

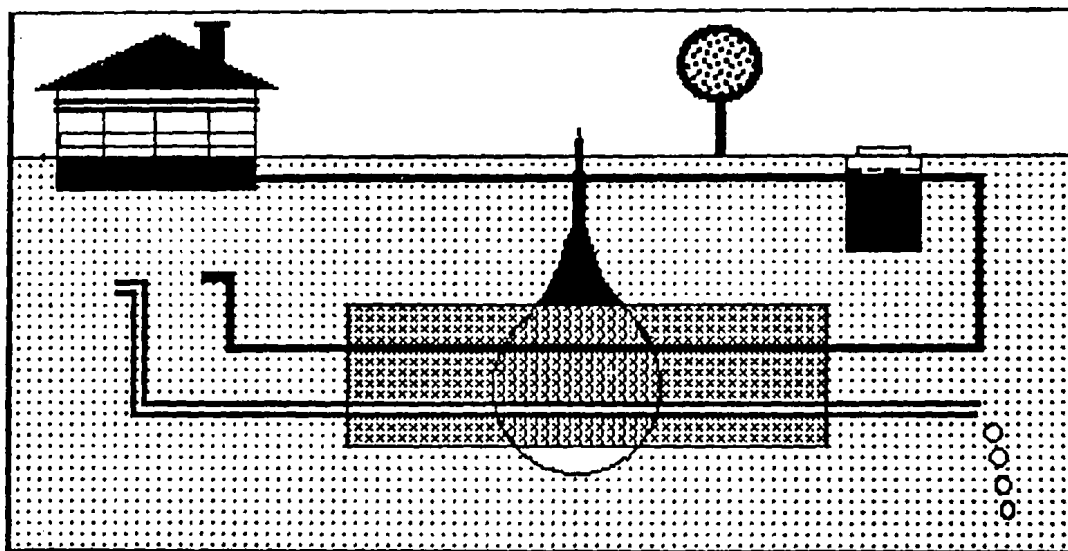


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
1999



ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ Α. Δ. ΑΛΜΠΑΝΗ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗ ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1999



“Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος”

I.S.B.N.: 960 - 233 - 016 - 3

B' έκδοση, Ιωάννινα 1996

A' Ανατύπωση, Ιωάννινα 1999

© **Τριαντάφυλλος Αλμπάνης**
Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Τηλ.: (0651) 98348 / 98363

Fax: (0651) 44836

e-mail: talbanis @ cc.uoi.gr.



Αφιερώνεται στη μνήμη των:

*Μαρίας Αθ. Γιαννάκογλου και Τριαντάφυλλου Χρ. Αλμπάνη,
Βασιλικής Δημ. Μπορμπόκη και Νικολάου Αθ. Παπάζογλου,
από την Ανατολική Θράκη*



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη στον αιώνα μας συχνά συνοδεύθηκε με αρνητικά φαινόμενα που είχαν σαν αποτέλεσμα την καταστροφή σημαντικών οικοσυστημάτων και αρκετές δυσμενείς επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον. Οι ανάγκες των σύγχρονων κοινωνιών για οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη με ταυτόχρονη προστασία του φυσικού και πολιτιστικού περιβάλλοντος ώθησαν στην εξέλιξη των επιστημών του περιβάλλοντος. Το πεδίο των επιστημών αυτών έχει ιδιαίτερα αναπτυχθεί στις δύο τελευταίες δεκαετίες και διερευνά τις επιπτώσεις από τις φυσικές διεργασίες και ανθρωπογενείς δραστηριότητες καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και του περιβάλλοντος.

Η γνώση των περιβαλλοντικών διεργασιών και η μελέτη των επιδράσεων του ανθρώπου σ'αυτές αποτελούν αντικείμενο των θετικών επιστημών. Η φυσική, η χημεία και η βιολογία είναι οι βασικές επιστήμες που απαιτούνται για την μελέτη και κατανόηση των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που συντελούνται στο περιβάλλον. Οι επιστήμες αυτές σε συνδιασμό με τις εφαρμοσμένες επιστήμες της γεωλογίας, υδραυλικής και χημικής μηχανικής αποτελούν βασικό συστατικό της ανάπτυξης τεχνολογίας, απαραίτητης για την προστασία και την αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος.

Στο πεδίο των επιστημών του περιβάλλοντος αντικείμενο του χημικού και του χημικού μηχανικού είναι η μελέτη των φυσικοχημικών διεργασιών στη φύση, ο έλεγχος της ρύπανσης, η κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς και μετατροπής των ρυπαντών και τέλος η ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών και μεθοδολογιών απαραίτητων για τον καθαρισμό και την αποκατάσταση της ποιότητας του αέρα, νερού και εδάφους.

Ο Τομέας Βιομηχανικής Χημείας και Χημείας Τροφίμων, του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ανταποκρινόμενος στις σύγχρονες απαιτήσεις και ανάγκες για την προστασία του περιβάλλοντος, περιέλαβε στο



πρόγραμμα σπουδών από το 1991, στον εκπαιδευτικό κύκλο “Τεχνολογία και Προστασία Περιβάλλοντος”, το μάθημα “Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας του Περιβάλλοντος”.

Το παραδόσεις αυτές έχουν στόχο να καλύψουν τις βασικές αρχές και μεθόδους τεχνολογίας αντιρρύπανσης, όπως έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα. Σε συνδυασμό με τις βασικές γνώσεις της χημείας και των φυσικο-χημικών διεργασιών αναπτύσσονται οι μηχανισμοί ρύπανσης και μεταφοράς των ρύπων, οι διεργασίες καθαρισμού του πόσιμου νερού, των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και της προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

Τριαντάφυλλος Α.Δ. Αλμπάνης



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

| | |
|---|----|
| 1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ | 1 |
| 1.1. Εισαγωγή | 1 |
| 1.2. Επίπεδα οργάνωσης της ζωής | 4 |
| 1.3. Η περιβαλλοντική κρίση | 6 |
| 1.4. Βιοσυσσώρευση - Βιολογική μεγέθυνση | 10 |
| 1.5. Μέτρα προστασίας του περιβάλλοντος | 13 |
| | |
| 2. ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ | 19 |
| 2.1. Εισαγωγή | 19 |
| 2.2. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών | 22 |
| 2.3. Διεργασίες στα φυσικά νερά | 30 |
| 2.4. Ρύπανση των νερών-Ποιοτικά χαρακτηριστικά | 34 |
| 2.5. Μικροβιακή μόλυνση των νερών | 36 |
| 2.6. Παράμετροι οργανικής ρύπανσης | 46 |
| 2.7. Αιωρούμενα στερεά | 55 |
| 2.8. Ευτροφισμός | 55 |
| 2.9. Ραδιενεργά υλικά | 58 |
| 2.10. Θερμότητα (θερμική αλλοίωση των νερών) | 59 |
| 2.11. Αυτοκαθαρισμός του νερού | 60 |
| 2.12. Προβλήματα | 66 |
| | |
| 3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ | 69 |
| 3.1. Γενικά | 69 |



| | |
|--|------------|
| 3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες που καθορίζουν την κατανομή των ενώσεων στο περιβάλλον | 71 |
| 3.2.1. Διαλυτότητα στο νερό | 72 |
| 3.2.2. Λιποφιλία | 73 |
| 3.2.3. Προσρόφηση | 76 |
| 3.2.4. Εναλλαγές στην ατμόσφαιρα, σταθερά του Henry | 80 |
| 3.3. Βαρέα μέταλλα | 82 |
| 3.4. Παρασιτοκτόνα | 84 |
| 3.4.1. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον | 89 |
| 3.5. Φαινόλες | 96 |
| 3.6. Πολυ-αρωματικοί υδρογονάνθρακες | 96 |
| 3.7. Πολυχλωριωμένες αρωματικές ενώσεις | 101 |
| | |
| 4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ | 105 |
| 4.1. Γενικά | 105 |
| 4.2. Αερισμός | 106 |
| 4.3. Διήθηση | 106 |
| 4.4. Κατακάθιση | 107 |
| 4.5. Οζονίωση | 108 |
| 4.6. Προσρόφηση σε άνθρακα | 112 |
| 4.7. Χλωρίωση | 116 |
| 4.8. UV-ακτινοβολία | 120 |
| 4.9. Προβλήματα-ερωτήσεις | 124 |
| | |
| 5. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ | 127 |
| 5.1. Γενικά | 127 |
| 5.2. Μέθοδοι και στάδια καθαρισμού | 128 |
| 5.3. Μονάδες καθαρισμού και η απόδοσή τους | 132 |
| | |
| 6. ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ | 135 |
| 6.1. Προκατεργασία | 135 |
| 6.1.1. Εσχάρεις | 135 |
| 6.1.2. Αμμοσυλλέκτης | 138 |



| | |
|--|------------|
| 6.1.3. Λιποσυλλέκτης | 140 |
| 6.2. Καθίζηση-κατακάθιση | 141 |
| 6.2.1. Θεωρία της κατακάθισης | 141 |
| 6.2.2. Δεξαμενή καθίζησης | 148 |
| 6.2.3. Ιδεατή δεξαμενή καθίζησης | 152 |
| 6.2.4. Υπολογισμός της συνολικής καθίζησης | 154 |
| 6.3. Συσσωμάτωση | 158 |
| 6.3.1. Γενικά-Θεωρία | 158 |
| 6.3.2. Συσσωμάτωση | 162 |
| 6.3.3. Κροκύδωση | 165 |
| 6.3.4. Επιλογή κροκιδωτικού | 169 |
| 6.3.5. Απομάκρυνση φωσφόρου | 174 |
| 6.3.6. Μονάδες συσσωμάτωσης | 174 |
| 6.4. Επίπλευση | 177 |
| 6.4.1. Γενικά και θεωρία | 177 |
| 6.4.2. Επίπλευση του αέρα | 179 |
| 6.4.3. Επίπλευση του διαλυμένου αέρα | 180 |
| 6.5. Σηπτική δεξαμενή | 184 |
| 6.6. Δεξαμενή καθίζησης IMHOFF | 186 |
| 6.7. Διήθηση | 187 |
| 6.7.1. Γενικά και θεωρία | 187 |
| 6.7.2. Έκπλυση των φίλτρων | 192 |
| 6.7.3. Τύποι φίλτρων | 194 |
| 6.7.4. Μέσα διήθησης και διύλιστήρια | 199 |
| 6.8. Προβλήματα ερωτήσεις | 203 |
| 7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ) | 207 |
| 7.1. Εισαγωγή | 207 |
| 7.2. Αρχές της αερόβιας βιολογικής οξειδωσης | 210 |
| 7.2.1. Γενικά | 210 |
| 7.2.2. Κινητική βιολογικής οξειδωσης | 213 |
| 7.3. Λάσπη αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας | 221 |



| | |
|--|------------|
| 7.3.1. Σχηματισμός λάσπης | 221 |
| 7.3.2. Ηλικία της λάσπης | 223 |
| 7.4. Μονάδες βιολογικού καθαρισμού | 225 |
| 7.4.1. Χαλικοδιύλιστήριο | 226 |
| 7.4.2. Βιολογικός πύργος | 234 |
| 7.4.3. Βιολογικός δίσκος | 235 |
| 7.4.4. Δραστική λάσπη | 236 |
| 7.4.5. Χαρακτηριστικά λειτουργίας μονάδων δραστικής λάσπης | 242 |
| 7.4.6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης | 252 |
| 7.4.7. Δεξαμενές σταθεροποίησης | 253 |
| 7.5. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία | 257 |
| 7.5.1. Αρχές αναερόβιας οξειδωσης | 257 |
| 7.5.2. Αναερόβια δεξαμενή | 258 |
| 7.5.3. Λειτουργία αναερόβιου χωνευτήρα | 261 |
| 7.6. Ρευστοποιημέμη βιολογική κλίνη | 262 |
| 7.7. Προβλήματα | 263 |
| 8. ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (Χημική επεξεργασία) | 267 |
| 8.1. Γενικά | 267 |
| 8.2. Χημική κατακρήμνιση | 270 |
| 8.2.1. Απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου | 276 |
| 8.2.2. Αποσκλήρυνση του νερού | 276 |
| 8.3. Ανταλλαγή ιόντων | 278 |
| 8.3.1. Γενικά-θεωρία | 278 |
| 8.3.2. Απομάκρυνση θρεπτικών υλικών | 281 |
| 8.3.3. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων | 282 |
| 8.4. Προσρόφηση | 284 |
| 8.4.1. Γενικά-Θεωρία | 284 |
| 8.4.2. Ενεργός άνθρακας | 287 |
| 8.5. Διεργασίες μεμβρανών | 291 |
| 8.6. Απολύμανση | 295 |
| 8.6.1. Γενικά-Θεωρία | 295 |



| | |
|---|-----|
| 8.6.2. Μηχανισμοί απολύμανσης | 296 |
| 8.6.3. Κινητική της απολύμανσης | 297 |
| 8.6.4. Χλωρίωση επεξεργασμένων λυμάτων | 301 |
| 8.6.5. Εφαρμογές χλωρίου και συσκευές χλωρίωσης | 307 |
| 8.6.6. Έλεγχος | 311 |
| 8.6.7. Έλεγχος χλωρίωσης και αποχλωρίωσης | 311 |
| 8.7. Καύση | 313 |
| 8.8. Προβλήματα | 314 |
| 9. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ: | |
| Χαρακτηριστικά και επεξεργασία καθαρισμού | 317 |
| 9.1.Εισαγωγή | 317 |
| 9.2. Βιομηχανίες φρούτων και λαχανικών | 318 |
| 9.3. Βιομηχανίες γάλακτος | 319 |
| 9.4. Βιομηχανίες κρέατος, πουλερικών και ιχθύων | 319 |
| 9.5. Βιομηχανίες ποτών | 321 |
| 9.6. Ελαιοτριβεία | 322 |
| 9.7. Υφαντουργεία-βαφεία | 323 |
| 9.8. Βυρσοδεψεία | 326 |
| 9.9. Χαρτοβιομηχανίες | 327 |
| 9.10. Υψικάμινοι και χαλυβουργεία | 329 |
| 9.11. Παραγωγή αλουμινίου | 331 |
| 9.12. Διύλιση πετρελαίου-Πετροχημικά | 322 |
| 10. ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ | |
| 10.1. Εισαγωγή | 335 |
| 10.2. Προβλήματα στο περιβάλλον απο τα στερεά απόβλητα | 336 |
| 10.3. Μέθοδοι κατεργασίας των στερεών αποβλήτων | 341 |
| 10.4. Αστικά απορρίματα | 341 |
| 10.4.1. Διαχωρισμός και ανακύκλωση | 341 |
| 10.4.2. Υγειονομική ταφή των αστικών απορριμάτων | 342 |
| 10.4.3. Λιπασματοποίηση | 343 |



| | |
|---|------------|
| 10.4.4. Καύση και αποτέφρωση | 345 |
| 10.4.5. Πυρόλυση | 346 |
| 10.5. Βιομηχανικά στερεά απόβλητα | 347 |
| 10.5.1. Προκαταρκτικοί έλεγχοι σύστασης και τοξικότητας | 347 |
| 10.5.2. Κατεργασία των βιομηχανικών στερεών αποβλήτων | 348 |
| 11. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ | 351 |
| 11.1. Δομή και σύσταση της ατμόσφαιρας | 351 |
| 11.2. Ρύπανση της ατμόσφαιρας | 355 |
| 11.3. Πρότυπα ποιότητας αέρα | 358 |
| 11.4. Διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα | 360 |
| 11.5. Οξειδία του αζώτου | 362 |
| 11.6. Οξειδία του θείου | 365 |
| 11.7. Υδρογονάνθρακες | 367 |
| 11.8. Αιωρούμενα σωματίδια | 368 |
| 11.9. Μέθοδοι ανάλυσης αερίων ρύπων και αιωρούμενων σωματιδίων | 371 |
| 11.10. Διασπορά και φωτοχημικές αντιδράσεις αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα | 373 |
| 11.10.1. Διασπορά αερίων ρύπων | 373 |
| 11.10.2. Φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα | 375 |
| 11.10.3. Φωτοχημική ρύπανση | 379 |
| 12. ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ | 383 |
| 12.1. Εισαγωγή | 383 |
| 12.1.1. Αραίωση και διαφορά στην ατμόσφαιρα | 383 |
| 12.1.2. Μέθοδοι κατακράτισης αιωρούμενων σωματιδίων | 387 |
| 12.2. Θάλαμοι κατακάθισης | 389 |
| 12.3. Κυκλώνες | 391 |
| 12.4. Συσκευές έκπλυσης | 393 |
| 12.5. Φίλτρα | 395 |
| 12.6. Ηλεκτροστατικά φίλτρα | 398 |
| 12.7. Προβλήματα | 401 |



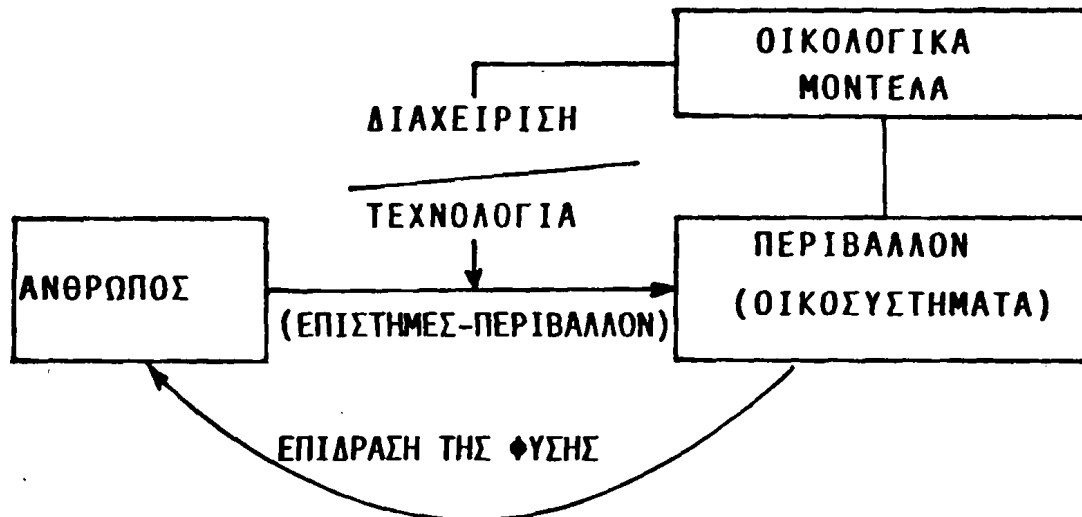
| | |
|--|-----|
| 13. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ | 403 |
| 13.1. Εισαγωγή | 403 |
| 13.2. Συμπύκνωση | 403 |
| 13.3. Απορρόφηση | 404 |
| 13.3.1. Τεχνικές απορρόφησης | 406 |
| 13.4. Προσρόφηση | 409 |
| 13.5. Καύση | 414 |
| 13.6. Χημική κατεργασία αερολυμάτων | 417 |
| 13.6.1. Επεξεργασία ελέγχου SOx | 417 |
| 13.6.2. Έλεγχος των εκπομπών NOx | 419 |
| | |
| 14. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΠΟ ΜΗΧΑΝΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ | 427 |
| 14.1. Εισαγωγή | 427 |
| 14.2. Εκπομπές καυσαερίων απο τα αυτοκίνητα | 428 |
| 14.3. Η χρήση των καταλυτών για τον έλεγχο των εκπομπών | 430 |
| 14.3.1. Καταλύτης μετατροπής CO και υδρογονανθράκων | 431 |
| 14.3.2. Καταλύτες δύο κλινών και τριοδικοί καταλύτες | 432 |
| 14.3.3. Καταλύτης για καύσεις πτωχού μίγματος | 433 |
| 14.4. Εκπομπές καυσαερίων απο μηχανές καύσης diesel | 435 |
| | |
| 15. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (ΠΙΝΑΚΕΣ I-XII) | 437 |



1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Οι επιστήμες του περιβάλλοντος είναι ένα πολυκλαδικό πεδίο και ασχολούνται με τις επιδράσεις της ανθρώπινης δραστηριότητας στο περιβάλλον καθώς και με τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις (σχήμα 1.1.). Από την σύγκρουση του ανθρώπου με το φυσικό περιβάλλον το αποτέλεσμα συχνά είναι η ρύπανση του δεύτερου.



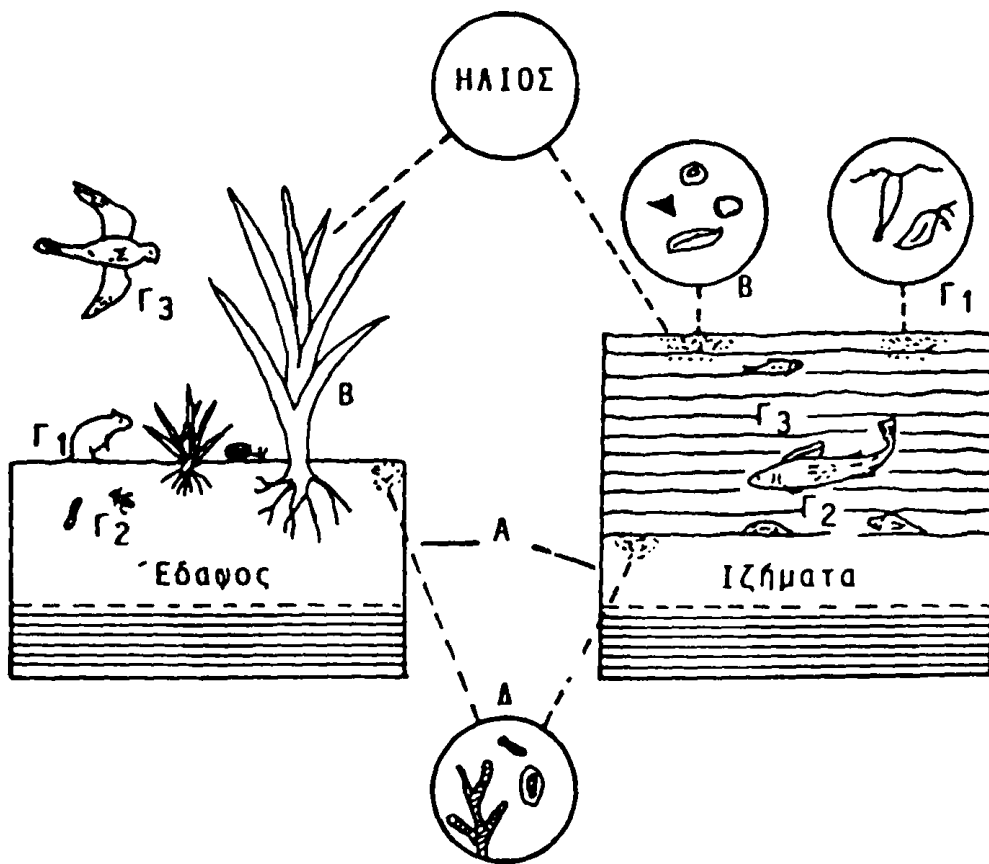
Σχήμα 1.1. Σχέσεις μεταξύ των επιστημών του περιβάλλοντος, της οικολογίας, των οικολογικών μοντέλων της διαχείρισης και της τεχνολογίας του περιβάλλοντος.

Λέγοντας περιβάλλον εννοούμε το σύνολο που αποτελείται από το έδαφος, το υπέδαφος, τα υπόγεια και επιφανειακά νερά, τη θάλασσα, τον αέρα, τη χλωρίδα, την πανίδα, τους φυσικούς πόρους και τα στοιχεία του πολιτισμού όπως αυτά διαμορφώθηκαν από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Όλα τα παρα-



πάνω βρίσκονται σε μια πολύπλοκη κατάσταση αλληλοεπιδράσεων και ισορροπιών και διαφοροποιούνται σε πολλά μικρά και μεγάλα οικοσυστήματα.

Ως Οικοσύστημα, ορίζεται ένα σύνολο αποτελούμενο από ζώντες οργανισμούς (βιοκοινότητα) που βρίσκονται σε μια δεδομένη γεωγραφική έκταση και από το αβιοτικό περιβάλλον (βιότοπος), μέσα στο οποίο δρά και αναπτύσσεται η βιοκοινότητα. Υπάρχει έντονη αλληλεπίδραση του ενός συνόλου πάνω στο άλλο και το οικοσύστημα έχει μια καθαρά δική του δυναμική. Έτσι π.χ. ένα έλος, ένα δάσος, μια λίμνη ή ακόμα ολόκληρος ο πλανήτης είναι ένα οικοσύστημα (σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2. Δομή δύο οικοσυστημάτων, A=αβιοτικές ουσίες, B=παραγωγή οργανικής ύλης, Γ₁, Γ₂ και Γ₃ = τρεις κατηγορίες καταναλωτών, Δ=βακτήρια, αποικοδομητές οργανισμοί.

Η ανθρώπινη δραστηριότητα σ' ένα οικοσύστημα μεταβάλλει ή καταστρέφει κάποιες ισορροπίες μεταξύ των οργανισμών και των ουσιών. Τα οικοσυστήματα μπορούν να προσαρμοσθούν στις αλλαγές που επιφέρουν οι αν-

θρώπινες δραστηριότητες μέχρι ενός σημείου. Γι αυτό είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την φύση των οικοσυστημάτων για να προλάβουμε εκείνες τις δραστηριότητες που είναι δυνατόν να αποβούν καταστροφικές.

Αλλά πως είναι δυνατόν να μειώσουμε τα αρνητικά αποτελέσματα μιας ανθρώπινης δραστηριότητας πάνω στο περιβάλλον; Το πρώτο βήμα είναι η γνώση της σχέσης μεταξύ της δράσης και του αποτελέσματος (αντικείμενο των επιστημών του περιβάλλοντος) και το δεύτερο βήμα ασφαλώς είναι ο περιορισμός και ο έλεγχος της ανθρώπινης επέμβασης στο περιβάλλον (διαχείριση του περιβάλλοντος).

Σήμερα έχει διαπιστωθεί ότι η ανάπτυξη της τεχνολογίας έχει αυξήσει τις αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα στον αιώνα μας αλλά τις δύο τελευταίες δεκαετίες μια νέα τεχνολογία αναπτύσσεται για την λύση των προβλημάτων της ρύπανσης. Η τεχνολογία της προστασίας του περιβάλλοντος (τεχνολογία αντιρρύπανσης) σήμερα επικεντρώνεται στον καθαρισμό και την ανακύκλωση των ρυπογόνων ουσιών. Το πεδίο της τεχνολογίας αυτής περιλαμβάνει τον καθαρισμό των λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων, τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και του αέρα καθώς και την ασφαλή διάθεση των τοξικών αποβλήτων.

Η διαχείριση του περιβάλλοντος έχει υψηλό κόστος αλλά αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι μπορεί να αποκτήσει οικονομικά πλεονεκτήματα και να λύσει τα προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος, όπως π.χ. ανακύκλωση παραπροϊόντων και υλικών συσκευασίας (χαρτί, γυαλί, αλουμίνιο, πλαστικά κ.ά.). Στον τομέα αυτό η κρίσιμη ερώτηση είναι πως θα επιλεγεί η καλύτερη δυνατή λύση για το περιβάλλον και την οικονομική ανάπτυξη, που θα λύνει τα προβλήματα της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η επιλογή της κατάλληλης λύσης είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα. Η πολυπλοκότητα αυτή κάνει το πρόβλημα αρκετά δύσκολο αν αναλογισθεί κανείς το μεγάλο αριθμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών στο περιβάλλον σε συνδυασμό με τις διαφορετικές ανθρώπινες δραστηριότητες.



1.2. Επίπεδα οργάνωσης της ζωής

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να αναλύσουμε ένα οικοσύστημα. Μια πολύ καθαρή εικόνα σχηματίζεται αν εξετασθούν οι τροφικές σχέσεις που υπάρχουν σ'αυτό. Η ενέργεια που χρειάζεται ένα οικοσύστημα μεταφέρεται σ'αυτό μέσα από διαδικασίες στις οποίες συμμετέχουν οργανισμοί διαφορετικού βαθμού και ανάπτυξης. Αυτό συνεπάγεται την διαμόρφωση τροφικών αλυσίδων (food chains) όπου διακρίνονται οι παραγωγοί και οι καταναλωτές οργανισμοί (σχήμα 1.2).

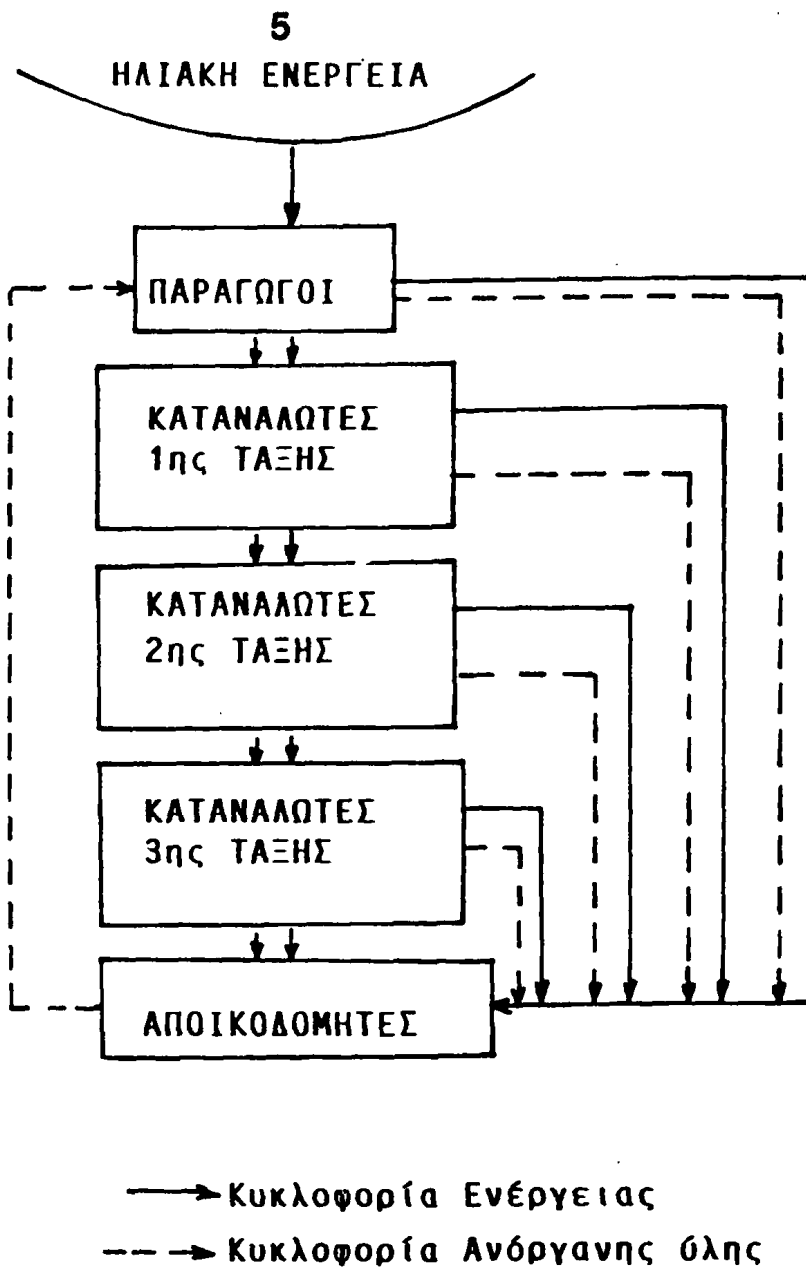
Οι παραγωγοί ή αυτότροφοι οργανισμοί είναι εκείνοι που συνθέτουν την οργανική ύλη από ανόργανα συστατικά (CO_2 , H_2O , θρεπτικά άλατα). Η διαδικασία αυτή γίνεται στα φυτά ή στο φυτοπλαγκτόν με παράλληλη δέσμευση ηλιακής ακτινοβολίας (φωτοσύνθεση). Εφ'όσον η ηλιακή ενέργεια δεσμευτεί έχει γίνει το πρώτο βήμα και από εκεί και πέρα συνεχίζεται η κυκλοφορία ύλης και ενέργειας στο οικοσύστημα. Μια άλλου είδους σύνθεση ύλης γίνεται από βακτήρια που χρησιμοποιούν H_2S και H_2O σε αναερόβιες συνθήκες.

Οι καταναλωτές οργανισμοί έχουν σαν πηγή ενέργειας την χημική ενέργεια που βρίσκεται δεσμευμένη μέσα στις οργανικές ουσίες άλλων οργανισμών. Υπάρχουν καταναλωτές πρώτης τάξης (Γ_1) που τρέφονται από τους παραγωγούς (φυτοφάγα ζώα), καταναλωτές δεύτερης τάξης (Γ_2) (σαρκοφάγα ζώα που τρέφονται από φυτοφάγα) και ούτω καθ'εξής καθώς το ένα είδος τρέφεται από το άλλο. Στο τέλος της αλυσίδας αυτής βρίσκονται οι αποικοδομητές (σαπρόφυτα, βακτήρια), που κλίνουν τον κύκλο μετατρέποντας την οργανική ύλη των νεκρών οργανισμών σε ανόργανα συστατικά (σχήμα 1.3).

Σε κάθε πέρασμα προς ανώτερο τροφικό επίπεδο υπάρχει απώλεια ενός μέρους της ενέργειας σύμφωνα με τους θερμοδυναμικούς νόμους. Αυτή η απώλεια είναι 50% περίπου για τους παραγωγούς και 90% για τους καταναλωτές. Έτσι όσο μακραίνει η τροφική αλυσίδα τόσο η ενέργεια με την μορφή διαθέσιμης οργανικής ύλης (βιομάζα) μειώνεται.

Κάθε οικοσύστημα χαρακτηρίζεται από μια ποικιλία ειδών και ζώντων οργανισμών και τον αντίστοιχο πληθυσμό τους. Η πληθυσμιακή αύξηση ενός είδους και οι πιθανότητες επιβίωσης του καθορίζονται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων. Ιδιαίτερη σημασία έχουν οι λεγόμενοι περιοριστικοί παράγοντες (limiting factors) που εκφράζονται από το γνωστό "νόμο του ελαχίστου" (Liebig 1840). Σύμφωνα με τον νόμο αυτό, εφ'όσον για την ανάπτυξη ενός οργανι-





Σχήμα 1.3. Ανάλυση οικοσυστήματος (—) κυκλοφορία ενέργειας, (- -) κυκλοφορία ανόργανης ύλης.

σμού είναι απαραίτητα ορισμένα στοιχεία, η ταχύτητα ανάπτυξης του καθορίζεται από εκείνο το στοιχείο που βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα.



1.3. Η περιβαλλοντική κρίση

Η κρίση στο περιβάλλον σήμερα αποδίδεται κυρίως στην αύξηση του πληθυσμού της γής και στην αυξημένη ως εκ τούτου βιομηχανική και αστική ρύπανση.

Η πληθυσμιακή έκρηξη, όπως χαρακτηρίζεται η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, δημιουργεί σοβαρές ανησυχίες για το μέλλον του πλανήτη. Ο ρυθμός των γεννήσεων σήμερα είναι περίπου 350.000 άνθρωποι την ημέρα ενώ των θανάτων είναι 135.000 την ημέρα. Έτσι ο ρυθμός αύξησης του πληθυσμού της γής πλησιάζει τις 215.000 άτομα την ημέρα. Υπολογίζεται ότι το 2.000 μ.χ. ο πληθυσμός θα φθάσει τα 7.000.000.000 κατοίκους (σχήμα 1.4). Η αύξηση του πληθυσμού μ'αυτόν τον ρυθμό θα δημιουργήσει αρκετά αδιέξοδα. Οι καλλιεργούμενες εκτάσεις είναι περιορισμένες και η εντατικοποίηση της παραγωγής τροφίμων θα οδηγήσει: α) στην γρήγορη κατανάλωση των φυσικών πόρων της γής και β) στην ταχεία αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες κ.ά.) όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία, γεωργία, αυτοκίνητα, παραγωγή ενέργειας κ.ά.). Η ανεξέλεγκτη εισαγωγή σ'ένα οικοσύστημα, ανεπιθύμητων στοιχείων (χημικών ουσιών ή μορφών ενέργειας) μειώνει τις ικανότητες του να αντιδρά ή να κινεί μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Η ένταση που προκαλείται στο σύστημα μπορεί να φθάσει και στην καταστροφή της αρμονίας ανάμεσα στην ζωή και το περιβάλλον. Οι βλαπτικές για το περιβάλλον ενέργειες εκφράζονται με όρους όπως καταστροφή, μόλυνση, ρύπανση, βλάβη, υποβάθμιση (Νόμος Ελληνικού Κράτους 1650/1986).

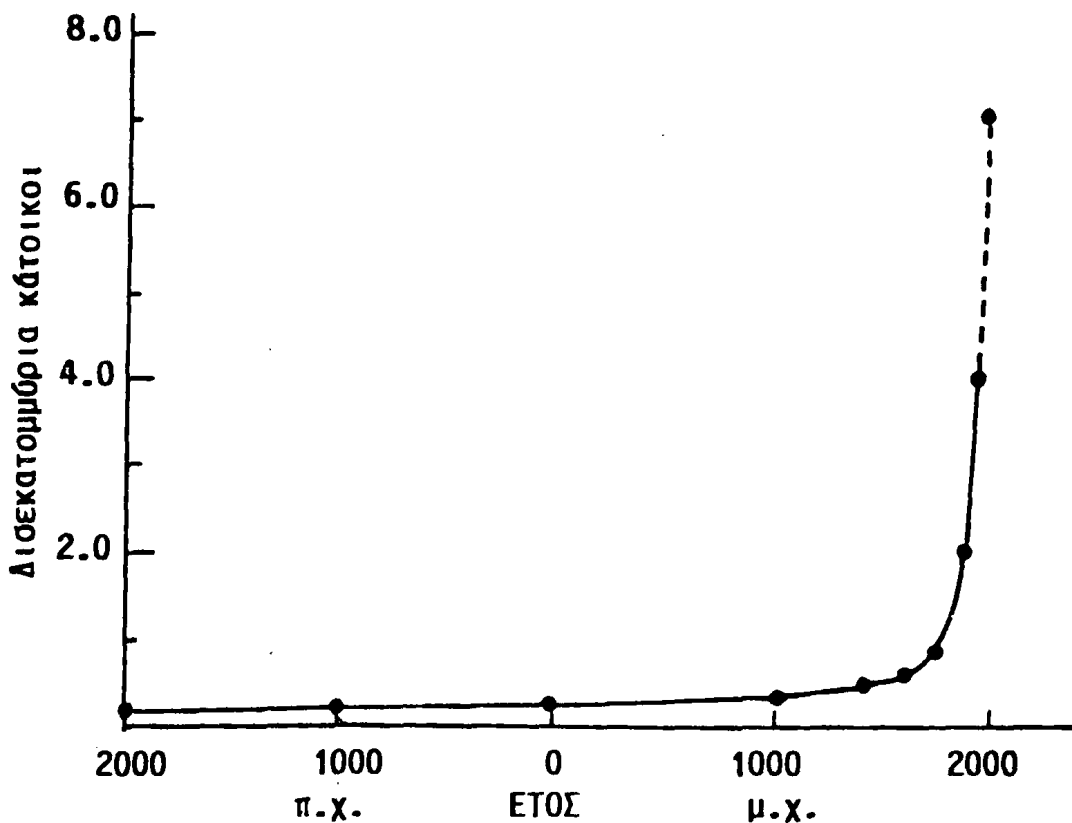
Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης, η ίδια η φύση έχει αναπτύξει διάφορους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού που εξισορροπούν την ρύπανση που προκαλείται απ'αυτές. Αντίθετα η ρύπανση απο τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι επικίνδυνη επειδή συγκεντρώνεται συνήθως σε περιορισμένους χώρους (βιομηχανικές και αστικές περιοχές), όπου οι μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπων προκαλούν μη αντιστρεπτές καταστάσεις.

Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι:



1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

1. Βιομηχανίες. Συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στην ρύπανση του περιβάλλοντος με αέρια, υγρά και στερεά απόβλητα (βλέπε κεφάλαιο 9).
2. Αστικές δραστηριότητες. Τα αστικά λύματα και τα στερεά απορρίμματα δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος.
3. Συγκοινωνίες-Κεντρική θέρμανση. Οι πηγές αυτές προκαλούν μεγάλη ρύπανση στην ατμόσφαιρα των πυκνοκατοικημένων περιοχών.
4. Γεωργικές δραστηριότητες. Τα λιπάσματα, τα παρασιτοκτόνα (μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα κ.ά.) και οι ρυθμιστικές ορμόνες για τα φυτά, προκαλούν έντονα προβλήματα ρύπανσης κυρίως στους υδάτινους αποδέκτες (βλέπε κεφάλαιο 3).
5. Ατυχήματα. Τα ατυχήματα που συμβαίνουν στις βιομηχανίες, στα πυρηνικά εργοστάσια, στα δεξαμενόπλοια κ.ά. δημιουργούν συχνά σοβαρά προβλήματα ρύπανσης με απρόβλεπτες συνέπειες.



Σχήμα 1.4. Η αύξηση του πληθυσμού της γής.



Στο κρίσιμο ερώτημα, ποιά είναι η αιτία της περιβαλλοντικής κρίσης η απάντηση δεν είναι τόσο απλή. Η αύξηση όμως του πληθυσμού με την ρύπανση που αυτή συνεπάγεται είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες. Άλλοι παράγοντες είναι ο τύπος και οι ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται και οι ισορροπίες των επιμέρους οικοσυστημάτων.

Ένα σημαντικό επίσης γεγονός, που όλοι σήμερα αναγνωρίζουν, είναι η ανισοκατανομή τροφίμων, υλικών, και ενέργειας μεταξύ χωρών και περιοχών της γής. Οι αναπτυγμένες βιομηχανικά και τεχνολογικά χώρες (Βόρεια Αμερική, Ιαπωνία, Αυστραλία και Ευρώπη) εκμεταλλεύονται το 80-90% των φυσικών πηγών του πλανήτη με πληθυσμό που αντιστοιχεί στο 25% των κατοίκων της γής.

Για την εκτίμηση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος (ρύπανσης) σε σχέση με την αύξηση του πληθυσμού γής οι Ehrlich και Holdren (1971) πρότειναν το παρακάτω μοντέλο:

$$I = P.C.E. \quad (1-1)$$

όπου I = η επιβάρυνση (ρύπανση) του περιβάλλοντος

P = ο αριθμός των κατοίκων

C = η κατακεφαλή κατανάλωση

E = η κατακεφαλή επιβάρυνση του περιβάλλοντος απο κάθε μονάδα κατανάλωσης.

Και οι τρεις αυτοί παράγοντες είναι σημαντικοί. Ας πάρουμε ένα παράδειγμα χώρας, για την οποία υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία, τις ΗΠΑ μεταξύ των ετών 1950 και 1970. Στο διάστημα αυτό ο πληθυσμός τους αυξήθηκε κατά 35% ενώ η κατακεφαλή κατανάλωση αυξήθηκε περίπου 51%. Για την ίδια περίοδο η παραγωγή προϊόντων επικίνδυνων για το περιβάλλον αυξήθηκε μεταξύ 40 και 1.900% (Στοιχεία για βασικά προϊόντα δίνονται στον πίνακα 1.1).



ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1. Αλλαγές στην % κατανάλωση επιλεγμένων αγαθών στις ΗΠΑ μεταξύ των ετών 1950 και 1970.

| Υλικό | % Αύξηση |
|--------------------------------------|----------|
| Συνθετικές ίνες (όχι απο κελλουλόζη) | 1.890 |
| Πλαστικά | 556 |
| Συνθετικά οργανικά χημικά | 254 |
| Ολικές συνθετικές ίνες | 220 |
| Ολική ενέργεια | 212 |
| Απορρυπαντικά | 210 |
| Ηλεκτρική ενέργεια | 207 |
| Αλουμίνιο | 182 |
| Φυσικά αέρια | 171 |
| Συνθετικά ελαστικά | 165 |
| Αζωτούχα λιπάσματα | 143 |
| Οργανικά παρασιτοκτόνα (φυτοφάρμακα) | 115 |
| Ορυκτέλαια | 74 |
| Χαρτί | 48 |
| Πετρέλαιο | 40 |
| Τσιμέντο | 30 |
| Κρέας | 28 |
| Υδράργυρος | 20 |
| Πρωτεΐνες | 8 |
| Χάλυβας | 1 |
| Λαχανικά | 0 |
| Ψάρια | -3 |
| Σιδηροδρομικές γραμμές | -4 |
| Άνθρακας | -15 |
| Πουλερικά | -17 |
| Φρούτα | -20 |
| Συνθετικές ίνες απο κελλουλόζη | -23 |
| Καλιεργήσιμες εκτάσεις | -27 |
| Τσιγάρα | -28 |
| Φυσικές ίνες (μαλί, βαμβάκι) | -43 |
| Φυσικά ελαστικά | -43 |
| DDT | -48 |
| Σαπούνι | -52 |



Ο γρήγορος ρυθμός παραγωγής επικίνδυνων ουσιών (40-1900%) και ο έλεγχος των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον προσδίδουν στην τρίτη παράμετρο μια τιμή γύρω στο 2. Σύμφωνα με την εξίσωση (1.1) η ολική επιβάρυνση για δύο δεκαετίες εκτιμάται ότι αυξήθηκε:

$$I = 1,35 \times 1,51 \times 2 = 4 \text{ φορές μεγαλύτερη}$$

1.4. Βιοσυσσώρευση - Βιολογική μεγέθυνση

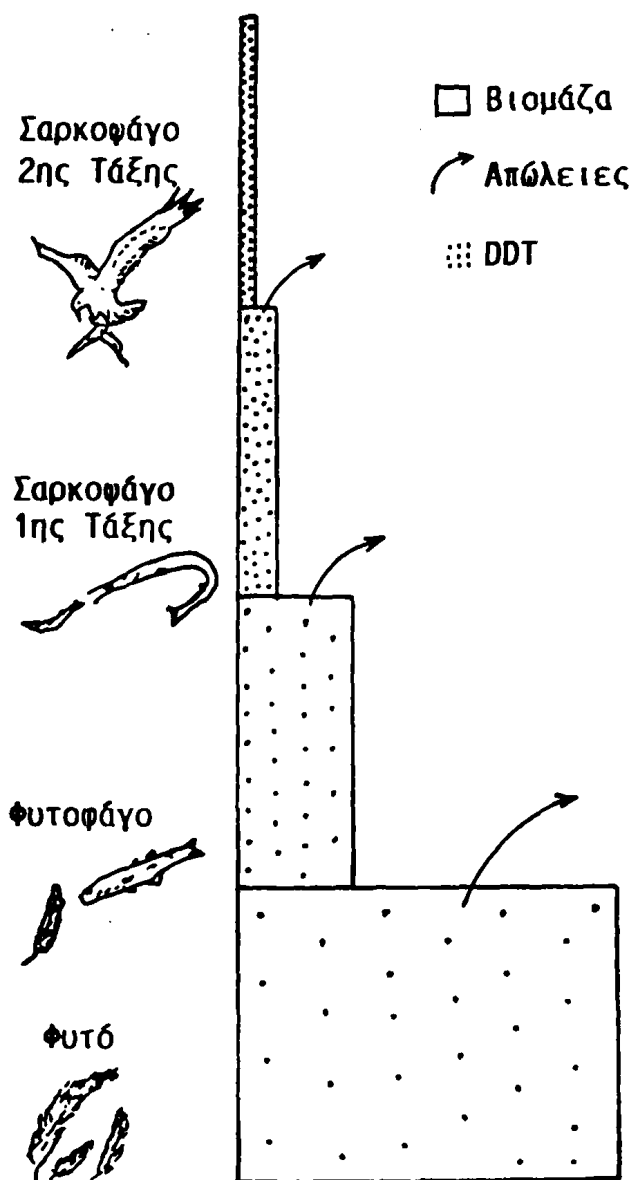
Η εκπομπή τοξικών ή άλλων επιβαλβών ουσιών στο περιβάλλον δημιουργεί προβλήματα στις διάφορες βιολογικές διαδικασίες που είναι απαραίτητες για την διατήρηση της ζωής. Το αποτέλεσμα των ρύπων αυτών είναι μόνιμες ή αντιστρεπτές βλάβες στους οργανισμούς, θάνατος, καρκινογέννεση κ.ά.

Οι κίνδυνοι απο τις τοξικές και άλλες επιβλαβείς ουσίες γίνονται μεγαλύτεροι επειδή έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς. Η συσσωρευση αυτή οφείλεται κυρίως στην κατανομή των ουσιών μεταξύ νερού και οργανικών διαλυτών. Οι διαλυτές ουσίες στους οργανικούς διαλύτες και σχεδόν αδιάλυτες στο νερό, παρουσιάζουν την μεγαλύτερη συσσωρευση στους ιστούς των οργανισμών. Το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης λαμβάνει χώρα κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν ελευθερώσει στο περιβάλλον διάφορους ρυπαντές μεταξύ των οποίων τα βαρέα μέταλλα, τα χλωριομένα εντομοκτόνα (DDT, dieldrin, aldrin, lindane κ.ά.) πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα πολυ-χλωριομένα διφαινύλια (PCBs) που έχουν την μεγαλύτερη τάση για βιοσυσσώρευση. Καθώς ανεβαίνουμε στην τροφική αλυσίδα οι παραπάνω ρυπαντές δεν αποβάλλονται απο τους οργανισμούς, λόγω έλλειψης κατάλληλων βιολογικών μηχανισμών, αλλά συσσωρεύονται στους ιστούς και το αποτέλεσμα είναι η αύξηση των συγκεντρώσεών τους. Στο σχήμα 1.5 δίνεται μια παραστατική εικόνα για την βιοσυσσώρευση του DDT σ'ένα οικοσύστημα. Το φαινόμενο της συσσωρευσης (τοξικών και επιβλαβών ουσιών) στους οργανισμούς σε συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις, ονομάζεται βιολογική μεγέθυνση (bioamplification) ή βιοσυσσώρευση (bioaccumulation).

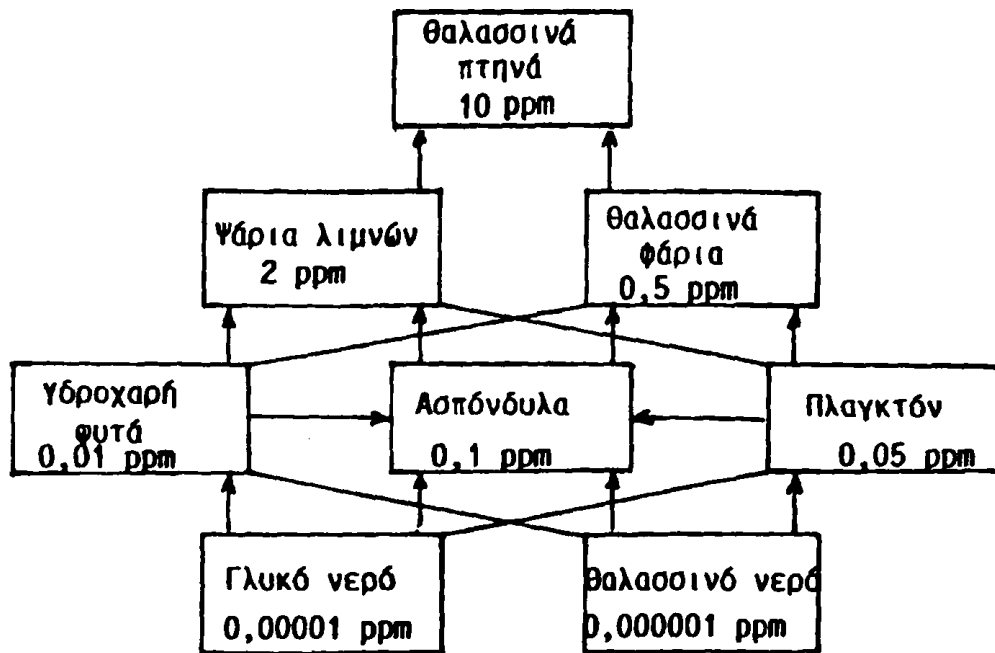
Ο λόγος της συγκέντρωσης μιας ουσίας στον "καταναλωτή" οργανισμό





Σχήμα 1.5. DDT σε τροφική αλυσίδα.

προς την συγκέντρωση της ουσίας στην τροφή (νερό, στερεά ή υγρή τροφή, ή άλλο φυτικό ή ζωικό οργανισμό) ονομάζεται συντελεστής βιοσυσσώρευσης. Οι τιμές του συντελεστή βιοσυσσώρευσης απο βαθμίδα σε βαθμίδα της τροφικής αλυσίδας κυμαίνεται στην περιοχή 0-20. Αντίθετα όταν η συσσώρευση γίνεται απ'ευθείας απο το νερό, ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης φθάνει μέχρι και 100.000. Στο σχήμα 1.6 φαίνεται η βιοσυσσώρευση του DDT απο το νερό σε διάφορους οργανισμούς



Σχήμα 1.6. Απεικόνιση της βιοσυσσώρευσης του DDT από το νερό σε διάφορους οργανισμούς.

Η συσσώρευση των ουσιών εκτός της λιποδιαλυτότητας αυτών οφείλεται και σε παραπλήσιες χημικές ή φυσικές ιδιότητες. Π.χ. το στρόντιο (Sr) συσσωρεύεται στα οστά, επειδή έχει παραπλήσιες χημικές ιδιότητες με το ασβέστιο (Ca).

Η πρόσληψη των τοξικών ουσιών από τον άνθρωπο γίνεται κυρίως μέσω της αναπνοής και της τροφής. Η συσσώρευση μιας τοξικής ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται επικίνδυνη όταν ξεπεράσει κάποιο όριο συγκέντρωσης πέρα του οποίου μπορούν να προκληθούν βλάβες στον οργανισμό ή θάνατος.

Η τοξικότητα μιας ουσίας εκφράζεται σε τιμές θανατηφόρας δόσης του 50% (Lethal Dose Values, 50%, LD₅₀). Ο όρος αυτός εκφράζει την ποσότητα της τοξικής ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% του πληθυσμού των πειραματοζώων, αν χορηγηθεί σε μια δόση. Η τιμή του LD₅₀ δίνεται σε ppm ή σε mg ανά Kg βάρους του πειραματόζωου. Όσο η τιμή του LD₅₀ είναι μικρότερη τόσο πιο τοξική είναι η ουσία. Στον πίνακα 1.2. δίνονται οι διάφορες κατηγορίες τοξικότητας ουσιών.

Παράλληλα με τις τιμές LD₅₀ χρησιμοποιείται και ο όρος ανώτατη μη δραστική συγκέντρωση. Είναι η συγκέντρωση εκείνη, με την οποία δεν εμφανίζεται καμία βλάβη στο πειραματόζωο. Με βάση την ανώτατη μη δραστική συγκέντρωση υπολογίζεται η ανώτατη επιτρεπτή ημερήσια δόση. Από αυτή υπολογίζεται η ανώτατη ημερήσια πρόσληψη (Acceptable Daily Intake) για τον άνθρωπο. Για τον υπολογισμό αυτό θεωρείται ότι ο άνθρωπος είναι 10 φορές πιο ευαίσθητος από το πειραματόζωο και επι πλέον χρησιμοποιείται ένας συντελεστής ασφαλείας που είναι δεκαπλάσιος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2. Κατηγορίες τοξικότητας χημικών ουσιών.

| Μέγεθος σχετικής τοξικότητας | LD ₅₀ σε ποντικούς, mg/Kg | |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| | Στοματική δόση | Δερματική δόση |
| 1. Άκρως τοξική | <5 | <5 |
| 2. Πολύ τοξική | 5-50 | 5-50 |
| 3. Μέτρια τοξική | 50-500 | 5-350 |
| 4. Λίγο τοξική | 500-5.000 | 350-3.000 |
| 5. Πρακτικά μη τοξική | 5.000-15.000 | 3.000-25.000 |
| 6. Ακίνδυνα | >15.000 | >25.000 |

Με βάση το μέσο βάρος του ανθρώπου, την ημερήσια κατανάλωση και την ανώτατη ημερήσια επιτρεπτή πρόσληψη, υπολογίζεται η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση των τοξικών ουσιών στα τρόφιμα (στο παράρτημα, Πίνακας Χ, δίνονται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων στα τρόφιμα, mg/Kg).

1.5. Μέτρα προστασίας του περιβάλλοντος

Το Ελληνικό Σύνταγμα του 1975, άρθρο 24 αναφέρει ότι: "Η προστασία του φυσικού και πολιτιστικού περιβάλλοντος αποτελεί υποχρέωση του κράτους". Σαν συνέπεια του άρθρου αυτού ψηφίσθηκαν από την Ελληνική Βουλή διάφοροι νόμοι για την προστασία του περιβάλλοντος, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι οι 1180/81 και 1650/86.



Με τον όρο προστασία του περιβάλλοντος εννοούμε το σύνολο των μέτρων που πρέπει να λαμβάνονται για τον περιορισμό της ρύπανσης και της διατήρησης της οικολογικής ισορροπίας στην φύση. Στα πλαίσια αυτά η αρχική τάση "Ο ρυπαίνων πληρώνει" άρχισε να αντικαθίσταται από την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι κυριότεροι κλάδοι της προστασίας του περιβάλλοντος είναι:

- Διατήρηση της καθαρότητας του νερού, του αέρα και του εδάφους
- Καθαρισμός των αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων.
- Διάθεση και αξιοποίηση των στερεών απορριμάτων.
- Διατήρηση του τοπίου και της πολιτιστικής κληρονομιάς.
- Προστασία από το θόρυβο και τις ακτινοβολίες κ.ά.

Τα μέτρα προστασίας του περιβάλλοντος απαιτούν κάποιες δαπάνες εγκατάστασης και λειτουργίας των διαφόρων μεθόδων καθαρισμού από την ρύπανση. Η απαιτούμενη αυτή δαπάνη σε απόλυτο (συνολικό) και σε σχετικό (διαφορικό σε σχέση με την % απομάκρυνση των ρύπων) μέγεθος θα αυξάνει όσο μεγαλύτερες απαιτήσεις έχουμε από την τεχνολογία αντιρρύπανσης. Αν π.χ. έχουμε ένα κόστος καθαρισμού K για την απομάκρυνση της ουσίας A κατά 90%, το απόλυτο και το σχετικό κόστος για την απομάκρυνση της A κατά 99% θα είναι πολλαπλάσιο (σχήμα 1.7).

Το ερώτημα είναι πόσο όφελος προκύπτει με την απομάκρυνση ορισμένου ποσοστού του A . Το απόλυτο (συνολικό) κέρδος φυσικά αυξάνεται, αλλά το σχετικό κέρδος (διαφορική ωφέλεια σε σχέση με την % απομάκρυνση του A) τείνει να μειωθεί (σχήμα 1.8).

Ο συνδυασμός των σχημάτων 1.7 και 1.8 παρέχει το διάγραμμα κόστους-κέρδους σε σχέση με την % απομάκρυνση του A όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9. Από το σχήμα αυτό καθορίζεται η βελτίστη, με την έννοια της συμφέρουσας, απομάκρυνση που επιτρέπει να έχουμε καθαρό κέρδος από όλη την διεργασία καθαρισμού και καθορίζεται από το σημείο της τομής των δύο καμπυλών που συνδυάστηκαν (σχήμα 1.9).

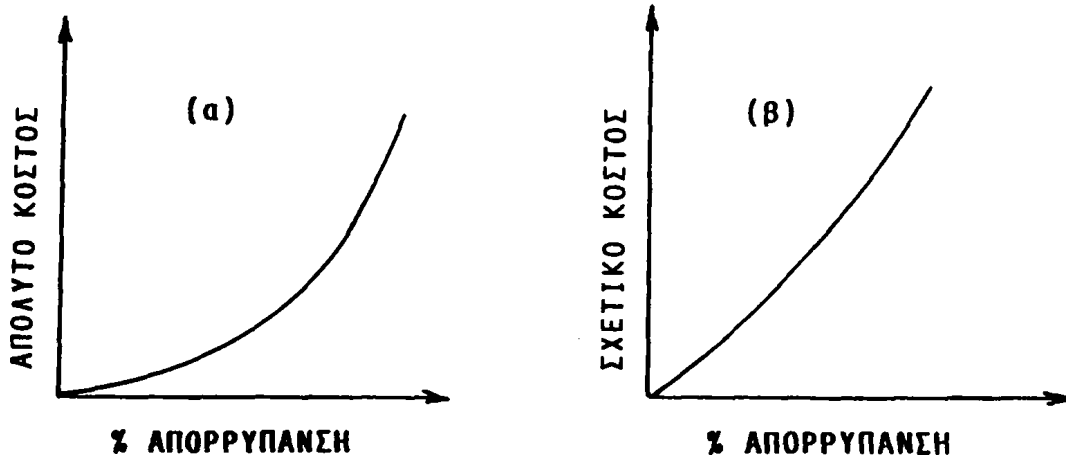
Ο ρόλος του χημικού και του μηχανικού στην προστασία της ποιότητας του νερού, έγκειται στο να απομακρύνει από το νερό τα παρακάτω:

- Ορατές αιωρούμενες ουσίες
- Χρωστικές ύλες
- Δυσσομία και κακή γεύση

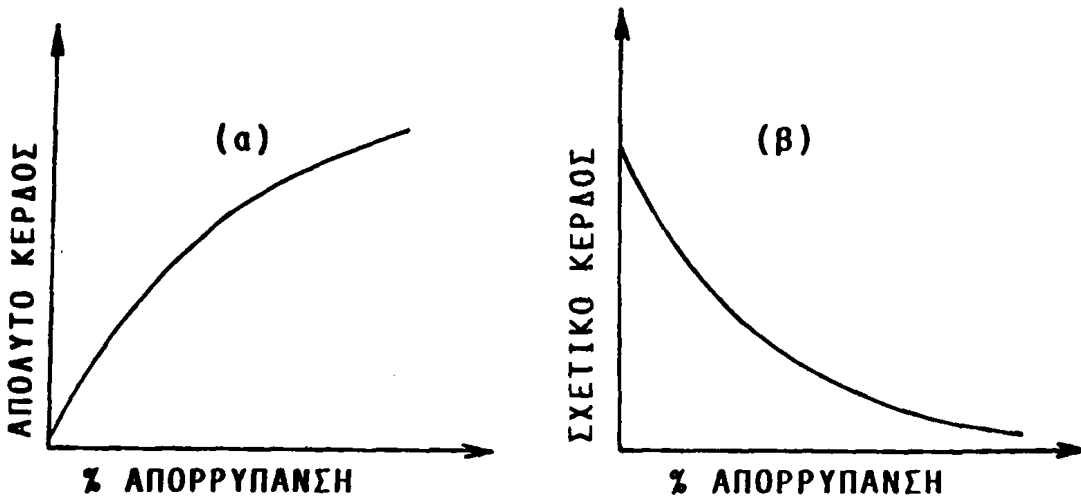


1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

- Διαλυμένες ουσίες
- Βακτήρια και παθογόνους μικροοργανισμούς (σε συνεργασία με βιολόγους)



Σχήμα 1.7. α) Αύξηση του απόλυτου (ολικού) κόστους και β) του διαφορικού κόστους σε σχέση με την % απορρύπανση.

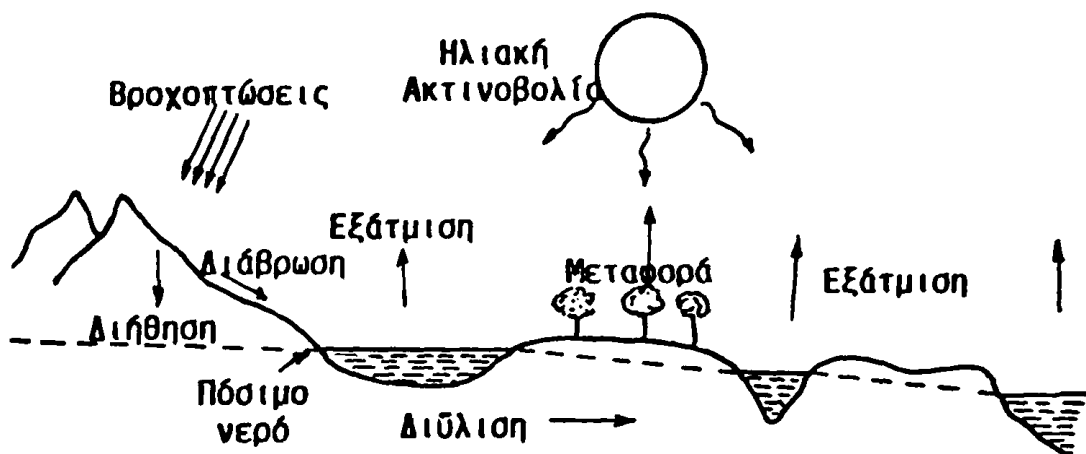


Σχήμα 1.8. α) Αύξηση του απόλυτου (ολικού) κέρδους και β) μείωση του σχετικού (διαφορικού) κέρδους σε σχέση με την % απορρύπανση.





Σχήμα 1.9. Καμπύλες κόστους-κέρδους για την βέλτιστη λύση απορρύπανσης.



Σχήμα 1.10. Ο υδροβιολογικός κύκλος.

Οι εκτιμήσεις για την ποιότητα του νερού, που καθορίζει τις χρήσεις του, είναι σημαντικό να στηρίζονται στην γνώση του υδροβιολογικού κύκλου (σχήμα 1.10) και στην δυνατότητα να μετρούνται οι ποσότητες του νερού στα διά-



φορα σημεία του κύκλου του.

Για παράδειγμα η ολική ποσότητα του νερού των βροχοπτώσεων σε μια περιοχή κατανέμεται στο νερό που διαφεύγει επιφανειακά (ρυάκια και ποτάμια), εξατμίζεται και φιλτράρεται προς τα υπόγεια νερά. Οι βροχοπτώσεις είναι μια διαδικασία παροχής του απαραίτητου νερού για την ζωή στον πλανήτη μας και υπολογίζεται σε 20.000 m³ για κάθε άτομο κατ'έτος. Τα ποσοστά των βροχοπτώσεων δεν είναι ίδια στα διάφορα μέρη της γής και έτσι σε αρκετές περιοχές με χαμηλό επίπεδο βροχής χρησιμοποιούνται οι υπόγειοι ποροι του νερού.



Βιβλιογραφία

- Αγγελίδης, Μ.**, "Γενικές Οικολογικές έννοιες", Ρύπανση και προστασία του περιβάλλοντος", Ένωση Ελλήνων Χημικών, Αθήνα 1982.
- Dickson, D.**, "Εναλλακτική τεχνολογία", εκδόσεις Κάλβος, Αθήνα 1985.
- Goransson, B.**, "Industrial Waste Water and Wastes-2, Pergamon Press, Stockholm 1975.
- Jorgensen, S.E. and J. Johnson**, "Principles of Environmental Science and Technology", Elsevier, Amsterdam 1981.
- L'Hermite, P.** "Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wasters", ed., Commission of the European Communities, Pb., Elsevier London, 1990.
- Κουϊμτζής, Θ.**, "Χημεία Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1989.
- Kruger R.F., and J.N. Seiber**, "Treatment and Disposal of Pesticide Wastes", ACS, Symposium Series 259, Washinton 1984.
- Κώπτης Γ.Χ.**, "Οικολογία και Οικονομία", Εκδόσεις Παπαζήση, 1994.
- Σδούκος, Α.Θ. και Φ.Ι. Πομώνης**, "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία", Κεφάλαιο 9, Ιωάννινα 1985.
- Τάχος, Α.Ι.**, "Δίκαιο Προστασίας του Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Σάκκουλα, Θεσ/νίκη, 1987.



2. ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1. Εισαγωγή

Το νερό είναι το ζωτικό στοιχείο για την ζωή και βασική πρώτη ύλη για την ανθρώπινη οικονομία.

Το σώμα του ανθρώπου αποτελείται κατά σημαντικό μέρος από νερό (57% περίπου), μπορεί να εξυπηρετηθεί με πολύ μικρή ποσότητα για πόση (περίπου 35ml/Kg βάρους την ημέρα) αλλά ο άνθρωπος έχει ανάγκη πολύ μεγαλύτερες ποσότητες για την κάλυψη ατομικών αναγκών, οικιακής καθαριότητας και λειτουργιών των πόλεων (100-500L/ατ.ημ.). Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του νερού (πίνακας 2.1) και κυρίως η μεγαλύτερη πυκνότητα στους 4°C, η διαλυτική ικανότητα, η μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και η επιφανειακή τάση του το καθιστούν ρυθμιστικό παράγοντα του κλίματος της γής, και πολλών φυσικών, χημικών και βιολογικών φαινομένων. Για τις ιδιότητες του αυτές χρησιμοποιείται σε πολλές οικονομικές δραστηριότητες (γεωργία, βιομηχανία, ενέργεια κ.λ.π.) όπου και καταναλώνονται πολύ μεγάλες ποσότητες νερού.

Σύμφωνα με εκτιμήσεις του 1975⁽¹⁾ το συνολικό υδατικό δυναμικό της χώρας μας ανέρχεται σε $65.320 \times 10^6 \text{ m}^3$ το χρόνο, από το οποίο $62.868 \times 10^6 \text{ m}^3$ το χρόνο είναι οι επιφανειακές απορροές και $2.452 \times 10^6 \text{ m}^3$ το χρόνο η συντηρητική εκτίμηση των υπογείων νερών. Από το δυναμικό αυτό αξιοποιήθηκαν $4.276,2 \times 10^6 \text{ m}^3$ (6,55%) και τομείς αξιοποίησης φαίνονται στον πίνακα 2.2.

Με την παραδοχή ότι το 80% του νερού που καταναλίσκεται για τις αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες καταλήγει στην αποχέτευση, προκύ-

(1) "ΥΔΑΤΙΝΟΙ ΠΟΡΟΙ", Ομάδα εργασίας ΚΕΠΕ, Πρόγραμμα αναπτύξεως 1976-90, Αθήνα 1976.



ππει ότι $525 \times 10^6 \text{m}^3$ το χρόνο γίνονται απόβλητα και μπορούν να επηρεάσουν το περιβάλλον και την δημόσια υγεία αν δεν υποστούν επεξεργασία καθαρισμού. Η εισαγωγή μεγάλων ποσοτήτων ακατέργαστων υγρών αποβλήτων, στους φυσικούς αποδέκτες δημιουργεί σοβαρά προβλήματα, όπως ελάττωση της ικανότητας αυτοκαθαρισμού των υδάτων, καταστροφή βιοκοινωνιών, ευτροφισμό, δυσάρεστες οσμές κ.ά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1. Χαρακτηριστικές ιδιότητες του νερού

| Ιδιότητα | Σύγκριση με άλλες ενώσεις | Σημασία για το φυσικό περιβάλλον |
|------------------------|---|---|
| Θερμοχωρητικότητα | Μεγαλύτερη απο όλα τα στερεά και υγρά (εκτός της NH_3) | Εμποδίζει μεγάλες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας |
| Θερμική διαστολή | Η θερμοκρασία της μέγιστης πυκνότητας ελαττώνεται με την αύξηση της αλατότητας (καθαρό νερό 4°C) | Σημαντικός ρόλος στην κατανομή της θερμοκρασίας και στην διαστρωματώση των υδάτινων μαζών στις λίμνες |
| Επιφανειακή τάση | Μεγαλύτερη όλων των υγρών | Ελέγχει ορισμένα επιφανειακά φαινόμενα και το σχηματισμό σταγόνων. |
| Διαλυτική ικανότητα | Διαλύει τις περισσότερες ενώσεις | Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση διαφόρων φυσικών, βιολογικών φαινομένων |
| Διηλεκτρική σταθερά | Μεγαλύτερη απο όλα τα υγρά | Μεγάλη διάσταση των ανόργανων ενώσεων σε διάλυση |
| Ηλεκτρολυτική Διάσταση | Πολύ μικρή | Το νερό είναι ουδέτερη ένωση με ίσο αριθμό H^+ και OH^- |



Το χημικώς καθαρό νερό δεν υπάρχει στη φύση γιατί είναι ισχυρό διαλυτικό μέσο και εμπλουτίζεται κατά την επαφή του με το περιβάλλον με διάφορες ουσίες, που διαλύονται και εκπλύνονται απ' αυτό. Έτσι το φυσικό νερό παρουσιάζει μια μεγάλη ποικιλία ποιοτικών χαρακτηριστικών ανάλογα με τις περιεχόμενες ξένες προσμίξεις. Το διαθέσιμο νερό στον πλανήτη είναι φαινομενικά πάρα πολύ, το μεγαλύτερο όμως μέρος αυτού είναι αλμυρό (θάλασσα 98,78%) και δεν προσφέρεται για τις περισσότερες χρήσεις, ενώ το γλυκό νερό (1,22%) το πιο πολύ (1,195%) είναι παγιδευμένο στα πολικά καλύμματα των πάγων. Επομένως το τελικά διαθέσιμο γλυκό νερό είναι πολύ ασήμαντο ποσοστό του συνολικού (ποτάμια 0,0014%) που όταν ρυπαίνεται, γίνεται ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 Τομείς αξιοποίησης του υδατικού δυναμικού της Ελλάδας το 1975.

| Τομέας δραστηριότητας | Καταναλωθέντα m ³ | % |
|--------------------------------|--|------|
| Ύδρευση | 585,2 x 10 ⁶ m ³ | 13,7 |
| Βιομηχανία | 74,8 x 10 ⁶ m ³ | 1,7 |
| Ενέργεια (εκτός απο ηλεκτρική) | 40 x 10 ⁶ m ³ | 1 |
| Άρδευση | 3.576,2 x 10 ⁶ m ³ | 83,6 |

Για κάθε χρήση (ύδρευση, άρδευση, διαβίωση ψαριών, βιομηχανία κ.τ.λ.) απαιτείται ορισμένη διακύμανση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού που καθορίζονται απο τα πρότυπα ποιότητας (quality standards). Το νερό μετά την χρήση του έχει αλωιμένα και υποβαθμισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, που δημιουργούν προβλήματα ρύπανσης των αποδεκτών (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα, έδαφος) και ακαταλληλότητα χρήσης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την λήψη μέτρων αντιρρύπανσης και προστασίας των φυσικών αποδεκτών. Έτσι θεσπίστηκαν νόμοι σχετικοί με την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης των νερών. Παράλληλα αναπτύχθηκαν μέθοδοι επεξεργασίας καθαρισμού, πρίν τα υγρά απόβλητα φτάσουν στον τελικό αποδέκτη. Στους



πίνακες I-V του παραρτήματος παρατίθενται οι τιμές των διαφόρων παραμέτρων που καθορίζουν την ποιότητα του νερού.

2.2. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών.

Οι φυσικές ιδιότητες των νερών σε πολλές περιπτώσεις είναι εύκολο να προσδιοριστούν και μερικές φορές είναι ευδιάκριτες σε κάθε παρατήρηση. Τα κυριότερα φυσικά χαρακτηριστικά του νερού είναι:

α) Θερμοκρασία. Είναι ίσως μια από τις βασικότερες ιδιότητες των φυσικών νερών αφού καθορίζει αρκετές άλλες χημικές ιδιότητες όπως, την διαλυτότητα των περιεχόμενων αερίων, την οσμή, την γεύση κ.ά.

β) Οσμή και γεύση. Οφείλεται κυρίως σε διαλυμένες οργανικές ενώσεις όπως π.χ. φαινόλες και χλωροφαινόλες.

γ) Χρώμα. Αν και το καθαρό νερό είναι άχρωμο σε μεγάλους όγκους λαμβάνει μια πράσινη-γαλανή απόχρωση. Η παρουσία ρύπανσης και κυρίως οργανικής προέλευσης δίνει στο νερό ένα χρώμα κίτρινο και καφεώχρον που μοιάζει μ' αυτό του ταννικού οξέος (τσάϊ).

δ) Ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα του νερού εξαρτάται από τις ποσότητες των διαλυμένων αλάτων. Σε αραιωμένα δείγματα είναι ανάλογη προς την συγκέντρωση των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS).

$$\kappa = \frac{\text{αγωγιμότητα (S/m)}}{\text{TDS (mg/L)}} \quad (2-1)$$

Άλλα φυσικά χαρακτηριστικά των φυσικών νερών είναι η πυκνότητα και το ιξώδες.

Στον πίνακα 2.3. δίνονται τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά για νερά διαφορετικής προέλευσης.

Τα φυσικά νερά περιέχουν πάρα πολλά στοιχεία και ενώσεις σε διαλυμένη κατάσταση καθώς και διάφορα αιωρούμενα σωματίδια και οργανισμούς. Στον πίνακα 2.4. αναφέρονται τα σπουδαιότερα διαλυμένα συστατικά των φυ-



2. ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

σικών νερών. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων συστατικών στους ποταμούς παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές καθώς εξαρτώνται από την τοποθεσία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά φυσικών νερών διαφορετικής προέλευσης.

| Χαρακτηριστικά | Νερό ποταμών | Πόσιμο νερό | Ακατέργαστα λύματα |
|-------------------------------|--------------|-------------|--------------------|
| pH | X | X | X |
| Θερμοκρασία | X | X | X |
| Χρώμα | X | X | |
| Γεύση | X | X | |
| Οσμή | X | X | |
| Ολικά στερεά | X | X | |
| Καθιζάνοντα στερεά | | | X |
| Αιωρούμενα στερεά | | | X |
| Αγωγιμότητα | X | X | |
| Ραδιενέργεια | X | X | |
| Αλκαλικότητα | X | X | X |
| Οξύτητα | X | X | X |
| Διαλυμένο O ₂ (DO) | X | X | |
| BOD | X | | X |
| COD ή TDC | X | | X |
| Οργανικές αζωτούχες ενώσεις | | X | |
| Αμμωνία | X | | X |
| Νιτρώδεις ενώσεις | X | | X |
| Νιτρικές ενώσεις | X | X | X |
| Χλωριούχες ενώσεις | X | X | |
| Φωσφορικές ενώσεις | X | | X |
| Μικροοργανισμοί | X | X | |

Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.4 οι ποσότητες των μεταλλικών ιόντων και ανιόντων είναι μεγαλύτερες στο θαλάσσιο νερό, αλλά και σε διαφορετική αναλογία.



Για τα κατιόντα

Θαλάσσιο νερό: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+$

Νερό ποταμών: $\text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+$

Για τα ανιόντα

Θαλάσσιο νερό: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{-2} > \text{HCO}_3^-$

Νερό ποταμών: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^-$

Οι διαφορές αυτές οφείλονται σε διάφορους παράγοντες που επιδρούν στην διαλυτότητα των ιόντων αυτών όπως π.χ. pH, χημικοί και βιολογικοί μηχανισμοί (όπως σχηματισμός συμπλόκων ενώσεων ή εναλλαγή ιόντων με τα ιζήματα).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4. Διαλυμένα συστατικά των φυσικών νερών.

| Ένωση ή ιόν | Θαλασσινό νερό g/L | Νερό ποταμού g/L |
|-------------------------|--------------------|------------------|
| Na^+ | 10,54 | 0,006 |
| Cl^- | 19,0 | 0,008 |
| K^+ | 0,4 | 0,0023 |
| Br^- | 0,06 | |
| SO_4^{-2} | 2,5 | 0,011 |
| Mg^{+2} | 1,3 | 0,004 |
| Ca^{+2} | 0,4 | 0,015 |
| HCO_3^- | 0,14 | 0,06 |
| SiO_2 | | 0,013 |
| Fe^{+2} | | 0,001 |
| H_3BO_3 | 0,02 | |

Τα στοιχεία που έχουν γενικό ενδιαφέρον για την χημεία των φυσικών νερών είναι το διαλυμένο οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, οι αζωτούχες ενώσεις και τα μεταλλικά ιόντα.



α) Διαλυμένα αέρια

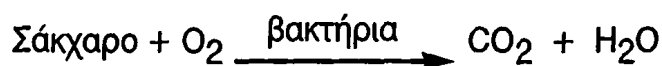
Η παρουσία και η συγκέντρωση των αερίων και κυρίως του O₂ και CO₂ είναι απαραίτητη για τους ζωϊκούς οργανισμούς. Ειδικότερα το O₂ πρέπει να υπάρχει για να αναπτυχθούν οι οργανισμοί που ζούν στα φυσικά νερά. Η διαλυτότητα του O₂ εξαρτάται από την θερμοκρασία και την παρουσία αλάτων όπως φαίνεται στον πίνακα 2.5. και είναι αντιστρόφως ανάλογη προς αυτές τις δύο παραμέτρους.

Η συνεχής επαφή των νερών με την ατμόσφαιρα δίνει την δυνατότητα για τη συνεχή τους οξυγόνωση. Η μεγαλύτερη οξυγόνωση παρατηρείται κυρίως στους ποταμούς με τυρβώδη ροή (φυσικά ή τεχνικά εμπόδια στην ροή).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5. Διαλυτότητα του O₂ στο νερό (mg/L)

| Θερμοκρασία °C | αλατότητα g/Kg | | | |
|----------------|------------------|-------------|--------------|----------------|
| | 0 απεσταγμένο | 10 γλυκό | 20 αλμυρό | 30 θαλάσσιο |
| 0 | 10,22 | 9,54 | 8,91 | 8,32 |
| 5 | 8,93 | 8,36 | 7,83 | 7,33 |
| 10 | 7,89 | 7,41 | 6,95 | 6,52 |
| 15 | 7,05 | 6,63 | 6,24 | 5,87 |
| 20 | 6,35 | 5,99 | 5,64 | 5,32 |
| 25 | 5,77 | 5,45 | 5,15 | 4,86 |

Κάθε παράγοντας που προκαλεί κατανάλωση ή μείωση του οξυγόνου στα νερά, δημιουργεί ταυτόχρονα κινδύνους για όλους τους υδρόβιους οργανισμούς. Μια χαρακτηριστική αντίδραση που δείχνει την κατανάλωση του O₂ είναι η πιο κάτω, παρουσία μικροοργανισμών.



(2-2)



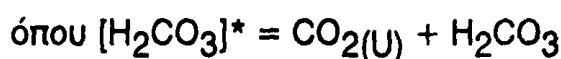
β) Διοξείδιο του άνθρακα

Το CO_2 περιέχεται στην ατμόσφαιρα σε σχετικά σταθερή μερική πίεση και αποτελεί συστατικό όλων των φυσικών νερών κυρίως στις μορφές: CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- και CO_3^{2-} . Τα ανθρακικά έχουν μεγάλη σημασία απο χημικής πλευράς επειδή ρυθμίζουν το pH και απο βιολογικής πλευράς επειδή συμμετέχουν στον κύκλο της φωτοσύνθεσης και της αναπνοής.

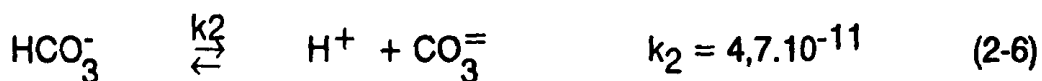
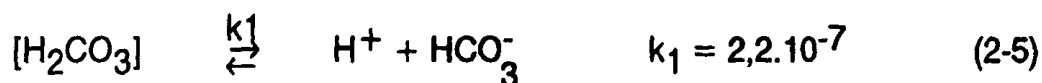
Ένα μέρος του CO_2 της ατμόσφαιρας διαλύεται στο νερό, όπου η διαλυτότητα του είναι μικρή και η σταθερά ισορροπίας για το σύστημα είναι:



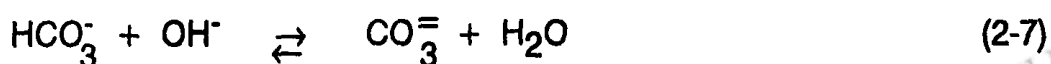
$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = 3,4 \times 10^{-12} \text{ mole/lit.atm} \quad (2-4)$$

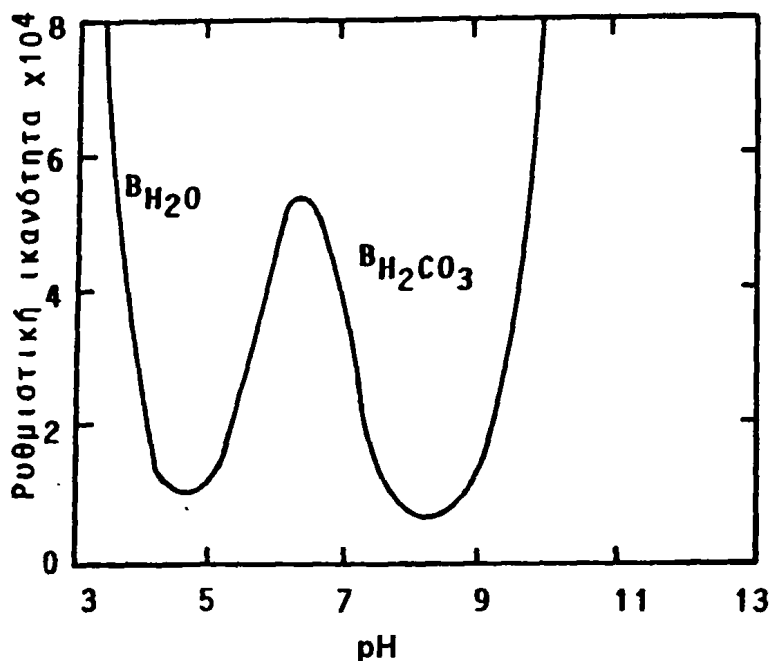
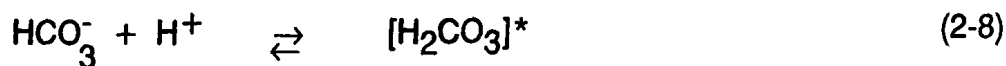


Το H_2CO_3 στα νερά συμπεριφέρεται σαν διβασικό οξύ και διίσταται σε δύο στάδια σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Απο τις σταθερές διάσπασης του H_2CO_3 στα φυσικά νερά (pH=6-9) προκύπτει ότι το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται κυρίως με την μορφή των ιόντων HCO_3^- . Η παρουσία των παραπάνω ιόντων συμβάλει στην μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα των φυσικών νερών. Έτσι διατηρούν σταθερό το pH όταν προστίθεται οξύ ή βάση:



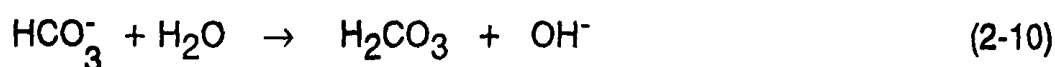
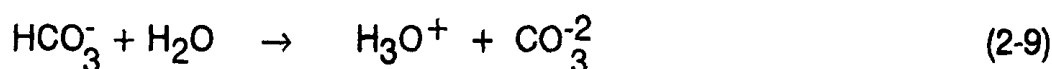


Σχήμα 2.1. Μεταβολή της ρυθμιστικής ικανότητας (χωρητικότητας) διαλύματος ανθρακικών με το pH (ολική συγκέντρωση 10^{-3}M)

Και στις δύο περιπτώσεις το pH διατηρείται περίπου σταθερό. Η ρυθμιστική ικανότητα (χωρητικότητα) των ανθρακικών ιόντων εξαρτάται κυρίως από την περιοχή του pH. Οι μικρότερες τιμές της βρίσκονται στις τιμές pH 4,5 και 8,4 (σχήμα 2.1).

γ) Οξύτητα

Είναι η ικανότητα του νερού να εξουδετερώνει μια ορισμένη ποσότητα υδροξυλίων. Η οξύτητα στα φυσικά νερά εξαρτάται από τις ποσότητες των διαλυμένων ιόντων ή ενώσεων, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , CO_2 και σε μικρότερο βαθμό φωσφορικά και πυριτικά ιόντα. Το pH των φυσικών νερών βρίσκεται συνήθως στην περιοχή 6-9 όπου επικρατεί το ιόν HCO_3^- και δίνει τις παρακάτω αντιδράσεις:



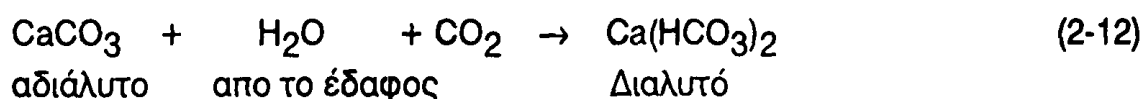
Η ολική οξύτητα (ογκομετρικός προσδιορισμός με προσθήκη βάσης παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης) δίνεται απο την σχέση:

$$[\text{Ολική οξύτητα}] = 2[\text{H}_2\text{CO}_3]^* + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (2-11)$$

δ) Αλκαλικότητα

Είναι η ικανότητα των φυσικών νερών να εξουδετερώνουν ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων. Η αλκαλικότητα των φυσικών νερών εξαρτάται κυρίως απο την συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων. Απο τις αντιδράσεις 2-9 και 2-10 η δεύτερη λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερη έκταση και επιπλέον υπάρχει η ισορροπία του $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Το CO_2 απομακρύνεται στην ατμόσφαιρα ή χρησιμοποιείται για την φωτοσύνθεση οπότε η αντίδραση 2-10 μετακινείται συνεχώς προς τα δεξιά και έτσι είναι αυξημένη η αλκαλικότητα των φυσικών νερών.

Η αλκαλικότητα των φυσικών νερών προκύπτει κυρίως απο την αντίδραση του νερού με τα ασβεστολιθικά πετρώματα:



Η αλκαλικότητα των νερών είναι πολύ χρήσιμη γιατί προσδίνει ρυθμιστικές ιδιότητες στις αλλαγές του pH. Διαχωρίζεται σε καυστική αλκαλικότητα για τιμές pH πάνω απο 8.2 και σε ολική αλκαλικότητα για τιμές pH πάνω απο 4.5.

Η ολική αλκαλικότητα (προσθήκη οξέος παρουσία δείκτη ηλιανθίνης pH=4.3) δίνεται απο την σχέση:

$$\text{Ολική αλκαλικότητα} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_2] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2-13)$$

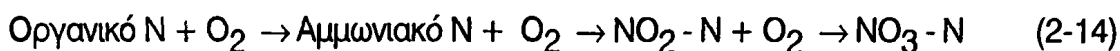


ε) Αζωτούχες ενώσεις

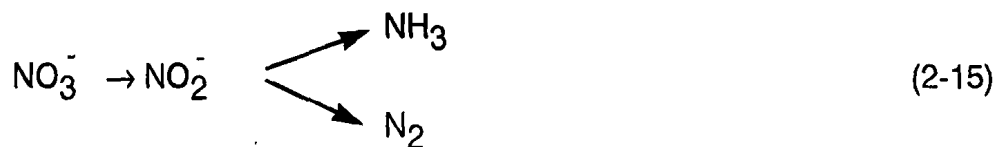
Το άζωτο με την στοιχειακή μορφή βρίσκεται στα φυσικά νερά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις των οργανικών και ανόργανων ενώσεων του αζώτου είναι πάρα πολύ μεγάλες. Από τις ανόργανες ενώσεις οι κυριότερες ενώσεις είναι τα ιόντα NH_4^+ και NO_3^- και σε ορισμένες περιπτώσεις τα NO_2^- . Οι οργανικές ενώσεις του αζώτου είναι κυρίως τα αμινοοξέα, οι πρωτεΐνες και η ουρία.

Το άζωτο και οι ενώσεις του προσλαμβάνονται και αφομειώνονται από μικροοργανισμούς και μετατρέπονται σε οργανική ύλη. Το στοιχειακό άζωτο αφομοιώνεται κυρίως από τα κυανοβήκη και τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στις ρίζες των φυτών (άζωτοβακτήρια στις ρίζες των ψυχανθών). Τα αμμωνιακά άλατα αφομειώνονται από τα νιτροβακτήρια (nitrosomonas) μετατρέπονται σε νιτρώδη ιόντα και στην συνέχεια με την δράση των νιτροβακτηρίων (nitrobacter) οξειδώνονται σε νιτρικά ιόντα. Τα νιτρικά ιόντα αφομοιώνονται από το σύνολο σχεδόν των μικροοργανισμών και μετατρέπονται σε αμινοοξέα και πρωτεΐνες.

Η οξείδωση των οργανικών αζωτούχων ενώσεων αποδίδεται από τις αντίδρασεις νιτροποίησης:



Η βιοαποικοδόμηση των αζωτούχων ενώσεων σε αναερόβιες συνθήκες είναι ουσιαστικά αναγωγή (απονιτροποίηση) και οδηγεί στο σχηματισμό αμμωνίας.



στ) Χλώριο

Η αλμυρότητα που εμφανίζεται στα φυσικά νερά (εκτός αυτών της θάλασσας) είναι ένας δείκτης ρύπανσης από οικιακά λύματα λόγω της παρουσίας χλωριούχων ιόντων (συστατικά των ούρων). Το όριο γεύσης από τα χλωριούχα (Cl^-) είναι 250-500mg/L και πάνω από 1500 mg/L θεωρούνται επικίνδυνα για τους καταναλωτές.



2.3. Διεργασίες στα φυσικά νερά

Πλήθος φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών λαμβάνουν μέρος στα φυσικά νερά. Απ' αυτές οι πιο ενδιαφέρουσες απο περιβαλλοντικής πλευράς είναι:

α) Διαλυτοποίηση - ιζηματοποίηση

Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης και ιζηματοποίησης συντελούν στην παρουσία των κυριότερων ιόντων στα φυσικά νερά. Το νερό έχει μεγάλη διαλυτική ικανότητα στις ανόργανες ενώσεις και αυτό συμβάλει στην μεταφορά των χημικών συστατικών. Η διαλυτότητα των περισσοτέρων ενώσεων και κυρίως των ανοργάνων αλάτων αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικές με γαιοχημικό ενδιαφέρον είναι οι περιπτώσεις των αλάτων CaCO_3 και CaSO_4 των οποίων η διαλυτότητα μειώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας (ιζηματοποίηση).

β) Προσρόφηση-εκρόφηση

Τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια των φυσικών νερών αποτελούν τον σημαντικότερο παράγοντα μεταφοράς των διαλυμένων χημικών ενώσεων και ιόντων.

Το μέγεθος της επιφάνειας τους και τα φορτία αυτής καθώς και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προσροφούμενων ενώσεων καθορίζουν την ικανότητα μεταφοράς. Στις συνθήκες του περιβάλλοντος υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης η οποία καθορίζεται απο την εσωτερική επιφάνεια των στερεών σωματιδίων, το pH του νερού, την πολικότητα των προσροφούμενων ουσιών και την θερμοκρασία.

Τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια μπορεί να είναι τόσο ανόργανης φύσης (SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MnO κ.α), όσο και οργανικής (χουμικά οξέα, πολυμερή κ.ά). Τα κολλοειδή σωματίδια του εδάφους τα οποία παραλαμβάνονται στα φυσικά νερά είναι μικτά σωματίδια με πλήθος ιονικών φορτίων (Ca^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} κ.ά) και δραστικών ομάδων (R-OH , R-NH_2) στην επιφάνειά τους γεγονός που τους προσδίδει προσροφητικές και ιονταλλακτικές ιδιότητες.



γ) Συμπλοκοποίηση

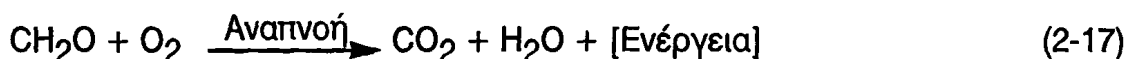
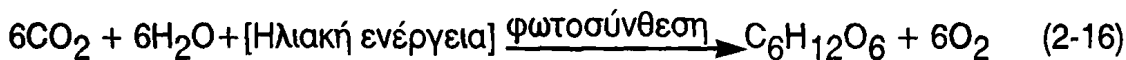
Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης στα φυσικά νερά είναι αρκετά συχνές και εμφανίζονται τόσο στις χημικές όσο και τις βιολογικές δράσεις. Οι σύμπλοκες ενώσεις συμβάλουν στην μεταφορά των ιόντων από την υδατική φάση στα ιζήματα. Αυτό γίνεται είτε γιατί οι σύμπλοκες ενώσεις είναι αδιάλυτες, είτε γιατί προσροφούνται πιο εύκολα στα αιωρούμενα στερεά σωματίδια.

δ) Οξειδαναγωγικά φαινόμενα

Οι αντιδράσεις της οξειδαναγωγής είναι ένα πλήθος αντιδράσεων όπου συμμετέχει μεγάλος αριθμός χημικών ενώσεων, ιόντων και μικροοργανισμών με μεγάλη βιολογική σημασία. Η φωτοσύνθεση και η αναπνοή είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων στα φυσικά νερά. Τα στοιχεία C, N, O, S, Fe και Mn συμμετέχουν περισσότερο στις αντιδράσεις της οξειδαναγωγής που έχουν άμεση σχέση με την δέσμευση και αποδέσμευση ενέργειας από τους ζώντες οργανισμούς. Στον πίνακα 2.6 δίνονται οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις οξειδαναγωγής που γίνονται με την συμμετοχή μικροοργανισμών. Οι περισσότερες απ' αυτές τις αντιδράσεις γίνονται με μικρή ταχύτητα και δεν φθάνουν στο σημείο ισορροπίας.

