καλίου από το ελαστικό ποτηράκι, οπότε επαναλαμβάνουμε την μέτρηση.
- ✓ Στην περίπτωση της καμπύλης E (με απότομη αύξηση της τιμής) οφείλεται στην ενεργοποίηση των αζωβακτηρίων.



Σχήμα 1

Μέτρηση του BOD₅ με το σύστημα Oxi Top της WTW

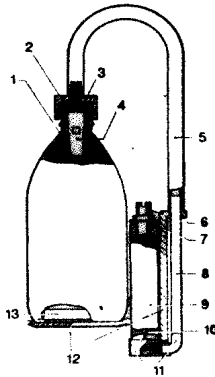
Η μέτρηση του BOD με το σύστημα Oxi Top βασίζεται πάνω σε μια μέτρηση πίεσης (Διαφορά πίεσης). Η συλλογή των τιμών μέτρησης γίνεται με πιέζοανθεκτικούς ηλεκτρονικούς αισθητήρες πίεσης.

Παρουσιάζει τις ακόλουθες λειτουργίες:

- ✓ Ρυθμίζει την προσαρμογή της θερμοκρασίας
- ✓ Μετρά αυτόματα με καθημερινή αποθήκευση για 5 ημέρες
- ✓ Μετατρέπει απευθείας τα mbar σε mg/L
- ✓ Επιτρέπει την προσπέραση του πεδίου μέτρησης χωρίς να απαιτείται αερισμός

Λεπτομέρεια συσκευής μέτρησης

- 1) Φιάλη δείγματος
- 2) Βιδωτό καπάκι
- 3) Ακροφύσιο
- 4) Ποτηράκι στεγάνωσης πόματος
- 5) Σωληνάκι βινυλίου
- 6) Βίδα
- 7) Στρόγγυλος δακτύλιος
- 8) Γυάλινος τριχωειδής σωλήνας
- 9) Βάση μανόμετρου
- 10) Απεσταγμένο νερό (2ml)
- 11) Υδράργυρος (2ml)
- 12) Βάση
- 13) Μαγνητικός αναδευτήρας



Εργαστηριακός εξοπλισμός

Σύστημα Oxi Top, Σύστημα ανάδευσης, Θάλαμος θερμοστάτισης (20 °C +/- 1K), Φιάλες καφέ, όγκου 510 mL, Μαγνήτης, Πλαστικές θήκες, Ογκομετρικός κύλινδρος, Υδροξείδιο του καλίου.

Επιλογή του όγκου

Εκτίμηση της τιμής του BOD: αναμενόμενη τιμή BOD = 80% της τιμής του COD

Επιλογή της αντίστοιχης ποσότητας δείγματος βάση της αναμενόμενης τιμής BOD και συγκράτηση του συντελεστή αραίωσης.

Πίνακας 3

Όγκος δείγματος (mL)	Πεδίο μέτρησης	Συντελεστής αραίωσης
432	0 - 40	1
365	0 - 80	2
250	0 - 200	5
164	0 - 400	10
97	0 - 800	20
43,5	0 - 2000	50
22,7	0 - 4000	100

Μέτρηση

- ✓ Προετοιμασία του δείγματος, δηλαδή, ομογενοποίηση, ρύθμιση του pH, εξουδετέρωση υπολειμματικού χλωρίου.
- ✓ Ξέπλυμα της φιάλης με μικρή ποσότητα του δείγματος.
- ✓ Απαραίτητη ποσότητα δείγματος, καλά οξυγονωμένη, στην φιάλη.
- ✓ Μαγνητάκι στην φιάλη.
- ✓ Στο λαιμό της φιάλης τοποθετούμε το ποτηράκι στεγάνωσης πώματος, και μέσα σε αυτό δύο σφαιρίδια καυστικού καλίου (προσοχή δεν πρέπει να πέσω μέσα στο δείγμα!).
- ✓ Τοποθέτηση κεφαλής Oxi Top πάνω στην φιάλη, στεγανό κλείσιμο.
- ✓ Ξεκίνημα της μέτρησης: ταυτόχρονο πάτημα των S και M (2 δευτερόλεπτα) μέχρι ο δείκτης να αλλάξει στο 00.
- ✓ Επώαση της φιάλης μέτρησης επί πέντε ημέρες στους 20 °C .
- ✓ Κατά την διάρκεια των πέντε ημερών το δείγμα πρέπει να αναδεύεται. Το Oxi Top αποθηκεύει κάθε 24 ώρες μία τιμή.
- ✓ Μετά την πάροδο των πέντε ημερών διάβασμα των πέντε τιμών.
- ✓ Υπολογισμός της πραγματικής τιμής του BOD με την βοήθεια του συντελεστή αραίωσης.
- ✓ Καθαρισμός των φιαλών, μόνο με καθαρό νερό ή με νερό της επόμενης μέτρησης. Απαγορεύεται η χρήση απορρυπαντικού.

Απαιτούμενα υλικά και διαλύματα

- ✓ Δείγμα (είσοδος-έξοδος βιολογικού καθαρισμού)
- ✓ Απιονισμένο νερό
- ✓ KOH
- ✓ H₂SO₄ 1N
- ✓ NaOH 1N
- ✓ FeCl₃.6H₂O 0,25 g/l
- ✓ MgSO₄.7H₂O 22,5 g/l
- ✓ Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών pH 7,2

Άσκηση

Μέτρηση του BOD₅ δείγματος από την είσοδο και έξοδο του βιολογικού καθαρισμού Ξάνθης

ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)

Εισαγωγή

Η αυξανόμενη σημασία της προστασίας του περιβάλλοντος δημιούργησε τα τελευταία χρόνια την αναγκαιότητα, για μια σειρά καινούριων αναλυτικών προβλημάτων να αναπτυχθούν μέθοδοι, οι οποίοι μπορούν να διεξαχθούν γρήγορα, απλά και με σιγουριά στο εργαστήριο.

Στο πεδίο της αναλυτικής νερών και αποβλήτων ιδιαίτερη προσοχή αφιερώθηκε στην μέτρηση και υπολογισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Η σημασία του COD γεννάται από την φύση του σαν μια μέθοδος πλήρως οριοθετημένη και ελεγχόμενη. Δεν χρησιμοποιεί κανένα μικροβιακά εργαζόμενο οξειδωτικό σύστημα για την αποδόμηση του οργανικού άνθρακα όπως στη μέθοδο του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅), αλλά χρησιμοποιεί ένα κλασικό μέσο οξείδωσης της ανόργανης χημείας (Διχρωμικό κάλιο). Επειδή αυτό το οξειδωτικό μέσο εργάζεται με πολύ καλή επαναληψιμότητα, σε αντίθεση με την αβέβαιη ζωική ενεργητικότητα της μικροβιολογίας, είναι το COD απελευθερωμένο από μεθοδικές αβεβαιότητες, που στο BOD είναι αναπόφευκτες. Βέβαια μπορεί να περιγράψει μόνο συμβιβαστικά τις διαδικασίες αποδόμησης, που εξελίσσονται κάτω από βιολογικές συνθήκες. Το COD και το BOD αλληλοσυμπληρώνονται και κανένα δεν μπορεί να αντικαταστήσει το άλλο. Το COD είναι η μέθοδος επιλογής, όταν πρόκειται να αναλύσουμε ένα δείγμα και η μέτρηση αυτή να μπορεί να επαναληφθεί και σε κάθε ένα άλλο εργαστήριο με απλά μέσα.

1. Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ως παράμετρος της αναλυτικής λύματων

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι μια σημαντική και γρήγορη μέτρηση, απαραίτητη για την εκτίμηση της ρύπανσης των φυσικών αποδεκτών και για τον έλεγχο και σχεδιασμό συστημάτων βιολογικού καθαρισμού.

1.1 Διευκρινήσεις στον ορισμό του COD

Τα λύματα μπορούν να είναι ρυπασμένα από πλήθος υλικών. Αυτά τα υλικά είναι τόσο διαφορετικά όσο είναι και οι πηγές από τις οποίες προέρχονται. Το μεγαλύτερο μέρος είναι οργανικής φύσης, π.χ. ανθρώπινα περιττώματα, υγρά καθαρισμού - κουζίνας, υπολείμματα τροφών, αίμα και ζωικά απορρίμματα από σφαγεία, φυτικά υπολείμματα και άλλα πολλά. Για την εκτίμηση της ρύπανσης ενός αποδέκτη από τα λύματα δεν είναι εφικτό, αλλά ούτε και είναι αναγκαίο να μετρήσουμε τις ποσότητες όλων ξεχωριστά των υλικών που περιέχονται σε αυτά. Αποδείχτηκε σαν αρκετό, η μέτρηση του συνόλου όλων των ρυπαντών με την βοήθεια **συνολικών παραμέτρων**. Μια παρόμοια παράμετρος είναι ο ολικός οργανικός άνθρακας στα λύματα (TOC), και πηγάζει από την σκέψη ότι, οι οργανικές ενώσεις αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και ότι από τον υπολογισμό αυτού του συνολικού άνθρακα, θα κερδίσουμε μια χρήσιμη πληροφορία γύρω από την ρύπανση σε αυτά.