ε) Παραγωγή οργανικής ύλης και αναπνοή

Οι αυτότροφοι οργανισμοί συνθέτουν οργανική ύλη από ανόργανα συστατικά (CO₂, H₂O, θρεπτικά άλατα). Η διαδικασία αυτή που γίνεται κυρίως στα πράσινα μέρη των φυτών και από το φυτοπλαγκτόν, είναι γνωστή σαν φωτοσύνθεση. Με την διαδικασία αυτή παράγονται προϊόντα υψηλής οξειδωτικής κατάστασης, με ταυτόχρονη δέσμευση ενέργειας. Οι δύο διεργασίες μπορούν να γραφούν με την παρακάτω απλοποιημένη μορφή:



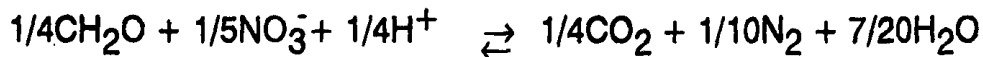
Η αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι η βάση κάθε μορφής ζωής του πλανήτη μας, όχι μόνο γιατί δεσμεύεται ενέργεια μέσα στους ιστούς των οργανισμών και έτσι δημιουργείται η αρχή της τροφικής αλυσίδας αλλά και γιατί έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση οξυγόνου στο περιβάλλον.



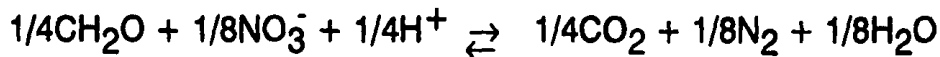
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6. Χαρακτηριστικές οξειδαναγωγικές αντιδράσεις με την συμμετοχή μικροοργανισμών.

A. Παρουσία περίσσειας οργανικής ύλης

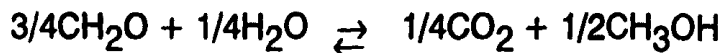
1. Απονιτρικοποίηση (denitrification)



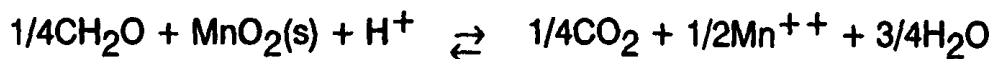
2. Αναγωγή νιτρικών (nitrate reduction)



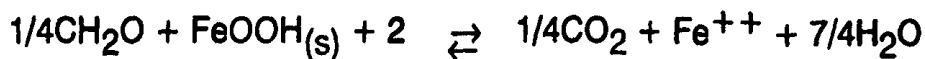
3. Ζύμωση (fermentation)



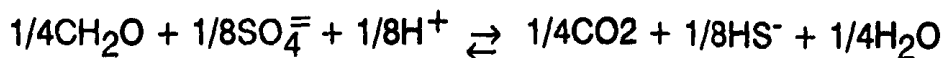
4. Αναγωγή οξειδίων μαγγανίου



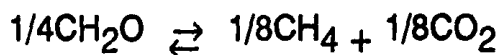
5. Αναγωγή οξειδίων σιδήρου



6. Αναγωγή θειικών ιόντων

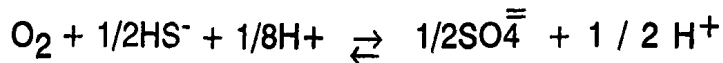


7. Σχηματισμός μεθανίου

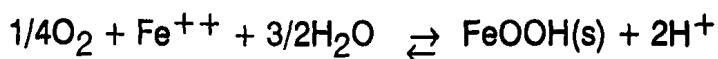


B. Παρουσία περίσσειας οξυγόνου

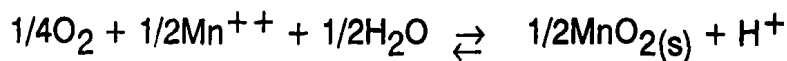
1. Οξειδωση θειούχων



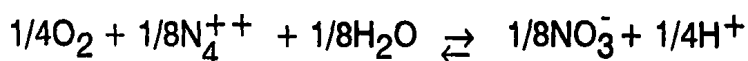
2. Οξειδωση ιόντων σιδήρου (II)



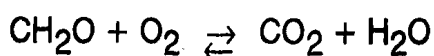
3. Οξειδωση ιόντων μαγγανίου



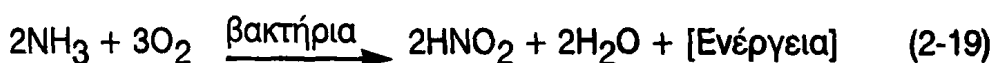
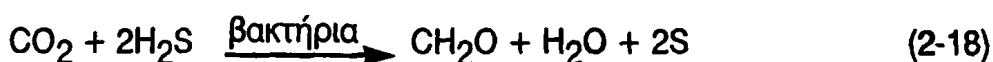
4. Νιτροποίηση



5. Αερόβια αναπνοή

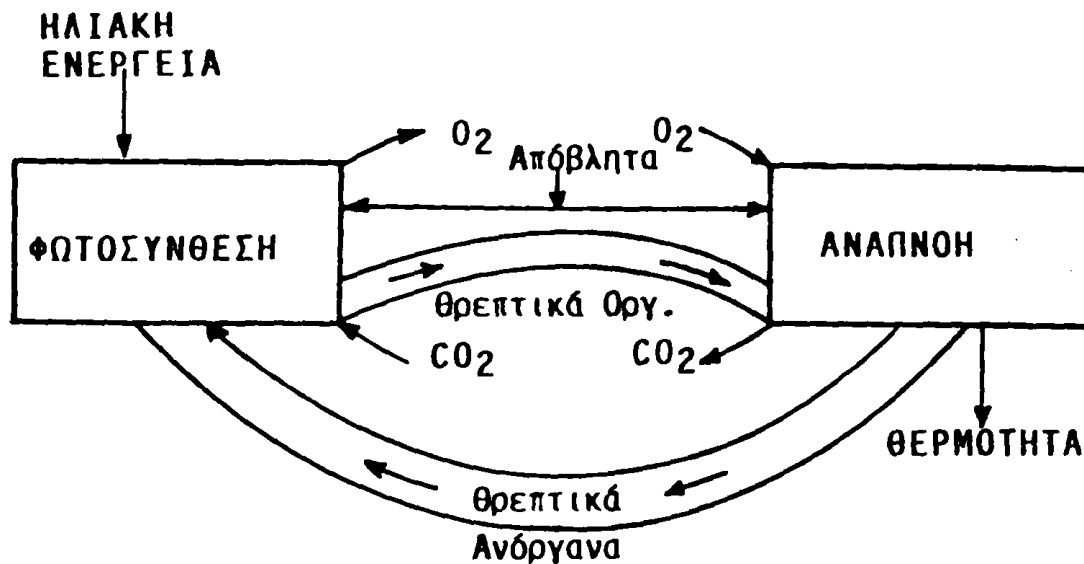


Η φωτοσύνθεση δεν είναι όμως ο μοναδικός τρόπος παραγωγής οργανικής ύλης. Μια άλλου είδους σύνθεση γίνεται από τα βακτήρια που χρησιμοποιούν H_2S αντί για H_2O ή NH_3 σαν πρώτη ύλη:



Στις παραπάνω διεργασίες καθοριστικό ρόλο έχουν και τα θρεπτικά άλατα. Πιο παραστατικά αυτό φαίνεται στον κύκλο των θρεπτικών αλάτων (σχήμα 2.2).





Σχήμα 2.2. Φωτοσύνθεση και ο κύκλος των θρεπτικών συστατικών

2.4. Ρύπανση των νερών - Ποιοτικά χαρακτηριστικά

Η καθαρότητα στων φυσικών νερών είναι σημαντική για το περιβάλλον αφού το νερό αποτελεί βασικό παράγοντα διατήρησης της ζωής. Η ικανότητα των φυσικών νερών να αυτοκαθαρίζονται δεν είναι απεριόριστη και στηρίζεται σε διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες. Τα υγρά απόβλητα (λύματα) συνήθως περιέχουν αιωρούμενες και διαλυμένες ανόργανες και οργανικές ουσίες που προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Από υγειονομικής πλευράς ιδιαίτερη σημασία έχουν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, που βρίσκονται δυνητικά στα λύματα, σαν παράγοντες ασθενειών και οι οργανικές ουσίες, που αν υποστούν σήψη (αναερόβια αποδόμηση) δημιουργούν δυσοσμία και ανθυγιεινές καταστάσεις.

Από πλευράς επεξεργασίας καθαρισμού των λυμάτων και συνεπειών για το περιβάλλον, παίζουν σημαντικό ρόλο οι διάφοροι βιολογικοί παράγοντες (σαπροφυτικοί μικροοργανισμοί) που προκαλούν βιοαπαδόμηση των οργανικών ενώσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.7. Διάφορα είδη ρυπαντών, οι πηγές τους και τα αποτελέσματα τους στην υδρόσφαιρα.

| Ρυπαντής | Αποτέλεσμα | Πηγή |
|--|--|--|
| Βιοοξειδούμενα οργανικά σαν BOD | Αποοξυγόνωση, θάνατος ψαριών | Πηγές υδατανθράκων: Ζαχαρουργεία, ζυθοποιεία, ποτοποιεία, γαλακ/νίες, χαρτο/νίες. |
| Δηλητήρια ηλεκτρολυτικές As, CN, Cr, Cd, Cu, F, Hg, Pb, Zn | Δηλητηριασμός ψαριών και ζώων, συσσώρευση στον οργανισμό ψαριών και ζώων | Μεταλλουργικές μονάδες, βιομηχανίες Al και φωσφορικών βυρσοδεψεία, μονάδες Cl ₂ . |
| Οξέα και Αλκάλια | Αλλάζουν το pH | Απόνερα και ορυχεία άνθρακα, υφαντουργεία, βαφεία, χημικές βιομηχανίες, χαλυβουργεία |
| Οξειδωτικά: Cl ₂ , H ₂ O ₂ , Φαινόλη, φορμαλίνη | Εκλεκτικός θάνατος μικροοργανισμών, δυσάρεστη γεύση, οσμή | Χαρτοβιομηχανίες, εκρηκτικά, συνθετικά, αντιβιοτικά, κώκ, γκάζι, χρωματοβιομηχανίες. |
| Ιόντα: Fe ⁺² , Ca ⁺² , Mg ⁺² , Mn ⁺² , Cl ⁻ , SO ₄ ⁻² | Σκληρότητα του H ₂ O | Τσιμεντοβιομηχανίες, κεραμικά, άντληση πετρελαίου |
| Οξειδωτικά και αναγωγικά S ₂ , SO ₃ , NH ₃ , NO ₂ , NO ₃ | Μείωση O ₂ διαλυμένου στο νερό, ευτροφισμός, εκλεκτική ανάπτυξη μικροβίων | Γκάζι, κώκ, λιπάσματα, εκρηκτικά, χρώματα, συνθετικά, νήματα, χαρτοβιομηχανίες |
| Παθογόνοι οργανισμοί | Μόλυνση στον άνθρωπο και στα ζώα, ασθενείς φυτών | Βιομηχανίες επεξεργασίας μαλλιού, σφαγεία |
| Επιπλέοντα υλικά ορατά και κακόσσμα | Αφροί, λίπη, λάδια | Απορρυπαντικά, βυρσοδεψεία, βιομηχανίες κρέατος, ζαχαρουργεία, διύλιστήρια |
| Φυτοφάρμακα, PCBs, PAHs, οργανικοί διαλύτες | Εκλεκτικός θάνατος μικροοργανισμών, βιοσυσσώρευση, καρκινογένεση, τοξικότητα | Γεωργικά λύματα, Βιομηχανίες φαρμάκων, Χημικές βιομηχανίες |



Κατά την αποικοδόμηση των ενώσεων καταναλώνεται το διαλυμένο οξυγόνο του νερού και η συγκέντρωσή του μειώνεται. Όταν οι συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων είναι μεγάλες και το οξυγόνο καταναλωθεί τότε σταματούν οι αερόβιες συνθήκες καθαρισμού και επικρατούν οι αναερόβιες. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί αποικοδομούν τις οργανικές ενώσεις σε τελικά προϊόντα τοξικά και δύσοσμα ($S \rightarrow H_2S, N \rightarrow NH_3, P \rightarrow PH_3, C \rightarrow CH_4$). Σε αντίθεση με τα προϊόντα αερόβιας αποικοδόμησης που είναι αβαλή (SO_4^{2-}, NO_2^- και NO_3^- , PO_4^{3-}, CO_2 και CO_3^{2-}).

Η επικράτηση των αναερόβιων συνθηκών για μεγάλο χρονικό διάστημα έχει σαν αποτέλεσμα την έλλειψη οξυγόνου στα φυσικά νερά και τον σταδιακό θάνατο της υδροχαρούς ζωής.

Στον πίνακα 2.7 φαίνονται αναλυτικότερα οι διάφοροι ρυπαντές και μολυντές, τα αποτελέσματα και η τυπική προέλευσή τους. Η συμμετοχή των ρυπαντών αυτών και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και τους ζώντες οργανισμούς καθώς και η απομάκρυνσή τους από τα υγρά απόβλητα εξετάζονται σε ιδιαίτερα κεφάλαια.

Παράμετροι ρύπανσης των νερών

Για την προστασία της ποιότητας των φυσικών νερών καθιερώθηκαν προδιαγραφές και ανώτατες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των τοξικών και επιβλαβών ουσιών. Οι ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές των παραμέτρων ποιότητας των νερών ποικίλουν για τις διάφορες κατηγορίες νερού (πόσιμο, νερό άρδευσης, κ.ά.) και για τις διάφορες κατηγορίες αποβλήτων (προέλευση αποβλήτων, όγκος αποβλήτων, κατάσταση υδάτινου αποδέκτη, χρήσεις των νερών αυτών κ.ά.).

Παραδείγματα προδιαγραφών του πόσιμου νερού και των επεξεργασμένων αποβλήτων προς διάθεση δίνονται στους πίνακες I, II, III και V στο παράρτημα.

2.5. Μικροβιακή μόλυνση των νερών

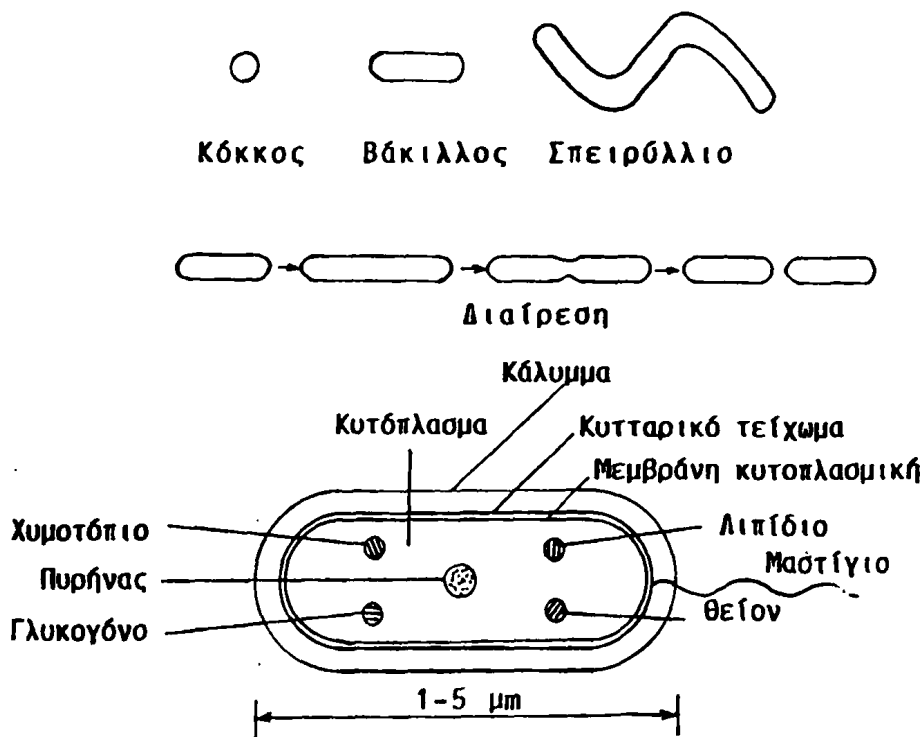
Τα λύματα και τα νερά περιέχουν διάφορους μικροοργανισμούς (μικρόβια - βακτήρια με τυπικές διαστάσεις 0,5-10 μ) με σημαντικό ρόλο στην διάσπαση των οργανικών ουσιών, συμβάλλοντας έτσι στον αυτοκαθαρισμό του νερού. Ένα μέρος από τους μικροοργανισμούς αυτούς που ζούν παρασιτικά



στα φυτά και τα ζώα, προκαλεί διάφορες παθήσεις και καλούνται παθογόνοι μικροοργανισμοί. Μια βασική κατάταξη των μικροοργανισμών είναι η διάκριση τους σε φυτικούς και ζωϊκούς μικροοργανισμούς, αλλά αυτή η διαίρεση δεν είναι ακριβής και σε μερικές περιπτώσεις περιέχει λάθη.

α) Φυτικοί μικροοργανισμοί

Οι φυτικοί μικροοργανισμοί χρειάζονται διαλυτή τροφή οργανικής ή ανόργανης μορφής. Οι κυριότεροι τύποι αυτών των μικροοργανισμών είναι:
 - **Ιοί (Viruses)** : Είναι μικρών διαστάσεων διαμέτρου κάτω από 0,3 μ. Είναι παρασιτικοί και αναπτύσσονται στα όρια των ζωντανών οργανισμών και του χημικού περιβάλλοντος. Πολλές ασθένειες όπως γρίπη, πολιομυελίτις προκαλούνται από ιούς. Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους απομακρύνονται πολύ δύσκολα από το νερό και είναι ανθεκτικοί σε διάφορες μεθόδους απολύμανσης.



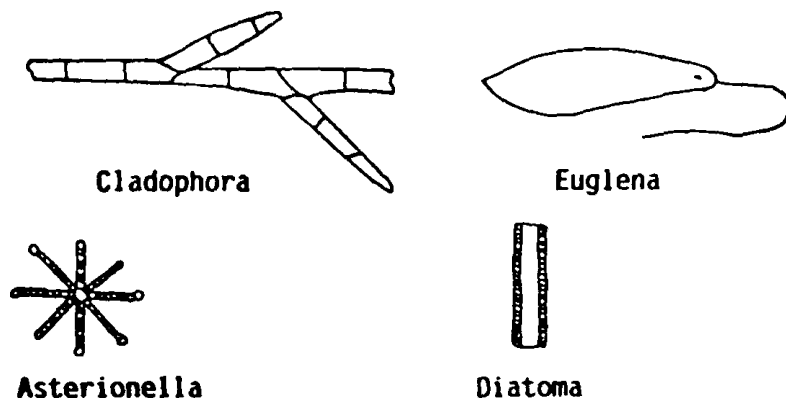
Σχήμα 2.3. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των βακτηρίων.



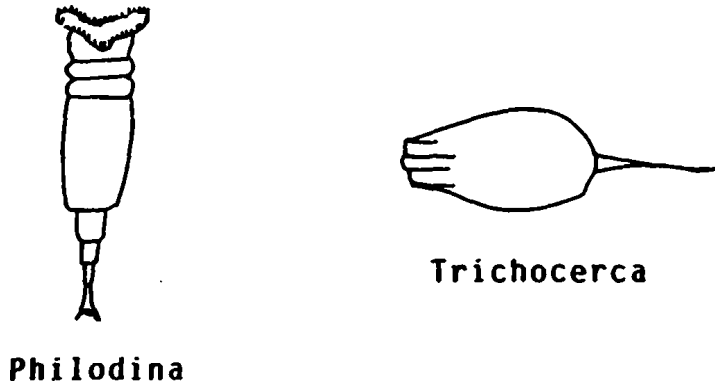
- **Βακτήρια (Bacter)**. Είναι μονοκύτταροι οργανισμοί που χρησιμοποιούν διαλυτή τροφή κυρίως οργανική αν και υπάρχουν πολλά είδη. Το μέγεθος τους είναι μεταξύ 0,5-5 μm και είναι διαφόρων σχημάτων. Τα περισσότερα βακτήρια είναι ευαίσθητα σε αλλαγές pH και προτιμούν την αλκαλική περιοχή αν και κάποια είδη όπως τα βακτήρια του θείου μπορούν να υπάρξουν και να αναπτυχθούν στην όξινη περιοχή. Είναι επίσης ευαίσθητα στις αλλαγές της θερμοκρασίας και κάθε είδος έχει μια ειδική θερμοκρασία βέλτιστης ανάπτυξης.
- **Μύκητες (Fungi)**. Είναι πολυκύτταροι οργανισμοί και αντέχουν σε όξινο και ξηρό περιβάλλον περισσότερο από τα βακτήρια. Υπάρχουν πάνω από 100.000 διαφορετικά είδη και όλα τα είδη είναι χημειοσυνθετικοί αερόβιοι οργανισμοί. Οι μύκητες ανευρίσκονται σ' όλες τις εγκαταστάσεις καθαρισμού λυμάτων και προκαλούν την δυσοσμία στα ρυπασμένα νερά.
- **Άλγη (Algae)**. Είναι οι πολυκυτταρικοί φωτοσυνθετικοί οργανισμοί που χρησιμοποιούν CO_2 , NH_3 και PO_4^{3-} και παράγουν νέα κύτταρα και οξυγόνο. Τα άλγη και τα βακτήρια αναπτύσσονται στο ίδιο περιβάλλον χωρίς να ανταγωνίζονται για την τροφή.

β) Ζωικοί μικροοργανισμοί

Οι ζωικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οργανική τροφή και δεν μπορούν να συνθέσουν πρωτόπλασμα από ανόργανα υλικά. Η τροφή τους είναι στερεάς κατάστασης αλλά μερικά είδη μπορούν να χρησιμοποιήσουν και διαλυτή τροφή. Όλα τα είδη χρειάζονται παρουσία οξυγόνου. Τα κυριότερα είδη είναι:



Σχήμα 2.4. Μερικοί τύποι αλγών



Σχήμα 2.5. Μερικοί τύποι πρωτόζων.

- **Πρωτόζωα (Protozoa)**. Μονοκυτταρικοί οργανισμοί διαστάσεων 10-100 μm που αναπαράγονται με σχάση και ζούν τρώγοντας κυρίως βακτήρια.

- **Τροχόζωα (Rotifers)**. Είναι οι πιο απλοί πολυκυτταρικοί οργανισμοί. Είναι πολύ ευαίσθητοι στις αλλαγές του περιβάλλοντος και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δείκτες ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Άλλα είδη μικροοργανισμών είναι τα οστρακόδερμα, οι νύμφες και τα σκουλήκια.

γ) Παθογόνοι μικροοργανισμοί

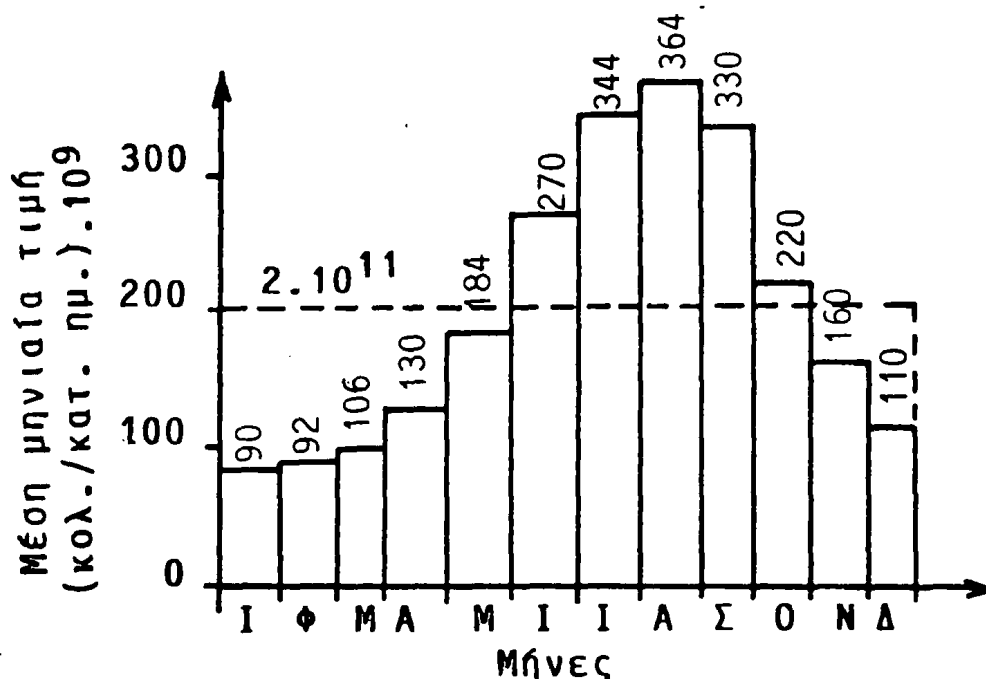
Τα λύματα περιέχουν διάφορους παθογόνους μικροοργανισμούς που προέχονται κυρίως από τις κοπρανώδεις ουσίες. Σ'αυτά περιλαμβάνονται η ομάδα των κολοβακτηριοειδών, ο εντερόκοκκος, το διαθλαστικό κλωστρίδιο (τροφική δηλητηρίαση) και διάφορα παθογόνα εντεροβακτηρίδια (η σαλμονέλλα του τυφοειδούς πυρετού, οι συγκέλλες, το δοκάνιο της χολέρας και διάφοροι ιοί). Τέλος είναι δυνατόν να περιέχονται εντερικά παράσιτα όπως αμοιβάδες ή αυγά σκουληκιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.8. Μερικοί υδατογενείς παθογόνοι μικροοργανισμοί και οι ασθένειες που προκαλούν.

| Μικροοργανισμοί | Ασθένεια |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>Vibrio cholerae</i> | Χολέρα |
| <i>Salmonella typhi</i> | Τύφος |
| <i>Salmonella paratyphi</i> | Παρατύφος |
| <i>Salmonella</i> διάφορα είδη | Τροφική δηλητηρίαση |
| <i>Shigella</i> | Δυσεντερία |
| <i>Leptospira icterohaemorrhagia</i> | Λεπτοσπείρωσης (ασθένεια του Weil's) |
| <i>Entamoeba histolytica</i> | Δυσεντερία |
| <i>Schistosoma</i> | Παράσιτα |
| <i>Taenia</i> | Ταινιοειδή σκουλήκια |
| <i>Ascaris enterobius</i> | Νηματώδη σκουλήκια |
| <i>Bacillus anthracitis</i> | Άνθρακας |
| <i>Virus</i> | Πολυομυελίτης |
| <i>Mycobacterium tuberculosis</i> | Φυματίωση |
| <i>Brucella</i> | Μελυταίος πυρατός |

Η ανίχνευση της παρουσίας των διαφόρων παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό απαιτεί επίπονη εργαστηριακή προσπάθεια και χρόνο. Έτσι σαν δείκτης μικροβιολογικής εξέτασης του νερού και των λυμάτων χρησιμοποιείται η ομάδα των κολοβακτηριοειδών και ειδικότερα για την μόλυνση με περιττωματικές ουσίες, τα κολοβακτηρίδια (με χαρακτηριστικό αντιπρόσωπο το γένος *Escherichia Coli*). Τα κολοβακτηρίδια ζούν στον εντερικό σωλήνα των θερμόαιμων ζώων, χωρίς γενικά να είναι πάντα παθογόνα (συμβίωση). Ο άνθρωπος αποβάλλει καθημερινά μεγάλο αριθμό αυτών (περίπου 200 δισεκ.) που κυμαίνεται ανάλογα με την εποχή (σχήμα 2.6). Τα κολοβακτηρίδια συμβάλλουν στην ομαλή λειτουργία του εντέρου και την κανονική διατροφή, καθίστανται όμως παθογόνα όταν εγκατασταθούν σε άλλα όργανα όπως στους ουροφόρους αγωγούς, το περιτόναιο κ.τ.λ.





Σχήμα 2.6. Εποχιακή μεταβολή του αριθμού των κολοβακτηριδίων (πηγή: Applied stream sanitation, C.Velz (1970)).

Ο μικροβιολογικός έλεγχος των νερών για την ανίχνευση και την εκτίμηση του αριθμού των κολοβακτηριδίων ακολουθεί ορισμένες τυποποιημένες μεθοδολογίες και αναφέρεται στο πλήθος των μικροοργανισμών σε 100ml δείγματος νερού. Ο έλεγχος γίνεται με δύο μεθόδους:

- Δοκιμή πολλαπλών σωλήνων
- Διήθηση μέσω μεμβρανών

Υ₁) Δοκιμή πολλαπλών σωλήνων (Multiple tubes test)

Η δοκιμή αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους "Standard Methods for the Examination of water and waste water" που καθιερώθηκαν στις ΗΠΑ. Η μέθοδος αυτή είναι η πιο διαδεδομένη και περιλαμβάνει τρεις διαδοχικές δοκιμασίες: την προκαταρκτική, την επιβεβαιωτική και την πλήρη.

Προκαταρκτική δοκιμή. Για κάθε δείγμα νερού ή αποβλήτων χρησιμοποιείται ένας αριθμός δοκιμαστικών σωλήνων (συνήθως 5 και πλέον) με κα-

τάλληλο θρεπτικό υλικό (συνήθως λακτόζη) και περιέχουν ένα ανεστραγμμένο μικρότερο σωληνάριο. Οι σωλήνες επωάζονται στον κλίβανο (35 ή 37°C) για ορισμένο χρόνο (24 και 48 ώρες).

Η ομάδα των κολοβακτηριδίων (coliform group) έχει την ικανότητα να ζυμώνει την λακτόζη με παραγωγή αερίου (CO₂) και οξέος. Έτσι γίνεται φανερή με μακροσκοπική παρατήρηση η τυχόν παρουσία μελών της ομάδος απο την φυσαλίδα του αερίου που δεσμεύεται στο ανεστραμμένο σωληνάριο και την αλλαγή του χρώματος στο δείγμα (θολότητα).

Στην ομάδα αυτή ανήκουν τα κολοβακτηρίδια εντερικής προέλευσης (το γένος *Escherichia coli* αποτελεί τα 90% περίπου), καθώς και άλλα βακτήρια του εδάφους (όπως π.χ. *Aerobacter aerogenes*) με την ίδια χαρακτηριστική ιδιότητα ζύμωσης της λακτόζης. Έτσι απαιτούνται δύο ακόμη δοκιμασίες για να ολοκληρωθεί ο έλεγχος.

Επιβεβαιωτική δοκιμασία. Απο τους θετικούς σωλήνες (+) της προκαταρκτικής δοκιμής (με αέριο και θολότητα) εμβολιάζονται ειδικά θρεπτικά υλικά (πηκτή, άγαρ) σε τρυβλία. Αν αναπτυχθούν μετά την επώαση χαρακτηριστικές αποικίες με μεταλλική λάμψη, αυτό αποτελεί επιβεβαίωση της παρουσίας κολοβακτηριδίων και γίνεται καταμέτρηση με μικροσκόπιο.

Σημείωση. Η δοκιμή αυτή μπορεί να παραληφθεί αν στην προκαταρκτική δοκιμή χρησιμοποιηθεί ζυμός κατά MacKonkey και ιδίως με γλουταμινικό οξύ.

Πλήρης δοκιμασία. Για τον τελικό έλεγχο της παρουσίας των κολοβακτηριδίων μεταφέρονται οι αποικίες απο τα τρυβλία της επιβεβαιωτικής δοκιμής σε σωλήνες για δοκιμή διαφοροποίησης (π.χ. *Escherichia coli* απο *Aerobacter aerogenes*) που είναι τετραπλή (δοκιμασία ινδόλης, ερυθρού του μεθυλίου, Voges Proskauer και κιτρικού νατρίου).

Υ2. Μέθοδος διηθητικών μεμβρανών

Κατά την μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται ειδικές διηθητικές μεμβράνες δια μέσου των οποίων διηθείται ποσότητα ύδατος προκειμένου να συγκρατηθούν οι μικροοργανισμοί.

Μετά την διήθηση η μεμβράνη τοποθετείται σε ειδικό θρεπτικό υλικό μέσα σε τρυβλίο και επωάζεται στον κλίβανο σε 37°C επι 18-24 ώρες. Απο κάθε δείγμα λαμβάνονται δύο μεμβράνες και επωάζεται η μία σε 37°C (προκαταρκτική δοκιμή) και η άλλη σε 44°C (διαφοροποιητική δοκιμή). Η καταμέτρηση



των αποικιών γίνεται μετά απο 18-24 ώρες και επιτρέπει τον υπολογισμό των κολοβακτηριοειδών και κολοβακτηριδίων ανά 100ml δείγματος. Τελικά κατά την μικροβιολογική εξέταση προσδιορίζεται ο αριθμός των κολοβακτηριοειδών (ολικός αριθμός) ανά 100ml δείγματος, σαν γενικός δείκτης της μόλυνσης του νερού (πίνακας 2.9).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6. Μικροβιολογικός χαρακτηρισμός των νερών (γενικός δείκτης)

| Κολοβακτηρίδια/100 ml | Χαρακτηρισμός |
|-----------------------|-------------------------------|
| 0-1 | Πόσιμο νερό |
| 10-100 | Μη ρυπασμένα επιφανειακά νερά |
| 500-1.000 | Νερά ύποπτα μόλυνσης |
| 1.000-5.000 | Νερά μέτρια μολυσμένα |
| 10.000-100.000 | Νερά έντονα μολυσμένα |
| >100.000 | Λύματα |

Συμπληρωματικά για την περιττωματική μόλυνση προσδιορίζεται σαν δείκτης ο αριθμός των E.Coli και κατά περίπτωση μπορεί να αναζητηθούν και άλλοι μικροοργανισμοί (εντερόκοκκοι) ή παθογόνα μικρόβια (σαλμονέλλες).

δ) Σαπροφυτικοί οργανισμοί

Εκτός απο τους παθογόνους μικροοργανισμούς, υπάρχει μια ποικιλία μικροοργανισμών με τυπικές διαστάσεις 0,5-10 μm που δεν είναι παθογόνοι, ζούν και αναπτύσσονται στα επιφανειακά νερά και τα λύματα και παίζουν καθοριστικό ρόλο στην φυσική διαδικασία καθαρισμού. Οι μικροοργανισμοί αυτοί συμβάλουν στην μετατροπή των ασταθών οργανικών ενώσεων (ή και ανοργάνων τοξικών ενώσεων, NH₃) σε σταθερές ανόργανες ενώσεις και στην παράλληλη καταστροφή διαφόρων παθογόνων μικροβίων.

Οι βιολογικοί αυτοί εργάτες χρησιμοποιούνται σήμερα για την επεξεργασία καθαρισμού των αποβλήτων και είναι μονοκύτταροι ή πολυκύτταροι οργανισμοί και ανήκουν στα φυτά και τα ζώα. Ανάλογα με την πηγή άνθρακα που χρησιμοποιούν, διακρίνονται σε αυτότροφους, αν διασπούν το CO₂ και συνθέτουν



οργανικές ουσίες (φωτοσύνθεση ή χημειοσύνθεση) και σε ετερότροφους, αν χρησιμοποιούν σαν πηγή άνθρακα τις οργανικές ενώσεις:

| Κατηγορία οργανισμών | Πηγή | |
|----------------------|--------------------|-------------------------------------|
| | Άνθρακα | Ενέργειας |
| 1. Αυτότροφοι | | Φώς |
| α) φωτοσυνθετικοί | CO ₂ | Ανόργανη οξειδο-αναγωγική αντίδραση |
| β) χημειοσυνθετικοί | CO ₂ | Οργανική οξειδο-αναγωγική αντίδραση |
| 2. Ετερότροφοι | Οργανικός άνθρακας | Οργανική οξειδο-αναγωγική αντίδραση |

Οι μικροοργανισμοί αυτοί ανάλογα με την ικανότητά τους να χρησιμοποιούν το οξυγόνο, σε διάφορες μορφές, διακρίνονται σε:

- Αερόβιους, που μπορούν να χρησιμοποιούν μόνο το ελεύθερο οξυγόνο (μοριακό) για την λειτουργία της αναπνοής. Γι' αυτούς ένα περιβάλλον χωρίς ελεύθερο οξυγόνο είναι ασφυκτικό.

- Αναερόβιους, που μπορούν να χρησιμοποιούν το δεσμευμένο οξυγόνο στα μόρια των οργανικών ενώσεων. Η παρουσία ελεύθερου οξυγόνου είναι απαγορευτική γι' αυτούς.

- Επαμφοτερίζοντες, που ζούν και στις δύο παραπάνω καταστάσεις.

Στην επεξεργασία καθαρισμού των υγρών αποβλήτων ορισμένα είδη μικροοργανισμών παίζουν ιδιαίτερο ρόλο όπως π.χ. τα βακτήρια, μύκητες, φύκη, πρωτόζωα, τροχόζωα, οστρακόδερμα, νηματώδεις, σκουλήκια, προνύμφες εντόμων κ.τ.λ. Στο σχήμα 2.7 φαίνεται η τυπική καμπύλη ανάπτυξης και ελάττωσης του μικροβιακού πληθυσμού.

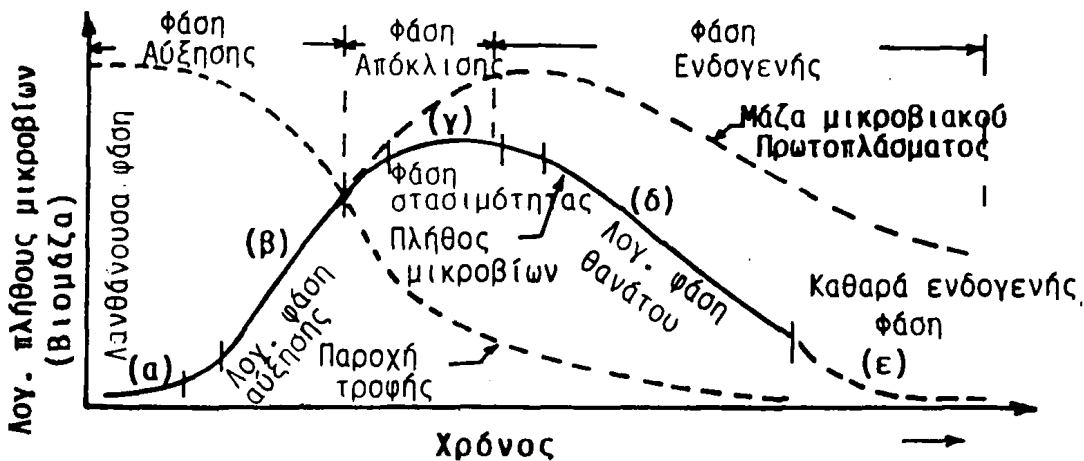
Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.7 η ανάπτυξη των μικροοργανισμών γίνεται σύμφωνα με τις παρακάτω φάσεις:

- Λανθάνουσα φάση, που είναι η περίοδος της προσαρμογής και του εγκλιματισμού.



- Λογαριθμική φάση αύξησης, κατά την οποία η αύξηση του πληθυσμού είναι συνάρτηση του χρόνου διπλασιασμού ή του αριθμού των διαιρέσεων r στην μονάδα του χρόνου. Στην περίπτωση αυτή ο αριθμός των μικροοργανισμών x μετά απο χρόνο t (ώρες) είναι:

$$x = 2^{rt} \quad (2-20)$$



Σχήμα 2.7. Τυπική καμπύλη ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

- Φάση στασιμότητας, είναι η περίοδος της ελάττωσης της τροφής ή του θανάτου των παλαιών μελών.
- Λογαριθμική φάση θανάτου, εξάντληση της τροφής ή υπερίσχυση των θανάτων.
- Ενδογενής φάση (κρυπτοανάπτυξη), τα μικροοργανισμοί καταναλώνουν τα νεκρά κύτταρα ή το ζωντανό κυτταρόπλασμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2.1. Υπολογισμός ανάπτυξης πληθυσμού μικροοργανισμών.

Να βρεθεί ο αριθμός των μικροβίων που παράγεται απο ένα οργανισμό σε 12 και 24 ώρες όταν ο χρόνος διπλασιασμού του είναι 30min.

Λύση:

Για χρόνο διπλασιασμού 30 min ο αριθμός των διαιρέσεων είναι:

$$r = 2/\text{ώρα}$$



Απο κάθε μικροοργανισμό σε 12 ώρες παράγονται:

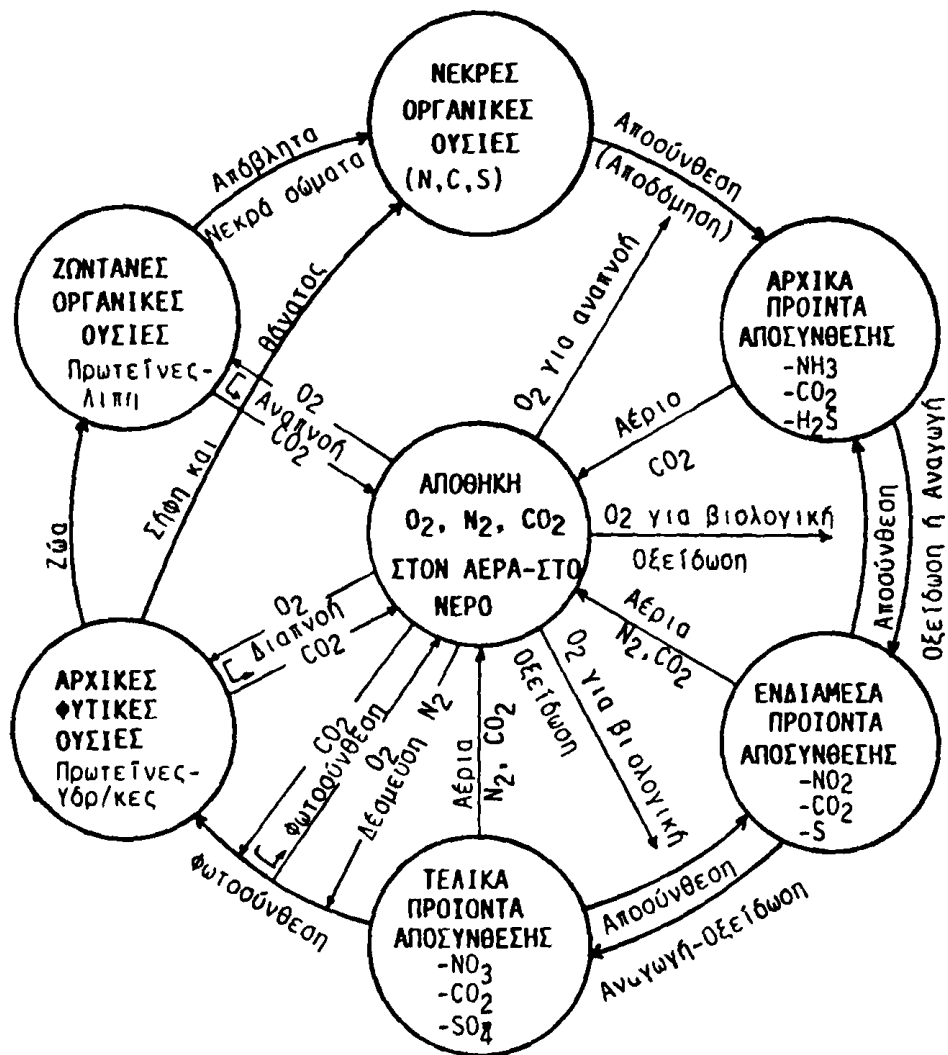
$$X = 2^{212} = 16.777.216 \text{ μικροοργανισμοί.}$$

Σε 24 ώρες αντίστοιχα παράγονται:

$$X = 2^{2.24} = 2,815 \times 10^{14} = 281,5 \text{ τρισεκατομμύρια μικροοργανισμοί.}$$

2.6. Παράμετροι οργανικής ρύπανσης

Οι οργανικές χημικές ενώσεις που περιέχονται στα λύματα μαζί με ανόργανα θρεπτικά άλατα αποτελούν το υπόστρωμα ανάπτυξης μιας μεγάλης



Σχήμα 2.8. Κύκλος αζώτου, άνθρακα και θείου στη φύση.



σειράς σαπροφυτικών οργανισμών. Με την σειρά τους οι οργανισμοί αυτοί αποδομούν βιοχημικά τις οργανικές ουσίες και τις μετατρέπουν σταδιακά σε σταθερά ανόργανα άλατα και αέρια. Η αποδόμηση διακρίνεται σε αερόβια, αν γίνεται από αερόβιους οργανισμούς παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και σε αναερόβια όταν δεν υπάρχει διαλυμένο ελεύθερο οξυγόνο. Τα τελικά προϊόντα της αερόβιας βιοχημικής αποδόμησης, H_2O , CO_2 , NO_3^- δεν είναι ανθυγιεινά ή ενοχλητικά.

Η διαδικασία της αερόβιας αποδόμησης των οργανικών ουσιών φαίνεται ενδεικτικά στο σχήμα 2.8 που παριστάνει τον κύκλο του αζώτου, του άνθρακα και του θείου στην φύση.

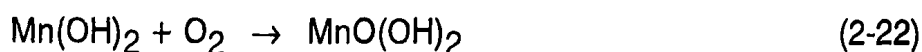
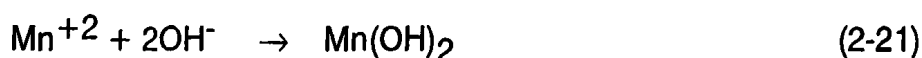
Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της οργανικής ρύπανσης είναι:

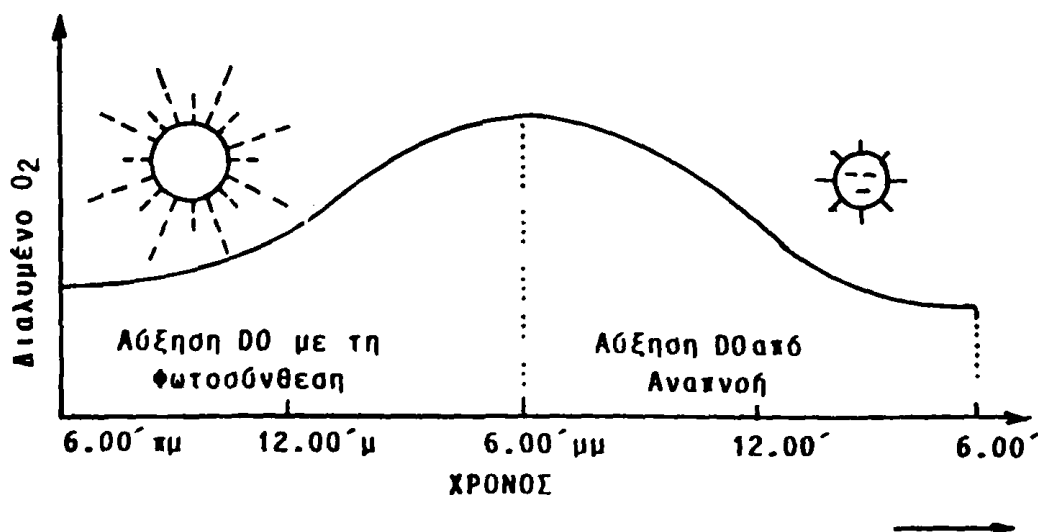
- η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO),
- το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD),
- το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), και
- ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

α) Διαλυμένο οξυγόνο -DO (Dissolved Oxygen)

Το διαλυμένο οξυγόνο είναι χαρακτηριστική παράμετρος ποιότητας και καθαρότητας των επιφανειακών νερών. Οι μεγάλες τιμές συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου που βρίσκονται κοντά στην περιοχή κορεσμού, σημαίνει, ότι το οργανικό φορτίο των νερών είναι περιορισμένο ή μηδενικό.

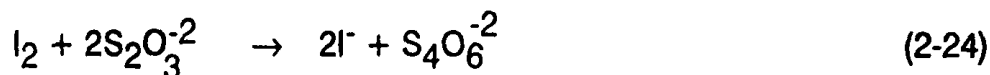
Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό γίνεται χημικά ή ηλεκτροχημικά. Η χημική μέθοδος (κατά Winkler) βασίζεται στην προσθήκη στο δείγμα ιόντων Mn^{++} , σε αλκαλικό περιβάλλον, τα οποία οξειδώνονται (εξίσωση 2-22) από το ελεύθερο οξυγόνο του νερού:





Σχήμα 2.9. Διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) στο νερό παρουσία φυκών (άλγη).

Η ποσότητα του Mn που οξειδώνεται προσδιορίζεται ιωδιομετρικά:



Απο την κατανάλωση του $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ υπολογίζεται το διαλυμένο οξυγόνο. Στο σχήμα 2.9 φαίνεται η διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου στα φυσικά νερά στην διάρκεια της ημέρας.

β) Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο-BOD (Biological Oxygen Demand).

Το οξυγόνο που απαιτείται για την βιοχημική αποδόμηση των οργανικών ουσιών των λυμάτων απο αερόβιους οργανισμούς, ονομάζεται βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOA ή BOD) και αποτελεί παράμετρο για την εκτίμηση του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Σαν μέτρο χρησιμοποιείται το απαιτούμενο οξυγόνο των πρώτων 5 ημερών σε 20°C BOD₅, που αντιπροσωπεύει τα 2/3 περίπου (68%) του απαιτούμενου συνολικά οξυγόνου και εκφράζεται σαν συγκέντρωση (π.χ. σε mg/L=g/m³), είτε σαν φορτίο (π.χ. σε g ή Kg ή t/ημ.).



Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων που οξειδώνονται βιοχημικά:

- Υδατάνθρακες με τυπικά παραδείγματα την γλυκόζη, την κυτταρίνη και την κελουλόζη.

- Αζωτούχες ενώσεις με τυπικά παραδείγματα τις πρωτεΐνες, τα αμινο-οξέα και την ουρία.

- Λίπη και έλαια

Η ταχύτητα των βιοχημικών αντιδράσεων καθορίζεται από ένζυμα ή από οργανικούς καταλύτες που παράγονται από τους ζώντες οργανισμούς στα λύματα. Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ουσιών μπορεί να υπολογισθεί από την ανάλυση των δειγμάτων. Αυτό καθιστά τον υπολογισμό αρκετά δύσκολο και επίπονο. Έτσι έχουν προταθεί διάφοροι μέθοδοι θεωρητικού υπολογισμού του απαιτούμενου οξυγόνου που στηρίζονται στην γνώση των συγκεντρώσεων διαφόρων κατηγοριών οξειδούμενων ενώσεων, π.χ.

Τελικό BOD (mg/L) = 2,67 x [Οργανικός άνθρακας] (mg/L) +

4,57 [Οργανικό N + Αμμωνιακό N] (mg/L) + 1,14 (NO₂-N) (mg/L)

Στο σχήμα 2.10. φαίνεται η πορεία της αποικοδόμησης οικιακών λυμάτων. Η καμπύλη παριστάνει το οξυγόνο που καταναλώνεται για την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων στο χρόνο. Η αποδόμηση αυτή γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο αποδομούνται κυρίως οι ενώσεις του άνθρακα, ενώ στο δεύτερο που αρχίζει την 10η ημέρα, όταν έχουν αναπτυχθεί ήδη αρκετά νιτροβακτήρια, οξειδώνονται οι αζωτούχες ενώσεις (νιτροποίηση), που έχουν απομείνει με τα υπολείμματα του άνθρακα.

Η βιοχημική οξείδωση θεωρείται αντίδραση πρώτης τάξης, και για το πρώτο στάδιο ισχύει η εξίσωση:

$$dM/dt = -k.M \quad \text{ή} \quad M = M_0 (1 - e^{-kt}) \quad (2-25)$$

$$\text{ή} \quad M = M_0 (1 - 10^{-k't}) \quad (2.26)$$



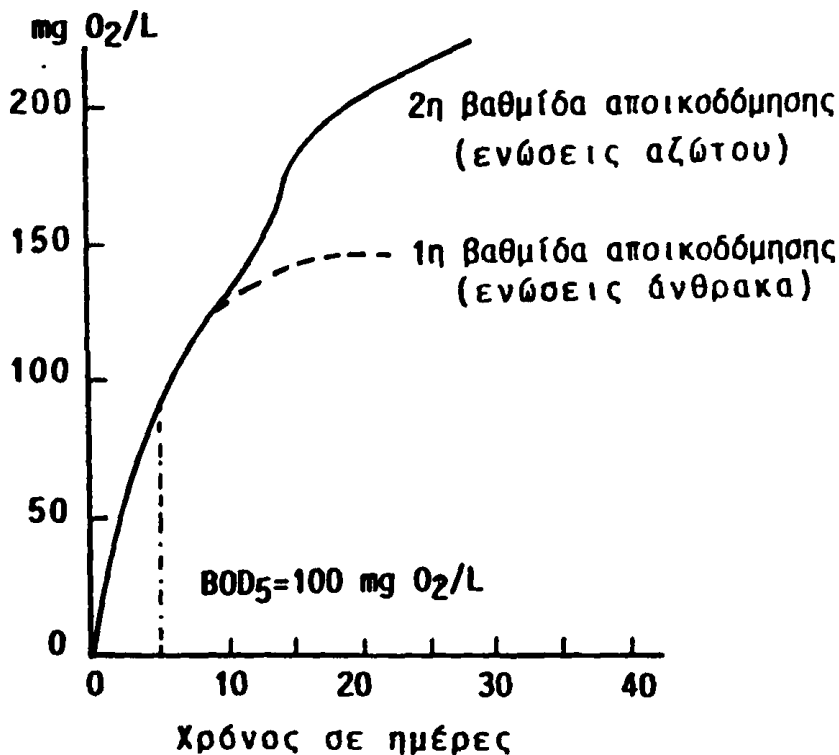
όπου M_0 = η αρχική συγκέντρωση οργανικών ενώσεων (mg/L)

M = η τιμή του BOD σε χρόνο t (ημέρες)

$k = 2,303 k' = 0,115 - 0,7/\eta\mu.$ ή

$k' = 0,4343k = 0,05 - 0,30/\eta\mu.$

(μέσες τιμές $k = 0,39$, $k' = 0,17$)



Σχήμα 2.10. Βιολογική αποδόμηση των οργανικών ουσιών (αερόβια)

Για $k=0,23$ οξειδώνονται κάθε μέρα τα 20,6% των οργανικών ουσιών, που απομένουν στα λύματα (20°C).

Η σταθερά k και η τιμή του ολικού BOD (M_0) επηρεάζονται από την θερμοκρασία. Η μεταβολή αυτή εκφράζεται από τις παρακάτω σχέσεις, που προκύπτουν προσεγγιστικά από την εξίσωση Vant Hoff-Arrhenious με θερμοκρασία αναφοράς 20°C.



$$M_T = M_{20} \cdot e^{C_1(T-20)} = M_{20} \cdot \theta_1^{(T-20)} \quad (2-27)$$

$$K_T = k_{20} \cdot e^{C_2(T-20)} = k_{20} \cdot \theta_2^{(T-20)} \quad (2-28)$$

όπου: M_T, M_{20} : ολικό BOD, σε θερμοκρασία T και 20°C

k_T, k_{20} : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης σε θερμοκρασία T και 20°C

C_1, C_2 : χαρακτηριστικοί παράγοντες της θερμοκρασίας.

$\theta_1 = e^{C_1} = e^{0,02} = 1,020$ στους 20°C

$\theta_2 = e^{C_2} = 1,135$ για $T = 4-20^\circ\text{C}$

1,056 για $T = 20-30^\circ\text{C}$

Η πιο απλοποιημένη και σε χρήση μορφή της εξίσωσης 2.27 είναι:

$$M_T = M_{20} [1 + C_1 (T-20^\circ\text{C})] = M_{20} (0,02T+0,6) = M_{20}(1,02)^{T-20} \quad (2.29)$$

Η μέση τιμή του BOD_5 για κάθε άτομο εκτιμάται περίπου σε 54-60g/ατ.ημ. Το BOD προσδιορίζεται κυρίως με τις παρακάτω μεθόδους: την ογκομετρική, την ηλεκτροχημική, τη βαρομετρική και τη μέθοδο της αραίωσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.10. Τιμές του BOD σε συνάρτηση του χρόνου (t) και της σταθεράς k , σε 20°C .

| Χρόνος ημέρες | Ποσοστό (%) ολικού BOD | | | $\frac{\text{BOD}_t}{\text{BOD}_5}$ $k=0,23$ |
|------------------|------------------------|----------|----------|---|
| | $k=0,23$ | $k=0,35$ | $k=0,46$ | |
| $t=1$ | 21 | 29 | 37 | 0,30 |
| 2 | 37 | 50 | 60 | 0,54 |
| 3 | 50 | 64 | 75 | 0,73 |
| 4 | 60 | 75 | 84 | 0,88 |
| 5 | 68 | 82 | 90 | 1,00 |
| 6 | 75 | 87 | 94 | 1,10 |
| 10 | 90 | 97 | 99 | 1,33 |
| 20 | 99 | >99 | >99 | 1,46 |



ΠΙΝΑΚΑΣ 2.11. Τιμές BOD και COD σε διάφορα φυσικά νερά και λύματα

| Προέλευση δειγμάτων | COD $K_2Cr_2O_7$ (O_2 mg/L) | BOD (O_2 mg/L) |
|---|-----------------------------------|----------------------|
| Επιφανειακά νερά χωρίς ρύπανση (ποταμοί) | - | <1 |
| Ρυπασμένα επιφανειακά νερά (ποταμοί) | - | > 10 |
| Ακατέργαστα οικιακά λύματα | 420 | 360 |
| Βιομηχανία γάλακτος | 700-5.600 | 500-4.200 |
| Βιομηχανία ζάχαρης | 2.000 | 1.800 |
| Κονσερβοποιία λαχανικών | - | 100-300 |
| Βιομηχανία ξύλου(επεξεργασία) | 2.400 | 780 |
| Βαφεία | - | 300-600 |
| Σφαγεία (αίμα μόσχου) | 234.000 | 167.000 |
| Οινοπνευματοποιία | 90.000 | 50.000 |

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2.2. Υπολογισμός BOD.

Να βρεθεί το ολικό BOD του 1ου σταδίου σε $10^\circ C$, $20^\circ C$ και $30^\circ C$ για λύματα που έχουν $BOD_5=350\text{mg/L}$, σε $20^\circ C$. Δίδονται $k=0,23/\text{ημ}$. $\theta_1=1,020$ ($C_1=0,02/^\circ C$) για $T=4-20^\circ C$.

Λύση

α) Υπολογισμός ολικού BOD σε θερμοκρασία $20^\circ C$, M (τύπος 2-24):

$$M = M_0 (1 - e^{-kt}) \text{ και για 5 ημέρες}$$

$$M_5 = M_0 (1 - e^{-5k}) \text{ ή}$$

$$M_0 = M_5 / (1 - e^{-5k}) = 350 / (1 - e^{-5 \times 0,23}) = 512\text{mg/L}$$

$$\text{και } M_0 = M_{20} \text{ (} M_{20} \text{ για θερμοκρασία } 20^\circ C \text{)}$$

β) Υπολογισμός του M_{10} (Θερμοκρασία $10^\circ C$)



$$M_T = M_{20} \Theta_1^{(T-20)}$$

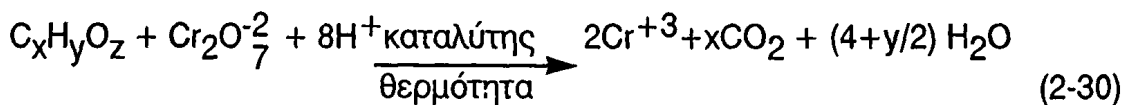
$$M_{10} = M_{20} \cdot 1,020^{(10-20)} = 512 \times 0,82 = 420 \text{ mg/L}$$

γ) Υπολογισμός του M_{30} (θερμοκρασία 30°C)

$$M_{30} = M_{20} \times 1,020^{30-20} = 512 \times 1,219 = 624 \text{ mg/L}$$

γ) Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο - COD (Chemical Oxygen Demand)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο-COD παριστά το οξυγόνο που απαιτείται για την χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο νερό. Ο υπολογισμός του COD καθίσταται αναγκαίος όταν οι περιεχόμενες οργανικές ενώσεις δεν βιοδιασπώνται (κυτταρίνη) ή είναι απαγορευτικές ή τοξικές για τους αερόβιους μικροοργανισμούς οπότε το BOD_5 εμφανίζεται μειωμένο σε σχέση με τις περιεχόμενες οργανικές ενώσεις. Το COD προσδιορίζεται με καταλυτική οξείδωση των οργανικών ουσιών, που περιέχονται στο νερό, με διχρωμικό κάλιο σε θερμοκρασία βρασμού για δύο ώρες παρουσία καταλύτη (Ag_2S). Στις συνθήκες του προσδιορισμού οξειδώνονται οι περισσότερες οργανικές ενώσεις σε CO_2 και H_2O .



Το προσδιοριζόμενο δείγμα νερού δεν πρέπει να περιέχει χλωριούχα ιόντα πάνω από 2 mg/L, επειδή οξειδώνονται σε χλώριο και καταναλώνουν διχρωμικό κάλιο. Η οξείδωση των οργανικών ενώσεων είναι δυνατόν να γίνει και με υπερμαγγανικό κάλιο οπότε το COD χαρακτηρίζεται σαν **τιμή υπερμαγγανικού**.

Η σχέση του BOD_5/COD για τα οικιακά λύματα κυμαίνεται από 1:1,25 και για τα βιομηχανικά λύματα μπορεί να φτάσει σε 1:10 ή και περισσότερο. Στον πίνακα 2.11 δίνονται οι τιμές του COD για διάφορα νερά ή λύματα.

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

Ο δείκτης TOC είναι περίπου ίσος με το BOD_5 και εκφράζει την ολική φόρτιση των νερών σε οργανικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/L νερού.



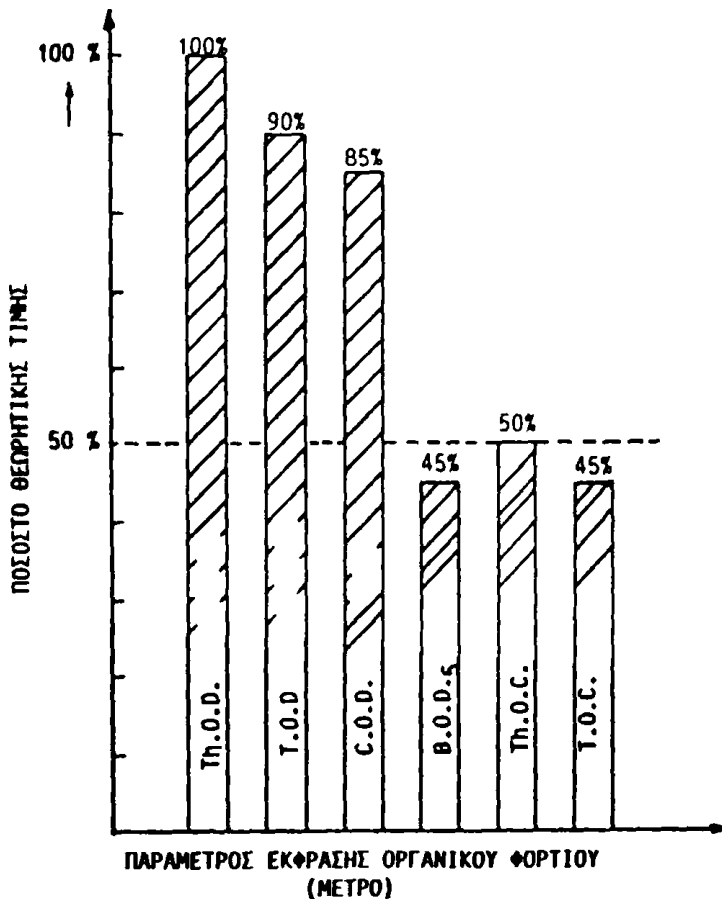
Ο προσδιορισμός του TOC βασίζεται στην μετατροπή του άνθρακα σε CO₂. Το δείγμα του νερού ή του αποβλήτου, αφού αερισθεί αρκετά για να απομακρυνθεί το τυχόν περιεχόμενο CO₂, εισάγεται σε κλίβανο σε υψηλή θερμοκρασία όπου οι περιεχόμενες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται καταλυτικά και το παραγόμενο CO₂ προσδιορίζεται με υπέρυθρη φασματοσκοπία.

ε) Άλλες παράμετροι έκφρασης των οργανικών ενώσεων

Εκτός των παραμέτρων του διαλυμένου οξυγόνου, BOD₅, COD και TOC το οργανικό φορτίο των λυμάτων μπορεί να εκφρασθεί με τις παρακάτω παραμέτρους:

- Συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο (TOD)
- Θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (Th.O.D.)
- Θεωρητικά απαιτούμενος άνθρακας (Th.OC)

Στο σχήμα 2.11 φαίνεται η σχέση μεταξύ των παραμέτρων έκφρασης των οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα



Σχήμα 2.11. Η σχέση των τιμών των ποιοτικών παραμέτρων έκφρασης του οργανικού φορτίου σε αστικά λύματα.



2.7. Αιωρούμενα στερεά

Τα φυσικά νερά δέχονται μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων που προέρχονται κυρίως από την φυσική αποσάθρωση των πετρωμάτων και του εδάφους και σε μικρότερο βαθμό από τα βιομηχανικά και οικιακά λύματα.

Οι παράμετροι που εκφράζουν ποσοτικά τα διάφορα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων στερεών στα φυσικά νερά και τα λύματα είναι:

α) Το σύνολο των περιεχόμενων στερεών ουσιών (TTS, total solids) που προσδιορίζεται με εξάτμιση του νερού σε 103°C και ζύγισμα.

β) Τα σταθερά και πτητικά συνολικά στερεά (fixed and volatile solids) που προσδιορίζονται με καύση του στερεού υπολείμματος στους 550°C.

γ) Τα αιωρούμενα και διαλυμένα στερεά, SS, DS, (Suspended and dissolved solids). Τα αιωρούμενα προσδιορίζονται μετά από κατακράτηση σε ηθμό ορισμένης διαμέτρου (0,47 μm) και η διαφορά τους από τα ολικά δίνει τον αριθμό των διαλυμένων.

δ) Τα αιωρούμενα διακρίνονται σε καθιζάνοντα και μη καθιζάνοντα (settleable and non settleable solids).

Τα ενδεικτικά μεγέθη των διαφόρων κατηγοριών στερεών είναι:

- Αιωρούμενα διαμέτρου 0,1-10 μ. (μικρό)
- Κολλοειδή διαμέτρου 1mμ-0,1μ.
- Διαλυμένα διαμέτρου 0,2-1mμ
(1mμ = 10⁻³μ = 10⁻⁷cm = 10A)

Τα κυριώτερα προβλήματα από την παρουσία των αιωρούμενων στερεών στα φυσικά νερά είναι:

- Μειώνουν την διαπερατότητα του φωτός με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού της φωτοσύνθεσης.
- Είναι επιβλαβή για τους υδρόβιους οργανισμούς
- Σε αρκετές περιπτώσεις μεταφέρουν σε προσροφημένη κατάσταση διάφορες τοξικές ουσίες.

2.8. Ευτροφισμός

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.5β οι αυτότροφοι οργανισμοί (παραγωγοί) μετατρέπουν τα απλά ανόργανα άλατα (θρεπτικά), παρουσία του φωτός, σε οργανικές ενώσεις (πρωτεΐνες). Από τους πιο χαρακτηριστικούς αυτότροφους οργανισμούς των φυσικών νερών είναι τα άλγη (φύκη και φυτο-



πλαγκτόν).

Οι ετερότροφοι οργανισμοί (καταναλωτές) καταναλώνουν τις οργανικές ενώσεις που παράγουν οι αυτότροφοι και παράγουν πιο σύνθετες μορφές οργανικών ενώσεων.

Η δυναμικότητα της παραπάνω τροφικής αλυσίδας ρυθμίζεται από την παρουσία των θρεπτικών συστατικών, από τα οποία τα άλατα του αζώτου και του φωσφόρου παίζουν καθοριστικό ρόλο.

Η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων σε θρεπτικά άλατα στα φυσικά νερά και κυρίως σε αβαθή, ανατρέπει την φυσιολογική ροή της τροφικής αλυσίδας και οδηγεί σε ανεξέλεγκτη ανάπτυξη των αλγών και φυτικών οργανισμών. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ευτροφισμός. Όταν τα φυτά πεθάνουν, η οργανική τους ύλη κατά την αποσύνθεση καταναλώνει το διαλυμένο οξυγόνο. Ταυτόχρονα τα απελευθερούμενα θρεπτικά άλατα, από την παρουσία των αποδομητών οργανισμών, αποτελούν εκ νέου το υπόβαθρο για την νέα αύξηση των αλγών και των φυτών. Η έλλειψη του O_2 που εμφανίζεται οδηγεί στο θάνατο των υδροβίων οργανισμών, και στην επικράτηση αναερόβιων διεργασιών που προκαλούν δυσοσμία. Στο σχήμα 2.12. δίνεται παραστατικά η ανατροπή της ανάπτυξης των υδροβίων οργανισμών λόγω ευτροφισμού.

Αιτία για την επιτάχυνση του φαινομένου μπορεί να αποτελέσει κάθε θρεπτικό συστατικό για τα άλγη που υπάρχει στα υγρά απόβλητα. Ο ευτροφισμός στα νερά των ποταμών και των λιμνών φαίνεται ότι εξαρτάται κυρίως από τα άλατα του φωσφόρου (PO_4^{3-}). Έχει παρατηρηθεί ότι όταν στο νερό περιέχονται 0,01mg/L φωσφόρου (υπό μορφή ενώσεων) και 0,03mg/L αζώτου, τότε οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη του ευτροφισμού. Αντίθετα, στη θάλασσα ως επικίνδυνος παράγοντας θεωρούνται οι ενώσεις του αζώτου.

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα λιμνών που λόγω του ευτροφισμού έχουν γίνει νεκρές (ως προς τη ζωή των ψαριών) τόσο λόγω ανθρωπογενεσιουργών αιτιών (π.χ. οι μεγάλες λίμνες της Β.Αμερικής) όσο και λόγω φυσικών αιτιών. Στην Ελλάδα οι λίμνες της Καστοριάς, των Πρεσπών και των Ιωαννίνων κινδυνεύουν από ευτροφισμό.

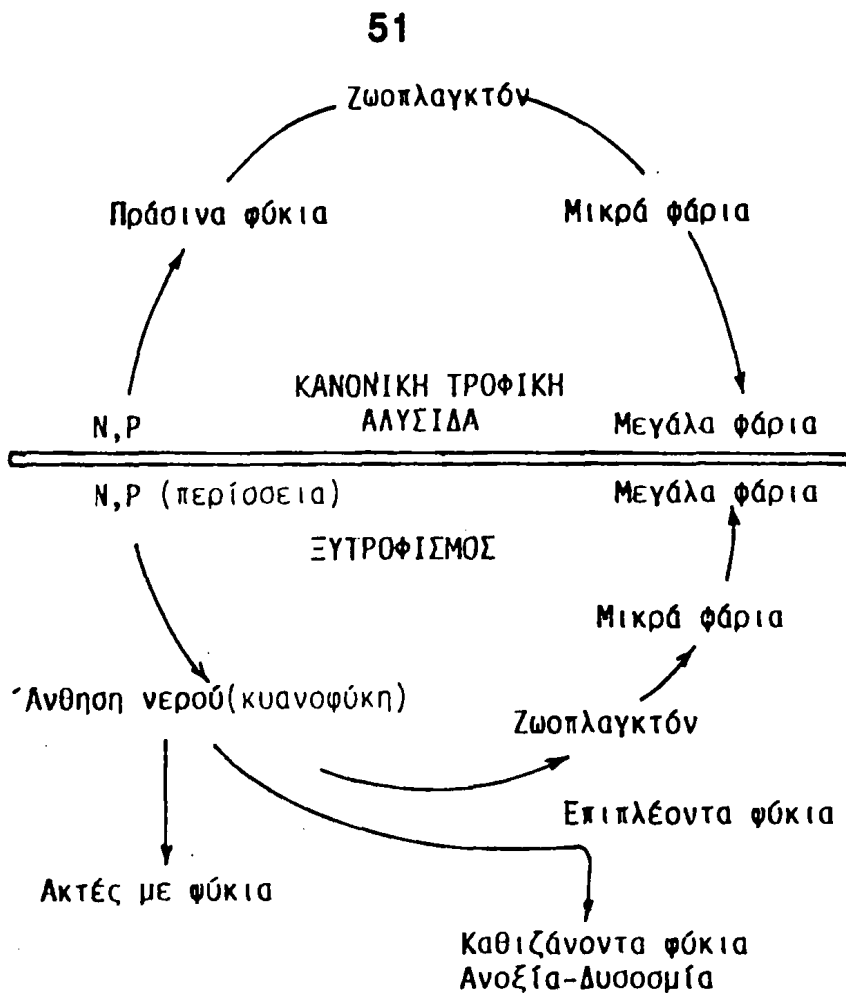
Το φαινόμενο του ευτροφισμού αν δεν διακοπεί έγκαιρα είναι δυνατόν μετά από χρόνια να οδηγήσει τις αβαθείς λίμνες σε έλη και στη συνέχεια σε στεριά.

Η αναζωογόνηση τέτοιων υδάτινων χώρων μπορεί να γίνει σε περιορι-



σμένη κλίμακα και σε μικρούς όγκους. Οι τεχνικές περιλαμβάνουν την τεχνητή οξυγόνωση του νερού, την απομάκρυνση των αλγών και τον περιορισμό των θρεπτικών αλάτων. Μερικά πρακτικά και άμεσα μέτρα αντιμετώπισης του προβλήματος του ευτροφισμού είναι:

- α) Περιορισμός της χρήσης φωσφορικών ενώσεων στα απορρυπαντικά
- β) Δημιουργία καναλιών γύρω από ευτροφικές λίμνες.
- γ) Απομάκρυνση της ιλύος από τον πυθμένα, ώστε να αποφευχθεί η επανάλυση των φωσφορικών που περιέχονται σ' αυτή.
- δ) Καθαρισμός όλων των λυμάτων που δέχονται οι λίμνες.



Σχήμα 2.12. Ανατροπή ισορροπίας στην ανάπτυξη των υδροβίων οργανισμών λόγω ευτροφισμού.



2.9. Ραδιενεργά υλικά

Μερικά απο τα ραδιενεργά υλικά βρίσκονται στην φύση υπο στοιχειακή μορφή ή σχηματίζονται με φυσικούς μηχανισμούς και άλλα παρασκευάζονται απο τον άνθρωπο. Το κυρίως περιβαλλοντικό πρόβλημα προέρχεται απο τα ραδιενεργά απόβλητα που προκύπτουν απο την χρήση του ουρανίου στους πυρηνικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι κυριότερες ανθρώπινες δραστηριότητες που προκαλούν ρύπανση με ραδιενεργά υλικά είναι:

α) Η εξόρυξη και ο εμπλουτισμός των ορυκτών του ουρανίου για την παραγωγή ραδιενεργών υλικών. Το υλικό που εξάγεται είναι το U_2O_3 (1-2,5Kg/τόννο). Με τις φυσικοχημικές διεργασίες παραλαβής του ουρανίου (εμπλουτισμός) μια ποσότητα αυτού παραμένει στα απόβλητα, τα οποία δημιουργούν πρόβλημα στο περιβάλλον όταν συσσωρεύονται τεράστιοι σωροί.

Οι σωροί αυτοί περιέχουν ραδιενεργό ουράνιο που διασπάται σιγά-σιγά (ημιπερίοδος ζωής εκατομμύρια χρόνια) γεμίζοντας τις περιοχές απόθεσης με ραδιενεργό ακτινοβολία. Δύο προϊόντα αυτής της διάσπασης είναι το $Th=230$ ($T_{1/2} = 80$ χρόνια) και $Ra-226$ ($T_{1/2}=1600$ χρόνια). Η βροχή μπορεί να παρασύρει μέρος των σωρών προς τους υδάτινους αποδέκτες ρυπαίνοντας αυτούς. Τα στοιχεία Th και Ra παρουσιάζουν φυσικοχημικές ομοιότητες με Ca και μπορούν να απορροφηθούν απο τα οστά του ανθρώπου. Εγκαταστημένα στο εσωτερικό του σώματος ακτινοβολούν καταστρέφοντας ιστούς και σε βαριές περιπτώσεις προκαλούν τον θάνατο.

β) Η χρήση των ραδιενεργών υλικών για την παραγωγή πυρηνικών όπλων και κυρίως οι δοκιμές αυτών αποτελούν μια σημαντική πηγή ρύπανσης. Τα πυρηνικά όπλα περιέχουν διάφορα ραδιενεργά στοιχεία μικρής και μεγάλης ημιπεριόδου ζωής. Δύο γνωστές και χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι του $Sr-90$ ($T_{1/2}=28$ χρόνια) και $Cs-137$ ($T_{1/2}=30$ χρόνια) τα οποία απορροφούνται απο το περιβάλλον (νερό, λαχανικά, ζώα) απο τα οποία τα παραλαμβάνει ο άνθρωπος. Το $Sr-90$ απορροφάται απο τα οστά και τα δόντια και επηρεάζει στην συνέχεια το μυελό των οστών (βασική πηγή σχηματισμού των κυττάρων του αίματος) και προκαλεί αναιμία. Το $Cs-137$ μοιάζει με το K και εισέρχεται στα κύτταρα και επηρεάζεται κυρίως τα μαλακά μέρη του σώματος.



γ) Οι πυρηνικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας δημιουργούν ίσως τα πιο σοβαρά προβλήματα ρύπανσης με ραδιενεργά υλικά. Στους πυρηνικούς σταθμούς η ενέργεια παράγεται απο πυρηνικές σχάσεις (αντιδράσεις) και δεν υπάρχει πρόβλημα απο αέρια καύσεως.

Τα κυριότερα προβλήματα ρύπανσης προέρχονται κυρίως:

- Απο διαροές ραδιενέργειας σε περιπτώσεις κακής συγκόλισης μετάλλων.
- Απο τα προϊόντα σχάσεως (στάχτες των πυρηνικών καυσίμων) που είναι απόβλητα μεγάλης ακτινοβολίας και πρέπει να αποτίθενται σε ασφαλή μέρη. Τα προϊόντα της σχάσης συνήθως αναμιγνύονται με τσιμέντο και άλλα αδρανοποιητικά υλικά και σφραγίζονται σε δοχεία απο ανοξειδωτο χάλυβα και θαύονται σε γνωστά παλαιά ορυχεία.
- Απο τους εναλλάκτες θερμότητας (νερά ψύξης του αντιδραστήρα) απ' όπου γίνονται συνήθως οι διαροές.

Η βλάβη απο μια ακτινοβολία μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: α) σωματική που αφορά τα άτομα που προσβάλλονται και β) η γενετική τα αποτελέσματα της οποίας εμφανίζονται στις επόμενες γενιές. Η σωματική βλάβη εμφανίζεται ύστερα απο μερικούς μήνες ή χρόνια και τα χαρακτηριστικά συμπτώματα είναι διάφορα καψίματα, βλάβες στην όραση και στειρότητα. Τα όργανα μεγάλης ευαισθησίας στις ακτινοβολίες είναι τα μάτια, η σπλήνα, τα όργανα αναπαραγωγής, το γαστροεντερικό σύστημα και ο μυελός των οστών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.12. Οι τύποι της ακτινοβολίας και οι επιπτώσεις τους

| Ακτινοβολία | Μέσος όρος διείσδυσης | |
|---|-----------------------|------------------------|
| | Αέρας | Ιστοί |
| Ακτίνες γ | Απεριόριστο μήκος | Διαπερνούν τους ιστούς |
| Ακτίνες Χ | Απεριόριστο μήκος | Διαπερνούν τους ιστούς |
| Ακτίνες α | 2,4-7,2 cm | 24-70 μm |
| Ακτίνες β ⁻ , β ⁺ | 0,1-6,6 m | 0,1-9,5 mm |

2.10. Θερμότητα

Η θερμότητα που αποδίδεται στο υγρό περιβάλλον, συνήθως απο θερμοηλεκτρικούς και πυρηνικούς σταθμούς (πύργους ψύξης) προκαλεί θερμι-



κές αλλοιώσεις κυρίως στις λίμνες και τα ποτάμια. Η αύξηση της θερμοκρασίας των νερών προκαλεί τα παρακάτω προβλήματα:

- α) Μειώνεται η διαλυτότητα του οξυγόνου με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του στο νερό.
- β) Αυξάνεται η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων.
- γ) Με την άνοδο της θερμοκρασίας στο νερό αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης των βακτηριδίων που καταναλώνουν μεγαλύτερες ποσότητες οξυγόνου.
- δ) Μειώνεται η ικανότητα αντίστασης των υδροβίων οργανισμών στις ασθένειες και τις τοξικές ουσίες.

Έχει παρατηρηθεί ότι ο μεταβολικός ρυθμός των ψαριών μεταβάλλεται με την θερμοκρασία του νερού και έτσι μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C αυξάνει τις ανάγκες τους σε διαλυμένο οξυγόνο κατά 2 έως 3 φορές. Ταυτόχρονα όμως και η διαλυτότητα του οξυγόνου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

2.11. Αυτοκαθαρισμός του νερού

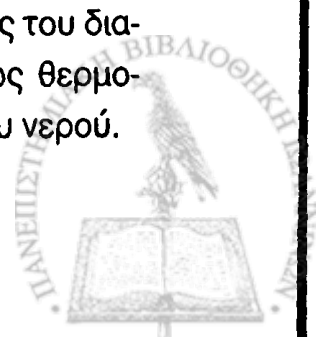
Όλα τα φυσικά νερά έχουν την δυνατότητα να αφομοιώνουν κάποιες ποσότητες ρύπανσης χωρίς σοβαρές επιπτώσεις χάρη στον βιολογικό κύκλο που προσαρμόζεται στις ποσότητες των περιεχόμενων θρεπτικών υλικών ή σε οποιεσδήποτε αλλαγές συνθηκών (σχήμα 2.13).

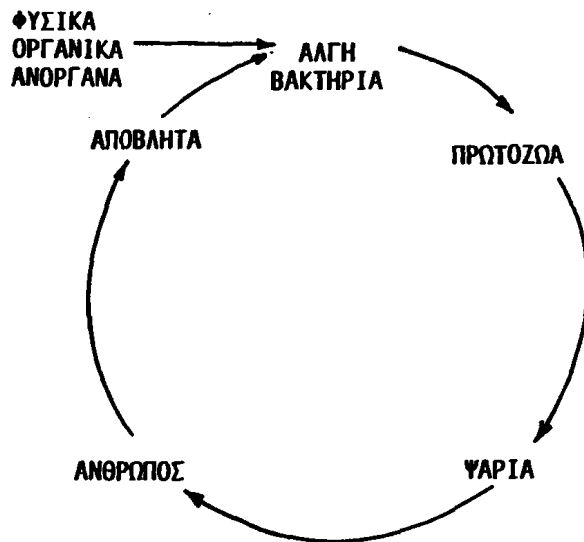
Η αφομοίωση των οργανικών ενώσεων στα επιφανειακά νερά είναι μια φυσική δραστηριότητα που προστατεύει τους υδρόβιους οργανισμούς και κυρίως τα ψάρια. Ο αυτοκαθαρισμός των φυσικών νερών περικλύει μια η περισσότερες από τις παρακάτω διεργασίες.

α) Ιζηματοποίηση που προέρχεται από βιολογικές και μηχανικές δράσεις στα νερά. Η διεργασία αυτή συμβάλει στην απόθεση στον βυθό προϊόντων αναερόβιων διεργασιών, που αν επανέλθουν στο διάλυμα μπορούν να δεσμεύσουν αρκετό οξυγόνο.

β) Χημική οξειδωση των αναγωγικών ενώσεων.

γ) Βιοχημική οξειδωση που είναι η πιο σημαντική διεργασία στον αυτοκαθαρισμό του νερού. Η παρουσία του διαλυμένου οξυγόνου είναι ζωτική για τα φυσικά νερά ώστε να διατηρούνται οι αερόβιες συνθήκες. Οι ποσότητες του διαλυμένου οξυγόνου καθορίζονται από διάφορους παράγοντες όπως θερμοκρασία, BOD, αλμυρότητα αλλά η πιο σπουδαία είναι ο αερισμός του νερού.





Σχήμα 2.13. Ο Κύκλος αυτοκαθαρισμού του νερού.

Αερισμός του νερού

Απουσία εξωτερικών παραγόντων ανάμιξης η συγκέντρωση των διαλυμένων αερίων στο νερό γίνεται ομοιόμορφη χάρις στην μοριακή διάχυση. Η ταχύτητα της διάχυσης είναι ανάλογη προς την συγκέντρωση κάθε αερίου και περιγράφεται από τον νόμο του Fick:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = k_d A \frac{\partial C}{\partial l} \quad (2-31)$$

όπου M = η μεταφορά μάζας σε χρόνο t .

k_d = συντελεστής διάχυσης

A = επιφάνεια μέσω της οποίας λαμβάνει χώρα η μεταφορά

C = συγκέντρωση και l = διάστημα της μεταφοράς

Μια λύση της παραπάνω εξίσωσης είναι:

$$C_t = C_s - 0,811 (C_s - C_0) (e^{-Kd} + 1/9 e^{-9Kd} + 1/25 e^{-25Kd} + \dots) \quad (2-32)$$

όπου C_0 = η συγκέντρωση σε χρόνο $t=0$



C_t = η συγκέντρωση σε χρόνο t

C_s = η συγκέντρωση κορεσμού

$$K_d = \frac{k_d \pi^2 t}{4l^2}$$

Ο συντελεστής διάχυσης (k_d) εκφράζεται συνήθως σε mm^2/sec και για το οξυγόνο στο νερό είναι $1,86 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{sec}$ στους 20°C .

Τα διαλύματα των αερίων στα υγρά διέπονται από τον φυσικό νόμο του Henry: "Σε σταθερή θερμοκρασία η διαλυτότητα ενός αερίου σ' ένα υγρό είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του αερίου". Έτσι η ταχύτητα διάλυσης του οξυγόνου είναι ανάλογη προς το έλειμμα κορεσμού του οξυγόνου στο διάλυμα:

$$\frac{dD}{dt} = -kD \quad (2-33)$$

$$\text{ή } D = D_a e^{-k_2 t} \quad (2-34)$$

όπου D = το έλειμμα κορεσμού του διαλυμένου οξυγόνου σε χρόνο t .

D_a = το αρχικό έλειμμα κορεσμού του DO.

k_2 = σταθερά αερισμού

Μια άλλη έκφραση της παραπάνω εξίσωσης με όρους συγκέντρωσης του DO είναι:

$$\ln \frac{C_s - C}{C_s - C_0} = -k_2 t \quad (2-35)$$

Για πρακτικούς λόγους αντί της σταθεράς k_2 είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται ο συντελεστής ανταλλαγής (exchange coefficient f) από τον οποίο προσδιορίζεται η ταχύτητα αερισμού ανά μονάδα επιφάνειας.

$$f = k_2 \frac{V}{A} \quad (2-36)$$

όπου: V = ο όγκος του νερού κάτω από την διαχωριστική επιφάνεια

A = το εμβαδόν διαχωριστικής επιφάνειας νερού-αέρα.



Ο όρος ($k_2 \cdot V/A$) προσδιορίζει το βάθος του αερισμού και έχει μονάδες ταχύτητας. Στον πίνακα 2.13 δίνονται οι τυπικές τιμές του συντελεστή ανταλλαγής f . Μελέτες σε μεγάλο αριθμό ποταμών έδειξαν ότι η τιμή του f στους 20°C προσδιορίζεται από την σχέση:

$$f(\text{mm/h}) = 7,82 \times 10^4 \times u^{0,67} \times \eta^{-0,85} \quad (2-37)$$

όπου $u = \eta$ ταχύτητα του νερού στον ποταμό σε m/sec.

$\eta =$ το μέσο βάθος της ροής του ποταμού σε mm.

Μια αύξηση της θερμοκρασίας του νερού κατά ένα βαθμό αυξάνει την τιμή του f κατά 2% και όμοια μια πτώση της θερμοκρασίας μειώνει την ταχύτητα αερισμού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.13. Τυπικές τιμές του συντελεστή ανταλλαγής αερισμού.

| Τοποθεσία | $f(\text{mm/h})$ |
|--|------------------|
| Λιμνάζοντα νερά | 4-6 |
| Νερά αρδευτικού καναλιού, 0,6 m/min | 10 |
| Ρυπασμένα νερά ποταμού | 20 |
| Εκβολές Αξιού ποταμού | 65 |
| Νερά αρδευτικού καναλιού, 10m/min | 75 |
| Ανοιχτή θάλασσα | 130 |
| Νερά αρδευτικού καναλιού, 15m/min | 300 |
| Νερά σε καθοδική ροή, 30° κλίση | 300-3.000 |

Ένα από τα προβλήματα μελέτης του αερισμού στα ποτάμια είναι ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών του αερισμού των ρευμάτων. Η διάλυση του οξυγόνου λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια νερού-αέρα όπου ένα λεπτό στρώμα νερού κορένεται ταχύτατα και ο πάρα πέρα αερισμός ρυθμίζεται από την διάχυση του διαλυμένου ήδη οξυγόνου στην κυρίως μάζα του νερού, μια πιο αργή διαδικασία. Σε ανώμαλα ρεύματα η κεκορεσμένη διεπιφάνεια σπάζει

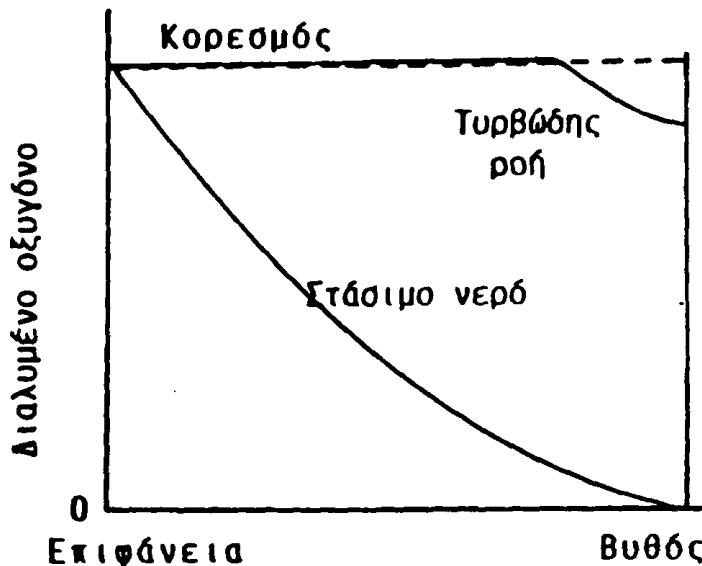


και ο αερισμός γίνεται πιο γρήγορα (σχήμα 2-13).

Πειράματα προσδιορισμού των χαρακτηριστικών του αερισμού σε ρεύματα νερού περιγράφονται πολύ καλά από την μέθοδο των Gameson-Truesdale και Downing που περιλαμβάνει μερική αποοξυγόνωση των ρευμάτων με την χρήση αντιδραστήριου (θειώδες νάτριο με καταλύτη κοβάλτιο) και προσδιορισμό του διαλυμένου οξυγόνου στο βυθό των ρευμάτων. Λαμβάνοντας ως αμελητέους παράγοντες την παρουσία BOD και φωτοσύνθεσης το f περιγράφεται από την εξίσωση:

$$f = \frac{V}{A} \ln \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2} \quad (2-38)$$

όπου C_1 και C_2 είναι οι συγκεντρώσεις του DO σε δύο διαδοχικούς σταθμούς μέτρησης.



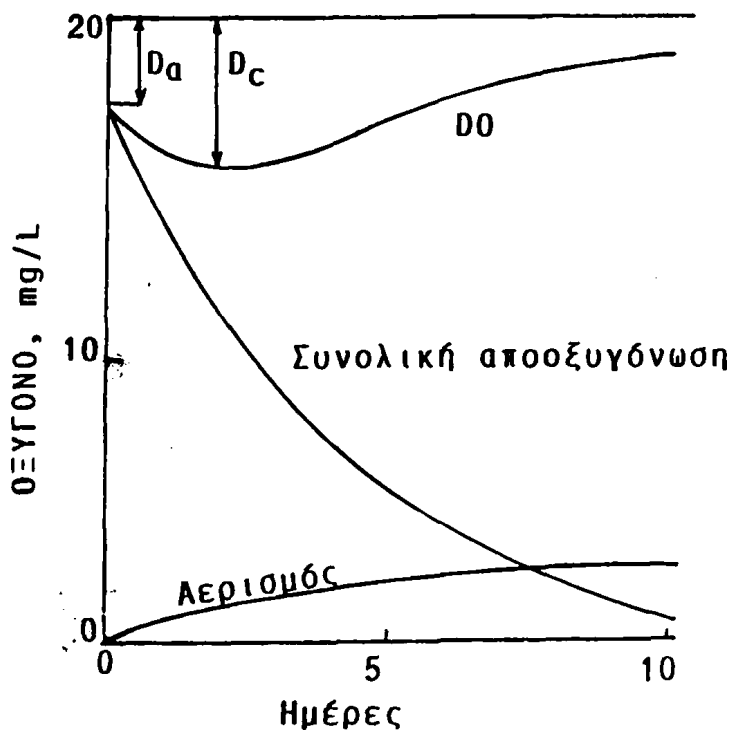
Σχήμα 2.14. Επίδραση ανωμάλου ροής στην κατανομή (προφίλ) του διαλυμένου οξυγόνου, σε φυσικά ρεύματα νερού.

Αυτοκαθαρισμός με αερισμό

Στο σχήμα 2.15 δίνεται η περίπτωση προσθήκης ρυπαντικού φορτίου σε ένα ρεύμα. Εάν το ρεύμα είναι κεκορεσμένο σε διαλυμένο οξυγόνο η προσθή-



κη BOD αρχίζει να καταναλώνει οξυγόνο και παρατηρείται απο-οξυγόνωση. Με την πρώτη εμφάνιση της αποοξυγόνωσης ενεργοποιείται η διαδικασία του αερισμού. Με την αύξηση του ελείμματος κορεσμού η ταχύτητα αερισμού αυξάνει μέχρι το κρίσιμο σημείο όπου οι ταχύτητες αποοξυγόνωσης και αερισμού είναι ίσες. Στο κρίσιμο σημείο το διαλυμένο οξυγόνο φθάνει στην μικρότερη τιμή συγκέντρωσης και με τον χρόνο αρχίζει να αυξάνει. Θεωρώντας ότι κατά την προσθήκη ρυπαντικού φορτίου BOD λαμβάνει χώρα μόνο βιοχημική οξείδωση και το διαλυμένο οξυγόνο που ξοδεύεται αναπληρούται μόνο από αερισμό (από την ατμόσφαιρα) τότε ισχύει η εξίσωση:



Σχήμα 2.15. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου με τον χρόνο.

$$\frac{dD}{dt} = K_1 M - K_2 D$$

(2-39)

όπου D = το έλειμμα του διαλυμένου οξυγόνου σε χρόνο t
 M = ολικό BOD



K_1 = σταθερά ταχύτητας αντίδρασης του BOD
 K_2 = σταθερά αερισμού.

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση και αλλάζοντας την βάση στο δεκαδικό σύστημα ($k=0,4343K$) έχουμε:

$$D_t = \frac{k_1 Ma}{k_2 - k_1} (10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + Da \cdot 10^{-k_1 t} \quad (2-40)$$

Da και Ma είναι οι αντίστοιχες τιμές σε χρόνο $t=0$ ($M_t = Ma \cdot 10^{-k_1 t}$).

Το κρίσιμο σημείο, όπου παρατηρείται το μέγιστο έλειμμα διαλυμένου οξυγόνου δίνεται απο την σχέση:

$$\frac{dD}{dt} = 0 = K_1 M - K_2 D_c \quad (2-41)$$

$$\text{ή } D_c = \frac{k_1}{k_2} Ma \cdot 10^{-k_2 t_c} \quad (2-42)$$

$$t_c = \frac{1}{k_2 - k_1} \log \left\{ \frac{k_2}{k_1} \left[1 - \frac{Da \cdot k_2 - k_1}{La k_1} \right] \right\} \quad (2-43)$$

όπου D_c είναι το έλειμμα του κρίσιμου σημείου στην χρονική στιγμή t_c .

Αυτή η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σ'ένα μεγάλο αριθμό περιπτώσεων αν και θεωρητικά ισχύει όταν δεν υπάρχουν αλλαγές στην ρυπαντική φόρτιση ή αραίωση.

2.13. Προβλήματα

1. Μια πόλη με πληθυσμό 10.000 κατοίκους αποχετεύει λύματα 25 L/sec με μέση τιμή BOD 325 mg/L. Στο ίδιο αποχετευτικό δίκτυο, βιομηχανία ρίχνει απόβλητα 2.5 L/sec με μέση τιμή BOD 200 Kg/ημέρα. Να προσδιορισθεί το συνολικό φορτίο σε Kg/ημέρα (0,05).



2. Η ανάλυση υγρών αποβλήτων έδωσε:

| | |
|--------------------|----------|
| Οργανικός άνθρακας | 325 mg/L |
| Οργανικό N | 50 mg/L |
| Αμμωνιακό N | 75 mg/L |
| NO ₂ -N | 5 mg/L |

Να υπολογισθεί το ολικό BOD των αποβλήτων (1.445 mg/L).

3. Εργαστηριακοί προσδιορισμοί για βιομηχανικά λύματα έδωσαν τελικό BOD 750 mg/L και $k=0,2$ /ημέρα στους 20°C. Να υπολογισθεί το BOD₅. Πόσο θα είναι το BOD₅ αν $k=0,1$ /ημέρα; (675mg/L, 510mg/L).

4. Οικιακά λύματα έχουν BOD₅ 240 mg/L στους 20°C. Εάν $k=0,1$ /ημέρα να προσδιορισθεί το BOD για 1 και 5 ημέρες στους 13°C. (46,5 mg/L, 171mg/L).

5. Νερά έχουν βάθος 300 mm και DO 3 mg/L. Να προσδιοριστεί το DO στον βυθό μετά από μια περίοδο 12 ημερών εάν η επιφάνεια του νερού είναι εκτεθειμένη σε θερμοκρασία 20°C. Δίδονται $k_1 = 1,86 \times 10^{-3}$ mm²/sec (4mg/L).

6. Ένα ρεύμα νερού έχει BOD 2 mg/L, και κεκορεσμένο με διαλυμένο οξυγόνο (DO) έχει φυσική ροή 2,26 m³/sec και δέχεται λύματα κεκορεσμένα σε DO με παροχή 0,755 m³/sec και BOD 30 mg/L. Να προσδιοριστεί το DO μετά από 5 ημέρες, να υπολογισθεί το κρίσιμο έλειμμα DO και ο χρόνος στον οποίο συμβαίνει και να σχεδιασθούν οι μεταβολές του DO του αθροιστικού αερισμού και της αθροιστικής αποξυγόνωσης στον χρόνο. Η θερμοκρασία είναι 20°C το κεκορεσμένο DO στους 20°C είναι 9,17 mg/L, το k_1 για το μίγμα λύματα/νερό είναι 0,17/ημέρα, και το k_2 για το ρεύμα είναι 0,40/ημέρα. (2,38 mg/L, 1,61 ημέρες).



Βιβλιογραφία

- American Public Health Association**, "Standard Methods for Examination of water and waste-water, 14th, ed., APHA, New York 1976.
- Αναγνωστόπουλος, Α.** "Η ρύπανση του περιβάλλοντος", Εκδ. Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη 1985.
- Ενωση Ελλήνων Χημικών**, "Ρύπανση και Προστασία του Περιβάλλοντος", Αθήνα 1982.
- Holden, W.S.**, "Water Treatment and Examination", Churchill, London 1970.
- Gameson, A.L.H.**, G.A.Truesdale and A.C., Downing, "Re-aeration studies in a lakeland beck", J.Inst.Water Engurs, 9 (1955) 571.
- Jorgensen, S.E.**, και J.Johnsen, "Principles of Environmental Science and Technology", Elsevier, Amsterdam 1981.
- Klein, L.**, "River Pollution 2 Causes and Effects", Butterworths, London 1962, p.237.
- Κόλλιας Π.**, "Αποχετεύσεις, Εγκαταστάσεις Καθαρισμού λυμάτων-αποβλήτων", Αθήνα 1978.
- Κουϊμτζής, Θ.**, "Χημεία Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1989.
- Lester, W.F.**, "The water Resources Act 1963 and river water quality management", J.Proc.Inst. SEw. Purif. 2 (1966).
- Μαρκαντωνάτος, Γ.** "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων", Αθήνα, 1986.
- Moore, J.W. and E.A.Moore**, "Environmental Chemistry", Academic Press, New York, 1976.
- Sawyer, C.N. and P.L.McCarty P.L.**, "Chemistry for Sanitary Engineers", McGraw-Hill, New York 1967.
- Σδούκος, Α.Θ.**, και **Φ.Ι.Πομώνης**, "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία", Ιωάννινα 1985.
- Simpson, J.R.**, "A second-order equation, not based on ultimate oxygen uptake in biochemical oxygen demand reactions", Wat.Poll.Control. 67(1968) 433.
- Tebbutt, T.H.Y.**, "Principles of water Quality Control", Pergamon Press, Birmingham, 1977.
- White, J.B.**, "The Design of Sewers an Sewage Treatment Works", Edward Arnold, London, 1970.
- WHO**: Rapid Assessment of Sources of Air, Water and Land Pollution, WHO Offset Publication 62, Geneva, 1982.



3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

3.1. Γενικά

Οι τοξικές ουσίες των λυμάτων προέρχονται κυρίως από διάφορες βιομηχανίες (χαλκός, μόλυβος, άργυρος, χρώμιο, αρσενικό, βάριο, νικέλιο, κάδμιο, υδράργυρος, κυανιούχα, φαινόλες, υδρογονάνθρακες, PCBs, PAHs, κτλ.-βλέπε πίνακα 3.1) καθώς και από γεωργικά απόβλητα που μεταφέρουν υπολείμματα παρασιτοκτόνων (οργανοχλωριωμένες ενώσεις, οργανο-φωσφορικές, καρβαμιδικά παράγωγα, τριαζίνες, χλωρο-ακετοφαινοξέα, τους μεταβολίτες τους κ.α.).

Τα ψάρια είναι οι πιο ευαίσθητοι δείκτες της ρύπανσης από τοξικά υλικά και χρειάζονται για τις βασικές ανάγκες τους οξυγόνο 1,5mg/L μέχρι 5mg/L ανάλογα με το είδος. Κοντά στα όρια αυτά του διαλυμένου οξυγόνου (DO) η δραστηριότητα των ψαριών μειώνεται και έτσι είναι πιο ευαίσθητα σε δηλητηριώδεις ουσίες. Έτσι η μείωση του DO κατά 50% του κεκορεσμένου θα μειώσει το όριο συγκέντρωσης στο οποίο τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά, περίπου στο 70% (της συγκέντρωσης στην οποία είναι τοξικά για κεκορεσμένα νερά με DO).

Ενας παράγοντας που θεωρείται ότι επηρεάζει την τοξικότητα είναι το pH. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η συμπεριφορά των αμμωνιακών ενώσεων που είναι ακίνδυνες σε χαμηλές τιμές pH. Σε αλκαλικό περιβάλλον όμως η αμμωνία γίνεται επικίνδυνη για τα ψάρια και μια αύξηση του pH από 7,4 σε 8 μπορεί να μειώσει κατά 50% την τοξική συγκέντρωση. Αυτό δείχνει ότι η αμμωνία στην μοριακή μορφή είναι πολύ τοξική σε σχέση με την ιονική μορφή που επικρατεί σε όξινο περιβάλλον. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι οι μη ιονικές



ενώσεις απορροφούνται περισσότερο από τα ψάρια (ως πιο λιπόφιλες).

Η παρουσία διαλυμένων αλάτων στο νερό είναι ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάζει την τοξικότητα πολλών ουσιών. Η παρουσία ιόντων Ca^{++} στο διάλυμα μειώνει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων Pb και Zn. Μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων K^+ , Ca^{++} και Mg^{++} προλαμβάνουν τις τοξικές επιδράσεις των βαρέων μετάλλων επειδή σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις μαζί τους.

Η τοξικότητα των ουσιών στους ποταμούς και τις λίμνες προσδιορίζεται με ελέγχους σε διάφορα είδη ψαριών. Η διαδικασία περιλαμβάνει την χρήση αραιών διαλυμάτων των υπό εξέταση ουσιών στις οποίες εκτίθενται τα ψάρια υπό σταθερές συνθήκες. Η προσδιοριζόμενη οξεία τοξικότητα είναι το μέσο ανεκτό όριο (tolerance limit, TLm) και μερικές φορές αναφέρεται σαν 50% της θανατηφόρου δόσης (LD_{50} , 50% lethal dose). Αυτή είναι η συγκέντρωση, κάτω από την οποία στα πειράματα ελέγχου, το 50% των ψαριών είναι ικανά να επιβιώσουν για μια περίοδο έκθεσης, συνήθως 48 ή 96 ώρες.

Πάρα πολλές πρότυπες διαδικασίες ελέγχου της τοξικότητας χρησιμοποιούνται επειδή οι συνθήκες στο περιβάλλον ποτέ δεν είναι σταθερές. Στον πίνακα 3.1 δίδονται μερικές τυπικές τιμές τοξικότητας σαν ένας συγκριτικός οδηγός.

Οι τοξικές ουσίες με την τροφική αλυσίδα μπορούν να φτάσουν μέχρι τα ανώτερα ζώα και τον άνθρωπο με επιβλαβείς επιπτώσεις για την δημόσια υγεία. Η εξουδετέρωση των τοξικών ουσιών κατά κανόνα πρέπει να γίνεται στην πηγή τους.



ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1. Η τοξικότητα μερικών ουσιών στα ψάρια.

| Υλικό | Προέλευση-χρήση | LD50 mg/L |
|--------------------|---|-----------|
| Aldrin | Εντομοκτόνο | 0,7-1,0 |
| Αμμωνία | Οικιακά λύματα, Βιομηχανικά απόβλητα | 2-3 |
| Χλωροαμίνη | Απορροές χλωριομένων | 0,06 |
| Χλωριούχες ενώσεις | Απορροές χλωριομένων | 0,05-0,2 |
| Θειϊκός χαλκός | Βιομηχανία, Έλεγχος αλγών | 0,1-2,0 |
| Κυανιούχα | Αντιδραστήριο | 0,04-0,1 |
| DDT | Εντομοκτόνο | <0,1 |
| Φθωριούχα | Βιομηχανία αλουμινίου | 2,5-60 |
| Gammexane | Εντομοκτόνο | 0,035 |
| Μεθυλο-μερκαπτάνη | Πετροχημικά, Χαρτοβιομηχανίες | 1,0 |
| Ναφθαλένιο | Πετρελαιοειδή | 10-20 |
| Parathion | Εντομοκτόνο | 0,2 |
| Διχρωμικό κάλιο | Αντιδραστήριο | 50-500 |
| Νιτρικός άργυρος | Φωτογραφικά απόβλητα | 0,004 |
| Ψευδάργυρος | Γαλβανισμός | 1-2 |

3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες που καθορίζουν την κατανομή των ενώσεων στο περιβάλλον

Η τύχη και η παραμονή των χημικών ρύπων στο φυσικό περιβάλλον καθορίζεται κυρίως από την διαλυτότητα, την λιποφιλία, την προσρόφηση, την βιοσυσσώρευση και την αλληλεπίδραση με τα συστατικά του περιβάλλοντος. Οι κυριότεροι παράμετροι που καθορίζουν την τύχη και τους χρόνους παραμονής των χημικών τοξικών ρύπων στο περιβάλλον είναι:



Πίνακας 3.2.

| <u>Περιβαλλοντική συμπεριφορά</u> | <u>Παράμετροι</u> | <u>Σημασία</u> |
|---|---|--|
| - Φορτία χημικών ρύπων - Οδοί μεταφοράς | - Παραγωγή στατιστική - Ισοζύγια μαζών | - Εκπομπή στο περιβάλλον |
| Κατανομή χημικών ρύπων (Αέρας-νερό Επιφάνεια-νερό Ίζημα-νερό) | - Ισόθερμοι προσρόφησης - Διαλυτότητα - Πίεση ατμών - Σταθερά Henry - Συντελεστής - μεταφοράς αερίου | - Ιζηματοποίηση - Εκπομπή προς και απο την ατμό- σφαιρα |
| Βιοσυσσώρευση χημικών ρύπων | - Λιποφιλία - Δείκτης Kow (n-octanol/H ₂ O) - Διαλυτότητα | - Συσσώρευση στην τροφική αλυσίδα - Βιολογική κατακρά- τηση |
| Μοριακές Μετατροπές χημ. ρύπ. (Μεταβολισμός, Οξειδωση, υδρόλυση, φωτόλυση) | - Βιοαποδόμηση - Σταθερές ισορροπίας - Σταθερές ταχύτητας αντίδρασης - Απορρόφηση hν | - Χρόνος παραμονής - Χρόνος ημιζωής - Συσχετισμοί (δομής/δραστηκότητας - Φωτοαποδόμηση |

3.2.1. Διαλυτότητα στο νερό

Διαλυτότητα (S) είναι η μέγιστη ποσότητα μιας χημικής ένωσης που διαλύεται σε καθαρό νερό σε ορισμένη θερμοκρασία. Όταν υπερβαίνουμε την



συγκέντρωση αυτή υφίστανται 2 φάσεις: το κορεσμένο διάλυμα και μια στερεά ή υγρή φάση.

Η διαλυτότητα είναι από τους κυριότερους παράγοντες που καθορίζουν την τύχη των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον. Οι χημικές ενώσεις με μεγάλη διαλυτότητα στο H₂O έχουν μικρούς συντελεστές προσρόφησης, βιοσυσσωρεύσης και αποικοδομούνται εύκολα από τους μικροοργανισμούς.

Η διαλυτότητα των χημικών ενώσεων στα φυσικά νερά επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία και την αλατότητα αυτών. Η ένταση της μεταβολής και η τάση αυτής σε σχέση με την θερμοκρασία ποικίλει. Συνήθως η άνοδος της θερμοκρασίας αυξάνει την διαλυτότητα των χημικών ενώσεων αλλά υπάρχουν και εξαιρέσεις όπως π.χ. το π-διχλωροβενζόλιο.

Η παρουσία διαλελυμένων αλάτων στο νερό οδηγεί γενικά σε μείωση της διαλυτότητας. π.χ. η διαλυτότητα των πολυ-αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) στο θαλασσινό νερό είναι 30-60% πιο κάτω από την διαλυτότητα τους στο απεσταγμένο νερό. Η σχέση μεταξύ αλατότητας (A) και διαλυτότητας (S) εκφράζεται από την σχέση:

$$\log S^0 / S' = k_s C_s = k_s A \quad (3-1)$$

όπου: S⁰ = S στο απεσταγμένο νερό

S' = μοριακή S στο διάλυμα του άλατος

k_s = εμπειρική παράμετρος της αλατότητας (η k_s για τους PAHs είναι μεταξύ 0,04-0,4).

A=C_s = μοριακή συγκέντρωση του άλατος.

3.2.2. Λιποφιλία

Η λιποφιλία των χημικών ενώσεων εκτιμάται από τον δείκτη κατανομής αυτών μεταξύ κανονικής οκτανόλης και νερού (K_{ow}). Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης / νερού μιας ένωσης A είναι:

$$P \text{ ή } K_{ow} = \frac{[A_{\text{οκτανόλη}}]}{[A_{\text{νερό}}]} \quad (3-2)$$



Οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασία 20-25°C. Για τις οργανικές ενώσεις οι τιμές του K_{ow} είναι 10^{-3} - 10^7 ή $\log Kow = -3$ έως 7.

Ο δείκτης K_{ow} δεν ισούται με την αναλογία: Διαλυτότητα στην οκτανόλη / Διαλυτότητα στο νερό, γιατί στο σύστημα οκτανόλης - νερού σε ισορροπία, η οκτανόλη περιέχει 2,3 mol/L H_2O και το H_2O $4,5 \times 10^{-3}$ mol/L οκτανόλη.

Ο συντελεστής K_{ow} προσδιορίζεται πειραματικά καθώς και υπολογιστικά με την μέθοδο των Leo και Hansch.

1. Πειραματικός προσδιορισμός του K_{ow}

α) Μια χημική ένωση προστίθεται σε μίγμα n-οκτανόλης/νερού σε συγκέντρωση $[A] < 0,01$ mol/L. Το σύστημα ανακινείται για 15-60 min και φυγοκεντρείται για τον διαχωρισμό των δύο φάσεων. Η συγκέντρωση της ένωσης σε κάθε φάση προσδιορίζεται με κατάλληλη αναλυτική μέθοδο.

β) Χρησιμοποιείται σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC). Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζουμε τον παράγοντα χωρητικότητας k' της ένωσης σε σύστημα HPLC με ισοκρατικό μίγμα αιθανόλη: νερό, 35: 65 v/v.

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (3-3)$$

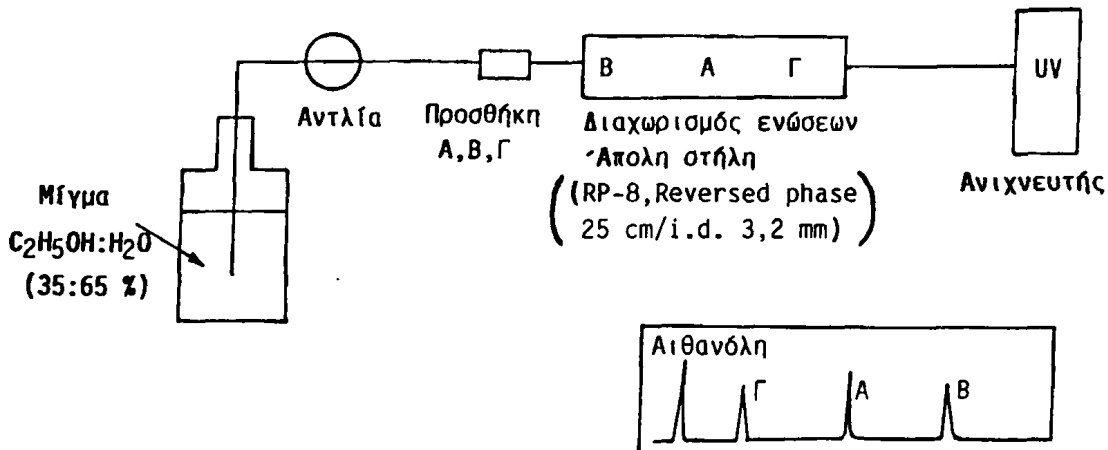
όπου: t_R = Χρόνος κατακράτησης της ένωσης

t_0 = Χρόνος κατακράτησης μη-προσοφημένης ένωσης που είναι συστατικό του μιγματος των διαλυτών (π.χ. CH_3OH)

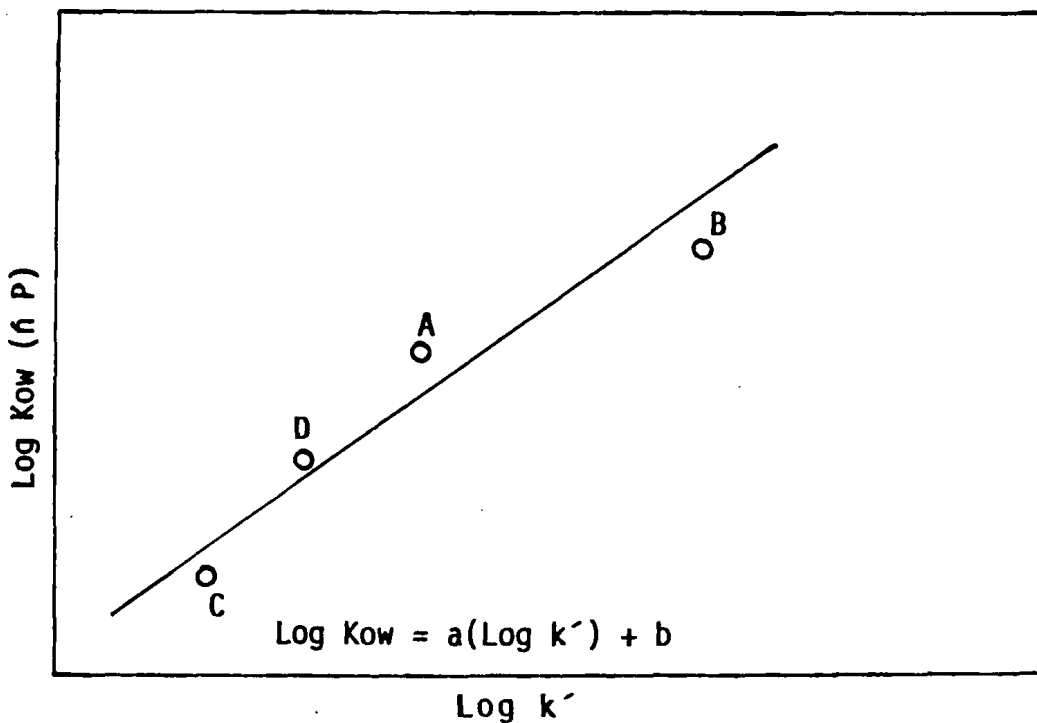
Σε σύστημα HPLC προσδιορίζεται επίσης ο παράγοντας χωρητικότητας ενώσεων A, B, Γ με γνωστές τιμές K_{ow} (σχήμα 3.1).

Από τα αποτελέσματα του συστήματος HPLC υπολογίζεται η εξίσωση που εκφράζει την σχέση μεταξύ K_{ow} και k' (σχήμα 3.2). Ο συντελεστής Kow μιας χημικής ένωσης X βρίσκεται από την εξίσωση του σχήματος 3.2. αφού πριν προσδιοριστεί ο παράγοντας k' (εξίσωση 3-3).





Σχήμα 3.1. Λειτουργία συστήματος HPLC για τον προσδιορισμό του παράγοντα χωρητικότητας k' και του συντελεστή K_{ow} των χημικών ενώσεων.



Σχήμα 3.2. Εξίσωση K_{ow} σε σχέση με τον παράγοντα χωρητικότητας k' .

2. Μέθοδος των Leo και Hansch (1979). Η μέθοδος αυτή απαιτεί την γνώση της χημικής δομής μιας ένωσης και τις τιμές K_{ow} για ενώσεις με παραμφερείς δομές.



Γενικά όταν είναι γνωστή η τιμή του K_{ow} για μια πολύπλοκη ένωση R-OH και ζητείται το k_{ow} μιας ένωσης R-NH₂, εάν είναι γνωστές οι τιμές των σταθερών f_{OH} και f_{NH_2} τότε ισχύει:

$$\log K_{ow}(RNH_2) = \log K_{ow}(ROH) - f_{-OH} + f_{-NH_2} \quad (3-4)$$

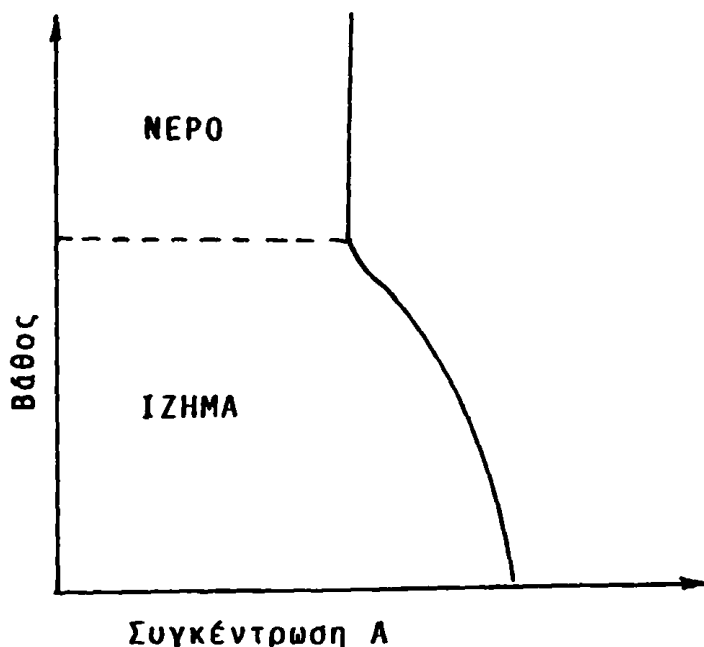
Οι σταθερές f χαρακτηρίζουν άτομα ή ομάδες ατόμων (θραύσματα) και δίνονται συγκεντρωτικά σε πίνακες ειδικών Handbooks.

3.2.3. Προσρόφηση

Η προσρόφηση των χημικών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια των φυσικών νερών συμβάλει στην απομάκρυνσή τους. Αντίθετα η προσρόφηση στο έδαφος και στα ιζήματα συμβάλει στην παρατεταμένη παρουσία υπολειμμάτων των ενώσεων και στην προστασία των μορίων τους από τις διεργασίες εξάλειψης όπως η χημική διάσπαση, η φωτόλυση και η βιοδιάσπαση.

Η κατανομή των χημικών ενώσεων μεταξύ διαλύματος και στερεάς φάσης χαρακτηρίζεται από μια απλή σταθερά ισορροπίας:

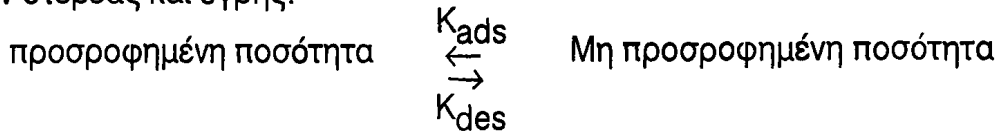
$$[A_{ads}] \approx k_p [A_{aq}] \quad (3-5)$$



Σχήμα 3.3. Κατανομή μιας χημικής ένωσης A μεταξύ του νερού και ιζήματος προκαλούμενη από την προσρόφηση της A στα αιωρούμενα σωματίδια.

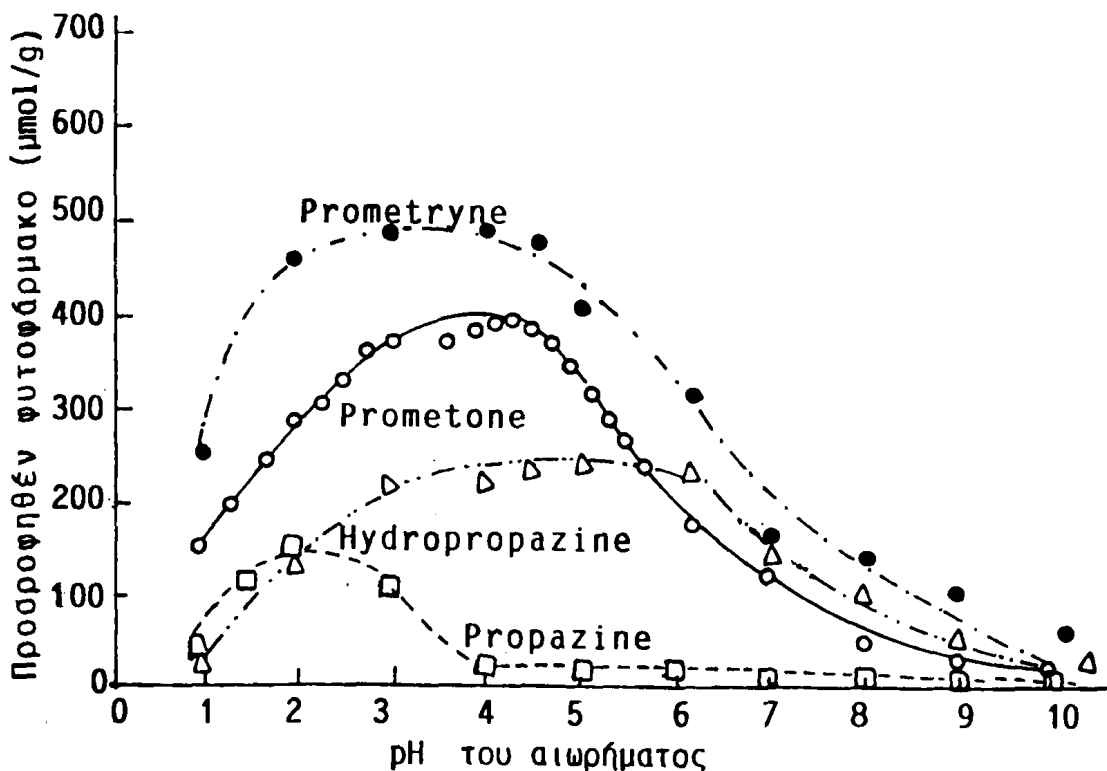


Η ισορροπία προσρόφησης είναι μια δυναμική κατάσταση μεταξύ δύο φάσεων στερεάς και υγρής.



Η δυναμική αυτή ισορροπία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες οι σημαντικότεροι των οποίων είναι:

- Η θερμοκρασία του συστήματος. Η προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία και η άνοδος της θερμοκρασίας ευνοεί την εκρόφηση της προσροφούμενης ουσίας.
- Το pH επηρεάζει σημαντικά μόνο τις ενώσεις που ιονίζονται, π.χ. οι τριαζίνες (σχήμα 3.4). Τα ασθενή οξέα και οι ασθενείς βάσεις δείχνουν σημαντικές αλλαγές στο εύρος του εδαφικού pH: 5-9. Γενικός κανόνας είναι ότι οι ουδέτερες μορφές των οργανικών οξέων προσροφούνται ευκολότερα από τα ιόντα.



Σχήμα 3.4. Επίδραση του pH στην προσρόφηση των S- τριαζινών σε οργανικό έδαφος (65% οργανική ύλη).



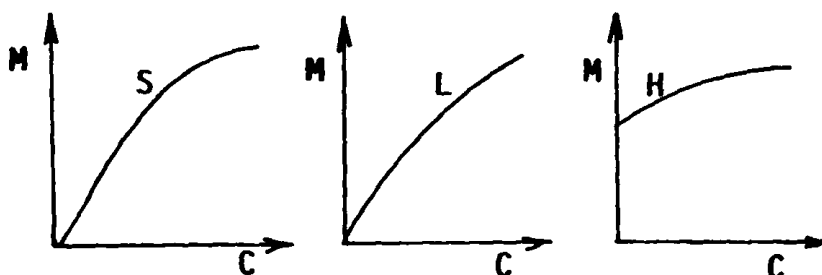
3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

- Η επιφάνεια και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια και μεγαλύτερη η εσωτερική τους επιφάνεια τόσο μεγαλύτερη είναι προσρόφηση.
- Η αλατότητα γενικά μειώνει την προσρόφηση των κατιόντων λόγω ιονοαλλαγής με το προσροφητικό υλικό. Αντίθετα τα ουδέτερα μόρια δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα.
- Η παρουσία και άλλου διαλελυμένου οργανικού υλικού στο σύστημα έδαφος/ νερό μειώνει την προσρόφηση των οργανικών μορίων, λόγω της αύξησης της διαλυτότητάς τους.
- Η προσρόφηση εξαρτάται και από το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται στους ελέγχους (μη γραμμικές ισόθερμες).

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των οργανικών χημικών ενώσεων που ρυθμίζουν την έκταση και την ισχύ της προσρόφησης τους από τα αιωρούμενα σωματίδια ή τα κολοειδή του εδάφους και των ιζημάτων είναι:

- α) Ο χημικός χαρακτήρας και το σχήμα του μορίου
- β) Η οξύτητα ή βασικός χαρακτήρας των μορίων (pK_a ή pK_b)
- γ) Η διαλυτότητα στο νερό
- δ) Η κατανομή φορτίων στο οργανικό κατιόν
- ε) Η πολικότητα των μορίων
- στ) Το μέγεθος των μορίων.

Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες προσρόφησης της μορφής ($M=f(C)$) για συστήματα υγρού-στερεού (σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5. Ταξινόμηση των ισοθέρμων προσρόφησης. S,L,H= τύπος ισό-θερμης, C= συγκέντρωση ισορροπίας, M= μάζα προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού.



Η πιο εύχρηστη εξίσωση ισόθερμης προσρόφησης για τα συστήματα στερεού-υγρού είναι του Freundlich:

$$x/m = k \cdot C_e^{1/n} \quad (3-6)$$

όπου: x/m = η ποσότητα του προσροφούμενου (x) ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού,

C_e = συγκέντρωση ισορροπίας,

k = συντελεστής προσρόφησης,

$1/n$ = σταθερά συνήθως 0,7-1,1.

Όταν δεν είναι διαθέσιμη η τιμή για το $1/n$ χρησιμοποιείται το $1/n=1$.

Για την προσρόφηση στα εδαφικά συστήματα ή στα ιζήματα μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο προσδιορισμός του συντελεστή προσρόφησης από την περιεχόμενη οργανική ύλη K_{oc} .

Ο συντελεστής K_{oc} υπολογίζεται από του συντελεστή προσρόφησης της εξίσωσης Freundlich:

$$K_{oc} = \frac{k}{\%OC} \times 100 \quad (3-7)$$

όπου: $\%OC$ = ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ύλης στο έδαφος ή στο ίζημα.

Ο συντελεστής προσρόφησης της οργανικής ύλης (K_{oc}) εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού που οφείλεται στην παρουσία της οργανικής ύλης ως του σημαντικότερου περιεχόμενου προσροφητικού συστατικού. Χρησιμοποιείται σε μοντέλα που αφορούν την προσρόφηση οργανικών ενώσεων στα συστήματα έδαφος/νερό και ίζημα/νερό.

Ο προσδιορισμός των συντελεστών K_{oc} γίνεται με βάση τον προσδιορισμό των ισοθέρμων προσρόφησης. Καθορισμένες αναλογίες εδάφους και διαλύματος με 5-6 διαφορετικές συγκεντρώσεις αναδεύονται μέχρι το σημείο της ισορροπίας (24-48 ώρες). Ακολουθεί αναλυτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων στο νερό και στο έδαφος (ίζημα) για τον προσδιορισμό των ισοθέρμων εξισώσεων προσρόφησης.



Προσδιορισμός Koc από εμπειρικές εξισώσεις

Ο συντελεστής Koc μπορεί να υπολογιστεί και με εμπειρικές εξισώσεις παλινδρόμησης που τον συνδέουν με τον συντελεστή Kow, την διαλυτότητα (S), το παράχωρο (P) και το παράγοντα βιοσυγκέντρωσης (BCR). Οι εξισώσεις αυτές εκφράζονται λογαριθμικά:

$$\log Koc = a \log (S, Kow) + b \quad (3-8)$$

$$\log Koc \approx P \quad (3-9)$$

Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των εξισώσεων αυτών είναι κυρίως φυτοφάρμακα, χλωριομένες ενώσεις και οι πολύαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Η αβεβαιότητα των τιμών που εξάγονται από την χρήση των εξισώσεων αυτών είναι της τάξης του $\pm 10\%$ όταν το περιβαλλοντικό σύστημα έχει τις ίδιες περίπου συνθήκες (θερμοκρασία, pH, αλατότητα κ.α) με αυτές του ελέγχου. Στον πίνακα 3.2. δίνονται 12 εξισώσεις που έχουν εξαχθεί με τον παραπάνω τρόπο.

3.2.4. Εναλλαγές στην ατμόσφαιρα, σταθερά του Henry

Η μεταφορά μιας ένωσης από το νερό στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από ισορροπία κατανομής μεταξύ της ατμόσφαιρας και του νερού και εκφράζεται από τον συντελεστή του Henry H.

$$H = \frac{[Ag]}{[A_{aq}]} = (P_A/RT) / [A_{aq}] = (P_A^0/RT) / [A_{aq}^0] \quad (3-10)$$

όπου: A_g, A_{aq} = συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια και υγρή φάση αντίστοιχα,

P_A = μερική πίεση,

P_A^0 = μερική πίεση κεκορεσμένου διαλύματος, (διαλυτότητα),

R = σταθερά των αερίων,

T = θερμοκρασία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2. Εξισώσεις για τον προσδιορισμό του K_{OC}

| Εξίσωση ^α | No ^β | r ² ^γ | Χημική κατηγορία που εφαρμόζεται |
|--|-----------------|-----------------------------|--|
| 1. $\log K_{OC} = -0,55 \log S + 3,64$ (S, mg/L) | 106 | 0.71 | Ευρέως χρησιμοποιούμενη και κυρίως για παρασιτοκτόνα |
| 2. $\log K_{OC} = -0,54 \log S + 0,44$ (S in mole fraction) | 10 | 0.94 | Αρωματικές και πολυπυρηνικές ενώσεις |
| 3 ^δ . $\log K_{OC} = -0,557 \log S + 4,277$ (S in μ moles/L) | 15 | 0.99 | Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες |
| 4. $\log K_{OC} = 0,544 \log K_{OW} + 1,377$ | 45 | 0.74 | Ευρέως χρησιμοποιούμενη και κυρίως για παρασιτοκτόνα |
| 5. $\log K_{OC} = 0,937 \log K_{OW} - 0,006$ | 19 | 0.95 | Αρωματικές ενώσεις, τριαζίνες και δινίτρο-ανιλίνο-ζιζανιοκτόνα |
| 6. $\log K_{OC} = 1,00 \log K_{OW} - 0,21$ | 10 | 1.00 | Αρωματικές και πολυπυρηνικές αρωματικές ενώσεις |
| 7. $\log K_{OC} = 0,94 \log K_{OW} + 0,02$ | 9 | ϵ | S-Τριαζίνες και δινίτρο-ανιλίνο-ζιζανιοκτόνα |
| 8. $\log K_{OC} = 1,029 \log K_{OW} - 0,18$ | 13 | 0.91 | Διάφορα εντομοκτόνα, μηκυτοκτόνα και ζιζανιοκτόνα |
| 9. $\log K_{OC} = 0,524 \log K_{OW} + 0,855$ | 30 | 0.84 | Υποκατεστημένες φαινυλονουρίες και αλκυλο-N-φαινόλες |
| 10 ^{δ,στ} . $\log K_{OC} = 0.0067 (P-45N) + 0,237$ | 29 | 0.69 | Αρωματικές ενώσεις, ουρίες, καρβαμιδικές ενώσεις |
| 11. $\log K_{OC} = 0.681 \log BCF(f) + 1.963$ | 13 | 0.76 | Ευρείας χρήσης και κυρίως για παρασιτοκτόνα |
| 12. $\log K_{OC} = 0.681 \log BCF(t) + 1.886$ | 22 | 0.83 | Ευρείας χρήσης και κυρίως για παρασιτοκτόνα |

α. K_{OC} = συντελεστής προσρόφησης του εδάφους (ιζήματος), S= διαλυτότητα του νερού, K_{OW} = συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού, BCF(1)= παράγοντας βιοσυγκέντρωσης σε σχέση με το νερό, BCF(t)=παράγοντας βιοσυγκέντρωσης από μοντέλα οικοσυστημάτων, P= παράχωρο, N= αριθμός θέσεων στο μόριο με τις οποίες είναι δυνατόν να σχηματισθούν δεσμοί υδρογόνου.

β. No= αριθμός των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή της εξίσωσης.

γ. r² = συντελεστής συσχέτισης για εξίσωση.

δ. Η εξίσωση προέκυψε από πειραματικά στοιχεία του Kom. Η σχέση $K_{Om}=K_{OC}/1.724$ χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του K_{OC} .

ε. Μη διαθέσιμα στοιχεία.

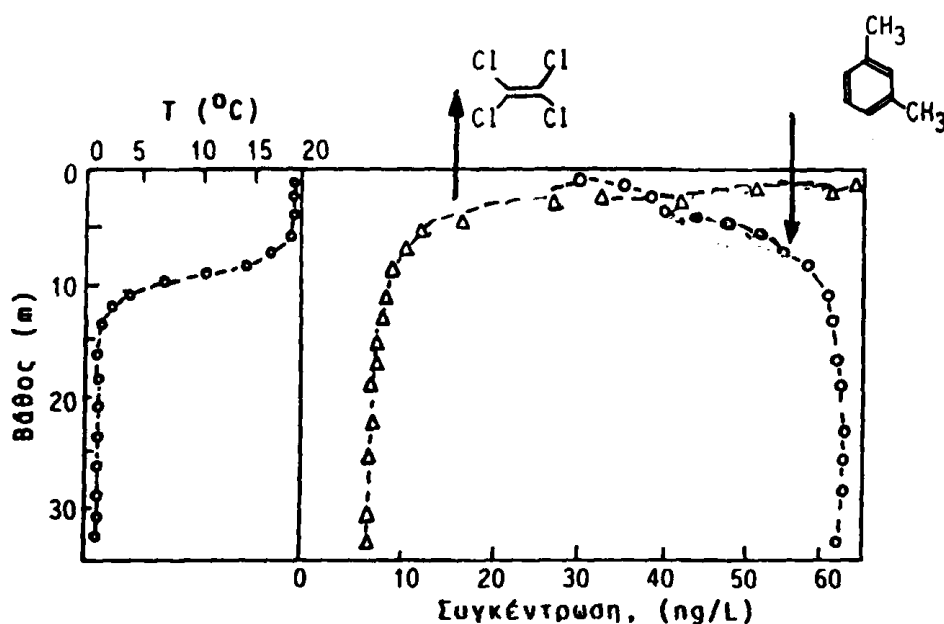
στ. Ειδικές χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή εξίσωσης, μη ειδικής.

Η μεταφορά F μιας ένωσης μεταξύ της ατμόσφαιρας και του νερού εκφράζεται:

$$F = K_L \left([A_{aq}] - \frac{[A_g]}{H} \right) \quad (3-11)$$

όπου: K_L = συνολικός συντελεστής μεταφοράς. Για τις περισσότερες πτητικές ενώσεις ισούται με το K_L του O_2 .

Στο σχήμα 3.6 δίνεται ένα παράδειγμα μεταφοράς του τετραχλωρο-αιθυλενίου και του 1,3-διμεθυλο-βενζολίου μεταξύ του νερού και της ατμόσφαιρας.



Σχήμα 3.6. Μεταφορά του τετραχλωρο-αιθυλενίου και 1,3-διμεθυλο-βενζολίου μεταξύ του νερού και του αέρα.

Για τις δύο παραπάνω ενώσεις έχει υπολογισθεί ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς K_L για συνθήκες νερού λίμνης και βρέθηκε $K_L \geq 0.1$ για το τετραχλωρο-αιθυλένιο και $K_L \leq 0.1$ για 1,3-διμεθυλοβενζόλιο.

3.3. Βαρέα μέταλλα

Βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μεταλλικά στοιχεία με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Ορισμένα απ' αυτά είναι απαραίτητα για την ζωή σε



πολύ μικρές ποσότητες, όπως Cu, Mn, Co (ιχνοστοιχεία ή ολιγοστοιχεία). Η έλλειψή τους προκαλεί στους οργανισμούς διάφορες παθήσεις ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επιβλαβή.

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα όμως όχι μόνο δεν είναι απαραίτητα αλλά είναι τοξικά και επικίνδυνα για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. Αυτά είναι ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος. Τοξικά είναι και ορισμένα μεταλλοειδή στοιχεία όπως το αρσενικό, το σελήνιο, το τελούριο και το αντιμόνιο. Τα βαρέα μέταλλα και τα τοξικά στοιχεία θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους γιατί δεν αποικοδομούνται όπως οι οργανικές ενώσεις.

Η ισορροπία μεταξύ των μορφών με τις οποίες εμφανίζονται τα μέταλλα στην βιόσφαιρα είναι δυναμική. Αυτό οδηγεί στην άποψη ότι τα μέταλλα συμμετέχουν σε γαιοχημικούς κύκλους.

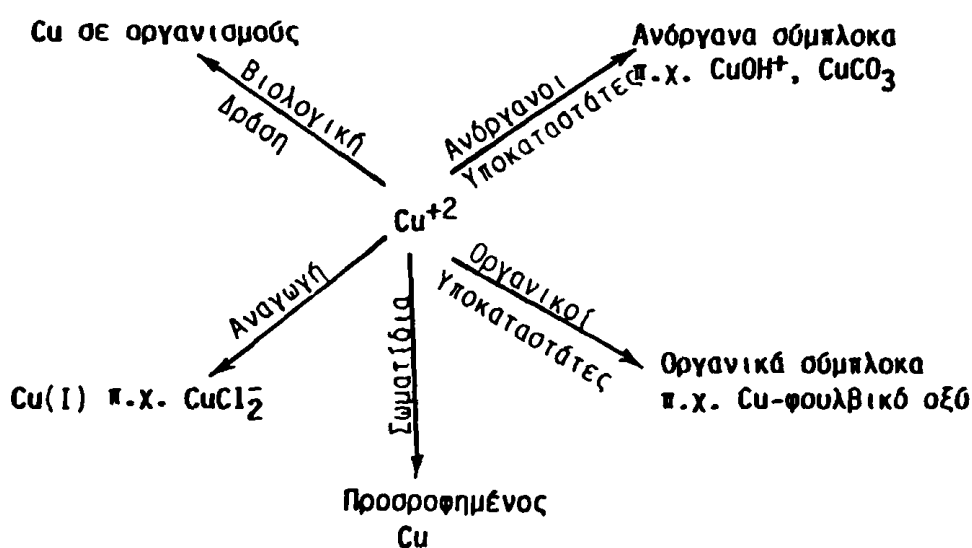
Η άποψη αυτή έχει επιβεβαιωθεί με την ανίχνευση μετάλλων σε διάφορα μέρη της βιόσφαιρας (νερό, ιζήματα, πετρώματα, ατμόσφαιρα, φυτά και ζώα). Στον πίνακα 3.3. δίνονται μερικοί μηχανισμοί τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3. Μηχανισμοί της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων

| Μηχανισμός | Αποτέλεσμα |
|--|--|
| 1. Αντίδραση μετάλλων με κυτταρικές μεμβράνες | Μείωση διαπερατότητας των μεμβρανών και διακοπή της μεταφοράς Na, K, Cl και οργανικών μορίων |
| 2. Αντίδραση με προϊόντα του μεταβολισμού | Σχηματισμός σταθερών ιζημάτων ή χηλικών ενώσεων |
| 3. Μεθυλίωση των βαρέων μετάλλων | Παράγωγα πιο τοξικά και επιβλαβή από τα απλά ιόντα |
| 4. Σχηματισμός χηλικών ενώσεων με ομάδες μορίων στα ένζυμα | Δηλητηρίαση ενζυμικών συστημάτων |



Ενα χαρακτηριστικό παράδειγμα φυσικών-χημικών διεργασιών στα φυσικά νερά δίνεται για τον χαλκό (σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7. Οι κυριότερες διεργασίες για τα ιόντα του χαλκού στο θαλασσινό νερό.

3.4. Παρασιτοκτόνα

Τα παρασιτοκτόνα με βάση την δράση τους μπορούν να καταταχθούν στις πιο κάτω κατηγορίες: εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα, ακαρεοκτόνα, νηματωδοκτόνα και τρωκτικοκτόνα. Η δραστηριότητά τους ποικίλει ανάλογα με την χημική ομάδα στην οποία ανήκουν.

Το πλήθος των παρασιτοκτόνων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες, ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και κυριότερες απ' αυτές είναι:

- α) Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
- β) Οργανοφωσφορικοί εστέρες
- γ) Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα και οι εστέρες τους
- δ) Ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών
- ε) Ενώσεις της ομάδας των ουριών
- στ) Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες
- ζ) Φερομόνες
- η) Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu κ.α.

Οι γενικές κατηγορίες των διαφόρων κατατάξεων παρέχουν μια ευκολία



στην συνολική ταξινόμηση όλων των φυτοφαρμάκων. Η δραστική ουσία ή οι ουσίες των παρασιτοκτόνων βρίσκονται σε μορφή σκόνης ή πυκνού διαλύματος που πρέπει πριν χρησιμοποιηθεί να αραιωθεί σε κάποιο διαλύτη ή αδρανές υλικό. Στην περιπτώση των διαλυμάτων ή μιγμάτων το μέγεθος της τοξικότητας ελαττώνεται και εξαρτάται από τον βαθμό αραιώσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4. Κύρια χαρακτηριστικά των επαγγελματικών ασθενειών σε χρήστες παρασιτοκτόνων.

1. Επίδραση στο κεντρικό νευρικό σύστημα
 2. Δερματίτιδες, εγκαύματα και άλλες δερματικές ασθένειες
 3. Στομαχικές διαταραχές και ελαφρές δηλητηριάσεις
 4. Αδυναμία, ζαλάδες, παράλυση των κάτω άκρων
 5. Βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα, ερεθισμός βρόγχων και πνευμόνων
 6. Επίδραση στην λειτουργία του συκωτιού και των νεφρών
 7. Συσσώρευση στο αίμα πολλών τοξικών μεταβολιτών
 8. Μεταλλαξιγόνος και καρκινογόνος δράση (επίδραση σε αναπτυσσόμενα έμβρυα)
 9. Διάφοροι καρκίνοι (προστάτη, στομάχου, λέμφωμα, οισοφάγου, πνευμόνων, στόματος, δέρματος και αναπνευστικού συστήματος)
 10. Αναστολή πολλών βιολογικών λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος
 11. Συνεργική δράση πολλών παρασιτοκτόνων με το κάπνισμα και τα οينوπνευματώδη.
-

α) Οργανοχλωριομένα εντομοκτόνα

Τα οργανικά χλωριομένα εντομοκτόνα είναι νευροτοξικά, θανατώνουν δηλαδή τα έντομα επιδρώντας στο νευρικό τους σύστημα. Ο ακριβής τρόπος (μηχανισμός) της τοξικής τους δράσης δεν είναι πλήρως γνωστός για αρκετές απ' αυτές τις ενώσεις. Μερικές από αυτές ενεργοποιούνται μέσα στο σώμα των εντόμων, των θηλαστικών, των μικροοργανισμών, των φυτών ή στο έδαφος, κυριώς με οξειδωση.

Η τοξικότητά τους για τα έντομα και τα θερμόαιμα ζώα ποικίλει. Είναι από τα σταθερότερα χημικά οργανικά εντομοκτόνα. Τα πιο πολλά εναποτίθενται και συσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό των εντόμων και των άλλων ζώων

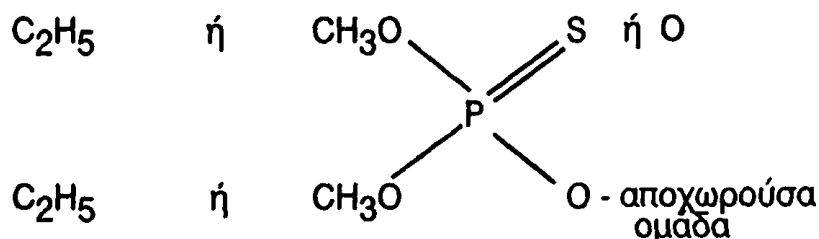


και στο σικότι των ανώτερων σπονδυλωτών, όπου μένουν σχεδόν αναλλοίωτα για αρκετό χρόνο. Η αθροιστική αυτή ιδιότητα, η σχετικά εύκολη είσοδος τους από το δέρμα και η χημική τους σταθερότητα, δημιουργούν κινδύνους για τον άνθρωπο και το ωφέλιμο περιβάλλον. Η εισαγωγή και διάθεση στην κατανάλωση των πιο επικίνδυνων μελών αυτής της ομάδας έχει απαγορευθεί και στην Ελλάδα, ενώ επιτρέπεται η χρήση ορισμένων με περιορισμούς.

Υπάρχουν σήμερα αρκετές αποδείξεις ότι τα χλωριομένα εντομοκτόνα διατηρούνται στο έδαφος και στο νερό για χρόνια ή δεκαετίες και ότι η συγκέντρωσή τους από μέρη στο τρισεκατομμύριο (ppb) στο υδάτινο περιβάλλον, μπορεί να βιομεγεθυνθεί 10^5 - 10^7 φορές στους ιστούς των ψαριών, των πουλιών και των θηλαστικών και να φτάσει σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) στους ιστούς του ανθρώπου.

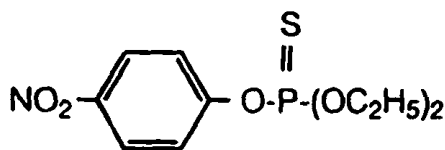
β) Οργανοφωσφορικοί εστέρες

Οι οργανοφωσφορικοί εστέρες έχουν γενικό χημικό τύπο:

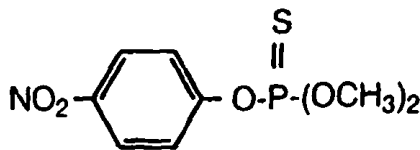


Οι χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι σάραντα και τα συνθετικά προϊόντα τους με εντομοκτόνο δράση φτάνουν τα 1000.

Το περισσότερο χρησιμοποιούμενο μέλος αυτής της κατηγορίας είναι το parathion και το ανάλογο του methyl parathion με τύπους:



Parathion



Methyl parathion



Τα μισά περίπου οργανικά εντομοκτόνα ανήκουν στην ομάδα των οργανοφωσφορικών. Είναι ενώσεις μεγάλης τοξικότητας, σχετικά ασταθή σε αλκαλικό περιβάλλον και έχουν μικρό βαθμό βιοσυσσώρευσης. Τα υπολείμματά τους στα τρόφιμα προκαλούν χρόνιες δηλητηριάσεις.

Τα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας αυτής απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα και μεταφέρονται στο αίμα και στους ιστούς του ανθρώπινου σώματος.

Η κύρια δράση τους είναι ότι παρεμποδίζουν (δεσμεύουν) το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση. Αποτέλεσμα αυτής της παρεμπόδισης είναι η περίσσεια ακετυλοχολίνης και συνεπώς η μη κανονική λειτουργία του νευρικού συστήματος.

γ) Καρβαμιδικά και θειοκαρβαμιδικά παρασιτοκτόνα

Είναι οι εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος. Εισέρχονται στο σώμα των εντόμων όπως και τα οργανοφωσφορικά. Ο τρόπος δράσης τους είναι κυρίως χολινεργικός, δηλαδή παρεμποδίζουν την ακετυλοχολινεστεράση κατά τρόπο ανάλογο με τα οργανοφωσφορικά. Υπάρχουν πάνω από 50 ενώσεις στην κατηγορία αυτή των παρασιτοκτόνων. Αντικατέστησαν σε πολλές περιπτώσεις τα χλωριομένα εντομοκτόνα εξ αιτίας της μικρής υπολειμματικότητάς τους (υδρολύονται στο έδαφος και στο αλκαλικό υδατικό περιβάλλον). Είναι όμως πολύ τοξικά για τις μέλισσες και τα ψάρια και μερικά απ' αυτά πολύ τοξικά για τον άνθρωπο.

δ) Χλωρο-S-τριαζίνες

Οι τριαζίνες είναι τα κυριότερα ζιζανιοκτόνα των οποίων η χρήση στην γεωργία συνεχώς αυξάνει. Αν και το Simazine είναι η πρώτη s-τριαζίνη που συντέθηκε το 1855, οι s-τριαζίνες, χρησιμοποιήθηκαν σαν ζιζανιοκτόνα για πρώτη φορά το 1956. Οι ενώσεις αυτές σε υδατικά διαλύματα συμπεριφέρονται σαν βάσεις.

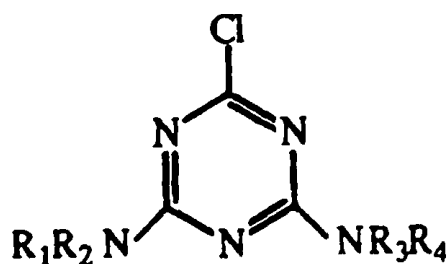


$$pK_a = \log \left(\frac{[RH^+]}{[R]} \right) + pH$$



όπου: R είναι η μοριακή μορφή της τριαζίνης, H^+ είναι υδρογονοκατιόν, RH^+ είναι η κατιονική μορφή της τριαζίνης, pK_a είναι ο λογάριθμος της όξινης σταθεράς με αντίθετο πρόσημο.

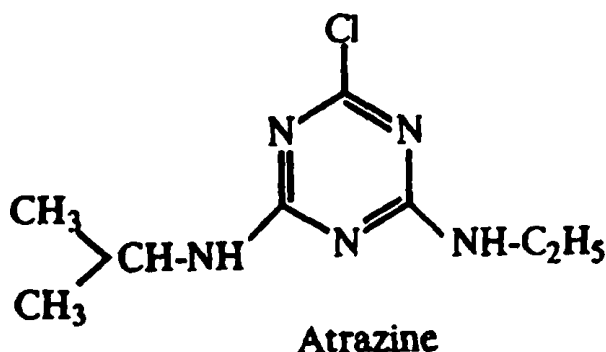
Οι χλωριωμένες S-τριαζίνες έχουν γενικό τύπο:



όπου: R_1, R_2, R_3, R_4 είναι αλκυλοομάδες, όμοιες ή διαφορετικές μεταξύ τους ή υδρογόνο.

Το pK_a παριστά το pH στο οποίο το ήμισυ των μορφών στο διάλυμα είναι σε μοριακή κατάσταση και το ήμισυ σε κατιονική. Επειδή οι ιονικές μορφές είναι πιο ευδιάλυτες από τις μοριακές, τα βασικά φυτοφάρμακα έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε χαμηλά pH απ' ό τι στα ουδέτερα.

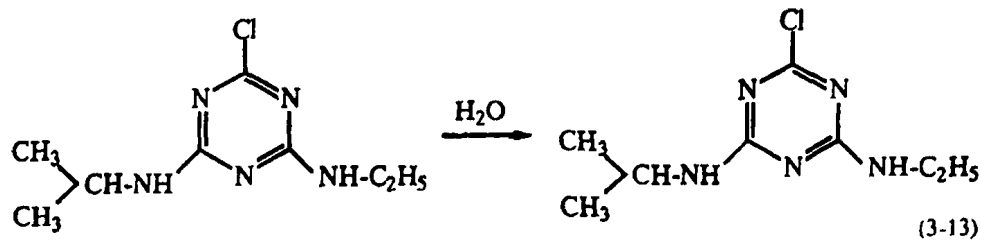
Το atrazine (2-χλωρο-4(αιθυλαμινο)-6-ισοπροπυλάμινο, S-τριαζίνη) είναι το πιο σημαντικό μέλος αυτής της ομάδας των ζιζανιοκτόνων.



Σε υδατικά διαλύματα θεωρείται σχεδόν μη πτητική, σταθερότατη ένωση και μη μεταβαλλόμενη από το φώς.

Η διαλυτότητά της στο νερό είναι 30-35ppm σε $20^\circ C$ και θεωρείται μεγάλη έναντι των άλλων ομάδων ζιζανιοκτόνων. Παρουσία υγρασίας αρχίζει η υδρόλυση της με κύριο προϊόν την 2-υδροξυ-4,6-δισ(αλκυλάμινο)-S-τριαζίνη.

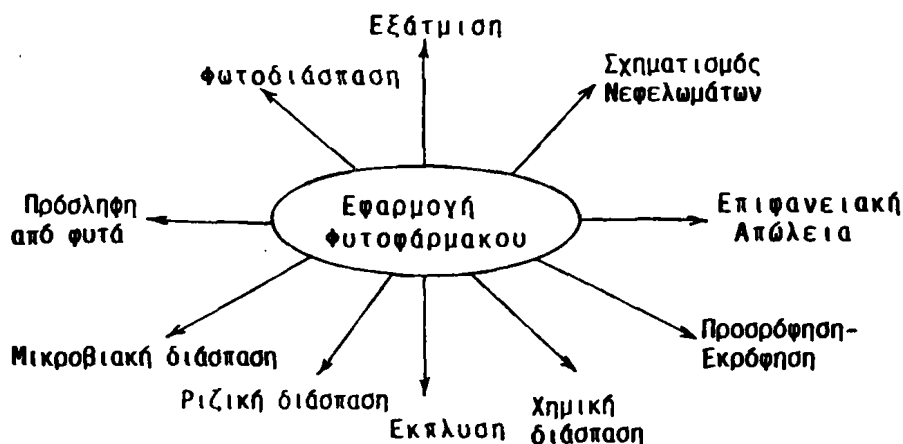




Το atrazine είναι ζιζανιοκτόνο “διασυστηματικό” που κινείται ανοδικά μέσα στα φυτά. Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι προκαλεί μεταλλαξιογόνα και αρκετά παθογενετικά φαινόμενα στους ζωικούς οργανισμούς. Οι συγκεντρώσεις στα υδατικά συστήματα κατά την χρήση του κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε 1,6 ppm. Έχει οξεία στοματική (ΑΟ) LD₅₀ 3100 (mg/Kg). Τα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης του σε γεωργικά προϊόντα κυμαίνονται σε 0,02-15ppm.

3.4.1. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Τα φυτοφάρμακα, μετά την εφαρμογή τους, στα φυτά ή στο έδαφος υφίστανται μια σειρά διαδικασιών φυσικών, χημικών και βιολογικών (υδρόλυση, οξείδωση, διάσπαση, μεταφορά, εξάτμιση, ριζική πρόσληψη από τα φυτά κ.α) και αρχίζουν να ρυπαίνουν το έδαφος, τα νερά των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών, εμφανίζονται σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα, το γάλα και τα λιπαρά μέρη του ανθρωπίνου σώματος όπως έχει αναφερθεί.



Σχήμα 3.8. Οι διαδικασίες που επιδρούν στην τύχη φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5. Η τοξικότητα μερικών φυτοφαρμάκων

| Φυτοφάρμακο | Τύπος | Στοματική | Δερματική | Πουλιά/μέλισσες | Ψάρια |
|--------------------|-------|-----------|-----------|-----------------|-------|
| Acephate | I | X | X | - | X |
| Aldicarb | I | XXX | XXX | XXX(B)(HB) | XX |
| Alphamethrin | I | XX | X | O(B)XX(HB) | XXX |
| Aminotriazole | H | X | X | - | X |
| Atrazine | H | X | X | - | X |
| Carbaryl | I | X | X | XXX(HB)X(B) | X |
| Chlorfluazuron | I | X | X | O(HB)X(B) | X |
| Chlorpyrifos | I | XX | X | XXX(HB) | XXX |
| Chlorthal dimethyl | H | X | X | - | - |
| Cyfluthrin | I | X | X | X(B)XXX(HB) | X |
| Cyhalohrin | I | X | X | X(B)(HB) | XXX |
| Cypermethrin | I | XX | X | O(B)XXX(HB) | XXX |
| Deltamethrin | I | XX | X | XX(B)(HB) | XXX |
| Demeton-S-methyl | I | XX | XX | - | XX |
| Dicofol | I | XX | X | O(HB) | XXX |
| Dimethipin | D | X | X | - | - |
| Dimethoate | I | XX | XX | XXX(HB) | X |
| Diquat | H | XX | XX | - | O |
| Disulfoton | I | XXX | XXX | - | XX |
| Diuron | H | X | X | - | O |
| DSMA | H | X | X | - | - |
| Endosulfan | I | XX | XX | - | XXX |
| Endothal | D | XX | - | - | X |
| Esfenvalerate | I | XX | X | XXX(HB) | XXX |
| Ethephon | D | X | X | - | X |
| Fenvalerate | I | XX | X | XXX(HB) | XXX |
| Fluazifop | H | X | X | X(B)(HB) | XX |
| Fluometuron | H | X | X | - | - |
| Fluvalinate | I | XX | X | O(B)(HB) | XXX |
| Formothion | I | XX | X | - | X |



3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

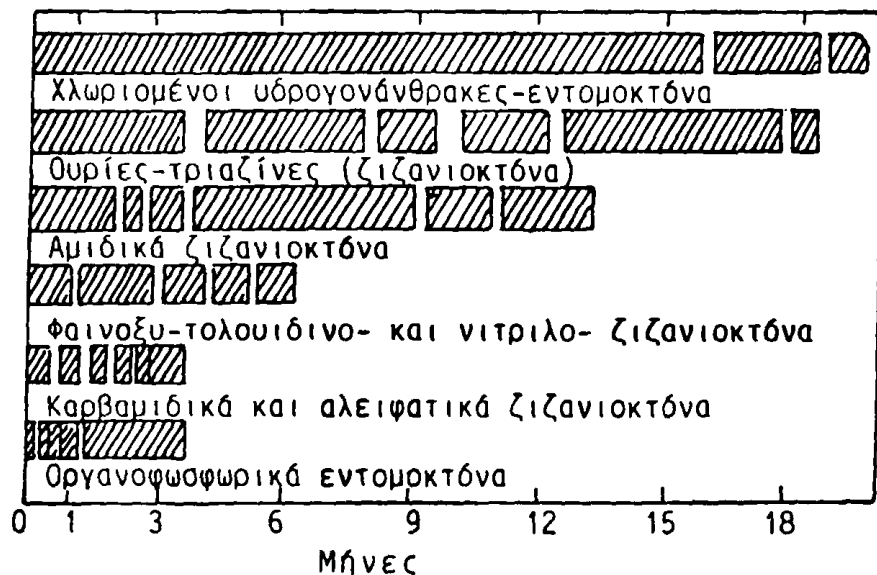
| | | | | | |
|--------------------|----|-----|-----|-------------|-----|
| Clyphosate | H | X | X | - | O |
| Haloxypop | H | X | X | X(B)(HB) | X |
| Methomyi | lb | XXX | X | XXX(HB) | XX |
| Monocrotophos | I | XXX | XX | XXX(HB)(B) | X |
| MSMA | H | XX | X | - | - |
| Omethoate | I | XXX | XX | - | X |
| Paraquat | H | XX | XX | - | O |
| Parathion methyl | I | XXX | XXX | XXX(HB) | XX |
| Pendimethalin | H | X | X | - | XX |
| Permethrin | I | XX | X | XX(HB) | XX |
| Phenisophan | H | X | X | - | - |
| Phorate | I | XXX | XXX | XXX(B)(HB)Q | XXX |
| Piperonyl bytoxide | | | | | |
| Profenofos | I | XX | X | XXX(B)(HB) | XXX |
| Prometryne | H | X | X | - | XX |
| Sethoxydim | H | X | X | - | - |
| Sodium chlorate | D | X | X | - | O |
| Sulprofos | I | XX | XX | - | X |
| Thidiazuron | D | X | X | - | - |
| Thiodicarb | I | XX | X | XX(B)(HB) | X |
| Thiometon | I | XX | X | - | - |
| Trifluralin | H | X | X | - | XX |
| 2,2-DPA | H | X | X | - | O |

Διάφορες πηγές
D= Αποφυλλωτικό
H= Ζιζανιοκτόνο
I= Εντομοκτόνο
b= Επικίνδυνο
- = Δεν υπάρχουν
πληροφορίες

Κατάταξη σύμφωνα με τον πίνακα 2.6
XXX = Υψηλή τοξικότητα
XX = Τοξικό
X = Λίγο τοξικό
O = Μη τοξικό



3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



Σχήμα 3.9. Η παραμονή των κυριωτέρων κατηγοριών φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Κάθε ράβδος παριστάνει μία ή περισσότερες κατηγορίες φυτοφαρμάκων. Το μήκος κάθε ράβδου παριστά τον χρόνο που απαιτείται για 75-100% καταστροφή του φυτοφαρμάκου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6. Φυτοφάρμακα που έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια νερά χωρών της Ευρώπης (πηγή: CEC-Report on pesticides in ground and drinking water, 1992).

| | |
|---------------------|--------------------|
| Alachlor | Fenitrothion |
| Aldicarb | Fluazifop |
| Aldicarb suphone | Fluazifop-butyl |
| Aldicarb sulphoxide | Folpet |
| Aldrin | HCH/Lindane |
| Amitrole | Heptachlor epoxide |
| Atrazine | Hexachlorobenzene |
| Azinphos ethyl | Hexazinone |
| Azinphos methyl | Ioxynil |
| BAM | Iprodione |
| Bentazone | Isoproturon |
| Benthiocarb | Lenacil |
| Bromacil | Linuron |
| Bromoxynil | Malathion |

3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

| | |
|------------------------------|----------------------------|
| Captan | MCPA |
| Captofol | MCPB |
| Carbendazim | MCPP (mecoprop) |
| Carbetamide | Metachlor |
| Chloroallyl alcohol | Metalaxyl |
| 4-chloro-2-methyl phenol | Metazochlor |
| Chlorpyrifos | Metamitron |
| Chlorthalonil | Methabenzthiazuron |
| Chlortoluron | Methidathion |
| Clopyralid | Metoxuron |
| Cyanazine | Metribuzin |
| 2,4-D | MIT |
| Dalapon | Molinate |
| Desethyl atrazine | Monuron |
| Desethyldeisopropyl atrazine | Parathion |
| Desethylterbuthylazine | Parathion ethyl |
| Desisopropyl atrazine | Parathion methyl |
| DDT (+metabolites) | Phorate |
| Diazinon | Phosalone |
| Dicamba | Procimidone |
| Dichlobenil | Prometryn |
| 2,4-Dichlorophenol | Propanil |
| 1,2-Dichloropropene | Propazine |
| 1,3-Dichloropropane | Propiconazol |
| Dichloropropene | Simazine |
| 1,3-Dichloropropene | 2,4,5-T |
| Dichlorovos | TCA (trichloroacetic acid) |
| Dichlorprop | Terbufos |
| Dieldrin | Tebuthylazine |
| Difelnoquat | Terbutryn |
| Dimethoate | 2,4,5-TP |
| Dinoterb | Trichlopyr |
| Diuron | 1,2,3-Trichloropropane |
| 2,4-DP | Triallate |
| endosulphan | Vinclozolin |



ΠΙΝΑΚΑΣ 3.7. Δραστικά συστατικά των φυτοφαρμάκων για τα οποία υπάρχουν ενδείξεις ότι προκαλούν καρκινογένεση στον άνθρωπο.

1. Ισχυρές ενδείξεις

Alachlor (Lasso)
Cadmium compounds
Captatol (Difolitan)
Captan
Chlordimeform
Chlorothalonil
Carbon tetrachloride
Dibromochloropropane (DBCP)
Ethylene Dibromide (EDB)
Ethylene Oxide
Folpet
Inorganic Arsenic*
Methylene chloride
Nitroten (TOK)

2. Μέσες ενδείξεις

Aldrin
Chlordane
Coal tar
Creosote
2,4-D
1,3-Dichloropropene

Dieldrin
EDBCs (maneb, mancozeb,
zined, matiram, nabam, amobam)
Endrin
Formaldehyde
Heptachlor
Maloic hydrazide-ethanolamine salt
Pentachlorophenol
Toxaphene

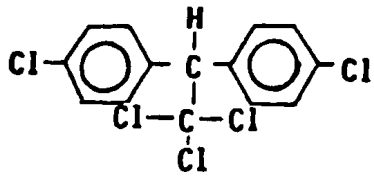
3. Ασθενείς ενδείξεις

Chlordecone (Kepone)
Daminozide (Alar)
Diallate (Avadex)
1,2-Dichloropropane
Dimethoate
Igran (Terabutryn)
Oxadiazon (Ronstar)
Paraquat
Pemiethrin (Ambush, Pounce)
Profiuralin (Tolban)
Pronamide (Kerb)
Sulfallate (Vegadex)
1,1,1-Trichloroethane
Trillate (Far Go)

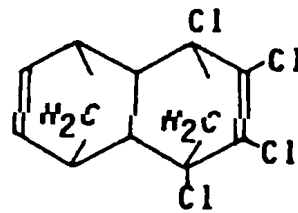
Πηγή: CDFA (8/86) Ενδείξεις για καρκινογένεση στον άνθρωπο, από επιδημιολογικές μελέτες.



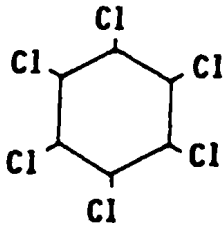
3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



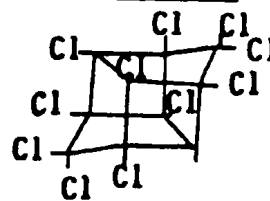
DDT



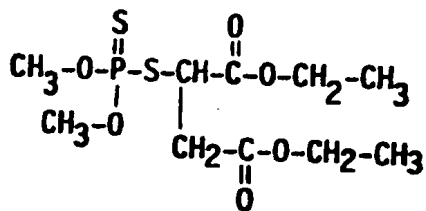
Aldrin



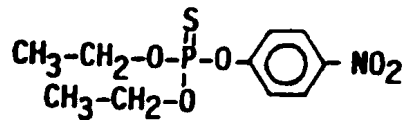
Lindane



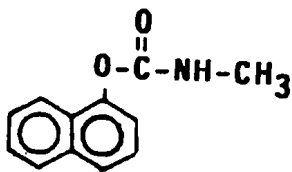
Mirex



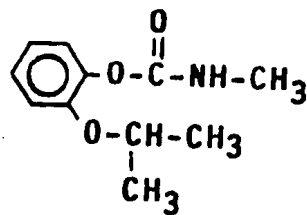
Malathion



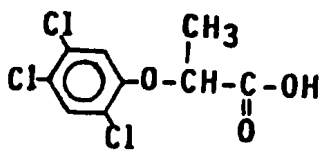
Parathion



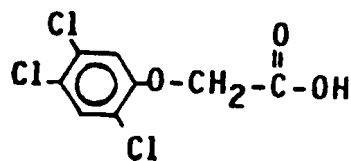
Carbaryl



Baygon



Silvex



2,3,5-T



3.5. Φαινόλες

Οι φαινόλες είναι τα υδροξυπαράγωγα των αρωματικών υδρογο-νανθράκων. Η φαινόλη είναι από τις πιο ενδιαφέρουσες και ευρέως χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις για την παραγωγή φυτοφαρμάκων, χρωμάτων, αντιοξειδωτικών φαρμακευτικών προϊόντων, πρόσθετων σε πετροχημικά προϊόντα, πολυουρεθανών, φαινυλο-φαρμαλδεϋδικών ρητινών, πλαστικοποιητών, τασενεργών ουσιών και εκρηκτικών.

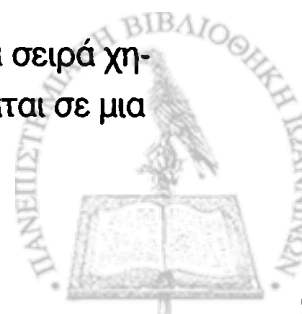
Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης είναι οι βιομηχανίες πετρελαιοειδών (petroleum refining), βιομηχανίες χάρτου, βιομηχανίες ξύλου και τα γεωργικά φάρμακα (παρασιτοκτόνα) τα οποία σε συνθήκες περιβάλλοντος διασπώνται σε φαινολικές ενώσεις (σχήματα 3.10 και 3.11).

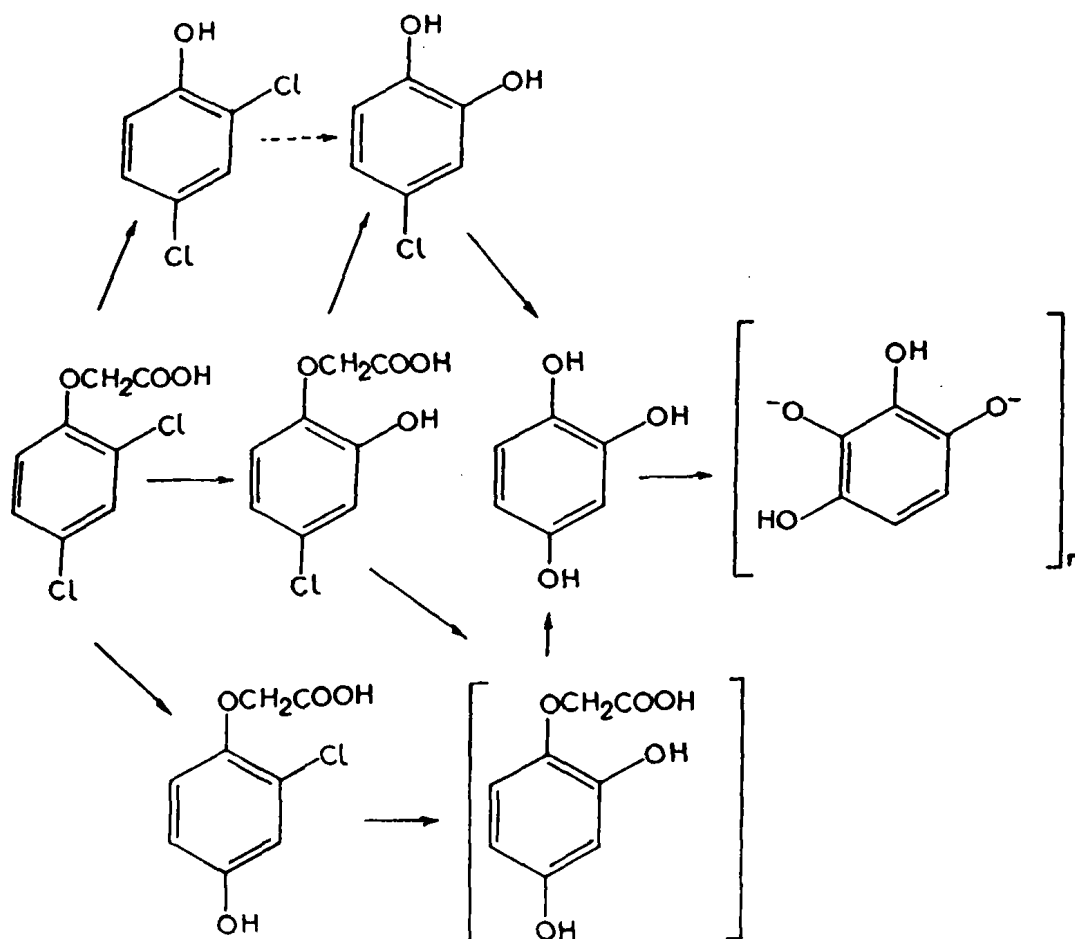
Μερικές φαινολικές ενώσεις χρησιμοποιούνται απ' ευθείας σαν φυτοφάρμακα και συντηρητικά ξυλείας (πενταχλωροφαινόλη PCP, τετραχλωροφαινόλες). Φαινολικές ενώσεις είναι και μερικά φυσικά συστατικά του ξύλου τα οποία συμβάλουν στον σχηματισμό του πολυμερούς λιγνίνη, μιας ουσίας αρωματικής, υψηλού μοριακού βάρους, η οποία σχηματίζεται με ενζυμικό πολυμερισμό των υδροξυ-αρυλο-προπενυλικών αλκοολών. Η φυσική έκπλυση των προϊόντων του ξύλου είτε από την βροχή είτε από τεχνική διάβρωση απελευθερώνει την λιγνίνη στο περιβάλλον η οποία υπόκειται σε παραπέρα διάσπαση σε φαινολικά παράγωγα.

Οι φαινολικές ενώσεις είναι σχετικά πολικές ενώσεις, πτητικές και σχετικά διαλυτές στο νερό. Η διαλυτότητά τους μειώνεται όσο αυξάνει ο αριθμός των υποκαταστατών τους (πίνακας 3.8).

Αποτέλεσμα των εξαιρετικά ακραίων χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των φαινολών είναι μια μεγάλη ποικιλία διαφορετικών συμπεριφορών από κάθε υποκατεστημένο παράγωγο. Έτσι η φαινόλη και τα μονο-υποκατεστημένα παράγωγα της μεταφέρονται εύκολα από νερό στο περιβάλλον και παρουσιάζουν μεγάλη συσσώρευση στα ιζήματα βιοτόπων. Αντίθετα τα πολυυποκατεστημένα παράγωγα των φαινολών και ιδιαίτερα η πενταχλωροφαινόλη παρουσιάζει μικρή μεταφορά από το νερό, προσροφάται έντονα στην οργανική ύλη του εδάφους όπου παραμένει σταθερή μεγάλα χρονικά διαστήματα και βιοσυσσωρεύεται στο λιπώδη ιστό των ζώων.

Οι φαινολικές ενώσεις στο φυσικό περιβάλλον υφίστανται μια σειρά χημικών και βιολογικών δράσεων. Η πενταχλωροφαινόλη φωτοδιασπάται σε μια





Σχήμα 3.10. Φωτόλυση του 2,4-D στο έδαφος.

μεγάλη σειρά φαινολικών παραγώγων στο υδατικό περιβάλλον. Ανάλογα παράγωγα σχηματίζονται και με μεταβολισμό του ζιζανιοκτόνου 2,4-D παρουσία φωτός (σχήμα 3.10) στο έδαφος.

Οι χλωροφαινόλες στον αέρα είναι ενώσεις που προκαλούν ερεθισμό των ματιών και του δέρματος και έχει αναφερθεί ότι δόσεις τεχνικού προϊόντος προκαλούν βλάβες στο συκώτι, και απλαστική "ανεμία". Η φαινόλη είναι τοξική στα κύτταρα "in vitro" επειδή μετουσιώνει τις πρωτεΐνες. Επίσης θεωρείται ύποπτη για πρόκληση και συμβολή στην καρκινογένεση.

Η "Environmental Protection Agency, EPA-USA" σε οδηγία της για την προστασία του περιβάλλοντος το 1978, περιέλαβε φαινολικές ενώσεις μεταξύ των κυριότερων ρυπαντών για τα νερά σε βιομηχανικές περιοχές (πίνακας 3.9).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.8. Ιδιότητες μερικών νιτρο- και χλωρο-υποκατεστημένων φαινόλων.

| Ενωση | Διαλυτότητα στο νερό ppm | pKow | pKa |
|-----------------------|--------------------------|------|------|
| Φαινόλη | 93.000 | 1.46 | 9.92 |
| 2-χλωρο-φαινόλη | 28.000 | 2.17 | 8.52 |
| 2,4-δichλωροφαινόλη | 4.500 | 2.75 | 7.90 |
| 2,4,6-τριχλωροφαινόλη | 800 | 3.38 | 5.99 |
| πενταχλωροφαινόλη | 14 | 5.01 | 4.74 |
| 2-νιτροφαινόλη | 2.100 | 1.76 | 7.22 |
| 4-νιτροφαινόλη | 16.000 | 1.91 | 7.15 |
| 2,4-δινιτρο-φαινόλη | 5.600 | 1.53 | 4.09 |

pKow = συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη και νερό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.9. USEPA Κατάλογος ρυπαντών προτεραιότητας-Οργανικές ενώσεις παραλαμβανόμενες με όξινη εκχύλιση (φαινόλες).

| | |
|-----------------------------|-------------------------|
| Φαινόλη | 4-χλωρο-3-μεθυλ-φαινόλη |
| 2-νιτροφαινόλη | 2-χλωροφαινόλη |
| 4-νιτροφαινόλη | 2,4-δichλωροφαινόλη |
| 2,4-δινιτροφαινόλη | 2,4,6-τριχλωροφαινόλη |
| 4,6-δινιτρο-2-μεθυλ-φαινόλη | 2,4-διμεθυλ-φαινόλη |
| πενταχλωροφαινόλη | και ολικές φαινόλες |

Οι φαινόλες και τα παράγωγά τους προσλαμβάνονται πολύ γρήγορα από τα υδροχαρή φυτά (10-20 λεπτά). Η πρόσληψή τους από τα οστρακοειδή και τα ψάρια γίνεται τόσο απ' ευθείας από το νερό όσο και από τις τροφές. Οι συντελεστές βιοσυσσώρευσης ποικίλουν και χαρακτηριστικές τιμές είναι 15.000 για την φαινόλη, 770 για την πενταχλωροφαινόλη και 1.850 για την 2,4,5-τριχλωροφαινόλη. Στον πίνακα 3.10 δίνονται στοιχεία για την τοξικότητα των φαινόλων σε φυτά, οστρακοειδή και ψάρια.

Τέλος αναφέρεται ότι η φαινόλη, παρόλο που προκαλεί μεταλλάξεις σε



διάφορα βακτήρια, δεν είναι καρκινογόνος ούτε τερατογόνος ένωση. Το ίδιο ισχύει και για τις χλωροφαινόλες στις οποίες όμως η αναπόφευκτη παρουσία ιχνών διοξίνης το αποκλείει.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.10. Τοξικότητα (mgL^{-1} , 96-h LD_{50}) φαινολών για υδροχαρή φυτά, οστρακοειδή και ψάρια.

| Ενωση | Αλγη | Οστρακοειδή | Ψάρια |
|---------------------------|---------|-------------|-----------|
| 2-χλωροφαινόλη | 500 | 4.4-8.2 | 8.1-58.0 |
| Φαινόλη | 10-30 | 16.4-36.4 | 4.2-1.7 |
| 2,4,6-Τριχλωροφαινόλη | 5.9 | 0.3-2.7 | 0.3-9.0 |
| 2,4,5-Τριχλωροφαινόλη | 1.2 | 0.4-2.7 | 0.4-0.9 |
| 2,3,4,6-Τετραχλωροφαινόλη | 0.6 | 0.1-0.3 | 0.1-0.5 |
| Πενταχλωροφαινόλη | 1.0-2.7 | 0.1-5.1 | 0.006-1.7 |

3.6. Πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι πολυκυκλικοί ή πολυπυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic or polynuclear aromatic hydrocarbons-PAHs) αποτελούν μια από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες ρυπογόνων ουσιών του περιβάλλοντος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτές οι ενώσεις έχουν μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Η δομή των κοινών ενώσεων φαίνεται στον πίνακα 3.11.




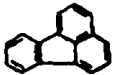
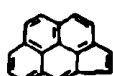
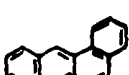
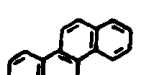
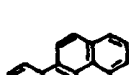
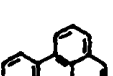
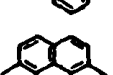
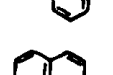
Οι κυριότεροι PAHs είναι αυτοί που έχουν από 2-8 αρωματικούς δακτυλίους. Ο αριθμός και η θέση των δακτυλίων καθώς και ο αριθμός ή θέση και η φύση των υποκαταστατών που υπάρχουν στο βασικό κυκλικό σύστημα, επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά και τις αλληλεπιδράσεις τους με τα βιολογικά συστήματα. Οι PAHs σχηματίζονται από την πυρόλυση υδρογονανθράκων στους 700°C ή κατά την απλή καύση. Καθώς οι διαδικασίες αυτές είναι πολύ διαδομένες, οι PAHs ανιχνεύονται σ' όλα τα μέρη του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα στα καυσαέρια των αυτοκινήτων, στην ιπτάμενη τέφρα, στα αερολύματα διαφόρων βιομηχανιών κ.α. Εξάλλου έχει διαπιστωθεί ότι το τηγάνισμα, το ψήσιμο και κυρίως το κάπνισμα των τροφών είναι σημαντικές διεργασίες σχηματισμού PAHs. Π.χ. το



κρέας ψημένο στα κάρβουνα μπορεί να περιέχει μέχρι 50 µg βενζο[α]πυρένιο kg^{-1} . Τέλος 1000 περίπου PAHs μαζί με αζωτούχα και ετεροκυκλικά παράγωγά τους έχουν ανιχνευθεί στον καπνό του τσιγάρου.

Από τις σημαντικότερες βιομηχανικές πηγές των PAHs στην ατμόσφαιρα και στο νερό είναι η βιομηχανία πετρελαίου. Ο σχηματισμός των

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.11. Η δομή μερικών χαρακτηριστικών PAHs και η καρκινογόνος δραστηρότητά τους σε πειραματόζωα (0=μη δραστικό, +=δραστικό, ++=πολύ δραστικό).

| <u>Συντακτικός τύπος</u> | <u>Όνομα</u> | <u>Καρκινογόνος δράση</u> |
|---|-------------------------|---------------------------|
|  | Φαινανθρένιο | 0 |
|  | Ανθρακένιο | 0 |
|  | Πυρένιο | 0 |
|  | Φθορονθρένιο | 0 |
|  | Κυκλοπεντα(γ,δ) πυρένιο | 0 |
|  | Βενζο(α)πυρένιο | 0 |
|  | Χρυσένιο | 0/+ |
|  | Βενζο(α)πυρένιο | ++ |
|  | Βενζο(ε)πυρένιο | 0+ |
|  | Βενζο (η, θ) περυλένιο | +u |
|  | Κορωνένιο | 0/+ |



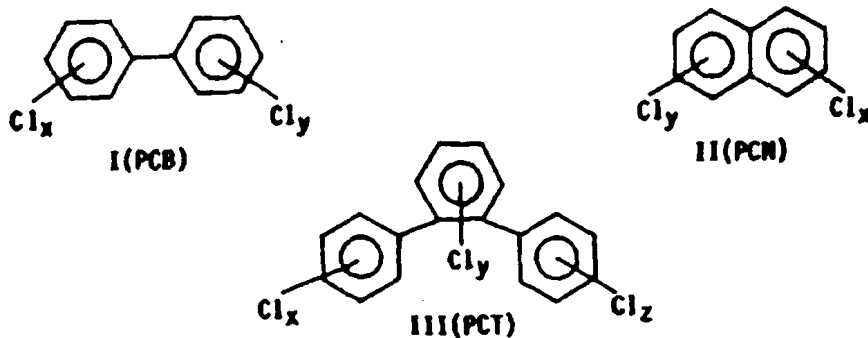
PAHs λαμβάνει χώρα κατά την αναγέννηση του καταλύτη, στη διαδικασία καταλυτικής διάσπασης των προϊόντων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καυσίμων ή την παραγωγή ασφάλτου.

Οι PAHs παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα και σε αρκετές περιπτώσεις προκύπτουν πιο επιβλαβή προϊόντα. Οι πιο χαρακτηριστικές από τις αντιδράσεις αυτές είναι:

1. Απορροφούν έντονα την ακτινοβολία UV (μήκος κύματος 300-420nm) και φωτοοξειδώνονται προς ενδοϋπεροξειδία, δiones και άλλες καρβοξυλικές ενώσεις.
2. Αντιδρούν με τα οξείδια του αζώτου και δίδουν νιτροπαράγωγα με μεταλλαξιογόνες ιδιότητες.
3. Αντιδρούν με το όζον προς σχηματισμό οξειδίων π.χ. το βενζο[α]πυρένιο-4,5-οξείδιο, ισχυρό μεταλλαξιογόνο.
4. Αντιδρούν με τα οξείδια του θείου και το H_2SO_4 και ιδιαίτερα οι προσροφημένοι PAHs στα αιωρούμενα σωματίδια.
5. Τέλος αντιδρούν με ρίζες, υπεροξειδία και άλλα οξειδωτικά και σχηματίζουν κινόνες, ενώσεις με καρκινογόνο δράση.

3.7. Πολύχλωριωμένες αρωματικές ενώσεις

Μια μεγάλη κατηγορία χλωριωμένων αρωματικών ενώσεων είναι τα πολυχλωριωμένα διαφαινύλια (polychlorinated diphenyls-PCBs) του τύπου I, τα π-διχλωριωμένα ναφθαλένια (polychlorinated naphthalenes-PCNs) του τύπου II, και τα πολυχλωριωμένα τριφαινύλια (polychlorinated triphenyls-PCTs) του τύπου III.



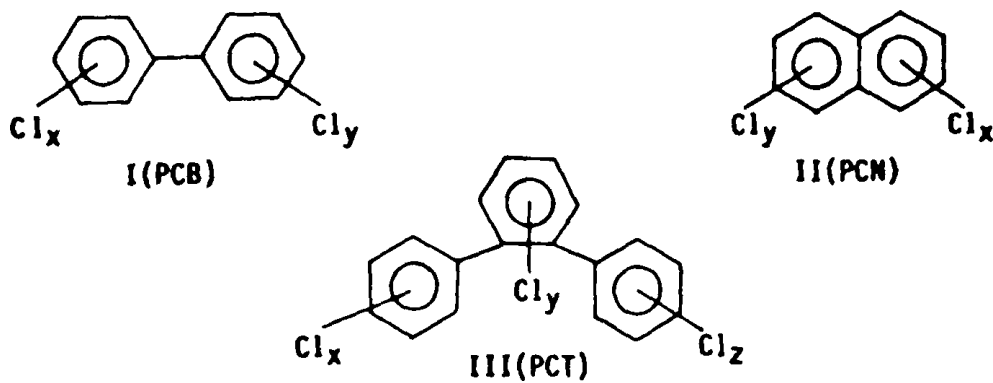
Τα πολυχλωριομένα διφαινύλια (PCBs) παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον σε διάφορες εφαρμογές λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους όπως η θερμική και χημική σταθερότητα και η πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους.

Χρησιμοποιούνται κυρίως ως ψηκτικά και μονωτικά μετασχηματιστών και πυκνωτών υψηλής τάσης, βερνίκια και πρόσθετα για την ευκαμψία μονωτικών υλικών. Ανάλογες είναι και οι εφαρμογές των PCNs και PCTs αλλά σε μικρότερη κλίμακα.

Οι παραπάνω εφαρμογές αποτελούν και τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι ενώσεις αυτές είναι ελάχιστα διαλυτές στο νερό και προσροφούνται ισχυρά από τα αιωρούμενα σωματίδια και τα ιζήματα. Επίσης είναι σταθερότατες σε συνθήκες περιβάλλοντος καθώς και στην χημική οξείδωση και θερμική διάσπαση.

Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα ιζήματα και στους λιπώδεις ιστούς των ζωικών οργανισμών και ιδιαίτερα των ανώτερων.

Η τοξικότητα των PCBs, PCNs και PCTs εξαρτάται από το είδος και το ισομερές. Όσον αφορά τα PCBs είναι γνωστό ότι αυτές οι ενώσεις δρουν συνεργιστικά με τα παρασιτοκτόνα και τα βαρέα μέταλλα. Π.χ. έχει διαπιστωθεί ότι τα PCBs και το DDT ενεργοποιούν στο ήπαρ των πτηνών ένζυμα, τα οποία μετατρέπουν σε υδιατοδιαλυτή μορφή τα οιστρογόνα, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται εύκολα από το σώμα.



Βιβλιογραφία

- Αλμπάνης, Τ.**, "Μελέτη της υδρόλυσης, της προσρόφησης και της διάσπασης των φυτοφαρμάκων σε φυσικά υποστρώματα", Διδακτορική διατριβή, Ιωάννινα 1987.
- Aly, O.M. and M.A.EI-Did**, "Fate of Organic Pesticides in the Aquatic Environment", Ed. F.F. Gould, Advances in Chemistry Series III", ACS, Washington DC, 1972, pp. 210-243.
- Baily, R.A.**, "Chemistry of the Environment", Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- Γενική Γραμματεία Νέας Γενειάς**, Δίκτυο δράσης για τα φυτοφάρμακα, "Φυτοφάρμακα", Αθήνα 1990.
- Carson, R.**, "Silent Spring", Houghton Mifflin, Cambridge, 1962.
- Crosby, G.D.**, "Fate of Organic Pesticides in the Aquatic Environment", Advances in Chemistry, Series III, ACS, Washington DC, 1972, pp. 173-188.
- Freedman, B.**, "Environmental ecology", Academic Press, London 1989.
- Gomaa, H.M. and S.D.Faust**, "Organic compounds in aquatic Environment", ed. M.Dekker, Ch. 5, New York 1970.
- Hansch and Leo**, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John Wiley, New York, 1979.
- Καρακουλάκης, Γ.Δ.**, "Όξεία και χρόνια δηλητηρίαση από παρασιτοκτόνα", Θεσσαλονίκη 1983.
- Kozak, V.P., G.V. Simsiman, G.Y. Chesters, D. Stensby and K. Harkin**, "Reviews of the environmental effect of pollutants": XI, EPA-600/1-79-012, US. EPA, Washington, CD, 1979.
- Κουϊμτζής, Θ.**, "Χημεία Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1989.
- Kringstad, K.P., K.Lindstrom**, Environ. Sci. Technol., 1984, 236A-248A.
- Lykken, L.**, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", eds, F.D. Snell, L.S. E-tre, vol 19, N.York 1974.



3. ΤΟΞΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Στεφάνου, Ε., "Φυσικοχημικές διεργασίες επί των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον", Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 1990.

Specialist periodical Reports, "Environmental Chemistry", Royal Society of Chemistry, London 1984.

Symons, R.K. Ph.D.Thesis, "Analysis of environmental phenols", La Trobe University Bundoora, Victoria, Australia, 1990.

Τζανακάκης, Μ.Ε. , "Μαθήματα Εφαρμοσμένης Εντομολογίας", Θεσσαλονίκη 1980.



4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

4.1. Γενικά

Η ποιότητα του πόσιμου νερού καθορίζεται από υγειονομικές διατάξεις στις οποίες περιέχονται τα επιτρεπόμενα όρια ξένων ουσιών, όπως π.χ. ανόργανης, οργανικής, βιολογικής και ακτινεργής προέλευσης, που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στον πίνακα I του παραρτήματος δίνονται οι προδιαγραφές του πόσιμου νερού, όπως προτάθηκαν από την ΕΟΚ με την οδηγία 80/778/15-7-1980 και δημοσιεύθηκαν στο ΦΕΚ. 53/20-2-1986. Στους πίνακες II και III στο παράρτημα δίνονται οι ίδιες προδιαγραφές για τα πόσιμα νερά στις ΗΠΑ και οι προτεινόμενες από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) αντίστοιχα.

Οι ανάγκες σε πόσιμο νερό συνεχώς αυξάνουν όσο αυξάνει ο πληθυσμός της γής και βελτιώνεται το επίπεδο ζωής. Το μεγαλύτερο μέρος των αναγκών σε πόσιμο νερό καλύπτεται από τα υπόγεια νερά, τις πηγές και από την χρήση των επιφανειακών νερών από ποτάμια και λίμνες.

Η ποιότητα των υπογείων νερών κατά κανόνα είναι τέτοια που επιτρέπει την διάθεση του απ'ευθείας στην κατανάλωση μετά από σχετικούς ελέγχους. Τα επιφανειακά γλυκά νερά όμως ανάλογα με την ποιότητά τους πρέπει να επεξεργασθούν για να χρησιμοποιηθούν προς πόσιν. Σύμφωνα με υπουργικές αποφάσεις και εγκρίσεις, ΦΕΚ 438/3-7-86, τα γλυκά επιφανειακά νερά για την παραγωγή πόσιμου νερού κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τα πρότυπα προδιαγραφών που πληρούν (βλέπε Πίνακα IV στο παράρτημα). Οι παραπάνω κατηγορίες ανάλογα με την προβλεπόμενη επεξεργασία τους είναι:

α) Κατηγορία Α1. “Νερά κατάλληλα για ύδρευση μετά από απλή φυσική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. ταχεία διύλιση και απολύμανση”.

β) Κατηγορία Α2. “Νερά κατάλληλα για ύδρευση μετά από συνήθη φυσική και χημική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. προχλωρίωση, κατακάθιση (κροκύδωση, ή συσσωμάτωση), διύλιση και απολύμανση”.



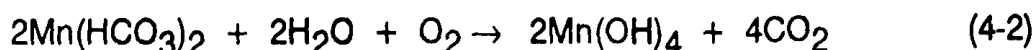
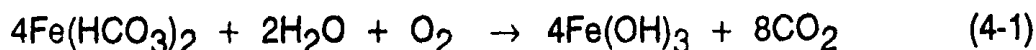
γ) Κατηγορία Α3. "Νερά κατάλληλα για ύδρευση, μετά απο προχωρημένη φυσική και χημική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. χλωρίωση μέχρι σημείου θραύσεως (break point), κατακάθιση (κροκύδωση ή συσσωμάτωση), διύλιση, προσρόφηση (ενεργός άνθρακας) και απολύμανση (όζον, τελική χλωρίωση κ.λ.π.)".