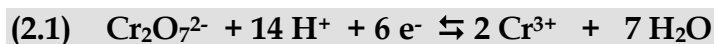
Άλλοι συνολικοί παράμετροι εκμεταλλεύονται την ιδιότητα ότι, οι ρυπαντές είναι οξειδωσιμοί με χημικά μέσα και ότι στην οξείδωση αυτή καταναλώνεται οξυγόνο, δηλαδή κρίνουν τα λύματα από την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτήθηκε για την οξείδωση. Εδώ διαφοροποιούμε σύμφωνα με επιλεγόμενες, χημικές συνθήκες οξείδωσης, το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο. Κατά το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο σαν δοτής οξυγόνου χρησιμοποιείται το διχρωμικό κάλιο, μια έντονα κίτρινο-πορτοκαλί χρωματισμένη χημική ένωση, η οποία κατά την απόδοση οξυγόνου μετατρέπεται στο πράσινο τρισθενές ιόν χρωμίου.

Η αντίδραση οξείδωσης εξελίσσεται ακολουθώντας ακριβώς τις απαιτούμενες συνθήκες (θειικό οξύ σαν τόπος αντίδρασης, θειικός άργυρος σαν καταλύτης, χρόνος αντίδρασης 120 λεπτά και θερμοκρασία αντίδρασης 148°C). Μετά το πέρας της αντίδρασης μπορούμε να υπολογίσουμε το COD από την ποσότητα του υπολειμματικού διχρωμικού ή την ποσότητα του δημιουργηθέντος τρισθενούς χρωμικού ιόντος. Η ποσότητα του μη καταναλωθέντος διχρωμικού υπολογίζεται από τον φωτομετρικό προσδιορισμό της έντασης του κίτρινου χρώματος και του παραχθέντος τρισθενούς χρωμίου από τον φωτομετρικό προσδιορισμό της έντασης του πράσινου χρώματος.

2. Υπολογισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

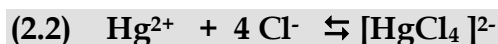
2.1 Βασικές χημικές γνώσεις

Όπως αναφέραμε ο υπολογισμός του COD βασίζεται στην οξείδωση οργανικών ενώσεων με χρωμοθειικό οξύ κάτω από την χρήση θειικού αργύρου σαν καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) που περιέχεται στο αντιδραστήριο μίγμα, χρησιμεύει σαν οξειδωτικό μέσο και καταναλώνεται σύμφωνα με την αντίδραση 2.1, όπου και δημιουργείται χρώμιο (III) (Cr^{3+}).



Η οξείδωση εξαρτάται από τον τύπο των προς οξείδωση υλικών, την τιμή του pH, τον χρόνο αντίδρασης, την θερμοκρασία και την συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου. Για τον λόγο αυτό πρέπει οι αναφερόμενες συνθήκες να κρατούνται με ακρίβεια.

Η οξείδωση οχλείται από χλωριόντα (Cl^-), λόγω του ότι και αυτά οξειδώνονται από διχρωμικό και δίνουν μοριακό χλώριο (Cl_2). Μέχρι και συγκεντρώσεις των 1000 mg/L αποφεύγονται αυτές οι οχλήσεις με την προσθήκη θειικού υδραργύρου (HgSO_4), αυτός σχηματίζει σύμφωνα με την εξίσωση 2.2 με τα χλωριόντα σταθερά, διαλυτά ιοντικά σύμπλοκα.



Σε δείγματα με παραπάνω από 1000 mg/L χλωρίοντα εργαζόμαστε με αραιώσεις ή διεξάγεται μια προεργασία. Σύμφωνα με αυτή αναμειγνύεται προσεκτικά το δείγμα με θειικό οξύ κάτω από ανάδευση, όπου και τα χλωρίοντα διαφεύγουν με την μορφή αέριου υδροχλωρικού οξέος. Το υδροχλωρικό οξύ δεσμεύεται από μια ειδική συσκευή που είναι γεμάτη με υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

2.2 Διαδικασία προσδιορισμού

Κατά τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου διαφοροποιούνται βασικά δύο μέθοδοι:

- Η μακρομέθοδος
- Η μικρομέθοδος

2.2.1 Η μακρομέθοδος

Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται πάντα, όταν από τα αποτελέσματα εξαρτώνται σοβαρά οικονομικά και δικονομικά συμπεράσματα. Αυτός οι λόγοι δικαιολογούν το υψηλό κόστος όπως και την μεγάλη δαπάνη εργασίας. Επειδή πρόκειται για μία ανοικτή μέθοδο θα έπρεπε να διεξάγεται μόνο από κατάλληλα εκπαιδευμένο προσωπικό (χημικούς, βοηθούς χημικών).

2.2.2 Η μικρομέθοδος

Η μικρομέθοδος χρησιμεύει για την αναλυτική ρουτίνα και χρησιμοποιείται για τον ίδιο έλεγχο των μονάδων βιολογικού καθαρισμού. Συμπληρώνει την μακροσκοπική μέθοδο που συχνά είναι εκτεταμένη και χρησιμοποιεί σε μεγάλες ποσότητες τα τοξικά και ισχυρά διαβρωτικά αντιδραστήρια, έτσι που η καταστροφή τους μετά το πέρας της αντίδρασης να δημιουργεί προβλήματα.

Για την αναλυτική ρουτίνα προτιμάται ο φωτομετρικός προσδιορισμός του COD. Εδώ εκμεταλλευόμαστε την απομάκρυνση μαζί με το χρώμα του, του έντονα κίτρινου/πορτοκαλί χρωματισμένα διχρωματικού ιόντος ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και την εμφάνιση στην θέση του, του πράσινου χρωματισμένα τρισθενούς χρωμικού ιόντος (Cr^{3+}).

Τεχνικά είναι δυνατόν να μετρήσουμε είτε την μείωση της έντασης του χρώματος στα 420 - 470 nm (κίτρινο χρώμα), είτε την αντίστοιχη αύξηση στα 610 - 650 nm (πράσινο χρώμα), σαν μέτρο για τον υπολογισμό του COD. Στην πράξη εφαρμόζονται και οι δύο μέθοδοι, και συγκεκριμένα σε υψηλές συγκεντρώσεις COD (περίπου 150 - 1500 mg/L) μετράται η αύξηση του πράσινου χρώματος και σε χαμηλές συγκεντρώσεις COD (κάτω από 150 mg/L) η μείωση του κίτρινου χρώματος. Σαν κοινώς αποδεκτή μέθοδος χρησιμοποιούνται σήμερα συστήματα με έτοιμα αντιδραστήρια, στα οποία όλα τα υλικά αντίδρασης είναι έτοιμα αναμειγμένα σε ένα σωλήνα/κουβέλιδα μέτρησης. Αρκεί να συμπληρώσουμε την απαιτούμενη ποσότητα δείγματος προς ανάλυση και μετά την διαδικασία οξειδωσης να υπολογισθεί φωτομετρικά το COD. Το αποτέλεσμα εμφανίζεται χωρίς μεγάλη

δαπάνη εργασίας σε mg/L COD (15 - 1500 mg/L) στην οθόνη του οργάνου. Η εργασία με επικίνδυνα χημικά υλικά εκλείπει τελείως.

2.3 Βασικές γνώσεις φωτομετρίας

2.3.1 Ο κανόνας των Lambert-Beer , η απορρόφηση και η συγκέντρωση

Την βάση για την μέτρηση της συγκέντρωσης με την βοήθεια της φωτομετρίας απορρόφησης την προσφέρει ο κανόνας των Lambert-Beer.

Μια ακτίνα φωτός, η οποία διαπερνά διαμέσου ενός χρωματισμένου διαλύματος, υφίσταται μείωση της έντασης της. Ο χρωματισμός ενός διαλύματος οφείλεται στο γεγονός ότι, ένα ορισμένο τμήμα του φάσματος του φωτός απορροφάται από ένα ή περισσότερα σώματα που περιέχονται στο διάλυμα. Ουσιαστικά μπορούμε να μετρήσουμε την συγκέντρωση των διαλυτών ενώσεων, όταν μετράμε την μείωση της έντασης της ακτίνας φωτός. Προσοχή θέλει μόνο, να χρησιμοποιήσουμε το ίδιο μήκος κύματος για την ακτίνα φωτός με αυτό στο οποίο απορροφά η προς μέτρηση ένωση. Το μήκος κύματος μετράται σε νανόμετρα (nm).

Με αυξανόμενη την συγκέντρωση της ένωσης που απορροφά, αυξάνει και η μείωση του φωτός στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, αυξάνει και η ένταση του χρωματισμού. Στην ακραία περίπτωση απορροφάται όλο το φως και φτάνουμε στο ακραίο σημείο του πεδίου μέτρησης.

Η μείωση του φωτός εξαρτάται και από το μήκος της διαδρομής που διανύει το φως μέσα στο διάλυμα (μήκος κυψελίδας). Όταν αυξηθεί το μήκος διαδρομής, αυξάνεται και η μείωση της έντασης του φωτός. Αυτό διότι, όταν το φως αναγκαστεί να διανύσει μεγαλύτερο δρόμο μέσα στο διάλυμα θα συναντήσει και περισσότερα σωματίδια της ένωσης που απορροφά. Επειδή λοιπόν η μείωση του φωτός εξαρτάται από την συγκέντρωση και το μήκος διαδρομής, πρέπει για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης να διατηρήσουμε το μήκος σταθερό. Αν αυτό το διατυπώσουμε αλλιώς σημαίνει: η ποσότητα του απορροφούμενου φωτός με σταθερό το μήκος διαδρομής είναι ένα μέτρο για την συγκέντρωση του σώματος που απορροφά στο δείγμα.

Επειδή η απορρόφηση δεν είναι ένα απευθείας μετρούμενο μέγεθος, υπολογίζεται η οπτική διαπερατότητα T (βαθμός διαπερατότητας) του διαλύματος. Το T προέρχεται, όταν σχηματίσουμε τον λόγο της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός προς την ένταση του εξερχόμενου φωτός:

$$(2.3) \quad T = I / I_0$$

Ο βαθμός διαπερατότητας αντιπροσωπεύει το κλάσμα του φωτός, που επιτρέπει να περάσει το δείγμα, από το εκπεμπόμενο φως. Τις περισσότερες φορές βέβαια μετράται η διαπερατότητα επί τις εκατό $T\%$. Η διαπερατότητα υπολογίζεται με τον πολλαπλασιασμό του βαθμού διαπερατότητας με το 100 και αποδίδει με αυτό τον τρόπο το επί της εκατό τμήμα, του φωτός που διαπερνά διάμεσου του δείγματος, σε σχέση με το εκπεμπόμενο φως.

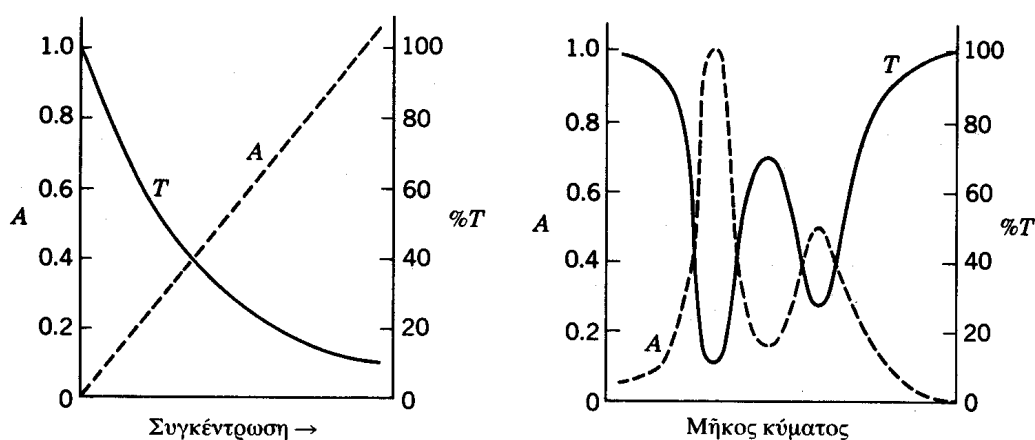
$$(2.4) \quad T\% = T \cdot 100 = I / I_0 \cdot 100 \quad \%$$

Εάν έχουμε υπολογίσει την διαπερατότητα, τότε είναι βασικά δυνατόν να υπολογίσουμε και την συγκέντρωση του σώματος που απορροφά μέσα στο δείγμα. Δυστυχώς όμως η διαπερατότητα είναι λίγο μη πρακτικό μέγεθος διότι βρίσκεται σε λογαριθμική εξάρτηση από την συγκέντρωση, που σημαίνει κατά την τοποθέτηση των αντιστοιχιών σε άξονες σχηματίζεται μια καμπύλη όπως στο σχήμα 1.

Οι καμπύλες έχουν το μειονέκτημα, ότι κατά τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων μέτρησης παρουσιάζουν δυσκολίες στην χρήση. Για τον λόγο αυτό εισήχθη το μέγεθος της απορρόφησης A . Η A αντιστοιχεί στον αρνητικό λογάριθμό του βαθμού διαπερατότητας εξισ. 2.5

$$(2.5) \quad A = -\log T = -\log I / I_0$$

και είναι σύμφωνα με την αντίδραση 2.6 ευθέως ανάλογη με την συγκέντρωση της ένωσης που απορροφά στο διάλυμα, πράγμα που σημαίνει ότι εισαγωγή της C με την A στους άξονες δίνει μια ευθεία σχήμα 2.3



Σχήμα 1&2: 1. Απορρόφηση και διαπερατότητα ως προς τη συγκέντρωση για δεδομένο μήκος κύματος και μήκος κυψελίδας. 2. Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης και διαπερατότητας.

$$(2.6) \quad A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

όπου c : συγκέντρωση σε mol/L

d: μήκος διαδρομής σε cm

ε: μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε (cm²/ Mol . 1000, σταθερά σώματος)

Από την εξίσωση 2.6 κατόπιν μετατροπής παραλαμβάνουμε την εξίσωση 2.7. Εάν εκφράσουμε και το μήκος διαδρομής d και τον συντελεστή extinctions ε μαζί σαν μία καινούρια σταθερά F την γνωστή φωτομετρική σταθερά ή απλώς σταθερά, παίρνουμε τότε την εξίσωση 2.8

$$(2.7) \quad c = E / \varepsilon \cdot d \quad \text{Mol/L}$$

$$(2.8) \quad c = E \cdot F$$

Με την βοήθεια της σταθεράς F μπορούμε από την απορρόφηση E να υπολογίσουμε την συγκέντρωση της προς υπολογισμό ουσίας. Η Απορρόφηση μετράται από το φωτόμετρο αυτόματα, έτσι ώστε με ένα πολλαπλασιασμό αυτής με την σταθερά να παραλαμβάνουμε την συγκέντρωση. Κάθε φωτομετρική αντίδραση έχει την δικιά της σταθερά, που μαζί με το μήκος κύματος και το μήκος διαδρομής πρέπει να είναι γνωστά. Όταν για μία και την ίδια μέθοδο δίδονται διαφορετικές σταθερές, επιτυγχάνεται μόνο η έκφραση της συγκέντρωσης σε διαφορετικές μονάδες μέτρησης (π.χ. mg/L, g/L, ή Mol/L).

Στην μέτρηση του COD εμφανίζονται ως ενώσεις που απορροφούν, το κίτρινο διχρωμικό ιόν και το πράσινο τρισθενές χρωμικό ιόν. Τα μήκη κύματος για αυτά τα ιόντα είναι 436 nm για το διχρωμικό και 623 nm για το τρισθενές χρωμικό. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις COD χρησιμοποιούμε την μείωση του διχρωμικού και σε υψηλές συγκεντρώσεις του COD την αύξηση του τρισθενούς χρωμικού.

2.4 Μήκος κύματος, Φίλτρο, και τυφλό

Το μήκος κύματος (χρώμα) της χρησιμοποιούμενης ακτίνας φωτός πρέπει να ταιριάζει στο πεδίο μέτρησης. Από εδώ πηγάζει και η αναγκαιότητα να παραχθεί φως μόνο ενός χρώματος δηλ. μήκος κύματος, το λεγόμενο μονοχρωματικό φως. Επειδή οι περισσότερες πηγές φωτός (λυχνίες αλογόνου, όπως και ο ήλιος εκπέμπουν φως, το οποίο περιέχει σχεδόν όλα τα χρώματα, κάνουμε χρήση διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων για τον διαχωρισμό του επιθυμητού μήκους κύματος. Σε όργανα ακριβείας εφαρμόζονται πρίσματα ή πλέγματα μονοχρωματόρων. Σε απλά φωτόμετρα χρησιμοποιούνται τα φίλτρα γραμμικής παρεμβολής (Interference Line Filter). Μικροί στρόγγυλοι γυάλινοι φακοί, τοποθετημένοι σε ειδικό πλαστικό περίβλημα με την σήμανση π.χ. IL 436, που σημαίνει Φίλτρο γραμμικής παρεμβολής με μήκος κύματος 436 nm. Για την παραγωγή φωτός αυτού του μήκους κύματος τοποθετούμε το φίλτρο στην πορεία της ακτινοβολίας (στην ειδική θέση του φωτόμετρου).

Αναφέραμε ότι την απορρόφηση την σχηματίζουμε από την σχέση του εξερχόμενου του δείγματος φωτός, προς το εισερχόμενο φως. Επειδή όμως η κυψελίδα η ίδια όπως και το νερό στο οποίο είναι διαλυμένη η ουσία προς εξέταση

παρουσιάζουν μια ίδια απορρόφηση, έστω και μικρή, πρέπει να μετρήσουμε δύο φορές. Μία φορά μόνο με νερό (τυφλό δείγμα) και μια δεύτερη με το δείγμα, από την οποία θα αφαιρέσουμε την τιμή της πρώτης μέτρησης και θα πάρουμε την πραγματική τιμή. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται περὰ από αυτό και η απόσβεση διαφόρων οχλήσεων που παρουσιάζονται στην φωτομετρία.

2.5 Το φωτόμετρο

Στην αναλυτική των αποβλήτων χρησιμοποιούνται συνήθως φωτόμετρα μονής ακτινοβολίας, στα οποία φέρονται εναλλακτικά το τυφλό δείγμα και το δείγμα προς μέτρηση για τον προσδιορισμό των I_0 , I και E . Με την είσοδο του τυφλού δείγματος στο φωτόμετρο πιέζουμε το πλήκτρο N (μηδέν-τυφλό) και μετά την είσοδο του δείγματος προ προσδιορισμό το πλήκτρο M (μέτρηση). Αυτόματα σώζονται οι δύο τιμές I_0 και I και υπολογίζεται η απορρόφηση E . Με ένα άλλο πλήκτρο δίνουμε την τιμή του συντελεστή F για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης από την απορρόφηση.

2.6 Πρακτικός τρόπος υπολογισμού του COD με την μικρομέθοδο.