Ο Νόμος ορίζει επιπλέον την συνεχή βελτίωση της ποιότητας των νερών που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου και καθορίζει για κάθε περίπτωση συστηματικό πρόγραμμα δράσης, που πρέπει να περιλαμβάνει χρονοδιάγραμμα για την βελτίωση ιδίως των νερών της κατηγορίας Α3, στα πλαίσια των σχετικών εθνικών προγραμμάτων. Για τα επιφανειακά νερά που έχουν φυσικά, χημικά και μικροβιολογικά χαρακτηριστικά που δεν ανταποκρίνονται τουλάχιστον σ'εκείνα της κατηγορίας Α3 (Πίνακας IV, παράρτημα) δεν μπορούν να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πόσιμου νερού.

Οι κυριότερες διεργασίες καθαρισμού αναλύονται εν συντομία παρακάτω. Λεπτομερέστερα θα αναλυθούν στα κεφάλαια 6, 7 και 8. Στο σχήμα 4.1 απεικονίζεται μια τυπική εγκατάσταση κατεργασίας επιφανειακών νερών για την παραγωγή πόσιμου νερού.

4.2. Αερισμός.

Ο αερισμός των νερών γίνεται για να απομακρυνθούν οι πτητικές ουσίες που οξειδώνονται εύκολα. Με την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών φεύγει ένα μεγάλο μέρος της οσμής του νερού. Με τον αερισμό απομακρύνονται και μερικά μέταλλα όπως π.χ. Fe και Mn:



Στις εγκαταστάσεις καθαρισμού του νερού χρησιμοποιείται είτε ο φυσικός αερισμός με ανώμαλη ροή είτε ο τεχνητός αερισμός με σχηματισμό φυσαλίδων στον βυθό των δεξαμενών.

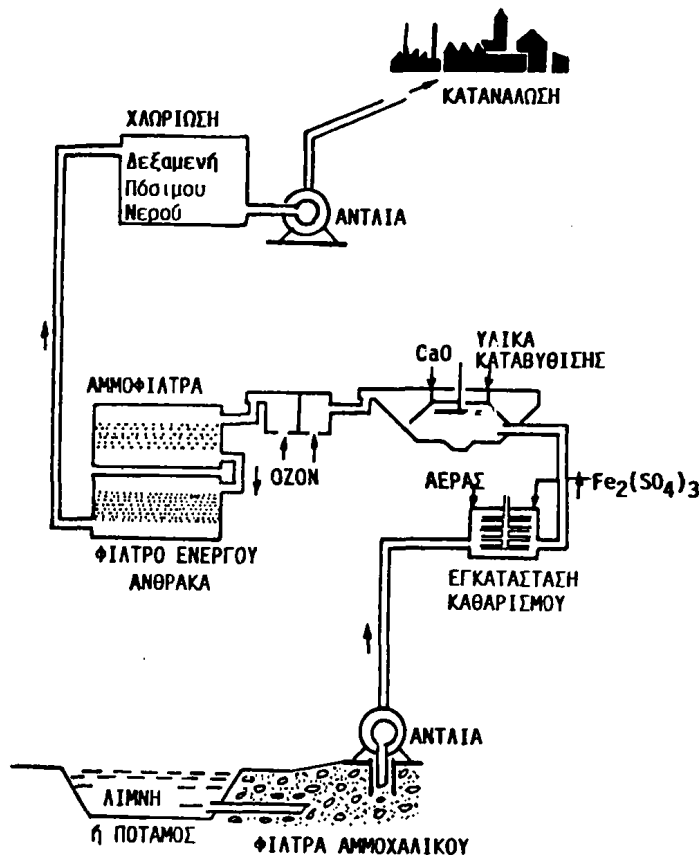
4.3. Διήθηση

Η διήθηση γίνεται με την διέλευση του νερού μέσα απο φίλτρα άμμου. Τα φίλτρα της άμμου είναι διαδοχικά στρώματα απο πάνω προς τα κάτω λε-



4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

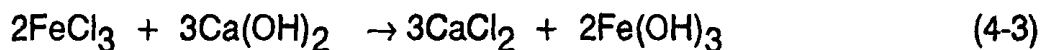
πού χαλικιού (4-8 mm) και χονδρής ή λεπτής άμμου (1-1,6 mm) όπου απομακρύνονται τα αιωρούμενα σωματίδια και γίνεται μερική βιολογική αποδόμηση των οργανικών ουσιών. Στις εγκαταστάσεις όπου γίνεται καθαρισμός μεγάλων ποσοτήτων νερού, χρησιμοποιούνται φίλτρα ταχείας διήθησης με πίεση.



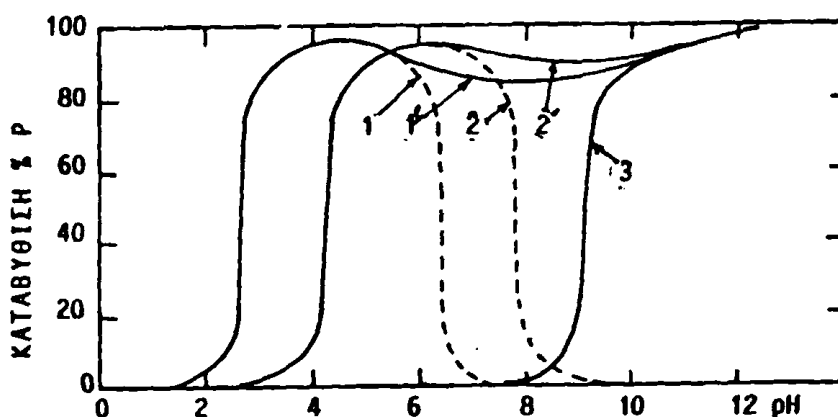
Σχήμα 4.1. Τυπική εγκατάσταση κατεργασίας επιφανειακών νερών για παραγωγή πόσιμου νερού (Κουϊμτζής 1989).

4.4. Κατακάθιση

Η κατακάθιση των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται σε μεγάλες δεξαμενές ικανού χρόνου παραμονής και επιτυγχάνεται με θρόμβωση ή συσσωμάτωση των σωματιδίων. Για την κατακάθιση χρησιμοποιούνται $Al_2(SO_4)_3$ ή $FeCl_3$ (15-50mg/L). Με την προσθήκη $Ca(OH)_2$ (ρύθμιση του pH) και διοχέτευση αέρα δημιουργούνται αδιάλυτα υδροξείδια του σιδήρου ή του αργιλίου που, καθώς καθιζάνουν δεσμεύουν ανεπιθύμητες ουσίες και λεπτά διαμερισμένα σωματίδια. Τα ίδια τύχη έχει και ένα μέρος των μικροοργανισμών που περιέχονται στο νερό.



Με χημική καταβύθιση επίσης απομακρύνεται ένα μεγάλο μέρος των ενώσεων του φωσφόρου. Κατά την καταβύθιση των ενώσεων αυτών μειώνονται οι τιμές του BOD κατά 50-70% με την δέσμευση των οργανικών ενώσεων στα καταβυθιζόμενα σωματίδια. Οι πιο ευνοϊκές συνθήκες για την καταβύθιση των ενώσεων αυτών με $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και FeCl_3 είναι στην περιοχή $\text{pH}=4-8$ (σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2. Η επίδραση του pH στην χημική καταβύθιση των ενώσεων του φωσφόρου με την χρήση (1) θειϊκού αργιλίου (2) τριχλωριούχου σιδήρου (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και (1') η χρήση θειϊκού αργιλίου ή (2') του τριχλωριούχου σιδήρου παρουσία ιόνων ασβεστίου (Gustafson και Westberg 1969).

4.5. Οζονίωση (Ozonation).

Το όζον (O_3) είναι μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου που παράγεται με το πέρασμα οξυγόνου ή αέρα δια μέσου ηλεκτρικών εκκενώσεων (5.000-20.000 V, 50-500Hz). Είναι ασταθές αέριο, τοξικό και ισχυρό οξειδωτικό με απολυμαντική δράση και γι'αυτό χρησιμοποιείται ως λευκαντικό ή αντιδραστήριο για την απόσμηση. Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης του όζοντος είναι το ότι δεν αφήνει γεύση ή οσμή στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό. Για την επεξεργασία καθαρισμού του νερού χρησιμοποιείται κυρίως στις παρακάτω περιπτώσεις:



4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

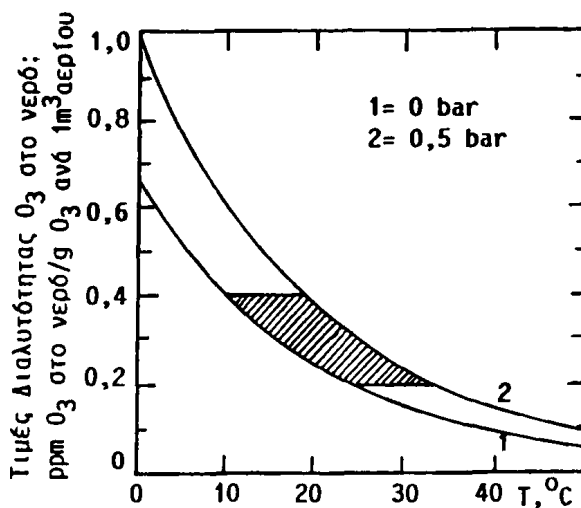
α) Αποχρωματισμός και απόσμιση

β) Απολύμανση

γ) Οξειδωση οργανικών ενώσεων και κυρίως φαινολών και κυανιούχων ενώσεων

Η διαλυτότητα του όζοντος εξαρτάται από την θερμοκρασία (σχήμα 4.3) ενώ η ημιπερίοδος ζωής των σε υδατικά διαλύματα καθορίζεται από το pH (πίνακας 4.1).

Το όζον είναι πιο οξειδωτικό από το οξυγόνο έχει όμως και το πλεονέκτημα της μικρής θερμοδυναμικής σταθερότητας σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Διασπάται τόσο στην αέρια φάση όσο και στην υγρή. Η διάσπαση του είναι πιο έντονη στο νερό όπου καταλύεται από την παρουσία υδροξυλίων (OH^-).



Σχήμα 4.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην διαλυτότητα του όζοντος.

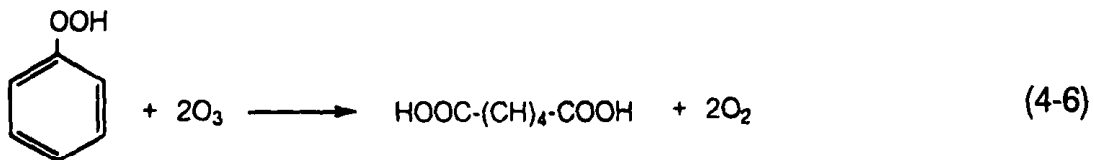
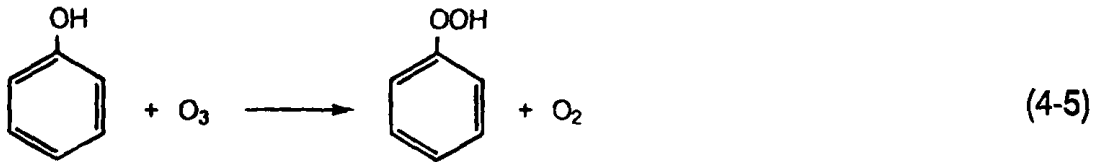
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1. Επίδραση του pH στην ημιπερίοδο ζωής του όζοντος στο νερό (Stumm 1958).

| pH | T _{1/2} (min) |
|------|------------------------|
| 7,6 | 41 |
| 8,5 | 14 |
| 8,9 | 7 |
| 9,2 | 4 |
| 9,7 | 2 |
| 10,4 | 0,5 |

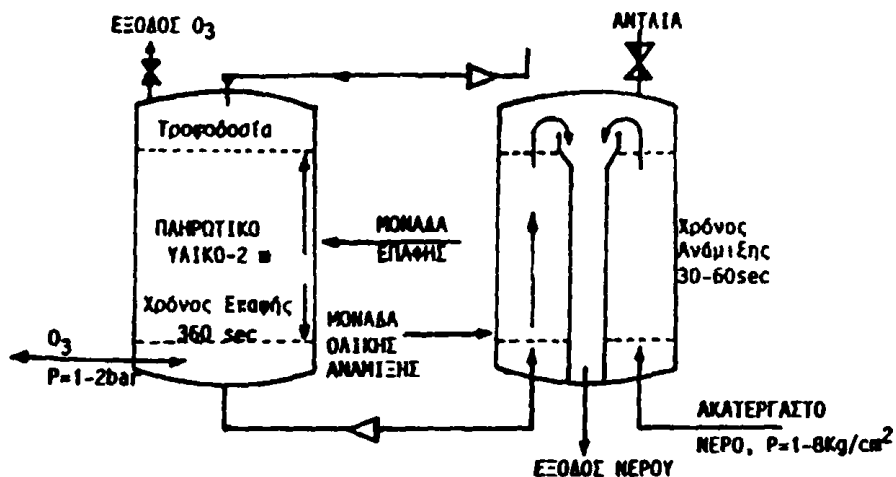


4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η οξειδωτική δραστικότητα του O_3 στις φαινόλες οδηγεί στην σχεδόν πλήρη απομάκρυνση των ενώσεων αυτών καθώς και των αρωματικών προϊόντων διάσπασης τους με τελικά προϊόντα αλειφατικά οξέα ή εστέρες:

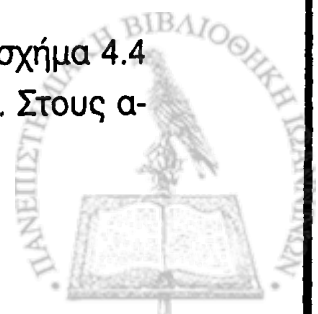


Συνήθως απαιτούνται 4-6 moles όζοντος για κάθε mole φαινολικής ένωσης. Στις συνθήκες αυτές το 1/3 του αρχικού οργανικού άνθρακα παραμένει στο διάλυμα και το ολικό COD μειώνεται κατά 70-80%. Οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών προϊόντων διάσπασης είναι κάτω από 0,5mg/L αφού η δράση του O_3 προχωράει μέχρι την πλήρη οξείδωση με παραγωγή CO_2 . Επειδή το όζον είναι ένα ισχυρά τοξικό η μέγιστη ανεκτή συγκέντρωσή του σε συνθήκες συνεχούς έκθεσης είναι 0,1 ppm. Στον πίνακα 3.2. φαίνεται η οξειδωτική δράση του O_3 στις φαινολικές ενώσεις στα παρασιτοκτόνα και άλλες οργανικές ενώσεις.



Σχήμα 4.4. Αναπαράσταση της οζονίωσης σε πύργο με πληρωτικό υλικό.

Μια αναπαράσταση του συστήματος οζονίωσης δίνεται στο σχήμα 4.4 με την χρήση πύργου με πληρωτικό αδρανές υλικό (packed tower). Στους α-



4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

ντιδραστήρες αυτούς υπάρχει μια μείωση της υγρής επιφάνειας δράσης του όζοντος, όσο αυξάνει το πληρωτικό υλικό ή ο αριθμός των πλακών (αντιδραστήρες χωρίς πληρωτικό υλικό).

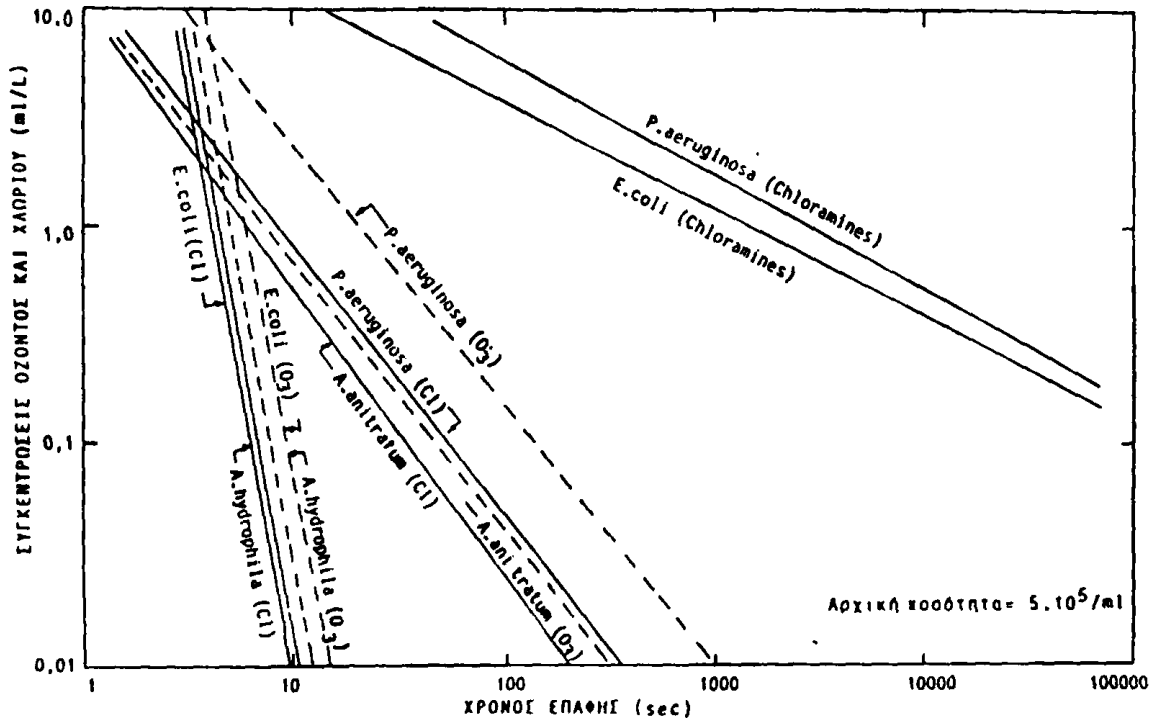
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2. Χημική οξειδωση των οργανικών ενώσεων από το O₃ για χρόνο επαφής 20 min. (Slater et.al. 1985 και Ross et al. 1975).

| Ένωση | Αρχική συγκέντρωση mg/L | Προσθήκη O ₃ mg/L | Τελική συγκέντρωση οργανικής ένωσης mg/L | % απομάκρυνση |
|---------------------------|-------------------------|------------------------------|--|---------------|
| (pH=7) | | | | |
| Μυρμηγκικό οξύ | 450 | 531 | 59,8 | 84,7 |
| Οξικό οξύ | 300 | 1890 | 190,5 | 37,5 |
| Φαινοξυ-οξικό οξύ (2,4D)* | 150 | 2265 | 75,7 | 49,5 |
| π-Νιτροφαινόλη | 100 | 1510 | 62,3 | 37,7 |
| Φαινόλη | 100 | 503 | 1,8 | 98,2 |
| Parathion | 2,5 | 149 | <0,1 | ~ 100 |
| Fenthion | 2,4 | 149 | <0,1 | ~ 100 |
| Lindane | 0,05 | 149 | <0,1 | ~ 100 |
| Dieldrin | 1,3 | 149 | <0,1 | ~ 100 |
| (pH=9,8) | | | | |
| Parathion | 2,5 | 149 | <0,1 | ~ 100 |
| Fenthion | 2,4 | 149 | <0,1 | ~ 100 |
| Lindane | 0,05 | 149 | <0,1 | ~ 100 |
| Dieldrin | 1,3 | 149 | <0,1 | ~ 100 |

* Το φαινοξυ-οξικό οξύ χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο (2,4-D) τα parathion και Fenthion είναι οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα και οι ενώσεις lindane και dieldrin είναι οργανοχλωριομένα εντομοκτόνα (η χρήση του dieldrin έχει απαγορευθεί στην Ελλάδα το 1974 λόγω των καρκινογόνων ιδιοτήτων της).



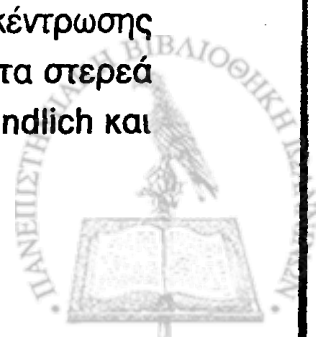
Η οζονίωση είναι μια απολυμαντική διεργασία σχεδόν της ίδιας δραστηκότητας με την χλωρίωση που συνηθίζεται περισσότερο λόγω του πιο χαμηλού κόστους της (σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5. Συγκέντρωση όζοντος και χρόνος δράσης για 99% απολύμανση του νερού απο το κολοβακτηρίδιο *E. Coli*, σε pH=6 και 11°C (Ross, Leeuwen και Crabow, 1975).

4.6. Προσρόφηση σε άνθρακα (Filtration through activated carbon)

Μετά την οζονίωση το νερό διέρχεται απο φίλτρα ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση και των τελευταίων υπολειμμάτων των ουσιών και ιδιαίτερα των οργανικών ενώσεων και των προϊόντων διάσπασης τους. Η στερεά επιφάνεια σε επαφή με το διάλυμα έχει την τάση να συσσωρεύει μια στιβάδα διαλυμένων μορίων, χάρις στα επιφανειακά φορτία, οπότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της προσρόφησης. Η σχέση και η ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης των διαλυμένων μορίων μιας ουσίας και των προσροφούμενων στα στερεά σωματίδια εκφράζεται παραστατικά απο τις ισόθερμες των Freundlich και



Langmuir. Η ισόθερμος του Freundlich εκφράζεται από την εξίσωση:

$$x = k \cdot C^n \quad (4-7)$$

όπου k και n = σταθερές

x = η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας.

C = η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση.

Η σταθερά k σχετίζεται με την χωρητικότητα των προσροφητικών μέσων και η σταθερά (n) δίνεται από την σχέση:

$$n = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} = \frac{\Delta H_{ads}}{\ln \Theta / RT} \quad (4-8)$$

όπου Θ = το κλάσμα της επιφάνειας του προσροφητικού που καλύπτεται από την προσροφούμενη ουσία σε συνθήκες ισορροπίας.

$$\Delta H_{ads} = \text{η ενθαλπία προσρόφησης}$$

Οι τιμές των σταθερών k και n για την προσρόφηση αρκετών ενώσεων σε ενεργό άνθρακα δίνονται στον πίνακα 4.3.

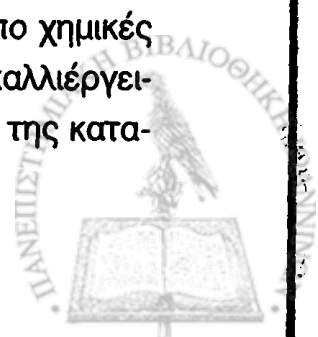


ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3. Οι τιμές των σταθερών Freundlich για την προσρόφηση οργανικών ενώσεων σε ενεργό άνθρακα (Jorgensen 1981, και Abe et al. 1983).

| Ενώσεις | k/mg/g | n |
|------------------------|--------|-------|
| Ανιλίνη | 25 | 0,322 |
| Βενζοϊκό οξύ | 7 | 0,237 |
| Βουτανόλη | 4,4 | 0,445 |
| Βουτυρικό οξύ | 3,1 | 0,533 |
| Χλωροβενζόλιο | 40 | 0,406 |
| Μεθυλ-αιθυλο κετόνη 24 | 0,183 | |
| Νιτροβενζόλιο | 82 | 0,271 |
| Τολουένιο | 30 | 0,729 |
| Βινυλο-χλωρίδιο | 0,37 | 1,088 |
| Φαινόλη | 37,7 | 0,111 |
| Ο-κρεζόλη | 90,3 | -(α) |
| μ-κρεζόλη | 76,1 | - |
| π-κρεζόλη | 84,3 | - |
| ο-χλωροφαινόλη | 103 | - |
| μ-χλωροφαινόλη | 108 | - |
| π-χλωροφαινόλη | 135 | - |
| ο-Νιτροφαινόλη | 122 | - |
| μ-νιτροφαινόλη | 128 | - |
| π-νιτροφαινόλη | 137 | - |
| μ-αμμινοφαινόλη | 158 | - |

(α) Η τιμή της σταθεράς n δεν έχει υπολογισθεί.

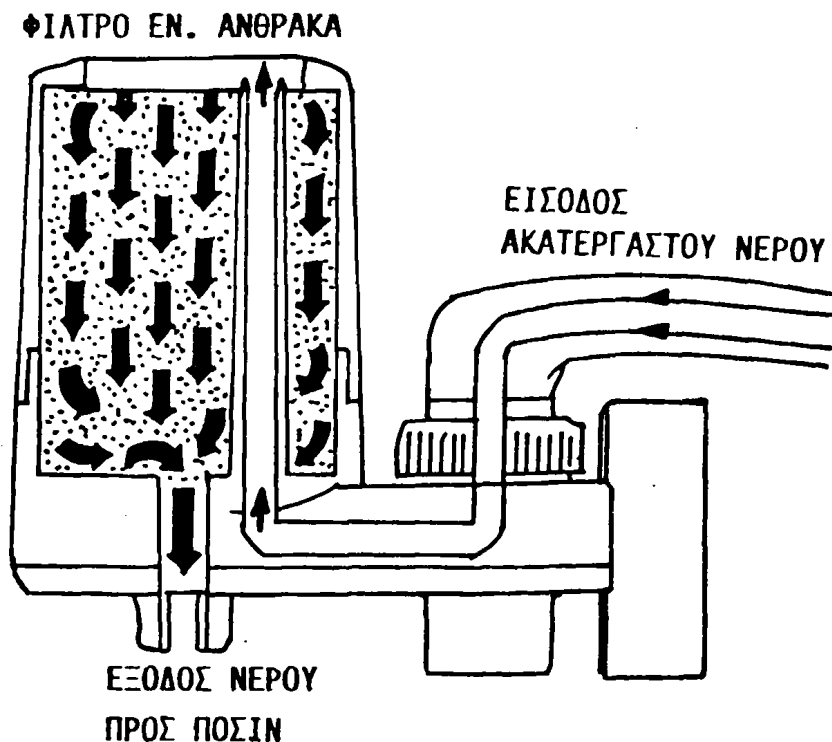
Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως για την απομάκρυνση αρκετών οργανικών ενώσεων όπως φαινόλες, διαλύτες, παρασιτοκτόνα, χρωστικές ουσίες κ.ά. Σε αρκετές χώρες και ιδιαίτερα στις περπτώσεις που η ρύπανση των υπογείων και επιφανειακών νερών από χημικές ουσίες είναι μεγάλη (βιομηχανικές περιοχές, εντατικές γεωργικές καλλιέργειες) η χρήση των φίλτρων ενεργού άνθρακα γίνεται και στα σημεία της κατα-



4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

νάλωσης. Έτσι η χρήση φίλτρων ενεργού άνθρακα στις οικίες παρέχει μεγαλύτερη ασφάλεια στους καταναλωτές και για τις περιπτώσεις ατυχημάτων (βλάβες στο σύστημα των σωληνώσεων, μη κανονική λειτουργία των εγκαταστάσεων καθαρισμού του νερού). Τα φίλτρα του ενεργού άνθρακα μπορούν να απομακρύνουν υπολείμματα φυτοφαρμάκων μέχρι 87%, βιομηχανικούς διαλύτες μέχρι 90%, αλκυλοχλωρίδια μέχρι 91% και το υπολειμματικό χλώριο μέχρι 97%. Τα φίλτρα αυτά έχουν όμως και μερικά σοβαρά προβλήματα όπως η δέσμευση αρκετού υπολειμματικού χλωρίου με συνέπεια την χλωρίωση των δεσμευμένων οργανικών ενώσεων. Ένα άλλο μειονέκτημα σε περιπτώσεις μη χλωρίωσης του νερού είναι η δέσμευση μικροοργανισμών και ο πολλαπλασιασμός αυτών στην στήλη του προσροφητικού

Στις περισσότερες κεντρικές εγκαταστάσεις καθαρισμού του πόσιμου νερού χρησιμοποιείται κοκκώδης ο άνθρακας παρ'όλο που η σκόνη άνθρακα κοστίζει λιγότερο.



Σχήμα 4.6. Φίλτρο άνθρακα για χρήση πριν την κατανάλωση του πόσιμου νερού.

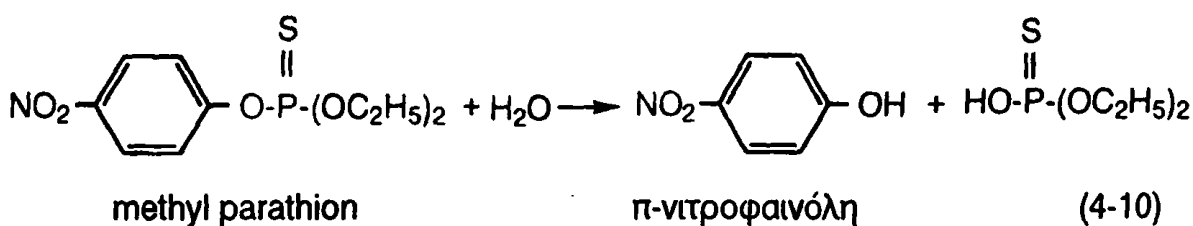
Τα πλεονεκτήματα από την χρήση της κοκκώδους μορφής είναι οι πολλές χρήσεις του υλικού μετά από αναγέννηση. Η αναγέννηση του ενεργού άνθρακα γίνεται μετά κατεργασία με NaOH και διαλύτες ή μετά από θέρμανση. Η προσροφητική ικανότητα του άνθρακα μειώνεται κατά 10% μετά από την πρώτη θερμική αναγέννηση και κατά 10% μετά από τις επόμενες 5-10 αναγεννήσεις.

4.7. Χλωρίωση (chlorination).

Η χλωρίωση είναι η πιο γνωστή και διαδεδομένη μέθοδος αποστείρωσης του νερού αλλά συγχρόνως παρουσιάζει και οξειδωτική δράση σε ενώσεις όπως το υδρόθειο, τα νιτρώδη άλατα, το δισθενές μαγνήσιο και σίδηρο και τα κυανιούχα. Η οξειδωτική ικανότητα του χλωρίου συνήθως αυξάνει με την άνοδο του pH.

Τα κυανιούχα οξειδώνονται από το χλώριο σε υψηλές τιμές pH οπότε προκύπτουν τα λιγότερο τοξικά κυανικά (CNO^-). Για μεγαλύτερη ασφάλεια όμως απαραίτητο θεωρείται να οξειδώνονται μέχρι τελικού σημείου (παραγωγή CO_2 και αζώτου).

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της χρήσης του χλωρίου είναι ο σχηματισμός χλωροπαραγώγων οργανικών ενώσεων που είναι πιο τοξικά π.χ. σχηματισμός χλωροφαινόλων όταν χλωριώνεται νερό που περιέχει υπολείμματα τους ή παρασιτοκτόνα που δίδουν μεταβολίτες φαινόλες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση παρουσίας υπολειμμάτων του εντομοκτόνου methyl parathion στο νερό. Το εντομοκτόνο υδρολύεται σχετικά γρήγορα και δίνει στο διάλυμα π-νιτροφαινόλη και αιθυλεστέρα του φωσφορικού οξέος (αντίδραση 4-10). Η παραγόμενη π-νιτροφαινόλη χλωριώνεται παρέχοντας χλωροπαραγώγά της που προσδίδουν χαρακτηριστική δυσσομία στο νερό.

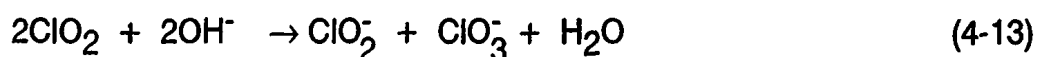




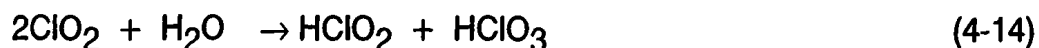
Το παραπάνω γεγονός οδήγησε στην χρήση διοξειδίου του χλωρίου (ClO_2) το οποίο είναι ασταθές όπως το O_3 και πρέπει να χρησιμοποιείται εν τω γεννάσθαι. Το διοξείδιο του χλωρίου παράγεται μετά από αντίδραση του χλωρίου με χλωριώδες νάτριο σε όξινο διάλυμα.



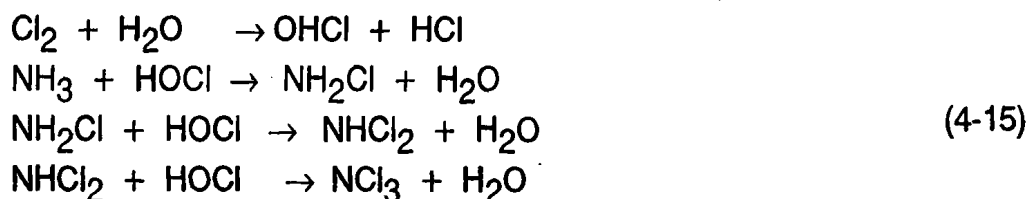
Το διοξείδιο του χλωρίου είναι ένα μίγμα ανυδριτών του υπερχλωρικού και χλωρικού οξέος:



Η παραπάνω αντίδραση σε όξινες συνθήκες είναι αμελητέα και υπερισχύει η ισορροπία:

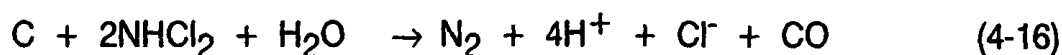


Ο συνδυασμός χλωρίωσης και προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα μπορεί να δώσει πάρα πολύ καλά αποτελέσματα για την απομάκρυνση από το νερό αμμωνιακών ενώσεων. Η οξειδωση της αμμωνίας από το χλώριο αποδίδεται από τις αντιδράσεις:

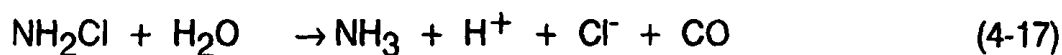


Ο ενεργός άνθρακας προσροφά τις χλωροαμίνες και έτσι ο συνδυασμός χλωρίωσης-ενεργού άνθρακα απαλάσσει το νερό από την αμμωνία. Η πιο πιθανή αντίδραση των χλωροαμινών πάνω στον άνθρακα είναι:

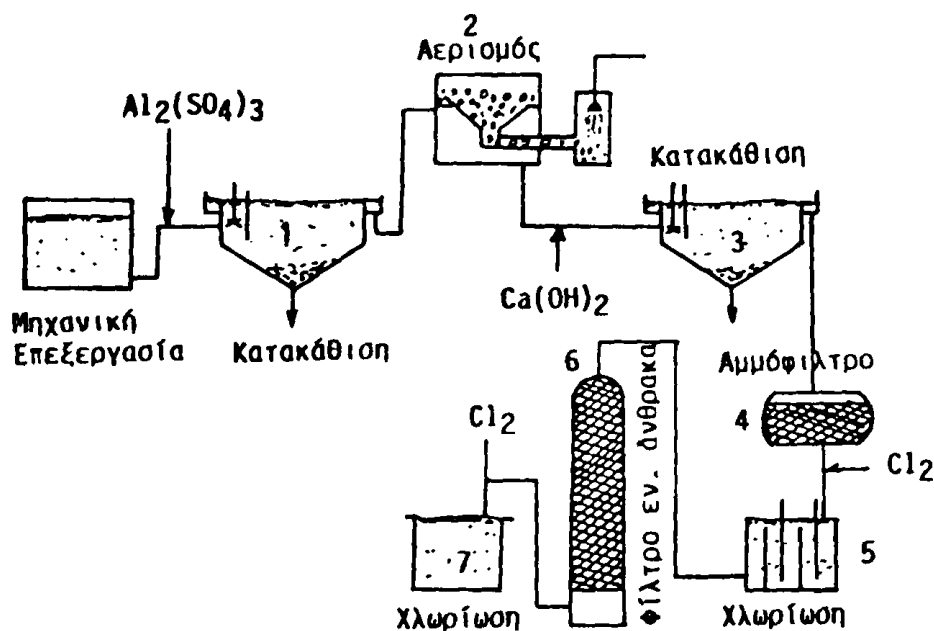




Η παραπάνω αντίδραση δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί γιατί σε περιπτώσεις χρήσης φρέσκου ενεργού άνθρακα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός NH_3 πάνω στον άνθρακα, που αποδίδεται από την αντίδραση:



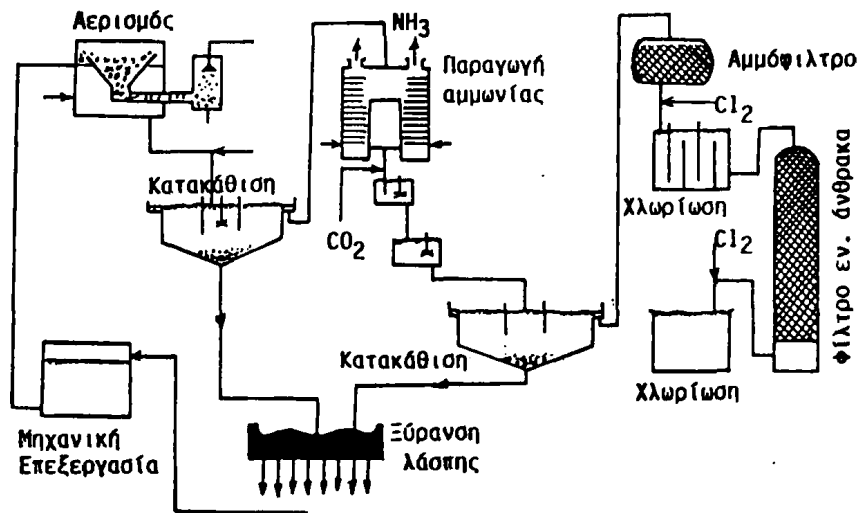
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι απαιτείται επιπλέον μελέτη των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του προσροφητικού καθώς και οι παράμετροι που ευνοούν την πλήρη οξειδωση της αμμωνίας. Τέτοιες μελέτες πρόσφατα με προσθήκη διαφορετικών δόσεων Cl_2 με έλεγχο του pH έδειξαν ότι πρέπει να αποφεύγεται η περιοχή των τιμών του pH κοντά στο 4,5 γιατί υπερσχύει η παρουσία του NHCl_2 και έτσι απαιτούνται 10 μέρη βάρους χλωρίου για κάθε μέρος της οξειδούμενης NH_3 προς N_2 . Ελαφρά άνοδος των τιμών του pH ανεβάζει την συγκέντρωση της παραγόμενης μονοχλωροαμίνης και το απαιτούμενο Cl_2 για την οξειδωση της αμμωνίας μειώνεται σε 7,5 μέρη κατά βάρος.



Σχήμα 4.7. Παραγωγή πόσιμου νερού από ρυπασμένα επιφανειακά νερά στο Windhoek της Μεγάλης Βρετανίας. Μετά από μηχανική-βιολογική επεξεργασία: (1) Καταβύθιση, (2) Αερισμός, (3) Κατακάθιση, (4) Διήθηση από άνθρακα, (5) Χλωρίωση, (6) Προσρόφηση σε στήλη ενεργού άνθρακα, (7) χλωρίωση.

4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

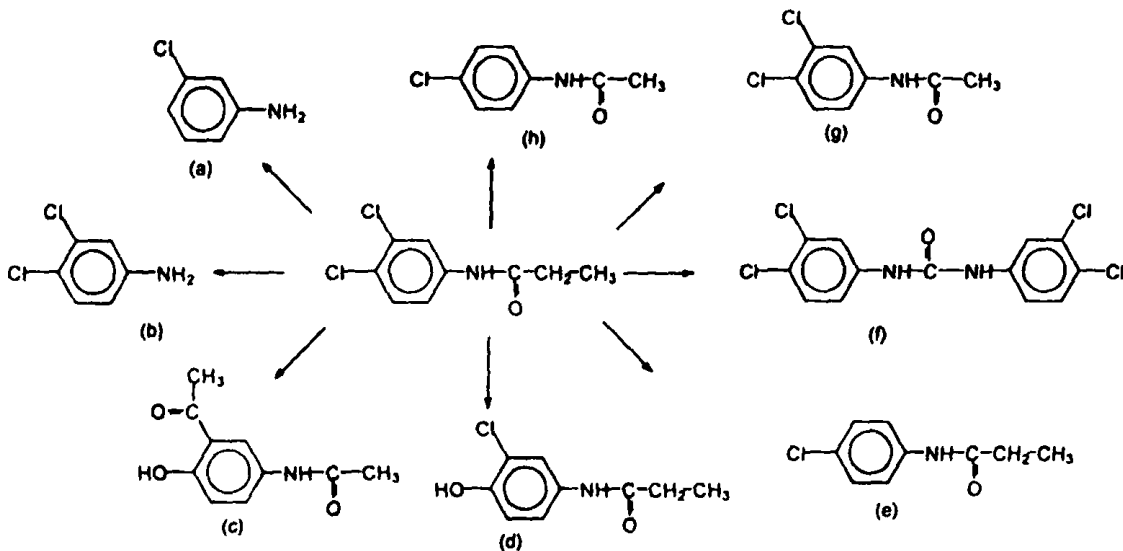
Η παραπάνω μέθοδος παρ' όλες τις τεχνικές δυσκολίες που έχει, έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα όταν χρησιμοποιείται μετά απο απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του αμμωνιακού φορτίου με άλλη μέθοδο. Αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιείται στις εγκαταστάσεις καθαρισμού για την παραγωγή πόσιμου νερού. Στα σχήματα 4.7 και 4.8 φαίνονται δύο τέτοια παραδείγματα εγκαταστάσεων καθαρισμού για παραγωγή πόσιμου νερού.



Σχήμα 4.8. Διάγραμμα ροής εγκατάστασης καθαρισμού πόσιμου νερού στην Pretoria της Αυστραλίας.

4.8. Ακτινοβολία UV (UV-Radiation)

Τα σοβαρά μειονεκτήματα της απολύμανσης με χλώριο (υπολείμματα χλωρίου στο νερό, σχηματισμός χλωροπαραγώγων με καρκινογόνα δράση, σχηματισμός δύσσομων χλωροαμινών και χλωροφαινολών) έστρεψαν το ενδιαφέρον σε εναλλακτικές μεθόδους απολύμανσης. Η χρήση της UV ακτινοβολίας ήταν μια καλή απάντηση στο πρόβλημα αφού σαν φυσική διεργασία δεν αφήνει υπολείμματα. Η ακτινοβολία UV έχει απολυμαντική δράση εναντίον των παθογόνων ιών και των βακτηριδίων. Μέχρι σήμερα δεν έχει μελετηθεί η πλήρης επίδραση της στα περιεχόμενα χημικά στο νερό. Σε αρκετές περιπτώσεις υπολειμμάτων παρασιτοκτόνων επιταχύνει την διάσπαση αυτών (picloram, dieldrin, molinate monuron, propanil 2,4-D, PCP κ.ά.) (σχήμα 4-9).



Σχήμα 4.9. Φωτοδιάσπαση του propanil στο νερό. (Konstantinou and Albanis, 1999).

Η έκθεση των μικροοργανισμών στην ακτινοβολία UV κοντά στο μήκος κύματος 253,7 nm έχει σαν αποτέλεσμα θανατηφόρες βιοχημικές αλλαγές στους οργανισμούς. Καθαρές καλλιέργειες του *Escherichia Coli* έδειξαν ότι η μικροβιακή ανενεργοποίηση από την ακτινοβολία UV είναι μια εκθετική συνάρτηση προς την δόση της ακτινοβολίας. Μια τυπική εξίσωση μπορεί να γραφεί:

$$N/N_0 = e^{-kPdt}$$

(4-18)



4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

όπου N και N_0 = είναι ο αριθμός των επιζώντων μικροοργανισμών και ο αρχικός πληθυσμός.

P_d = ένταση της μικροβιοκτόνου ενέργειας (επίπεδο έκθεσης) που φτάνει στους μικροοργανισμούς και δίνεται σε (microwatts/cm^2).

t = ο χρόνος δράσης (επαφής) (sec)

k = σταθερά ταχύτητας απολύμανσης (αποενεργοποίηση των μικροβίων) ($\text{microwatt}\cdot\text{sec/cm}^2$)⁻¹.

Η παραπάνω εξίσωση προήλθε από πλήθος εμπειρικών παρατηρήσεων. Η μικροβιοκτόνος ένταση της ενέργειας P_d εξαρτάται από την διαπερατότητα του φωτός δια του μέσου T_{cm} :

$$P_d = (T_{cm})^d \cdot P_0 \quad (4-19)$$

όπου T_{cm} = η διαπερατότητα της UV ακτινοβολίας δια μέσου 1cm μήκους του μέσου.

d = η απόσταση από την πηγή ακτινοβολίας σε cm.

P_0 = η ένταση της μικροβιοκτόνου ενέργειας στην πηγή.

Αντικαθιστώντας το P_d την εξίσωση (4-18) έχουμε:

$$N/N_0 = \exp([-k_t P_0] [T_{cm}]^d) \quad (4-20)$$

Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι καθώς η απόσταση ενός μικροοργανισμού από την πηγή της ακτινοβολίας μειώνεται τόσο αυξάνει η μικροβιοκτόνος δράση της ακτινοβολίας. Έτσι οι συσκευές ακτινοβολίας UV σχεδιάζονται έτσι ώστε η ακτινοβολία να χρησιμοποιείται σε λεπτά στρώματα νερού που διέρχονται συνεχώς σε απόσταση 0,63 cm από πηγή.

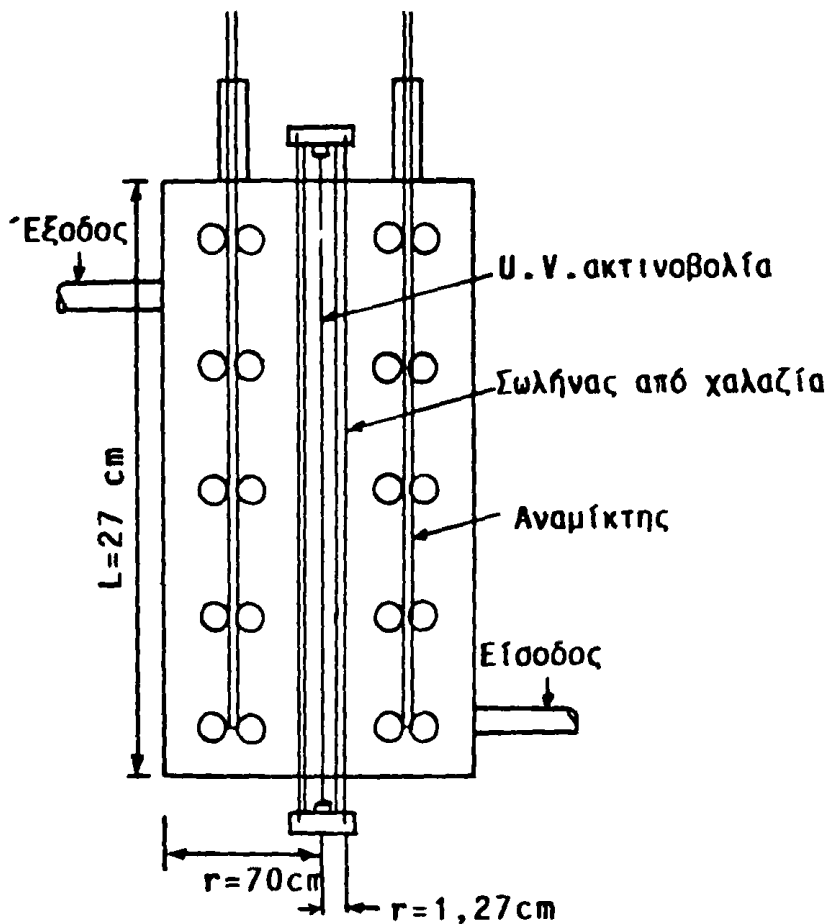
Μια ενδιαφέρουσα εξίσωση έχει προταθεί από τους Roeber και Hoot που υπολογίζει την μέση ένταση της πηγής P_{avg} , δια μέσω της μάζας του νερού πάχους d (cm) με απορρόφηση της UV-ακτινοβολίας A , μετρούμενη για πάχος στιβάδος 1cm:



$$P_{avg}/P_0 = \frac{1-e^{-2.3Ad}}{2.3Ad} \quad (4-21)$$

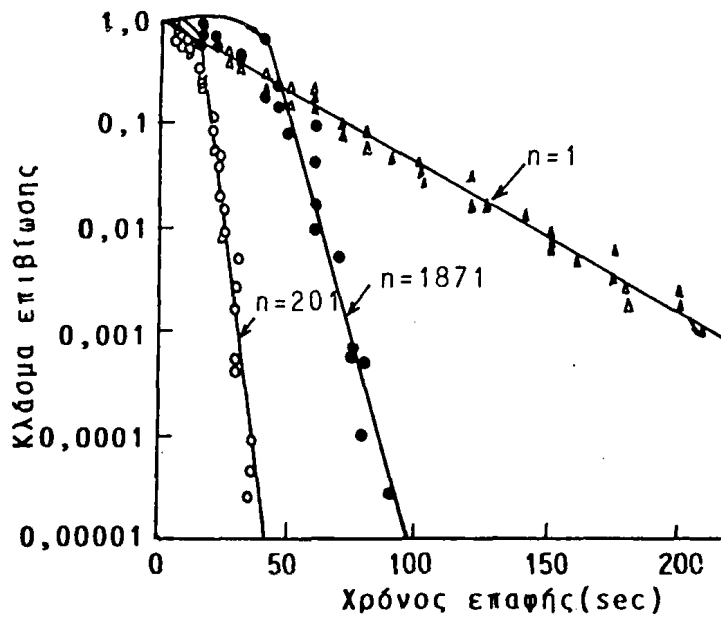
Στο σχήμα 4.10 δίνεται παραστατικά ένας αντιδραστήρας UV-ακτινοβολίας και το διάγραμμα ροής και στο σχήμα 4.11 η δραστηκότητα του για διάφορους χρόνους επαφής.

Η επίδραση της διαπερατότητας της UV-ακτινοβολίας όπως αναφέρθηκε πιο πάνω είναι απο τους σημαντικότερους παράγοντες μαζί με τον χρόνο επαφής για αποτελεσματική απολύμανση (σχήμα 4.11).

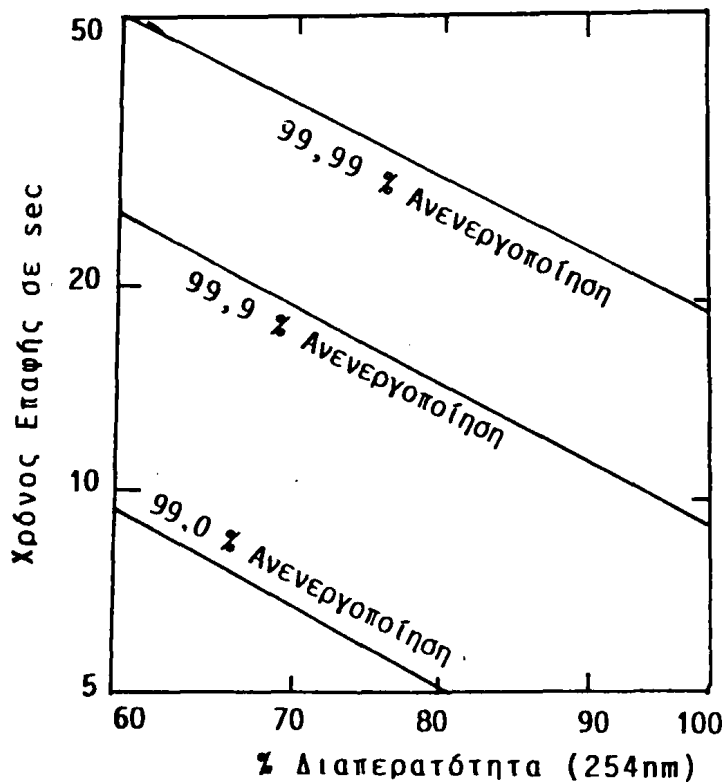


Σχήμα 4.10. Αντιδραστήρας UV-ακτινοβολίας με πλήρη ανάμιξη του νερού.

4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ



Σχήμα 4.11. Απολύμανση μικροβίων: O-E.Coli, O-C.parapsilosis, Δ-f₂-ιός.



Σχήμα 4.12. Χρόνος επαφής απαιτούμενος για την πλήρη απολύμανση του E.Coli σε διάφορα επίπεδα διαπερατότητας της UV-ακτινοβολίας.



4.9. Προβλήματα-Ερωτήσεις

1. Το όζον απολυμαίνει το νερό κατά 99,9% για το E.Coli σε συγκέντρωση 0,5 mg/L. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης (k) είναι $2,5 \times 10^{-2}/\text{sec}$. Να προσδιοριστεί ο χρόνος επαφής που χρειάζεται (120 sec).
2. Αντιδραστήρας απολύμανσης με UV ακτινοβολία έχει ένταση μικροβιοκτόνου ενέργειας $P_d=52,2 \text{ (Watt/m}^2\text{)}$ λειτουργεί με σταθερή ταχύτητα απολύμανσης $K=11,29 \text{ (}\mu\text{watt}\cdot\text{sec/cm}^2\text{)}^{-1}$ και έχει ως αποτέλεσμα την απολύμανση των E.Coli κατά 99,99% ($N/N_0=0,0001$). Να βρεθεί ο απαιτούμενος χρόνος επαφής. Αν το πάχος της υδατικής φάσης είναι $d=5,1 \text{ cm}$ και η απορρόφηση $A=0,4$ να υπολογισθεί η μέση ένταση της ακτινοβολίας της πηγής (20sec , $1,09 \mu\text{w/cm}^2$).
3. Ποιά τα μειονεκτήματα χρήσης του χλωρίου για την απολύμανση νερού που περιέχει υπολείμματα οργανικών ενώσεων;
4. Ποιά τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα της χρήσης της συνδυασμένης μεθόδου απολύμανσης "χλωρίου-ενεργού άνθρακα";
5. Ποιά τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα της χρήσης φίλτρων άνθρακα στα σπίτια πριν την κατανάλωση; Μπορείτε να σκεφθείτε κάποια μέτρα για την άρση των μειονεκτημάτων;

Βιβλιογραφία

- Abe, I., K.Hayashi, M.Kitagawa, and T.Hirashima**, "Prediction of Adsorbability of Organic Compounds from aqueous solution on Activated carbon by means of the linear Free energy relationship". Bull.Chem.Soc. Jpn. 56(1983) 1002-1005.
- Aston, R.N.** , "Chlorine dioxide use in plants on the Niagara boarder", J.Amer.Water. Works, Assoc. 39(1947) 687
- Glaze, W.H., M.Koga, and D.Coucilla**, "Ozonation by-products", Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Univ. North Carolina, Chapel Hill 1991.
- Gomaa, H.M. and S.D.Faust**, "Chemical hydrolysis and oxidation of parathion and paraoxon in Aquatic Environments" in Fate of Organic Pesticides in the Aquatic Environment, Ed. R.F. Gould, ACS, Washinton, 1972, pp.189-209.
- Grosby, D. G.** , "The photodecomposition of pesticides in water", in the "Fate of Organic Pesticides in the Aquatic environment", R.F.Gould ed., ACS, Washington 1972, p.173-188.
- Gustafson, B., N., Westberg**, "Information fran, statens Naturradsrerck, Vol. 3, (1968), p.13-24.
- Jorgensen, S.E. and J.Jonson**, "Principles of Environmental Science and TEchnology", Elsevier, Amsterdam 1981.
- Κουίμπζής, Θ.**, "Χημεία Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσ/νίκη, 1989.
- Liverest, R.J.** , "The ozonization of potable water supplies", Wat.Serries 79(1975) 460.
- Masshelein, W.J.**, "Mass transfer of ozone through bubbling and Chemical Reactions in water", Proceeding of the International Conference on the role of ozone in water and wastewater treatment London, 13-14 November 1985.
- Otson, R., G.L.Polley and J.L.Roberston**, "Chlorinated organics from chlorine used in water treatment", Wat.Res. 20(1986) 775.
- Reckhow, D.A. and Ph.C.Singer**, "Chlorination by-products in Drinking Waters". From formation potentials to finished water concentrations", Journal AWWA 82 (1990) 173.



- Ross, W.R., J. Van Leeuwen and W.O.K. Crabow**, "Studies on disinfection and Chemical oxidation with ozone and chlorine in water rechamation", Symposium on Water Research, Pretoria, October 1975.
- Severin, B.F.**, "Disinfection of municipal waste-water effluents with UV-light", Journal WPCF 52(1980) 2007.
- Severin, B.F., M.T. Suidan and R.S. Engelbrecht** "Kinetic modeling of U.V. difection of water", Water Res., 17(1983) 1669.
- Slater, D.A., A. McWeille and W.H. Redmayne**, "The use of a combination of ozone and hydrogen peroxide in the oxidation of some organic compounds", Proceeding of the International conference on the role of ozone in water and waste-water treatment, London, 13-14 November, 1985.
- Stumm, W.**, "Ozone as a disinfectant for water and sewage", J. Boston, Soc. Cir. Eug. 45(1958) 68.



5. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

5.1.Γενικά

Η ταξινόμηση της ρύπανσης του νερού είναι αρκετά δύσκολη λόγω της μεγάλης ποικιλίας των ρυπογόνων ενώσεων που συνυπάρχουν σε αρκετές περιπτώσεις. Τα υγρά λύματα ή απόβλητα που έχουν ως βάση τους το νερό (διαλυτικό ή μέσο αιώρησης) λέγονται και απόνερα (water-borne wastes) και είναι συνέπεια της κατανάλωσης του νερού στα σπίτια και στις βιομηχανίες, των βροχοπτώσεων και των αρδεύσεων. Σε γενικές γραμμές αυτά μπορούν να ταξινομηθούν σε μεγάλες κατηγορίες στις οποίες περιλαμβάνονται οι πιο σημαντικές περιπτώσεις της ρύπανσης του νερού. Αυτές είναι:

α) Οικιακά λύματα (domestic sewage). Είναι μίγμα όλων των υγρών οικιακών λυμάτων. Ο αγγλικός όρος sewage χρησιμοποιείται μερικές φορές και για το σύνολο των οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων μιας περιοχής.

β) Βιομηχανικά απόβλητα (Industrial or Trade Wastes). Είναι τα κάθε είδους βιομηχανικά απόνερα χωρίς όμως να κατατάσσονται σ'αυτά τα οικιακά λύματα.

γ) Όμβρια νερά (Stormwater). Είναι τα νερά της βροχής και των χιονιών. Όταν αναμιγνύονται με τα οικιακά λύματα τότε καλούνται "συνδυασμένα λύματα".

δ) Αστικά λύματα (Municipal sewage). Είναι το μίγμα των οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων ενός οικισμού και (στις περιπτώσεις που στο σύστημα αποχέτευσης εισέρχονται και τα νερά της βροχής) των ομβρίων υδάτων.

Τα συστήματα αποχέτευσης που η αρχή τους ανάγεται στην εποχή των Σουμερίων της περιοχής της Μεσοποταμίας (3η χιλ/δα π.χ.) έχουν βελτιωθεί σημαντικά κατά την Ρωμαϊκή εποχή και για την αντιμετώπιση των προβλημάτων υγιεινής στις σύγχρονες μεγάλες πόλεις οδήγησε στην υιοθέτηση του δαπανηρού "χωριστικού" συστήματος. Έτσι τα αποχετευτικά συστήματα ταξινομούνται στα συνδυασμένα και τα χωριστικά:

- Συνδυασμένο σύστημα (combined sewerage). Είναι το σύστημα όπου απο-



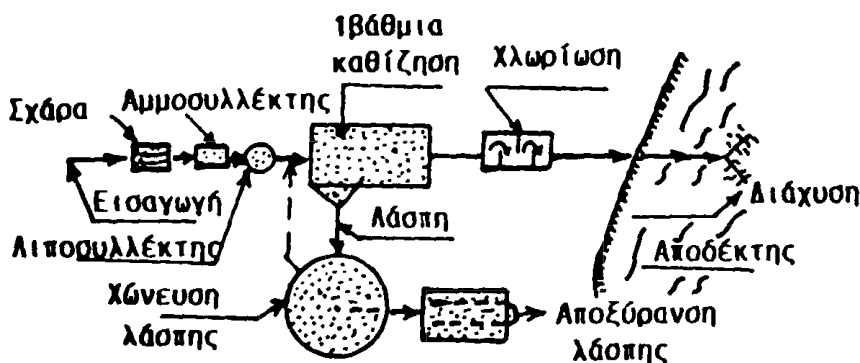
χετεύονται μαζί με τα οικιακά και τα βιομηχανικά απόβλητα και τα νερά της βροχής.

- Χωριστικό σύστημα (separated sewerage). Είναι το σύστημα στο οποίο συλλέγονται τα οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα σε χωριστό σύστημα από τα όμβρια ύδατα.

5.2. Μέθοδοι και στάδια επεξεργασίας

Οι διάφορες μέθοδοι καθαρισμού των λυμάτων αποτελούν απομιμήσεις των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην φύση, σε ευνοϊκές συνθήκες. Κατά την πρακτική εφαρμογή και τον συνδυασμό των διαφόρων μεθόδων κατεργασίας των λυμάτων προκύπτουν τα στάδια κατεργασίας που περιγράφονται σε γενικές γραμμές παρακάτω. Στα τρία επόμενα κεφάλαια γίνεται διεξοδική περιγραφή των μεθόδων καθαρισμού και παρατίθενται χαρακτηριστικά παραδείγματα.

Στα σχήματα 5.1, 5.2 και 5.3 απεικονίζονται τα διάφορα στάδια κατεργασίας και οι διάφορες μέθοδοι που περιλαμβάνονται σε καθένα απ'αυτά. Η ικανότητα καθαρισμού των λυμάτων κατά στάδιο φαίνεται στον πίνακα 5.1.



Σχήμα 5.1. Απεικόνιση μεθόδων και τεχνικών κατά τον πρωτοβάθμιο καθαρισμό λυμάτων.

α) Πρωτοβάθμιος ή μηχανικός καθαρισμός

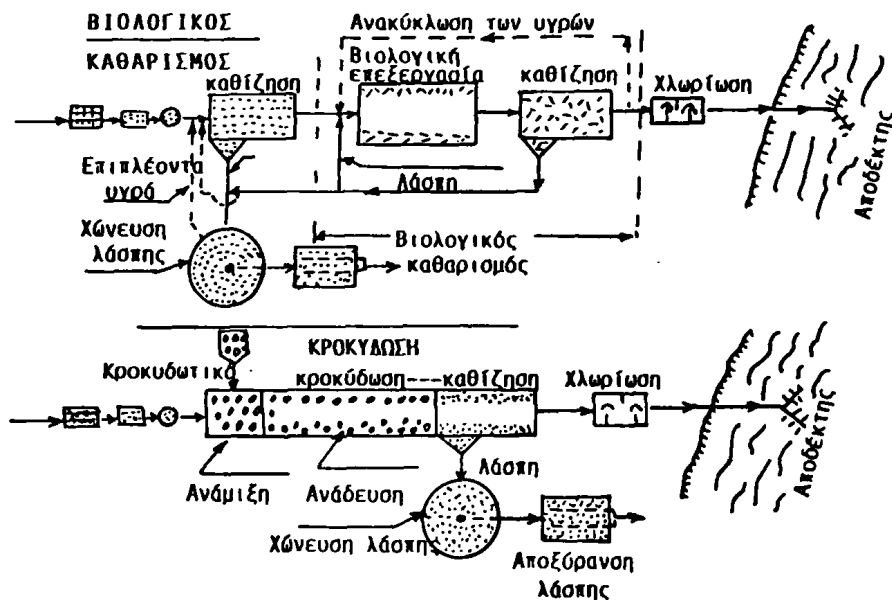
Ο μηχανικός καθαρισμός περιλαμβάνει κυρίως φυσικές διεργασίες διαχωρισμού που στηρίζονται στις φυσικές ιδιότητες των ρυπογόνων ουσιών. Στο στάδιο αυτό συνήθως εφαρμόζονται οι παρακάτω μέθοδοι και τεχνικές:

- Εσχάρες και λεπτά κόσκινα για την απομάκρυνση σωματιδίων με διάμετρο

5. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

πάνω από 10 mm και 0,2 mm αντίστοιχα.

- Αμμοσυλλέκτες για την απομάκρυνση άμμου και ογκοδών αντικειμένων
- Λιποσυλλέκτες για την απομάκρυνση λίπους και ελαιοδών ουσιών.



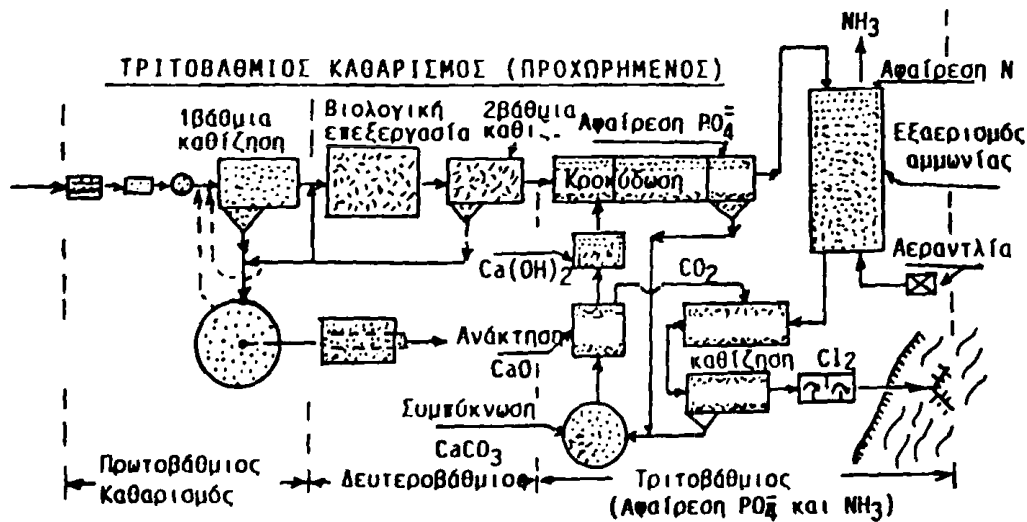
Σχήμα 5.2. Απεικόνιση μεθόδων και τεχνικών κατά τον βιολογικό καθαρισμό (δευτεροβάθμιο).

- Δεξαμενή παροχής και ομογενοποίησης για την ομογενοποίηση και εξισορρόπηση των διακυμάνσεων στην ποιότητα και την ποσότητα των λυμάτων. Από την δεξαμενή αυτή τα λύματα διοχετεύονται με σταθερή παροχή στα επόμενα στάδια.
- Κατακάθιση (καθίζηση). Τα λύματα παραμένουν ορισμένο χρόνο στην δεξαμενή κατακάθισης και στο διάστημα αυτό καθιζάνουν τα αιωρούμενα στερεά λόγω της βαρύτητας.
- Επίπλευση. Χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με ειδικό βάρος μικρότερο ή ίσο μ'αυτό του νερού.
- Κροκιδώση-Συσσωμάτωση. Είναι χημική μέθοδος κατεργασίας των λυμάτων και αποβλέπει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών που δύσκολα κατακάθονται (κολοειδή).
- Εξουδετέρωση. Είναι μια χημική μέθοδος για την ομαλοποίηση του pH των

5. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

λυμάτων και την ομαλή λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού (Δευτεροβάθμιος καθαρισμός). Με την ρύθμιση του pH καταβυθίζονται συνήθως και αρκετά βαρέα μέταλλα σαν αδιάλυτα υδροξείδια.

Ο μηχανικός καθαρισμός μπορεί να ελαττώσει το ρυπαντικό φορτίο (οργανικά, στερεά, μικρόβια) κατά μέσο όρο απο 35-60% περίπου (βλ.πίνακα 5.1).



Σχήμα 5.3. Απεικόνιση μεθόδων και τεχνικών κατά τον τριτοβάθμιο (χημικό) καθαρισμό λυμάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1. Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων και ικανότητα καθαρισμού των διαφόρων σταδίων κατεργασίας αυτών (Κουϊμτζής και Μάτης, 1987).

| Παράμετρος | Ακατέργαστα λύματα ppm(mg/L) | Πρωτοβάθμια Κατεργασία | | Δευτεροβάθμια Κατεργασία | | Τριτοβάθμια Κατεργασία | |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------|------|--------------------------|------|------------------------|------|
| | | ppm | I.K. | ppm | I.K. | ppm | I.K. |
| BOD | 300 | 195 | 35% | 30 | 90% | 2-5 | >95% |
| COD | 400 | 280 | 30% | 80 | 80% | 2-10 | >95% |
| Αιωρούμενα | 300 | 120 | 60% | 30 | 90% | <0,5 | >90% |
| Ολικό N | 60 | 48 | 20% | 30 | 50% | <6 | >90% |
| Ολικός P | 15 | 13 | 12% | 10 | 30% | <0,15 | >95% |
| Κολοβακτήρια ^(α) | 150.000 | - | - | 1000 | - | <0,02 | - |

(α) = αριθμός ανά ml, I.K. = ικανότητα καθαρισμού %



β) Δευτεροβάθμιος καθαρισμός (βιολογικός καθαρισμός)

Ο βιολογικός καθαρισμός χρησιμοποιεί βιοχημικές αντιδράσεις για να απομακρύνει τις διαλυτές ή κολλοειδείς οργανικές ενώσεις. Ο καθαρισμός αυτός γίνεται με αερόβιους ή / και με αναερόβιους μικροοργανισμούς. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές βιολογικού καθαρισμού όπως οι δεξαμενές ενεργού ιλύος, τα συστήματα βιολογικής λεπτής στοιβάδας (βιολογικά διύλιστήρια ή φίλτρα), τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης κ.ά.

Η επεξεργασία αυτή αποτελείται, είτε από βιολογική αποδόμηση των οργανικών ουσιών και στη συνέχεια απομάκρυνση των σχηματιζομένων αιωρημάτων με δευτεροβάθμια καθίζηση (σχήμα 5.2) είτε σε ειδικές περιπτώσεις, από χημική υποστήριξη της αρχικής απλής καθίζησης με κροκίδωση σε συνδυασμό και με άλλες χημικές διεργασίες κυρίως για τα βιομηχανικά απόβλητα. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία δίνει σε μεγάλο βαθμό οξειδωμένα προϊόντα (π.χ. NO_3^- και αποτελεί συνήθως το τελικό στάδιο για αρκετές περιπτώσεις λυμάτων.

Μια από τις προϋποθέσεις επιτυχίας του βιολογικού καθαρισμού είναι η απουσία τοξικών χημικών ουσιών που παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των αποικοδομητών μικροοργανισμών. Έτσι τα κυανιούχα, οι χλωριομένοι υδρογονάνθρακες, τα βαρέα μέταλλα κ.ά. πρέπει να απομακρύνονται από τα λύματα πριν αυτά οδηγηθούν στον δευτεροβάθμιο καθαρισμό.

Η ελάττωση του ρυπαντικού φορτίου (BOD_5 , αιωρούμενα στερεά, κολλοβακτήρια) κατά τον δευτεροβάθμιο καθαρισμό (σε συνδυασμό με τον πρωτοβάθμιο) είναι κατά μέσον όρο της τάξης του 80-90%. Για τον πλήρη καθαρισμό των λυμάτων και αποβλήτων, ώστε να είναι επιτρεπτή η ανακύκλωση του νερού για βιομηχανική ή αρδευτική χρήση λαχανικών είναι απαραίτητη μια ακόμα βαθμίδα επεξεργασίας, η τριτοβάθμια.

γ) Τριτοβάθμιος ή χημικός καθαρισμός

Ο τριτοβάθμιος καθαρισμός ακολουθεί τα δύο προηγούμενα στάδια και ολοκληρώνει την απομάκρυνση κυρίως του αζώτου (με την μορφή αμμωνίας, NH_3 ή νιτρικών, NO_3^- και του φωσφόρου είτε για την πρόληψη του ευτροφισμού είτε για την επαναχρησιμοποίησή του στην γεωργία και στην βιομηχανία (μετά από απολύμανση και προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα).



Η επιλογή του συνδυασμού των μεθόδων κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία καθορίζεται από την φύση και την σύσταση των λυμάτων, καθώς και από το είδος της επαναχρησιμοποίησής τους.

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται και αναπτύσσονται στα επόμενα κεφάλαια είναι η προσρόφηση, ιοντοεναλλαγή, διεργασίες μεμβρανών, μέθοδοι απολύμανσης, επίπλευση καθώς και οι διεργασίες του αερισμού και της ιζηματοποίησης.

Και στα τρία παραπάνω στάδια μπορεί να εφαρμοσθεί η χλωρίωση στην απορροή περιοδικά ή μόνιμα αν κριθεί απαραίτητο, λόγω της φύσης των αποβλήτων (νοσοκομειακά) ή των ειδικών χρήσεων του αποδέκτη (ύδρευση, αλιεία οστρακοειδών, κολύμβηση, άρδευση κ.λ.π.).

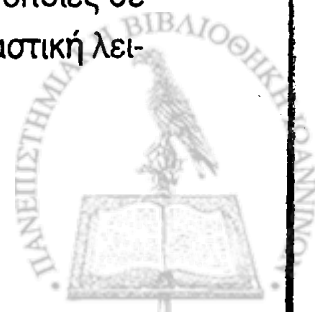
Η χλωρίωση μειώνει το μικροβιακό φορτίο μέχρι 99% και μερικώς τις οργανικές ουσίες. Η συγκριτική δαπάνη των τριών σταδίων καθαρισμού (α,β,γ,) φαίνονται στον πίνακα 5.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2. Συγκριτική δαπάνη των τριών σταδίων καθαρισμού λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων.

| | <u>Στάδιο επεξεργασίας</u> | | |
|---|----------------------------|----------|--------------------|
| | <u>α</u> | <u>β</u> | <u>γ</u> |
| Κόστος εγκατάστασης | 1 | 2 | 2,5 |
| Συνολική δαπάνη, ανά m ³ (εγκατάσταση και λειτουργία) | 1 | 2,4 | 5 (10 πόσιμο νερό) |

5.3. Μονάδες καθαρισμού και η απόδοσή τους

Οι διάφορες μέθοδοι και τεχνικές που εφαρμόζονται σε διάφορες εγκαταστάσεις με κατάλληλη διαμόρφωση και εξοπλισμό παρέχουν την μεγαλύτερη δυνατή απόδοση με ελεγχόμενες και ρυθμιζόμενες συνθήκες. Οι μονάδες που αποδείχθηκαν βεβαιωμένης απόδοσης μετά από μακροχρόνια εφαρμογή είναι γνωστές σαν συμβατικές μονάδες καθαρισμού (conventional unit operations) (σχήμα 5.2). Συνεχώς όμως αναπτύσσονται νέες διατάξεις οι οποίες σε περιπτώσεις μεγάλων επενδύσεων πρέπει να περιλαμβάνουν δοκιμαστική λειτουργία μικρών κατευθυντηρίων μονάδων (pilot plant).



ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3. Ενδεικτική απόδοση μεθόδων και τεχνικών καθαρισμού λυμάτων (Μαρκαντωνάτος, 1986).

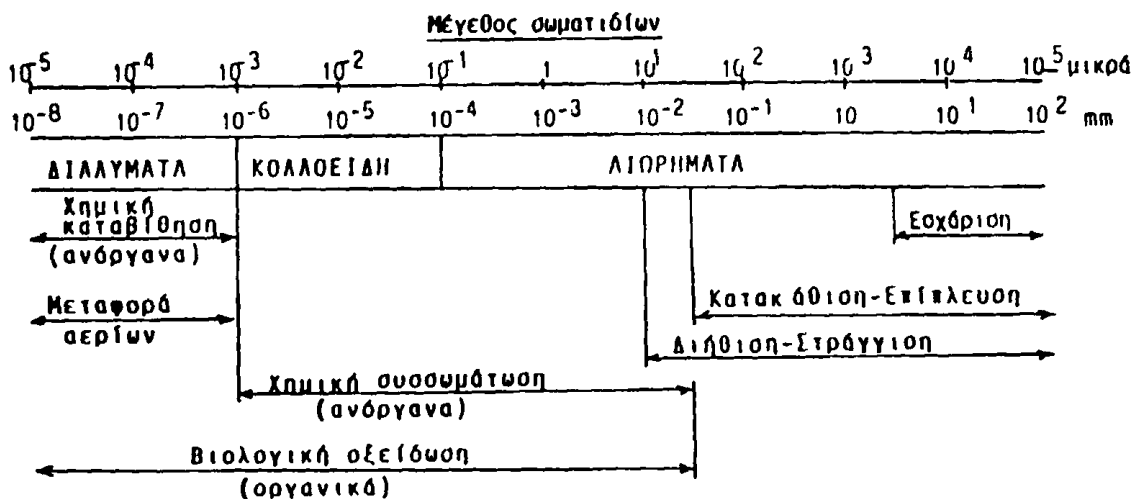
| Επεξεργασία | Ποσοστά καθαρισμού, % | | |
|---|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| | Ελάττωση BOD ₅ | Ελάττωση αιωρ.στερεών | Ελάττωση κολ/ειδών |
| 1. Εσχάρισμα (λεπτή σχάρα 5-20 mm) | 5-10% | 5-20% | 10-20% |
| 2. Χλωρίωση (λύματα ανεπεξέργαστα ή κατά προτίμηση μετά απο καθίζηση. | 15-30 | - | 90-95 |
| 3. Απλή καθίζηση | 25-40 | 40-70 | 25-75 |
| 4. Κροκύδωση και καθίζηση | 50-85 | 70-90 | 40-80 |
| 5. Χαλικοδιύλιστήριο, με πρωτοβάθμια καθίζηση: | | | |
| α. ψηλού ρυθμού | 65-90 | 65-92 | 70-90 |
| β. Χαμηλού ρυθμού | 80-95 | 70-92 | 90-95 |
| 6. Δραστική λάσπη, με πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση | | | |
| α. ψηλού ρυθμού | 75-90 | 80 | 70-90 |
| β. χαμηλού ρυθμού | 85-95 | 85-95 | 90-98 |
| 7. Αμμοδιύλιστήριο περιοδικής λειτουργίας | 90-95 | 85-95 | 95-98 |
| 8. Χλωρίωση απορροής απο επεξεργασίες 5-7 | - | - | 98-99+ |

Σημ.: Τα εσχάρισματα και η λάσπη απο την καθίζηση θεωρείται, ότι διατίθενται με κατάλληλο τρόπο.



Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι στις μονάδες επεξεργασίας με μεγάλες αποδόσεις καθαρισμού των λυμάτων (μέχρι 95% του οργανικού φορτίου και 99% του μικροβιακού πληθυσμού), η τελική απορροή των λυμάτων εξακολουθεί να είναι επικίνδυνη γιατί περιλαμβάνει παθογόνους μικροοργανισμούς και τοξικές ουσίες. Γι' αυτό απαιτείται αραίωση των λυμάτων στον αποδέκτη ή προφυλακτικά μέτρα.

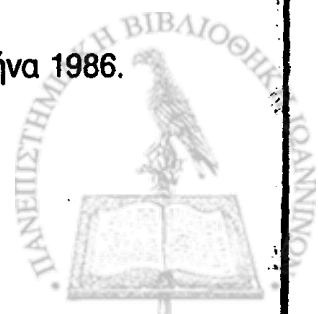
Η απόδοση των διαφόρων διεργασιών καθαρισμού των λυμάτων φαίνεται στον πίνακα 5.3. Η χρήση κάθε μεθόδου καθαρισμού καθορίζεται κυρίως από τις διαστάσεις των στερεών σωματιδίων στα λύματα (σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4. Εφαρμογές των μεθόδων καθαρισμού ανάλογα με το μέγεθος των περιεχομένων σωματιδίων στα λύματα.

Βιβλιογραφία

- Βαβίζος, Γ. "Βιολογικός Καθαρισμός", Ελληνικό Κέντρο Παραγωγικότητας, Αθήνα 1989.
- Bouchler, P.L., "Micro-strouning", J.Instu. Publ.Health Engrs, 60(1961), 294.
- Institute of Water Pollution Control, "Preliminary Processes, IWPC, Maidstone 1972.
- Κουϊμτζής, Θ., και Κ.Μάτης, "Αρχές Τεχνολογίας Αντιρρύπανσης", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1987.
- Μαρκαντωνάτος, Γ., "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1986.



6. ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

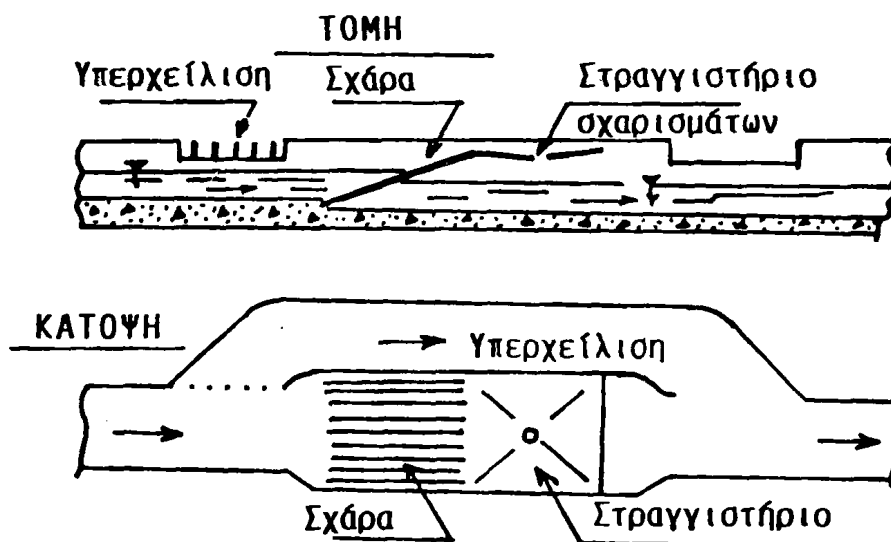
6.1. Προκαταρκτική επεξεργασία

6.1.1. Εσχάρες (Bar racks)

Τα στερεά σώματα μεγάλου μεγέθους που επιπλέουν ή αιωρούνται στα λύματα, απομακρύνονται με ραβδωτές εσχάρες, ώστε να προστατεύονται οι εγκαταστάσεις καθαρισμού (αντλίες, δεξαμενές κ.τ.λ.) Οι συνηθισμένες εσχάρες (σχήματα 6.1 και 6.2) έχουν τα παρακάτω διάκενα:

- | | |
|----------------------|-----------|
| - Χοντρές με διάκενα | 50-150 mm |
| - Μέσες με διάκενα | 20-40 mm |
| - Λεπτές με διάκενα | 5-20 mm |

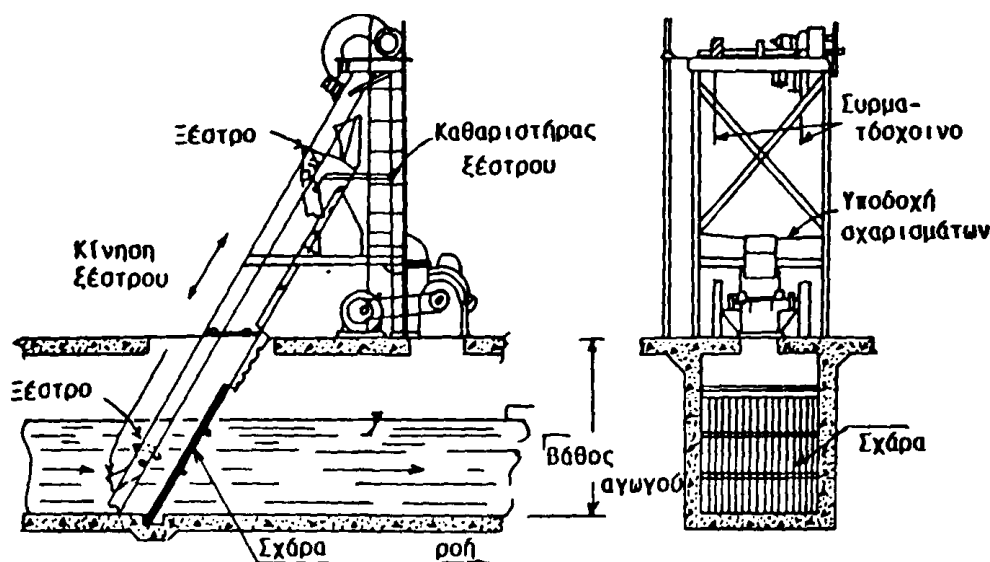
Οι εσχάρες με διάκενα 40 mm κατακρατούν απο τα αστικά λύματα 0,3-3 λίτρα αδρομερών ανά 100 m³ διερχόμενων λυμάτων και οι διακένου 20 mm 3-30 λίτρα αδρομερών ανά 100 m³ διερχομένων λυμάτων.



Σχήμα 6.1. Διαγραμματική απεικόνιση συστήματος εσχαρισμού με απλή εσχάρα.

Η ταχύτητα προσέγγισης των λυμάτων στις εσχάρες πρέπει να είναι 0,3-0,5 m/sec, ενώ η ταχύτητα διέλευσής τους από τις ράβδους δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,7-1,0 m/sec.

Οι συνηθισμένες εσχάρες έχουν κλίση από το έδαφος είτε 45° περίπου οπότε καθαρίζονται με τα χέρια, είτε είναι κατακόρυφες οπότε καθαρίζονται αυτόματα (μηχανικά). Οι εσχάρες κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα. Οι ράβδοι τους είναι διατομής 10x50 mm.



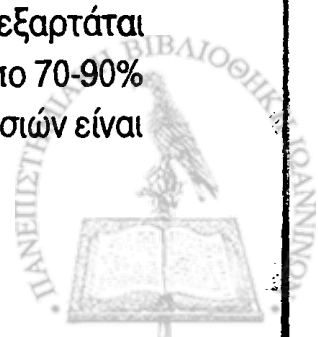
Σχήμα 6.2. Διαγραμματική απεικόνιση συστήματος εσχαρισμού με μηχανικό καθαρισμό.

Η διατομή των εσχάρων ή των κοσκίνων (S , m^2) υπολογίζεται από την ογκομετρική ροή (Q , m^3/sec) των αποβλήτων και τις ταχύτητες δια μέσου των κοσκίνων (u , m/sec) από την εξίσωση:

$$S = Q / e \cdot u \quad (6-1)$$

όπου e = ο λόγος της επιφάνειας των διακένων προς την ολική επιφανειακή ροή.

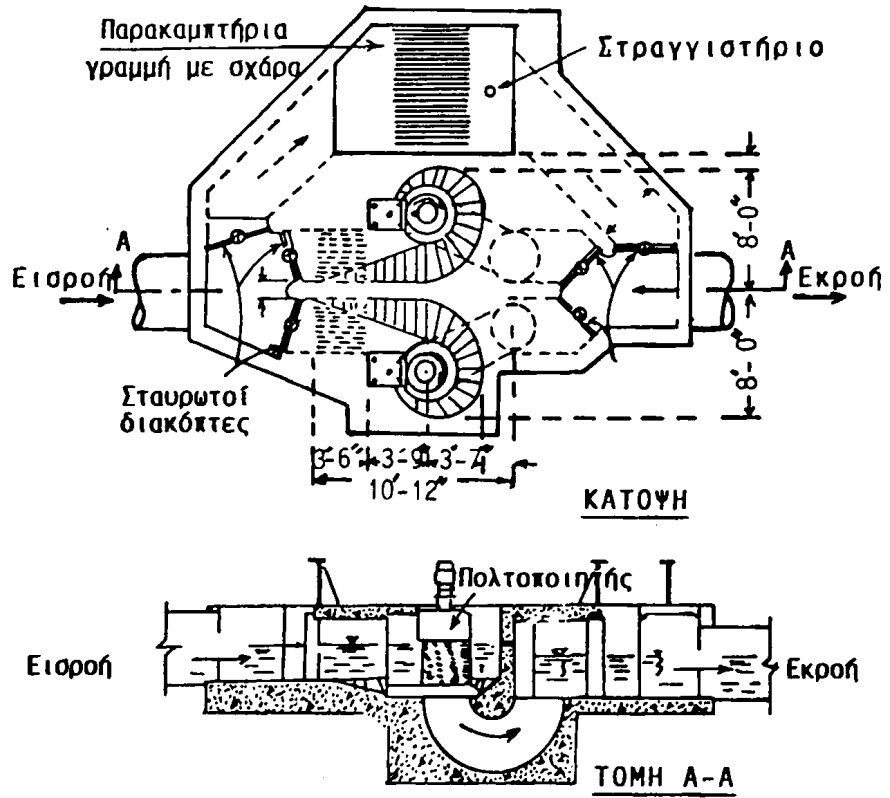
Το είδος των ολικών στερεών που συλλέγονται στις εσχάρες εξαρτάται από το είδος των λυμάτων. Γενικά τα εσχαρίσματα έχουν υγρασία από 70-90% και πυκνότητα 700-900 Kg/m^3 και το περιεχόμενο των οργανικών ουσιών είναι



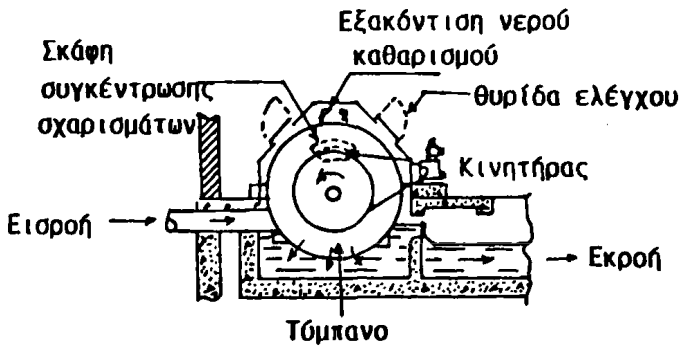
6. ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

περίπου 85%. Η διάθεση των εσχαρισμάτων γίνεται με ταφή, χώνευση, καύση και διάθεση με στερεά απορρίματα ή με άλεση.

Η άλεση χρησιμοποιείται αρκετές φορές μετά τον εσχαρισμό και τα τεμαχίδια που προκύπτουν ακολουθούν τα λύματα στην πορεία καθαρισμού τους (σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3. Πολτοποίηση (άλεση) εσχαρισμάτων.



Σχήμα 6.4. Διάταξη λεπτού κοσκίνου

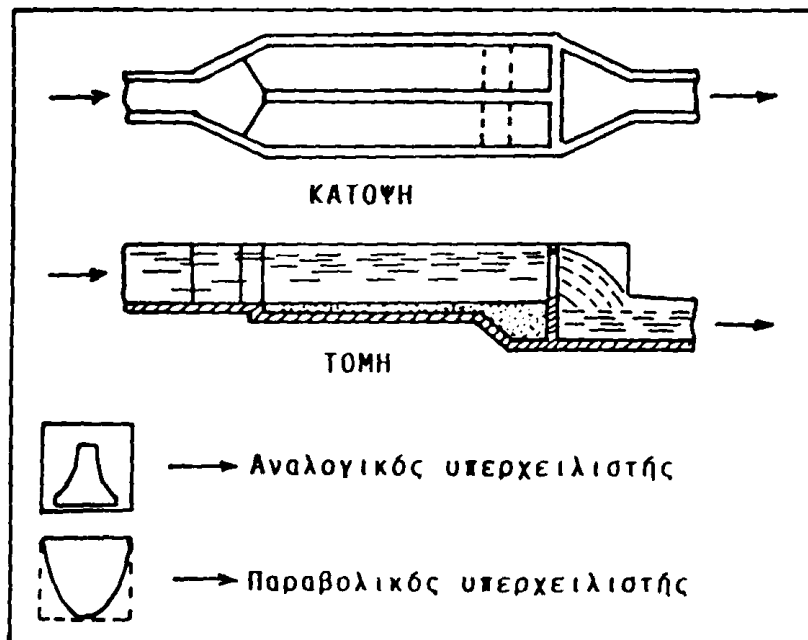


Εκτός των εσχαρών σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και κόσκινα με μορφή κεκλυμένου δίσκου ή τυμπάνου από ορυχάλκινο φύλλο με σχισμές 0,8-3 mm περίπου. Τα κόσκινα τοποθετούνται μισοβυθισμένα στα λύματα και περιστρέφονται αργά (4 στροφές/μίν). Τα εσχαρίσματα προσκολλώνται στην επιφάνεια των κοσκίων και απομακρύνονται με το νερό (σχήμα 6.4).

6.1.2. Αμμοσυλλέκτης (grit chamber)

Οι αμμοσυλλέκτες κατακρατούν τα παρασυρόμενα υλικά με μεγάλο ειδικό βάρος ($\sim 2,5 \text{ Kg/L}$) και μέγεθος τουλάχιστον 0,1-0,2 mm (άμμος, σπόροι κ.ά.) για την προστασία των εγκαταστάσεων καθαρισμού των λυμάτων. Η αμμοσυλλογή στηρίζεται στον διαφορικό διαχωρισμό των στερεών. Πρέπει να κατακρατείται μόνο η "άμμος" και όχι οι αιωρούμενες οργανικές ενώσεις που θα δημιουργούσαν προβλήματα σήψης.

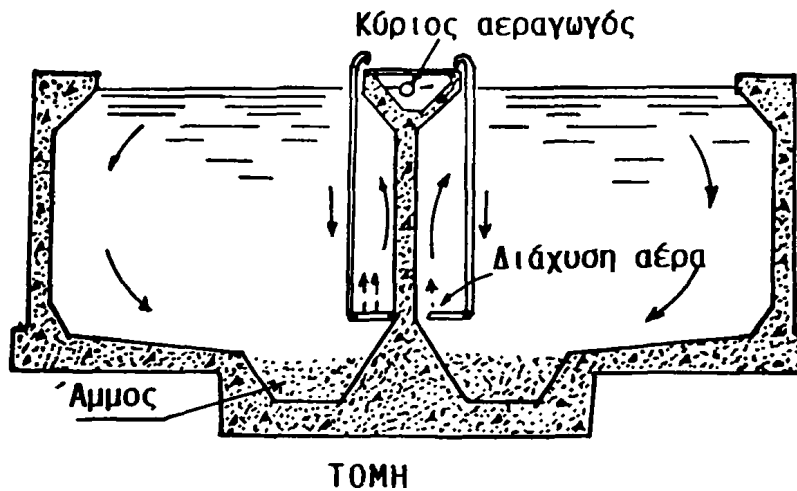
Οι αμμοσυλλέκτες, στην πιο απλή μορφή τους είναι κανάλια καθίζησης και διακρίνονται σε δύο είδη τους οριζόντιους και τους αεριζόμενους (σχήματα 6.5 και 6.6).



Σχήμα 6.5. Διάταξη οριζόντιου αμμοσυλλέκτη.

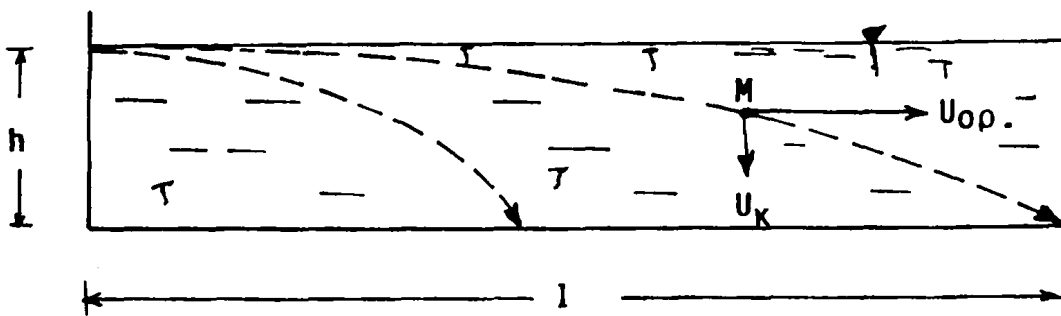
Οι οριζόντιοι αποτελούνται από ευθύγραμμο αυλάκι με οριζόντια ροή, όπου η ταχύτητα ροής διατηρείται σταθερή, ανεξάρτητα από την παροχή και την στάθμη πληρώσεως. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται είτε ένα ορθο-

γωνικό αυλάκι με αναλογικό εκχυλιστή, είτε ένα παραβολικό αυλάκι με ορθογωνικό εκχυλιστή (σχήμα 6.5 α,β).



Σχήμα 6.6. Διάταξη αεριζόμενου αμμοσυλλέκτη.

Για την αποτελεσματική λειτουργία του αμμοσυλλέκτη σημαντικό ρόλο παίζει η οριζόντια και η κατακόρυφη ταχύτητα των σωματιδίων της άμμου (σχήμα 6.7).



Σχήμα 6.7. Ιδεατή κίνηση καθίζησης των σωματιδίων της "άμμου" σε αμμοσυλλέκτη.