Όργανα, αντιδραστήρια

- ✓ Φωτόμετρο
- ✓ Πηγή θέρμανσης (αντιδραστήρας) στους 148 °C
- ✓ Κυψελίδες αντίδρασης, 16 mm, στρόγγυλες, με έτοιμο το μείγμα των αντιδραστηρίων.
- ✓ Σιφώνιο μεταφοράς, 2 mL
- ✓ Δείγμα όξινου φθαλικού καλίου για τον ποιοτικό έλεγχο της μεθόδου.

Διαδικασία

- ✓ Δείγμα νερού στην κυψελίδα αντίδρασης, σφράγιση αυτής.
- ✓ Ανάδευση (προσοχή θερμαίνεται)
- ✓ Οξειδωση των περιεχομένων στο δείγμα συστατικών στον αντιδραστήρα θέρμανσης στους 148 °C, για 2 ώρες.
- ✓ Μέτρηση, μετά την ψύξη σε θερμοκρασία χώρου.

2.7 Γενικά

Όπως αναφέραμε ο θειικός υδράργυρος σκεπάζει τα χλωριόντα που περιέχονται στο δείγμα και εμποδίζει έτσι την οξείδωση τους σε χλώριο, κάτι που θα συνενεργούσε στην τεχνητή αύξηση της τιμής του COD. Προϋπόθεση γι' αυτό είναι η γρήγορη διάλυση του έτοιμου αντιδραστηρίου πριν ακόμα αρχίσει η οξείδωση των υλικών όπως και των χλωριόντων. Για τον λόγο αυτό συνιστάτε, μετά την παρέλευση 2 λεπτών, η εξαγωγή της κυψελίδας από τον αντιδραστήρα και μια δεύτερη ανάδευση.

Μετά την παρέλευση 2 ωρών τοποθετούνται οι κυψελίδες για ψύξη στο αέρα. Εδώ ψήχεται το επάνω μέρος αυτής ευκολότερα από το κάτω μέρος που βρίσκεται το υγρό μίγμα και σχηματίζονται υδρατμοί στο εσωτερικό μέρος της κυψελίδας. Για

την ανάμιξη αυτού του νερού με το υπόλοιπο υγρό αναδεύουμε μετά την παρέλευση 10 λεπτών ξανά. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγουμε λάθος της τεχνητά αυξημένης συγκέντρωσης.

Η μέτρηση στο φωτόμετρο πρέπει να γίνεται σχεδόν αμέσως μετά την ψύξη της κυψελίδας. Μια μέτρηση σε άλλη χρονική στιγμή είναι επίσης δυνατή, διότι ο χρωματισμός παραμένει σταθερός για μεγάλο χρονικό διάστημα. Το πρόβλημα όμως έγκειται στην πλήρη κρυσταλλοποίηση του θειικού υδραργύρου, όταν η κυψελίδα παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα πριν μετρηθεί. Επειδή οι αιωρούμενοι κρύσταλλοι του θειικού υδραργύρου στο διάλυμα μπορούν να ανακλάσουν το φως και να δώσουν λανθασμένο αποτέλεσμα, πρέπει ο θειικό υδράργυρος να βρίσκεται στον πυθμένα της κυψελίδας κατά την μέτρηση. Σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να γίνει ανάδευση πριν την μέτρηση.

2.8 Διεξαγωγή του πειράματος

Ανοίγουμε τον αντιδραστήρα, το πλήκτρο επιλογής Θερμοκρασίας στους 148 °C και το χρονόμετρο θερμοκρασίας στα 30 λεπτά. Μετά την παρέλευση αυτού του χρόνου ο αντιδραστήρας είναι έτοιμος. Σε κάθε μία κυψελίδα αντίδρασης προσθέτουμε προσεκτικά :

Δείγμα νερού	Τυφλό δείγμα
2 mL	-
Η κυψελίδα αντίδρασης κλείνεται ερμητικά και κάτω από ψύξη αναμειγνύεται (κρατάτε την από το καπάκι, η κυψελίδα θερμαίνεται).	Χρησιμοποιείται χωρίς άλλη επεξεργασία.

Το χρονόμετρο του έτοιμου αντιδραστήρα τοποθετείται στα 120 λεπτά και η έτοιμη κυψελίδα με το δείγμα νερού στον αντιδραστήρα. Μετά την παρέλευση του χρόνου αντίδρασης σταματά η θέρμανση αυτόματα. Οι κυψελίδες απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα και τοποθετούνται προς ψύξη. (Προσοχή οι κυψελίδες καίνε!). Μετά **10 λεπτά** οι κυψελίδες αναδεύονται ξανά και τοποθετούνται για την πλήρη ψύξη.

2.9 Μέτρηση

Προετοιμασία	Φίλτρο IL 620 ή COD 114 → στην θέση φίλτρου
Συντελεστής	Πλήκτρο F , πληκτρολόγηση συντελεστή, για το φίλτρο COD 114 δεν είναι αναγκαίο, η οθόνη δείχνει 1960
Μηδένιση	Τυφλό → στην θέση κυψελίδας, κόκκινες γραμμές προς τον παρατηρητή → πλήκτρο N
Μέτρηση	Δείγμα → στην θέση κυψελίδας, κόκκινες γραμμές προς τον παρατηρητή → πλήκτρο M
Αποτέλεσμα	Η τιμή του COD σε mg/L εμφανίζεται στην οθόνη

2.10 Ενδείξεις

- α) Το αντιδραστήριο το οποίο περιέχει θειικό υδράργυρο δεν επιτρέπεται να πεταχτεί στην αποχέτευση.
- β) Όταν η συγκέντρωση των χλωριώντων υπερβαίνει τα 1000 mg/L πρέπει να γίνονται αραιώσεις του δείγματος.
- γ) Για τιμές COD μικρότερες των 100 mg/L χρησιμοποιούνται άλλα αντιδραστήρια.
- δ) Προσοχή στις ενδείξεις ασφαλείας
- ε) Τα αντιδραστήρια διατηρούνται στο ψυγείο. Προσοχή στην ημερομηνία λήξης.
- στ) Θολώματα των διαλυμάτων οδηγούν σε υψηλότερες τιμές COD.

3. Μέτρα ασφαλείας

Το χρησιμοποιούμενο μέσο οξείδωσης (χρωμοθειικό οξύ) είναι ένα πολύ ισχυρό επιθετικό μίγμα αντιδραστηρίων. Πιθανοί κίνδυνοι μπορεί να αποκλειστούν παρόλα αυτά εάν προσεχτούν τα ακόλουθα:

- ✓ Κάθε διαρροή ή πιτσιλισμα του αντιδραστηρίου πρέπει να αποφεύγεται και όλα όσα έρχονται σε επαφή με αυτό πρέπει να πλένονται το γρηγορότερο δυνατόν με πολύ νερό. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για την επίδραση του στην επιδερμίδα και στα μάτια. (στην τελευταία περίπτωση πρέπει οπωσδήποτε να καλεστεί γιατρός).
- ✓ Κίνδυνοι του προσώπου και των ματιών μπορούν σίγουρα να αποφευχθούν, κατά την προσθήκη του δείγματος, εάν φοράμε προστατευτικά γυαλιά και την ανοιχτή κυψελίδα την κρατάμε πάντα μακριά από το πρόσωπο μας. επίσης πρέπει να φοράμε προστατευτικά γάντια. Επειδή το περιεχόμενο της κυψελίδας θερμαίνεται πολύ κατά την προσθήκη του υδάτινου δείγματος, πρέπει αυτό να προστίθεται αργά. Καλύτερα θα ήταν να ακουμπάμε την άκτι του σιφωνίου στο τοίχομα της κυψελίδας και να αφήνουμε το δείγμα να γλυστρά σιγά σιγά προς τα κάτω. Μετά το κλείσιμο της κυψελίδας η ανάδευση πρέπει να γίνει κάτω από ψύξη (τρεχούμενο νερό).
- ✓ Το περιεχόμενο της κυψελίδας περιέχει υδράργυρο, άργυρο, διχρωμικό και θειικό οξύ. Γιαυτό απαγορεύετε να πεταχτεί στην αποχέτευση. Για την καταστροφή τους συλλέγονται και επιστρέφονται στην εταιρεία που τα κατασκεύασε.

1. Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής

Υπάρχουν δύο μέθοδοι προσδιορισμού των συνολικών και πηητικών αιωρούμενων στερεών σε λύματα, απόβλητα και φυσικά νερά. Αν πρόκειται, για δείγματα, που διηθούνται εύκολα ακολουθείται, η μέθοδος 1 (σταθμική μέθοδος). Αν πρόκειται για δείγματα που διηθούνται πολύ δύσκολα (π. χ. αναμειγμένα υγρά ή αραιή λάσπη) προτιμάται η μέθοδος 2 (φυγοκεντρική μέθοδος).

2. Σταθμική μέθοδος

2.1 Αρχή

Το δείγμα διηθείται από φίλτρο ινών ύαλου που έχει ξηραθεί και προζυγιστεί.

2.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Αντλία κενού

Χωνί (τρία τεμάχια) με διάμετρο 7 cm.

Φίλτρο ινών ύαλου ή ανάλογο με διάμετρο 7 cm.

Κωνική φιάλη για διήθηση με τη βοήθεια κενού.

Αναλυτικός ζυγός.

Κλίβανος ξήρασης, με θερμοστάτη για λειτουργία σε θερμοκρασία μέχρι 200 °C.

Πυριαντήριο με θερμοστάτη για λειτουργία σε θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C.