Η οριζόντια συρτική ταχύτητα, που είναι και η ταχύτητα αυτοκαθαρισμού των αποχετευτικών αγωγών δίνεται από τον τύπο του Camp:

$$U_{\sigma} = \sqrt{\frac{8k}{f} \cdot g \cdot \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \cdot d} \quad (6-2)$$



όπου U_{σ} = η ταχύτητα που μπορεί να παρασύρει σωματίδιο διαμέτρου d και ειδικού βάρους γ_s , (cm/sec).

k = χαρακτηριστικός παράγοντας του σχήματος του μορίου (τιμές απο 0,04 για την έναρξη της κίνησης που φτάνουν μέχρι 0,8 για τον μεγαλύτερο βαθμό αυτοκαθαρισμού).

f = συντελεστής τριβής του τύπου Darcy

$g = 9,81 \text{ cm/sec}^2$

ρ_s = πυκνότητα σωματιδίων (π.χ. άμμος $2,65 \text{ g/cm}^3$)

ρ = πυκνότητα υγρού ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$)

Για $k = 0,04$ και $f = 0,03$ γίνεται:

$$U_{\sigma} = 102,3 \sqrt{(\gamma_s - 1) d} \quad (6-3)$$

και για $\gamma_s = 2,65 \text{ g/cm}^3$,

$$U_{\sigma} = 131,4 \sqrt{d} \quad (6-4)$$

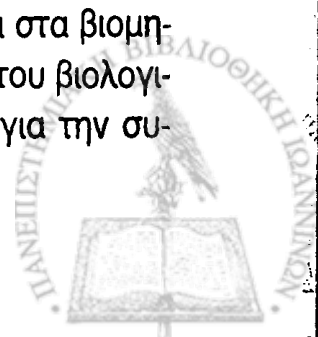
Οι αεριζόμενοι αμμοσυλλέκτες (σχήμα 6.6) δημιουργούν με την διάταξη αερισμού που διαθέτουν ελικοειδή ροή των λυμάτων και με κατάλληλη ρύθμιση της παροχής του αέρα οδηγούν στην πλήρη απομάκρυνση της άμμου. Ο μέσος χρόνος παραμονής στους αμμοσυλλέκτες είναι 4 min και οι ποσότητες της άμμου που απομακρύνονται κυμαίνονται απο $7,5-90 \text{ L/1000m}^3$ λυμάτων.

Η απαγωγή της άμμου γίνεται στις μικρές εγκαταστάσεις απο ειδικές σπάτουλες με μεγάλο βραχίονα ή φτυάρια. Η "άμμος" που συλλέγεται πλένεται για να απομακρυνθούν τα προσκολλημένα οργανικά φορτία και διατίθεται στα στερεά απορρίματα ή θάβεται με υγειονομική ταφή.

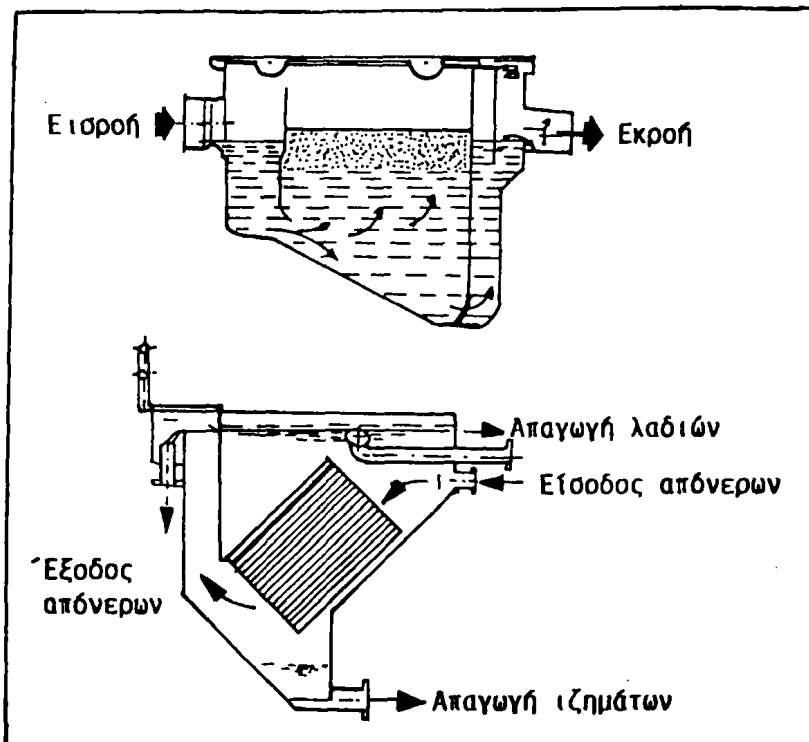
Οι πιο απλές διατάξεις αμμοσυλλογής είναι ανοικτά κανάλια με την έξοδο της διαμορφωμένη ώστε η ροή των λυμάτων να γίνεται με σταθερή οριζόντια ταχύτητα U_0 της τάξης $20-30 \text{ cm/sec}$ και κατακόρυφη U_k της τάξης $0,1-0,2 \text{ cm/sec}$. Ο χρόνος παραμονής σ' αυτές τις συνθήκες είναι 2-5 min.

6.1.3. Λιποσυλλέκτης (skimming tank)

Τα λίπη και τα έλαια που περιέχονται στα αστικά λύματα και στα βιομηχανικά απόβλητα συχνά προξενούν προβλήματα στην λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού. Ο λιποσυλλέκτης διαμορφώνεται σαν παγίδα για την συ-



γκράτηση των επιπλεόντων υλικών και ουσιών, μεταξύ των οποίων το μεγαλύτερο μέρος είναι λίπη και έλαια (σχήμα 6.8).



Σχήμα 6.8. Τύποι λιποσυλλέκτη.

Σε μονάδες με λύματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες λίπους (σφαγεία, βιομηχανίες τροφίμων κ.ά.) οι λιποσυλλέκτες τοποθετούνται στην αρχή της εγκατάστασης. Η χωρητικότητα τους εκτιμάται με μέσο χρόνο παραμονής 3-5 min και δυνατότητα αποθήκευσης 40 L λίπους, με παροχή 1 L/sec. Η θερμοκρασία εξόδου πρέπει να είναι μικρότερη από 35°C και το λίπος να απομακρύνεται τακτικά. Η απόδοση των λιποσυλλεκτών σε απομάκρυνση λίπους φτάνει σε 80-90%.

Τα λίπη και έλαια που απομακρύνονται διατίθενται για υγειονομική ταφή ή καίγονται σε ειδικούς καυστήρες.

6.2. Καθίζηση-Κατακάθιση (sedimentation)

6.2.1. Θεωρία της κατακάθισης

Όπως είναι γνωστό στα αστικά λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα ένα μεγάλο μέρος των ρύπων εμφανίζεται υπο μορφή αιωρούμενων σωματιδίων τα



οποία μεταφέρονται σε συνθήκες ροής και είναι δυνατόν να κατακαθίσουν σε συνθήκες ηρεμίας ή ημι-ηρεμίας. Κάτω από ένα όριο διαστάσεων των σωματιδίων που εξαρτάται και από την φύση τους, η ταχύτητα κατακάθισης γίνεται πολύ μικρή ώστε να είναι αδύνατη η καταβύθιση τους (κολλοειδή σωματίδια).

Η δύναμη επιβράδυνσης ενός σωματιδίου που κινείται σχετικά ως προς ένα ρευστό είναι συνάρτηση ενός συντελεστή τριβής ο οποίος είναι συνάρτηση του αριθμού Reynolds για το σωματίδιο. Αν το σωματίδιο κατακάθεται στο πεδίο βαρύτητας, φθάνει γρήγορα στην τελική ταχύτητα κατακάθισης ή πτώσης, όπου η δύναμη επιβράδυνσης έχει γίνει ίση και αντίθετη με την καθαρή δύναμη βαρύτητας. Σε συνθήκες φυγόκεντρησης τα σωματίδια μπορούν να φθάσουν σε μια πολύ υψηλότερη ταχύτητα αφού η φυγόκεντρος δύναμη είναι χιλιάδες φορές μεγαλύτερη της βαρύτητας. Στην πράξη, οι συγκεντρώσεις των αιωρημάτων στα λύματα ή τα απόβλητα είναι αρκετά μεγάλες, ώστε να εμφανίζεται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα σωματίδια και η δύναμη επιβράδυνσης που ασκείται σε μια ορισμένη ταχύτητα των σωματιδίων σχετική με το το ρευστό, μπορεί να αυξηθεί πολύ σαν αποτέλεσμα τροποποίησης του μοντέλου ροής. Σ' αυτή την περίπτωση έχουμε τη γνωστή παρεμπόδιση καταβύθισης. Συνεπώς η ταχύτητα κατακάθισης ενός σωματιδίου σε πυκνό αιώρημα θα είναι πολύ μικρότερη της τελικής ταχύτητας του με συνθήκες ελεύθερης κατακάθισης, όπου οι αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες.

Στην ιδεατή κατακάθιση τα σωματίδια θεωρούνται μεμονωμένα (διακεκριμένα) χωρίς αλληλεπιδράσεις και αλλαγές στο σχήμα και το μέγεθος τους κατά την διάρκεια της καθίζησης (π.χ. συσσωμάτωση λόγω κροκύδωσης) με αποτέλεσμα να κινούνται με σταθερή τελική ταχύτητα. Όταν τέτοια σωματίδια βρίσκονται σε αιώρηση σε υγρά μικρότερης πυκνότητας τότε επιταχύνεται η κίνηση τους προς τα κάτω μέχρι του ορίου όπου:

$$[\text{Δύναμη βαρύτητας}] = [\text{Οπισθέλκουσα δύναμη τριβής}] \quad (6-5)$$

(αντίσταση του ρευστού)

$$\text{όμως: } [\text{Δύναμη της βαρύτητας}] = (\rho_s - \rho_w) g V \quad (6-6)$$

όπου g = η επιτάχυνση της βαρύτητας, 981 cm/sec^2

ρ_s = η πυκνότητα των σωματιδίων, g/cm^2

ρ_w = η πυκνότητα του υγρού μέσου, g/cm^2

V = ο όγκος των σωματιδίων, cm^3



$$\begin{aligned} \text{και : [Οπισθέλκουσα δύναμη (αντίσταση του ρευστού)]} &= \\ &= C_D A_C \rho_w \frac{U_s^2}{2} \end{aligned} \quad (6-7)$$

όπου C_D = ο συντελεστής του Newton
 A_C = η επιφάνεια της διατομής των σωματιδίων, cm^2
 U_s = η ταχύτητα της κατακρήσσης των σωματιδίων, cm/sec

Το C_D δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται σε συνάρτηση με τον αριθμό Reynolds (R) σε σχέση με το σχήμα των σωματιδίων.

Για σφαιρικά σωματίδια ισχύει:

$$R < 2.100 \quad C_D = \frac{24}{R} \quad (6-8)$$

$$2.100 < R < 4.000 \quad C_D = \frac{24}{R} (1 + 0,15R^{0,687}) \quad (6-9)$$

$$R > 4.000 \quad C_D = \frac{24}{R} + \frac{3}{R} + 0,34 \quad (6-9)$$

Για την κατακρήσση γενικά ισχύει:

$$R = \frac{U_s d}{\mu} \quad (6-10)$$

όπου d = η διάμετρος των σωματιδίων, cm
 μ = το κινητικό ιξώδες του υγρού, cm^2/sec .

Εξισώνοντας την δύναμη έλξης της βαρύτητας με την επιβραδύνουσα δύναμη της τριβής σε κατάσταση ισορροπίας θα έχουμε:

$$(\rho_s - \rho_w) g V = C_D A_C \rho_w \frac{U_s^2}{2} \quad (6-11)$$

$$\eta \quad U_s = \sqrt{\frac{2g V (\rho_s - \rho_w)}{C_D \rho_w A_C}} \quad (6-12)$$

για σφαιρικά σωματίδια $V = \frac{\pi d^3}{6}, \quad A_C = \frac{\pi d^2}{4}$



και η σχέση 5-12 γράφεται,

$$U_s = \sqrt{\frac{4gd(\rho_s - \rho_w)}{3C_D \rho_w}} \quad (6-13)$$

$$\eta \quad U_s = \sqrt{\frac{4gd}{3C_D} (S_s - 1)} \quad (6-14)$$

όπου $S_s =$ ειδικό βάρος των σωματιδίων.

Για την τυρβώδη ροή (turbulent flow), $4.000^2 < R < 10^4$, $C_D = 0,46 - 0,37 \cong 0,40$ και έτσι:

$$U_s = \sqrt{3,3 g d (S_s - 1)} = 57,2 \sqrt{(g-1)d} \quad (6-15)$$

Για την γραμμική (ομαλή) ροή (Luminar flow), $R < 2.100$

$$C_D = \frac{24}{R}$$

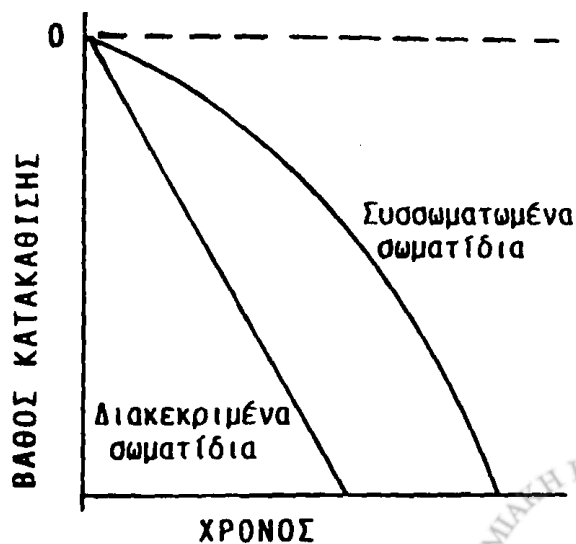
και έτσι ισχύει:

$$U_s = \frac{g d^2 (S_s - 1)}{18\mu} \quad (6-16)$$

Η εξίσωση (6-16) είναι η μαθηματική έκφραση του νόμου του Stokes για την κατακάθιση.

Στους υπολογισμούς της τελικής ταχύτητας κατακάθισης είναι απαραίτητο να γίνεται έλεγχος με ποιά εξίσωση (6-15 ή 6-16) είναι καλύτερα να προσδιορισθεί η ακριβής τιμή της ταχύτητας (διαδοχικές προσεγγίσεις).

Σχήμα 6.9. Κατακάθιση διακεκριμένων και μη διακεκριμένων αιωρούμενων σωματιδίων.



Όταν τα σωματίδια δεν είναι διακεκριμένα και συσσωματώνονται τότε η ταχύτητα κατακάθισης αυξάνει με την αύξηση του βάρους των συσσωμάτων (σχήμα 6.9). Τα περισσότερα αιωρούμενα σωματίδια στα φυσικά λύματα δεν είναι διακεκριμένα σωματίδια αλλά παρουσιάζουν αλλαγές στο σχήμα και το μέγεθος τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1. Τιμές ιξώδους του νερού

| Θερμοκρασία °C | Πυκνότητα $\rho, \text{g/cm}^3$ | Ιξώδες (συνεκτικότητα) | |
|-------------------|------------------------------------|---------------------------------|--|
| | | Δυναμικό μ, poise | Κινηματικό $\nu = \mu/\rho, \text{stoke}$ |
| 0 | 0,99987 | $1,7921 \times 10^{-2}$ | $1,7923 \times 10^{-2}$ |
| 10 | 0,99973 | $1,3097 \times 10^{-2}$ | $1,3101 \times 10^{-2}$ |
| 15 | 0,99913 | $1,1447 \times 10^{-2}$ | $1,1457 \times 10^{-2}$ |
| 20 | 0,99823 | $1,0087 \times 10^{-2}$ | $1,0105 \times 10^{-2}$ |
| 25 | 0,99707 | $0,8949 \times 10^{-2}$ | $0,8975 \times 10^{-2}$ |
| 30 | 0,99568 | $0,8004 \times 10^{-2}$ | $0,8039 \times 10^{-2}$ |
| 35 | 0,99406 | $0,7208 \times 10^{-2}$ | $0,7251 \times 10^{-2}$ |

CGS: P_0 (poise), $\frac{\text{dyn. sec}}{\text{cm}^2}$ 1 centipoise = 10^{-2} poise

Stoke, cm^2/sec 1 centistoke = 10^{-2} stoke

PI (poiseuille), $\frac{\text{N. sec}}{\text{cm}^2}$ MKS

$$V = \frac{1.78 \times 10^{-2}}{1 + 3.37 \times 10^{-2} T + 2.21 \times 10^{-4} T^2} \text{ cm/sec}$$

1PI = 10P₀, N : Newton (Poiseuille) T σε °C

Με βάση την συγκέντρωση και την τάση των μορίων να αντιδρούν μεταξύ τους διακρίνονται γενικά τέσσερις τύποι καθίζησης (σχήμα 5.10) που απα-



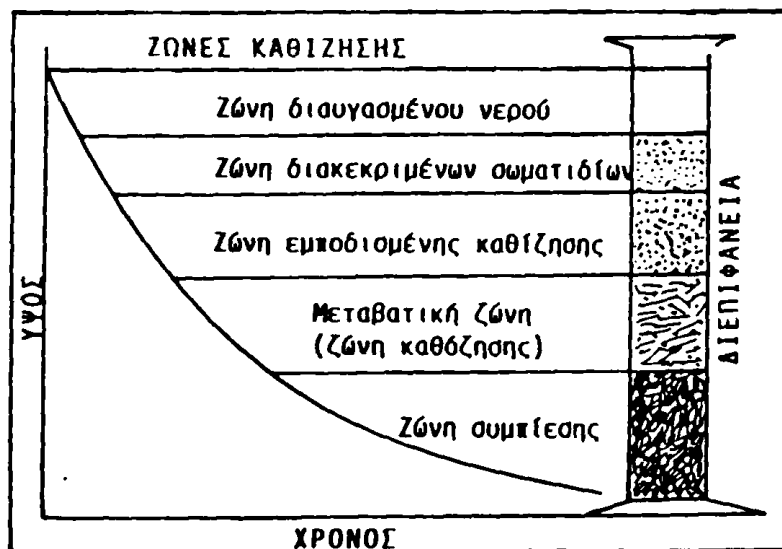
ντούν χωριστά ή και όλοι μαζί.

- Τύπος 1. Λαμβάνει χώρα σε αιωρήματα μικρής συγκέντρωσης στερεών, που καθιζάνουν χωριστά χωρίς αξιόλογη αλληλεπίδραση, σύμφωνα με την θεωρία για τα διακεκριμένα σωματίδια.

- Τύπος 2. Ανταποκρίνεται σε κολλοειδή διαλύματα, που συναυξάνουν και προκυδώνονται, με αποτέλεσμα να αυξάνει προοδευτικά η ταχύτητα καθίζησης με το βάθος.

- Τύπος 3. Παρατηρείται σε κολλοειδή διαλύματα ενδιάμεσης συγκέντρωσης (συνήθως 500 mg/L δραστική λάσπη), όπου τα μόρια διατηρούν λόγω αλληλεπίδρασης σταθερές θέσεις μεταξύ τους (καθολική συσσωμάτωση) και το αιώρημα καθιζάνει σαν ενιαία μάζα με σχετικά σταθερή ταχύτητα.

- Τύπος 4. Η μορφή αυτή παρατηρείται, όταν τα σωματίδια λόγω μεγάλης συγκέντρωσης, διαμορφώνονται με σχηματισμό, που για να καθιζήσει περισσότερο πρέπει να συμπιεσθεί.



Σχήμα 6.10. Ζώνες καθίζησης.

Οι Coe και Glavenger που μελέτησαν επισταμένως τα λεπτά σωματίδια συμπέραναν ότι ένα πυκνό αιώρημα μπορεί να κατακαθήσει με δύο τρόπους. Στον πρώτο, μετά απο ένα διάστημα επιτάχυνσης, η διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο καθαρό υγρό και στο αιώρημα κινείται προς τα κάτω με σταθερή ταχύτητα και στον πυθμένα του δοχείου αναπτύσσεται μια στιβάδα ιζήματος. Όταν η διαχωριστική επιφάνεια πλησιάσει την στιβάδα του ιζήματος, η ταχύ-

τητα πτώσης μειώνεται μέχρι ενός κρίσιμου σημείου. Θα έχουμε περισσότερη κατακάθιση σαν αποτέλεσμα μόνο της στεραιοποίησης (πάχυνση) του ιζήματος, με το υγρό να ωθείται προς τα πάνω γύρω από τα στερεά σωματίδια, που σχηματίζουν ένα ελαφρύ στρώμα και τα σωματίδια σ'επαφή μεταξύ τους. Αφού η επιφάνεια ροής μειώνεται το ίδιο συμβαίνει με την ταχύτητα σταδιακά. Έτσι σχηματικά θα ήταν δυνατόν να διακριθούν τέσσερις ζώνες σ'αυτόν τον τρόπο κατακάθισης, από πάνω προς τα κάτω, καθαρού υγρού, ζώνη σταθερής σύστασης, ζώνη μεταβλητής σύστασης και ίζημα (σχήμα 6.10).

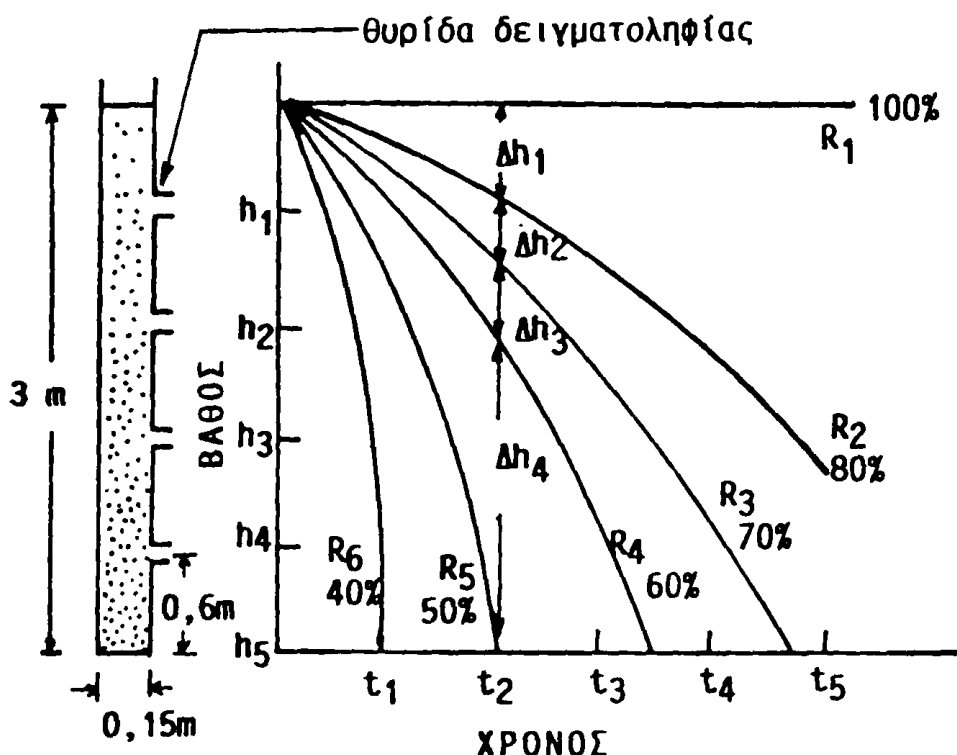
Ο δεύτερος τρόπος κατακάθισης είναι λιγότερο συνηθισμένος, παρατηρείται όταν η κλίμακα μεγέθους των σωματιδίων είναι πολύ μεγάλη και σ'αυτόν λείπει η ζώνη της σταθερής σύστασης. Η ταχύτητα κατακάθισης μειώνεται σταδιακά με την εξέλιξη της διεργασίας και η ζώνη της μεταβλητής σύστασης εκτείνεται από την φάση του καθαρού υγρού μέχρι την στιβάδα του ιζήματος.

Στην περίπτωση καθίζησης τύπου-2, ο προσδιορισμός των αντίστοιχων χαρακτηριστικών ενός κολλοειδούς αιωρήματος μπορεί να γίνει πειραματικά με την χρησιμοποίηση στήλης καθίζησης (σχήμα 6.11) και την λήψη ανά χρονικά διαστήματα (t_1, t_2, \dots, t_n) δειγμάτων από διάφορα βάθη (h_1, h_2, \dots, h_n) των οποίων προσδιορίζονται τα αιωρούμενα στερεά. Σχεδιάζονται τα ποσοστά ελαττώσεως για κάθε χρόνο και θυρίδα και χαράζονται οι καμπύλες ίσων ποσοστών (R_1, R_2, \dots, R_n).

Το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης π.χ. για χρόνο συγκράτησης t_2 και βάθος h_5 , υπολογίζεται από την σχέση:

$$R = \sum_{1}^{4} \frac{\Delta h_n}{h_5} \cdot \frac{R_n + R_{(n+1)}}{2} \quad (\%) \quad (6-17)$$



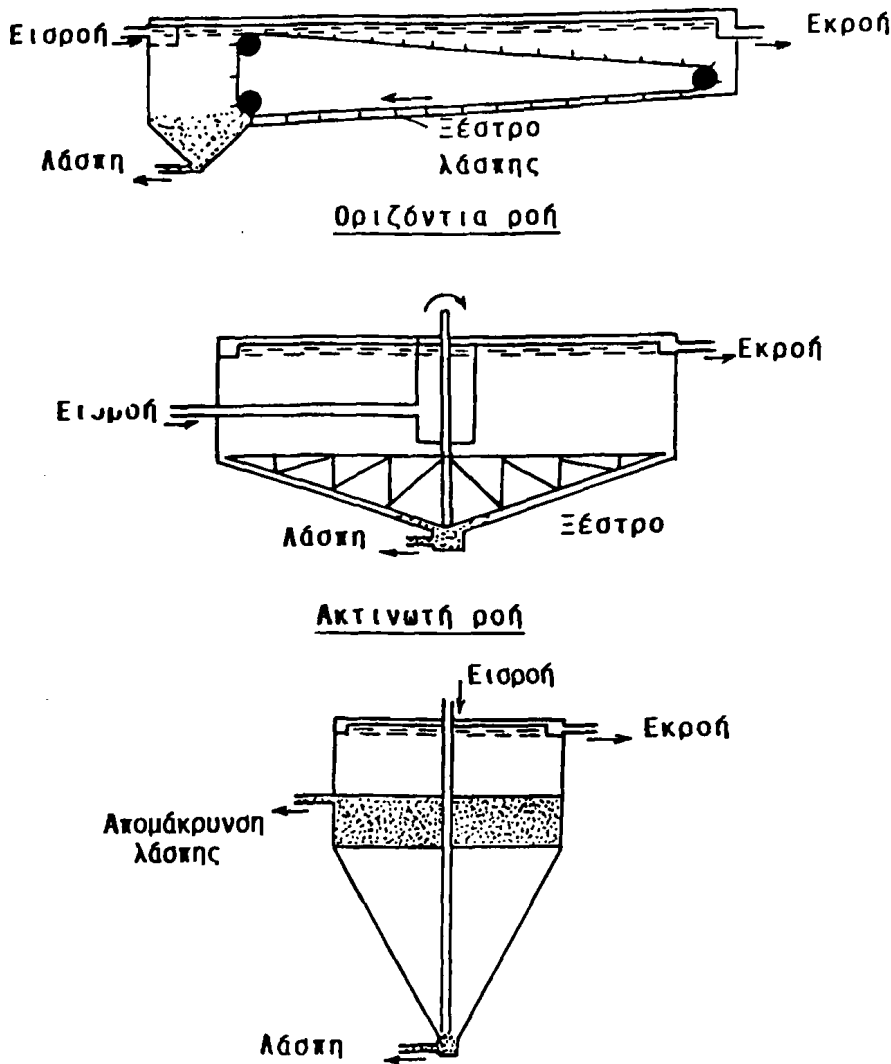


Σχήμα 6.11. Στήλη και καμπύλη καθίζησης για κολλοειδές αιώρημα.

6.2.2. Δεξαμενή καθίζησης (sedimentation tank)

Η δεξαμενή καθίζησης αποτελεί την βασική μονάδα καθαρισμού στην πρωτοβάθμια βαθμίδα καθαρισμού των λυμάτων. Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην σημαντική ελάττωση της ταχύτητας ροής των λυμάτων ($U_{ορ} < 5 \text{ cm/sec} = 180 \text{ m/h}$, $U_{καθ.} = 1,0\text{-}2,0 \text{ m/h}$), οπότε ελαττώνεται και η συρτική ικανότητα με αποτέλεσμα τα μεγαλύτερα και βαρύτερα αιωρούμενα σωματίδια να καθιζάνουν στον πυθμένα.

Οι δεξαμενές καθίζησης έχουν συνήθως μορφή, είτε ορθογωνική με ροή των υγρών κατά το μήκος της μεγάλης πλευράς, είτε κυκλική με ακτινωτή ροή από το κέντρο προς την περιφέρεια, είτε τέλος ανεστραμμένη κωνική με λοξή ροή από την κορυφή προς τα κάτω και έξω (σχήμα 6.12).

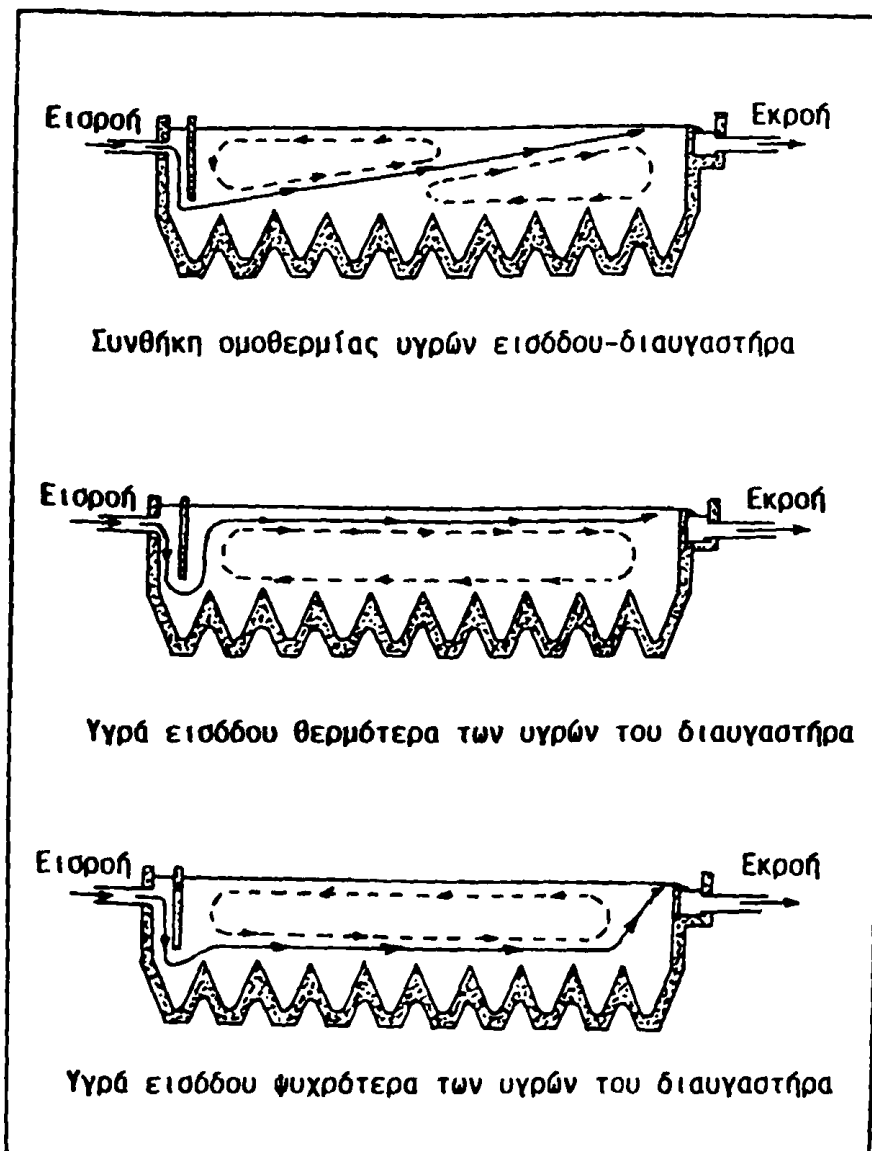


Σχήμα 6.12. Τύποι δεξαμενών καθίζησης. α) ορθογωνική, β) κυκλική, γ) κωνική

Στις ορθογωνικές δεξαμενές η είσοδος των λυμάτων γίνεται στην μία στενή πλευρά με υπερχειλιστή ροής, ενώ η έξοδος του υπερκείμενου απο την αντίθετη πλευρά με υπερχειλιστή. Συνήθως πριν τους υπερχειλιστές εξόδου παρεμβάλεται διάφραγμα για την παρεμπόδιση διαφυγής επιπλεόντων στην υπερχείλιση. Οι ορθογωνικές δεξαμενές κατασκευάζονται με μήκη μέχρι 90 m (συνήθως 30m) και πλάτος μέχρι 25 m, ενώ οι κυκλικές με διάμετρο μέχρι 60m (συνήθως 15-30 m). Τα βάθη που εκλέγονται είναι συνήθως 2-4 m. Στις ορθογωνικές δεξαμενές ισχύουν οι σχέσεις:

$$\text{Μήκος/πλάτος} = l/d = 4/1 - 8/1 \text{ και}$$

$$\text{Μήκος/βάθος} = l/\beta = 11,5/1$$



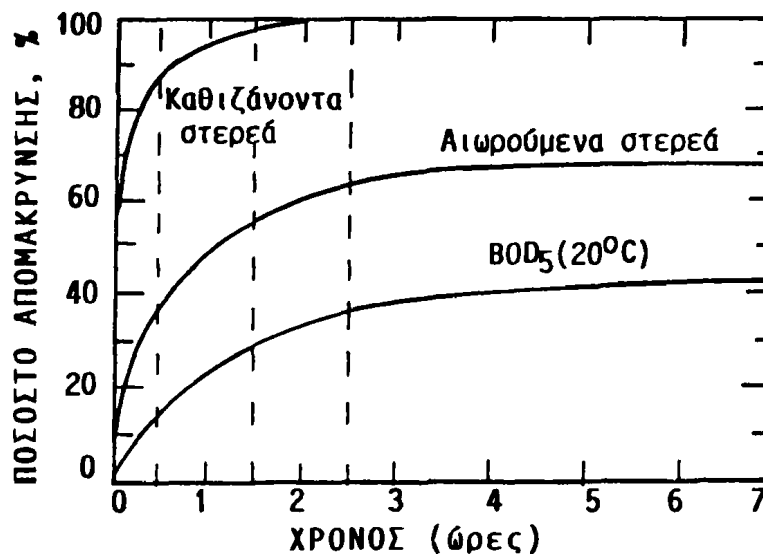
Σχήμα 6.13. Σχηματική παράσταση διαδρομής υγρού σε δεξαμενή καθίζησης τετραγωνικής διατομής και οριζόντιας ροής.

Ο πυθμένας κατασκευάζεται με κλίση περίπου 1% για τις ορθογωνικές και 8-12% για τις κυκλικές.

Για να βελτιωθούν οι αποδόσεις των δεξαμενών καθίζησης παρεμβάλλονται ανασχετές ροής τόσο στον πυθμένα όσο και στην επιφάνεια αυτών. Η τροχιά ενός στοιχειώδους σωματιδίου σε σχέση με την θερμοκρασία του εισερχόμενου υγρού προς την θερμοκρασία του υγρού της δεξαμενής φαίνεται στο σχήμα 6.13.



Εφ'όσον μια δεξαμενή καθίζησης σχεδιασθεί σωστά απομακρύνει σημαντικό ποσό αιωρούμενων στερεών (40-70%) και ελαττώνει αρκετά το BOD₅ (25-40%, με συνηθισμένο ποσοστό 35%) ανάλογα με τον μέσο χρόνο παραμονής (σχήμα 6.14).



Σχήμα 6.14. Ρυθμός απλής καθίζησης.

Ο χρόνος αυτός εκλέγεται συνήθως,

$$t = \frac{V}{Q} = 1,3 - 3,5 \text{ h} \frac{\text{m}^3}{(\text{m}^3/\text{h})} \quad (6-18)$$

όπου Q = η ογκομετρική παροχή
 V = ο όγκος της δεξαμενής

Η λάσπη που καθιζάνει στον πυθμένα, έχει σημαντικό οργανικό φορτίο, και απομακρύνεται με μηχανικό σάρωθρο (αλυσίδα με ξέστρα) για να αποφεύγονται οι αναερόβιες αποδομήσεις και η δημιουργία σοβαρών δυσσομιών. Το σάρωμα της λάσπης γίνεται αντίθετα με την ροή των υγρών και συνήθως με ρυθμό 1-2 cm/sec.

Η είσοδος και η έξοδος των υγρών στην δεξαμενή πρέπει να γίνεται ο-

μοιόμορφα με εγκάρσιο αυλάκι αρκετού μήκους ώστε να εξασφαλίζεται μικρή ταχύτητα υπερχειλίσης.

Συνήθως λαμβάνεται:

$$U_{\text{υπερχειλίσης}} = \frac{Q}{d_{\text{υπερ.}}} = 75-120 \text{ m}^3/\text{m.}\eta\mu. \quad (6-19)$$

Ο όγκος της παραγόμενης λάσπης είναι κανονικά μικρός σε σύγκριση με τον όγκο των επεξεργασμένων λυμάτων. Η λάσπη αυτή κατεργάζεται επιπλέον για να μειωθεί ο όγκος της, με απομάκρυνση επιπλέον ύδατος. Το κόστος αυτής της κατεργασίας της λάσπης και της διάθεσης συνήθως είναι σημαντικό και για αστικά λύματα καταλαμβάνει μέχρι και 25-50% του συνολικού κόστους καθαρισμού.

6.2.3. Ιδεατή δεξαμενή καθίζησης

Η συμπεριφορά της λειτουργίας μιας δεξαμενής καθίζησης σε συνθήκες συνεχούς ροής μπορεί να αποδοθεί από την ιδεατή δεξαμενή καθίζησης, η οποία καθορίζεται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- α) Συνθήκες ηρεμίας στην ζώνη της καθίζησης.
- β) Σταθερή ροή κατά μήκος της ζώνης κατακάθισης.
- γ) Σταθερή συγκέντρωση στην είσοδο και την ζώνη καθίζησης.
- δ) Τα καθιζάνοντα στερεά σωματίδια δεν επανέρχονται στο αιώρημα.

Σε μια ιδεατή δεξαμενή καθίζησης διακρίνονται οι ζώνες εισόδου, καθίζησης, ιζήματος και εξόδου (σχήμα 6.15). Ένα διακεκριμένο αιωρούμενο σωματίδιο, σε μια ιδεατή δεξαμενή καθίζησης, που καθιζάνει στο τέρμα της διαδρομής κατά την διάρκεια χρόνου t_0 , έχει ταχύτητα καθίζησης:

$$U_K = \frac{h_0}{t_0} \text{ και επειδή } t_0 = \frac{V}{Q} = \frac{Fh_0}{Q} \quad (6-20)$$

προκύπτει:

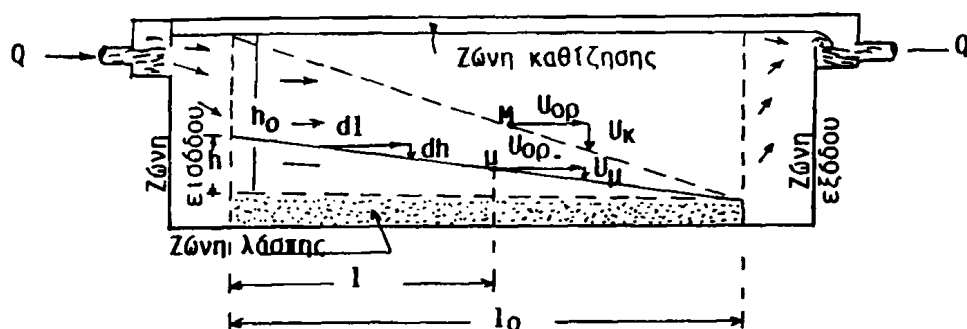
$$U_K = \frac{Q}{F} \quad (6-21)$$

όπου Q = η ογκομετρική παροχή

F = το εμβαδόν επιφάνειας της δεξαμενής



Η ταχύτητα αυτή εκφράζει την επιφανειακή φόρτιση ή την ταχύτητα υπερχειλίσης της δεξαμενής.



Σχήμα 6.15. Ιδεατή δεξαμενή καθίζησης. Πορεία καθίζησης αιωρούμενων σωματιδίων.

Θεωρητικά όλα τα σωματίδια της ζώνης καθίζησης, που έχουν ταχύτητα $U > U_k$, ανεξάρτητα από το ύψος της εισόδου, καθιζάνουν τελικά στον πυθμένα. Τα σωματίδια όμως με ταχύτητα καθίζησης $U_\mu < U_k$ μπορούν να απομακρυνθούν μόνο, αν βρίσκονται σε αρχικό ύψος $h < U_\mu \cdot t_0$.

Αν μ_0 είναι το σύνολο των σωματιδίων με ταχύτητα καθίζησης $U_\mu < U_k$ και μ τα σωματίδια, που, λόγω υψομετρικής θέσης στο αιώρημα, καθιζάνουν τελικά (στο χρόνο παραμονής t_0), τότε το ποσοστό των σωματιδίων μ/μ_0 , που απομακρύνονται στην ιδεατή δεξαμενή με οριζόντια ροή είναι:

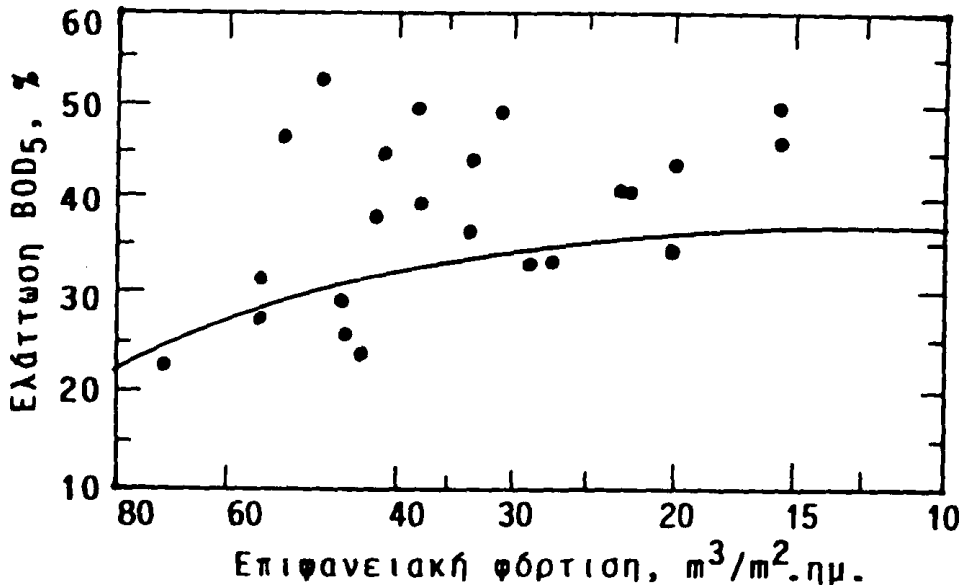
$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{h}{h_0} = \frac{U_\mu \cdot t_0}{U_k \cdot t_0} = \frac{U_\mu}{U_k} = \frac{U_\mu}{Q/F} \quad (6-22)$$

Απο την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι για κάθε μέγεθος σωματιδίων, η αποδοτικότητα της δεξαμενής (ποσοστό καθίζησης) είναι συνάρτηση μόνο της ταχύτητας καθίζησης των σωματιδίων (U_μ) και της επιφανειακής φόρτισης (Q/F) και δεν επηρεάζεται από το βάθος της δεξαμενής και την οριζόντια ταχύτητα. Στην περίπτωση αυτή όμως η οριζόντια ταχύτητα δεν πρέπει να φτάσει στην κρίσιμη τιμή της συρτικής ταχύτητας U_σ (σχέση 6-2).

Οι τιμές της επιφανειακής φόρτισης λαμβάνονται συνήθως $Q/F = 24-32$ ($m^3/m^2 \cdot \eta\mu\epsilon\rho\alpha$) ή και μεγαλύτερες, αν ακολουθεί δευτεροβάθμιος καθαρισμός. Στο σχήμα 6.16 σημειώνεται η απόδοση διαφόρων συστημάτων απλής καθίζησης ανεπεξέργαστων λυμάτων και η συνιστώμενη επιφανειακή φόρτιση



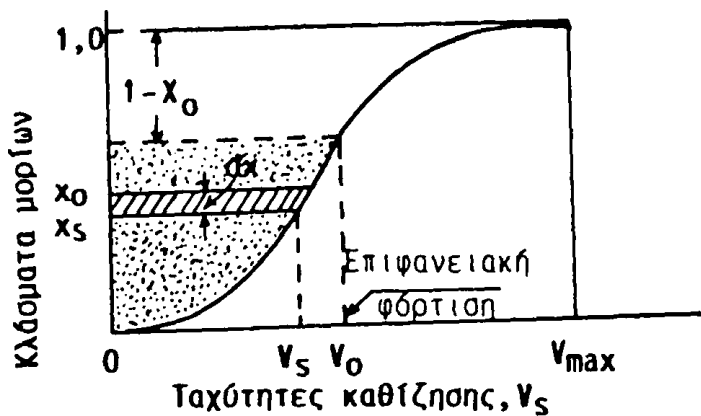
ανάλογα με την επιθυμητή ελάττωση του BOD₅.



Σχήμα 6.16. Απόδοση απλής καθίζησης ανεπεξέργαστων λυμάτων.

6.2.4. Υπολογισμός της συνολικής καθίζησης

Σε μια ιδεατή δεξαμενή καθίζησης το τυπικό αιώρημα αποτελείται από μια ποικιλία μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων. Για τον υπολογισμό της απόδοσης της δεξαμενής και της συνολικής καθίζησης πρέπει να ληφθούν υπόψη το σύνολο των ταχυτήτων καθίζησης που παρατηρούνται στο σύστημα.



Σχήμα 6.17. Καμπύλη ταχυτήτων καθίζησης για σωματίδια διαφορετικών διαστάσεων.



Ο υπολογισμός των ταχυτήτων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Είτε με κοκκομετρική ανάλυση για τον προσδιορισμό του ποσοστού των σωματιδίων των διαφόρων διαστάσεων και με υπολογισμό της οριακής ταχύτητας για κάθε διάμετρο με τον τύπο (6-15) είτε με την χρήση της στήλης καθίζησης (settling column, σχήμα 6.11). Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται και σχεδιάζεται η καμπύλη διαφόρων ταχυτήτων καθίζησης, σε αντιστοιχία με το κλάσμα των σωματιδίων, που έχουν μικρότερη ταχύτητα από την σημειούμενη στον οριζόντιο άξονα (σχήμα 6.17).

Για μια περιοχή Q η επιφανειακή φόρτιση θα είναι $U_0 = Q/F$ και τα σωματίδια με ταχύτητες $U > U_0$ καθιζάνουν ολικά (κλάσμα $1-X_0$), ενώ τα σωματίδια με ταχύτητες $U_s \leq U_0$ καθιζάνουν κατά το λόγο U_s/U_0 (τύπος 6-22). Επομένως αν ληφθεί υπόψη το διάγραμμα κατανομής των ταχυτήτων σ' αυτήν την κατηγορία των σωματιδίων (σχήμα 6.17) το ποσοστό απομάκρυνσης τους θα είναι:

$$P_s = \int_0^{x_0} \frac{U_s}{U_0} dx = \frac{1}{U} \int_0^{x_0} U_s dx \quad (6,23)$$

το ολικό κλάσμα καθίζησης γίνεται

$$P = (1-X_0) + \frac{1}{U_0} \int_0^{x_0} U_s dx \quad (6-24)$$

$$\eta \quad P = (1-X_0) + \frac{1}{U_0} \sum U_0 \Delta x \quad (6-25)$$

Στην πράξη οι κύριες παράμετροι υπολογισμού των διαστάσεων των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι:

$$\text{- Ο χρόνος συγκράτησης } t = \frac{V}{q_d} \left(\frac{m^3}{m^2/h} = h \right) \quad (6-26)$$

$$\text{- Η επιφανειακή φόρτιση } U_k = \frac{q_d}{F} \left(\frac{m^3/h}{m^2} = m/h \right) \quad (6-27)$$



- Το βάρος και η σχέση των πλευρών για τις ορθογωνικές δεξαμενές.

Στον πίνακα 6.2. δίνονται οι ενδεικτικές τιμές των διαφόρων παραμέτρων υπολογισμού για αστικά λύματα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2. Στοιχεία υπολογισμού δεξαμενών καθίζησης "The States Standards", Gratiot Laves Urpes Miss River Board, USA, 1971).

| α/α/ | Είδος επεξεργασίας | Χρόνος συγκρατήσεως t h (ώρες) | Επιφανειακή φόρτιση $m^3/m^2 \cdot h$ |
|------|---|-----------------------------------|--|
| 1. | Πρωτοβάθμια καθίζηση μόνο ή σε συνδυασμό με χαλικοδιύλιστήριο | 2,0-3,5 | 1,0-1,3 (24-32 $m^3/m^2 \cdot h$). |
| 2. | Πρωτοβάθμια καθίζηση σε συνδυασμό με δραστική λάσπη | 1,0-1,5 | 1,5-2,0 (36-48 $m^3/m^2 \cdot h$). |

1. $\frac{\text{Μήκος}}{\text{πλάτος}} = \frac{l}{d} = 4/1 - 8/1$ βάθος $\beta = 2,0 - 4,0$ (5,0), ($l/\beta = 11,5/1$)

2. Ταχύτητα υπερχειλίσεως $\frac{Q}{d} = 75 - 120 m^3/m \cdot h$. (για $Q_{\text{μεσ}} = \sim 4000 m^3/h$.)

κατά προτίμηση $< 185 m^3/m \cdot h$. (για $Q_{\text{μεσ}} = \sim 4000 m^3/h$.)

Μέγιστες εφαρμοσθείσες τιμές: Ορθογωνικές δεξαμενές: 2 670 m^3/h .

Κυκλικές δεξαμενές: 870 m^3/h .

3. Κλίση πυθμένα
Ορθογωνικές $\sim 1\%$
Κυκλικές 8-12%

4. Ταχύτητα σαρώσεως: 1-2 cm/sec

5. Χώρος λάσπης, κλίση πλευρών, κατ: οριζ. = 1,2:1-2:1

6. Ποσότητα νωπής λάσπης: 1,10 1/ατ.ημ., με 95% υγρασία



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6.1. Σε δεξαμενή καθίζησης περιέχουσα λύματα με αιωρούμενα σωματίδια διαφορετικών διαστάσεων, προσδιορίστηκαν τα ποσοστά βάρους για κάθε διάμετρο και υπολογίστηκε η μέση ταχύτητα καθίζησης για κάθε ομάδα σωματιδίων, ως εξής:

| Ταχύτητα καθίζησης U , (m/μ): | 30 | 16,2 | 9 | 6 | 4 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Κλάσμα βάρους που απομένει: | 0,45 | 0,40 | 0,25 | 0,10 | 0,05 |

Να υπολογισθεί η ολική καθίζηση για επιφανειακή φόρτιση $U_0=24\text{m}^3/\text{m}^2\text{ημ}$.

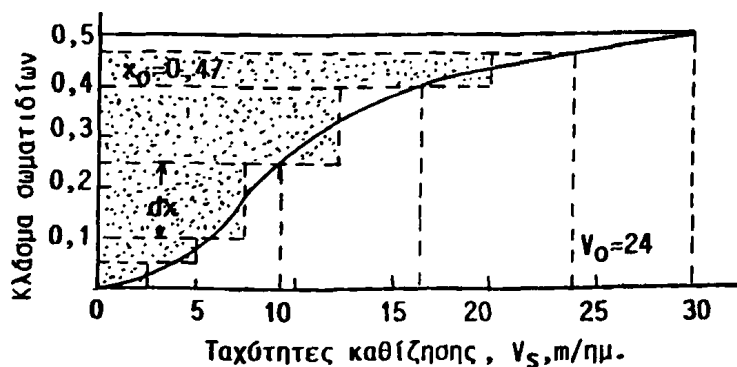
Λύση

Η ολική καθίζηση υπολογίζεται απο την σχέση (6-24)

$$P = (1-X_0) + \frac{1}{U_0} \int_0^{x_0} U_s dx \quad (6-24)$$

Για την γραφική ολοκλήρωση του δεύτερου όρου μετασχηματίζεται το καμπυλο τμήμα σε ισοδύναμα ορθογώνια

| V_s | dx | $V_s dx$ |
|-------|------|--------------|
| 2,5 | 0,05 | 0,125 |
| 5,0 | 0,05 | 0,250 |
| 7,5 | 0,15 | 1,125 |
| 12,0 | 0,15 | 1,800 |
| 19,5 | 0,07 | <u>1,365</u> |
| | | 4,665 |



$$\text{Τελικά το } P = (1-0,47) + \frac{4,665}{24} = 0,53 + 0,194 = 0,724 \quad (72,4\%)$$



6.3. Κροκύδωση (coagulation)

6.3.1. Γενικά - Θεωρία

Πάρα πολλά αιωρούμενα σωματίδια στα λύματα ή τα βιομηχανικά απόβλητα έχουν κολοειδείς διαστάσεις ($d < 1\mu\text{m}$) και είναι αδύνατον να απομακρυνθούν με κατακάθιση. Με την κατακάθιση απομακρύνονται σωματίδια με μέγεθος μέχρι $50\mu\text{m}$ και ανάλογα με την πυκνότητά τους. Τα μικρότερα σωματίδια έχουν πολύ μικρές ταχύτητες κατακάθισης (πίνακας 6.3) και έτσι είναι απαραίτητη η ύπαρξη συσσωματωμάτων, που κατακάθονται πιο εύκολα. Η μέθοδος συσσωμάτωσης που χρησιμοποιείται καλείται γενικά κροκίδωση ή θρόμβωση, όταν χρησιμοποιούνται χημικά μέσα.

Η συσσωμάτωση κολοειδών σωματιδίων θεωρείται ότι περιλαμβάνει δύο ξεχωριστά βήματα:

- α) Την μεταφορά σωματιδίων για να επιτευχθεί η επαφή, που βασίζεται στην ροή ρευστών παρουσία σωματιδίων και
- β) Την αποσταθεροποίηση που θα επιτρέψει την προσκόλληση, μεταξύ των κολοειδών και σωματιδίων. Σημασία έχει εδώ η θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, που εμφανίζεται σε κάθε διεπιφάνεια ανάμεσα σ'ένα στερεό και το νερό και παριστάνεται στο σχήμα 6.18.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3. Ταχύτητες κατακάθισης σωματιδίων με ειδικό βάρος 2,65 στο νερό, σε 10°C .

| Διάμετρος σωματιδίων μm | Ταχύτητες κατακάθισης m/h |
|---------------------------------------|------------------------------|
| 1000 | 6×10^2 |
| 100 | 2×10^1 |
| 10 | 3×10^{-1} |
| 1 | 3×10^{-3} |
| 0,1 | 1×10^{-5} |
| 0,01 | 2×10^{-7} |



Τα αιωρούμενα σωματίδια παρουσιάζουν ένα καθαρό επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο, τις πιο πολλές αρνητικό, το οποίο προκύπτει ή απο ανωμαλίες του κρυσταλλικού πλέγματος ή λόγω εκλεκτικής προσρόφησης ειδικών ιόντων απο τα διαλύματα. Τα ιόντα αντίθετου φορτίου του υγρού μέσου έλκονται απο την φορτισμένη επιφάνεια (το αντίθετο συμβαίνει με τα ιόντα του αυτού φορτίου). Τα φαινόμενα αυτά, μαζί με την τάση ανάμιξης λόγω θερμικής κίνησης, οδηγούν στον σχηματισμό διπλοστοιβάδας, το μοντέλο του Stern (σχήμα 6.18).

Στη διπλοστοιβάδα παρατηρείται μια μεταβολή του δυναμικού Ψ απο Ψ_0 στην επιφάνεια του σωματιδίου σε Ψ_δ στην επιφάνεια του Stern, και σε $\Psi=\zeta$ δυναμικό στο στρώμα διατμήσεως μέχρι $\Psi=0$ στο στρώμα της διάχυσης.

Οι ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις, που ασκούνται μεταξύ των κολλοειδών τεμαχίων, εξουδετερώνουν τις ελκτικές δυνάμεις (Van der Waals) και συμβάλουν στην σταθερότητα (έλλειψη τάσης για συσσωμάτωση) των κολλοειδών διαλυμάτων.

Σε σχέση με το νερό υπάρχουν δύο τύποι κολλοειδών διαλυμάτων.

- Τα υδρόφιλα, που διασκορπίζονται εύκολα στην μάζα του νερού και η σταθερότητά τους εξαρτάται κυρίως απο την συγγένεια τους μ'αυτό και λιγότερο απο τα μικρά ηλεκτρικά φορτία (συνήθως αρνητικά) που έχουν (π.χ. απορροπαντικά, διαλυτά λευκώματα, πρωτεΐνες κ.τ.λ.).
- Τα υδρόφοβα που δεν έχουν συγγένεια με το νερό και η σταθερότητα τους οφείλεται σε απωστικές ηλεκτρικές δυνάμεις (π.χ. οξειδία μετάλλων με θετικό επιφανειακό φορτίο).

Όταν το κολλοειδές βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο, κινείται προς τον ετερόνυμο πόλο, παρασύροντας ένα σύνολο ιόντων. Το δυναμικό στην επιφάνεια του νέφους (επιφάνεια διάτμησης) ονομάζεται ζ-δυναμικό και είναι:

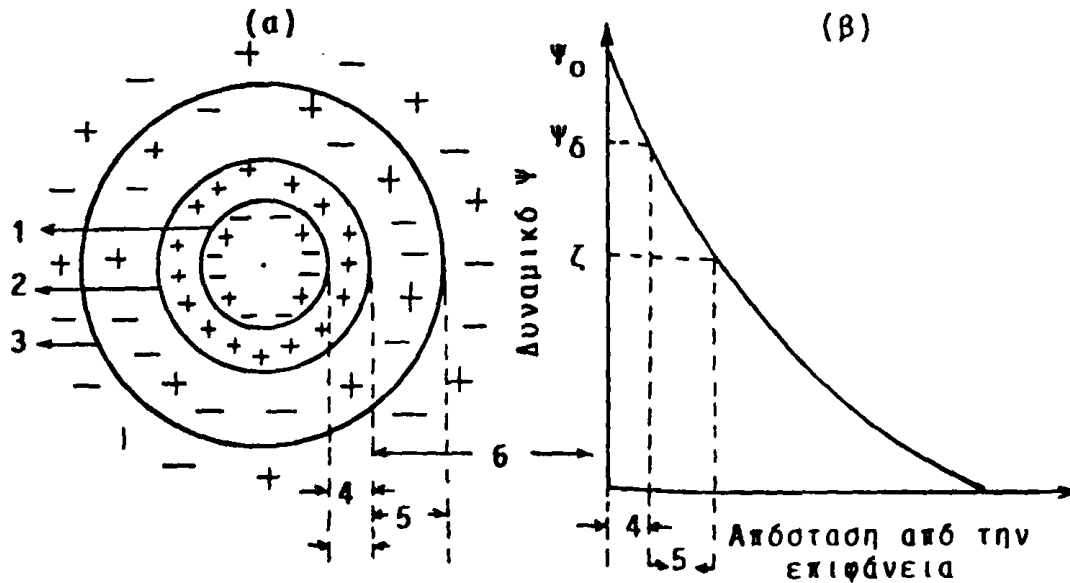
$$\zeta = \frac{4\pi\delta q}{D} \quad (6-28)$$

όπου: q = το ηλεκτρικό φορτίο του κολλοειδούς

δ = η ζώνη επιρροής του q

D = η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτου





Σχήμα 6.18. Το μοντέλο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας σύμφωνα με το μοντέλο του Stern.

1- Επιφάνεια σωματιδίου, 2-επιφάνεια Stern, 3-επιφάνεια διάτμησης, 4-στιβάδα Stern πάχους δ , 5-στρώμα διάτμησης, 6-στρώμα διάχυσης.

Με βάση την εξισορρόπηση μεταξύ των ελκτικών δυνάμεων και των τριβών κατά την κίνηση του κολλοειδούς προκύπτει η σχέση:

$$J = \frac{k \cdot \eta \cdot \mu}{D} \tag{6-29}$$

όπου $J = \zeta$ -δυναμικό, σε mV

$\eta =$ το ιξώδες, σε Po (poise)

$\mu =$ η κινητικότητα του σωματιδίου (μsec/volt-cm)

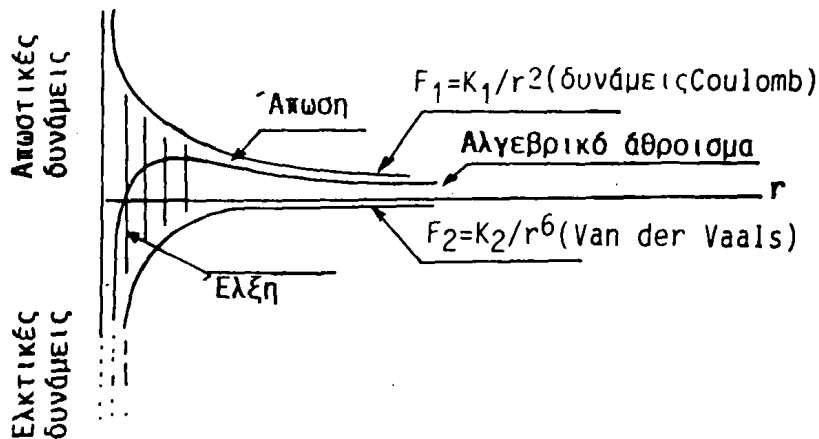
$D =$ διηλεκτρική σταθερά του μέσου

$k = \begin{cases} 4\pi, & \text{για σχετικά μεγάλα τεμάχια} \\ 6\pi, & \text{για μικρά σφαιρικά τεμάχια} \end{cases}$

Εφ' όσον το ζ -δυναμικό είναι αρκετά ισχυρό, οι ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις, που παράγονται (ανάλογες του $1/r^2$) κρατούν σε αρκετή απόσταση



(r) τα κολλοειδή, οπότε δεν είναι αποτελεσματικές οι ελκτικές δυνάμεις της ύλης (Van der Vaals, ανάλογες του $1/r^6$) και το διάλυμα παραμένει σταθερό (σχήμα 6.19).



Σχήμα 6.19. Ασκούμενες δυνάμεις στα κολλοειδή σωματίδια.

Για να γίνει η συννένωση των κολλοειδών επομένως θα πρέπει να αποσταθεροποιηθεί το διάλυμα με την ελάττωση του ζ-δυναμικού ή με παράκαμψη των αποτελεσμάτων της δράσης του.

Στην διαδικασία αποσταθεροποίησης (destabilization) των κολλοειδών διαλυμάτων και της συννένωσης των σωματιδίων χρησιμοποιούνται δύο όροι: - "Κροκύδωση" (coagulation), ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία τα κολλοειδή και αδρομερή αιωρούμενα υλικά ενός διαλύματος προετοιμάζονται με κατάλληλα μέσα για την συννένωσή τους. Πρακτικά η συσσωμάτωση είναι η διεργασία της αποσταθεροποίησης του σταθερού κολλοειδούς διαλύματος.

- "Συσσωμάτωση" (flocculation) ονομάζεται η συννένωση των αιωρούμενων υλικών και η δημιουργία μεγάλων σχηματισμών (κροκύδες, flocs).

Η ελάττωση του ζ-δυναμικού, η παράκαμψη των αποτελεσμάτων του ώστε να γίνει δυνατή η αποσταθεροποίηση (destabilization) του κολλοειδούς αιωρήματος είναι δυνατή με τους παρακάτω τρόπους:

α) Με την προσθήκη χημικών ουσιών που ελευθερώνουν τα φορτία των κολλοειδών

λοιιδών. Συνήθως προστίθενται μεταλλικά άλατα ($Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ κ.λ.π.).

β) Με την προσθήκη ηλεκτρολυτών που προκαλούν ελάττωση του πάχους δ του διάχυτου (κινητού) στρώματος και επομένως του ζ-δυναμικού (ηλεκτροστατική συσσωμάτωση). Συνήθως χρησιμοποιούνται άλατα μονοσθενών ιόντων του NaCl που ελαττώνουν την ακτίνα ενέργειας (δ) και διευκολύνουν την συσσωμάτωση.

γ) Με την προσθήκη οργανικών πολυηλεκτρολυτών, που προσροφούν ή συνενώνουν τα τεμάχια με γεφύρωση (bridging). Οι πολυηλεκτρολύτες είναι φυσικοί ή συνθετικοί και διακρίνονται με βάση το ηλεκτρικό φορτίο που έχουν, όταν διαλυθούν στο νερό σε ανιονικούς, κατιονικούς και ουδέτερους. Παρασκευάζονται με πολυμερισμό οργανικών ουσιών βιολογικής προέλευσης (παράγωγα λευκωμάτων, κυτταρίνης κ.ά.) και απο απλά μονομερή.

δ) Την προσθήκη ιόντων, που ελαττώνουν το επιφανειακό φορτίο όπως τα οξεία και βάσεις.

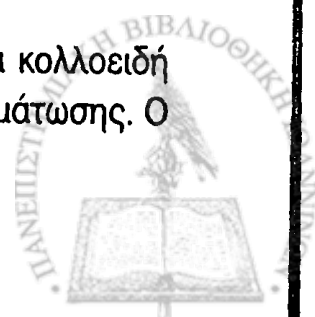
ε) Με τον μηχανισμό της σάρωσης που γίνεται απο τα αδιάλυτα υδροξειδία των μετάλλων (π.χ. Al, Fe) που σχηματίζουν πυκνά ιζήματα και καθώς καθιζάνουν αργά συμπαρασύρουν και τα αιωρούμενα κολλοειδή.

Ένα αποσταθεροποιημένο κολλοειδές μπορεί να σταθεροποιηθεί ξανά είτε με διάσπαση των κροκύδων, λόγω παρατεταμένης και έντονης ανάμιξης είτε λόγω υπερκορεσμού με πολυηλεκτρολύτη.

Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών επιτυγχάνεται επίσης είτε με προσρόφηση κολλοειδών, είτε με εγκλεισμό σε ιζήματα υδροξειδίου ή ανθρακικού άλατος. Όταν η αποσταθεροποίηση γίνεται με προσρόφηση τα ικανά να ροφηθούν είδη είναι συνήθως πολυμερή, που μπορεί να προστίθενται απ'ευθείας στην διεργασία (όπως συνθετικά οργανικά πολυμερή και ενεργοποιημένο SiO_2) ή να παράγονται μέσα στο σύστημα, είτε απο προστιθέμενα ανόργανα άλατα, είτε και απο ουσίες που συνυπάρχουν στα απόβλητα. Στην περίπτωση της ασβέστου ($Ca(OH)_2$) η κροκύδωση γίνεται απλά με καταβύθιση $CaCO_3$ και σε ψηλότερο pH με $Mg(OH)_2$.

6.3.2. Συσσωμάτωση (floculation)

Η μηχανική ή υδραυλική ανάμιξη του νερού προσδίδει στα κολλοειδή σωματίδια ταχύτητες οι οποίες καθορίζουν τον βαθμό της συσσωμάτωσης. Ο

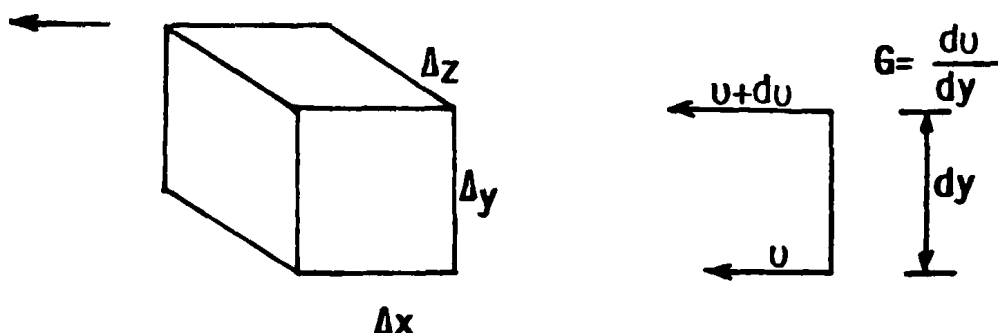


αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων είναι απ'ευθείας ανάλογος με την ταχύτητα των συστατικών του λυμάτων και προσδιορίζει την δύναμη εισόδου στην δεξαμενή που απαιτείται για να επιτευχθεί ένας βαθμός συσσωμάτωσης.

Θεωρούμε ένα στοιχειώδες μέρος του ρευστού που πρόκειται να συσσωματωθεί (σχήμα 6.20). Η δύναμη εισόδου για το στοιχειώδες μέρος του ρευστού είναι:

$$[\text{Δύναμη εισόδου}] = \tau \Delta x \Delta y \Delta z \frac{dU}{dy} \quad (6-30)$$

όπου τ = πίεση του στοιχειώδους μέρους



Σχήμα 6.20. Μέρος ρευστού υπο συσσωμάτωση

$$[\text{Δύναμη ανά μονάδα όγκου}] = P = \frac{\tau \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta x \Delta y \Delta z} \frac{dU}{dy} = \tau \frac{dU}{dy}$$

αλλά απο τον ορισμό το τ είναι ίσο με:

$$\tau = \mu \frac{dU}{dy} \quad (6-31)$$

όπου μ = απόλυτο ιξώδες

$$\text{Έτσι } P = \mu \frac{dU}{dy} \cdot \frac{dU}{dy} = \mu \left(\frac{dU}{dy} \right)^2$$

(6-32)



Θέτοντας $G = \frac{dU}{dy}$ έχουμε:

$$P = \mu G^2 \quad (6-33)$$

- Για υδραυλική αναταραχή σε μια δεξαμενή ισχύει:

$$P = \frac{\rho \cdot g \cdot h}{t} \quad (6-34)$$

όπου: ρ = μαζική πυκνότητα του ρευστού

h = υπερχειλίση (head loss)

t = χρόνος κατακράτησης στην δεξαμενή

Απο την σχέση 6-33 προκύπτει:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu}} \quad \text{ή}$$

$$G = \sqrt{\frac{\rho \cdot g \cdot h}{\mu \cdot t}} = \sqrt{\frac{g \cdot h}{U \cdot t}} \quad (6-35)$$

- Στην περίπτωση της μηχανικής ανάδευσης της δεξαμενής ισχύει:

$$P = \frac{D_f U}{V} \quad (6-36)$$

όπου: D = οπισθέλκουσα δύναμη στα πτερύγια ανάδευσης

U = ταχύτητα των πτερυγίων σε σχέση με υγρό (συνήθως είναι 3/4 της ταχύτητας του υγρού).

V = όγκος της δεξαμενής.

απο την εξίσωση 6-7 ισχύει:



$$D_f = C_D A \cdot \rho \frac{U^2}{2} \quad (6-37)$$

$$\text{Έτσι } P = \frac{C_D A \cdot \rho U^3}{2V} \quad (6-38)$$

Αντικαθιστώντας το P απο την 6-33 έχουμε:

$$G^2 = \sqrt{\frac{C_D \cdot A \cdot \rho \cdot U^3}{2V \cdot \mu}} \quad (6-39)$$

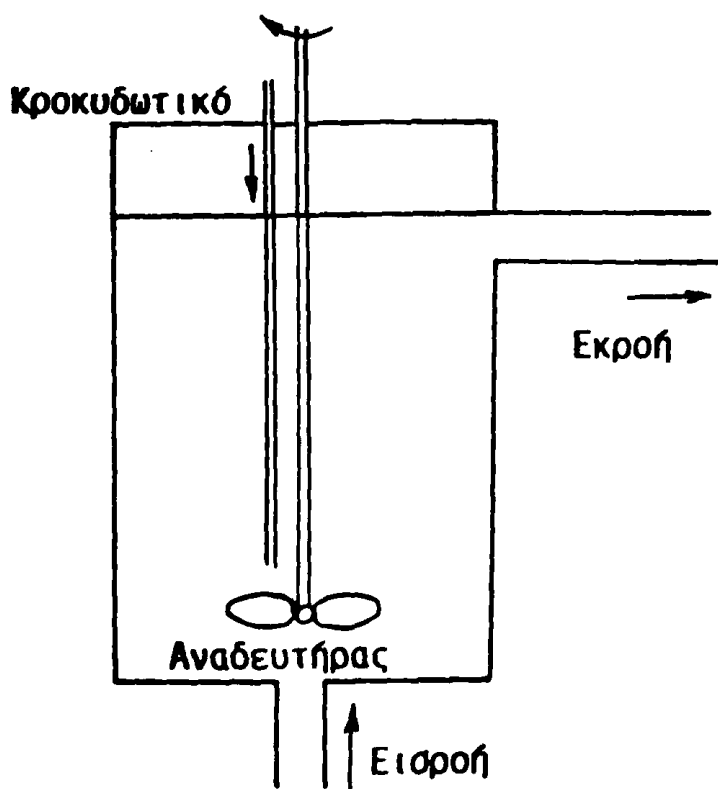
$$\text{ή } G = \sqrt{\frac{C_D A U^3}{2UV}} = \sqrt{\frac{C_D A U^2}{2V}} \quad (6-40)$$

Για καλή συσσωμάτωση το G πρέπει να είναι στην περιοχή 20-70 m/sec.m. Χαμηλότερες τιμές δίνουν ανεπαρκή συσσωμάτωση και ψηλότερες τιμές θα εμποδίζουν την συσσωμάτωση. Οι φυσιολογικές τιμές του χρόνου κατακράτησης στις δεξαμενές συσσωμάτωσης είναι 30-40 min. Η μηχανική συσσωμάτωση στο βάθος των δεξαμενών είναι συνήθως 1,5-2 φορές η διάμετρος των πτερυγίων ανάδευσης και η επιφάνεια των λεπίδων είναι 10-25% του εμβαδού της διατομής της δεξαμενής.

6.3.3. Κροκυδωτικά (Coagulants)

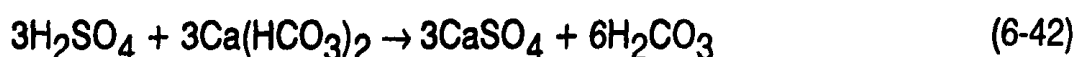
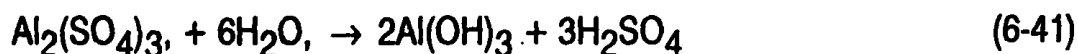
Τα χημικά κροκυδωτικά χρησιμοποιούνται για να υποβοηθήσουν και επιταχύνουν την συσσωμάτωση και καταβύθιση των κολλοειδών σωματιδίων. Πριν απο την συσσωμάτωση συνήθως λαμβάνει χώρα διασπορά του κροκυδωτικού, που απαιτείται συνήθως σε δόσεις 30-100 mg/L. Αυτό μεταφέρεται στην δεξαμενή κροκύδωσης μέσω ενός θαλάμου με ταχύτατη ανάμιξη σε νερό (σχήμα 6.21).



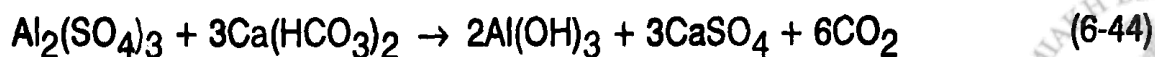


Σχήμα 6.21. Διάταξη ανάμιξης κροκιδωτικού.

Τα πιο συνηθισμένα κροκιδωτικά για την επεξεργασία καθαρισμού του νερού είναι, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, και FeCl_3 . Με την προσθήκη του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ στο νερό λαμβάνει χώρα μια πολύπλοκη αντίδραση που μπορεί να αποδοθεί ως εξής:



ή πιο συνοπτικά



Τα άλατα του αργιλίου και του σιδήρου θεωρείται, ότι συμβάλλουν με τρεις τρόπους στην συσσωμάτωση και κροκύδωση των κολλοειδών όταν προστεθούν στο νερό, όπου υφίστανται αρχικά ιονισμό και δίνουν ισχυρά τρισθενή ιόντα:

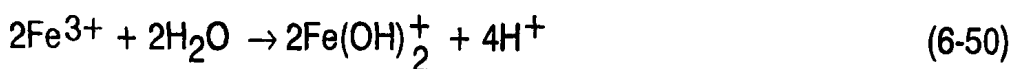
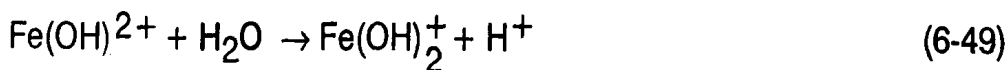
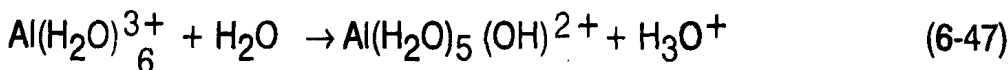
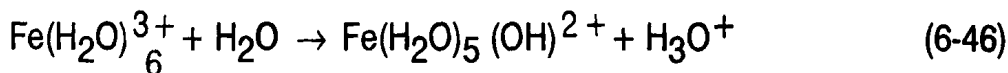


α) Μερικά απο τα τρισθενή ιόντα έρχονται σ'επαφή με αντίστοιχα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή του διαλύματος και εξουδετερώνουν τα ηλεκτρικά φορτία τους διευκολύνοντας την προσέγγιση και συννένωση μεταξύ τους.

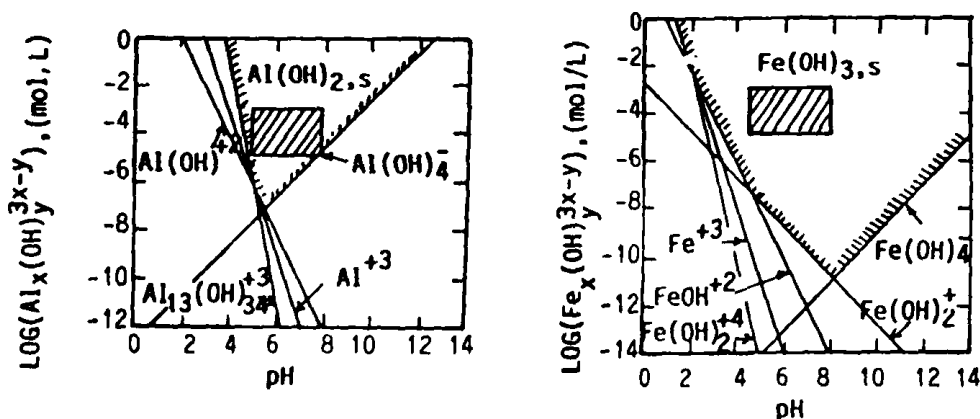
β) Τα περισσότερα τρισθενή ιόντα αντιδρούν με τα διαθέσιμα στο νερό υδροξύλια (αντιδράσεις 6-46 έως 6-50) και παράγουν κολλοειδή μεταλλικά υδροξύλια που έχουν ένα ή δύο θετικά φορτία. Η ποσότητα των θετικά φορτισμένων μεταλλικών υδροξειδίων είναι πάντα μεγαλύτερη απο την ποσότητα που απαιτείται για την αντίδραση με τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή του διαλύματος.

γ) Η περίσσεια των κολλοειδών μεταλλικών υδροξειδίων εξουδετερώνεται απο τα αρνητικά ιόντα του μεταλλικού άλατος (SO_4^{2-} , Cl^- κ.ά.).

Η προσθήκη αλάτων του αργιλίου και τρισθενούς σιδήρου στο νερό σε συγκεντρώσεις μικρότερες απο το όριο διαλυτότητας του μεταλλικού υδροξειδίου, οδηγεί στον σχηματισμό διαλυτών μονομερών, διμερών και πιθανά πολυμερών υδροξυ-μεταλλικών συμπλόκων, εκτός απο τα ελεύθερα υδρομεταλλικά ιόντα. Στην περίπτωση αυτή τα υδροξύλια δρουν σαν ligands. Μερικές τυπικές υδρολυτικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:



όπου στις τρεις τελευταίες για συντομία παραλείφθηκαν τα μόρια του νερού. Η μέγιστη συγκέντρωση των διαλυτών ειδών του αργιλίου και σιδήρου, που μπορεί να υπάρξουν στο νερό, σε ισορροπία με το αντίστοιχο ίζημα του υδροξειδίου, παρουσιάζονται στο σχήμα 6.24 σαν συνάρτηση του pH.



Σχήμα 6.22. Δεδομένα διαλυτότητας ισορροπίας αμόρφων $Al(OH)_3(s)$ και $Fe(OH)_3(s)$.

Οι σκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν περίπου στην δόση του κροκιδωτικού και στο pH που απαιτείται.

Έχει παρατηρηθεί ότι τα υδροξο-μεταλλικά σύμπλοκα, που παράγονται με την υδρόλυση, προσροφούνται εύκολα στις διεπιφάνειες, γεγονός που δεν απαντάται στα απλά υδρο-μεταλλικά ιόντα. Η ποσότητα του πολυμερούς υδροξομεταλλικού συμπλόκου που προσροφάται και συνεπώς η δόση του κροκιδωτικού αργιλίου ή σιδήρου που είναι απαραίτητη, εξαρτάται από την ποσότητα του κολλοειδούς που υπάρχει στο νερό ή τα λύματα, ένα είδος δηλαδή στοιχειομετρίας.

Στην περιοχή του pH κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο κυριαρχούν πολυμερή θετικά φορτισμένα (π.χ. για $Fe(OH)_3$, $pH=8$). Η προσρόφηση αυτών των θετικών πολυμερών αποσταθεροποιεί συνήθως τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή με εξουδετέρωση του φορτίου τους.

Πάνω από το ισοηλεκτρικό σημείο επικρατούν τα ανιονικά πολυμερή, που δεν δρουν με τον ίδιο μηχανισμό αλλά με προσρόφηση και σχηματισμό γεφυρών.



Για την απομάκρυνση κολλοειδών από αραιά διαλύματα, η κροκύδωση απαιτεί παραγωγή μιας μεγάλης περισσειας άμορφου ιζήματος υδροξειδίου του μετάλλου, γιατί η πιθανότητα της επαφής είναι μικρή. Τέτοιες συνθήκες επικρατούν σε εγκαταστάσεις καθαρισμού του πόσιμου νερού. Εναλλακτικά το πρόβλημα λύνεται με προσθήκη περισσότερων σωματιδίων, όπως μπεντονίτης ή διοξείδιο του πυριτίου, ενεργοποιημένο με την μορφή βοηθητικού αντιδραστήριου του κροκυδωτικού. Έτσι αυξάνεται ουσιαστικά η συγκέντρωση του κολλοειδούς και παράγεται συμπαγές κροκύδωμα με βελτιωμένες ιδιότητες κατακάθισης.

Στις περιπτώσεις κροκύδωσης πυκνών λασπών συνήθως εκπλύνονται για την μείωση της αλκαλικότητάς τους πριν την προσθήκη κροκυδωτικού π.χ. FeCl_3 . Η αποτελεσματική αποσταθεροποίηση αυτών με προσρόφηση ή με εξουδετέρωση φορτίων επιτυγχάνεται σε χαμηλές τιμές pH όπου τα υδροξομεταλλικά πολυμερή είναι πολύ φορτισμένα και η συγκέντρωση του κολλοειδούς είναι αρκετή για να εμποδισθεί η υπερβολική δόση.

Στα αραιά αιωρήματα συνήθως προστίθεται άσβεστος, και ανθρακικό Na για την εξουδετέρωση της οξύτητας του κροκυδωτικού (αύξηση αλκαλικότητας). Στην περίπτωση αυτή η μέθοδος υπερκορεσμού με μεγάλη ποσότητα υδροξειδίου είναι ταχύτατη και αποτελεσματική και καλείται "σαρωτικό κροκύδωμα".

6.3.4. Επιλογή κροκυδωτικού

Τα πιο συνηθισμένα κροκυδωτικά είναι άλατα των μετάλλων (Fe, Al, Ca, κ.ά.) καθώς και πολυηλεκτρολύτες, συνθετικά οργανικά πολυμερή που η μονομερής τους μονάδα περιέχει ιονιζόμενες ομάδες (καρβοξυλικές, αμινικές, σουλφονικές). Η επιλογή για τον καλύτερο τύπο και την δόση του κροκυδωτικού απαιτεί συνήθως εκτέλεση πειράματος. Η αξία της κροκύδωσης (floculation value) εκφράζει την απαιτούμενη ποσότητα του ηλεκτρολύτου και εξαρτάται κυρίως από το σθένος των ιόντων και κατά δεύτερο λόγο από το σύστημα. Η μεταβολή της αξίας με το σθένος δεν είναι ανάλογη, αλλά πολλαπλάσια.

Έτσι η μέση αναλογία για μονο-, δι-, και τρισθενή ιόντα είναι περίπου 600:8:1. Επομένως τα τρισθενή ιόντα είναι πολύ περισσότερο αποτελεσματικά, αφού απαιτείται το 1/600 της ποσότητας των μονοσθενών.



Για τα διαλύματα των υδροξειδίων του αργιλίου και σιδήρου η αξία κροκύδωσης είναι:

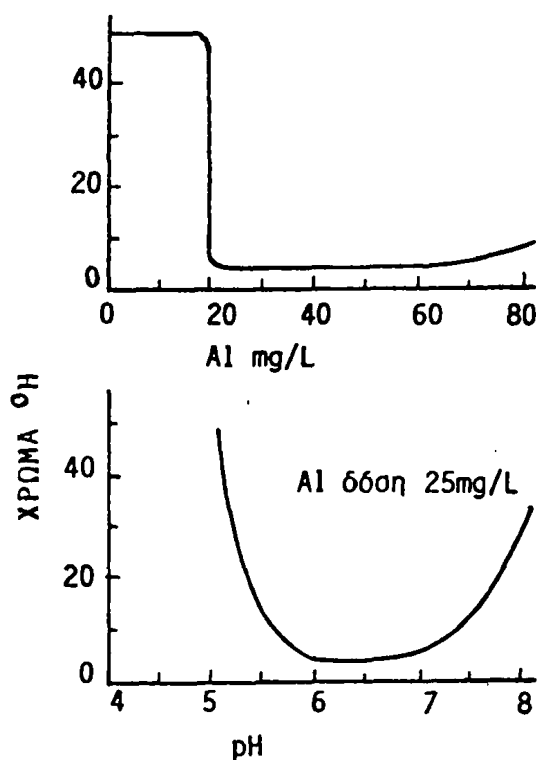
- Για μονοσθενείς ηλεκτρολύτες 10-50 mmoles/L
- Για δισθενείς ηλεκτρολύτες <1 mmoles/L
- Για τρισθενείς ηλεκτρολύτες < 0,1 mmoles/L

Στον πίνακα 6.4. δίνεται η σχετική ισχύς συσσωμάτωσης ορισμένων κροκυδωτικών.

Στα αραιά κολλοειδή διαλύματα εκτός των ορυκτών της αργίλλου που προστίθενται σαν υποβοηθητικά του κροκυδωτικού μπορούν να προστεθούν και πολυηλεκτρολύτες, που είναι συνθετικά πολυμερή μεγάλης αλυσίδας. Οι πολυηλεκτρολύτες προστίθενται σε μικρές ποσότητες (<1mg/L) για να επιτευχθεί η αρχή της συσσωμάτωσης. Λόγω της πορώδους επιφάνειας των αδρομερών σωματιδίων αυτά έχουν πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια και έτσι είναι ικανά να προσροφήσουν τις διαλυμένες ενώσεις απο το διάλυμα. Ο παραπάνω μηχανισμός κροκύδωσης μπορεί να απομακρύνει και διαλυμένες χρωστικές ουσίες απο το νερό.

Γενικά είναι δύσκολο να υπολογισθεί η δόση του απαιτούμενου κροκυδωτικού και το προσδοκούμενο αποτέλεσμα που θα προκύψει, αλλά θα πρέπει να εκτελεσθεί ένας πειραματικός έλεγχος. Αυτός ο έλεγχος περιλαμβάνει μια σειρά πειραμάτων με δείγματα νερού σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και δόσεις κροκυδωτικού (π.χ. 0, 10, 20, 30, 40, και 50 mg/L). Τα δείγματα κροκυδώνονται για 30min και αφήνονται σε ηρεμία για 60min. Το υπερκείμενο νερό ελέγχεται για το χρώμα, την θολερότητα και για την μικρότερη δόση του κροκυδωτικού που έδωσε ικανοποιητικό αποτέλεσμα. Μια δεύτερη σειρά δειγμάτων ελέγχεται για τις τιμές του pH (5,0, 6,0, 7,0, 7,5 και 8,0 και η βέλτιστη δόση του κροκυδωτικού ελέγχεται όπως και προηγούμενα. Στο σχήμα 6.2.3 φαίνονται τυπικά αποτελέσματα απο τέτοιους ελέγχους. Επειδή το pH είναι σημαντική παράμετρος για την χημική κροκύδωση στις εγκαταστάσεις κροκύδωσης ο έλεγχος και η ρύθμιση του pH γίνεται με προσθήκη οξέος ή αλκάλειος.





Σχήμα 6.23. Αποτελέσματα κροκύδωσης-πειραμάτων ελέγχου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3. Σχετική ισχύς* συσσωμάτωσης των ηλεκτρολυτών (κροκυδωτικών).

| Κροκυδωτικό | Σχετική ισχύς συσσωμάτωσης | |
|-------------------|----------------------------|--------------------|
| | Θετικά κολλοειδή | Αρνητικά κολλοειδή |
| 1. $Al_2(SO_4)_3$ | 30 | 1000 |
| 2. $Fe_2(SO_4)_3$ | 30 | 1000 |
| 3. $AlCl_3$ | 1 | 1000 |
| 4. $FeCl_3$ | 1 | 1000 |
| 5. Na_3PO_4 | 1000 | 1 |
| 6. $MgSO_4$ | 30 | 30 |
| 7. Na_2SO_4 | 30 | 1 |
| 8. $NaCl$ | 1 | 1 |

* Οι τιμές είναι προσεγγιστικές για διαλύματα με ισοδύναμη ιονική ισχύ.

α. Θειϊκό αργίλιο

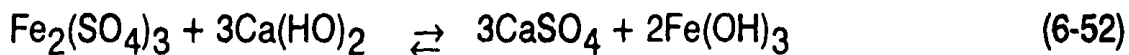
Όταν χρησιμοποιείται εμπορικό θειϊκό αργιλίου ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) έχει βρεθεί ότι 1mg/L καταστρέφει 0,5mg/L αλκαλικότητας και παράγει 0,44mg/L CO_2 (και τα δύο υπολογισμένα σαν CaCO_3). Για την ικανοποιητική κροκύδωση απαιτείται μια επαρκής αλκαλικότητα (CaCO_3) που θα αντιδρά με το κροκυδωτικό και θα αφήνει μια στοιχειώδη υπολειμματικότητα στο νερό. Η διαλυτότητα του $\text{Al}(\text{OH})_3$ εξαρτάται από το pH και είναι η μικρότερη στην περιοχή $\text{pH } 5=7,5$. Έξω από την περιοχή αυτή η κροκύδωση με άλατα του αργιλίου δεν είναι επιτυχής.

β. Θειϊκός σίδηρος

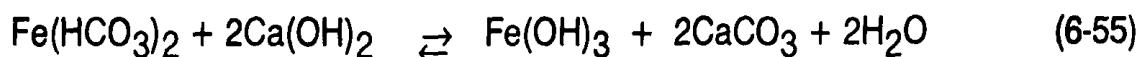
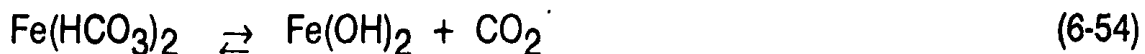
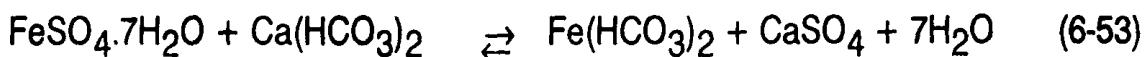
Ο θειϊκός σίδηρος, σε μορφή κόκκων βρίσκεται στο εμπόριο με 2 ή 3 μόρια νερού κρυσταλλωμένος. Διαλύεται εύκολα και είναι πολύ διαβρωτικός. Αντιδρά με την αλκαλικότητα του νερού, όπως και το θειϊκό αργίλιο.



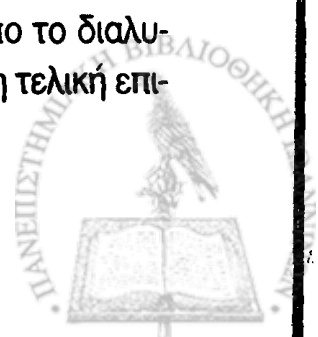
Επίσης με προσθήκη υδρασβέστη γίνεται:

γ. Θειϊκός υποσίδηρος

Ο θειϊκός υποσίδηρος κυκλοφορεί σε στερεή μορφή με 7 μόρια νερού, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Χρησιμοποιείται μόνο σε συνδυασμό με υδρασβέστη.



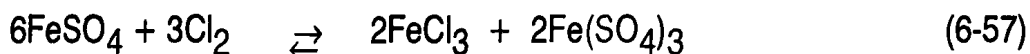
Στη συνέχεια το υδροξείδιο του υποσιδήρου οξειδώνεται από το διαλυμένο οξυγόνο των λυμάτων σε υδροξείδιο του σιδήρου, που είναι η τελική επιθυμητή μορφή:





Το αδιάλυτο υδροξείδιο του σιδήρου σχηματίζει, όπως και του αργιλίου ένα πηκτό ίζημα (ζελατίνα) που όπως καθιζάνει παρασύρει τις αιωρούμενες ουσίες. Έτσι εκτός από την αμοιβαία συσσωμάτωση (Fe^{+3}) λαμβάνει χώρα και συσσωμάτωση σαρώσεως.

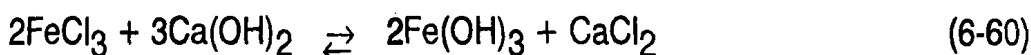
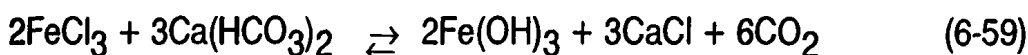
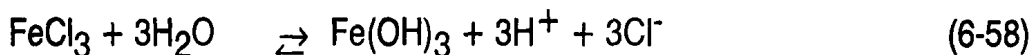
Ο θειϊκός υποσίδηρος μερικές φορές επεξεργάζεται με χλώριο για να δώσει ένα μίγμα $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και FeCl_2 γνωστό σαν "χλωριομένος θειϊκός υποσίδηρος".



Συνήθως προστίθενται 8 μέρη χλωρίου και 1 μέρος θειϊκού υποσιδήρου. Τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου δίνουν ικανοποιητική κροκύδωση για τιμές pH πάνω από του 4, 5 αλλά για τα άλατα του δισθενούς σιδήρου αυτό είναι δυνατό μόνο για pH πάνω από 9,5. Τα άλατα του σιδήρου είναι αρκετά φθηνά από τα αντίστοιχα του αργιλίου αλλά απαιτείται πλήρης απομάκρυνση των υπολειμμάτων τους από το επεξεργασμένο νερό.

δ) Χλωριούχος σίδηρος

Ο χλωριούχος σίδηρος στην εμπορική μορφή του είναι στην κρυσταλλική μορφή με 6 μόρια νερού $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Χρησιμοποιείται στην αφυδάτωση της λάσπης στους καθαρισμούς λυμάτων μαζί με $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

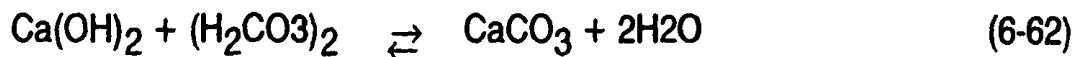


ε) Υδρασβέστης, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Όταν χρησιμοποιείται μόνο ο υδρασβέστης σαν κροκυδωτικό υλικό τότε αντιδρά με το ελεύθερο ανθρακικό οξύ και τα διττανθρακικά άλατα και παρά-



γεται αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο, που σχηματίζει τους πυρήνες της κροκιδωσης:



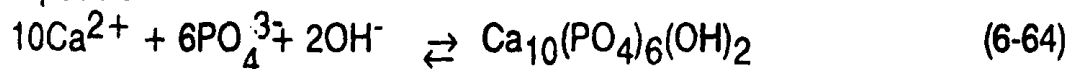
Λόγω των πολλών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα απαιτείται συνήθως μεγάλη ποσότητα υδρασβέστου. Η ποσότητα αυτή περιορίζεται όταν γίνεται συνδυασμός με $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

6.3.5. Απομάκρυνση φωσφόρου

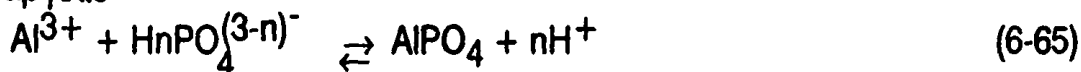
Η απομάκρυνση των ενώσεων του φωσφόρου γίνεται μετά τον δευτογενή καθαρισμό και είναι απαραίτητη για την πρόληψη του ευτροφισμού (κεφάλαιο 2.8).

Η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται και με χημική κατακρήμνιση χρησιμοποιώντας πολυσθενή ιόντα μετάλλων, όπως:

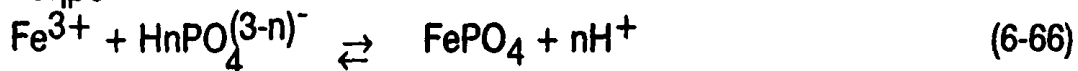
- Με ασβέστιο



- Με αργίλιο



- Με σίδηρο



6.3.6. Μονάδες συσσωμάτωσης

Οι τύποι μονάδων συσσωμάτωσης διακρίνονται σε τρεις ομάδες. Στην πρώτη ανήκουν οι διαυγαστές ενός περάσματος όπου ο όρος αυτός αναφέρεται στο πέραςμα της στερεάς φάσης (σχήμα 4-24). Τα κροκιδωτικά αντιδραστήρια τροφοδοτούνται και αναμιγνύονται στην είσοδο (α) και τα κροκυ-



δώματα συνήθως συσσωματώνονται με αργά κινούμενα επίπεδα πτερύγια (β) που περιστρέφονται σε οριζόντιο ή κάθετο άξονα. Ο ρυθμός περιστροφής πρέπει να επιλεγθεί ώστε να αποφεύγεται η καταστροφή των συσσωματωμάτων.

Τα τελικά κροκυδώματα μεγέθους 2-9 mm, ρέουν σε μια δεξαμενή κατακάθισης (γ) και συγκεντρώνονται στον πυθμένα για έξοδο (δ), ενώ το καθαρισμένο νερό προχωρεί και υπερχειλίζει το φράγμα (ϵ).

Η πλειονότητα των εγκαταστάσεων συσσωμάτωσης μπορεί να λειτουργεί περιοδικά, αλλά γενικά το αποτέλεσμα ως προς τον καθαρισμό είναι μέτριο.

Ο δεύτερο τύπος καλείται διαυγαστής ανοδικής ροής και είναι μια μορφή ρευστοαιωρούμενου στρώματος με σχήμα κωνικό. Το χαρακτηριστικό αυτών των μονάδων είναι ότι τα αιωρούμενα σωματίδια παραμένουν σε μια καθορισμένη ζώνη, όπου η συγκέντρωση είναι σταθερή και αποτελούνται από τα παρακάτω τμήματα (σχήμα 6-25).

-Ένα σύστημα ανάμιξης των κροκυδωτικών, με κάποια περίοδο καθυστέρησης για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων,

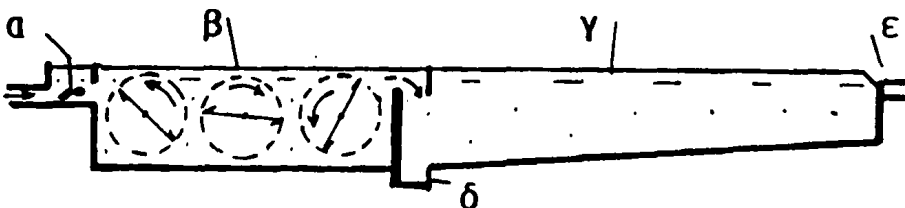
-Ένα σύστημα εισόδου (α) όπου αναμιγνύεται η τροφοδοσία με έτοιμα από πριν κροκυδωτικά, που διατηρούνται σε αιώρηση,

-Μια ζώνη συσσωμάτωσης (β) γεμάτη κροκυδώματα.

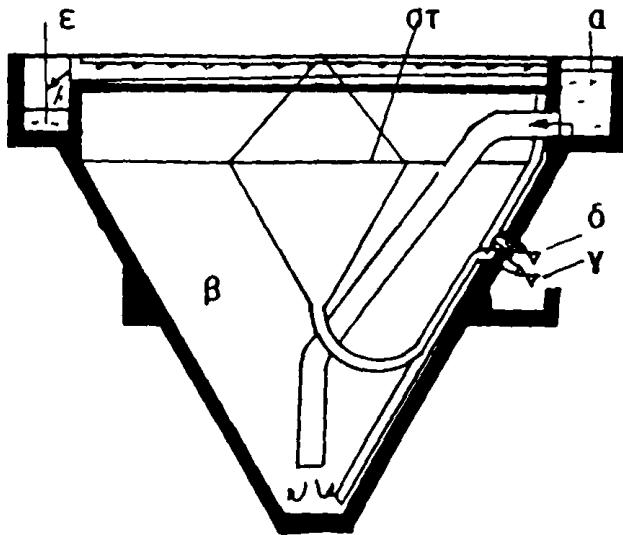
-Μια ζώνη υπερκείμενου καθαρού νερού που τελικά υπερχειλίζει (ϵ).

-Ένα συγκεντρωτή λάσπης ($\sigma\tau$), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για τον έλεγχο της στάθμης της ζώνης συσσωμάτωσης και την έξοδο της λάσπης (γ).

Η εσωτερική επανακυκλοφορία της λάσπης επίσης είναι δυνατή (δ).



Σχήμα 6.24. Οριζόντιος διαυγαστής ενός περάσματος.

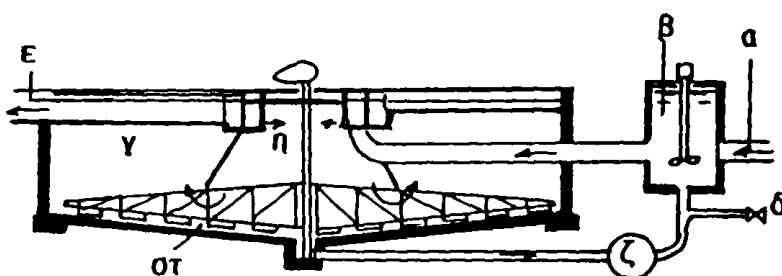


Σχήμα 6.25. Διαυγαστής ανοδικής ροής.

Ο τρίτος τύπος της επανακυκλοφορίας των στερεών είναι πιο κοντά στους διαυγαστές ενός περάσματος. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι τα κατακαθισμένα στερεά επανατροφοδοτούνται με αντλία και αναμιγνύονται με ακατέργαστο απόβλητο εσωτερικά ή εξωτερικά (σχήμα 6.25). Η συσσωμάτωση γίνεται πιο αποτελεσματική γιατί περιλαμβάνει και τα πιο λεπτά σωματίδια. Η διάταξη αποτελείται από:

- Ένα σύστημα τροφοδοσίας/ανάμιξης (α),
- Μια ζώνη ανάμιξης των επανακυκλοφορούντων στερεών με το ακατέργαστο νερό (β).
- Ένα σύστημα διανομής των κροκιδωμάτων (η),
- Την ζώνη κατακάθισης (γ)
- Ένα σύστημα απόχυσης του καθαρισμένου νερού (ε)
- Ένα σύστημα ξέστρων συγκέντρωσης της λάσπης (στ)
- Απομάκρυνση της περίσσειας της λάσπης (δ).

Η ζώνη κατακάθισης είναι ένα ιδανικό παράδειγμα παρεμποδιζόμενης κατακάθισης.



Σχήμα 6.26. Διαυγαστής εξωτερικής επανακυκλοφορίας.



6.4. Επίπλευση (Flotation)

6.4.1. Γενικά - Θεωρία

Η μέθοδος του διαχωρισμού αιωρούμενων σωματιδίων από το υγρό με απομάκρυνση τους από την επιφάνεια είναι γνωστή σαν επίπλευση και έχει χρησιμοποιηθεί από την εποχή του Ηρόδοτου στον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων. Η επίπλευση συνίσταται στην εισαγωγή λεπτών φυσσαλίδων αέρα στα λύματα ή τα απόβλητα, που προσκολλώνται στα αιωρούμενα σωματίδια και δημιουργούν, αρκετή άνωση, ώστε να τα μεταφέρουν στην επιφάνεια. Τα σωματίδια πριν έχουν αποκτήσει υδρόφοβη επιφάνεια, ενώ τα υδρόφιλα, αφού δεν προσκολλώνται στις φυσσαλίδες του αέρα, παραμένουν βυθισμένα ως υπόλειμμα. Έτσι μπορούν να ανέλθουν στην επιφάνεια σωματίδια με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από το υγρό αλλά επίσης να επιταχυνθεί η άνοδος σωματιδίων με μικρότερο ειδικό βάρος (π.χ. λίπη). Γενικά τα αιωρούμενα στερεά με ειδικό βάρος λίγο μεγαλύτερο από 1,0 που θα απαιτήσουν μακροχρόνια καθίζηση, μπορεί να απομακρυνθούν σε πολύ σύντομο χρόνο με επίπλευση.

Στην επίπλευση των λυμάτων ή αποβλήτων περιλαμβάνονται οι παρακάτω βασικές φάσεις:

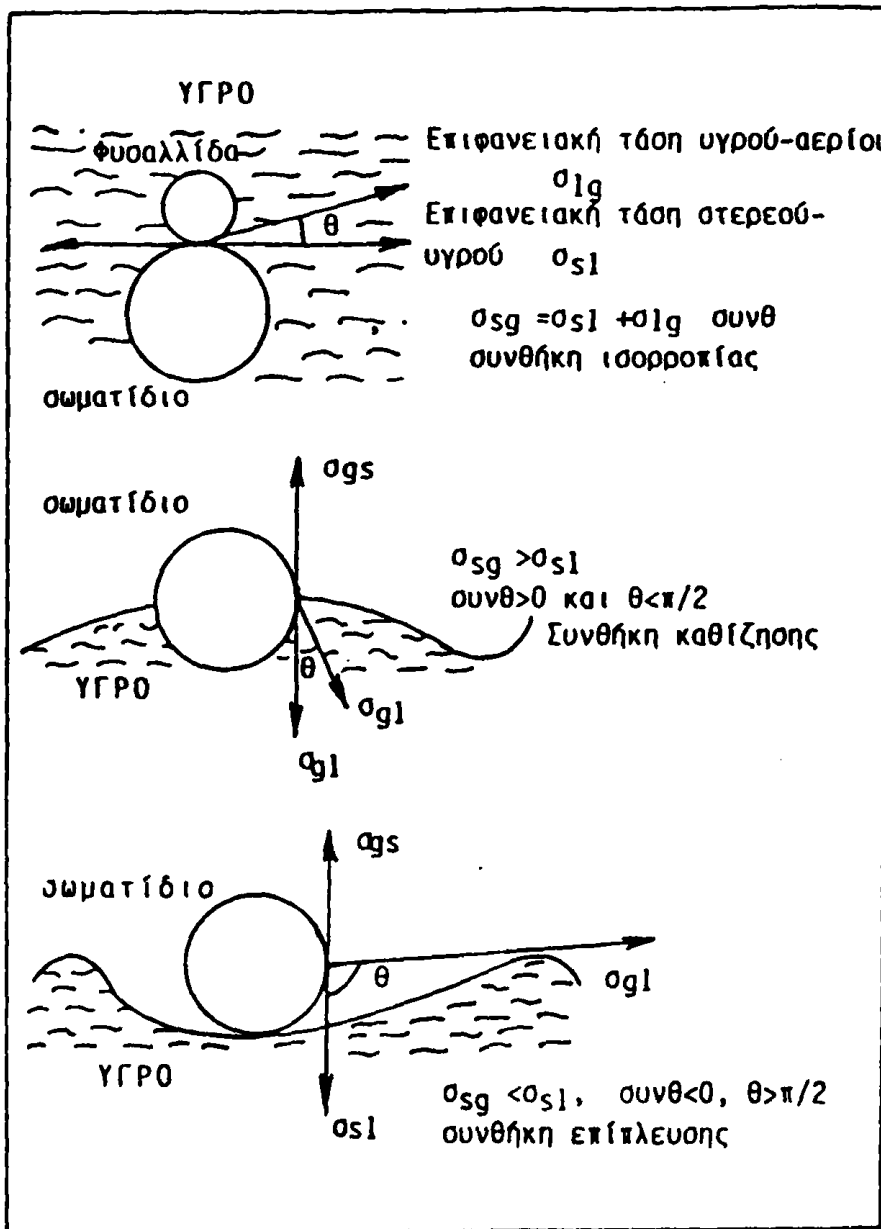
α) Σχηματισμός κατάλληλων φυσικοχημικών συνθηκών, ώστε το ανεπιθύμητο υλικό να γίνει υδρόφοβο και να προσκολλάται στις φυσσαλίδες αέρος.

β) Σχηματισμός ενός αφρού ικανού να συγκρατήσει για ορισμένο χρονικό διάστημα τις φυσσαλίδες με τα προσκολλημένα σωματίδια στην επιφάνεια της δεξαμενής επίπλευσης.

γ) Συνεχή διαβίβαση αέρα στο αιώρημα για την συνεχή απομάκρυνση του υλικού.

Η επίπλευση χρησιμοποιείται προτίστως για την επεξεργασία λυμάτων και αποβλήτων βιομηχανικής κυρίως προέλευσης, που μεταφέρουν σημαντικό φορτίο από λεπτά αιωρούμενα υλικά και λίπη (διυλιστήρια, βυρσοδεψεία, κονσερβοποιία τροφίμων, σφαγεία, πλυντήρια κ.ά.). Επίσης είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για απόβλητα που δημιουργούν αφρό.





Σχήμα 6.27. Μηχανισμός της επίπλευσης.

Η διεργασία της επίπλευσης εκμεταλεύεται τις ίδιες αρχές με την καθίζηση. Ο μηχανισμός της επίπλευσης ακολουθεί το νόμο του Stokes (σχήμα 6.27). Αρχικά η επίπλευση μελετήθηκε σε σχέση με τις επιφανειακές τάσεις υγρού-αερίου (σ_{lg}), στερεού-υγρού (σ_{sl}) και στερεού-αερίου (σ_{sg}) που δημιουργούνται όταν ένα σωματίδιο που βρίσκεται σε αιώρημα έρθει σ'επαφή με μια φυσαλίδα αέρα.



Σε περίπτωση ισορροπίας έχουμε:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} - \sigma_{lg} \sin \theta \quad (6-67)$$

όπου θ = γωνία επαφής σ_{lg} σ_{sl} .

Η τιμή της γωνίας θ όπως φαίνεται στο σχήμα 6.27 καθορίζει αν τελικά το σύστημα θα επιπλεύσει ή όχι.

Ένα από τα πιο σοβαρά προβλήματα στην τεχνολογία αντιρρύπανσης είναι η απομάκρυνση ανόργανων τοξικών ουσιών σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι ρύποι αυτοί συνήθως προκαλούν πολλά προβλήματα στις εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού και συγχρόνως οι ίδιοι δεν απομακρύνονται από τα επεξεργασμένα λύματα. Η παρουσία αυτών των ουσιών (π.χ. βαρέα μέταλλα) καθιστά ακατάλληλες τις βιολογικές λάσπες για την λίπανση.

Η επίπλευση συνήθως διακρίνεται σε επίπλευση αέρα και επίπλευση διαλελυμένου αέρα.

6.4.2. Επίπλευση του αέρα (air flotation)

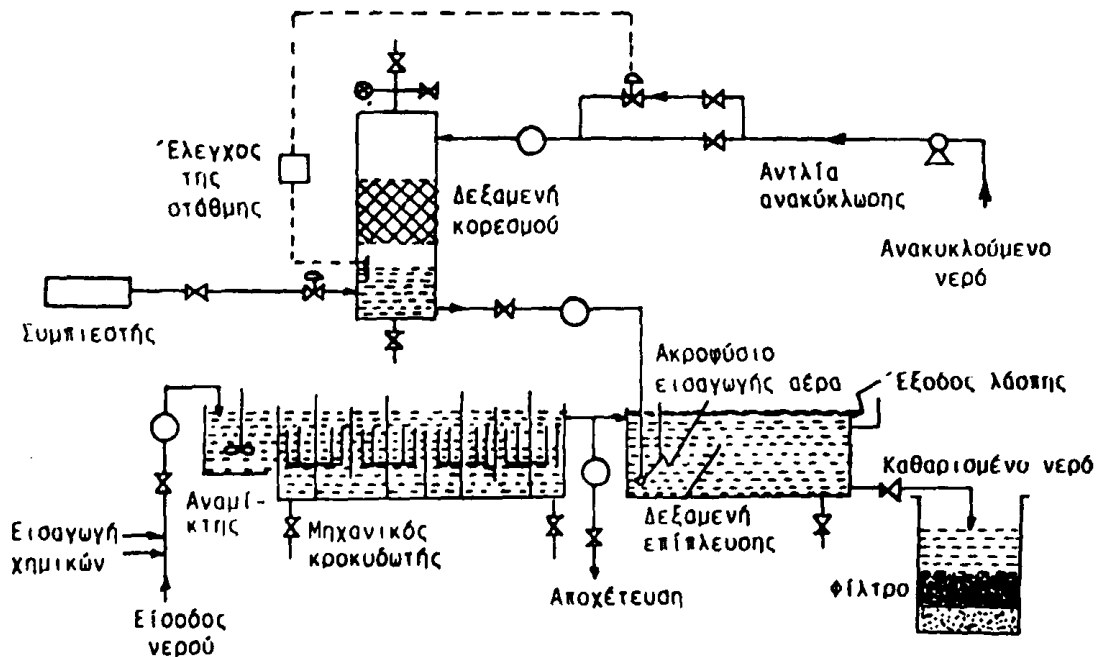
Η επίπλευση του αέρα (με διασκορπισμένο αέρα) εκμεταλλεύεται μικρές φυσαλίδες που δημιουργούνται από τη διαβίβαση του αέρα μέσα από πορώδη υλικά ή από τη μηχανική διάτμηση του αέρα με μηχανικά μέσα (π.χ. έλικες). Οι φυσαλίδες που παράγονται με τον παραπάνω τρόπο είναι αρκετά μεγάλες και ανέρχονται γρήγορα στην επιφάνεια του υγρού. Έτσι περιορίζεται ο χρόνος για να συσσωματωθούν σε μια κροκίδα που μεγαλώνει.

Η προσκόληση των σωματιδίων στις φυσαλίδες οφείλεται κυρίως σε συγκρούσεις. Για να εξασφαλισθεί η προσκόληση, απαιτείται η προσθήκη επιφανειακά ενεργών ουσιών (συνθέτες).

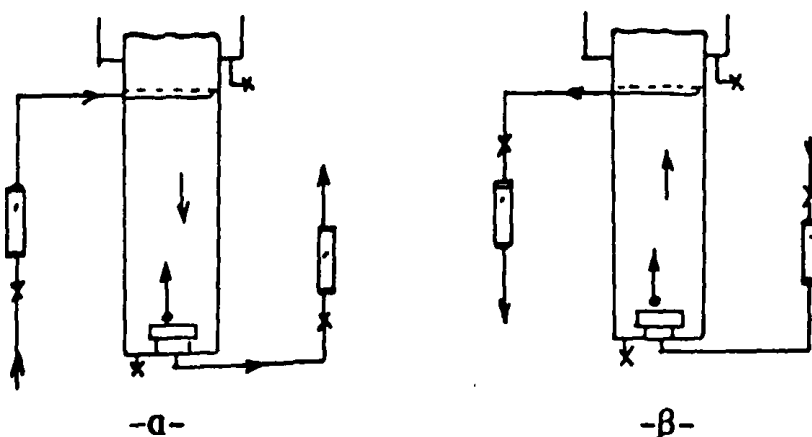
Η επίπλευση του διασκορπισμένου αέρα προσφέρει μια γρήγορη απάντηση, της τάξης των πέντε λεπτών και γίνεται σε μικρούς χώρους. Στο σχήμα 6.28 δίνεται παραστατικά μια μηχανή κλασικής επίπλευσης με τέσσερις κυψέλες σε σειρά που από το κάτω μέρος επικοινωνούν και κάθε μια φέρει περιστρεφόμενο αναδευτήρα. Το απόβλητο εισέρχεται σαν τροφοδοσία στο ένα άκρο και εξέρχεται καθαρισμένο από το άλλο, ενώ ο αφρός υπερχειλίζει από μπροστά συνήθως με την βοήθεια πτερυγίων.



Οι συσκευές για τις διάφορες τεχνικές επίπλευσης είναι δυνατόν να λειτουργούν ασυνεχώς ή με συνεχή ροή (σχήμα 6.29).



Σχήμα 6.28. Διάγραμμα ροής επίπλευσης ημιβιομηχανικής κλίμακας.



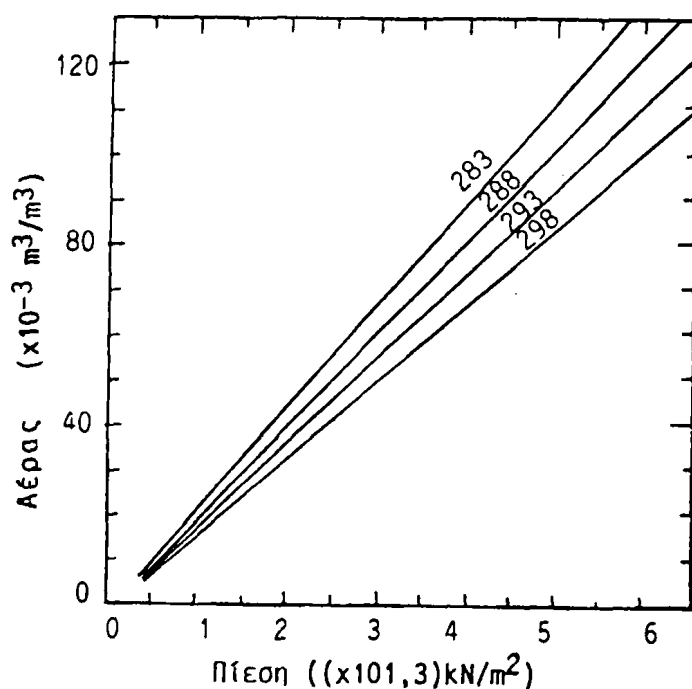
Σχήμα 6.29. Επίπλευση με συνεχή ροή: (α) αντιρροή και (β) ομορροή.

6.4.3. Επίπλευση διαλυμένου αέρα (dissolved-air flotation).

Η επίπλευση του διαλυμένου αέρα είναι μια τεχνική επίπλευσης που χρησιμοποιεί φυσαλίδες που παράγονται κάτω από ελεγχμένες συνθήκες, με-



τά απο απελευθέρωση τους απο ένα κεκορεσμένο διάλυμα αέρα σε νερό. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στον νόμο του Henry, που εκφράζει την διαλυτότητα του αέρα στο νερό: "Η μάζα ενός αλαφρά διαλυτού αερίου, που διαλύεται σ'ορισμένη μάζα υγρού σε μια δεδομένη, θερμοκρασία, είναι σχεδόν απευθείας ανάλογη με τη μερική πίεση αυτού του αερίου". Στο σχήμα 6.30 δίνεται η διαλυτότητα του αέρα στο νερό σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις.



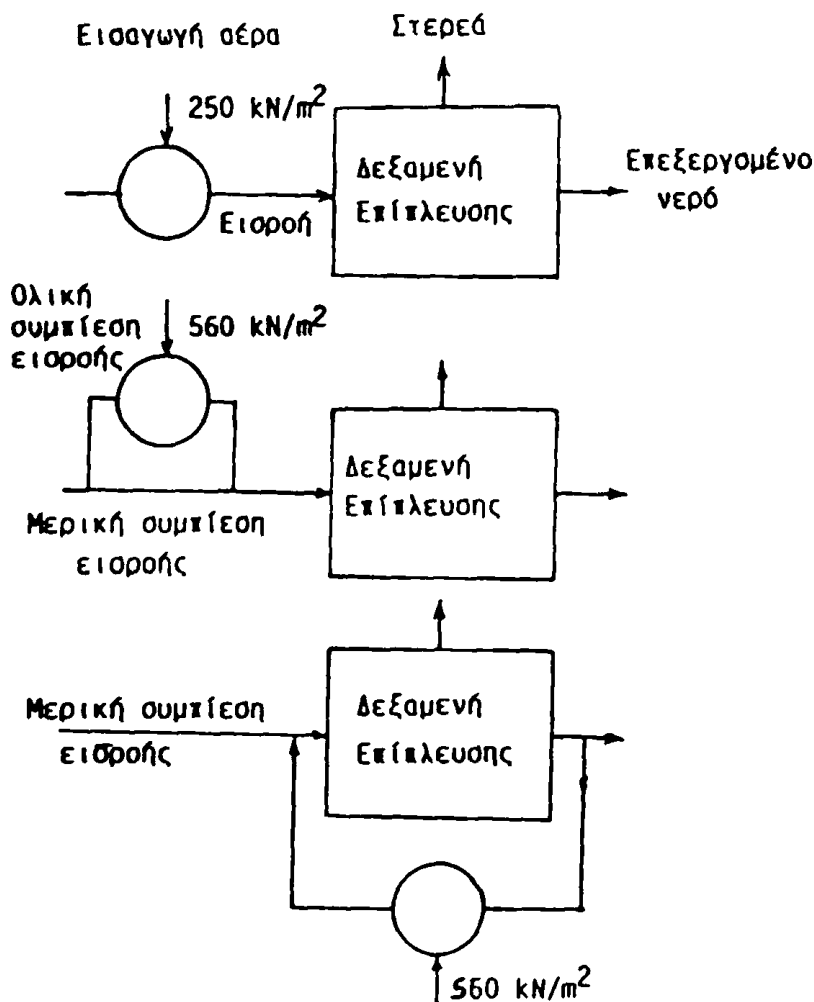
Σχήμα 6.30. Διαλυτότητα του αέρα στο νερό συναρτήσει της πίεσης, σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στο σύστημα αυτό ο ατμοσφαιρικός αέρας διαλύεται στα υγρά απόβλητα που βρίσκονται υπο πίεση αρκετών ατμοσφαιρών και στην συνέχεια η πίεση διακόπτεται απότομα, οπότε ο πρόσθετος διαλυμένος αέρας ελευθερώνεται με μορφή μικροσκοπικών φυσαλίδων.

Γενικά υπάρχουν τρεις τρόποι συμπίεσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.31:

- α) η ολική συμπίεση της τροφοδοσίας
- β) η μερική συμπίεση της τροφοδοσίας και
- γ) η μερική συμπίεση του καθαρισμένου απόνευρου και μετά την ανακύκλωση.

Σε μικρές μονάδες εφαρμόζεται η ολική συμπίεση (α) των αποβλήτων σε κλειστό δοχείο με πίεση $3,7-4,5 \text{ Kg/cm}^2$, με αέρα που εισάγεται απο αναρρόφηση της αντλίας για λίγα λεπτά, ώστε να διαλυθεί ο αέρας (σχήμα 6.32). Μετά ανοίγεται η δικλείδα ελάττωσης της πίεσης, που οδηγεί στην δεξαμενή επίπλευσης.



Σχήμα 6.31. Τεχνικές επίπλευσης με διαλυμένο αέρα.

Σε μεγαλύτερες μονάδες τα απόβλητα συμπιέζονται σε $8-3 \text{ Kg/cm}^2$, με αέρα μέρος συνήθως των υγρών (10-30%) που λαμβάνονται απο την τελική απορροή και οδηγούνται με ανακυκλοφορία μετά την διακοπή της πίεσης στην είσοδο της δεξαμενής. Η κατανάλωση του αέρα κυμαίνεται απο 15-50 "κανονικά" λίτρα ανά m^3 επεξεργασμένων λυμάτων.

Η λειτουργία του συστήματος εξαρτάται απο τον λόγο του βάρους του αέρα (A) και των στερεών (S) για να αναπτυχθεί ορισμένος βαθμός καθαρι-

σμού που συνήθως προσδιορίζεται πειραματικά.

Τυπικές τιμές του λόγου $A/S = 0,005-0,06$ για συμπύκνωση λάσπης. Για την συμπίεση όλης της περιοχής ισχύει:

$$A = \frac{1,3Sa(f.P-1)}{S_s} \quad (6-68)$$

όπου: S_a = η διαλυτότητα του αέρα (ml/L)

f = κλάσμα του διαλυμένου αέρα σε πίεση P /συνήθως 0,5)

P = πίεση (atm)

S_s = στερεά της λάσπης (mg/L)

Για την συμπίεση της επανακυκλοφορίας η σχέση αυτή γίνεται:

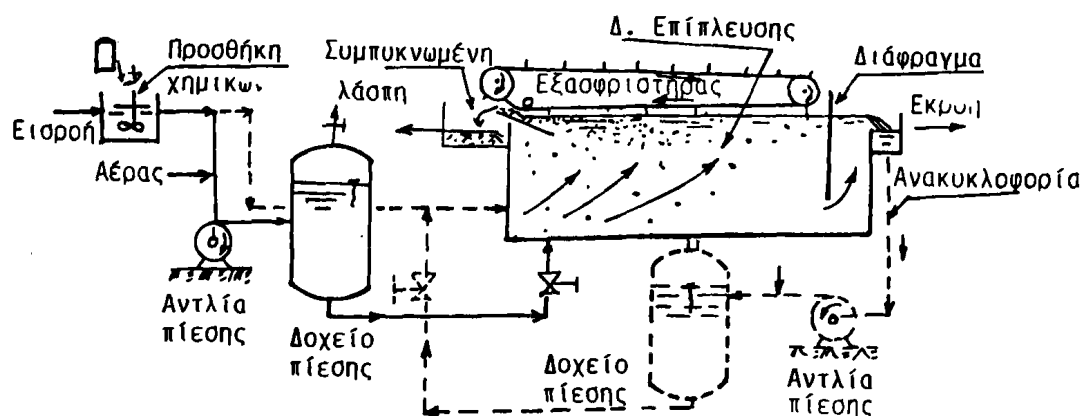
$$\frac{A}{S} = \frac{1,3Sa(fP-1)}{S_s} \cdot \frac{Q_r}{Q} \quad (6-69)$$

όπου Q_r = η συμπιεσμένη ανακυκλοφορία, (m^3/h)

Q = η παροχή του μικτού υγρού (λύματος), (m^3/h)

$$\left(R = \frac{Q_r}{Q} = 0,1-0,3\right)$$

Η επιφάνεια (F) της δεξαμενής υπολογίζεται με βάση την ταχύτητα της ανόδου των στερεών, τον βαθμό συμπύκνωσης και τον ρυθμό φόρτισης στερεών (συνήθως $\Phi = 25-270 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{ημέρα}$).



Σχήμα 6.32. Σχηματική διάταξη επίπλευσης με διαλυμένο αέρα, (—) χωρίς ανακυκλοφορία, (---) με ανακυκλοφορία.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6.2. Να υπολογισθεί η δεξαμενή επίπλευσης διαλυμένου αέρα με ολική συμπίεση για τη συμπύκνωση των στερεών του μικτού υγρού δραστηκής λάσπης με $S_s=0,3\%$ (3000mg/L) με τις παρακάτω παραδοχές:

- Βέλτιστος λόγος $A/S = 0,01$
- Θερμοκρασία 20°C , Διαλυτότητα αέρα $S_a=18,7\text{ml/L}$
- Κλάσμα κορεσμού $f = 0,5$
- Φόρτιση στερεών $\Phi = 25-75 \text{ Kg/m}^2\cdot\eta\mu.$
- Επιφανειακή φόρτιση $U=Q/F = 0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\eta\mu.$
- Παροχή λάσπης $Q=400 \text{ m}^3/\eta\mu.$

Λύση

α) Υπολογισμός της απαιτούμενης πίεσης P απο τον τύπο (5-49)

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3S_a(fP-1)}{S_s} \quad \text{ή} \quad 0,01 = \frac{1,3 \times 18,7 \times (0,5P-1)}{3000} \quad P = 4,46 \text{ atm.}$$

β) Υπολογισμός της απαιτούμενης επιφάνειας της δεξαμενής (F):

$$F = \frac{Q}{U} = \frac{400(\text{m}^3/\eta\mu.)}{0,5(\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}) \times 24(\text{h}/\eta\mu.)} = \frac{400}{12} (\text{m}^2) = 33,3 \text{ m}^2$$

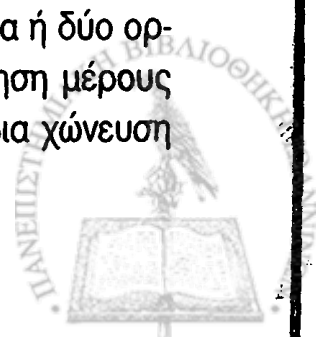
γ) Έλεγχος του ρυθμού φόρτισης σε στερεά

$$\Phi = \frac{3000(\text{mg/L}) \times 400(\text{m}^3/\eta\mu.)}{33,3 \text{ m}^2} = \frac{3(\text{Kg/m}^3) \times 400(\text{m}^3/\eta\mu.)}{33,3 \text{ m}^2} =$$

$$\Phi = 36 \text{ Kg/m}^2\cdot\eta\mu.$$

6.5. Σηπτική Δεξαμενή (Septic tank)

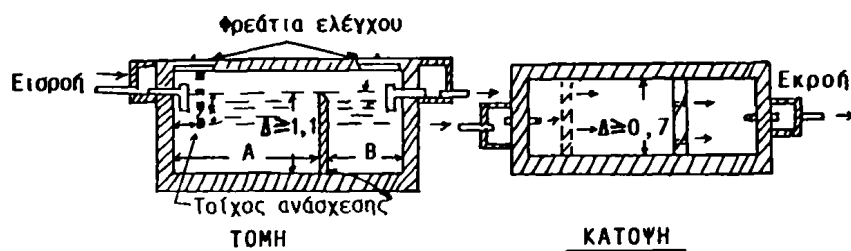
Η σηπτική δεξαμενή χρησιμοποιείται κυρίως σε μικρές ιδιωτικές εγκαταστάσεις για την επεξεργασία των λυμάτων πριν την διάθεσή τους στο υπέδαφος (απορροφητικός βόθρος) ή σε τυχόν δίκτυο αποχέτευσης για την μείωση του ρυπαντικού φορτίου. Η σηπτική δεξαμενή αποτελείται από ένα ή δύο ορθογώνιους θαλάμους (σχήμα 6.33) στους οποίους γίνεται καθίζηση μέρους των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και ταυτόχρονα αναερόβια χώνευση



της λάσπης στον πυθμένα. Τα διερχόμενα απο πάνω λύματα, απαλλάσσονται απο μέρος των αιωρούμενων στερεών και εμπλουτίζονται σε τεμάχια σηπτόμενης λάσπης, που παρασύρονται στην επιφάνεια με τις φυσσαλίδες των δύο σωσμων αερίων αποσύνθεσης (H_2S , NH_3 , CH_4). Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση των λυμάτων με σηπτική χλωρίδα και είναι δύσσομα και γι'αυτό δεν μπορούν να διατεθούν επιφανειακά.

Για τον υπολογισμό της χωρητικότητας της σηπτικής δεξαμενής πρέπει να λαμβάνονται υπόψη:

- Η μέση ημερήσια παροχή λυμάτων
- Ο χρόνος παραμονής
- Ο όγκος για την συγκέντρωση και χώνευση της λάσπης



Σχήμα 6.33. Διάταξη σηπτικής δεξαμενής.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4. Στοιχεία υπολογισμού σηπτικών δεξαμενών

| Είδος εγκατάστασης | Ελάχιστη χωρητικότητα, Lit/ατ. | | | Ελάχιστος χρόνος εκκενώσης λάσπης (χρόνια) |
|--|--------------------------------|-----------------------|--------|--|
| | Για μέση 24ωρη κατανάλωση | Για αποθήκευση λάσπης | Σύνολο | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. Κατοικίες (περίπου 1,5 ατ./κύριο δωμ.): | | | | |
| - Μικρές (μέχρι 20 άτομα) | 100 | 200 | 300 | 2 |
| - Πολυκατοικίες | 100 | 100 | 200 | 1 |
| 2. Ξενοδοχεία | 150 | 50 | 200 | 1/2 |
| 3. Νοσοκομεία | 200 | 50 | 250 | " |
| 4. Σχολεία: | | | | |
| - Ημερήσια | 50 | 25 | 75 | " |
| - Οικοτροφεία | 100 | 50 | 150 | " |
| 5. Κατασκηνώσεις | 75 | 50 | 125 | " |

Στον πίνακα 6.4. δίνονται ενδεικτικά στοιχεία για τον υπολογισμό των σπηπτικών δεξαμενών. Σαν ελάχιστη χωρητικότητα της μονοθάλαμης δεξαμενής ορίζονται τα 20m^3 ενώ σε περίπτωση δεξαμενής με περισσότερα διαμερίσματα η χωρητικότητα του πρώτου θαλάμου δεν πρέπει να είναι μικρότερη από τα $2/3$ της ολικής χωρητικότητας. Απο απόψεως διαστάσεων το μήκος της δεξαμενής πρέπει να είναι 2-3 φορές το πλάτος και το βάθος τουλάχιστον 1,2 m με ελεύθερο από πάνω χώρο 0,3m. Η σπηπτική δεξαμενή πρέπει να αερίζεται καλά για την ανεμπόδιση απομάκρυνση των δύσσοσμων αερίων της αποσύνθεσης. Η τοποθεσία των δεξαμενών αυτών πρέπει να είναι μακριά από πηγές πόσιμων νερών με ελάχιστο όριο 15m.

6.6. Δεξαμενή καθίζησης IMHOFF

Η δεξαμενή αυτή χρησιμοποιείται για μεγαλύτερες ιδιωτικές εγκαταστάσεις (π.χ. με παροχή $Q_{\text{μεσ.}} > 35 \text{ m}^3/\text{ημ.}$) και η τελική απορροή μπορεί να διατεθεί τόσο στο υπέδαφος, όσο και σε επιφανειακές εγκαταστάσεις, γιατί διατηρείται νωπή και άσηπτη.

Μορφολογικά αποτελείται από δύο διαδοχικά διαμερίσματα (σχήμα 6.34), τον θάλαμο καθίζησης (Κ) και τον θάλαμο χώνευσης (Χ) που επικοινωνούν με στενή σχισμή διαμορφωμένη, ώστε να περνούν κάτω τα ιζήματα, χωρίς όμως να επηρεάζονται τα διερχόμενα λύματα από τις ανερχόμενες φυσαλίδες που οδηγούνται στους αεριοαγωγούς (Α). Τα λύματα βγαίνουν από την δεξαμενή συνήθως μετά από 2-6 ώρες καθίζησης χωρίς σπηπτική επιβάρυνση και σχετικά διαυγή και άοσμα.

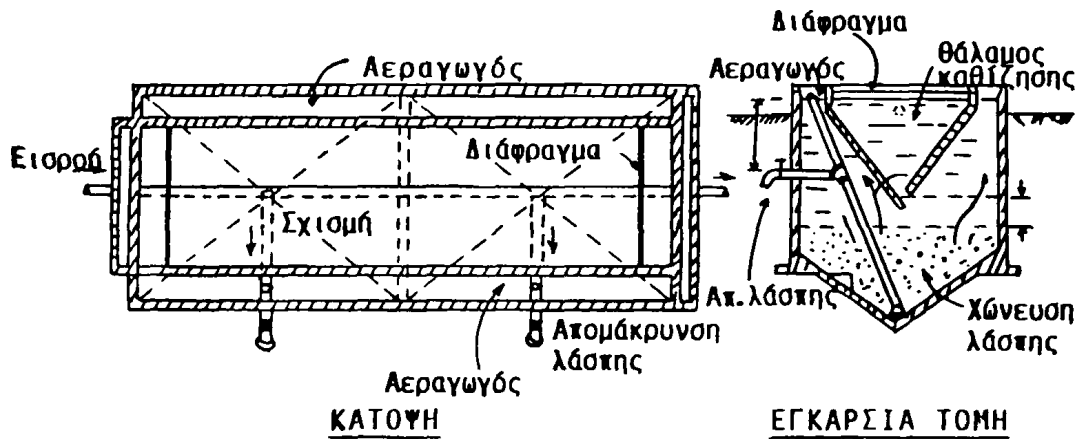
Η δεξαμενή IMHOFF κατασκευάζεται συνήθως ορθογωνική ή και κυκλική σε κάτοψη. Το άνοιγμά της σχισμής πρέπει να είναι τουλάχιστον 12,5-15 cm και η οριζόντια επικάλυψη των άκρων της τουλάχιστον 10 cm. Η οριζόντια επιφάνεια των αεριοαγωγών (Α) πρέπει να είναι τουλάχιστον 20% ή κατά προτίμηση 25% της ολικής επιφάνειας της δεξαμενής.

Για τον υπολογισμό του θαλάμου καθίζησης (Κ) λαμβάνεται υπόψη η ημερήσια παροχή των λυμάτων και ο χρόνος καθίζησης $t=2-3$ ώρες για μεγάλες δεξαμενές (πάνω από 500 άτομα) ή $t=5-6$ ώρες για μικρές με επιφανειακή φόρτιση συνήθως $1\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$.

Η χωρητικότητα του θαλάμου χώνευσης (Χ) που είναι 0,4m κάτω από την σχισμή υπολογίζεται τουλάχιστον για 100 L/ατ.



Οι ακαθαρσίες και τα λίπη που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του θαλάμου καθίζησης, πρέπει να αφαιρούνται τακτικά. Η λάσπη θα αφαιρείται από τον θάλαμο χώνευσης, όταν φθάσει 0,45m κάτω από την σχισμή. Κάθε φορά συνιστάται η αφαίρεση της μισής περίπου λάσπης, ώστε να παραμένει αρκετή ποσότητα για εμβολιασμό.



Σχήμα 6.34. Δεξαμενή IMHOFF.

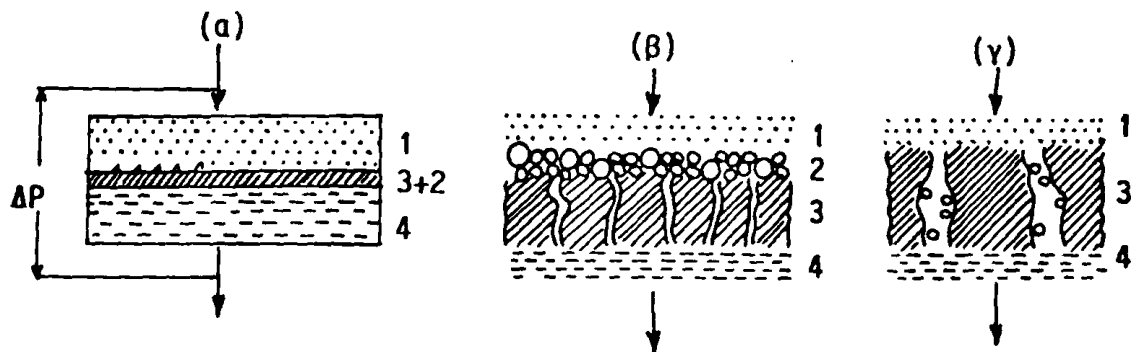
6.7. Διήθηση

6.7.1. Γενικά - Θεωρία

Η διήθηση χρησιμοποιείται είτε στην πρωτοβάθμια επεξεργασία καθαρισμού (προκατεργασία), είτε σαν τελική επεξεργασία εξευγενισμού της απορροής, τόσο του βιολογικού καθαρισμού όσο και της χημικής κροκύδωσης-καθίζησης.

Για να επιτευχθεί αυτή η διεργασία απαιτείται η εφαρμογή ορισμένης κινητήριας δύναμης (διαφορά πίεσης) στα άκρα της μέσου. Η δύναμη αυτή μπορεί να είναι η βαρύτητα, η πίεση, η φυγόκεντρος δύναμη και το κενό. Κάτω από την επίδραση αυτής της δύναμης τα ρευστά διέρχονται μέσα από τους πόρους του διηθητικού μέσου (σχήμα 6.35).

Συχνά αν και το 90% των αιωρούμενων σωματιδίων έχει απομακρυνθεί μετά από την κατακρήση και την κροκύδωση ένα σημαντικό μέρος μικρών σωματιδίων, σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης (<50 mg/L) απαιτεί απομάκρυνση με διήθηση. Οι απαιτήσεις για την ποιότητα του διηθήματος μπορεί να φθάνουν μέχρι 10 mg/L για τα επεξεργασμένα λύματα και απόβλητα και σε 0,1 mg/L για την παροχή πόσιμου νερού.



Σχήμα 6.35. Διήθηση και βασικοί τύποι της:

β) Διήθηση με σχηματισμό πλακούντα, γ) διήθηση κατά βάθος (1-αιώρημα, 2-πλακούς, 3-διηθητικό μέσο, 4-διήθημα) (Σδούκος, 1981).

Απο υδραυλικής πλευράς η αντίσταση του διηθητικού μέσου προς την ροή του ρευστού είναι ανάλογη με την ροή δια μέσω μικρών σωλήνων και προς την αντίσταση που προκαλείται απο τα επικαθήμενα στερεά σωματίδια επι του διηθητικού μέσου. Η βασική θεωρία της διήθησης βασίζεται στην στρωτή ροή δια μέσω σταθερής πορώδους κλίνης σωματιδίων που φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 6.35. Η πιο απλή μορφή της εξίσωσης του Darcy για την διήθηση γράφεται:

$$\frac{\Delta P}{nl} = \frac{U}{k} \quad \text{ή} \quad U = \frac{\Delta P}{n} \cdot \frac{k}{l} \quad (6-70)$$

όπου ΔP = η πτώση της πίεσης στα άκρα της κλίνης

l = το πάχος της κλίνης

U = η μέση γραμμική ή φαινόμενη ταχύτητα ροής του ρευστού
($=dV/Adt$, ταχύτητα διήθησης)

k = συντελεστής διαπερατότητας της κλίνης

n = το ιξώδες του ρευστού

Ο Rose (1945) με διαφορική ανάλυση ανέπτυξε την παρακάτω εξίσωση διήθησης:

$$\frac{\Delta P}{l} = 1,067 C_D \frac{U^2}{gd\psi} \cdot \frac{1}{f^4} \cdot n \quad (6-71)$$

όπου f = πορώδες της κλίνης = V_f (όγκος των πόρων, συνολικός όγκος)

d = η χαρακτηριστική διάμετρος των σωματιδίων της κλίνης

ψ = παράμετρος του σχήματος των σωματιδίων

C_D = συντελεστής του Newton = $(24/R) + (3/R) + 0,34$

Μια παρόμοια εξίσωση ανέπτυξαν και οι Carman-Kozney (1937):

$$\frac{\Delta P}{l} = E \frac{(1-f)}{f^3} \frac{U^2}{gd\psi} \cdot n \quad (6-72)$$

$$\text{όπου: } E = 150 \left(\frac{1-f}{R} \right) + 1,75$$

Η παράμετρος του σχήματος των σωματιδίων στις εξισώσεις (6-71) και (6-72) είναι ο λόγος της επιφάνειας που αντιστοιχεί στον όγκο των ισοδύναμων σφαιρικών σωματιδίων προς την πραγματική επιφάνεια των σωματιδίων:

$$\psi = \frac{A_0}{A} \quad (6-73)$$

όπου A_0 = επιφάνεια σφαιρών με όγκο V .

Για τα σφαιρικά σωματίδια το ψ είναι ίσο με την μονάδα και τότε η διάμετρος των σωματιδίων είναι:

$$d = 6V/A \text{ ενώ για τα άλλα ισχύει: } d = (6V/\psi A).$$

Έτσι οι εξισώσεις (6-71) και (6-72) μπορούν να γραφούν:

$$\frac{\Delta P}{l} = 1,78 C_D \frac{U^2}{gf^4} \cdot \frac{A}{V} \cdot n \quad (6-74)$$

$$\frac{\Delta P}{l} = E \left(\frac{1-f}{f^3} \right) \frac{U^2}{g} \cdot \frac{A}{6V} \cdot n \quad (6-75)$$



Τα περισσότερα φίλτρα στις εγκαταστάσεις καθαρισμού των λυμάτων χρησιμοποιούν σαν διηθητικό μέσο άμμο με μέγεθος σωματιδίων 0,5-1,0 mm και έτσι είναι ανάγκη σαν τιμή του A/V να λαμβάνεται μια μισή τιμή:

$$\left(\frac{A}{V}\right)_{\mu.τ} = \frac{6}{\psi} \sum \frac{P}{d} \quad (6-76)$$

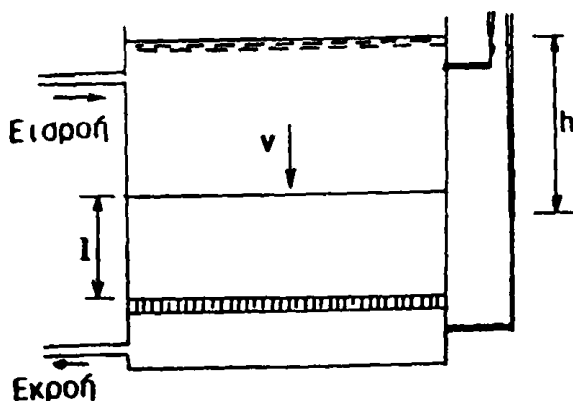
όπου P = η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων d .

Η ταχύτητα διήθησης παριστάνει τον όγκο διηθήματος (V) που διέρχεται από την μονάδα επιφανείας του διηθητικού (A) ανά μονάδα χρόνου (t). Σύμφωνα με την εξίσωση 6-70 η ταχύτητα είναι ανάλογη της εφαρμοσμένης πίεσης (ΔP) και αντιστρόφως ανάλογη της αντίστασης της κλίνης (l/k) και του ιξώδους (η) της υγρής φάσης. Αν το αιώρημα ήταν καθαρό υγρό, τότε όλες οι παράμετροι της εξίσωσης (6-70) θα ήταν σταθερές, με συνέπεια σ'ένα διάγραμμα $V=f(t)$ (σχήμα 6.37) να παρατηρούμε ευθεία γραμμή.

Στην περίπτωση όμως της διήθησης αιωρήματος, με το σχηματισμό πλακούντος συνεχώς αυξανόμενου πάχους, παρουσιάζεται επι η πλέον αντίσταση αυτού, συνεχώς αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου t , με συνέπεια η $V=f(t)$ να καμπυλούται (σχήμα 6.37).

Η σχέση (6-70) μπορεί τώρα να γραφεί:

$$U = \frac{dV}{Adt} = \frac{\Delta P}{n} \cdot \frac{(k)}{l} = \frac{\Delta P}{n [(l/k)_m + (l/k)_c]} \quad (6-77)$$



η οποία παριστάνει την βασική εξίσωση διήθησης όπου $(l/k)_m$ είναι η αντίσταση της κλίνης (του διηθητικού) και $(l/k)_c$ η αντίσταση του πλακούντος (διήθημα).

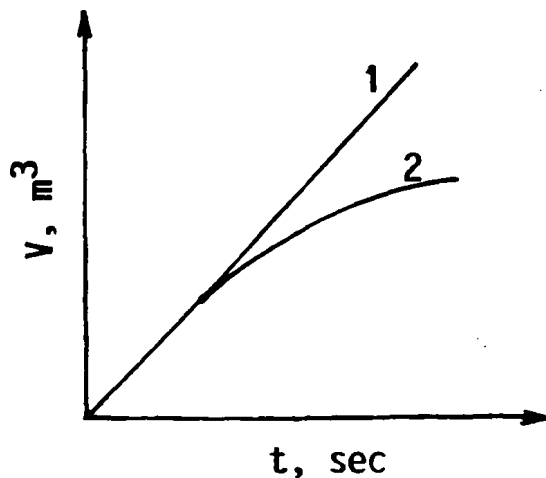
Σχήμα 6.36. Σχηματική παράσταση φίλτρου.



Όσο προχωρά η διήθηση τόσο αυξάνει η παρεμπόδιση του ρυθμού της απο τον σχηματιζόμενο πλακούντα. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των σωματιδίων είναι ανάλογος προς την συγκέντρωση αυτών και το βάθος της κλίνης:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\lambda C \quad (6-78)$$

όπου C = η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων.
 l = το βάθος απο την επιφάνεια του πλακούντα.
 λ = σταθερά χαρακτηριστικά της κλίνης διήθησης.



Σχήμα 6.37. Η συνάρτηση $V=f(t)$: (1) καθαρό υγρό, (2) αιώρημα.

Η εξίσωση (6-78) είναι μερικά διαφορική επειδή η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων μεταβάλλεται ανάλογα με το βάθος στην κλίνη. Η εξίσωση αυτή αν ολοκληρωθεί θα δώσει:

$$\frac{\partial C}{\partial C_0} = e^{-\lambda_0 l} \quad (6-79)$$

όπου: C_0 = η συγκέντρωση των στερεών σωματιδίων σε βάθος ($l=0$).

Εάν η κλίνη κατακρατά όλα τα σωματίδια τότε σύμφωνα με τους Ires και Gregory (1967) η ολική πτώση της πίεσης στα άκρα εκφράζεται σαν γραμμική



συνάρτηση:

$$H = \frac{\Delta P}{n} + \frac{KUCot}{1-f} \quad (6-80)$$

όπου: t = ο χρόνος λειτουργίας

K = σταθερά

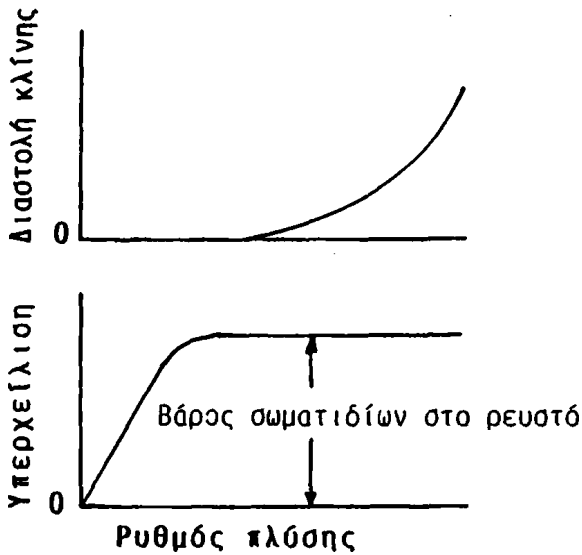
Για σωματίδια διαφορετικού μεγέθους η εξίσωση διατηρεί την ίδια μορφή αλλά η σταθερά K αλλάζει με μια άλλη σταθερά που εξαρτάται από τις διαστάσεις των σωματιδίων.

Ένας κύκλος διήθησης αποτελείται από διάφορα στάδια: προετοιμασίας του φίλτρου, τροφοδοσία, διήθηση, έκπλυση, ξήρανση και απομάκρυνση του πλακούντα. Η καλή έκπλυση των φίλτρων είναι βασικός παράγοντας για την σταθερή απόδοση της διήθησης.

6.7.2. Έκπλυση των φίλτρων

Στα φίλτρα αργής διήθησης όπου το διήθημα βρίσκεται σε χαμηλό βάθος ο καθαρισμός γίνεται κατά καιρούς με απομάκρυνση του πλακούντα και πλύση του φίλτρου που συνοδεύεται με διακοπή της λειτουργίας. Στα φίλτρα γρήγορης διήθησης όπου υπάρχει μεγάλη υδραυλική φόρτιση και το διήθημα βρίσκεται σε αρκετό βάθος ο καθαρισμός επιτυγχάνεται με αντίστροφη ροή καθαρού νερού με ροή 10 φορές μεγαλύτερη από τον ρυθμό διήθησης. Η χρήση πεπιεσμένου αέρα πριν την παροχή νερού συμβάλει στην πιο αποτελεσματική έκπλυση. Στο σχήμα 6.38 φαίνεται η συμπεριφορά κλίνης διηθητικού μέσου στην έκπλυση. Το νερό εισέρχεται από το κάτω μέρος του φίλτρου όπου αρχίζει η επέκταση της κλίνης και εμφανίζεται μια αρχική διαφορά πίεσης στα άκρα της. Καθώς η διαστολή της κλίνης αυξάνει η διαφορά της πίεσης μειώνεται μέχρι που σ' ολόκληρη την κλίση να επικρατήσει σταθερή διαφορά πίεσης.



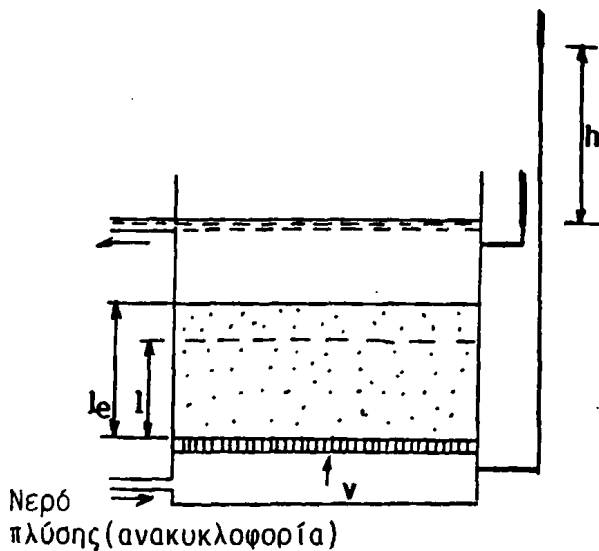


Σχήμα 6.38. Συμπεριφορά φίλτρου στην διεργασία έκπλυσης με νερό από το κάτω μέρος.

Επι πλέον αύξηση στην παροχή έκπλυσης αυξάνει την διαστολή της κλίνης όχι όμως την διαφορά της πίεσης στα άκρα της. Στο σχήμα 6.39 φαίνεται μια κλίση σε συνθήκες έκπλυσης ανάστροφα όπου η διαστολή της κλίνης είναι $(l_e - l)/l$.

Σε συνθήκες της μέγιστης αντίστασης απο την κλίση (διηθητικό + πλακούντας), η προς τα πάνω κινούσα δύναμη του νερού είναι:

$$[\text{Κινούσα δύναμη}] = \{[\text{Βάθος διαστολής της κλίνης}] \times [\text{Καθαρό βάρος μονάδας του διηθητικού μέσου}] \times \{ \text{όγκος του μέσου} \} / [\text{ολικός όγκος}] \}$$



Σχήμα 6.39. Σχηματική αναπαράσταση έκπλυσης φίλτρου.



$$\frac{\Delta P}{n} g \rho_w = l_e (\rho_s - \rho_w) g (1 - f_e) \quad (6-81)$$

$$\eta \quad \frac{\Delta P}{l_e} = n (S_s - 1) (1 - f_e) \quad (6-82)$$

όπου $S_s =$ ειδικό βάρος του μέσου.

Τα απομακρυνόμενα σωματίδια διατηρούνται στο αιώρημα καθώς εφαρμόζεται σ'αυτά η οπισθέλκουσα δύναμη με την άνοδο του νερού. Έτσι σύμφωνα με την θεωρία της κατακάθισης ισχύει η σχέση:

$$C_D A \rho_w \frac{U^2}{2} \Phi(f_e) = (\rho_s - \rho_w) g V \quad (6-83)$$

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι:

$$\Phi(f_e) = \left(\frac{U_s}{U} \right)^2 = \left(\frac{1}{f_e} \right)^2 \quad (6-84)$$

$$\text{Έτσι } f_e = \left(\frac{U}{U_s} \right)^{0,22} \quad \eta \quad U = U_s f_e^{4,5} \quad (6-85)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις στατικές και κινητικές συνθήκες:

$$(1-f)l = (1-f_e) l_e \quad (6-86)$$

$$\eta \quad \frac{l_e}{l} = \frac{1-f}{1-f_e} = \frac{1-f}{1 - (u/u_s)^{0,22}} \quad (6-87)$$

6.7.3. Τύποι φίλτρων

α) Διήθηση με βαθύ στρώμα

Τα φίλτρα με βαθύ στρώμα χρησιμοποιούνται σήμερα για το πόσιμο νε-



ρό και τον καθαρισμό οικιακών λυμάτων. Τέτοιες μονάδες αποτελούνται από μια δεξαμενή, είτε ανοικτή στην ατμόσφαιρα (διήθηση με τη βαρύτητα) είτε κλειστή (διήθηση με πίεση). Στον πυθμένα τοποθετούνται κοκκώδη υλικά, συνήθως άμμος σαν διηθητικό μέσο. Το δάπεδο είναι πορώδες ή διάτρητο με ακροφύσια. Η διεργασία της διήθησης γίνεται συνήθως προς τα κάτω αν και μερικές φορές, π.χ. στον τρίτοβάθμιο καθαρισμό χρησιμοποιούνται φίλτρα με ανοδική ροή.

Οι μεταβλητές της διήθησης που εξετάζονται για τη σωστή λειτουργία ή τον σχεδιασμό είναι:

- Το διηθητικό μέσο (μέγεθος, τύπος, βάρος, κατανομή μεγέθους),
- Η κατεύθυνση της ροής,
- Η παροχή της ροής, σταθερή ή φθίνουσα,
- Η προκατεργασία του αιωρήματος,
- Η υπάρχουσα πίεση και
- Ο ρυθμός και η διάρκεια της πλύσης

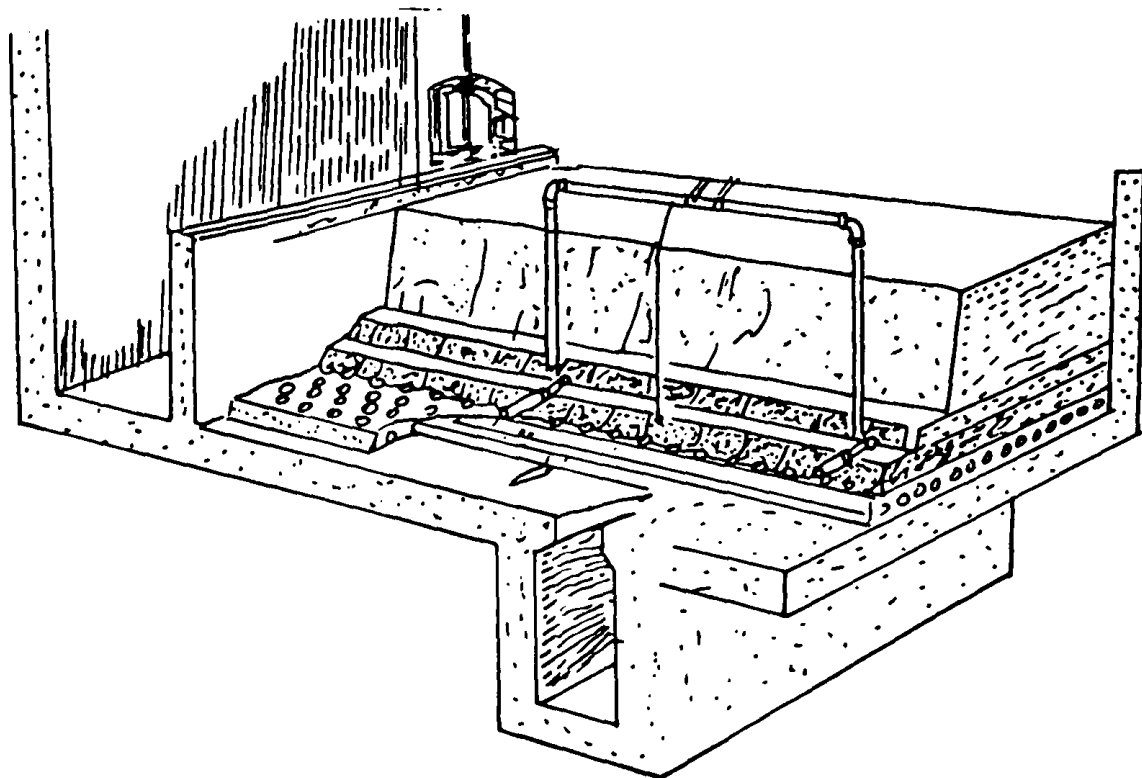
Οι διάφορες προσπάθειες μέτρησης της ικανότητας διήθησης πρέπει να λαμβάνουν υπόψη ότι εμφανίζεται μία αλληλεπίδραση ανάμεσα στα διηθητικά μέσα και το αιώρημα προς διήθηση. Τα περισσότερα προβλήματα αναφέρονται στην σχέση του αιωρήματος με το διηθητικό υπόστρωμα. Μια μεγάλη ποικιλία προβλημάτων εμφανίζεται από τα κροκυδώματα υδροξειδίου του αργιλίου ή του σιδήρου, τους πολυηλεκτρολύτες, τα άλγη, τα ιζήματα αποσκλήρυνσης κ.ά.

Βέβαια είναι επιθυμητό τα διηθητικά μέσα να παράγουν καθαρό διήθημα με την μικρότερη δύναμη πτώσης της πίεσης και να λειτουργούν για μεγάλο διάστημα με την μεγαλύτερη δυνατή παροχή. Έτσι βάση για το πείραμα της ικανότητας διήθησης αποτελεί ο λεγόμενος αριθμός της ικανότητας της διήθησης F (αδιάστατος, με συνεπείς μονάδες):

$$F = \frac{\Delta P \cdot C}{C_0 n U t} \quad (6-88)$$

Η ελάχιστη τιμή του F παριστάνει την καλύτερη διηθητικότητα, αφού είναι επιθυμητό να έχουμε χαμηλές ΔP και C , αλλά ψηλές C_0 , U και t .





Σχήμα 6.40. Φίλτρο με βαθύ στρώμα.

β) Διήθηση με κενό

Στην απλούστερη μορφή του ένα φίλτρο κενού περιλαμβάνει μηχανική υποστήριξη του διηθητικού μέσου, τρόπο εκφόρτωσης των στερεών, διόδους απομάκρυνσης του διηθήματος και εισόδου αέρα και μηχανισμό ελέγχου της πίεσης κατά μήκος του πλακούντα και του διηθητικού μέσου. Μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά φίλτρα είναι: το τυμπανόφιλτρο, το δισκόφιλτρο και το φίλτρο οριζόντιας ταινίας.

Το περιστρεφόμενο φίλτρο κενού (σχήμα 6.41) είναι φίλτρο συνεχούς λειτουργίας με αντίθετη κατεύθυνση της δύναμης βαρύτητας και κίνησης του διηθήματος. Αποτελείται από οριζόντιο κυλινδρικό τύμπανο (1) από μεταλλικό πλέγμα, πάνω στο οποίο προσαρμόζεται το διηθητικό μέσο (3). Το τύμπανο περιστρέφεται αργά (2 RPM) μέσα στο θάλαμο του αιωρήματος (2). Χωρίζεται σε ορισμένο αριθμό διαμερισμάτων (6) τα οποία, δια μέσου σωληνώσεως (7) και ειδικού αυτόματου συστήματος, συνδέεται διαδοχικά με σύστημα κενού, με την ατμόσφαιρα και με σύστημα πεπιεσμένου αέρα. Ο κάθε θάλαμος του τυμπάνου, ανά μία περιστροφή του, περνάει διαδοχικά από τις παρακάτω ζώνες:



1) Διήθησης

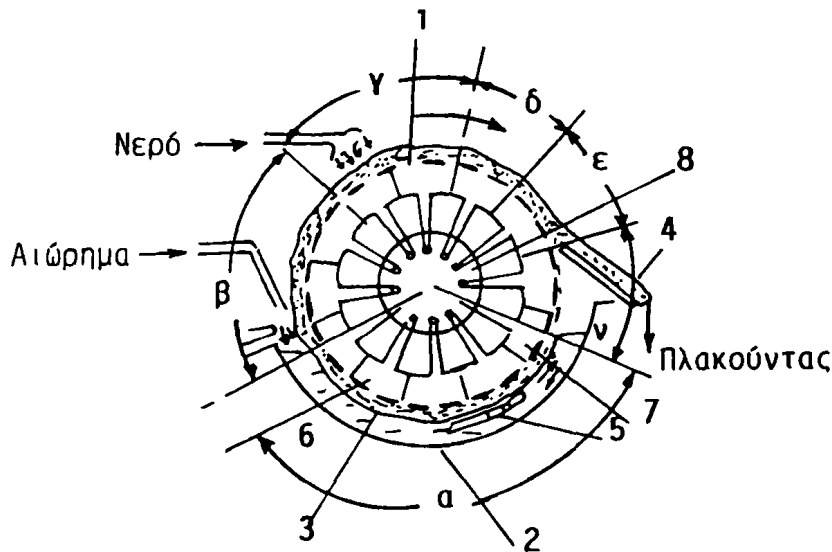
2) Πρώτης ξήρανσης, όπου ο πλακούντας επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα και με την επίδραση του κενού ο αέρας εκτοπίζει την υγρή φάση από τους πόρους αυτού.

3) Έκπλυσης του πλακούντα

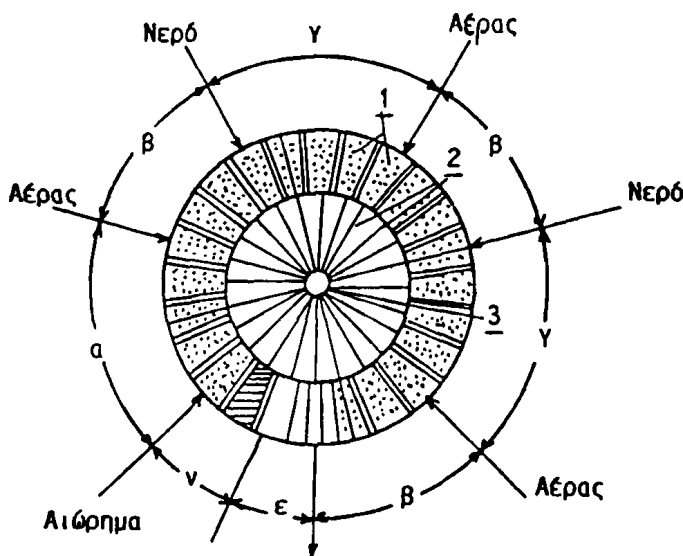
4) Δεύτερης ξήρανσης

5) Απομάκρυνσης του πλακούντα με την βοήθεια ξέστρου.

Στην ίδια αρχή βασίζεται και η λειτουργία του φίλτρου κενού με περιστρεφόμενους δίσκους, που αποτελείται ουσιαστικά από σειρά κατακόρυφων δίσκων με διηθητικό μέσο τοποθετημένο πάνω σ'ένα σωληνοειδή άξονα περιστροφής.



Σχήμα 6.41. Διατομή περιστρεφόμενου τυμπανοειδούς φίλτρου



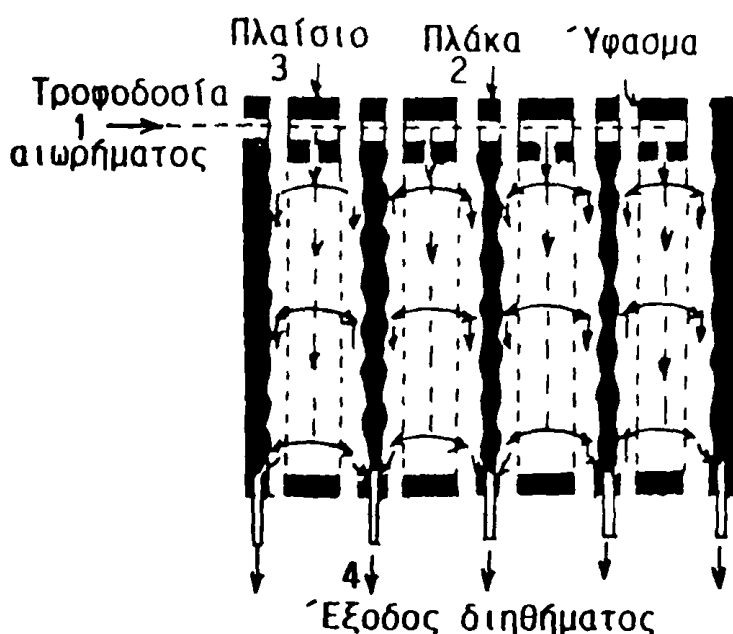
Σχήμα 6.42. Οριζόντιο φίλτρο κενού.



Το οριζόντιο φίλτρο κενού συνεχούς λειτουργίας (σχήμα 6.42) αποτελείται από μία σειρά οριζόντιων φίλτρων τύπου Nutsche (δοχεία διήθησης με διάτρητο ή πορώδες πυθμένα) συνολικής επιφάνειας 190 m^2 , τοποθετημένων κυκλικά, τα οποία συνδέονται (2) με το σύστημα κατανομής (3). Τα στάδια της διήθησης και η αρχή τους είναι ίδια με εκείνα του περιστρεφόμενου τυμπάνου.

γ) Φιλτρόπρεσες

Οι φιλτρόπρεσες ή φίλτρα με πλάκες και πλαίσια (σχήμα 6.43) είναι φίλτρα πίεσεως (μέχρι 10 atm) ασυνεχούς λειτουργίας με ορθογώνια κατεύθυνση βαρύτητας και κίνησης του διηθήματος. Αποτελούνται από μια σειρά πλακών (2) τετραγωνικού σχήματος (διαστάσεων = 100 cm , πάχος $1-5 \text{ cm}$), που φέρουν μεταλλικό πλέγμα και διηθητικό μέσο, οι οποίες εναλλάσσονται με πλαίσια (3) κατάλληλα για τον σχηματισμό πλακούντα. Κατά το στάδιο της διήθησης, το αιώρημα, τροφοδοτείται δια μέσου σωληνώσεων (1), εισέρχεται στο χώρο (5) των πλαισίων (3). Η υγρή φάση διέρχεται από τον πλακούντα και το διηθητικό μέσο, εξέρχεται από τις σωληνώσεις (4). Η τροφοδοσία διακόπτεται όταν ο χώρος (5) γεμίζει από ίζημα. Μετά την έκπλυση ακολουθεί φύσημα του πλακούντα με πεπιεσμένο αέρα ή ατμό και απομάκρυνση αυτού.



Σχήμα 6.43. Λειτουργία φιλτρόπρεσας κατά τα στάδια της διήθησης.

6.7.4. Μέσα διήθησης και διύλιση

Σ' αντίθεση με την επεξεργασία του πόσιμου νερού, όπου χρησιμοποιούνται κλίνες διήθησης με ένα μέσο (άμμος, ή ενεργός άνθρακας συνήθως), στον καθαρισμό απορροής των αποβλήτων τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται κλίνες με δύο ή τρία και περισσότερα μέσα (dual-media, tri-media, multimedia filter beds). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι: α) ανθρακίτης και άμμος, β) ενεργός άνθρακας και άμμος, γ) εναλλάκτης ιόντων και άμμος ή ανθρακίτης, δ) ανθρακίτης, άμμος και γραφίτης, ε) ενεργός άνθρακας, ανθρακίτης και άμμος, στ) ενεργός άνθρακας, άμμος και γρανίτης. Τα χαρακτηριστικά των πιο συνηθισμένων υλικών που χρησιμοποιούνται στην διήθηση δίνονται στον πίνακα 6.5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5. Τυπικά χαρακτηριστικά μέσου διήθησης (Μαρκαντωνάτος, 1986).

| Χαρακτηριστικά | Διπλή κλίση | | Τριπλή κλίση | | |
|--|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Μονάδες | Διακύμανση τιμών | Συνηθισμένη τιμή | Διακύμανση τιμών | Συνηθισμένη τιμή |
| 1. Ανθρακίτης (Ειδικό βάρος 1,35-1,75) | | | | | |
| α. Πάχος | cm | 20-60 | 45 | 20-50 | 40 |
| β. Δραστική διάμετρος | mm | 0,8-2,0 | 1,2 | 1,0-2,0 | 1,4 |
| γ. Συντελεστής ομοιομορφίας D_{60}/D_{10} | | 1,4-1,8 | 1,5 | 1,4-1,8 | 1,5 |
| 2. Άμμος (πυριτική): (Ειδικό βάρος 2,65) | | | | | |
| α. Πάχος | cm | 25-60 | 30 | 20-40 | 30 |
| β. Δραστική διάμετρος | mm | 0,3-0,8 | 0,5 | 0,4-0,8 | 0,6 |
| γ. Συντελεστής ομοιομορφίας D_{60}/D_{10} | | 1,2-1,6 | 1,4 | 1,2-1,6 | 1,4 |
| 3. Γρανίτης (Ειδικό βάρος 4,0-4,2) | | | | | |
| α. Πάχος | cm | - | - | 5-10 | 8 |
| β. Δραστική διάμετρος | mm | - | - | 0,2-0,6 | 0,3 |
| γ. Συντελεστής ομοιομορφίας (D_{60}/D_{10}) | | - | - | - | 1 |
| 4. Ρυθμός διύλισης | m^3/m^2h | 5-25 | 15 | 5-30 | 15 |

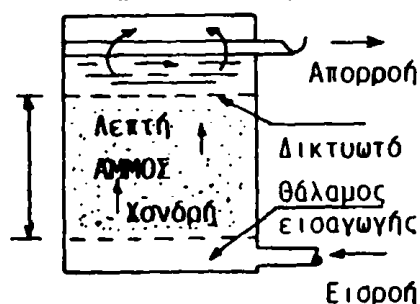


Η απορροή του δευτεροβάθμιου καθαρισμού αρκετές φορές διηθείται απο ένα σύστημα τεσσάρων διύλιστηρίων. Η διάταξη των μέσων διήθησης σε κάθε διύλιστήριο μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, ανάλογα με τα λειτουργικά πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα, που παρουσιάζουν σε κάθε περίπτωση αποβλήτων (σχήμα 6-44).

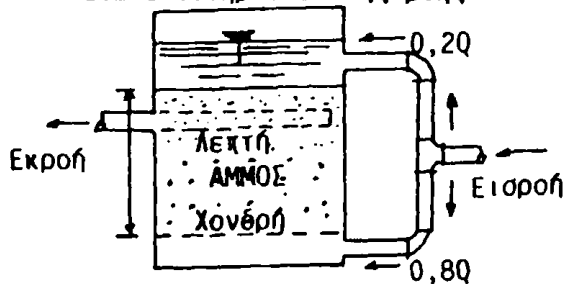
Το διύλιστήριο με ανοδική ροή (I) έχει το πλεονέκτημα, ότι η διήθηση αρχίζει απο την χονδροκόκκη άμμο, όπου συγκρατούνται τα μεγάλα σωματίδια και προχωρεί στη λεπτή, όπου απομακρύνονται τα μικρότερα. Αντίθετα μειονεκτεί λόγω της διόγκωσης της άμμου και του κινδύνου να διαφύγουν κόκκοι κατά τις αιχμές της υδραυλικής φόρτισης. Στην περίπτωση της διπλής ροής (II) η διαστολή της άμμου περιορίζεται. Τα δε διύλιστήρια με δύο μέσα (III και IV) έχουν μεγαλύτερη απόδοση, εφ' όσον γίνει κατάλληλος συνδυασμός των κρίσιμων χαρακτηριστικών τους.

Ενδεικτικά σημειώνεται ότι η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων απορροής πειραματικής μονάδας δραστικής λάσπης (κεφάλαιο 7) εμφανίζει δύο ξεχωριστές ομάδες, τα μικρά σωματίδια με ισοδύναμη διάμετρο 0-15 μ και τα μεγάλα με διάμετρο απο 40-120 μ (σχήμα 6.45).

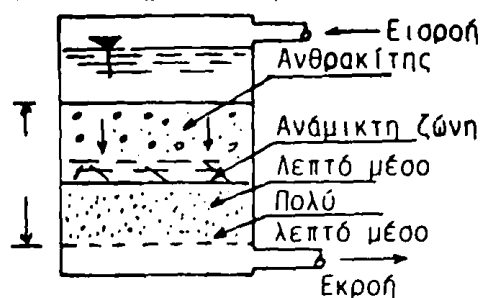
I. Διύλιστήριο ανοδικής ροής



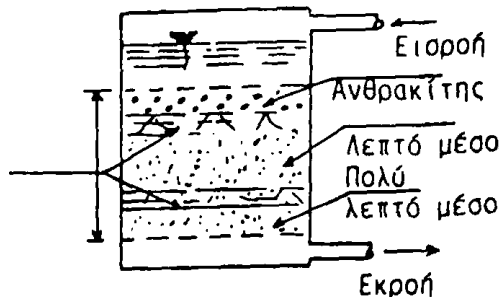
II. Διύλιστήριο διπλής ροής



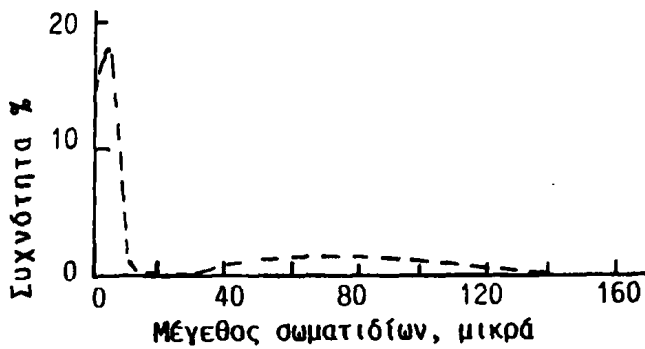
III. Διύλιστήριο δύο μέσων



IV. Διύλιστήριο τριών μέσων

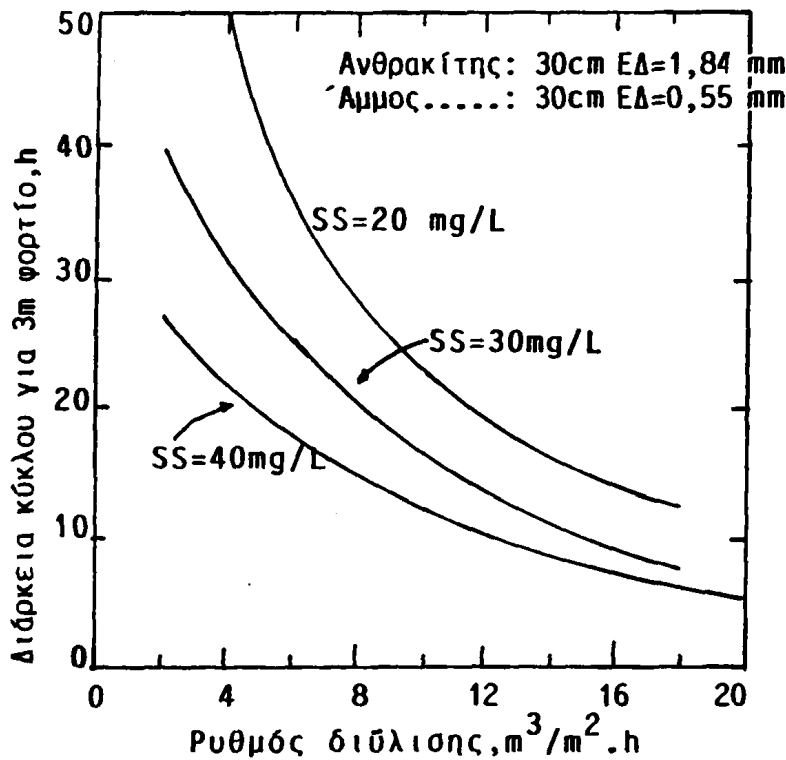


Σχήμα 6.44. Συστήματα διήθησης.



Σχήμα 6.45. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Η διπλή κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων που παρουσιάζουν τα απόβλητα (σχήμα 6.45) αντιμετωπίζεται καλύτερα στα διύλιστήρια με περισσότερα μέσα και με ελαττούμενο μέγεθος κόκκων, γιατί στις συμβατικές μονάδες τα μεγάλα σωματίδια φράζουν την επιφανειακή στιβάδα και περιορίζουν την αξιοποίηση την κλίνης σ' ολόκληρο το βάθος της.



Σχήμα 6.46. Διάρκεια του κύκλου λειτουργίας διύλιστηρίου με δύο μέσα για απορροή χαλικοδιύλιστηρίου (Bauman και Huang).



Τα διϋλιστήρια σχεδιάζονται συνήθως και εξοπλίζονται υδραυλικά, ώστε να λειτουργούν με σταθερό ρυθμό, οπότε οι απώλειες λόγω τριβών αυξάνουν προοδευτικά με την έμφραξη των πόρων. Όταν το υδραυλικό φορτίο φτάσει σε ορισμένο όριο (συνήθως 2,5-3 m με μέγιστο 3,5 m), διακόπτεται η λειτουργία και γίνεται καθαρισμός της κλίνης.

Η διάρκεια κάθε κύκλου λειτουργίας του διϋλιστηρίου πρέπει να είναι τουλάχιστον 6 ώρες και να μη υπερβαίνει τις 40 ώρες, για να περιορισθεί η βιολογική αποσύνθεση των οργανικών ουσιών, που έχουν παγιδευτεί στην κλίνη.

Η διάρκεια του κύκλου λειτουργίας εξαρτάται από τον ρυθμό φόρτισης και τα αιωρούμενα στερεά (SS) όπως έχει προσδιοριστεί πειραματικά από τους Bauman, Hang (σχήμα 6.46).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6.3. Να υπολογισθεί το σύστημα διϋλίσσης για την απορροή χαλικοδιϋλιστηρίου με μέση ημερήσια παροχή $Q=70.000 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$ και μέγιστη ωριαία $q=5000 \text{ m}^3/\text{h}$ με τις παρακάτω συνθήκες και παραδοχές:

- Κλίνη με δύο μέσα, ανθρακίτη και άμμου,
- Συνολικός χρόνος καθαρισμού 30 min,
- Ποσότητα νερού καθαρισμού $6 \text{ m}^3/\text{m}^2$ διϋλιστηρίου,
- Ρυθμός διήθησης $10 \text{ m}^3/\text{m}^2, \text{ h}$
- Αιωρούμενα στερεά εισροής/απορροής $SS=30/5 \text{ mg/L}$.

Λύση

- Επιφάνεια διήθησης για μέση ημερήσια παροχή:

$$A = \frac{70.000 \text{ m}^3/\text{ημ.}}{240 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{ημ.}} = 292 \text{ m}^2$$

Μπορεί να χρησιμοποιηθούν 4 διϋλιστήρια με επιφάνεια 75 m^2 για κάθε μονάδα.

β. Η διάρκεια του κύκλου λειτουργίας για ρυθμό διήθησης $10 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ και $SS=30 \text{ mg/L}$ (σχήμα 5.46): 15,5h.

Χρόνος καθαρισμού : 0,5 h

Συνολικός χρόνος : 16 h



γ. Ποσότητα λυμάτων που διηθείται σε κάθε κύκλο

$$Q = 15,5 \times 10 = 155 \text{ m}^3/\text{m}^2$$

ποσότητα νερού καθαρισμού: $6/155) = 4\%$.

δ. Απαιτούμενος ρυθμός διήθησης, για να καλύψει το χρόνο έκπλυσης και την ποσότητα του νερού καθαρισμού, που επιστρέφει στο κύκλωμα:

$$\text{Ρυθμός} = 10 \times 1,04 \times \frac{16.0}{15.5} = 10,7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{ημέρα}$$

ε. Έλεγχος του ρυθμού διήθησης για την μέγιστη ωριαία παροχή με μία μονάδα εκτός λειτουργίας για καθαρισμό ή συντήρηση με παραδοχή επιστροφής νερού καθαρισμού 10% της παροχής:

$$\text{Ρυθμός} = \frac{5000 \times 1.1}{3 \times 75} = 24,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} < 25.$$

στ. Αφαιρούμενη ποσότητα αιωρούμενων στερεών την ημέρα:

$$SS = 70.000 \times (30-5) = 1.750 \text{ Kg/ημ.}$$

6.8. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ - ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- Αμμοσυλλέκτες - κατακάθιση

1. Να υπολογισθούν οι διαστάσεις δεξαμενής καθίζησης πρωτοβάθμιου καθαρισμού για μια πόλη 60.000 κατοίκων με μέση ημερήσια παροχή 150 L/ατ.ημ. και παροχή σχεδιάσεως 1000 m³/h. (l=48,5m, d=8m, β=2,6m).

2. Να βρεθεί η οριζόντια ταχύτητα ώστε να τίθενται σε κίνηση σωματίδια άμμου διαμέτρου d=0,15mm και d=0,2mm. Δίδονται k=0,06 και f=0,03 (22,8cm/sec).

3. Στήλη καθίζησης (σχήμα 6.11) για ελέγχους αιωρούμενων σωματιδίων έδω-



σε τα παρακάτω αποτελέσματα για βάθος 1,3m.

| | | | | | | |
|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Χρόνος δειγματοληψίας | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| % των αρχικά αιωρούμενων στερεών | 56 | 48 | 37 | 19 | 5 | 2 |

Να προσδιοριστεί το θεωρητικά απομακρυνόμενο μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων για οριζόντια ολική φόρτιση $200\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\eta\mu$ (67%).

- Κροκίδωση - Συσσωμάτωση

4. Μια δεξαμενή συσσωμάτωσης έχει μήκος 10m, πλάτος 3m, και βάθος 3m και είναι σχεδιασμένη με παροχή $0,05\text{m}^3/\text{sec}$. Η συσσωμάτωση επιτυγχάνεται με τρεις τροχούς πτερυγίων εκ των οποίων έκαστος φέρει δύο πτερύγια $2,5\times 0,3\text{m}$. Το κέντρο των πτερυγίων απέχει 1m από τον κεντρικό άξονα του τροχού που βρίσκεται στο μέσο βάθος της δεξαμενής. Τα πτερύγια περιστρέφονται σε 3 στροφές/μίν και η ταχύτητα του νερού είναι το 25% της ταχύτητας των πτερυγίων. Για το νερό σε 20°C , $\nu = 1,011\times 10^{-6}\text{m}^2/\text{sec}$. Να υπολογισθεί η δύναμη που απαιτείται για την συσσωμάτωση και η ταχύτητα των συστατικών ($49,5\text{W}$, $23,2\text{m}/\text{sec}\cdot\text{m}$).

5. Λύματα με αλκαλικότητα $15\text{mg}/\text{L}$ απαιτούν $40\text{mg}/\text{L}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ για κροκίδωση. Να υπολογισθεί η ποσότητα του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που απαιτείται για να παραμείνει υπολειμματική αλκαλικότητα στο νερό $25\text{mg}/\text{L}$. Πόση ποσότητα Na_2CO_3 απαιτείται σε αντικατάσταση της χρήσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}=40$, $\text{O}=16$, $\text{H}=1$, $\text{Na}=23$ ($22,2\text{g}/\text{m}^3$, $31,8\text{g}/\text{m}^3$).

- Διήθηση

6. Ένα φίλτρο άμμου σε εργαστήριο αποτελείται από ένα σωλήνα διαμέτρου 10 mm και βάθος 900 mm με σωματίδια άμμου ίδιου μεγέθους διαμέτρου 0,5mm, σφαιρικά ($\psi=1$) και με πορώδες 40%. Να προσδιορισθεί η απώλεια πίεσης στα άκρα του φίλτρου ($\Delta P/l$) με βάση την εξίσωση Carman-Kozeny, όταν ο ρυθμός διήθησης είναι $140\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\eta\mu$. Δίνονται για το νερό στους 20°C , $\eta = 1,01\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{S}/\text{m}^2$ (572 mm).



6. ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

7. Στο φίλτρο του προηγούμενου προβλήματος η ταχύτητα κατακάθισης ήταν 100 mm/sec. Να προσδιορισθεί η διαστολή της κλίνης όταν το φίλτρο πλένεται με ταχύτητα 10 mm/sec (52%).



Βιβλιογραφία

- Atkinson, J.W., M.A. Hilson, F.Bell, and R.W. Hunter**, "Practical experience in the use of polyelectrolytes", *Wate Treat. Exam.* 20 (1971), 165.
- Βαβίζος Γ.**, "Βιολογικός Καθαρισμός", ΕΛΚΕΠΑ, Αθήνα 1989.
- Bradley, R.M.** "The operating efficiency of circular primary sedimentation tanks in Brasil and the U.K.". *Publ. Health Engs*, 1975, Jan. 5.
- Carman, P.C., and Kozeny**, "Fluid flow through", granular beds", *Trans.Inst.Chem.Engrs*, 15(1937) 150.
- Harrison, R.M.**, "Pollution: Causes, Effects and Control", Royal Society of Chemistry, Cambridge 1990.
- Jorgensen, S.E., and J.Jonson**, "Principles of Environmental Science and Technology", Elsevier, Amsterdam 1981.
- Imhoff, K., W.Muller and D. Thistlethwayte**", Disposal of sewage and other water-brone wastes", Butterworth Co., pbs, London 1971.
- Institute of Water Pollution Control**, "Preliminary Processes, IWPC, Maidstone, 1972.
- Ires, K.J., and J.Gregory**, "Basic concepts of filtration, "Proc. Soc. Wat Treat. Exam. 16(1967) 147.
- Κουϊμτζής Θ. και Κ.Μάτης**, "Αρχές Τεχνολογίας Αντιρρύπανσης", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1987.
- Μαρκαντωνάτος, Μ.**, "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1986.
- Miller, D.G.**, "Rapid filtration folowing coagulation, including the use of multi-layer beds", *Proc. Soc. Wat. Treatm. Exam.* 16 (1967), 192.
- Rich, L.C.**, "Unit operations of Sanitary Engineering, Chapter 4, J.Willey and Sons, New York, 1961.
- Rich, L.G.**, "Unit Processes of Sanitary Engineering" Chapter 11, John Willey and Sons, New York 1963.
- Rose, H.E.**, "On the resistance-Reynolds number relationship for fluid flow through a bed of granular material", *Proc. Inst. Mech. Engrns*, 153 (1945) 145.
- Σδούκος, Α.**, "Φυσικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας - Τόμος Ι. Μηχανική ρευστών και τεχνική σωματιδίων", Ιωάννινα 1981.
- Tebbut, T.H.Y. and Christoulas, D.G.**, "Performance relationships for primary sedimentation", *Wat. Res.* 9(1975), 347.



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

7.1. Εισαγωγή

Οι οργανικές ουσίες που παραμένουν στα λύματα ή τα βιομηχανικά απόβλητα μετά τον πρωτοβάθμιο καθαρισμό προσδιορίζονται με το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (ΒΟΒ) όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 2.6. Οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε πολύ λεπτό διαμερισμό ή είναι διαλυμένες. Για την απομάκρυνση τους στον δευτεροβάθμιο καθαρισμό δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη σαπροφυτικών οργανισμών οι οποίοι χρησιμοποιούν το οργανικό φορτίο για την ανάπτυξη νέων κυττάρων και την παραγωγή ενέργειας. Οι διάφορες χημικές αντιδράσεις διευκολύνονται (επιταχύνονται) και από τα ένζυμα που εκλύουν οι μικροοργανισμοί.

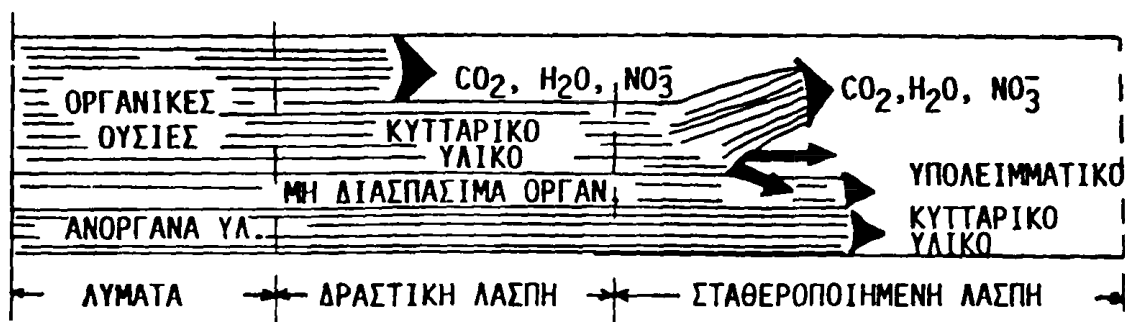
Συνήθως στην πράξη εφαρμόζονται οι τεχνικές της αερόβιας βιοαποδόμησης και σε ειδικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται αναερόβια ή συνδυασμένη αερόβια-αναερόβια βιοαποδόμηση. Οι βιολογικές επεξεργασίες καθαρισμού που είναι η συνηθέστερη μορφή του δευτεροβάθμιου καθαρισμού εφαρμόζονται σε συμβατικές εγκαταστάσεις και διακρίνονται ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την αποδόμηση των περιεχομένων οργανικών ενώσεων.

α) Αερόβια επεξεργασία.

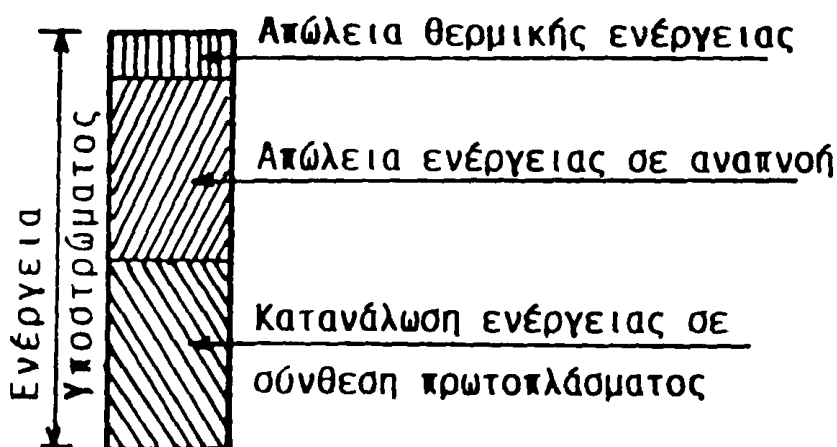
Η αερόβια επεξεργασία γίνεται παρουσία οξυγόνου είναι η ταχύτερη, με τελικά προϊόντα CO_2 , H_2O , NO_3^- και PO_4^{3-} και ορισμένα αδιάσπαστα οργανικά μόρια (σχήμα 7.1). Κατά την αερόβια βιοαποδόμηση ελευθερώνεται σημαντική ποσότητα ενέργειας ανά μονάδα υποστρώματος από την μετατροπή του οργανικού άνθρακα με αποτέλεσμα να προωθείται η σύνθεση κυτταρικού υλικού και η ανάπτυξη πολυαριθμών μικροοργανισμών, που επιταχύνουν την βιοαποδόμηση (σχήμα 7.2).



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)



Σχήμα 7.1. Διάγραμμα αερόβιας επεξεργασίας-σταθεροποίησης.



Σχήμα 7.2. Μετατροπή ενέργειας κατά την αερόβια αποδόμηση οργανικών ουσιών.

Η επεξεργασία αυτή εφαρμόζεται με την μέθοδο της δραστηκής λάσπης σε αεριζόμενες δεξαμενές σταθεροποίησης και σε παρεμφερείς μονάδες.