2.3 Προσδιορισμός

1. Προσδιορισμός των συνολικών αιωρούμενων στερεών

Τοποθετείται το χωνί στη φιάλη διήθησης με κατάλληλο ελαστικό σύνδεσμο και η φιάλη συνδέεται, στην αντλία με κατάλληλο σωλήνα κενού. Μεταξύ της αντλίας και της φιάλης παρεμβάλλεται κατάλληλη παγίδα, για την προστασία της αντλίας σε όποια περίπτωση χρειάζεται. Το φίλτρο ύαλου πρώτα θερμαίνεται σε κλίβανο θερμοκρασίας 150 °C για 10 λεπτά. Αφήνεται να ψυχθεί σε ξηραντήρα για 5 λεπτά και ζυγίζεται. Χρειάζεται πολύ προσοχή ώστε το φίλτρο να μη χαραχτεί ή τσαλακωθεί.

Μετά τη ζύγιση το φίλτρο τοποθετείται στο χωνί και διαβρέχεται με λίγο αποσταγμένο νερό. Το χωνί προσαρμόζεται στη φιάλη και εφαρμόζεται κενό.

Ένας κατάλληλος όγκος δείγματος μετριέται με ογκομετρικό κύλινδρο. Αφήνεται να καθίσει το μεγαλύτερο μέρος των στερεών και μετά διηγείται από το φίλτρο. Ο κύλινδρος ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό και το περιεχόμενο διηθείται από το ίδιο φίλτρο. Τελικά το φίλτρο ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό για να απομακρυνθούν τα ευδιάλυτα στερεά. Αποσυνδέεται η συσκευή, το φίλτρο μεταφέρεται σε ειδική υποδοχή και τοποθετείται σε κλίβανο θερμοκρασίας 104±2 °C αφήνεται να κρυώσει σε ξηραντήρα και ζυγίζεται. Η διαφορά των ζυγίσεων προ και μετά τη διήθηση μας δίνει το βάρος των αιωρούμενων στερεών. :

2.4 Υπολογισμός Αιωρούμενα στερεά

σε ppm (mg/l) = Βάρος ξηρού υπολ. (g) x 10⁶ / όγκος δείγματος (ml)

2.5 Προσδιορισμός των πτητικών συστατικών των αιωρούμενων στερεών

Αν ζητούνται τα πτητικά συστατικά των αιωρούμενων στερεών τότε το φίλτρο μετά τη ζύγιση των αιωρούμενων στερεών φέρεται σε πυριαντήριο θερμοκρασίας 550 ±50 °C για 15 λεπτά. Αφήνεται σε ξηραντήρα να αποκτήσει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και ξαναζυγίζεται.

2.6 Υπολογισμός

$$\text{ppm (mg/l) πτητικά αιωρούμενα στερεά} = \frac{(\text{βαρ. ξηρ. υπολ. (g)} - \text{Βαρ. υπολ. μετά τη χων (g)}) \times 10^6}{\text{όγκος δείγματος σε ml}}$$

$$\text{ppm (mg/l) μη πτητικά αιωρούμενα στερεά} = \frac{\text{Βαρ. υπολ. μετά τη χων (g)} \times 10^6}{\text{όγκος δείγματος σε ml}}$$

3. ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

3.1 Αρχή

Γνωστός όγκος δείγματος φυγοκεντρείται, το ίζημα πλένεται με αποσταγμένο νερό, φυγοκεντρείται πάλι και το νερό απορρίπτεται.. Το καθαρό ίζημα μεταφέρεται ποσοτικά σε προζυγισμένη κάψα ή χωνευτήριο, ξηραίνεται, και ζυγίζεται..

3.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

- ✓ Φυγόκεντρος κλειστή που να δέχεται. κατά προτίμηση σωλήνες των 100 ml και να έχει συχνότητα περιστροφής τουλάχιστο 2000 στροφές το λεπτό.
- ✓ Κάψες ή χωνευτήρια (χωρητικότητας 10-25 ml) από πορσελάνη ή πυρίτια. Οι κάψες ή τα χωνευτήρια προθερμαίνονται σε θερμοκρασία 105 °C για 30 λεπτά το λιγότερο και ζυγίζονται αφού κρυώσουν. Αν ζητούνται τα πτητικά αιωρούμενα τότε οι κάψες ή τα χωνευτήρια πυρώνονται πριν από τη ζύγιση.
- ✓ Αναλυτικός ζυγός.
- ✓ Ζυγός με ακρίβεια 0,1 g
- ✓ Υδατόλουτρο ή λάμπες υπέρυθρες.
- ✓ Κλίβανος ξήρανσης, με θερμοστάτη, για λειτουργία σε θερμοκρασίες μέχρι 200 °C.
- ✓ Πυριαντήριο, με θερμοστάτη, για λειτουργία σε θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C.

3.3 Προσδιορισμός

Προσδιορισμός των συνολικών αιωρούμενων στερεών

Μεταφέρεται γνωστός όγκος δείγματος σε σωλήνες φυγοκέντρωσης. Οι διαμετρικά αντίθετοι σωλήνες μαζί με τους συνδέσμους, αν αποσυνδέονται, ζυγίζονται, σε πρόχειρο ζυγό (3.2.4) και ισοσταθμούνται με προσθήκη αποσταγμένου νερού στον ελαφρότερο σωλήνα. Τα δείγματα φυγοκεντρούνται με συχνότητα 2000 στροφές. το λεπτό και για 5 λεπτά. Το υπερκείμενο υγρό

απορρίπτεται και αναπληρώνεται με απεσταγμένο νερό. Οι σωλήνες ανακινούνται καλά, ισοσταθμίζονται και φυγοκεντρούνται πάλι. Το υπερκείμενο υγρό απορρίπτεται και το ίζημα μεταφέρεται ποσοτικά σε προζυγισμένη κάψα ή χωνευτήριο (3.2.2).

Σημείωση

Όταν χρειάζεται να ληφθεί μεγαλύτερος όγκος δείγματος μετά την πρώτη φυγοκέντρηση και απόρριψη του υπερκείμενου υγρού, ο σωλήνας συμπληρώνεται με γνωστό όγκο δείγματος και φυγοκεντρείται πάλι. Αυτό μπορεί να επαναληφθεί όσες φορές χρειάζεται και σημειώνεται, ο συνολικός όγκος του δείγματος.

Το πλεονάζον νερό αφαιρείται σε υδρόλουτρο ή σε λάμπες υπέρυθρες.

Οι κάψες ξηραίνονται σε κλίβανο θερμοκρασίας 105 °C μέχρι σταθερού βάρους.

Ο υπολογισμός γίνεται σύμφωνα με την παράγραφο 2.4.

3.4 Προσδιορισμός των πτητικών συστατικών των αιωρούμενων στερεών

Αν ζητούνται τα πτητικά συστατικά των αιωρούμενων στερεών τότε οι κάψες ή τα χωνευτήρια πυρώνονται πριν από την πρώτη ζύγιση σε πυριαντήριο θερμοκρασίας 550 ±50 °C. Ακολουθείται κατόπιν η πορεία που περιγράφεται στην παράγραφο 2.5.

3.5 Υπολογισμός

Σύμφωνα με την παράγραφο 2.6

Άσκηση

- ✓ Να μετρηθούν τα αιωρούμενα στερεά από το ανάμικτο υγρό της δεξαμενής αερισμού του βιολογικού καθαρισμού Ξάνθης.
- ✓ Να μετρηθούν τα πτητικά αιωρούμενα στερεά από το ανάμικτο υγρό της δεξαμενής αερισμού του βιολογικού καθαρισμού Ξάνθης.

Γενικά

Στα συστήματα ενεργού υλός αποδομούνται οι ρύποι με αερόβιες βιολογικές διεργασίες. Η αποδόμηση αυτή εξελίσσεται στις δεξαμενές αερισμού υπό την επίδραση μεγάλου αριθμού βακτηρίων, οι οποίοι από την πλευρά τους απαιτούν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, του οποίου η κάλυψη έχει μεγάλο ενεργειακό κόστος. Για να κρατήσουμε το κόστος αυτό στα ελάχιστα δυνατά όρια απαιτείται να γνωρίζουμε την πραγματική ελάχιστη απαίτηση σε οξυγόνο.

Η αποδόμηση των ρύπων στην δεξαμενή αερισμού επιτυγχάνεται με την προσρόφηση τους στις νιφάδες, χρήση αυτών για τον σχηματισμό νέων κυττάρων και ανάπτυξη τους, (σύνθεση της ύλης) και την οξείδωση τους για την εξοικονόμηση ενέργειας.

Η ελάχιστη ποσότητα οξυγόνου σε ένα σύστημα ενεργού λάσπης εξαρτάται από την ενεργότητα της λάσπης (των μικροοργανισμών σε αυτή). Σε μεγάλη ενεργότητα λάσπης δηλαδή σε μονάδες υψηλής φόρτισης προσπαθούμε να επιτύχουμε μια μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου σε σχέση με μονάδες χαμηλής φόρτισης ή οξειδωτικές τάφρους.

Το οξυγόνο συμμετέχει ως τελικός δέκτης των πρωτονίων μόνον κατά τις βιολογικές διεργασίες εξοικονόμησης ενέργειας. Για τον λόγο αυτό δεν μας ικανοποιεί η μετρηθήσα απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου από το COD. Αλλά και το BOD δεν μας αποδίδει τους συσχετισμούς της δεξαμενής αερισμού, διότι μέσα σε πέντε ημέρες οξειδώνονται πολύ περισσότερες ενώσεις μέσα στην φιάλη αντίδρασης, συγκριτικά με την δεξαμενή αερισμού.

Το BOD είναι μία έμμεση μέτρηση για τον προσδιορισμό των θρεπτικών συστατικών. Η εξέλιξη της καμπύλης του BOD μπορεί στην καλύτερη περίπτωση να μας αποδώσει τις δυναμικές διαδικασίες αποδόμησης σε έναν αποδέκτη (το απόβλητο είναι αραιωμένο, η πυκνότητα των βακτηρίων μικρή και ο χρόνος αντίδρασης μεγάλος), και όχι την κατάσταση που επικρατεί στην δεξαμενή αερισμού (μεγάλη πυκνότητα μικροβίων, το απόβλητο είναι πυκνό και οι χρόνοι αντίδρασης είναι μικροί).

Τα πράγματα γίνονται ακόμα πιο κατανοητά ένα παρατηρήσουμε τον τύπο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ειδικής κατανάλωσης οξυγόνου στην δεξαμενή αερισμού (OV_R). Ξεκινάμε με την υπόθεση ότι η κατανάλωση του οξυγόνου στην δεξαμενή αερισμού αποτελείται από δύο σκέλη. Από την μία καταναλώνουν οι μικροοργανισμοί οξυγόνο για να διατηρηθούν στην ζωή χρησιμοποιώντας ως θρεπτικά συστατικά τα αποθηκευμένα συστατικά του κυττάρου τους. Το οξυγόνο που καταναλώνεται για τον σκοπό αυτό ονομάζεται *κατανάλωση οξυγόνου ενδογενούς αναπνοής* (OV_e). Υπολογίζουμε ως μέση τιμή $OV_e = 0,1 \text{ Kg O}_2/\text{kgTS.d}$. Από αυτή την ειδική κατανάλωση οξυγόνου για την ενδογενή αναπνοή και την συγκέντρωση στερεών στην δεξαμενή αερισμού ($TS_B = \text{kg}/\text{m}^3$) υπολογίζεται η απαίτηση σε οξυγόνο.

Προσθέτοντας στην ενεργό λάσπη νέο υπόστρωμα παρουσιάζεται μια επιπλέον κατανάλωση οξυγόνου, λόγω της μικροβιακής οξείδωσης του

υποστρώματος, η οποία κατανάλωση χαρακτηρίζεται ως *κατανάλωση οξυγόνου υποστρώματος* (OV_S). Η ποσότητα του υποστρώματος παρουσιάζεται ως BOD₅ δηλαδή ως κατανάλωση οξυγόνου, από όπου και συμπεραίνουμε για την ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου. Στην πραγματικότητα βέβαια στην δεξαμενή με την ενεργό λάσπη καταναλώνεται μόνον το 50% του φορτίου BOD₅ (B_R = kg BOD₅/m³.d) υπό την κατανάλωση του οξυγόνου. Από εδώ μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε ότι οι αντιδράσεις μέσα στην φιάλη του BOD₅ δεν είναι δυνατόν να εξομοιωθούν με αυτά στην δεξαμενή ενεργού λάσπης.

Η ειδική κατανάλωση οξυγόνου ανά m³ δεξαμενής αερισμού μπορεί να υπολογισθεί με τον ακόλουθο τύπο με ικανοποιητική ακρίβεια:

$$OV_R = OV_S + OV_e = 0,5 \cdot B_R + 0,1 \cdot TS_B \quad [\text{kg}/\text{m}^3.\text{d}]$$

Μία ακόμη ιδιότητα του προσδιορισμού του BOD₅ μπορεί να μας οδηγήσει σε λανθασμένο υπολογισμό της κατανάλωσης οξυγόνου. Σύμφωνα με τον ορισμό του το BOD₅ περιλαμβάνει τις ενώσεις άνθρακα που αποδομούνται. Η οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων κατά την μέτρηση του BOD₅ αναστέλλεται με την προσθήκη allylthioharnstoff. Βέβαια στην δεξαμενή ενεργού λάσπης μπορεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες να φθάσουμε σε αποδόμηση των αζωτούχων ενώσεων και να καταναλωθεί επιπλέον οξυγόνο, το οποίο θα έπρεπε να συνυπολογισθεί στις γενικές απαιτήσεις.

Μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου (OUR)

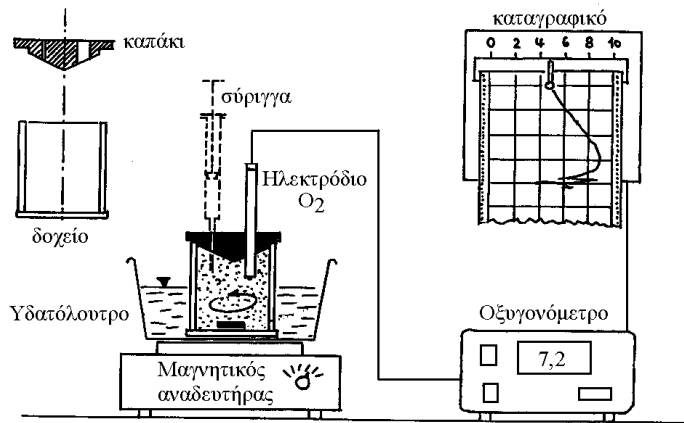
Απαραίτητος εργαστηριακός εξοπλισμός

Μαζί με τον μετρητή οξυγόνου (οξυγονόμετρο με ηλεκτρόδιο) απαιτείται ένας μαγνητικός αναδευτήρας και ένα καταγραφικό. Το δοχείο μέτρησης βρίσκεται μέσα σε ένα υδατόλουτρο, για την ελαχιστοποίηση θερμοκρασιακών αποκλίσεων.

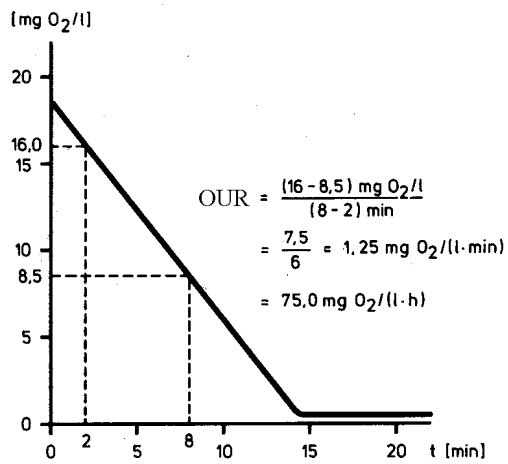
Από την δεξαμενή αερισμού παίρνουμε δείγμα περίπου 500 ml ενεργού λάσπης και το βάζουμε σε μία φιάλη του 1 λίτρου. Οξυγονώνουμε το δείγμα με ανάδευση ή εισαγωγή αέρα και από αυτό συμπληρώνουμε σε μία φιάλη μέτρησης μέχρι να υπερχειλίσει. Τοποθετούμε το καπάκι με το ηλεκτρόδιο και ενεργοποιούμε τον αναδευτήρα. Είναι πολύ σημαντικό να μην αφήσουμε να περάσει πολύς χρόνος από την στιγμή της δειγματοληψίας και της μέτρησης.

Καταγράφουμε την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου συνεχόμενα ή αν αυτό δεν είναι δυνατό σε βήματα του ενός λεπτού.

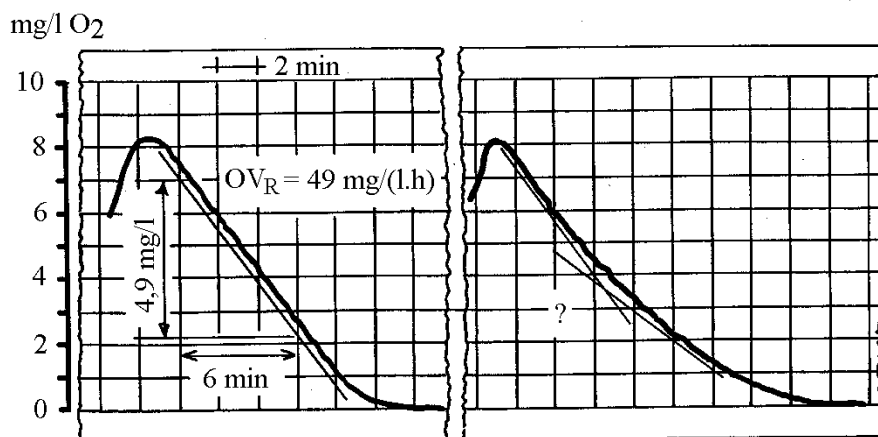
Μετά τη μέτρηση DO που μας δίνει τη σταθερή διαφορά Δ.DO, παίρνουμε τη θερμοκρασία του δείγματος που πρέπει να μη διαφέρει πάνω από 1 °C από την αρχική. Αν η απόκλιση της τελικής θερμοκρασίας είναι πάνω από 1 °C, η μέτρηση επαναλαμβάνεται σε νέο δείγμα. Επίσης αν η τελική μέτρηση DO είναι κάτω από 1 mg/l, η μέτρηση επαναλαμβάνεται.



Σήμα 1. Διάταξη για τον προσδιορισμό του OUR



Σχήμα 2. Παράδειγμα μέτρησης και υπολογισμού OUR



Σχήμα 3. Εξέλιξη της συγκέντρωσης του οξυγόνου κατά μέτρηση κατανάλωσης

Στην ιδεατή περίπτωση μειώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου μέσα στο δοχείο γραμμικά, δηλαδή η αναπνοή είναι κατά την διάρκεια της μέτρησης σταθερή (Σχήμα 3 αριστερά). Η κλίση της ευθείας μας δίνει την κατανάλωση οξυγόνου OV_R σε $mg/(l.h)$.