β) Αναερόβια επεξεργασία

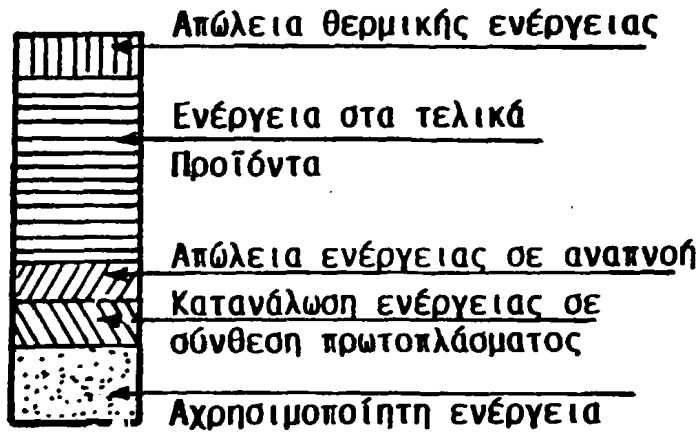
Με την αναερόβια επεξεργασία οι μικροοργανισμοί αποδομούν τις οργανικές ουσίες απουσία οξυγόνου. Κατά την αναερόβια αποδόμηση ελευθερώνεται λίγη ενέργεια σε σχέση με την αερόβια αποδόμηση λόγω της μερικής αποδόμησης των οργανικών ουσιών. Σημαντική ποσότητα ενέργειας παραμένει στα τελικά προϊόντα (υδρογονάνθρακες όπως CH_4 , C_2H_6 κ.ά.) με αποτέλεσμα ο ρυθμός της βιοδιάσπασης να επιβραδύνεται (σχήμα 7.3.).

Η πιο σπουδαία εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας γίνεται στην χώνευση της λάσπης στα συστήματα καθίζησης και στις αναερόβιες δεξαμενές πυκνών βιομηχανικών και αστικών λυμάτων. Η διαδικασία είναι βραδεία

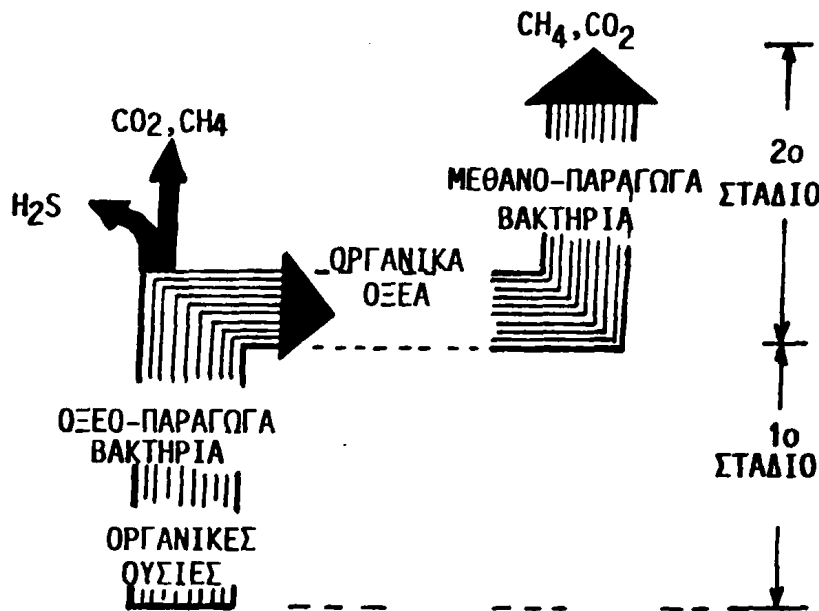


7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

και συνήθως διαρκεί 10-30 ημέρες. Η αναερόβια αποδόμηση γίνεται σε δύο στάδια. Σε πρώτη φάση υδρολύονται ή ζυμώνονται οι σύνθετες οργανικές ουσίες προς παραγωγή απλών οργανικών οξέων απο επαμφοτερίζοντα και αναερόβια βακτήρια ("μεθανοπαραγωγά") (σχήμα 7.4) καθώς και άλλες αναγωγικές ενώσεις (H_2S , NH_3 κ.λ.π.).



Σχήμα 7.3. Μετατροπή της ενέργειας κατά την αναερόβια αποδόμηση οργανικών ουσιών.



Σχήμα 7.4. Αναερόβια αποδόμηση (χώνευση λάσπης ή πυκνών λυμάτων).

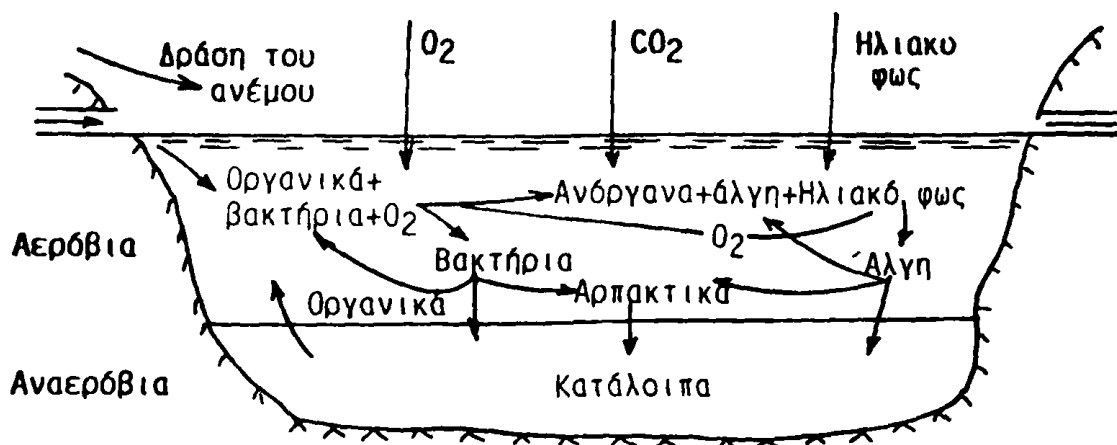


Για την αποδοτική λειτουργία των εγκαταστάσεων αναερόβιας επεξεργασίας πρέπει τα δύο βασικά είδη των βακτηρίων να βρίσκονται μεταξύ τους σε δυναμική ισορροπία. Αυτό όμως προϋποθέτει τα παρακάτω:

- Απουσία διαλυμένου οξυγόνου
- Απουσία τοξικών βαρέων μετάλλων και βακτηριοκτόνων ουσιών (φυτοφάρμακα).
- $pH = 6,6 - 7,6$ με αρκετή αλκαλικότητα ώστε με την παραγωγή οργανικών οξέων το pH να μη πέφτει κάτω από 6,2.
- Αρκετά θρεπτικά υλικά (ουσίες που περιέχουν N, P κ.ά.)
- Κατάλληλη θερμοκρασία (μεσόφιλα $30-38^{\circ}C$, θεرمόφιλα $49-57^{\circ}C$).

γ) Αερόβια-αναερόβια επεξεργασία.

Η επεξεργασία αυτή γίνεται σε δεξαμενές μεγάλου βάθους, όπου στο ανώτερο στρώμα επικρατούν αερόβιες συνθήκες με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και το παραγόμενο από την φωτοσύνθεση, ενώ στο βυθό όπου δεν διεισδύει το φως επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (σχήμα 7.5) (οξειδωτικές τάφροι).



Σχήμα 7.5. Αερόβια-αναερόβια δεξαμενή σταθεροποίησης.

7.2. Αρχές της αερόβιας βιολογικής οξείδωσης

7.2.1. Γενικά

Η αερόβια επεξεργασία συνίσταται στην σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών με την μεταβολική δράση των μικροοργανισμών σύμφωνα με το παρακάτω απλουστευμένο σχήμα:

7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

[Οργανικές ουσίες] + [μικροοργανισμοί] + O₂ + [θρεπτικά άλατα]

σύνθεση νέων κυττάρων → H₂O + CO₂ + NO₃ + [ενέργεια]

Το σχήμα αυτό μεταφράζεται σε τεχνικούς όρους:

[Λύματα] + [Βιολογική λάσπη] + [Αέρας] → [Περισσεύουσα λάσπη] +
[τελικά προϊόντα]

Ο μηχανισμός της αερόβιας βιολογικής οξειδωσης δίνεται στο σχήμα 7.6. Στην αρχή παράγονται νέα κύτταρα αλλά όσο συνεχίζεται ο αερισμός, ένα μέρος των κυττάρων καταστρέφεται κατά την ενδογενή αναπνοή, δηλαδή μέρος της βιολογικής μάζας υφίσταται αυτο-οξειδωση. Χαρακτηριστική παράμετρος υπολογισμού για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας είναι ο λόγος U της "τροφής" (F), δηλαδή των οργανικών ουσιών και του πλήθους των μικροοργανισμών (M).

$$U = \frac{F}{M} \quad (7-1)$$

Πρακτικά η σχέση αυτή αριθμητικά παριστάνεται με τον λόγο του BOD των εισερχομένων λυμάτων, που εκφράζει τις οργανικές ουσίες (τροφή) προς τα αιωρούμενα ή τα πτητικά στερεά του μικτού υγρού των δεξαμενών αερισμού (MLSS ή MLVSS) στην μονάδα του χρόνου (ημέρα), που σχετίζονται έμμεσα με τους μικροοργανισμούς:

$$U = \frac{\text{[τροφή]}}{\text{[μικροοργανισμοί]}} = \frac{F}{M} = \frac{\text{Kg BOD}_5/\eta\mu.}{\text{Kg MLSS } \eta\mu.} \quad (7-2)$$

ή

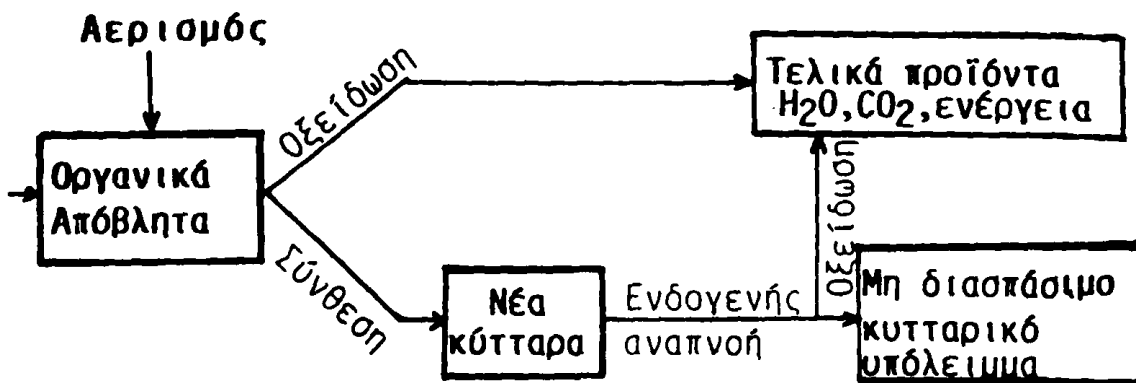
$$\frac{U}{M} = \frac{F}{\text{Kg}} = \frac{\text{Kg BOD}_5/\eta\mu.}{\text{MLVSS } \eta\mu.} \quad (7-3)$$

όπου MLSS = Mixed liquor suspended solids = αιωρούμενα στερεά του μικτού υγρού.

MLVSS = Mixed liquor volatile suspended solids = πτητικά αιωρούμενα του μικτού υγρού.



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

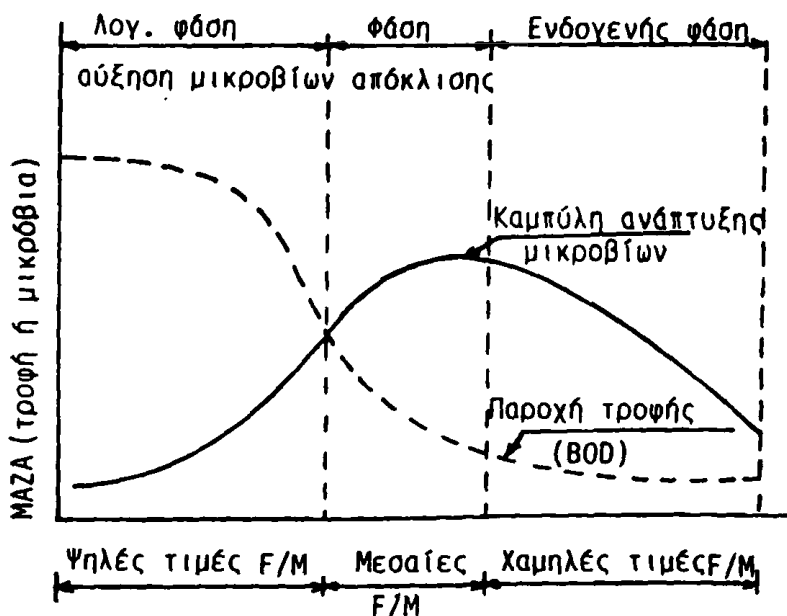


Σχήμα 7.6. Μηχανισμός της αερόβιας βιολογικής οξείδωσης των οργανικών ουσιών.

Τα πηκτικά στερεά του μικτού υγρού (MLVSS) παριστάνουν κυρίως τα οργανικά στερεά και εκφράζουν καλύτερα την μάζα των μικροοργανισμών, γιατί τα στερεά (MLSS) περιλαμβάνουν ανόργανα και οργανικά συστατικά. Για τα αστικά λύματα συνήθως ισχύει:

$$\lambda = \frac{MLVSS}{MLSS} = 0,5-0,8 \quad (7-4)$$

Οι μονάδες αερισμού λειτουργούν αποδοτικά μέσα σε ορισμένα όρια τιμών του λόγου F/M που ρυθμίζονται με την παροχή τροφής (BOD) όπως φαίνεται στο σχήμα 7.7.



Σχήμα 7.7. Συσχέτιση ρυθμού τροφής και ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

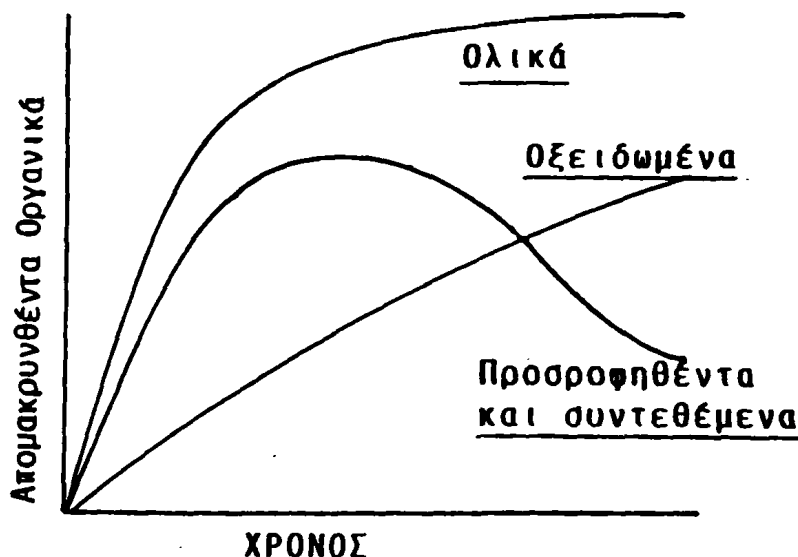


7.2.2. Κινητική βιολογικής οξειδωσης

Η ταχύτητα της αερόβιας οξειδωσης δεν μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με την προσθήκη μεγάλου αριθμού μικροοργανισμών στην λάσπη ή στα πυκνά λύματα, ώστε να έχουμε μια επιταχυμένη απομάκρυνση των οργανικών ουσιών. Η σχετικά μεγάλη επιφάνεια του σώματος των μικροοργανισμών επιτρέπει την προσρόφηση σ' αυτά των οργανικών ουσιών. Τα προσροφημένα υλικά χρησιμοποιούνται για την σύνθεση νέων κυττάρων και τα υπόλοιπα οξειδώνονται παρέχοντας τα τελικά προϊόντα (σχήμα 7.8).

Η ταχύτητα απομάκρυνσης των οργανικών ουσιών εξαρτάται από την φάση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών όπως φαίνεται στο σχήμα 7.7.

Η θεωρία για το BOD όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 2.6. παραδέχεται ότι η βιολογική οξείδωση των οργανικών ενώσεων είναι αντίδραση πρώτης τάξης αν και μερικές φορές έχουν εμφανισθεί αντιδράσεις μηδενικής τάξης (ταχύτητα ανεξάρτητη της συγκέντρωσης) ή ακόμα δεύτερης τάξης. Τα πράγματα γίνονται πιο πολύπλοκα όταν τα λύματα (κυρίως αστικά) περιέχουν οργανικές ενώσεις με μεγάλες φυσικοχημικές διαφορές.



Σχήμα 7.8. Απομάκρυνση διαλυτών οργανικών ουσιών με τον βιολογικό καθαρισμό.

7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις οι αντιδράσεις φαίνεται ότι είναι μηδενικής τάξης:

$$\frac{dL}{dt} = k \quad (7-5)$$

όπου L = η συγκέντρωση των οργανικών ουσιών, BOD mg/L

k = η σταθερά απομάκρυνσης του υποστρώματος.

Όταν η συγκέντρωση των οργανικών ουσιών μειώνεται σημαντικά τότε η ταχύτητα παύει να είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης:

$$\frac{dL}{dt} = kL \quad (\text{αντίδραση πρώτης τάξης}) \quad (7-6)$$

$$\frac{dL}{dt} = kL^2 \quad (\text{αντίδραση δεύτερης τάξης}) \quad (7-7)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις ισχύουν μόνο για την ποιότητα απορροής για τις διαλυμένες οργανικές ουσίες.

α) Εμβολική ροή (plug flow). Η εμβολική ροή αναφέρεται στην περίπτωση της εισροής ή εκροής των μορίων από τον αντιδραστήρα με την ίδια σειρά, ομοιόμορφα (σχήμα 7.9).

Απο την ολοκλήρωση της σχέσης (7-6) προκύπτει η εξίσωση της μεταβολής της συγκέντρωσης των οργανικών ουσιών σε σχέση με τον χρόνο.

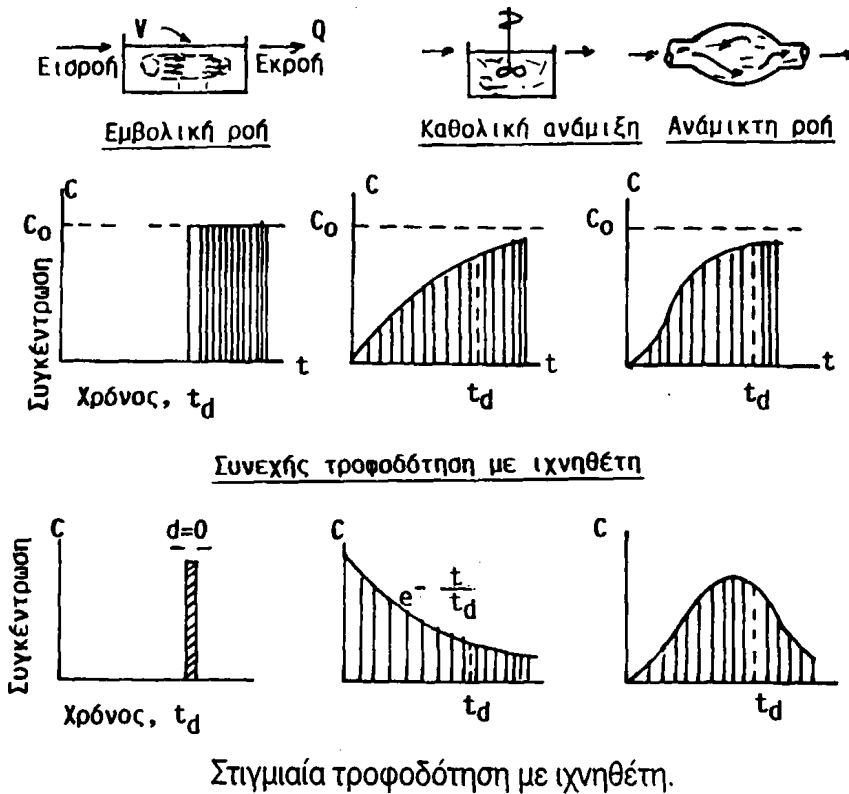
$$L = L_0 e^{-kt} \quad (7-8)$$

όπου L_0 = η συγκέντρωση των οργανικών ουσιών στην εισροή.

L = η συγκέντρωση των οργανικών ουσιών στην εκροή

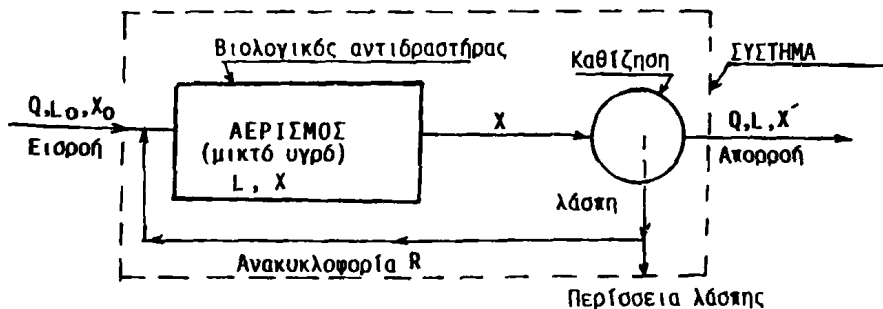


7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)



Σχήμα 7.9. Μεταβολή της συγκέντρωσης ιχνηθέτη στην απορροή αντιδραστήρων διαφορετικής μορφής ανάδευσης.

β) Πλήρης ανάμιξη (complete mix). Στην περίπτωση αυτή θεωρείται ότι τα μόρια μόλις εισέλθουν στον αντιδραστήρα (δεξαμενή) διασκορπίζονται αμέσως σ'όλο τον διαθέσιμο χώρο (σχήμα 7.9). Στο σχήμα 7.10 δίνεται το διάγραμμα της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με πλήρη ανάμιξη. Η καθαρή μεταβολή στη μάζα του υποστρώματος (οργανικές ουσίες) είναι:



Σχήμα 7.10. Διάγραμμα αερόβιας βιολογικής οξειδωσης με πλήρη ανάμιξη.



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

Κατά την παράλληλη βιολογική επεξεργασία η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών είναι συνάρτηση εκτός της συγκέντρωσης αυτών και του πληθυσμού των μικροοργανισμών στο μικτό υγρό (-MLVSS) και η σχέση 7-6 μπορεί να γραφεί:

$$\frac{dL}{dt} = -KXL \quad (7-9)$$

όπου X = η συγκέντρωση της βιομάζας (MLVSS) mg/L

L = η σταθερά απομάκρυνση των οργανικών ουσιών ανά μονάδα χρόνου και ανά mg/L MLSS.

[Μεταβολή] = [Εισαγωγή] - [Κατανάλωση] - [Εξαγωγή] ή

$$\frac{dL}{dt} \cdot V = QLo - (KXL) \cdot V - Q \cdot L \quad (7-10)$$

Αν στο σύστημα επέλθει ισορροπία (κατάσταση σταθερότητας) τότε $(dL/dt)=0$.

$$QLo - (KXL) \cdot V - QL = 0 \quad (7-11)$$

Είναι γνωστό ότι $(V/Q) = t$ (μέσος χρόνος παραμονής για δεξαμενές και αντιδραστήρες).

Έτσι η (7-11) μπορεί να γραφεί:

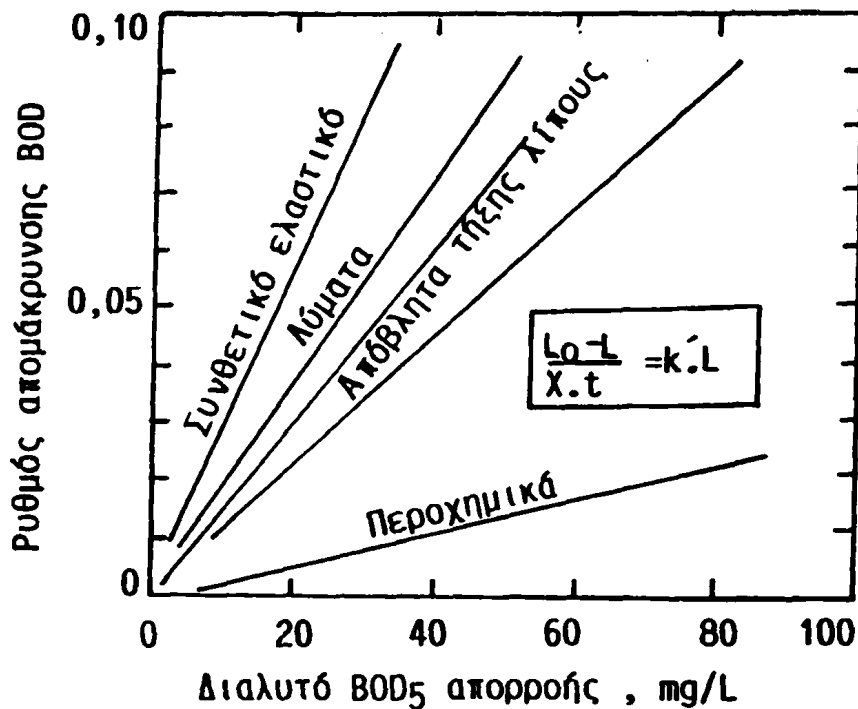
$$L = \frac{Lo}{1+KXt} \quad (7-12)$$

$$\text{ή} \quad \frac{Lo-L}{X \cdot t} = KL \quad (7-13)$$

$$\text{ή} \quad t = \frac{Lo-L}{KXL} \quad (7-14)$$

Οι σχέσεις (7-12) και (7-13) παρίστανται γραφικά στο σχήμα 7.11. Απο το σχήμα αυτό φαίνεται ότι όσο πιο εύκολα επεξεργάζονται τα απόβλητα τόσο πιο απότομη είναι η κλίση της ευθείας.





Σχήμα 7.11. Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης. Απομάκρυνση BOD διαφόρων ειδών αποβλήτων.

Στο σχήμα 7.12 φαίνεται ότι η παράταση του αερισμού πέρα από μερικές ώρες δεν ελαττώνει πρακτικά το BOD.

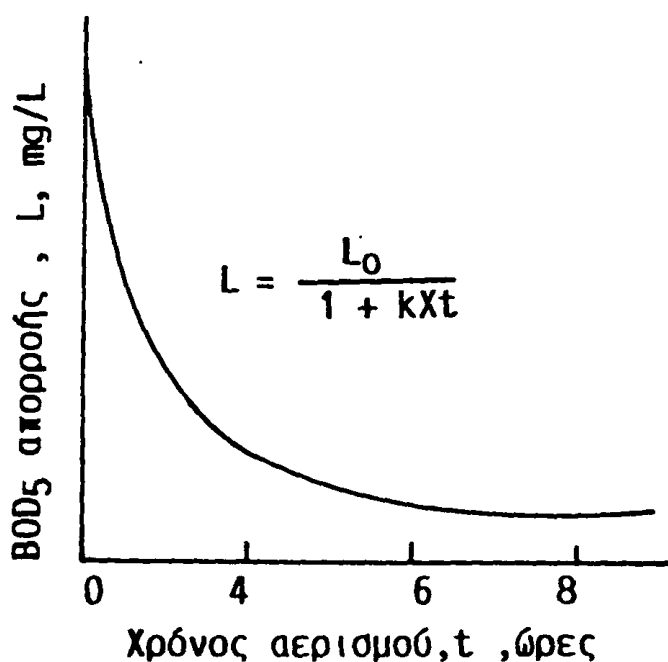
Με βάση τα παραπάνω ο λόγος $U = \frac{F}{M}$ (παράγραφος 7.2.1.) γράφεται:

$$U = \frac{[\text{τροφή}]}{[\text{μικρόβια}]} = \frac{QL_0}{XV} = \frac{QL_0}{XQt} = \frac{L_0}{Xt} \quad (t = \eta\mu.) \quad (7-15)$$

και
$$U = \frac{F}{M} = \frac{24L_0}{Xt'} \quad (t', \text{ ώρες}) \quad (7-16)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η απόδοση δεξαμενής ή αντιδραστήρα βιολογικής επεξεργασίας θα είναι:

$$n\% = \frac{L_0}{L_t} \cdot 100 = \frac{100}{1 + (U/KL_0)} \quad (7-17)$$



Σχήμα 7.12. Ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο αερισμού.

γ) Ανάμικτη ροή (intermixing flow) ονομάζεται η ροή όταν κυριαρχούν στο σύστημα και ροή εμβόλου και πλήρης ροή. Για την περίπτωση αυτή ισχύει η παρακάτω εμπειρική εξίσωση που προήλθε από αντιδραστήρα με αξονική διασπορά, κινητική πρώτης τάξης και τυχαίες συνθήκες εισαγωγής και εξαγωγής.

$$L = L_0 \frac{4a e^{1/2d}}{(1+a)^2 e^{a/2d} - [(1-a)^2 \cdot e^{-1/2d}]} \quad (7-18)$$

$$\text{ή πιο απλά } L = L_D \frac{4ae^{(1-a)/2d}}{(1+a)^2} \text{ για } d < 2 \quad (7-19)$$

όπου $a = \text{παράγοντας διασποράς} = D/uL$

$D = \text{συντελεστής αξονικής διασποράς}$

$u = \text{ταχύτητα ρευστών}$

$L = \text{χαρακτηριστικό μήκος}$

$a = 1 + 4ktd$

$t = \text{χρόνος παραμονής, hr}$

7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

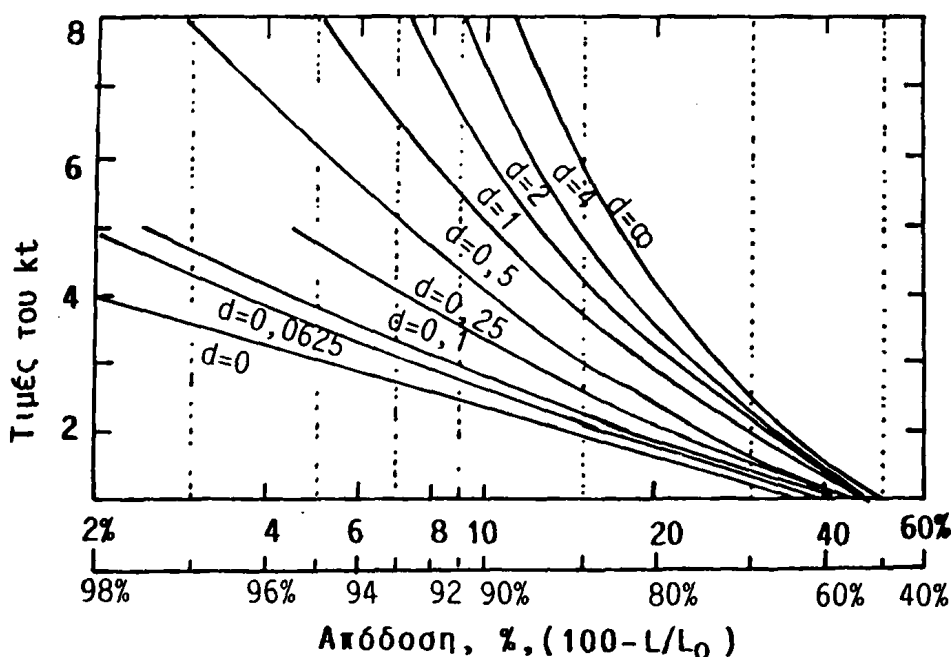
Για να εφαρμοσθεί η εξίσωση (7-19) μπορεί να χρησιμοποιηθεί το διάγραμμα του Thirumurthi (σχήμα 7.13), που δίνει την σχέση kt και L/L_0 σε διάφορες τιμές του παράγοντα διασποράς d από 0 μέχρι άπειρο. Το d μπορεί να προσδιοριστεί και πειραματικά με την χρήση ιχνηθέτη π.χ. ($KMnO_4$) και τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων στην απορροή (C_i) σε διάφορα χρονικά διαστήματα (t) από τις σχέσεις, σύμφωνα με τον Levenspiel:

- Μέσος χρόνος παραμονής: $t = \frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i}$ (7-20)

- Σταθερή απόκλιση: $\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \left[\frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} \right]^2$ (7-21)

- Μεταβλητή: $\sigma^2 = \frac{\sigma t^2}{t^2} = 2d - 2d^2 (1 - e^{-1/d})$ (7-22)

Το d προσδιορίζεται από την τελευταία σχέση με διαδοχικές προσεγγίσεις.



Σχήμα 7.13. Η σχέση των τιμών kt και του απομένοντος ποσοστού L/L_0 στο σύστημα.



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7.1. Στην απορροή δεξαμενής αερισμού μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές συγκέντρωσης ιχνηθέτη (KMnO_4) στους αντίστοιχους χρόνους:

| | | | | | | | | | | |
|------------------------------|---|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| $t \text{ (sec)} =$ | 0 | 120 | 240 | 360 | 480 | 600 | 720 | 840 | 960 | 1080 |
| $C \text{ (g/m}^3\text{)} =$ | 0 | 6,5 | 12,5 | 12,5 | 10,5 | 5,0 | 2,5 | 1,1 | 0 | 0 |

Να υπολογισθούν ο μέσος χρόνος παραμονής, η σταθερά απόκλιση και η τιμή του d .

Λύση.

- Υπολογίζονται οι βοηθητικές τιμές t^2 , $t.C$ και $t^2.C$ στον παρακάτω πίνακα

| $t \text{ sec}$ | C | $t.C$ | $t^2.C$ |
|-----------------|------|--------|------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 120 | 6.5 | 780 | 936.000 |
| 240 | 12.5 | 3.000 | 720.000 |
| 360 | 12.5 | 4.500 | 1.304.000 |
| 480 | 10.0 | 4.800 | 2.304.000 |
| 600 | 5.0 | 3.000 | 1.800.000 |
| 720 | 2,5 | 1.800 | 1.296.000 |
| 840 | 1.0 | 840 | 705.600 |
| 960 | 0 | 0 | 0 |
| 1080 | 0 | 0 | 0 |
| Σ | 50 | 18.720 | 12.025.600 |

- Ο μέσος χρόνος συγκράτησης (παραμονής):

$$t = \frac{18.720}{50.0} = 374,4 \text{ sec}$$

- Η σταθερή απόκλιση: $\sigma t^2 = \frac{12.025.600}{50.0} = (374,4)^2 = 30,61 \text{ sec}$

- Η μεταβλητή: $\sigma^2 = \frac{30,61}{37,4} = 0,081 = 2d - 2d^2 (1 - 1/e^{1/d})$



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

e^1

Απο τη σχέση αυτή με διαδοχικές προσεγγίσεις βρίσκουμε d (παράγοντας διασποράς) = 0,082.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7.2. Να υπολογισθεί η απαιτούμενη ποσότητα των μικροοργανισμών ($X=MLVSS$) και η απόδοση μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων (μείωση BOD_5) με αντιδραστήρα καθολικής ανάμιξης στις παρακάτω συνθήκες:

- Χρόνος αερισμού $t = 4$ ώρες (1/6 ημέρας).
- $K = 0,035$ mg/L.ημ. (Θερμοκρασία $\sim 20^\circ C$)
- $L_0 = 235$ mg/L (BOD)
- $U = F/M = 0,4$ Kg BOD_5 /Kg $MLVSS$.ημ.

Λύση

α) Υπολογισμός του X .

$$U = \frac{F}{M} = \frac{L_0}{Xt} = \frac{235}{X \cdot 1/6} = 0,4 \text{ και } X = \frac{235}{0,4/6} = 3,52 \text{ mg/L}$$

β) Υπολογισμός του $n\%$.

$$n\% = \frac{100}{1+U/KL_0} = \frac{100}{1+(0,4/0,035 \times 235)} = \frac{100}{1+0,486} = 95,26\%$$

7.3. Λάσπη αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας

7.3.1. Σχηματισμός λάσπης

Απο τα ισοζύγια μάζας των οργανικών ουσιών σε μια δεξαμενή (αντιδραστήρα) βιολογικής επεξεργασίας όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.10, το ποσό των παραγόμενων πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) ισούται με τα στερεά που συντίθενται, μείον τα στερεά που καταναλίσκονται:

$$[VSS] = \alpha [BOD \text{ που απομακρύνεται}] - \beta [MLVSS \text{ στο σύστημα}] \quad (7-23)$$

όπου $\alpha = 0$ συντελεστής παραγωγής της λάσπης (πτητικά στερεά που συντίθενται ανά μονάδα BOD, που απομακρύνεται).



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

β = σταθερά του ρυθμού ενδογενούς αναπνοής (βιοαποδομήσιμα στερεά που καταστρέφονται ανά μονάδα MLVSS/ημ.)

Οι τιμές των παραμέτρων α και β εξαρτώνται από το είδος των αποβλήτων (πίνακας 7.1.) και επηρεάζονται από την θερμοκρασία. Η σχέση 7-23 γράφεται επίσης:

$$VSS = \alpha(L_0 - L) Q - \beta(MLVSS) = \alpha L \frac{n\%}{100} - \beta (MLVSS) \quad (7-24)$$

όπου L = το οργανικό φορτίο, Kg/BOD₅.ημ.

n = απόδοση, σε ελάττωση του % περιεχομένου BOD₅.

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μεγάλη αύξηση στην ταχύτητα των οξειδωτικών αντιδράσεων με αποτέλεσμα να μειώνονται τα σχηματιζόμενα καθαρά στερεά. Επίσης ο ρυθμός της ενδογενούς αναπνοής σχεδόν διπλασιάζεται για κάθε 10°C αύξηση της θερμοκρασίας (μέσα σε ορισμένα όρια). Έτσι τα παραγόμενα καθαρά στερεά είναι λιγώτερα σε ψηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 7.1. Τιμές του συντελεστή παραγωγής λάσπης (α) και της σταθεράς του ρυθμού ενδογενούς αναπνοής (β).

| Προέλευση αποβλήτων | α (BOD ₅) | β (ανά ημέρα) |
|--|------------------------------|---------------------|
| 1. Οικιακά | 0,5-0,73 | 0,075-0,125 |
| 2. Ζυθοποιία | 0,56 | 0,10 |
| 3. Διύλιστήριο πετρελαίου | 0,44-0,62 | 0,16-0,16 |
| 4. Χαρτοπολτός και λεύκανση | 0,50 | 0,08 |
| 5. Φαρμακευτικά | 0,72-0,77 | - |
| 6. Χημικά και Πετροχημικά | 0,31-0,72 | 0,05-0,18 |
| 7. Γάλα | 0,667 | 0,078 |
| 8. Κονσερβοποιία φρούτων και λαχανικών | 0,60 | 0,115 |



7.3.2. Ηλικία της λάσπης

Η ηλικία της λάσπης (Θ_c) είναι μέτρο του χρόνου παραμονής των μικροοργανισμών και των στερεών υλικών στο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας. Η παράμετρος αυτή είναι σημαντικό κριτήριο για τον χρόνο "σταθεροποίησης" των οργανικών ουσιών σε σχέση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής.

$$\Theta_c = t_R = \frac{[\text{Ολική μάζα στερεών στο σύστημα}]}{[\text{Ολική μάζα στερεών που φεύγουν από το σύστημα/ημ.}]}$$

$$\text{ή} \quad \Theta_c = t_R = \frac{XV}{X'Q} = \frac{X}{X'} \cdot t \quad (7-25)$$

$$\text{και} \quad \Theta_c = t_R = \frac{MLVS}{SS} \cdot t \quad (7-25)$$

όπου Θ_c = η ηλικία της λάσπης, ημέρες

t_R = ο χρόνος παραμονής (συγκράτησης), ημέρες

X = η συγκέντρωση μικροβιακών υλικών στο μίκτο υγρό (MLVSS)
mg/L.

X' = η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (SS) στην απορροή,
mg/L.

V = ο όγκος της δεξαμενής, m^3

Q = η ημερήσια παροχή των λυμάτων, m^3 /ημέρα.

t = ο υδραυλικός μέσος χρόνος παραμονής των λυμάτων, ημέρες.

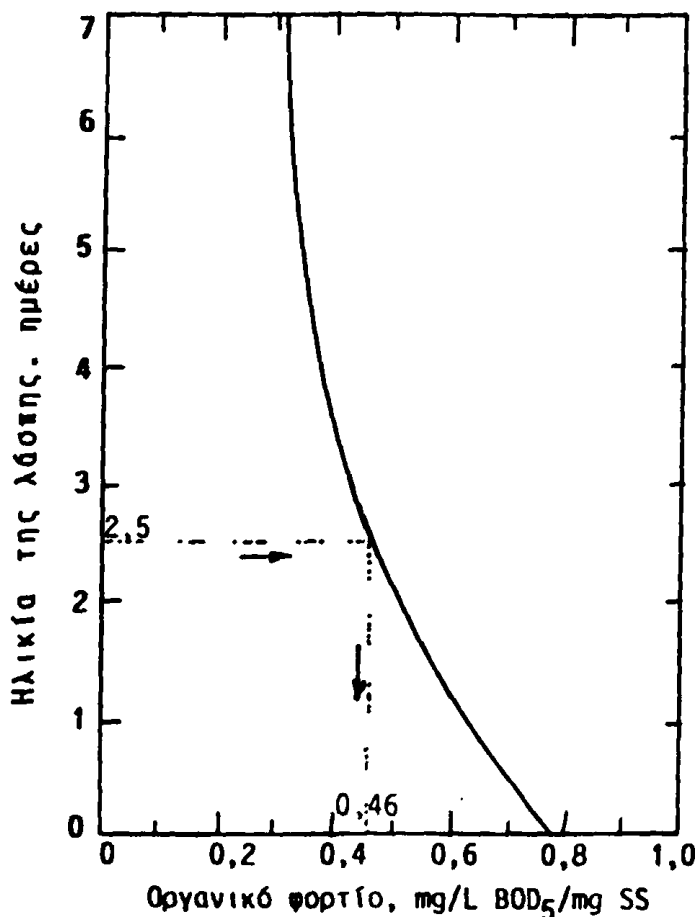
Τα στερεά αφήνουν το σύστημα με την μορφή αιωρούμενων στερεών της απορροής ή με την μορφή της απορριπτόμενης περίσσειας (δραστικών) λάσπης.

Ο λόγος (F/M) που εκφράζει την τροφοδοσία σε οργανικές ουσίες στο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας, καθορίζει την σταθεροποίηση της λάσπης. Γενικά μεγάλες τιμές λόγω (F/M) μειώνουν την ηλικία της λάσπης (Θ_c) με συνέπεια τα πολλά περιεχόμενα οργανικά να χρειάζονται περισσότερη επεξεργασία σταθεροποίησης. Αντίθετα για μικρές τιμές του (F/M) η λάσπη έ-



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

χει ικανοποιητική ηλικία για την σταθεροποίηση των περιεχόμενων οργανικών ουσιών (σχήμα 7.14).



Σχήμα 7.14. Επίδραση του φορτίου βιολογικής λάσπης στην ηλικία της λάσπης (Θc).

Αν η ηλικία της λάσπης είναι πολύ μεγάλη (παρατεταμένος αερισμός) όλα τα βιοαποδομήσιμα στερεά οξειδώνονται και παραμένει το αδιάσπαστο υλικό μόνο στο σύστημα που πρέπει να αφαιρείται.

Συνήθως από τις δεξαμενές αφαιρείται το 23% των αδρανών υλικών:

$$[\text{αδρανή στερεά}] = 0,23 a \text{ (Lo-L)} \quad (7-26)$$

Για συστήματα που λειτουργούν κανονικά τα αιωρούμενα στερεά στην απορροή είναι συνήθως 20-30 mg/L. Ανάλογα με την ηλικία της λάσπης τα αιωρούμενα υλικά της απορροής έχουν ορισμένο οργανικό φορτίο (σχήμα 6.14) που

7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

μαζί με το BOD των διαλυμένων υλικών δίνουν το υλικό οργανικό φορτίο της απορροής. Το διαλυτό BOD προσδιορίζεται εργαστηριακά, αφού αφαιρεθούν με διήθηση τα αιωρούμενα στερεά.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7.3. Να υπολογισθεί το ολικό BOD₅, απορροής, που έχει διαλυμένο BOD₅=15mg/L, αιωρούμενα στερεά 25mg/L και ηλικία λάσπης $\theta_c=2,5$ ημέρες.

Λύση

Με βάση το διάγραμμα του σχήματος 6.14 είναι:

$$\text{Ολικό BOD}_5 = 15\text{mg/L} + 25\text{mg/L} \times 0,46 = 15 + 11,5 = 26,5\text{mg/L}$$

Τα διάφορα προβλήματα της λάσπης στις εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας απαριθμούνται ως εξής:

- Ο σχηματισμός ελαφρών και ογκωδών συσσωματωμάτων που δύσκολα κατακάθονται και οφείλεται στην κυριαρχία στην λάσπη διαφόρων ινωδών οργανισμών και αναφέρονται σαν "στοιβάδα".
- Η αποκροκύδωση που συμβαίνει στις λάσπες όταν υπάρχει στην δεξαμενή χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου, χαμηλό pH ή ξαφνικά μεγάλα τοξικά φορτία. Το φαινόμενο αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία μόνιμης θολερότητας.
- Σε συστήματα με μικρή φόρτιση και λάσπη μικράς ηλικίας ένα μέρος αυτής είναι σωματίδια μικρών διαστάσεων που δύσκολα κατακάθονται.
- Σε περιπτώσεις έντονου αερισμού συνήθως παράγεται μεγάλη ποσότητα αφρού πλούσιου σε οργανικό φορτίο που περνάει στην απορροή.
- Η ανάπτυξη των ινωδών μικροοργανισμών οι οποίοι μπορούν να διέλθουν από την απορροή του συστήματος.

7.4. Μονάδες βιολογικού καθαρισμού

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τύποι μονάδων αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας.

- α) Χαλικοδιύλιστήριο,
- β) Δραστική λάσπη
- γ) Καθίζηση και

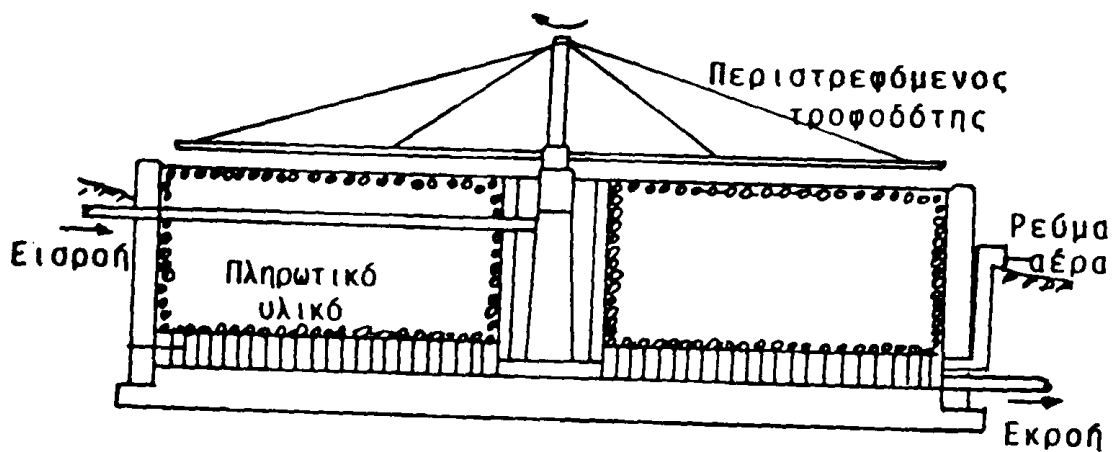


δ) Δεξαμενές σταθεροποίησης

Τα βιολογικά φίλτρα (χαλικοδιύλιστήρια) και η δραστική λάσπη στηρίζονται στις ίδιες αρχές λειτουργίας ενώ οι δεξαμενές σταθεροποίησης εφαρμόζονται σε θερμά κλίματα και χρησιμοποιούν διάφορα είδη βακτηρίων και αλγών.

7.4.1. Χαλικοδιύλιστήρια (trikling filter or biological filter)

Οι πιο απλές μορφές χαλικοδιύλιστηρίων για την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων αποτελούνται από μια δεξαμενή γεμισμένη με γωνιώδες αδρανές υλικό, διαστάσεων 4-8 cm, η με βιομηχανοποιημένα πλαστικά μέσα πλήρωσης (σχήμα 7.15). Τα υγρά απόβλητα μετά τον πρωτοβάθμιο καθαρισμό (συνήθως καθίζηση) με περιστροφικό διανομέα καταβρέχουν την επιφάνεια του χαλικοδιύλιστήριου. Τα υγρά διέρχονται της πληρωτικής στήλης σε λεπτή στοιβάδα και έρχονται σε εκτεταμένη επαφή με το οξυγόνο του αέρα που κινείται σε ομορροή ή αντιρροή στο ίδιο υλικό. Έτσι συντηρείται στην επιφάνεια του υλικού πλήρωσης αερόβια βιολογική δράση από τους μικροοργανισμούς (βακτήρια, μήκυτες, πρωτόζωα, προνύμφες εντόμων κ.λ.π.) και σχηματίζουν προοδευτικά βιολογικά υμένα (ζωόγλοια).

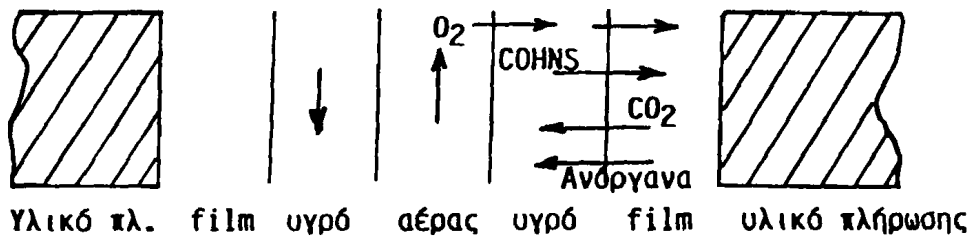


Σχήμα 7.15. Χαλικοδιύλιστήριο (Percolating or biological filter)

Οι αερόβιες συνθήκες στα χαλικοδιύλιστήρια επικρατούν σε μικρό βάθος της ζωόγλοιας (0,1-0,2mm) ενώ στο εσωτερικό όπου επικρατεί μειωμένη ποσότητα τροφής και οξυγόνου αναπτύσσεται και η ενδογενής ανάπτυξη (αναερόβια φάση). Σ' αυτή την φάση οι μικροοργανισμοί χάνουν την ικανότητα προ-

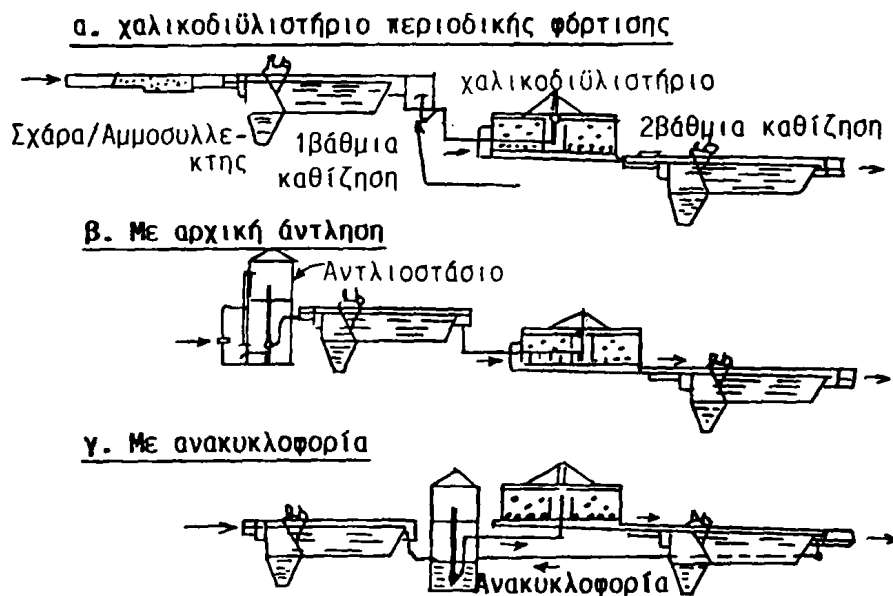


σκόλησης στο πληρωτικό υλικό, αποκολλώνται και παρασύρονται στην δεξαμενή της δευτεροβάθμιας καθίζησης.



Σχήμα 7.16. Βιολογική δράση στο χαλικοδιύλιστήριο.

Τα χαλικοδιύλιστήρια κατασκευάζονται είτε μονά είτε διπλά σε σειρά και όμοια, με ενδεχόμενη παρεμβολή δεξαμενής καθίζησης και χαρακτηρίζονται σαν μονάδες μιας ή περισσότερων βαθμίδων (σχήματα 7.17 και 7.18).



Σχήμα 7.17. Ενδεικτικές διατάξεις επεξεργασίας λυμάτων με χαλικοδιύλιστήρια.

Ο διαχωρισμός σε δύο βαθμίδες πλεονεκτεί απο άποψη αερισμού και εξασφαλίζει πιο εξειδικευμένη και αποτελεσματική βιολογική δράση, στην δεύτερη βαθμίδα κυρίως για ειδικά απόβλητα. Στις συνήθειες απλές περιπτώσεις τα χαλικοδιύλιστήρια που λειτουργούν με χαμηλή φόρτιση έχουν σύστημα πε-



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

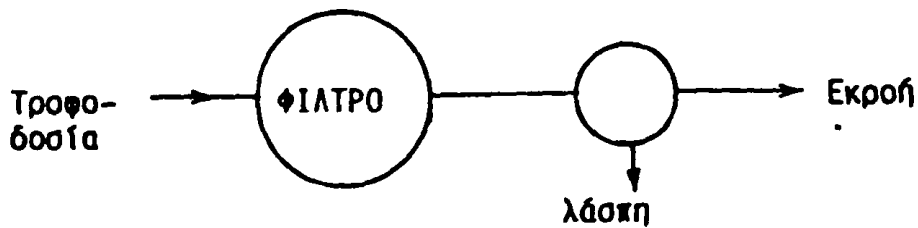
ριοδικής φόρτισης. Αντίθετα τα χαλικοδιύλιστήρια ψηλής φόρτισης λειτουργούν με ανακυκλοφορία (σχήμα 7.17), είτε άμεση, είτε έμμεση απο την δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης ή την τελική απορροή. Σαν ανακυκλοφορία (R) ορίζεται ο λόγος

$$R = \frac{Q_r}{Q} \quad (7-27)$$

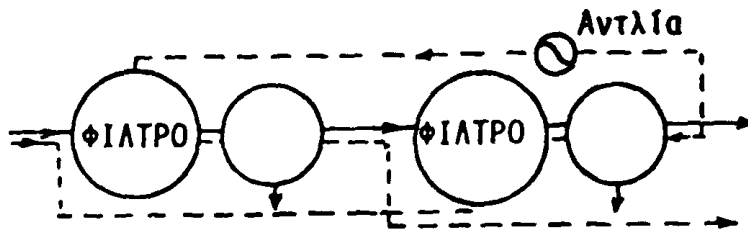
όπου R = ο λόγος ανακυκλοφορίας

Q = η παροχή των εισερχομένων λυμάτων

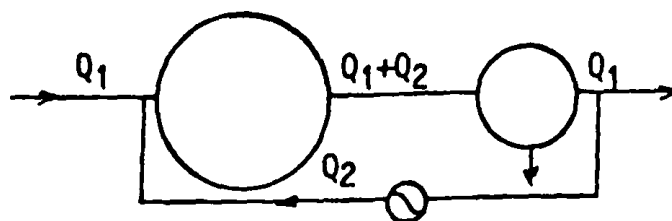
Q_r = η παροχή της ανακυκλοφορίας



α. Συμβατική



β. Μονάδα διπλού φίλτρου



Ανακυκλοφορία λάσπης

Σχήμα 7.18. Διάγραμμα ροής χαλικοδιύλιστηρίου δύο βαθμίδων συστήματος ανακυκλοφορίας.



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

Ο θεωρητικός μέσος όρος των διελεύσεων της παροχής Q μέσα απο το χαλικοδιύλιστήριο θα είναι:

$$F' = \frac{Q + Q_r}{Q} = \frac{Q_r}{Q} + 1 = R + 1 \quad (7-28)$$

όπου $F' = 0$ συντελεστής της ανακυκλοφορίας.

Για ανακυκλοφορία Q_r ίση με την εισροή θα είναι:

$$R = 1 \quad \text{και} \quad F' = 2$$

Στην πράξη για κάθε νέα διέλευση των λυμάτων απο το χαλικοδιύλιστήριο το ποσό του BOD_5 που απομακρύνεται, ελαττώνεται, γεγονός που μπορεί να εκφρασθεί με την εικονική μείωση του πραγματικού αριθμού των διελεύσεων με την εισαγωγή ενός μειωτικού συντελεστή $F < 1$.

Μερικά απο τα βασικά χαρακτηριστικά για την λειτουργία των χαλικοδιύλιστηρίων είναι η απόδοσή τους, ο τρόπος του αερισμού, τα πληρωτικά υλικά και οι λειτουργικές τους ανωμαλίες.

α) Απόδοση των χαλικοδιύλιστηρίων. Εκτεταμένες μελέτες χαλικοδιύλιστηρίων στις ΗΠΑ (National Research Council, 1946) έδειξαν ότι ο βαθμός απόδοσης για μονοβάθμιες μονάδες είναι:

$$E_1 = \frac{100}{1 + C \sqrt{\frac{L_r}{F}}} \quad (7-29)$$

όπου E_1 = η απόδοση του χαλικοδιύλιστηρίου με δευτεροβάθμια καθίζηση (%)

L_r = η οργανική φόρτιση όγκου ($Kg BOD_5/m^3$ χαλ.ημ.)

F = ο συντελεστής ανακυκλοφορίας

C = συντελεστής

| BOD_5 (εισόδου) | C |
|-------------------|------|
| 100mg/L | 0,44 |
| 150mg/L | 0,40 |
| 300mg/L | 0,37 |
| 450mg/L | 0,35 |



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

Για χαλικοδιύλιστήριο χωρίς ανακυκλοφορία ($R=0$) ο τύπος 7.29 γίνεται:

$$E_1 = \frac{100}{1+C\sqrt{Lv}} \quad (7-30)$$

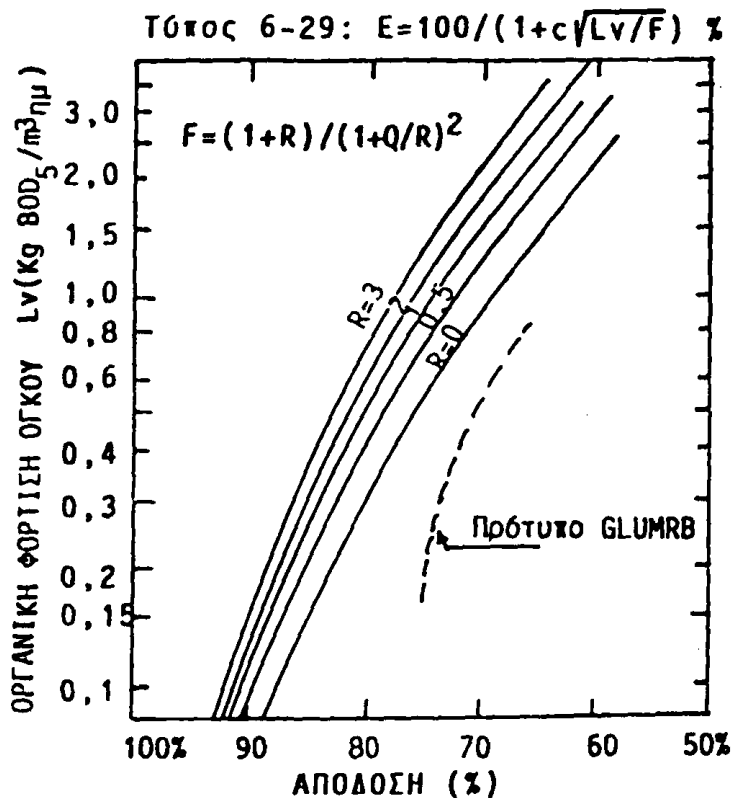
Για χαλικοδιύλιστήριο της 2ης βαθμίδας, ο τύπος είναι:

$$E_2 = \frac{100}{1 + \frac{C}{1-E_1} \sqrt{\frac{Lr}{F}}} \quad (7-31)$$

όπου E_2 = η μερική απόδοση της δεύτερης βαθμίδας μαζί με την καθίζηση

Lr = οργανική φόρτιση όγκου της 2ης μονάδας ($\text{Kg BOD}_5/\text{m}^3 \cdot \text{ημ.}$)

Στο σχήμα 7.19 δίνεται γραφική λύση της εξίσωσης (7-29) για διάφορες τιμές ανακυκλοφορίας.



Σχήμα 7.19. Καμπύλες απόδοσης χαλικοδιύλιστηρίου με ανακυκλοφορία και μια βαθμίδα.

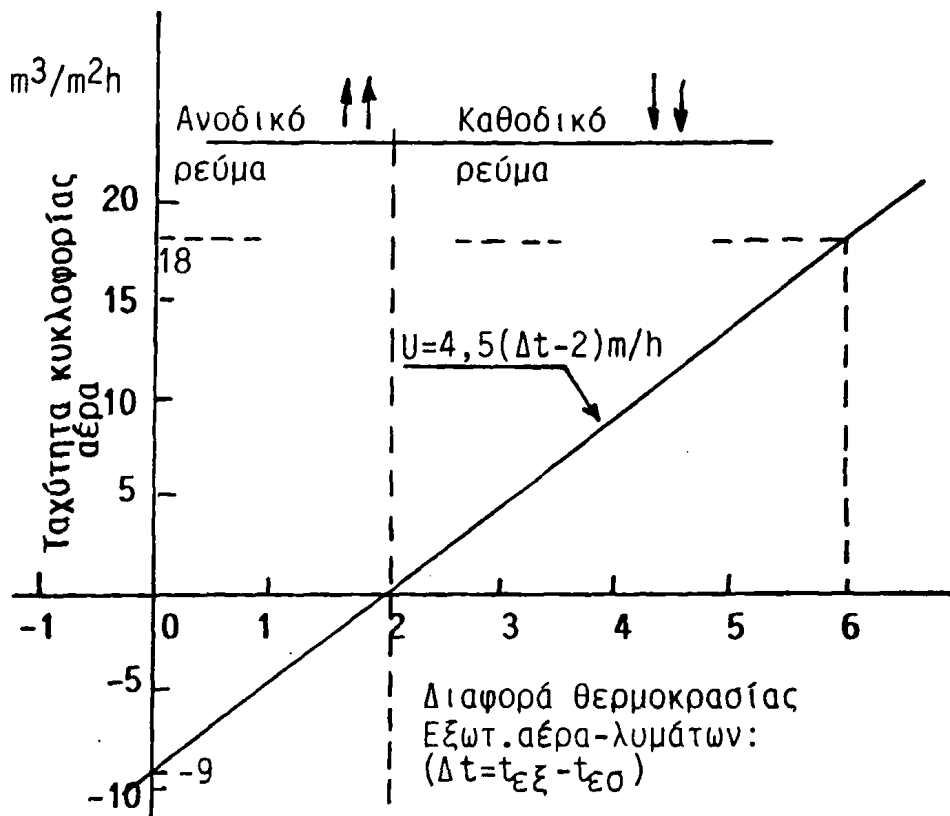


7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

β) Αερισμός. Ο επαρκής αερισμός και η οξυγόνωση είναι βασικός παράγοντας για την απόδοση χαλικοδιύλιστηρίου και επηρεάζονται από την θερμοκρασία (σχήμα 7.20).

Ο αερισμός είναι φυσικός ή μηχανικός. Ο φυσικός αερισμός εξασφαλίζεται από την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού της μονάδας. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό χαλικοδιύλιστηρίου θεωρείται ίση με την θερμοκρασία των λυμάτων που είναι θερμότερα τον χειμώνα και ψυχρότερα το καλοκαίρι από το εξωτερικό περιβάλλον. Έτσι σχηματίζεται ανάλογα ανοδικό (χειμώνας) ή καθοδικό ρεύμα (καλοκαίρι).

Ο τεχνητός αερισμός απαιτείται στα χαλικοδιύλιστήρια για τις περιπτώσεις μεγάλων οργανικών φορτίων ή μεγάλου ύψους της δεξαμενής του πληρωτικού. Στις περιπτώσεις αυτές συνιστάται σύστημα ανατρέψιμου αερισμού για να εξασφαλίζει ρεύμα ίδιας κατεύθυνσης με το φυσικό ($U=18\text{m/h}$)



Σχήμα 7.20. Αερισμός χαλικοδιύλιστηρίου.



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

γ) Πληρωτικά υλικά και υλικά κατασκευής. Χρησιμοποιούνται συνήθως υλικά ανθεκτικά στην διάβρωση, σκληρά και γωνιώδη για την εξασφάλιση μεγάλου ποσοστού κενών και την διευκόλυνση της ροής των λυμάτων και του αερισμού. Τέτοια υλικά είναι γρανιτικά πετρώματα, ηφαιστειακά υλικά (λάβα) ανθρακίτης, κεραμικά και σκουριά υψικαμίνου.

Σαν υπόστρωμα στήριξης του υλικού πλήρωσης τοποθετείται στρώμα απο πέτρες μεγέθους 12-15 cm και πάχους μέχρι 0,5 m. Εκτός των πιο πάνω υλικών χρησιμοποιούνται και βιομηχανοποιημένα συνθετικά μέσα με μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας και κενών ανά μονάδα μάζας.

Εκτός των υλικών πλήρωσης τα περιμετρικά τοιχώματα κατασκευάζονται απο σκυρόδεμα, πλινθοδομή ή λιθοδομή.

δ) Λειτουργικές ανωμαλίες. Η λειτουργία των χαλικοδιύλιστηρίων είναι αρκετά απλή και δεν απαιτεί σχετικά μεγάλη παρακολούθηση. Συχνά όμως εμφανίζονται διάφορες ανωμαλίες και προβλήματα όπως:

- Έμφραξη: Συμβαίνει όταν τα τεμάχια του πληρωτικού υλικού είναι μικρά και το αποτέλεσμα είναι λίμναση των λυμάτων στην επιφάνεια. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με αλλαγή του πληρωτικού υλικού, έκπλυση ή προσθήκη χλωρίου περιοδικά (5 mg/L υπολειμματικό χλώριο).

- Δυσσομία: Συμβαίνει όταν παρουσιάζονται αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό του χαλικοδιύλιστηρίου. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με ελάττωση του οργανικού φορτίου και χλωρίωση.

- Τοξικές ουσίες: Τα απόβλητα βιομηχανικής προέλευσης είναι δυνατόν να διαταράξουν ή και να σταματήσουν την βιολογική δράση στο χαλικοδιύλιστήριο λόγω των τοξικών ουσιών που περιέχουν ή της μεγάλης οξύτητας ή αλκαλικότητας τους. Οι περισσότεροι οργανισμοί δεν ζούν σε pH κάτω του 4 και πάνω 11. Η βιολογική δράση είναι αποδοτική στην περιοχή pH=5,5-9,0. Η επιβράδυνση ή βιοστατική συγκέντρωση ορισμένων ουσιών σε χαλικοδιύλιστήρια φαίνεται στον πίνακα 7.2.



ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2. Τοξική συγκέντρωση ανόργανων ιόντων ουσιών στην βιολογική διεργασία του χαλικοδιύλιστηρίου.

| Χημική ουσία | Τοξική συγκέντρωση, mg/L |
|--------------|--------------------------|
| Βόριο | 1,0 |
| Κυανιούχα | 1,0-2,0 |
| Μόλυβδος | 0,1 |
| Νικέλιο | 1,0-3,0 |
| Σίδηρος | 5,0 |
| Χαλκός | 1,0 |
| Χρώμιο | 3,0 |

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7.4. Να υπολογισθούν οι διαστάσεις χαλικοδιύλιστηρίου για το βιολογικό καθαρισμό λυμάτων πόλης 15.000 κατοίκων (ύστερα απο πρωτοβάθμια καθίζηση) με μέση παροχή $Q_{\text{μεσ.}} = 150 \text{ L/ατ.ημ.}$. Δίδονται:

$$L_h = 30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{ημ.} = 1,25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$$

$$L_v = 0,4 \text{ Kg BOD}_5/\text{m}^3 \cdot \text{ημ.}$$

$$R = Q_r/W = 1,5$$

$$C = \text{συντελεστής} = 0,38$$

$$\text{BOD}_5 \text{ εισόδου} = 525 \text{ Kg BOD/ημ.}$$

Λύση

α) Οι παροχές με βάση τα δεδομένα είναι:

$$\text{- Μέση ημερήσια: } Q_{\text{μεσ.}} = 15.000 \times 0,150 = 2.250 \text{ m}^3/\text{ημ.}$$

$$\text{- Μέγιστη ημερήσια: } Q_{\text{max}} = 1,5 Q_{\text{μεσ.}} = 1,5 \times 2.250 = 3.375 \text{ m}^3/\text{ημ.}$$

$$\text{- Παροχή σχεδιάσεως: } Q_d = 1/14 Q_{\text{max}} = 1/14 \times 3.375 = 24 \text{ m}^3/\text{h} = 0,068 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

β. Η επιφάνεια που πρέπει να επιλεγεί θα είναι:

$$E = \frac{Q_d}{L_h} = \frac{24 \text{ m}^3/\text{h}}{0,068 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}} = 3.544 \text{ m}^2$$



γ. Ο όγκος θα είναι:

$$V = \frac{L}{Lv} = \frac{525 \text{ Kg BOD}_5/\eta\mu.}{0.4 \text{ Kg BOD}_5/\text{m}^3 \cdot \eta\mu.} = 1312,5 \text{ m}^3$$

δ. Ύψος

$$H = V = \frac{1312,5 \text{ m}^3}{3,544 \text{ m}^2} = 0,37 \text{ m}$$

ε. Η απόδοση μιας τέτοιας εγκατάστασης θα είναι σύμφωνα με το τύπο (6.29):

$$E_1 = \frac{100}{1+C \sqrt{Lv/F}} \text{ όπου } F = \frac{1+R}{(1+0,1R)^2} = \frac{1+1,5}{(1+0,1 \times 1,5)^2} = 1,887$$

$$E_1 = \frac{100}{1+0,38 \sqrt{0,4/1,887}} = \frac{100}{1+0,38 \times 0,46} = \frac{100}{1,175} = 85,1\%$$

7.4.2. Βιολογικός πύργος (biological tower)

Ο βιολογικός πύργος είναι ειδική μορφή χαλικοδιύλιστηρίου με βιομηχανοποιημένο πληρωτικό υλικό, το οποίο έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και αφήνει μεγάλο κενό χώρο μεταξύ των σωματιδίων. Έτσι η απόδοση του βιολογικού πύργου εμφανίζεται μεγάλη.

Οι βιολογικοί πύργοι κατασκευάζονται κυκλικοί ή ορθογωνικοί με περιστρεφόμενο βραχίονα και βάθος 4-7 m ώστε να εξασφαλίζεται μεγάλος χρόνος παραμονής για τα λυματα. Το αποτέλεσμα τέτοιων εγκαταστάσεων είναι ότι η βιολογική επεξεργασία προχωρεί στην πληρέστερη οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Στους βιολογικούς πύργους εφαρμόζεται άμεση ανακυκλοφορία για την εξασφάλιση της επιθυμητής παροχής με λόγο $R=Q_r/Q=1/3$ έως 1. Το πληρωτικό υλικό είναι απο PVC και έχει ειδική επιφάνεια $92 \text{ m}^2/\text{m}^3$ με κενά 95% και βάρος μαζί με την βιολογική μεμβράνη περίπου $24 \text{ Kg}/\text{m}^3$, ενώ στα κοινά χαλικοδιύλιστήρια (χαλίκια 5cm) η ειδική επιφάνεια είναι $105 \text{ m}^2/\text{m}^3$, τα κενά 50% και το νεκρό βάρος $1350 \text{ Kg}/\text{m}^3$.

Τα φορτία στους βιολογικούς πύργους συνήθως είναι:

- Υδραυλικό φορτίο επιφάνειας (Lh) $\sim 60\text{-}295 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \eta\mu.$



- Φορτίο οργανικού όγκου (L_v) $\sim 0,8-2,4 \text{ Kg BOD}_5/\text{m}^3\cdot\eta\mu.$
 Η απόδοση του πύργου με PVC πληρωτικό υλικό είναι:

$$\frac{L_e}{L_0} = e^{-2.21D/Q0,5} = e^{-kD/Qn} \quad (7-32)$$

όπου L_0 = το BOD_5 εισόδου του πύργου, m/l

L_e = BOD_5 εκροής, mg/L (μετά απο βεβάθμια καθίζηση).

D = βάθος του πύργου, m

Q = υδραυλικό φορτίο επιφάνειας, $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\eta\mu.$

K = 2,21, παράγοντας επεξεργασιμότητας των οικιακών λυμάτων σε πλαστικό υλικό.

n = 0,5, συντελεστής για το πλαστικό μέσο.

Ο συντελεστής K έχει διαφορετικές τιμές για τα βιομηχανικά απόβλητα και οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ 0,2 και 2,5 (οι τιμές αυτές προσδιορίζονται σε πειραματικές εγκαταστάσεις, pilot plant).

7.4.3. Βιολογικός δίσκος (biological disk).

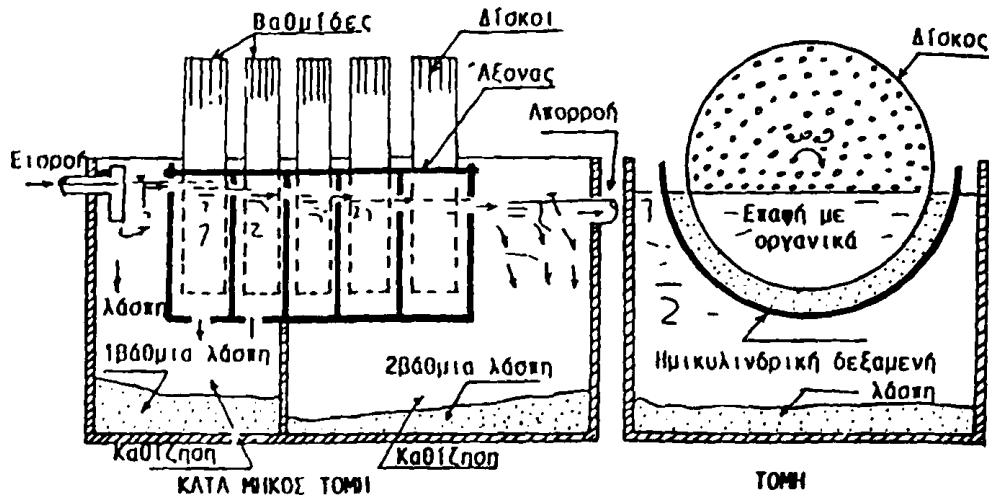
Η λειτουργία του βιολογικού δίσκου στηρίζεται στην ίδια αρχή του χαλι-κοδιύλιστηρίου αλλά η διαφορά είναι ότι η επιφάνεια του πληρωτικού υλικού καλυμένη με την ζώγλοια είναι κινητή και έρχεται περιοδικά σε επαφή με τα λύματα. Αποτελείται απο σειρά κατακόρυφων δίσκων διαμέτρου 3-3,5 m που περιστρέφονται με οριζόντιο άξονα σε μια ημικυλινδρική δεξαμενή (σχήμα 7.21).

Οι δίσκοι είναι βυθισμένοι στα λύματα κατά 40-50% και περιστρέφονται με ταχύτητα 1-2 στροφές/ min και η επιφάνεια τους έρχεται περιοδικά σε επαφή με το οργανικό φορτίο και το οξυγόνο του αέρα. Έτσι ευνοείται η ανάπτυξη αερόβιας βιολογικής μεμβράνης στους δίσκους. Όταν η μεμβράνη αποκτήσει ορισμένο πάχος αποκολλάται και παρασύρεται στην έξοδο.

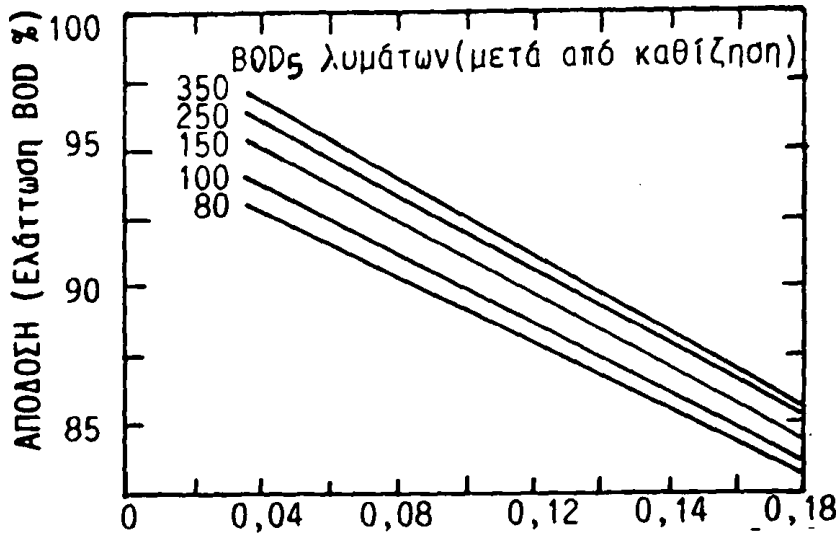
Η μέθοδος των περιστρεφόμενων δίσκων καταναλίσκει λίγη ενέργεια, εξασφαλίζει σταθερότητα στην επεξεργασία και ικανοποιητικό βαθμό απόδοσης (ελάττωση BOD_5 κατά 80-90%).



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)



Σχήμα 7.21. Εγκατάσταση επεξεργασία με βιολογικό δίσκο.

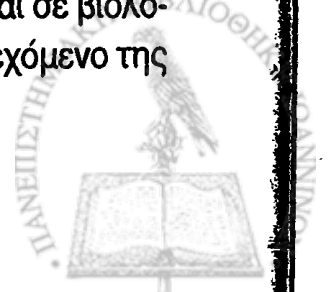


Σχήμα 7.22. Απόδοση βιολογικού δίσκου με 4 βαθμίδες για αστικά λύματα.

7.4.4. Δραστική λάσπη (activated sludge)

Η χρήση της δραστικής λάσπης στον καθαρισμό λυμάτων στηρίζεται στην παραγωγή δραστικής μάζας (λάσπης) από μικροοργανισμούς, που έχει την δυνατότητα της βιολογικής αποδόμησης των μικροοργανισμών.

Τα απόβλητα μετά τον πρωτοβάθμιο καθαρισμό οδηγούνται σε δεξαμενή όπου σε αερόβιες συνθήκες με συνεχή παροχή αέρα, υποβάλλονται σε βιολογική αποδόμηση των οργανικών ουσιών (σταθεροποίηση). Το περιεχόμενο της



δεξαμενής ονομάζεται μικτό υγρό και εμπλουτίζεται με βιολογικές κροκύδες απο την δράση των βακτηρίων. Οι κροκύδες αυτές διατηρούνται σε αιώρηση με την βοήθεια των φυσσαλίδων του αέρα που εισέρχεται στο σύστημα απο κάτω. Ακολουθεί παραμονή των λυμάτων σε δεξαμενή καθίζησης (δευτεροβάθμια) πριν την τελική απορροή τους στο περιβάλλον.

Για την καλή λειτουργία της δεξαμενής της δραστηκής λάσπης πρέπει να υπάρχει συνεχής παρουσία των σαπροφυτικών μικροοργανισμών. Έτσι όταν απομακρύνεται η δραστηκή λάσπη ο μικροβιακός πληθυσμός ελαττώνεται και απαιτείται άμεσος εμβολιασμός των νεοεισερχόμενων λυμάτων.

Εκτός απο την αποδόμηση των οργανικών ουσιών με την δραστηκή λάσπη σταθεροποιούνται και ανόργανες ουσίες όπως π.χ. η αμμωνία και τα νιτρώδη (NH_3 , NO_2^-) που δεσμεύουν το διαλυμένο οξυγόνο στους υδάτινους αποδέκτες.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών της μεθόδου της δραστηκής λάσπης, για την αντιμετώπιση διαφόρων προβλημάτων της βιολογικής επεξεργασίας των αποβλήτων (σχήματα 7.23, 7.24 και 7.25).

α) Συμβατική μέθοδος (conventional).

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού και μια δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης και σύστημα επιστροφής της δραστηκής λάσπης. Το μέρος της δραστηκής λάσπης που επανακυκλοφορεί είναι το 25-50% του συνόλου της λάσπης και το υπόλοιπο απομακρύνεται σε δεξαμενές χώνευσης για την σταθεροποίηση και των άλλων περιεχόμενων οργανικών ουσιών (σχήμα 7.23α). Τα λύματα μετά τον πρωτοβάθμιο καθαρισμό εισάγονται στην δεξαμενή αερισμού μαζί με την δραστηκή λάσπη απο την ανακυκλοφορία και αερίζονται σταθερά για χρόνο 4-8 ώρες. Στο διάστημα αυτό λαμβάνει χώρα βιολογική κροκύδωση, προσρόφηση και οξειδωση των οργανικών ουσιών που απομακρύνονται στην δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης.

Ένα απο τα σοβαρότερα μειονεκτήματα της συμβατικής μεθόδου είναι η σταθερή παροχή οξυγόνου σ'όλο το μήκος της δεξαμενής ενώ οι απαιτήσεις των μικροοργανισμών σ'αυτό μειώνονται όσο μειώνεται η τροφή τους. Για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκε η τεχνική της μειούμενης παροχής αέρα (tapered-aeration) με σκοπό την προσαρμογή της παροχής O_2 στις ανάγκες των μικροοργανισμών. Κατασκευαστικά συνίσταται στην προοδευτική αραί-

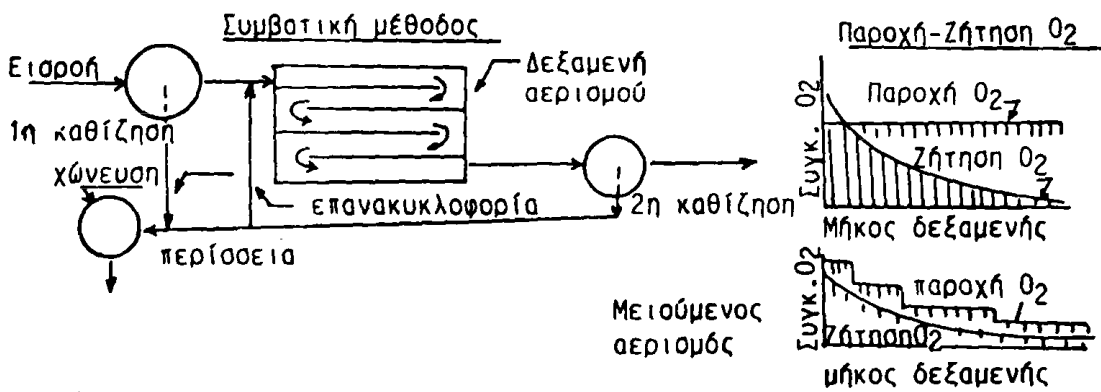


7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

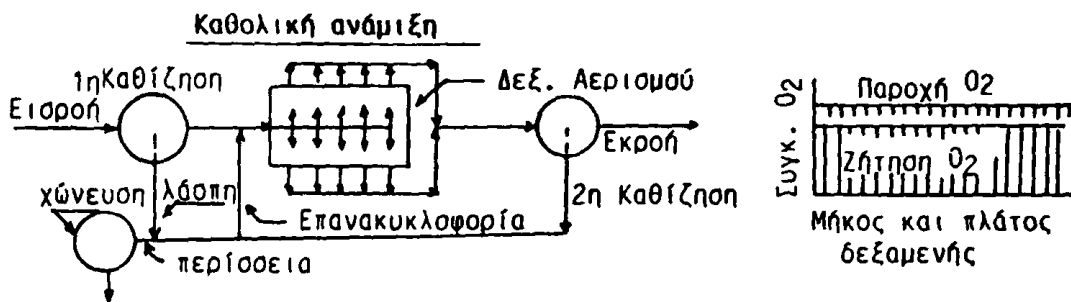
ωση του συστήματος αερισμού απο την αρχή προς το τέλος της δεξαμενής (σχήμα 7.23β).

β) Καθολική ανάμιξη

Κατά την μέθοδο αυτή επικρατεί ομοιόμορφη παροχή στο μίγμα λυμάτων και λάσπης απο την ανακυκλοφορία και χρησιμοποιείται σταθερός αερισμός σ'όλο το μήκος της δεξαμενής. Ο σταθερός αερισμός επιτρέπει στην αύξηση του οργανικού φορτίου που δέχεται η δεξαμενή (σχήμα 7.24).



Σχήμα 7.23. Συμβατική μέθοδος δραστικής λάσπης

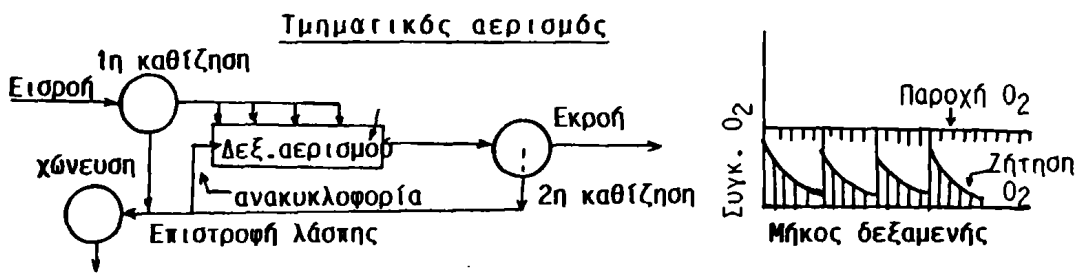


Σχήμα 7.24. Μέθοδος καθολικής ανάμιξης χρήσης δραστικής λάσπης

γ) Τμηματικός αερισμός (step-aeration)

Η εισαγωγή των λυμάτων στην δεξαμενή γίνεται σε διάφορα σημεία αυτής για πιο ομοιόμορφη κατανομή των αναγκών σε οξυγόνο (σχήμα 7.25). Με την μέθοδο αυτή αξιοποιείται καλύτερα ο παρεχόμενος αερισμός.



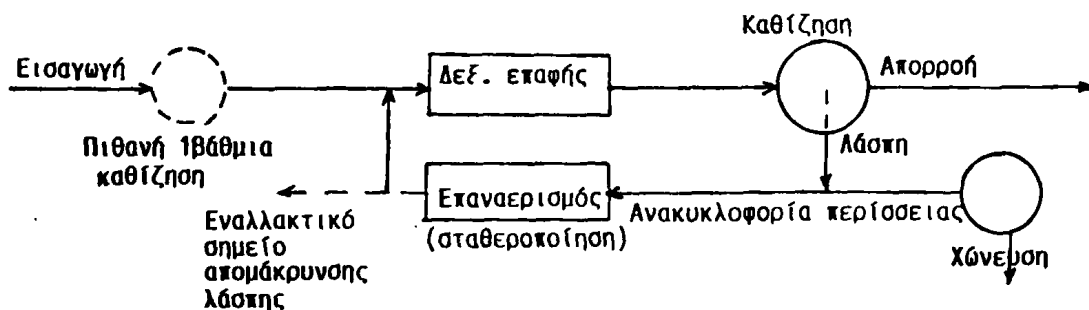


Σχήμα 7.25. Διάγραμμα ροής τμηματικού αερισμού.

δ) Επαφή-σταθεροποίηση (Contact-stabilization)

Η μέθοδος αυτή αξιοποιεί την προσροφητική ικανότητα της δραστικής λάσπης. Όπως έχει αναφερθεί η απομάκρυνση του BOD με την χρήση δραστικής λάσπης γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο διάρκειας 20-40min, τα αιωρούμενα σωματίδια, τα κολλοειδή και τα διαλυμένα οργανικά προσροφούνται στην λάσπη και στο δεύτερο στάδιο τα προσροφημένα οξειδώνονται ή αποικοδομούνται. Τα δύο αυτά στάδια στις συμβατικές μεθόδους γίνονται στην ίδια δεξαμενή ενώ τώρα γίνονται σε δύο διαφορετικές δεξαμενές (σχήμα 7.26).

Η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί ικανοποιητική για τα αστικά λύματα στις περιπτώσεις όμως των βιομηχανικών αποβλήτων πρέπει να προηγείται εργαστηριακός έλεγχος.

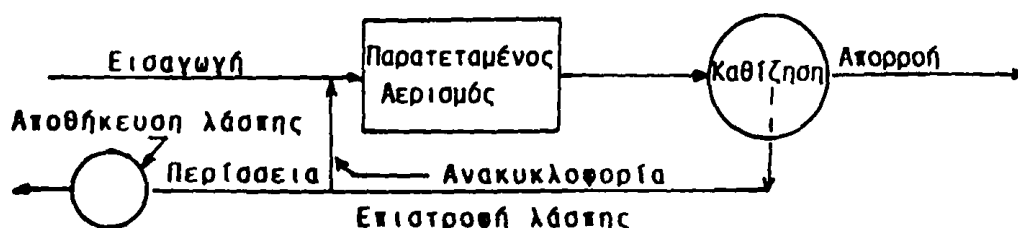


Σχήμα 7.26. Διάγραμμα ροής μεθόδου "επαφής-σταθεροποίησης".



ε) Παρατεταμένος αερισμός (Extended aeration)

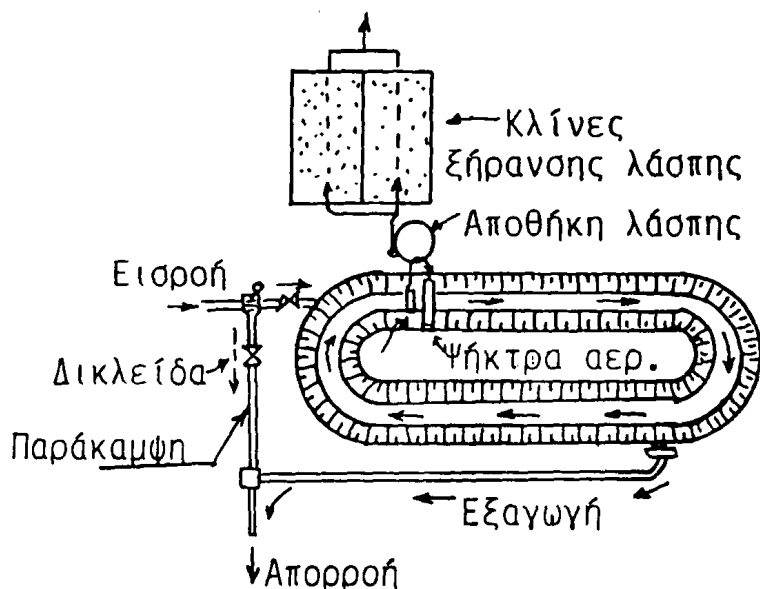
Με την μέθοδο αυτή γίνεται παρατεταμένος χρονικά (περίπου 24 ώρες) αερισμός με αποτέλεσμα οι μικροοργανισμοί να βρίσκονται στην ενδογενή φάση ανάπτυξης (σχήμα 7.7) και η παραγόμενη λάσπη να είναι σε ψηλό βαθμό οξειδωμένη ώστε να μη χρειάζεται επι πλέον χώνευση. Γι' αυτό το λόγο ο παρατεταμένος αερισμός χρησιμοποιείται χωρίς πρωτοβάθμια καθίζηση και δεξαμενή χώνευσης της λάσπης (σχήμα 7.27).



Σχήμα 7.27. Διάγραμμα ροής μεθόδου παρατεταμένου αερισμού.

Τα συστήματα παρατεταμένου αερισμού μπορούν να δέχονται περιοδικά διάφορα φορτία, χωρίς να αποκλίνουν σημαντικά στην απόδοσή τους, η δε πλεονάζουσα λάσπη είναι δυνατόν να αφήνεται επι μακρό χρόνο λειτουργίας και να αφαιρείται περιοδικά.

Μια εφαρμογή του παρατεταμένου αερισμού είναι η "οξειδωτική τάφρος" (Oxidation ditch) με πολλές εφαρμογές στις χώρες της Βόρειας Ευρώπης, σε ΗΠΑ και Καναδά (σχήμα 7.28).



Σχήμα 7.28. Διάγραμμα ροής οξειδωτικής τάφρου.

Η οξειδωτική τάφρος του παραπάνω σχήματος αποτελείται από ελλειψοειδή στην κάτοψη τάφρο με τραπεζοειδή διατομή, στην οποία γίνεται συνεχής ανάμιξη και περιφορά των λυμάτων. Η οξειδωτική αυτή τάφρος μπορεί να λειτουργεί συνεχώς ή διαλειπτικά.

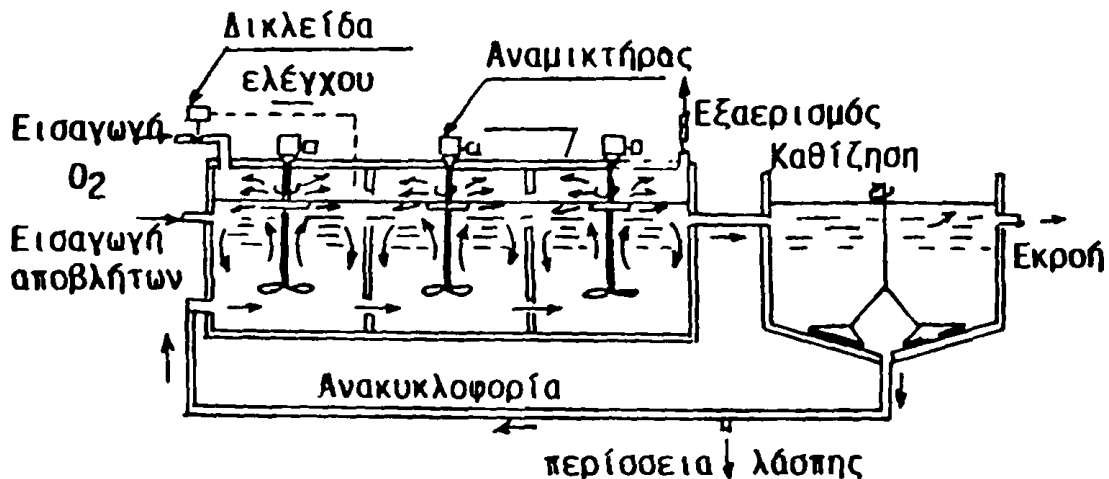
Η διαλείπουσα λειτουργία περιλαμβάνει τον κύκλο:

- Εισαγωγή και αερισμό των λυμάτων στην δεξαμενή με παράλληλη αποθήκευση των νέων λυμάτων.
- Καθίζηση της λάσπης, με το σταμάτημα της ανάδευσης.
- Εξαγωγή των επεξεργασμένων λυμάτων και εισαγωγή νέων.

Η λάσπη που προκύπτει αφαιρείται περιοδικά και αποξηραίνεται ή μεταφέρεται σε εγκεκριμένες θέσεις:

στ) Συστήματα καθαρού οξυγόνου (Pure-oxygen systems)

Με την μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο αντί αέρα, που παράγεται για οικονομία επι τόπου, με υγροποίηση του αέρα και κλασματική απόσταξη. Η δεξαμενή αερισμού είναι χωρισμένη σε στεγανά διαμερίσματα. Το οξυγόνο αναμιγνύεται μηχανικά με τα λύματα ή απορροφάται από τα λύματα με ανατάραξη που δημιουργούν επιφανειακοί αναμικτήρες (7.29).



Σχήμα 7.29. Σχηματική διάταξη εγκατάστασης καθαρού οξυγόνου με επιφανειακή ανάμιξη.

Με την προσθήκη O_2 οι μικροοργανισμοί το καταναλίσκουν και παράγουν CO_2 και έτσι απαιτείται συνεχής παροχή και απαέρωση.

Η χρήση του καθαρού οξυγόνου έχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα: α) την μεγάλη απόδοση για μεγάλα φορτία οργανικών ενώσεων και κυρίως αιωρούμενων στερεών και β) ο χρόνος του αερισμού μειώνεται σε 1-3 ώρες περίπου.

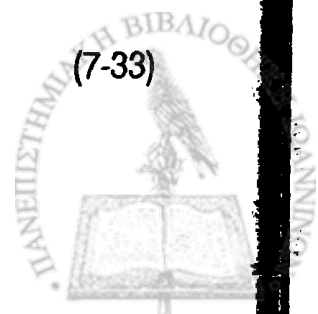
7.4.5. Χαρακτηριστικά λειτουργίας μονάδων δραστικής λάσπης

Τα βασικά στοιχεία για τον σχεδιασμό και την σωστή λειτουργία των μονάδων δραστικής λάσπης είναι ο υπολογισμός του όγκου της δεξαμενής αερισμού, ο υπολογισμός του απαιτούμενου αέρα ή οξυγόνου, τα απαιτούμενα θρεπτικά υλικά και η ανακυκλοφορία της λάσπης.

α) Υπολογισμός όγκου της δεξαμενής αερισμού

Για τον προσδιορισμό του όγκου της δεξαμενής αερισμού (V) χρησιμοποιούνται συνήθως εμπειρικές ή και ορθολογικές εξισώσεις. Οι κυριότεροι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη είναι ο χρόνος συγκράτησης (t) των αποβλήτων, η παροχή (Q) και το οργανικό φορτίο. Ο χρόνος συγκράτησης αποβλήτων λαμβάνεται συνήθως ίσος με:

$$t = \frac{V}{Q} = 4 - 8 \text{ ώρες}$$



ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3. Ενδεικτικές τιμές παραμέτρων φόρτισης και λειτουργίας διαφόρων διεργασιών δραστικής λάσπης.

| α/α Διεργασία | Χρόνος συγκρατήσεως (αερισμού) Ώρες | Φορτίο | | Ανακυκλοφορία % | Απόδοση (ελάττωση BOD ₅) % |
|--------------------------------------|--|---|---|--------------------|---|
| | | Οργανικό $\frac{\text{KgBOD}_5}{\text{m}^3}$ | Ισοδύναμο $\frac{\text{Ατομα}^{**}}{\text{m}^3}$ | | |
| 1. Συμβατική (ελαττούμενος αερισμός) | 6-7,5 | 0,48-0,64 | 14-18 | 30 | 95 |
| 2. Ψηλός ρυθμός (καθολική ανάμιξη) | 2,5-3,5 | 1,60+ | 45+ | 100 | 85-90 |
| 3. Τμηματικός αερισμός | 5,0-7,0 | 0,48-0,80 | 14-23 | 50 | 90-95 |
| 4. Επαφή-σταθεροποίηση | 6,0-9,0 | 0,48-0,80 | 14-18 | 100 | 85-90 |
| 5. Παρατεταμένος αερισμός | 20,0-30,0 | 0,16-0,48 | 5-14 | 100 | 85-95 |
| 6. Καθαρό οξυγόνο | 1,0/3,0 | 1,92+ | 55+ | 30 | 90-95 |

* Μετά την Α' βάρθμια καθίζηση, εφόσον υπάρχει.