Εάν παρουσιασθεί μία συνεχή καμπυλοειδής καταγραφή της συγκέντρωσης του οξυγόνου, τότε έχουμε και μία συνεχή αλλαγή της αναπνοής (σχήμα 3 δεξιά). Παρόμοιες μετρήσεις δεν είναι αξιολογήσιμες. Αιτία συνεχώς μειούμενης αναπνοής είναι η μεγάλη μείωση του θρεπτικού κατά την διάρκεια της μέτρησης.

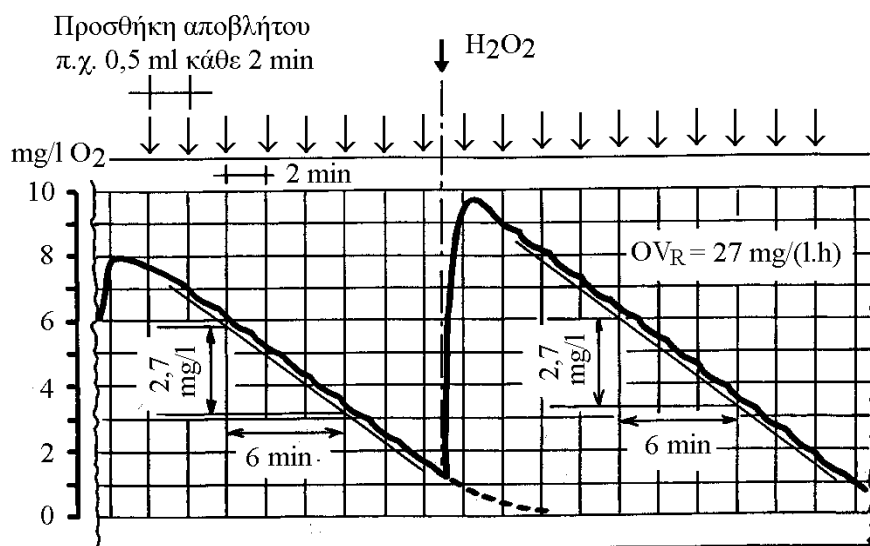
Παρόμοια συμπεριφορά αναμένουμε από δεξαμενές ολικής ανάμιξης.

Επίσης προβλήματα αξιολόγησης εμφανίζονται και σε δείγματα από δεξαμενές αερισμού ολικής ανάμιξης, όπου συνεχόμενα εισέρχεται νέο θρεπτικό υπόστρωμα.

Εδώ ξεπερνούμε το πρόβλημα προσθέτοντας κατά την διάρκεια της μέτρησης υγρό απόβλητο κατά τέτοιο τρόπο ώστε η φόρτιση της μετρητικής συσκευής να είναι παρόμοια με αυτή που επικρατεί στην δεξαμενή αερισμού.

Με βάση την στιγμιαία παροχή στην δεξαμενή αερισμού ($312 m^3/h$) και τον όγκο της δεξαμενής ($6750 m^3$) υπολογίζεται η φόρτιση όγκου σε $46,3 l/(m^3.h)$. Σε μία φιάλη όγκου $330 ml$ θα έπρεπε να προστεθούν τότε $15,3 ml/h$ (δηλαδή $0,5 ml / 2 min$), σχήμα 4.

Για παράταση του χρόνου μέτρησης, όταν μειωθεί σημαντικά το διαλυμένο οξυγόνο, μπορούμε να προσθέσουμε με την σύριγγα αραιό διάλυμα H_2O_2 για την αύξηση του.



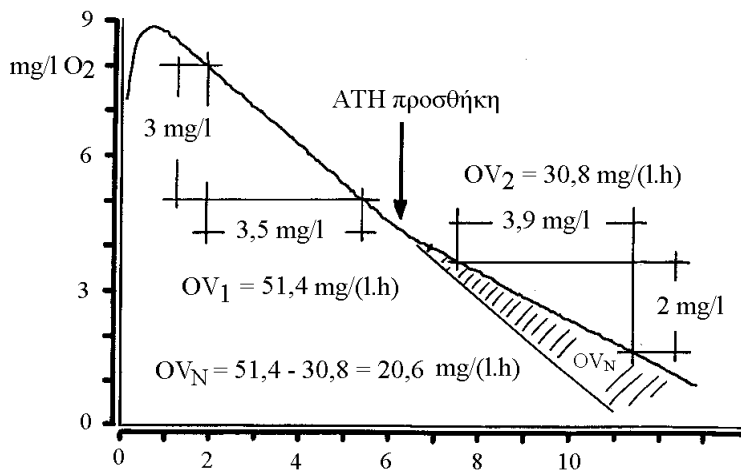
Σχήμα 4. Μέτρηση κατανάλωσης οξυγόνου με προσομοίωση ρύπανσης

Με την βοήθεια της μέτρησης κατανάλωσης του οξυγόνου μπορούμε να μετρήσουμε και το ποσοστό του οξυγόνου που απαιτείται για την **νιτροποίηση**. Για τον σκοπό αυτό μετά την παρέλευση αρκετού χρόνου προσθέτουμε με την σύριγγα Allylthioharnstoff στην μετρητική συσκευή (σχήμα 5), έτσι ώστε να σχηματισθεί μία συγκέντρωση 3-5 mg/l ATH. ΜΕ τον τρόπο αυτό αναστέλλεται η λειτουργία των νιτροζομονάδων. Η κατανάλωση οξυγόνου για την νιτροποίηση ορίζεται ως η διαφορά των δύο καταναλώσεων οξυγόνου. Βέβαια με την προσθήκη του ATH δεν αναστέλλεται η δράση των νιτροβακτηρίων, τα οποία δρουν παράλληλα με τα βακτήρια αποδόμησης του άνθρακα και σίγουρα επηρεάζουν την κατανάλωση. Πριν τις μετρήσεις ελέγχουμε την παρουσία νιτροδών ιόντων.

Σε ιδιαίτερα προβληματικά απόβλητα η μέγιστη κατανάλωση οξυγόνου της νιτροποίησης μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες, ως μέτρο για την ενεργότητα των νιτροποιητών στην δεξαμενή αερισμού. Από την μέγιστη κατανάλωση αζώτου μπορούμε να υπολογίσουμε τον μέγιστο λόγο χώρου / απόδοσης $\eta_{B_{R,N}}$:

$$\eta_{B_{R,N}} = OV_{R,N} (\max) / 4,6 \quad [g/(m^3 \cdot h)]$$

Για τον σκοπό αυτό παίρνουμε ένα δείγμα από την έξοδο της δεξαμενής αερισμού και το οξυγονούμε για 15-30 λεπτά, θέλοντας να απομακρύνουμε τα ευκόλως διασπόμενα ανθρακούχα συστατικά. Η κατανάλωση οξυγόνου θα έπρεπε να είναι τώρα σταθερή. Επειδή αναμένουμε να έχει μειωθεί και η συγκέντρωση της αμμωνίας στο δείγμα προσθέτουμε διάλυμα αμμωνίας ώστε στο τελικό δείγμα η συγκέντρωση να είναι 10 mg/l NH_4-N . Μετά από αρκετό διάστημα προσθέτουμε ξανά ATH. Η διαφορά των δύο καταναλώσεων είναι τώρα η μέγιστη κατανάλωση οξυγόνου νιτροποίησης.



Σχήμα 5. Μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου για την νιτροποίηση

Επίσης με την βοήθεια της κατανάλωσης οξυγόνου μπορούμε εύκολα να εξετάσουμε την τοξική επίδραση διαφόρων αποβλήτων στην βιομάζα της ενεργού λάσπης. Συμπεριφερόμαστε όπως και κατά την μέτρηση της μέγιστης κατανάλωσης οξυγόνου νιτροποίησης. Βέβαια στην θέση του ATH χρησιμοποιούμε το λύμα προς εξέταση.

Ξεκινάμε τα πειράματα με μερικά ml. Εάν αυξηθεί η αναπνοή τότε πιθανότατα το λύμα δεν είναι τοξικό. Η αύξηση της κατανάλωσης προέρχεται από τα οργανικά συστατικά του λύματος. Σε ακόλουθα πειράματα αυξάνουμε την δόση. Η αναπνοή δεν είναι απαραίτητο να αυξηθεί σε σχέση με προηγούμενως. Για να σιγουρευτούμε μπορούμε να προσθέσουμε ATH, αφού προηγούμενως αυξήσουμε την συγκέντρωση οξυγόνου με H_2O_2 , και να ελέγξουμε αν η κατανάλωση οξυγόνου πραγματικά ακόμα μειώνεται. Αυτό θα είναι ένα δείγμα ότι οι νιτροποιητές πριν την προσθήκη του ATH ήταν σε ενεργή κατάσταση.

Θα πρέπει να προσέξουμε ότι με αυτή την τεχνική μπορούμε να ανιχνεύσουμε μόνον την άμεση τοξικότητα και όχι την βιοσυσσωρευτική δράση των διαφόρων δηλητηρίων π.χ. βαρέων μετάλλων.

Ο ρυθμός αναπνοής (RR) είναι η κατανάλωση οξυγόνου εκφρασμένη σε συγκεκριμένη ποσότητα ενεργού λάσπης:

$$RR = (OUR) \times (60 \text{ min/h}) \times (1000 \text{ mg/g}) / (\text{mg/l} \times \text{MLSS}) = \text{mg O}_2 / \text{h/g (MLSS)}$$

Ασκήσεις

1. Μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου της ενδογενούς αναπνοής
2. Μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου υποστρώματος
3. Μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου για νιτροποίηση

Στόχος

Για τον προσδιορισμό της μικροβιακής ανάπτυξης προσφέρονται, όπως γνώρισαμε και στην διδασκαλία, δύο ομάδες μεθόδων, άμεσες και έμμεσες. Οι άμεσες μέθοδοι αποσκοπούν κυρίως στην μικροσκοπική καταμέτρηση των κυττάρων μετά από διαδοχικές αραιώσεις. Οι έμμεσες χρησιμοποιούν αντιστοίχως παραμέτρους όπως η θολερότητα και η ποσότητα βιομάζας. Για τους αναερόβιους και ιδιαίτερα τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς προστίθεται και ο έμμεσος προσδιορισμός μέσω μέτρησης του παραγόμενου βιοαερίου σε ανοικτό σύστημα ή της αναπτυσσόμενης πίεσης σε κλειστό δοχείο. Από την γραφική παράσταση της υπολογιζόμενης ποσότητας αερίου επί του χρόνου λαμβάνουμε την αναπτυξιακή καμπύλη, από την οποία προσδιορίζεται γραφικά η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης και ο χρόνος διπλασιασμού των μικροοργανισμών.

Η προτεινόμενη μέθοδος αποσκοπεί επίσης στη λήψη ποιοτικών δεδομένων ως προς τη βιολογική επεξεργασιμότητα υγρών αποβλήτων με οργανικά κυρίως συστατικά υπό αναερόβιες συνθήκες.

Γνωστό εκ των προτέρων θα πρέπει να είναι το COD (Chemical Oxygen Demand = Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο ΧΑΟ) του αποβλήτου.

Η γνώση του φάσματος χαμηλομοριακών οξέων, της περιεκτικότητας υδατανθράκων και πρωτεϊνών είναι επιθυμητή.

Διεξαγωγή του πειράματος

Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε γυάλινα αυτόκλειστα συνολικού όγκου 2 περίπου λίτρων με δύο (ή και περισσότερα) στόμια, τα οποία σφραγίζονται αεροστεγώς με λαστιχένια πώματα. (Σχήμα 1)



Σχήμα 1: Φωτογραφία του γυάλινου αυτόκλειστου για εξέταση της βιοεπεξεργασιμότητας σε υγρά απόβλητα.

Εάν το COD είναι μεγαλύτερο των 10 kg/m³ (10.000 mg/l), λαμβάνει χώρα αραίωση με νερό της βρύσης, ούτως ώστε το COD να κυμαίνεται στην αναφερθείσα τιμή. Στην αρχή του πειράματος προσδιορίζεται ο συνολικός όγκος του δοχείου μέχρι το σημείο των στομιών που τοποθετούνται τα πώματα.

Ένα λίτρο του προς εξέταση διαλύματος εισάγεται στο καλλιεργητικό δοχείο, το οποίο είναι τοποθετημένο πάνω σε ένα μαγνητικό αναδευτήρα. Επειδή στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν έχουμε στη διάθεση ένα απόβλητο και επιθυμούμε από την άλλη μεριά να διατηρήσουμε καθορισμένες συνθήκες, χρησιμοποιούμε σαν τεχνητό λύμα ένα διάλυμα οξικού οξέως (CH₃COOH) με 0,15 mol/l. Η απομάκρυνση διαλελυμένου οξυγόνου από το δείγμα επιτυγχάνεται με τη διοχέτευση N₂ και ταυτόχρονη ανάδευση του περιεχομένου. Με συνεχόμενη παροχή N₂, ούτως ώστε να μην εισέρχεται αέρας, προστίθενται διαδοχικά τα θρεπτικά υλικά, με τη σειρά που αναφέρονται στον Πίνακα 1. Η ιμιδαζόλη είναι ένα οργανικό ρυθμιστικό του pH που απαιτείται για να αποφευχθεί μια ταχεία αύξηση του pH άνω του 7,5 και μία επιβράδυνση της αποικοδόμησης. Η άνοδος του pH οφείλεται στο γεγονός ότι το οξικό οξύ διασπάται σε CH₄ και CO₂, δηλ. από ένα ασθενές οξύ προκύπτει ένα ακόμη ασθενέστερο (H₂CO₃), πράγμα που στην πράξη γίνεται αισθητό με μία, με το βαθμό μετατροπής συμβαδίζουσα, αύξηση του pH.

Πίνακας 1: Σύσταση του θρεπτικού υλικού για την εξέταση της αναερόβιας αποικοδομησιμότητας		
Imidazol HCl	40	mmol
Na ₂ HPO ₄	1	mmol
NH ₄ Cl	10	mmol
CaCl ₂ . 2H ₂ O	2	mmol
MgCl ₂ . 6H ₂ O	2	mmol
KCl	5	mmol
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ . 6 H ₂ O	0,2	mmol
NiCl ₂ . H ₂ O	3	μmol
Na ₂ SeO ₃	1	μmol
CoCl ₂ . 6H ₂ O	3	μmol
Na ₂ MoO ₄ . 2H ₂ O	3	μmol
ZnSO ₄ . 7 H ₂ O	2	μmol
H ₃ BO ₄	1	μmol
Na ₂ S . 9H ₂ O	0,3	g

Επειδή η εκάστοτε ποσότητες αντιδραστηρίων είναι μικρές έως και ελάχιστες (mmol ή μmol) και η ζύγιση προβληματική, χρησιμοποιούνται κανονικά διαλύματα (Standard Solutions), από τα οποία ο απαραίτητος όγκος λαμβάνεται και μεταφέρεται στο αυτόκλειστο με πιπέττες. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται σε 6,3 και ακολουθεί η προσθήκη 0,3 g Na₂S . 9H₂O.

Ως εμβολίασμα χρησιμοποιείται μία αναερόβια (μεθανογόνος) βιομάζα από ένα αντίστοιχο βιοαντιδραστήρα, η οποία διαχωρίζεται από το μέγιστο μέρος του υγρού μέσω φυγοκεντρίσμου. Τα 10 ml συμπυκνώματος εμβολιάζονται στο αυτόκλειστο. Καθ' όλο το διάστημα συνεχίζεται, με χαμηλή ροή, η διοχέτευση N₂. Μετά τον εμβολιασμό σφραγίζεται το δοχείο με δυο πώματα και τοποθετείται σε ένα υδατόλουτρο ή επωαστικό κλίβανο στους 37 °C.

Η βιοεπεξεργασιμότητα παρακαλουθείται κατά το ακόλουθο 10ήμερο μέσω ημερήσιας (ή και μεγαλύτερου χρονικού διαστήματος) μέτρησης της αύξησης της πίεσης, από την οποία προκύπτει βάσει του γνωστού όγκου V_G πάνω από την υγρή φάση

$$V_T - V_L = V_G$$

V_T = συνολικός όγκος

V_L = όγκος υγρού

V_G = όγκος αέριας φάσης

και της εξίσωσης ιδανικών αερίων

$$P_0 \cdot V_0 = P_1 \cdot V_1 \sim P_0 (V_G + V_B) = P_1 \cdot V_G,$$

V_B = όγκος βιοαερίου

V_0 = όγκος υπό κανονικές συνθήκες

$V_1 = V_G$

$$(V_G + V_B) = P_1 \cdot V_G / P_0$$

P_1 = εκάστοτε μετρ. απόλυτη πίεση

$P_0 = 1 \text{ bar}$

$$\text{ή } V_B = P_1 \cdot V_G / P_0 - V_G = (P_1 - 1) V_G / P_0,$$

ο αναζητούμενος όγκος του παραγόμενου βιοαερίου. Το V_B προκύπτει επίσης σαν προϊόν της μετρούμενης διαφοράς πίεσης με το μανόμετρο ΔP , ως $V_B = \Delta P \cdot V_G / P_0$.

Από τη γραφική παράσταση του παραχθέντος όγκου σε ml πάνω στο χρόνο διάστημα μέτρησης προκύπτει μία αναπτυσσόμενη καμπύλη, όπως αυτή είναι χαρακτηριστική για κλειστά συστήματα (Batch-Cultures), δηλ. παρουσιάζει λογαριθμική συμπεριφορά.

Από την καμπύλη υπολογίζεται βάσει της μεθοδολογίας που παρουσιάζεται στο μάθημα η τιμή του μ (σταθερά ρυθμού ανάπτυξης, specific growth rate) και περαιτέρω η τιμή του $t_{2/1}$ (χρόνος διπλασιασμού) της καλλιέργειας. Το COD στο τέλος του πειράματος προσδιορίζεται και υπολογίζεται ο βαθμός μετατροπής.

Η ποσότητα παραχθέντος αερίου προσδιορίζεται εναλλακτικά με ένα γκαζόμετρο, που στην απλούστερη μορφή είναι ένας ογκομετρικός κύλινδρος πλήρης νερού, ανάποδα τοποθετημένος σε ένα υδατόλουτρο, όπου το διοχετευόμενο αέριο εκτοπίζει το νερό και ο όγκος του παραγόμενου αερίου προσδιορίζεται από την ένδειξη της ογκομετρικής φιάλης.