** Το ισοδύναμο πληθυσμού υπολογίσθηκε με βάση BOD₅=35g/ατ.ημ., ύστερα απο Α' βάρθμια καθίζηση (ελάττωση 35%, $54 \times 0,65 = 35$)

Στον πίνακα 7.3. δίνονται οι ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων φόρτισης και λειτουργίας καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις. Οι παράγοντες αυτοί προκύπτουν εμπειρικά απο τις τιμές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία και είναι σημαντικοί για τον έλεγχο λειτουργίας και τον υπολογισμό των εγκαταστάσεων.

Απλουστευτικά ο υπολογισμός του όγκου της δεξαμενής αερισμών (Va) και άλλων χαρακτηριστικών παραμέτρων λειτουργίας γίνεται με την βοήθεια των στοιχείων του διαγράμματος απόδοσης έναντι του φορτίου λάσπης (σχήμα 7.30) ως εξής:

- Εκτιμάται το ημερήσιο οργανικό φορτίο (L, Kg/ημ. BOD₅) που θα δεχθεί η δεξαμενή.



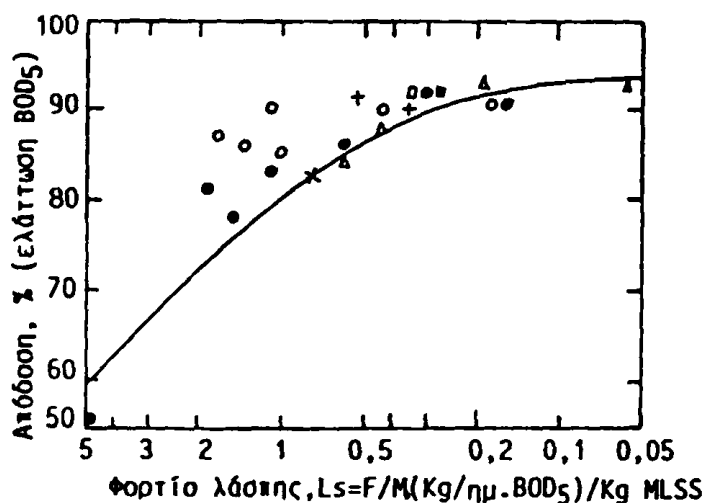
7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

- Καθορίζεται ο απαιτούμενος βαθμός απόδοσης (ελάττωση BOD_5) από το διάγραμμα (σχήμα 7.30).

- Εκτιμάται η πυκνότητα της λάσπης που είναι: $M = MLSS = \frac{W}{V_a}$ (7-34)

- Υπολογίζεται το βάρος της λάσπης (W) από την σχέση: $W = \frac{L}{L_o}$ (7-35)

- Ο όγκος της δεξαμενής θα είναι: $V_a = \frac{W}{M} = \frac{L}{L_o M}$ (7-36)



Σχήμα 7.30. Απόδοση σε BOD_5 , ανάλογα με το φορτίο λάσπης.

Η μέθοδος της δραστηκής λάσπης παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες προσαρμογής και γι' αυτό αναπτύχθηκαν διάφορες σχετικές διεργασίες των οποίων τα χαρακτηριστικά λειτουργίας συστηματοποίησε ο Καθηγητής Γ. Μαρκαντωνάτος (1986) και τα οποία δίνονται στο παράρτημα (πίνακες XI και XII).

β) Απαιτούμενο οξυγόνο και αέρας

Για τον υπολογισμό της ισχύος της μονάδας αερισμού αναγκαίο είναι να βρεθεί το απαιτούμενο οξυγόνο για την βιολογική επεξεργασία, μια και είναι ο κυριότερος παράγοντας οικονομικών δαπανών λειτουργίας.

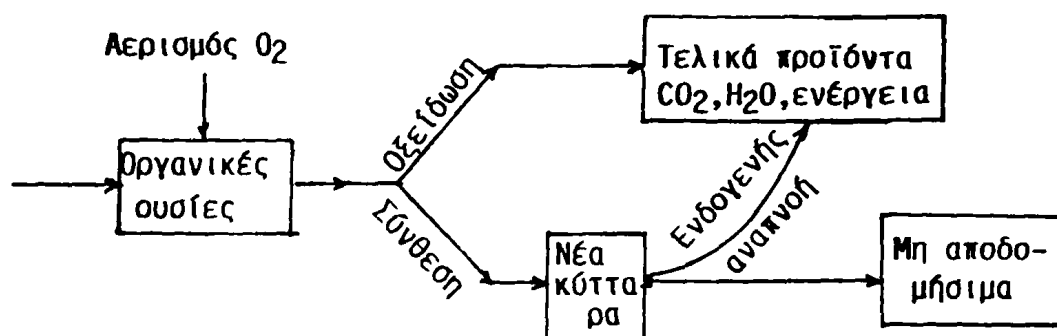
Το οξυγόνο του αέρα είναι απαραίτητο για την οξείδωση των οργανικών ουσιών, την ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών, την νιτροποίηση και την διατήρηση της δραστηκής λάσπης σε αιώρηση.

7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

Απο την οξειδωση των οργανικών ενώσεων ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η οξειδωση των ανθρακούχων καθώς και η οξειδωση των αζωτούχων ενώσεων που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών φορτίων και συμβάλουν στον ευτροφισμό.

- Οξειδωση ανθρακούχων ενώσεων

Το οξυγόνο που απαιτείται για την απομάκρυνση του BOD των ανθρακούχων ενώσεων (χωρίς οξειδωση των αζωτούχων) ισούται με το οξυγόνο που χρειάζεται για την οξειδωση των οργανικών ενώσεων και για την σύνθεση του νέου βιολογικού υλικού (ενδογενής αναπνοή) (σχήμα 7.31).



Σχήμα 7.31. Οξειδωση ανθρακούχων οργανικών ενώσεων.

Το παραπάνω διαγραμματικό ισοζύγιο του απαιτούμενου οξυγόνου γράφεται ως εξής:

$$O_d = Q(L_0 - L) = [O_2 \text{ για οξείδωση}] + C [a(L_0 - L) Q] \quad (7-37)$$

όπου O_d = το συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο

Q = η παροχή των αποβλήτων

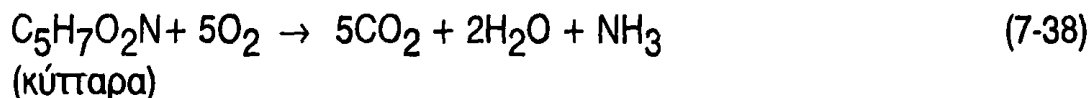
L_0, L = η παροχή του οργανικού φορτίου στην εισροή και την εκροή αντίστοιχα.

$a(L_0 - L)Q$ = το νέο υλικό που συντίθεται (βλ. παράγραφο 7.2.2β.)

C = το απαιτούμενο οξυγόνο για ενδογενή αναπνοή των νεοπαραχθέντων μικροοργανισμών ($g O_2/g$ νέων κυττάρων).



Με βάση την μέση σύνθεση του οργανικού υλικού των κυττάρων η αντίδραση της οξειδωσης είναι:



Μέσο μοριακό βάρος κυττάρων = 113

Απαιτούμενο οξυγόνο $5 \times 32 = 160$.

Επομένως το απαιτούμενο οξυγόνο για την ενδογενή αναπνοή είναι γενικά:

$$C = \frac{\text{g O}_2}{\text{g.κυττάρων}} = \frac{160}{113} = 1,42 \quad (7-39)$$

Απο την εξίσωση (7-37) με μια σειρά μετασχηματισμών προκύπτει η παρακάτω εμπειρική εξίσωση που εκφράζει το απαιτούμενο οξυγόνο για την οξείδωση των ανθρακούχων ενώσεων:

$$O_d = a' \frac{n(\%)}{100} \cdot L + Kre \cdot W \quad (7-40)$$

όπου a' = ο συντελεστής μεταβολισμού = $(1-aC)$ (Kg O₂/Kg BOD₅)

n = απόδοση του συστήματος, σε ελάττωση BOD₅ (%)

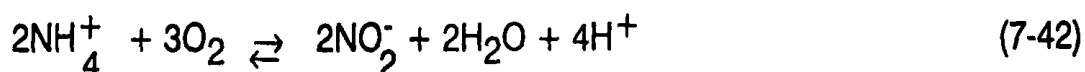
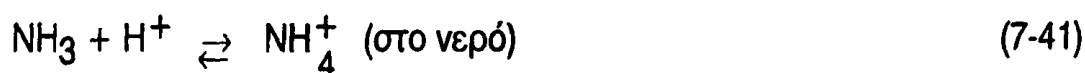
L = η ημερήσια οργανική φόρτιση (Kg BOD₅/ημ.)

Kre = συντελεστής ενδογενούς αναπνοής (Kg/ημ.O₂/Kg MLSS)

W = ποσότητα δραστικής λάσπης στο μικτό υγρό (Kg MLSS)

- Οξείδωση αζωτούχων ενώσεων (νιτροποίηση)

Η οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων είναι βραδύτερη και εκδηλώνεται σε δύο στάδια α) την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και β) την οξείδωση των νιτρωδών γρήγορα σε νιτρικά απο τα νιτροβακτήρια:



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)



Θεωρητικά ένα μόριο N_2 χρειάζεται 4 μόρια O_2 ($1\text{Kg N}_2/4,57 \text{ Kg O}_2$) για την πλήρη νιτροποίηση, πειραματικά όμως έχει βρεθεί ότι 1 Kg N_2 χρειάζεται περίπου $4,33 \text{ Kg O}_2$ για την πλήρη νιτροποίηση λόγω της χρήσης ορισμένου αζώτου για την σύνθεση κυτταρικού υλικού. Γενικά ισχύει:

$$\text{O}_{dN} = K_n N = 4,33 N, \quad \text{Kg O}_2/\text{kg N}_2 \quad (7-44)$$

Τα ανεπεξέργαστα λύματα έχουν ολικό άζωτο (κατά Kjeldahl) = $30-50 \text{ mg/L}$ από το οποίο 15mg/L είναι αμμωνία και 15mg/L οργανικό N που μετατρέπεται σε αμμωνία με βακτηριακή δράση. Η συμβολή κάθε ατόμου στα αστικά λύματα σε ολικό άζωτο είναι: $6-12 \text{ g/ατ.ημ.}$,

Οι συνθήκες που ευνοούν την νιτροποίηση σε εγκαταστάσεις αερισμού είναι:

- pH μεταξύ $7,6-8,0$
- Οξείδωση πρώτα των ανθρακούχων ενώσεων
- Διαλυμένο οξυγόνο περίπου $2,0 \text{ mg/L}$ ή παραπάνω
- Ικανοποιητικός χρόνος παραμονής της λάσπης στην δεξαμενή για την ανάπτυξη των νιτροβακτηρίων ($2-5$ ημέρες).

- Συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο την ημέρα

Το άθροισμα των σχέσεων (7-40) και (7-44) δίνουν το συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο για τις ανθρακούχες και αζωτούχες ενώσεις:

$$Q_d = a \frac{n(\%)}{100} L + K_{re} \cdot W + K_n N, \quad \text{Kg O}_2/\text{ημ.} \quad (7-45)$$

όπου $K_n = 4,33 \text{ gr O}_2/\text{Kg N}_2$

$N = (0,03-0,05) Q \text{ Kg N}_2/\text{ημ.}$ ($Q = \eta$ παροχή)

Για τα αστικά λύματα το απαιτούμενο οξυγόνο σε δεξαμενή αερισμού και ρυθμός κατανάλωσης αυτού δίνονται κατά προσέγγιση στον πίνακα 7.4.



γ) Ανακυκλοφορία της λάσπης

Η ανακυκλοφορία της λάσπης απο την δεξαμενή καθίζησης στην δεξαμενή αερισμού, αποβλέπει στην εξασφάλιση του απαιτούμενου ποσού δραστικής λάσπης για τον επιθυμητό βαθμό επεξεργασίας. Ο ρυθμός επανακυκλοφορίας ($R=Q_r/Q$) λαμβάνεται πρακτικά ίσος με τον λόγο των καθιζανόντων στερεών στην απορροή της δεξαμενής, που λαμβάνονται σε βαθμολογημένο κύλινδρο, για 30min, προς τον όγκο του υπερκείμενου υγρού.

Στο παράδειγμα όπως φαίνεται στο σχήμα 7.32 είναι:

$$R = \frac{Q_r}{Q} \times 100 = \frac{200 \text{ ml}}{800 \text{ ml}} \times 100 = 25\% \quad (7-46)$$

Ένας άλλος τρόπος ελέγχου της καλής λειτουργίας της εγκατάστασης και της επιλογής του ρυθμού επανακυκλοφορίας είναι ο εμπειρικός δείκτης όγκου λάσπης (SVI, Sludge Volume Index), που στην πράξη είναι το μέτρο της δυνατότητας καθίζησης της λάσπης στην δευτεροβάθμια δεξαμενή. Ο δείκτης ορίζεται σαν τον όγκο σε ml που καταλαμβάνει 1g στερεών ύστερα απο καθίζηση 30min.

$$SVI = \frac{V(\text{ml})}{MLSS(\text{g})} \quad (7-47)$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.4. Απαιτούμενο οξυγόνο και ρυθμός κατανάλωσής του.

| Τύπος διεργασίας δραστικής λάσπης | Απαιτούμενο O_2 (kg O_2 /Kg BOD_5), που απομακρύνεται | Ρυθμός απορροφ. O_2 g O_2 /h/m ³ δεξαμενή αερισμού |
|--|--|---|
| 1. Συμβατική μέθοδος: | | |
| α. Μερική νιτροποίηση | 0,7-0,8* | 30-40 |
| β. Ολική | 1,2-1,5 | 50-60 |
| 2. Παρατεταμένος αερισμός (ολική νιτροποίηση) | 1,2-1,8 | 12-25** |

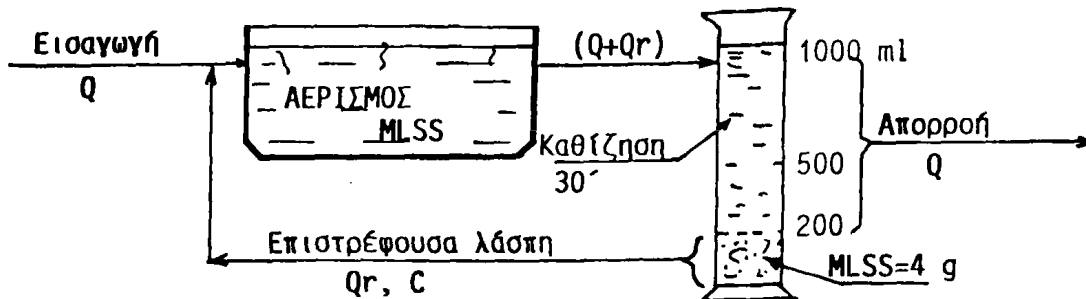
* Μέρος του BOD_5 απομακρύνεται με τη λάσπη, που υποβάλλεται σε ιδιαίτερη επεξεργασία

** Οι τιμές φαίνονται χαμηλές, λόγω του μεγάλου όγκου της δεξαμενής αερισμού.



Π.χ. Για την περίπτωση του οχήματος 7.32 είναι $SVI = (200 \text{ ml}/4\text{g}) =$

$$50 \frac{\text{ml}}{\text{gMLSS}}$$

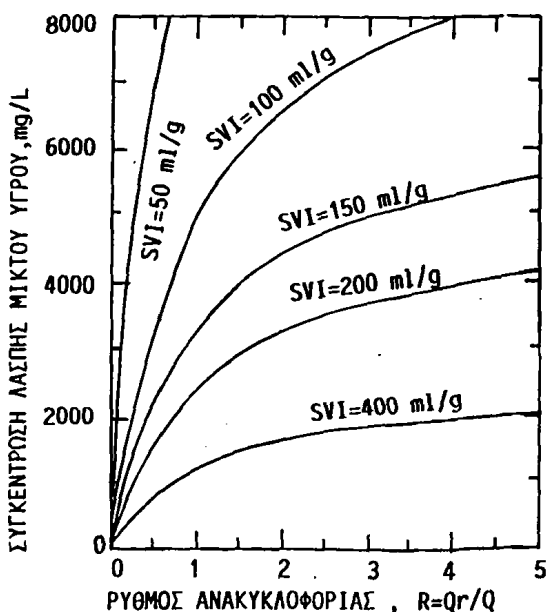


Σχήμα 7.32. Διάγραμμα ροής λάσπης ανακυκλοφορίας για τον προσδιορισμό του δείκτη SVI.

δ) Απαιτούμενα θρεπτικά υλικά

Για την κανονική λειτουργία των βιολογικών συστημάτων πρέπει να υπάρχουν οι απαραίτητες ποσότητες θρεπτικών υλικών που περιέχουν C, N και P. Πρακτικά ισχύουν οι παρακάτω αναλογίες:

- Συμβατική μέθοδος : BOD_5 απομακρυνόμενο /N/P = 100/5/1
- Παρατεταμένος αερισμός : BOD_5 απομακρυνόμενο /N/P = 600/5/1
- Συσκευή ελέγχου του BOD_5 : BOD_5 απομακρυνόμενο /N/P = ~ 60/3/1.



Σχήμα 7.33.

Σχέση μεταξύ R, MLSS και SVI
 $(R = 1 / \{ [10^3 / M.SVI] - 1 \})$.



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

Σε περίπτωση ελείμματος σε N, αυτό συμπληρώνεται με την προσθήκη κύρια (46% σε N) ενώ ο φωσφόρος συμπληρώνεται με προσθήκη υγρού φωσφορικού οξέος (85% σε P).

Έχει βρεθεί πρακτικά ότι ο δείκτης SVI σχετίζεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά καθίζησης της λάσπης:

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| - Για SVI < 50 | η λάσπη καθιζάνει τέλεια. |
| - Για SVI = 50-100 | η λάσπη καθιζάνει πολύ καλά |
| - Για SVI = 100-150 | η λάσπη καθιζάνει κανονικά |
| - Για SVI > 150 | η λάσπη δεν καθιζάνει καλά |

Ο υπολογισμός των αιωρούμενων στερεών στο μικτό υγρό είναι δυνατός όταν είναι γνωστός ο ρυθμός ανακυκλοφορίας και ο δείκτης SVI από το διάγραμμα του σχήματος 7.33.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7.5. Να υπολογισθεί ο όγκος δεξαμενής αερισμού και το απαιτούμενο οξυγόνο για την οξειδωση ανθρακούχων και αζωτούχων οργανικών ενώσεων σε μονάδα βιολογικού καθαρισμού πόλης με 100.000 κατοίκους ($Q_{\text{μεσ.}} = 150\text{L}/\text{άτομο.ημέρα}$) η οποία έχει απόδοση 89,3%. (Δίδεται οργανικό φορτίο $L = 3.500\text{ Kg.ημ. BOD}_5$ και πυκνότητα της λάσπης $M = 3,0\text{ Kg MLSS}/\text{m}^3$ και $K_{re} = 0,17$).

Λύση

- Μέση ημερήσια παροχή λυμάτων: $Q_{\text{μεσ.}} = 100.00 \times 0,150 = 15.000\text{m}^3/\text{ημ.}$
- Μέγιστη ημερήσια (θεωρείται η διπλάσια): $Q_{\text{max}} = 2 \times 15.000 = 30.000\text{m}^3/\text{ημ.}$
- Παροχή σχεδίασης: $Q_d = 1/n Q_{\text{max}} = 1/16 \times 30.000 = 1.875\text{ m}^3/\text{ώρα}$ ή $Q_d = 0,52\text{m}^3/\text{sec.}$

Σημείωση: Οι τιμές του n εξαρτώνται από τον πληθυσμό μιας πόλης και σύμφωνα με τον Μαρκαντωνάτο (1986) είναι:

| | |
|------------------------------------|--------|
| για πληθυσμό (P) < 1.000 κατοίκους | n = 10 |
| 1.001 - 10.000 κατοίκους | n = 12 |
| 10.001 - 50.000 κατοίκους | n = 14 |
| 50.001 - 150.000 κατοίκους | n = 16 |
| > 150.000 κατοίκους | n = 18 |



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

α) υπολογισμός όγκου δεξαμενής αερισμού

- Με βάση τον απαιτούμενο βαθμό απόδοσης (89,3%) εκλέγεται από το διάγραμμα του σχήματος 7.30 το L_s .

$$\text{- Φορτίο λάσπης: } L_s = 0,3 \frac{\text{Kg/ημ.BOD}_5}{\text{Kg MLSS}}$$

Η συνολική δραστική λάσπη στην δεξαμενή θα είναι:

$$W = \frac{L}{L_s} = \frac{3.500}{0,3} = 11.667 \text{ Kg MLSS}$$

Επομένως ο όγκος της δεξαμενής αερισμού πρέπει να είναι:

$$V_a = \frac{W}{M} = \frac{L}{L_s M} = \frac{3.500}{0,3 \times 3,0 \text{ m}^3} = 3.890 \text{ m}^3$$

και ο χρόνος κατακράτησης (συγκράτησης) θα είναι:

$$t = \frac{V_a}{Q_d} = \frac{3890 \text{ m}^3}{1875 \text{ m}^3/\text{h}} = 2,07 \text{ ώρες (h)}.$$

β) Υπολογισμός απαιτούμενου οξυγόνου

Το συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο την ημέρα για τις ανθρακούχες και αζωτούχες ενώσεις υπολογίζεται από τον τύπο 7.45.

$$Q_d = a \frac{n\%}{100} \cdot L + K_{re} \cdot W + K_n N$$

-Χωρίς νιτροποίηση:

$$Q_d = 0,55 \times \frac{89,3}{100} \times 3.500 + 0,17 \times 11.667 = 3.702 \text{ Kg O}_2/\text{ημ.}$$



- Με νιτροποίηση (για $N=0,4 \text{ N}_2/\text{m}^3$ λυμάτων):

$$Q_d = 3.702 + 4,33 \times 15.000 \times 0,04 = 3.702 + 2.598 = 6.300 \text{ Kg O}_2/\text{ημ.}$$

7.4.6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης

Η δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (secondary sedimentation tank) χρησιμοποιείται μετά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων για την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων που προκύπτουν από την βιολογική δράση. Για την επιτυχή λειτουργία μιας δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης πρέπει να μελετάται προσεκτικά η μορφή, ο χρόνος συγκράτησης της λάσπης, η επιφανειακή φόρτιση και ο ρυθμός υπερχειλίσης των καθαρών λυμάτων.

Οι δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης είναι συνήθως ορθογωνικές ή κυκλικές. Οι κυκλικές δεξαμενές έχουν διάμετρο 3,5-60 m, οι πιο συνηθισμένες 10-30 m. Η ακτίνα της δεξαμενής δεν πρέπει να υπερβαίνει το πενταπλάσιο του υγρού βάθους ($r < 5\beta$).

Η τροφοδοσία γίνεται κεντρικά ή περιφερειακά. Κατά την κεντρική τροφοδοσία ο εσωτερικός κύλινδρος διανομής των λυμάτων έχει διάμετρο 15-20% της διαμέτρου της δεξαμενής και δεν βυθίζεται πάνω από 1m κάτω από την επιφάνεια, ώστε να μην αναταραχθεί η λάσπη που καθιζάνει τον πυθμένα. Η συλλογή της λάσπης γίνεται με περιστρεφόμενο μηχανισμό και είτε συγκεντρώνει την λάσπη σε κεντρικό υποδοχές, είτε την αναροφά από τον πυθμένα απ'ευθείας με ακροφύσια. Οι ορθογωνικές δεξαμενές κατασκευάζονται με μήκος 90m και πλάτος 24m. Το μήκος γενικά δεν υπερβαίνει το δεκαπλάσιο του βάθους ($l < 10\beta$).

Γενικά οι δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης μοιάζουν με τις αντίστοιχες πρωτοβάθμιας καθίζησης (βλέπε παράγραφο 6.2) με κυριότερες διαφορές το μικρότερο χώρο συγκέντρωσης της λάσπης στις δευτεροβάθμιες και τον συνεχή ρυθμό άντλησης της δραστικής λάσπης στις δευτεροβάθμιες (ανακυκλοφορία και απομάκρυνση της λάσπης).



ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5. Συνιστώμενα πρότυπα δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης (Recommended Standards for Sewage Works Great Lakes-Uppper Mississippi River Board of Sanitary Engineers, USA).

| Τύπος αερόβιας διεργασίας | Μέση παροχή σχεδιασμού Q (m ³ /ημ.) | Ελάχιστος χρόνος συγκράτησης (ώρες) | Μέγιστη επιφανειακή φόρτιση | |
|----------------------------------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| | | | $L_h = Q/F_K$ m ³ /m ² .h | m ³ /m ² .ημ. |
| 1. Συμβατική Τμηματικός αερισμός | <1900 | 3,0 | 1,0 | 24,5 |
| | 1900-5700 | 2,5 | 1,2 | 28,5 |
| | >5.700 | 2,0 | 1,3 | 22,5 |
| 2. Επαφή-σταθεροποίηση | <1900 | 3,6 | 0,8 | 20,5 |
| | 1900-5700 | 3,0 | 1,0 | 24,5 |
| | >5700 | 2,5 | 1,2 | 28,5 |
| 3. Παρατεταμένος αερισμός | <1900 | 4,0 | 0,5 | 12,0 |
| | 1900-5700 | 3,0 | 0,5 | 12,0 |
| | >5700 | 3,0 | 1,0 | 24,5 |

Στον πίνακα 7.5. δίνονται απο την βιβλιογραφία τα συνιστώμενα πρότυπα σχεδιασμού δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης για την απορροή δεξαμενής.

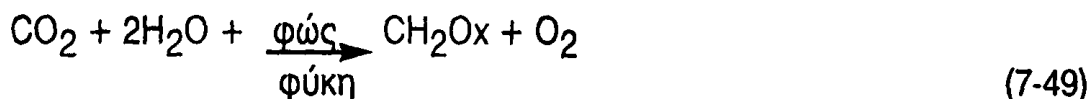
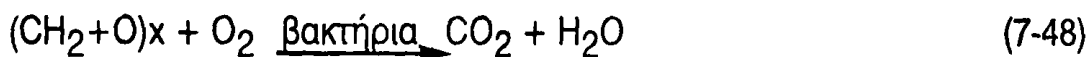
7.4.7. Δεξαμενές σταθεροποίησης

Οι δεξαμενές σταθεροποίησης είναι λεκάνες σχετικά μικρού βάθους με επίπεδο πυθμένα και χωμάτινα αναχώματα με μορφή κυκλική, τετραγωνική ή ορθογωνική (σχήμα 7.34). Ο αερισμός σ' αυτές γίνεται φυσικά με την διάχυση του ατμοσφαιρικού αέρα ή τεχνητά με επιφανειακούς αναμικτήρες (σχήμα 7.34β). Αρκετή ποσότητα οξυγόνου παρέχεται και απο την διαδικασία της φωτοσύνθεσης απο τα φύκη (algae), μέχρι το βάθος που φτάνει το φώς (σχήμα 7.34α).

α) Αερόβιες δεξαμενές. Οι δεξαμενές αυτές περιέχουν άλγη και βακτήρια σε αιώρηση που λειτουργούν αερόβια σ' ολόκληρο το βάθος τους. Τα βακτήρια



αποδομούν τις οργανικές ενώσεις και καταναλώνουν το διαλυμένο οξυγόνο με σύγχρονη παραγωγή CO_2 . Τα μικροφύκη χρησιμοποιούν το CO_2 σαν πηγή άνθρακα και με την βοήθεια της ενέργειας του φωτός συνθέτουν πιο απλές οργανικές ουσίες ελευθερώνοντας οξυγόνο για τα βακτήρια:



Οι αερόβιες δεξαμενές χρησιμοποιούνται με δύο παραλλαγές, α) τις αβαθείς (30-50cm) με έμφαση την παραγωγή των φυκών και την αυξημένη δράση τους, β) τις βαθιές (1,2-1,5m) με στόχο την αυξημένη παραγωγή οξυγόνου.

Η απόδοση των αερόβιων δεξαμενών είναι μεγάλη και φθάνει με 95% απομάκρυνση του BOD_5 (βλ.πίνακα 7.6). Εδώ όμως πρέπει να επισημανθεί ότι παρ'ότι αφαιρείται αρκετό BOD_5 στις αερόβιες δεξαμενές στην απορροή εμφανίζεται ενίοτε αυξημένο BOD_5 λόγω της δράσης των φυκών. Έτσι για την εξασφάλιση σταθερής μείωσης BOD_5 στην απορροή πρέπει να απομακρύνονται τα αιωρούμενα φύκη και μικροοργανισμοί.

β) Αναερόβιες δεξαμενές. Οι δεξαμενές αυτές είναι αναερόβιες σ'όλο το βάθος τους εκτός απο ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα. Έχουν βάθος 2,5-6m (μεγάλη τιμή του λόγου: όγκος: επιφάνεια) για να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες και η θερμική ενέργεια στο μικτό υγρό. Ο κλειστός τύπος αποτελεί δεξαμενή χώνευσης της λάσπης, που συλλέγεται απο τις δεξαμενές καθίζησης. Πλεονέκτημα των αναερόβιων δεξαμενών είναι το μικρό κόστος λειτουργίας και η ικανότητά τους να δέχονται μεγάλα οργανικά φορτία. Αντίθετα το σοβαρότερο μειονέκτημα των αναερόβιων δεξαμενών είναι η δυσσομία, γι'αυτό πρέπει να εγκαθίστανται τουλάχιστον 1 Km μακριά απο κατοικημένους χώρους, Η λειτουργία τους επίσης επηρεάζεται πάρα πολύ απο θερμοκρασιακές αλλαγές.

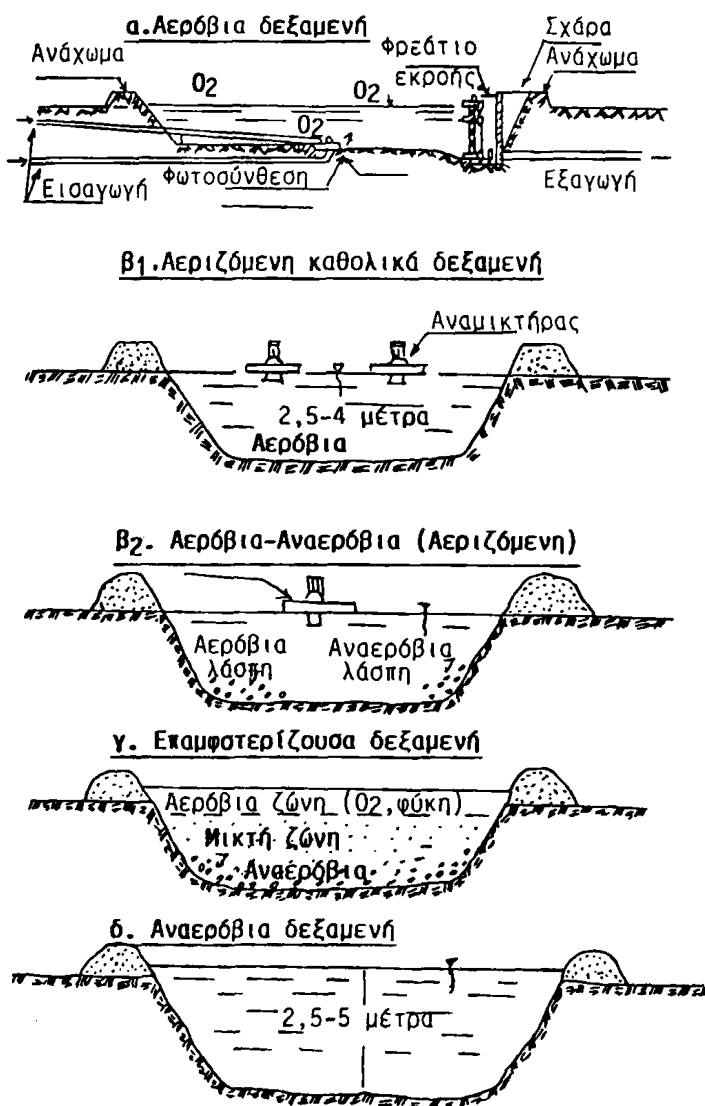
Η απόδοσή τους κυμαίνεται 30-80% ελάττωση του BOD_5 (Πίνακας 7.6).



7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

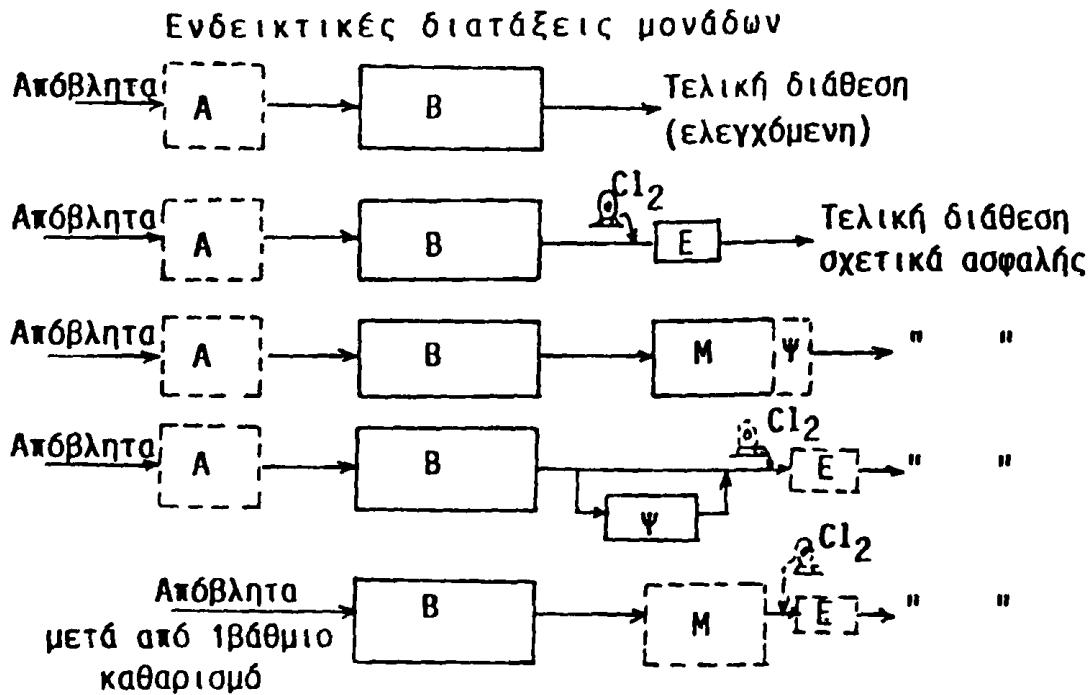
γ) Επαμφοτερίζουσες δεξαμενές. Οι δεξαμενές αυτές χαρακτηρίζονται και σαν αερόβιες-αναερόβιες και διακρίνουμε τρεις ζώνες βιολογικής δράσης (σχήμα 7.34).

- Η επιφανειακή αερόβια ζώνη
- Η αναερόβια ζώνη του πυθμένα και
- Η ενδιάμεση ζώνη, που είναι αερόβια και αναερόβια, και οι οργανικές ουσίες αποδομούνται απο επαμφοτερίζοντες (facultative) μικροοργανισμούς (σχήμα 7.35) Οι δεξαμενές αυτές είναι οι πιο συνηθισμένες δεξαμενές σταθεροποίησης και είναι πρακτικά μικτής βιολογικής δράσης.



Σχήμα 7.34. Τύπος δεξαμενών σταθεροποίησης.





Σχήμα 7.35. Συνδυασμοί και εφαρμογές δεξαμενών σταθεροποίησης (A=αναερόβια δεξαμενή, B=αερόβια ή μικτή, M=δεξαμενή ωρίμανσης, E=δεξαμενή χλωρίωσης, Ψ=δεξαμενή ψαριών, - - =προαιρετική διεργασία).

δ) Αεριζόμενες δεξαμενές. Οι αεριζόμενες δεξαμενές περιλαμβάνουν ένα σύστημα διάχυσης του αέρα ή με επιφανειακούς αναμικτήρες και διακρίνονται ανάλογα με τον ρυθμό ανάμιξης σε καθολικά αερόβιες, μικτές και παρατεταμένου αερισμού (βλέπε παράγραφο 7.4.4.).

Οι δεξαμενές σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται μεμονωμένα ή σε διάφορους συνδυασμούς για την επεξεργασία των βιομηχανικών και οικιακών αποβλήτων (σχήμα 7.35). Στον πίνακα 7.6. φαίνονται οι παράμετροι σχεδιασμού των δεξαμενών σταθεροποίησης και η απόδοσή τους, που προκύπτουν από την λειτουργία διαφόρων τύπων δεξαμενών. Είναι όμως γεγονός η ύπαρξη μεγάλων αποκλίσεων στις παραπάνω παραμέτρους από συγκρίσεις και αποτελέσματα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία.



ΠΙΝΑΚΑΣ 7.6. Παράμετροι σχεδιασμού και απόδοση δεξαμενών σταθεροποίησης.

| Παράμετρος | Είδος δεξαμενής | | | |
|---|-----------------|---------|-----------|------------|
| | Αερόβια | Μικτή | Αναερόβια | Αεριζόμενη |
| 1. Φορτίο, g BOD ₅ /m ² .ημ | 6,7-13,5 | 1,7-5,6 | 22,4-56 | - |
| 2. Βάθος, m | 0,4-1,2 | 2,0-2,7 | 2-1,20 | 2-2,45 |
| 3. Χρόνος συγκρ., ημ., | 10-35 | 7-30 | 2050 | 3-10 |
| 4. Θερμοκρασία °C | 20 | 20 | 30 | 20 |
| 5. Απόδοση, BOD ₅ %* | 80-95 | 80-95 | 50-85 | 80-95 |
| 6. Αιωρ.στερεά απορροής** | 140-340 | 160-400 | 80-160 | 260-300 |

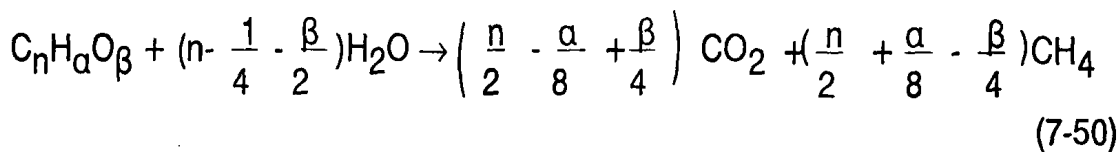
* mg/L

** Περιλαμβάνουν φύκη, μικροοργανισμούς και υπολείμματα απο τα εισερχόμενα αρχικά αιωρούμενα και βασιζονται σε εισερχόμενο διαλυτό BOD₅=200mg/L και εισερχόμενα αιωρούμενα στερεά = 200 mg/L.

7.5. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία

7.5.1. Αρχές αναερόβιας οξείδωσης

Η αναερόβια οξείδωση υπακούει στις ίδιες γενικές αρχές με την αερόβια οξείδωση (εξισώσεις (7-5), (7-6), (7-7) και (7-8)). Το μεθάνιο που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο υλικό για παραγωγή ενέργειας.



Σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης υπολογίζεται ότι απο 1Kg BOD₅ που οξειδώνεται αναερόβια παράγοντας περίπου 0,35 m³ μεθανίου με θερμογόνο δύναμη 36 KJ/J.

Η ταχύτητα παραγωγής του μεθανίου εξαρτάται απο την θερμοκρασία (σχήμα 7.36). Η βέλτιστες συνθήκες παραγωγής λαμβάνουν χώρα στους 35°C (μεσοφιλική χώνευση) και 55°C (θερμοφιλική χώνευση). Οι μεγάλες θερμοκρασίες γενικά, είναι πιο οικονομικές και γι'αυτό οι αναερόβιες δεξαμε-



νές χρησιμοποιούνται σε ζεστά κλίματα. Η παραγωγή του μεθανίου εκτιμάται από την παρακάτω σχέση:

$$G = 0,35 (L_r - 1,42 S_t) \quad (7-51)$$

όπου G = ο όγκος του παραγόμενου μεθανίου, m^3 /μονάδα χρόνου
 L_r = το απαιτούμενο BOD_5 , Kg /μονάδα χρόνου,
 S_t = μάζα της συσσωρευμένης λάσπης (αιωρούμενα στερεά)
 Kg /μονάδα χρόνου.

Η μάζα των πτητικών στερεών που παράγεται κατά την αναερόβια επεξεργασία δίνεται από την εξίσωση του Spee και McCarty (1964):

$$S_t = \frac{aL_r}{1 + bts} \quad (7-52)$$

όπου a = η μάζα των συντεθέντων πτητικών στερεών (VSS) ανά μονάδα απομακρυνόμενου BOD_5

b = σταθερά ενδογενούς αναπνοής

t_s = χρόνος κατακράτησης των στερεών στον αντιδραστήρα

$$t_s = \frac{[\text{μάζα των στερεών στον αντιδραστήρα}]}{[\text{ημερήσια συσσωμάτωση των στερεών}]}$$

7.5.2. Αναερόβια δεξαμενή

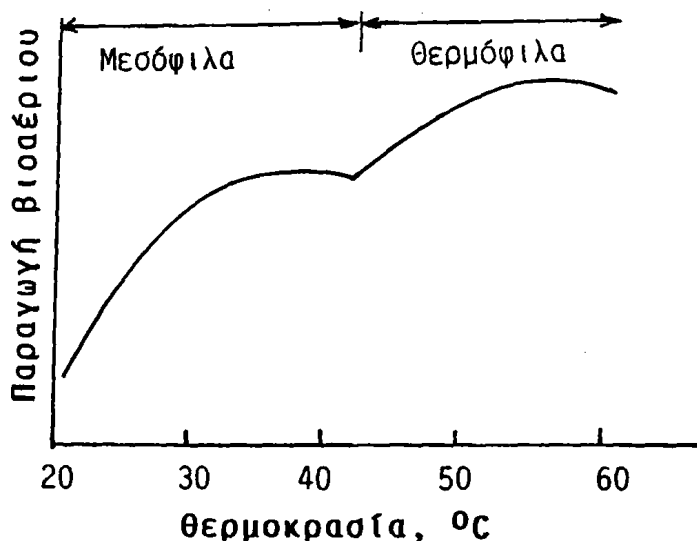
Η αναερόβια δεξαμενή τοποθετείται συνήθως πριν την αερόβια μικτή σαν προκαταρκτική επεξεργασία για την ελάττωση του οργανικού φορτίου και την βελτίωση των αποδόσεων στις εγκαταστάσεις καθαρισμού (σχήμα 7.37).

Η αναερόβια αποδόμηση στην δεξαμενή περιλαμβάνει:

- Υγροποίηση και παραγωγή οργανικών οξέων (παρ. 7.1β) και
- Παραγωγή μεθανίου

Ο χρόνος συγκρατήσεως των λυμάτων δεν πρέπει να είναι πάνω από 5 ημέρες, γιατί η δεξαμενή μπορεί να μετατραπεί σε επαμφοτερίζουσα. Στον πίνακα 7.7. δίνονται οι συνιστώμενοι χρόνοι συγκράτησης και οι αποδόσεις των αναερόβιων δεξαμενών σε διάφορες θερμοκρασίες.





Σχήμα 7.36. Επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή μεθανίου σε αναερόβια βιολογική επεξεργασία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.7. Βέλτιστοι χρόνοι συγκράτησης και απόδοσης αναερόβιων δεξαμενών.

| Θερμοκρασία Δεξαμενής, °C | Χρόνος συγκράτησης, ημέρες | Απόδοση % (ελάττωση BOD ₅) |
|------------------------------|-------------------------------|---|
| <10 | >5 | 0-10 |
| 10-15 | 4-5 | 30-40 |
| 15-20 | 2-3 | 40-50 |
| 20-25 | 1-2 | 40-60 |
| 25-30 | 1-2 | 60-80 |

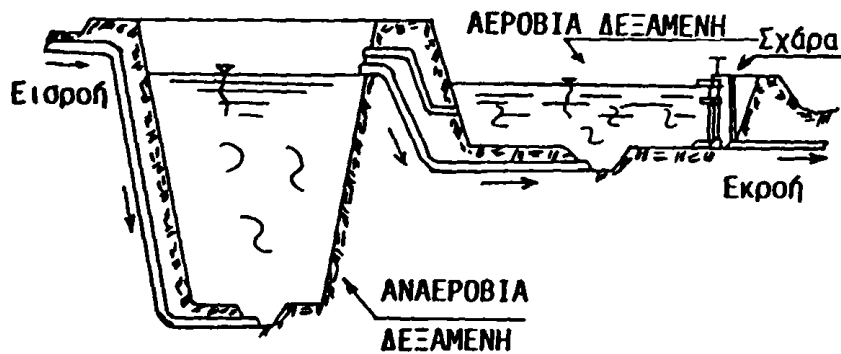
Ένα από τα πιο αποδοτικά αναερόβια συστήματα είναι η μονάδα επαφής (σχήμα 7.38) που αποτελείται από:

- Δεξαμενή εξίσωσης της ποιότητας
- Κλειστό χωνευτήρα (αντιδραστήρα) με ανάδευση, που τροφοδοτείται με σταθερή παροχή, ύστερα από προθέρμανση των αποβλήτων στους 35°C, με

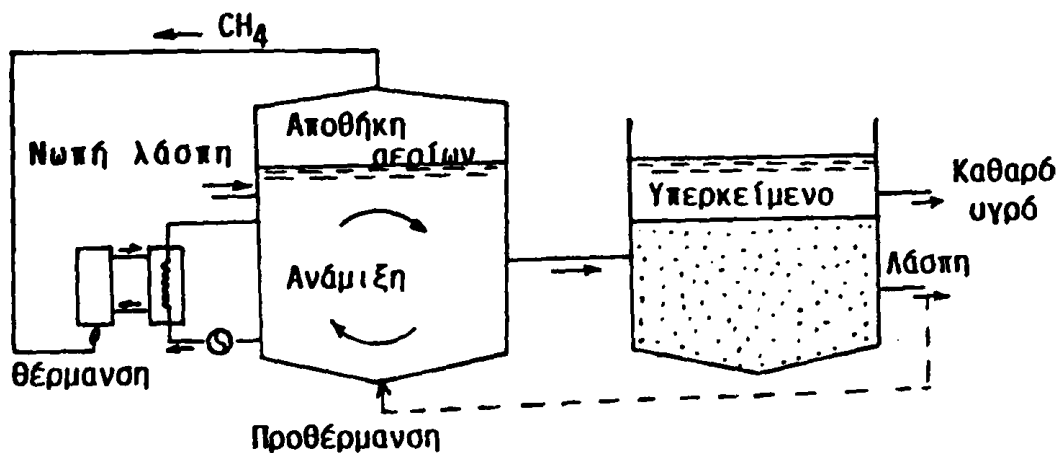
7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

χρόνο συγκράτησης περίπου 6-12 ώρες και συγκέντρωση MLSS (δραστική λάσπη) = 7.000-12.000 mg/L.

- Απαερωτή κενού για την αποθήκευση των παραγόμενων αερίων (CH_4 , H_2S , CO_2 , κ.τ.λ.)
- Δεξαμενή καθίζησης της λάσπης που ανακυκλοφορεί σαν ζύμη στον χωνευτήρα ($R=Q_r/Q$) = 3:1) ενώ η περίσσεια οδηγείται σε δεξαμενή διάθεσης.



Σχήμα 7.37. Συνδυασμός αναερόβιας και αερόβιας δεξαμενής.



Σχήμα 7.38. Τυπική μονάδα αερόβιας επαφής (conventional sludge digestion unit.)



Το παραγόμενο μίγμα των αερίων (βιοαέριο) οδηγείται σε δεξαμενή αποθήκευσης και μέρος του χρησιμοποιείται για την διατήρηση της θερμοκρασίας του χωνευτήρα στους 35°C. Σε μεγάλες μονάδες όπου οι ποσότητες του σχηματιζόμενου βιοαερίου είναι πολύ μεγάλες αυτό καίγεται και η παραγόμενη θερμότητα μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται για τις ανάγκες των εγκαταστάσεων καθαρισμού και το υπόλοιπο διατίθεται σε κεντρικό δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας.

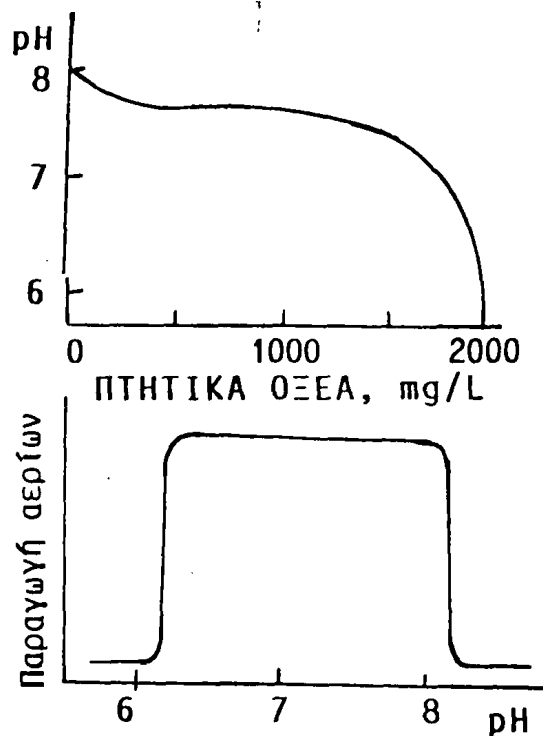
Οι παραπάνω εγκαταστάσεις μειώνουν σημαντικά το κόστος των επεξεργασμένων λυμάτων και βρίσκουν τα τελευταία χρόνια μεγάλες εφαρμογές σε αστικά λύματα πόλεων με πληθυσμό πάνω από 10.00 κατοίκους ή σε μεγάλες κτηνοτροφικές μονάδες. Η απόδοσή τους φθάνει 80%, ενώ σε συνδυασμό με την αερόβια επεξεργασία είναι 96-98% σε ελάττωση του BOD.

Ο συνδυασμός αναερόβιας (μονάδα επαφής) και αερόβιας επεξεργασίας έχει κατασκευασθεί πρόσφατα στις εγκαταστάσεις καθαρισμού των λυμάτων της πόλης Ιωαννίνων.

7.5.3. Λειτουργία αναερόβιου χωνευτήρα

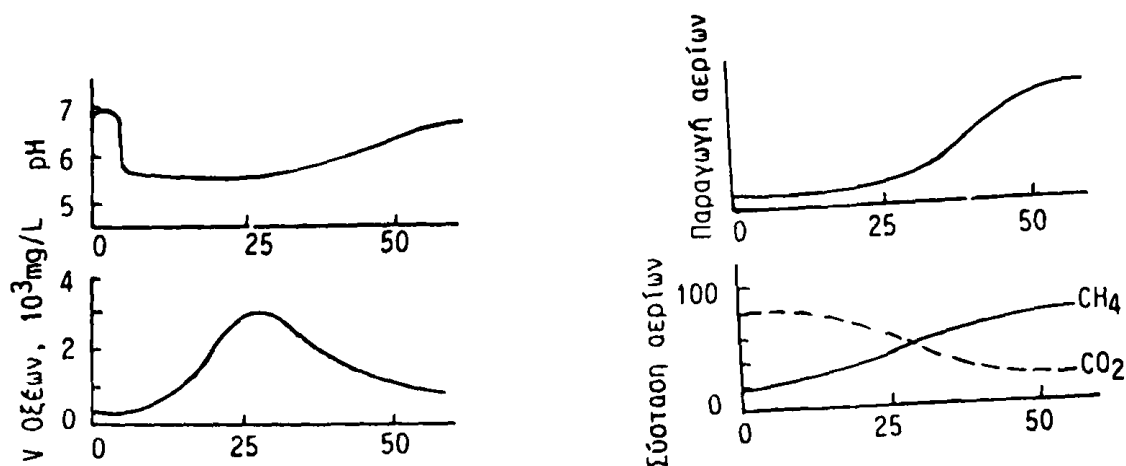
Η αναερόβια οξείδωση είναι πολύ ευαίσθητη στις αλλαγές των τιμών του pH και απαιτεί προσεκτικούς ελέγχους. Οι καλύτερες τιμές pH για την χώνευση είναι 6,5-7,5. Η εκτεταμένη παραγωγή πτητικών οξέων καταστρέφει τη ρυθμιστική ικανότητα της περιεχόμενης αλκαλικότητας της λάσπης και το αποτέλεσμα είναι η μείωση της παραγωγής των αερίων του βιοαερίου (Σχήμα 7.39).

Σχήμα 7.39. Επίδραση της παραγωγής πτητικών οξέων στην χώνευση (παραγωγή βιοαερίου).



Όπως φαίνεται απο το σχήμα αυτό η ρυθμιστική ικανότητα της αλκαλικότητας της λάσπης αντιμετωπίζει την παραγωγή ποσότητας των παραγόμενων πτητικών οξέων μέχρι τις συγκεντρώσεις 1500 mg/L. Πάνω όμως απο την συγκέντρωση των 2000 mg/L ο χωνευτήρας λειτουργεί προβληματικά.

Οι κυριότερες αλλαγές κατά την λειτουργία ενός απλού χωνευτήρα φαίνονται στο σχήμα 7.40. Η πρώτη πτώση της τιμής του pH του μικτού υγρού συμβαίνει λόγω της πολύ γρήγορης δράσης των βακτηρίων που σχηματίζουν οργανικά οξέα. Έτσι τα μεθανοπαράγωγα βακτήρια δεν εμφανίζουν στην περιοχή αυτή σημαντική παραγωγή μεθανίου. Η πρώτη αναερόβια αποδόμηση όμως αρχίζει όταν φτάσει στον χωνευτήρα μαγιά δραστηκής λάσπης απο το σύστημα ανακυκλοφορίας ή απο μια άλλη μονάδα και έτσι αίρεται η παρεμποδιστική επίδραση των οξέων στην παραγωγή μεθανίου.



Σχήμα 7.40. Λειτουργία και συμπεριφορά απλού συστήματος χωνευτήρα (αερόβια δεξαμενή επαφής).

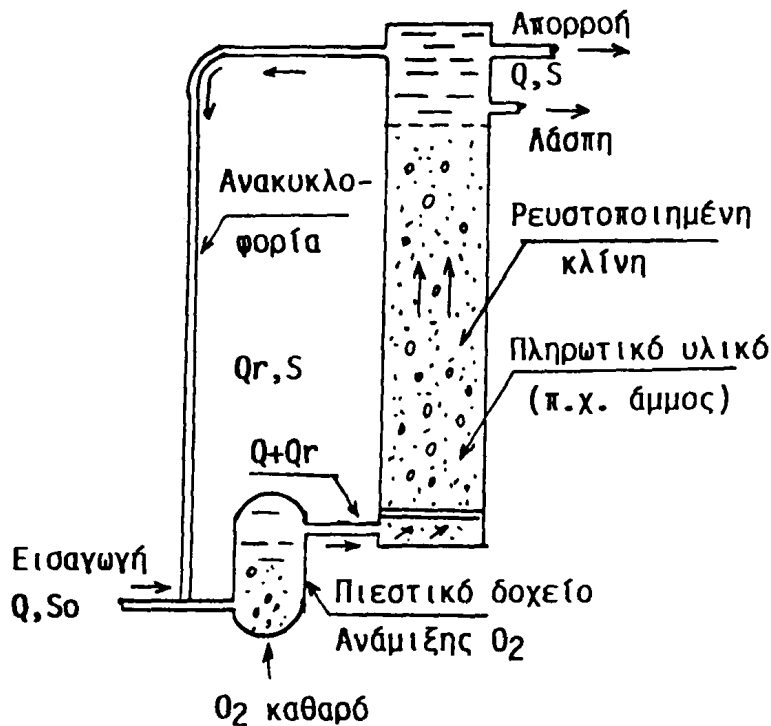
7.6 Ρευστοποιημένη βιολογική κλίνη

Η ρευστοποιημένη βιολογική κλίνη συνίσταται στην διέλευση των υγρών λυμάτων με ανοδική πορεία μέσα απο στρώμα κοκκώδους υλικού (συνήθως άμμου) με μεγάλη ταχύτητα, ώστε οι κόκκοι να αιωρούνται και το στρώμα να διογκωθεί αρκετά (~ 25%) και να ρευστοποιηθεί (σχήμα 7.41).

Η μέθοδος αυτή συνδυάζει την λειτουργία του χαλικοδιύλιστηρίου και της δραστηκής λάσπης και έχει βιολογική επιφάνεια 40πλάσια εκείνης του χα-



λικοδιύλιστηρίου. Έτσι μπορεί να δεχθεί μεγάλα οργανικά φορτία και συγκεντρώσεις βιολογικής λάσπης ($L_s=0,4$ (Kg BOD₅/Kg MLVSS ημ.)) Επι πλέον γίνεται σημαντική οικονομία χώρου και χρόνου.



Σχήμα 7.41. Διάταξη ρευστοποιημένης βιολογικής κλίνης.

7.7. Προβλήματα

1) Εγκατάσταση βιολογικής λάσπης επεξεργάζεται φορτίο λυμάτων 3000mg/L MLVSS το οποίο εκτιμάται ότι αποτελείται από 1000mg/L BOD₅ και 350mg/L VSS τα οποία είναι 90% βιοαποδομήσιμα. Η εκροή των εγκαταστάσεων δίνει λύματα με 30mg/L BOD₅ και 20mg/L VSS. Να υπολογισθεί το ημερήσιο VSS (λάσπη) που συσσωρεύεται και το οξυγόνο που απαιτείται για μια ροή 0,1 m³/sec εαν η σταθερά σύνθεσης των μικροοργανισμών είναι $a=0,55$ και η ενδογενής σταθερά της αναπνοής $b=0,15$ (862Kg/ημ., 8778 Kg/ημ.).

2) Αναλύσεις σε εγκατάσταση δραστηκής λάσπης έδειξαν MLSS 4500 mg/L και στερεά που κατακάθονται σε 30 min 25%. Η εγκατάσταση επεξεργάζεται από-

7. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ)

βλητα με 300mg/L SS και έχει ροή $0,1\text{m}^3/\text{sec}$. Η χωρητικότητα της δεξαμενής αερισμού είναι 2500m^3 . Η ταχύτητα σχηματισμού λάσπης είναι $100\text{m}^3/\text{ημ.}$, με VSS 15.000mg/L . Να υπολογισθούν τα SVI, η ηλικία της λάσπης, και ο χρόνος συγκρατήσεως της λάσπης ($55,5$, $4,33$ ημ., $7,5$ ημ.)

3) Αναερόβιος χωνευτήρας απομακρύνει κατά 90% το BOD_5 για παροχή λυμάτων $100\text{m}^3/\text{ημ.}$ με φορτίο BOD_5 3.500mg/L . Ο χρόνος συγκράτησης των στερεών είναι 20 ημέρες. Να υπολογισθούν η ημερήσια συσσώρευση στρεών (λάσπης) και η ημερήσια παραγωγή αερίων. Η σταθερά σύνθεσης είναι $a=0,1$ και η σταθερά ενδογενούς αναπνοής $b=0,01$ ($28,6\text{Kg}$, 96m^3).

4) Σε εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού παράγονται στην αναερόβια δεξαμενή 250m^3 λάσπης ημερησίως. Η λάσπη αυτή αποτελείται απο στερεά 5% και πτητικά υλικά 65% σε σχέση με τα ολικά στερεά. Να προσδιορισθεί η χωρητικότητα της αναερόβιας δεξαμενής που απαιτείται για ένα φορτίο εισόδου $0,75\text{ Kg VS/m}^3\cdot\text{ημ.}$, και να υπολογισθεί ο χρόνος συγκράτησης της λάσπης (11.000m^3 , 44 ημ.).



Βιβλιογραφία

- Albanis, T.A, P.J.Pomonis, and A.T.Sdoukos**, "Factors influencing the pesticide movement in sols and modes used to describe it" in the "Modelling in the Environmental Chemistry", ed S.E.Jorgense, Elsevier, Amsterdam 1991.
- Βαβίζος, Γ.**, "Βιολογικός Καθαρισμός", ΕΛΚΕΠΑ, Αθήνα 1989.
- Eckenfelder, W.W.Jr**, "Industrial Water Pollution Control, Mc Graw-Hill, N.York 1966, pp.134-216.
- EPA**, "Oxygen activated sludge wastewater Engineering Treatment, Disposal Mc.Graw-Hill Book Co., N.York 1979.
- Jorgensen, S.E.**, and J.Jonson, "Principles of Environmental Science and Technology", Elsevier, Amsterdam 1981.
- L'Hermite, P.** "Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes", ed., Commision of the European Communities, Pb., Elsevier London, 1990.
- Lovenspiel** "Interpretation of Batch Reactor Data" in Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, New York 1972
- Μαρκαντωνάτος, Μ.**, "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1986.
- Metcalf and Eddy**, "Waste water Engineering Treatment, Disposal" Mc.Graw-Hill Book Co., N.York 1979.
- Παπαδάκης, Ι.Α.**, "Στοιχεία Εφηρμοσμένης Μικροβιολογίας εις την Δημόσιαν Υγιεινή, Αθήνα. (1969)
- Σδούκος Α., και Φ.Ι.Πομώνης**, "Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας", Κεφάλαιο 3, Ιωάννινα 1983.
- Speece, R.E., and McCarty, P.L.**, "Nutrient requiremens and biological solids accumulation in anaerobic digestion, In advances Watter Pollutin Research, Proc. 1st Intern.Conf.Water Pollution Res. Vol 2, Pergamon Press, New work 1964.
- Tebbut, T.H.Y. and Christoulas, D.G.**, "Performance Studies on a pilot-Scale activated sludge pant", Wat. Pollut. Control, 74(1975), 701.
- Winkler M.**, "Biological Treatment", E.Horwood Phs, Chichester (England) 1981.



8. ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ)

8.1. Γενικά

Η χημική επεξεργασία των λυμάτων περιλαμβάνει διεργασίες που εφαρμόζονται μεμονομένα ή σε συνδυασμό με διεργασίες του πρωτοβάθμιου και του βιολογικού καθαρισμού.

Οι πιο συνηθισμένες διεργασίες είναι:

- Χημική κατακρήμνιση
- Προσρόφηση
- Ιονταλλαγή
- Μεταφορά αερίων
- Απολύμανση
- Διεργασίες μεμβρανών
- Ηλεκτροδιάλυση
- Καύση, κ.ά.

Οι διεργασίες αυτές δεν έχουν όλες καθαρά χημικό χαρακτήρα αλλά συσχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με χημικές ή φυσικοχημικές δράσεις. Η χημική κατακρήμνιση, σε συνδυασμό με την καθίζηση (βλέπε κεφάλαιο 6.3) αποτελεί την βάση για τον δευτεροβάθμιο καθαρισμό. Έχει εφαρμοσθεί αρκετά στο παρελθόν για την απομάκρυνση των φωσφορικών.

Οι άλλες διεργασίες έχουν υποβοηθητικό ρόλο και χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων και τοξικών διαλυμένων ουσιών. Η προσρόφηση εξασφαλίζει την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα πόσιμα νερά. Η απολύμανση συμβάλει στην μείωση του μικροβιακού φορτίου του νερού αλλά και στον έλεγχο των οσμών.

Η καύση εφαρμόζεται στην επεξεργασία της λάσπης που περιέχει πολλά



οργανικά. Η εναλλαγή ιόντων, η ηλεκτροδιάλυση κ.ά. εφαρμόζονται σε ειδικές περιπτώσεις για την απομάκρυνση ιδιαίτερων ανεπιθύμητων ή τοξικών ουσιών.

Η ταχύτητα των αντιδράσεων κατά την επεξεργασία καθαρισμού είναι βασικός παράγοντας για τον σχεδιασμό των μονάδων. Η ολοκλήρωση των αντιδράσεων μέχρι την κατάσταση ισορροπίας συνήθως απαιτεί πολύ χρόνο γι'αυτό ο σχεδιασμός των μονάδων γίνεται με βάση την αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων ώστε να ολοκληρώνονται σε εύλογους χρόνους (απομάκρυνση BOD₅, χώνευση λάσπης κ.λ.π.).

Η τάξη μιας αντίδρασης προσδιορίζει τελικά και τον ρυθμό της. Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων. Για κάθε αύξηση κατά 10°C η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων διπλασιάζεται (για τις βιολογικές αντιδράσεις η ταχύτητα διπλασιάζεται κάθε 10-15°C, στην περιοχή 5-35°C). Η μαθηματική έκφραση της μεταβολής της ταχύτητας k για τις χημικές αντιδράσεις δίνεται από την εξίσωση Van Hoff-Arrhenius:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (8-1)$$

όπου: k = η σταθερά της ταχύτητας

T = η απόλυτη θερμοκρασία, °K

R = σταθερά των τέλειων αερίων (1,987 cal/°K.mol)

E = ενέργεια ενεργοποίησης

Με ολοκλήρωση μεταξύ των ορίων T_1 και T_2 προκύπτει:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (8-2)$$

Οι τιμές του E στην περίπτωση επεξεργασίας αποβλήτων κυμαίνονται από $E=2.000-20.000$ cal/mol. Επειδή οι περισσότερες διεργασίες γίνονται στις θερμοκρασίες του περιβάλλοντος η τιμή της παράστασης $(E/RT_1 T_2)$ λαμβάνεται για τις πρακτικές εφαρμογές ίση με C οπότε η (8-2) γράφεται:



$$\ln \frac{k_2}{k_1} = C (T_2 - T_1) \quad (8-3)$$

$$\text{ή} \quad k_2 = k_1 e^{C(T_2 - T_1)} \quad (8-4)$$

Η σχέση αυτή χρησιμοποιείται στην μηχανική επεξεργασία λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για την προσαρμογή των τιμών σε διαφορετικές συνθήκες. Θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι ο παράγοντας $C = E/RT_1T_2$ δεν είναι σταθερός σ'όλες τις περιοχές των θερμοκρασιών και χρειάζεται να γίνει κατάλληλη εκλογή μιας μέσης τιμής.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.1. Να βρεθεί η τάξη και η σταθερά της ταχύτητας μιας διεργασίας για την οποία υπάρχουν τα παρακάτω εργαστηριακά αποτελέσματα:

| | | | | | | | | |
|----------------------------|-----|-----|-------|-----|----|------|----|----|
| Χρόνος (Ημέρες): | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Συγκέντρωση ουσίας (mg/L): | 220 | 175 | 141,2 | 112 | 90 | 70,6 | 56 | 45 |

Λύση

Εφαρμόζεται δοκιμαστικά εξίσωση πρώτης τάξης:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad \text{ή} \quad \ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 t \quad (8-5)$$

όπου: C = συγκέντρωση ισορροπίας

C_0 = αρχική συγκέντρωση ($t=0$)

C_t = συγκέντρωση σε χρόνο t

k_1 = σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

Απο την εφαρμογή προκύπτει:



| Χρόνος t | C_t/C_0 | $\ln C_t/C_0$ | k_1 , ημέρα ⁻¹ |
|----------|-----------|---------------|-----------------------------|
| 0 | 1,00 | 0,000 | - |
| 1 | 0,80 | -0,223 | -0,223 |
| 2 | 0,64 | -0,446 | -0,223 |
| 3 | 0,51 | -0,673 | -0,224 |
| 4 | 0,41 | -0,892 | -0,223 |
| 5 | 0,32 | -1,140 | -0,228 |
| 6 | 0,25 | -1,386 | -0,231 |
| 7 | 0,20 | -1,610 | -0,231 |

Μέσος όρος $k_1 = -0,226$ ημ.⁻¹

Εφ'όσον οι τιμές του k_1 είναι περίπου ίδιες, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης με σταθερά ταχύτητας $k_1 = -0,226$ ημ.⁻¹ (η αρνητική τιμή σημαίνει μείωση της συγκέντρωσης με τον χρόνο).

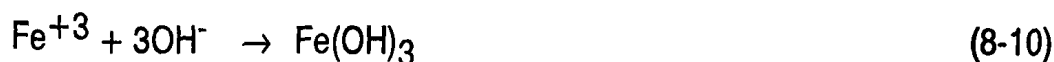
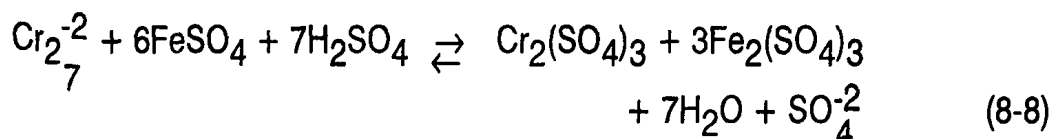
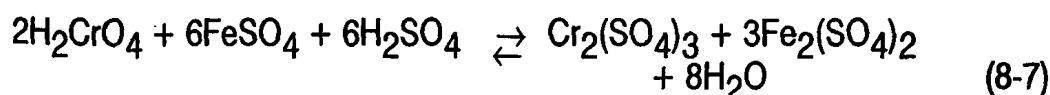
8.2. Χημική κατακρήμνιση (Chemical Precipitation)

Η απλή καθίζηση σε συνδυασμό με την κροκίδωση και συσσωμάτωση απομακρύνει τα αιωρούμενα κολοειδή σωματίδια με βασική κινητήρια δύναμη το βάρος των συσσωμάτων, όπως αναπτύχθηκε εκτενώς στο κεφάλαιο 6.3. Η χημική κατακρήμνιση χρησιμοποιείται για την καταβύθιση διαλυτών κυρίως ανόργανων ενώσεων. Η μέθοδος έχει βρεί εφαρμογές στην επεξεργασία των λυμάτων απο το προηγούμενο αιώνα (Αγγλία 1870, ΗΠΑ 1890) με χρήση κυρίως ασβέστη, συνήθως σε συνδυασμό με άλλες χημικές ουσίες (υποχλωριώδες ασβέστιο ή νάτριο, θειϊκό αργίλιο κ.λ.π.). Με την ανάπτυξη όμως των βιολογικών μεθόδων καθαρισμού η μέθοδος εγκαταλείφθηκε προσωρινά για να υπάρξει ανανεωμένο ενδιαφέρον για την χημική επεξεργασία ειδικών περιπτώσεων και για την απομάκρυνση των παραγόντων ευτροφισμού (αζώτου και φωσφόρου).

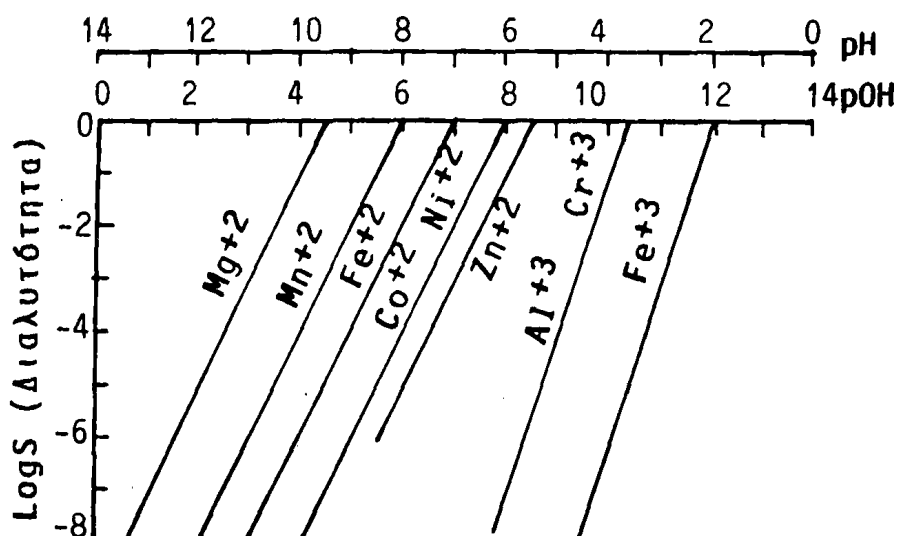
Κατά την χημική κατακρήμνιση η απομάκρυνση των διαλυτών ανόργανων ουσιών επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων με τα οποία οι διαλυτοί ρυπαντές μετατρέπονται σε αδιάλυτες μορφές που μπορούν να συσσωματωθούν και να απομακρυνθούν μετά την κατακάθισή τους. Η ένταση της απομάκρυνσης εξαρτάται απο την διαλυτότητα των προϊόντων η οποία καθορίζεται απο παράγοντες όπως το pH και η θερμοκρασία.



Η χημική κατακρήμνιση χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθαρισμό βιομηχανικών αποβλήτων από τοξικά μέταλλα (βαρέα μέταλλα). Μια από τις πιο συνηθισμένες εφαρμογές είναι η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{+6}) το οποίο είναι τοξικό και καρκινογόνο. Με την προσθήκη θειϊκού σιδήρου και ασβεστίου το χρώμιο ανάγεται στην τρισθενή μορφή η οποία κατακρημνίζεται σαν αδιάλυτο υδροξείδιο.



Οι αντιδράσεις (8-6) (8-7) και (8-8) λαμβάνουν χώρα γρήγορα σε pH κάτω του 3.



Σχήμα 8.1. Log διαλυτότητας διαφόρων μεταλλικών ιόντων σε σχέση με τα pH και pOH.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1. Τιμές του pK σε θερμοκρασία 20°C για διάφορα υδροξειδία μετάλλων ($pK_s = -\log K_s$ όπου $K_s = [Me^{+Z}] [OH^-]^Z$).

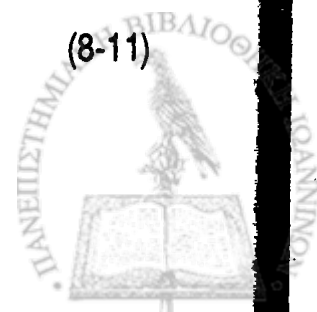
| Υδροξειδία | Z=φορτίο μεταλλικού ιόντος | pK |
|----------------------------|----------------------------|-----|
| AgOH(1/2Ag ₂ O) | 1 | 7,7 |
| Cu(OH) ₂ | 2 | 20 |
| Zn(OH) ₂ | 2 | 17 |
| Ni(OH) ₂ | 2 | 15 |
| Co(OH) ₂ | 2 | 15 |
| Fe(OH) ₂ | 2 | 15 |
| Mn(OH) ₂ | 2 | 13 |
| Cd(OH) ₂ | 2 | 14 |
| Mg(OH) ₂ | 2 | 11 |
| Ca(OH) ₂ | 2 | 5,4 |
| Al(OH) ₃ | 3 | 32 |
| Cr(OH) ₃ | 3 | 32 |

Απο την διαλυτότητα των υδροξειδίων είναι δυνατόν να βρεθεί η τιμή του pH για την οποία θα αρχίσει η κατακρύμνιση. Στο σχήμα 8.1 φαίνονται οι διαλυτότητες των ιόντων μετάλλων σε διάφορες τιμές pH. Για παράδειγμα σε pH=6,0 η συγκέντρωση του Cr⁺³ είναι 10⁻⁶ M. Η ίδια συγκέντρωση για το Zn⁺² εμφανίζεται σε pH=8,0. Όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα τα ιόντα των μετάλλων με ίδιο σθένος (Al⁺³, Cr⁺³) (Mg⁺², Mn⁺², Zn⁺² κ.ά.) έχουν την ίδια κλίση γραμμών (διαλυτότητα έναντι του pH). Στον πίνακα 8.1 δίνονται οι διαλυτότητες του παραγόμενων υδροξειδίων διαφόρων μετάλλων.

Με βάση την διαλυτότητα των υδροξυ-παραγώγων (σχήμα 8.1) είναι δυνατόν να βρεθεί ένα σημείο δια του οποίου διέρχεται η γραμμική σχέση μεταξύ log C και pH ή P_{OH}. Για παράδειγμα για την διαλυτότητα του υδροξειδίου του σιδήρου (II), η οποία είναι 10⁻¹⁵, έχουμε:

$$[Fe^{+2}] \times [OH^{-2}] = 10^{-5}$$

(8-11)



Η γραμμή θα διέρχεται από το σημείο $-\log C=5$ και $pOH=5$ (C =συγκέντρωση του Fe^{+2}), αφού $(10^{-5})^3 = 10^{-15}$.

Στον πίνακα 8.2 δίνονται οι τιμές του pH στις οποίες η διαλυτότητα είναι 10mg/L ή μικρότερη για το μεταλλικό ιόν και 1mg/L η μικρότερη αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2. Ενδεικτικές τιμές του pH για διαλυτότητα μεταλλικών ιόντων σε συγκεντρώσεις 10mg/L και 1mg/L.

| Μεταλικό ιόν | Διαλυτότητα | |
|------------------|-------------|-------|
| | <10mg/L | 1mg/L |
| Mg ⁺² | 11,5 | 12,0 |
| Mn ⁺² | 10,1 | 10,6 |
| Fe ⁺² | 8,9 | 9,4 |
| Ni ⁺² | 7,8 | 8,3 |
| Co ⁺² | 7,8 | 8,3 |
| Zn ⁺² | 7,2 | 7,7 |
| Cr ⁺³ | 5,1 | 5,4 |
| Al ⁺³ | 5,0 | 5,3 |
| Fe ⁺³ | 3,2 | 3,5 |

Για την ικανοποιητική απόδοση της κατακρήμνισης είναι απαραίτητο να χρησιμοποιείται η σωστή δόση αντιδραστηρίων. Το υδροξείδιο του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$) θεωρείται το πιο ιδανικό αντιδραστήριο για τον σχηματισμό υδροξειδίων των μετάλλων και είναι το πιο φθηνό.

Για την αναγωγή του Cr^{+6} σε Cr^{+3} θεωρητικά αιτούμενα άτομα του Fe φαίνονται και στις εξισώσεις (8-6) και (8-7), στην πράξη όμως απαιτούνται 5-6 ιόντα Fe^{+2} για κάθε Cr^{+6} .

Ένα χαρακτηριστικό της κατακρήμνισης είναι η παραγωγή σχετικά μεγάλου όγκου λάσπης. Η κροκίδωση λαμβάνει χώρα συνήθως με την προσθήκη του χημικού αντιδραστηρίου και προ της κατακάθισης. Εάν το σύστημα επεξεργασίας πρέπει να καθαρίσει σε 24 ώρες λιγότερα από 100m³ λυμάτων, εί-



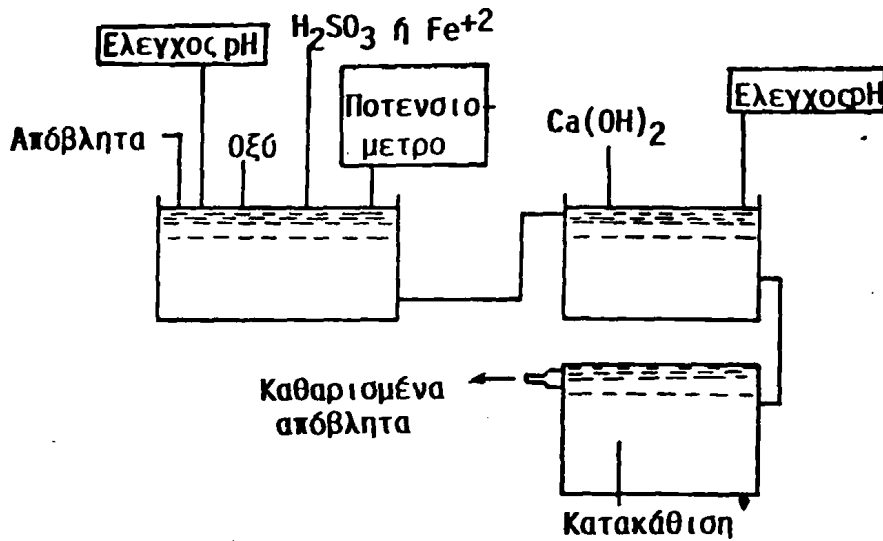
ναί προτιμητέο να είναι συνεχούς λειτουργίας. Στην περίπτωση αυτή το σύστημα αποτελείται από δύο αναδευόμενες δεξαμενές. Τα λύματα εισέρχονται στην μία δεξαμενή όταν η άλλη λειτουργεί. Ειδικότερα για τα χρωμικά η διεργασία περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- 1) Προσδιορίζεται η συγκέντρωση των χρωμικών και του απαιτούμενου οξέος για να ρυθμιστεί το pH κάτω από 2.0.
- 2) Προστίθενται οι προσδιορισθείσες ποσότητες χρωμικών και οξέος στο σύστημα ανάδευσης.
- 3) Το σύστημα αναδύεται για 20-30 min.
- 4) Προσδιορίζεται η ποσότητα των χρωμικών που παραμένουν στο διάλυμα και ελέγχεται το pH. Εάν τα χρωμικά παραμένουν τότε απαιτείται επιπλέον οξίνιση και σ'αυτή την περίπτωση το σύστημα αναδύεται επιπλέον 10-30 min.
- 5) Υπολογίζεται το ποσό του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που απαιτείται για την κατακρήμνιση. Εάν υπάρχουν στο διάλυμα Cr^{+3} τότε απαιτείται ρύθμιση του pH=8-9,5.
- 6) Ακολουθεί συσσωμάτωση για 10-30 min.
- 7) Κατακάθιση για 3-8 ώρες
- 8) Τα καθαρά λύματα αποχετεύονται. Η λάσπη συμπυκνώνεται επι πλέον με φιλτράρισμα ή φυγοκέντρωση.

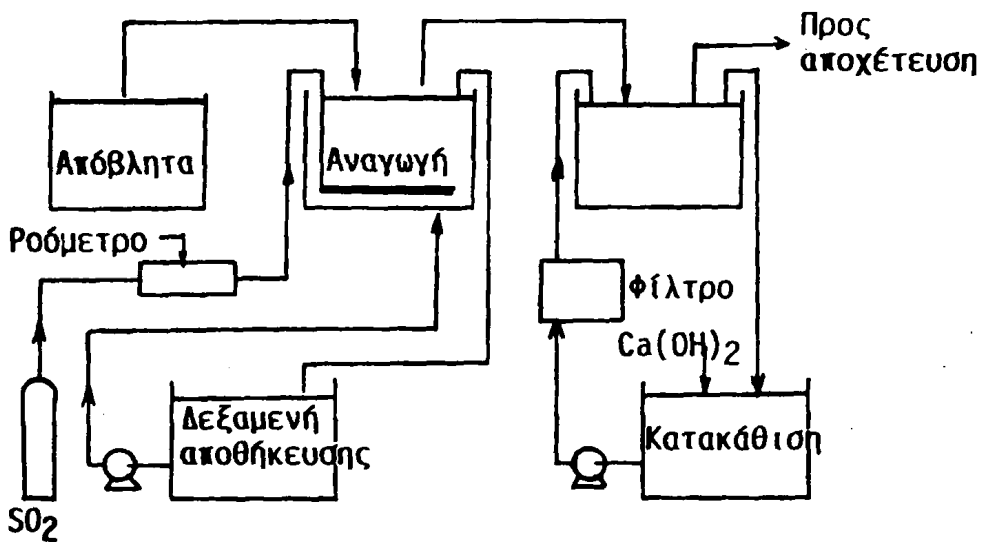
Τα στάδια 1-5 μπορούν να παραλειφθούν εάν δεν υπάρχουν χρωμικά ιόντα στο αιώρημα αλλά απ'ευθείας μεταλλικά ιόντα. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου που βρίσκεται στα απόβλητα υπο την μορφή CrO_3 ή $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, γίνεται σε μικρές τιμές pH με την προσθήκη ιόντων Fe^{+2} και λαμβάνει χώρα για μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου πάνω 20.000 ppm.

Για περιπτώσεις που ο όγκος των λυμάτων υπερβαίνει τα 100m^3 σε 24 ώρες οι εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται είναι της μορφής που φαίνεται στο σχήμα 8.2. Η εγκατάσταση αυτή περιλαμβάνει αναγωγή των CrO_3 σε Cr^{+3} . Ποτενσιόμετρο και pHμετρο χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της προσθήκης οξέος (H_2SO_4) και αναγωγικού αντιδραστηρίου. Τα όργανα αυτά συνδυάζονται και με αυτόματη συσκευή δοσιμετρίας. Συνολικά η εγκατάσταση περιλαμβάνει δεξαμενή αντίδρασης, δεξαμενή συσσωμάτωσης και δεξαμενή κατακάθισης. Συνήθως η κατακάθιση απαιτεί 24 ώρες.





Σχήμα 8.2. Διάγραμμα ροής εγκατάστασης κατακρήμνισης μεταλλικών ιόντων.



Σχήμα 8.3. Το σύστημα του Lancy.

Οι διατάξεις συνεχούς λειτουργίας για λύματα που περιέχουν χρωμικά καλούνται συστήματα του Lancy (σχήμα 8.3). Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει δεξαμενή ανακύκλωσης συνδεδεμένη με την δεξαμενή αναγωγής καθώς και με την δεξαμενή καταβύθισης. Το φιλτράρισμα της λάσπης είναι συνεχές και δίνει 20-35% ξηρό υλικό.

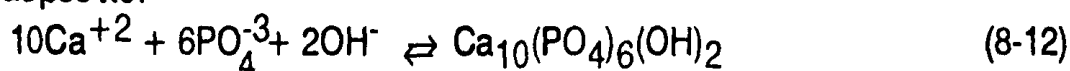


8.2.1. Απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου

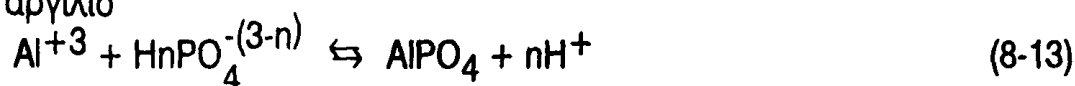
Η απομάκρυνση των ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου από την τελική απορροή των λυμάτων επιβάλλεται πολλές φορές για την αντιμετώπιση του ευτροφισμού (βλέπε κεφάλαιο 2.8). Ένας από τους τρόπους απομάκρυνσης του αζώτου είναι η μέθοδος της απονιτροποίησης, αν το άζωτο βρίσκεται με την μορφή νιτρικών ή της νιτροποίησης-απονιτροποίησης, αν είναι με την μορφή αμμωνίας.

Η αφαίρεση του φωσφόρου γίνεται με χημική κατακρήμνιση χρησιμοποιώντας πολυασθενή ιόντα μετάλλων όπως:

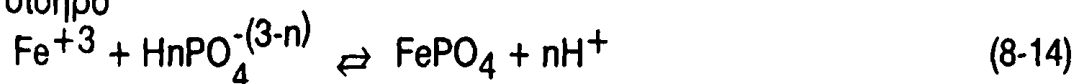
-Με ασβέστιο:



-Με αργίλιο



-Με σίδηρο

**8.2.2. Αποσκλήρυνση του νερού (Water softening)**

Μία από τις ευρείες χρήσεις της χημικής κατακρήμνισης είναι η αποσκλήρυνση του νερού. Τα "σκληρά" νερά περιέχουν σημαντικά ποσά ασβεστίου και μαγνησίου και απαιτούν αποσκλήρυνση (απομάκρυνση των ιόντων αυτών) ώστε να γίνουν κατάλληλα για τις διεργασίες της πλύσης και μεταφοράς θερμότητας. Τα πόσιμα νερά με 75 mg/L σκληρότητα (σαν CaCO_3) θεωρούνται συνήθως μαλακά, αλλά τα επιφανειακά νερά και αρκετά υπόγεια νερά έχουν σκληρότητα αρκετών εκατοντάδων mg/L. Οι απαιτήσεις για την αποσκλήρυνση του νερού απαιτούν και συνδυασμό του κόστους και της ευκολίας μαζί με τον παράγοντα της υγείας. Πρακτικά είναι ασύμφορη η απομάκρυνση σκληρότητας πάνω από 1000 mg/L.

Κανονικά η σκληρότητα εκφράζεται σαν ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) αν και η χημική ανάλυση ιδιαίτερων ιόντων αναφέρεται στην συγκέντρωση των ιόντων. Έτσι είναι αναγκαίο τα αναλυτικά αποτελέσματα να μετατρέπονται ως προς ένα κοινό δείκτη.



$$X \text{ mg/L σαν } \text{CaCO}_3 = X \text{ mg/L} \cdot \frac{\text{gr-eq } \text{CaCO}_3}{\text{gr-eq } X} \quad (8-15)$$

όπου X είναι ένα ιόν ή μία ρίζα.

Έτσι για παράδειγμα σε μια τυπική ανάλυση του νερού μπορούν να γίνουν οι παρακάτω μετατροπές:

$$40 \text{ mg/L } \text{Ca}^{+2} \cdot \frac{50}{20.04} = 99,0 \text{ mg/L σαν } \text{CaCO}_3$$

$$24 \text{ mg/L } \text{Mg}^{+2} \cdot \frac{50}{12.16} = 98,5 \text{ mg/L σαν } \text{CaCO}_3$$

$$9,2 \text{ mg/L } \text{Na}^{+2} \cdot \frac{50}{23} = 20,0 \text{ mg/L σαν } \text{CaCO}_3$$

$$183 \text{ mg/L } \text{HCO}_3^- \cdot \frac{50}{61} = 150,0 \text{ mg/L σαν } \text{CaCO}_3$$

$$57,5 \text{ mg/L } \text{SO}_4^{-2} \cdot \frac{50}{48} = 58,0 \text{ mg/L σαν } \text{CaCO}_3$$

$$7 \text{ mg/L } \text{Cl}^- \cdot \frac{50}{35.5} = 9,5 \text{ mg/L σαν } \text{CaCO}_3$$

| | | | |
|-------------------------------|-----|-------------------------------|-----------------|
| 0 | 99 | 197,5 | 217,5 |
| Ca ⁺² | | Mg ⁺² | Na ⁺ |
| HCO ₃ ⁻ | | SO ₄ ⁻² | Cl ⁻ |
| 0 | 150 | 208 | 217,5 |

Σκληρότητα σαν CaCO₃

Ολική σκληρότητα=197,5 mg / L

Σκληρότητα ανθρακικών=150 mg/L

Σχήμα 8.4. Σύνθεση περιεχόμενων ιόντων εκφρασμένων σαν CaCO₃ σε υδατικό δείγμα.



Για την πιο πάνω περίπτωση το σύνολο των κατιόντων καθώς και το άθροισμα ανιόντων είναι 217,5 mg/L. Έτσι η σύνθεση των περιεχομένων ιόντων μπορεί να αποδοθεί παραστατικά όπως φαίνεται στο σχήμα 8.4.

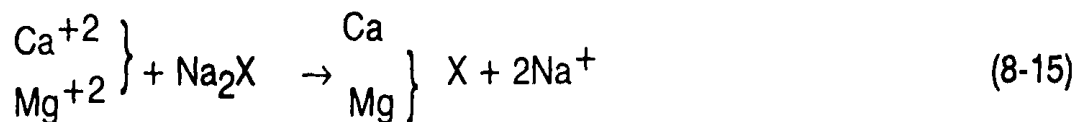
Η κατακρήμνιση βασίζεται στην μετατροπή των διαλυτών μορφών σε αδιάλυτες οπότε ακολουθεί συσσωμάτωση και κατακάθιση.

8.3. Ανταλλαγή ιόντων (ion exchange)

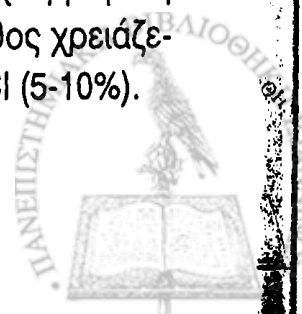
8.3.1. Γενικά

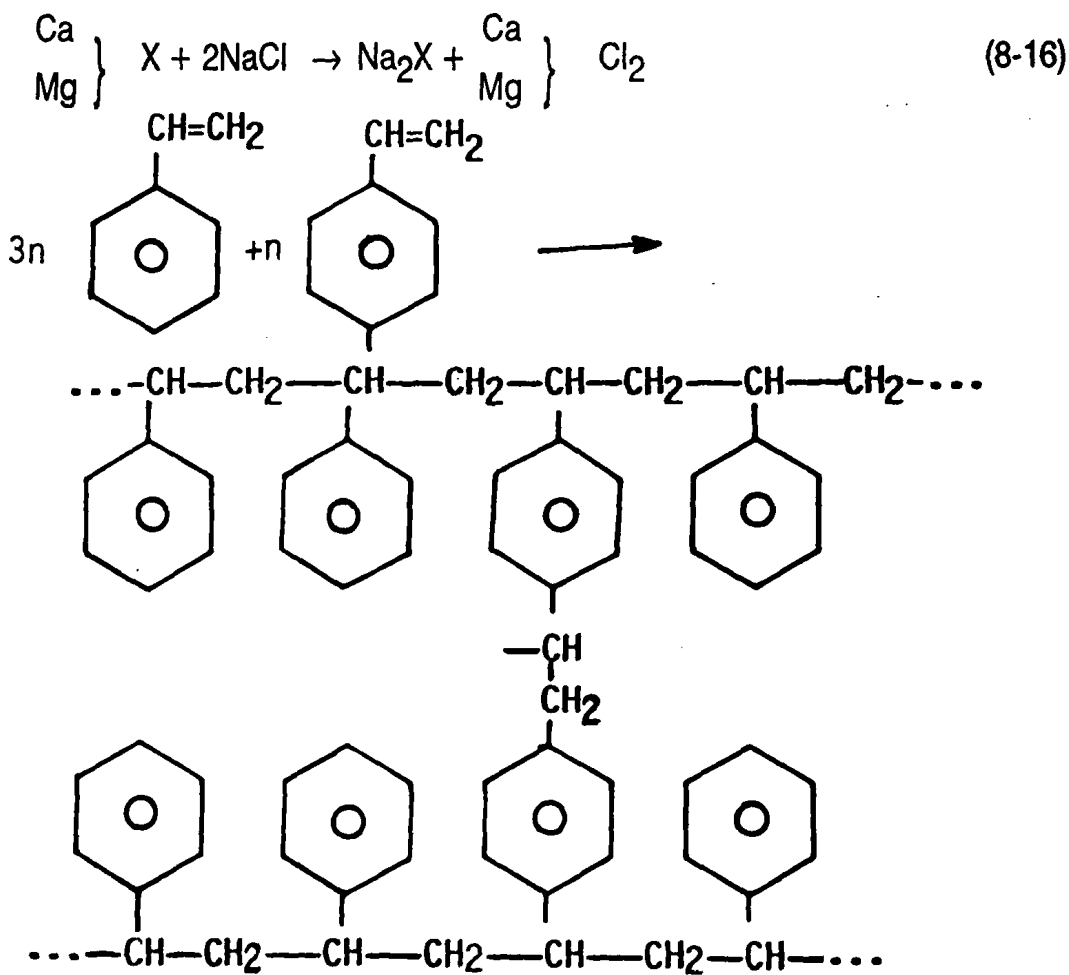
Η ανταλλαγή ιόντων είναι μέθοδος επεξεργασίας των λυμάτων κατά την οποία τα ιόντα ανεπιθύμητων ουσιών αντικαθίστανται από ιόντα αδιάλυτου υλικού εναλλαγής (π.χ. ρητίνη). Στην εναλλαγή ιόντων χρησιμοποιούνται φυσικά υλικά όπως έδαφος, χούμος, μεταλλικά ορυκτά, άργιλλος και φυσικοί ζεόλιθοι. Οι συνθετικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες αποτελούνται από μεγαλομόρια με συνδεδεμένες ομάδες θετικού και αρνητικού φορτίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό άλατος (σχήμα 8.5). Σε υδατικό περιβάλλον το άλας ιονίζεται και το τμήμα που είναι προσκολλημένο στο πολυμερές μένει ακίνητο, ενώ το άλλο ιόν κινείται μέσα στο νερό. Για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα της ακίνητης φάσης, δεσμεύονται ιόντα από το νερό. Αν τα ιόντα αυτά είναι ανιόντα η ρητίνη είναι ανιονανταλλακτική και αν είναι κατιόντα η ρητίνη είναι κατιονανταλλακτική. Αν οι ρητίνες μπορούν να ανταλλάσσουν ανιόντα και κατιόντα τότε λέγονται αμφοτερικές.

Συνήθως τα κατιόντα στο νερό εναλλάσσονται με υδρογονοκατιόντα και ιόντα Na^+ και τα ανιόντα εναλλάσσονται με υδροξυλιόντα (OH^-) ή ιόντα Cl^- . Όταν χρησιμοποιούνται φυσικοί ζεόλιθοι για την αποσκλήρυνση του νερού από ιόντα Ca^{+2} και Mg^{+2} τότε η δέσμευση των κατιόντων αυτών μπορεί να αποδοθεί από τις αντιδράσεις ($\text{Na}_2\text{X} = \text{ζεόλιθος}$).



Στο τέλος το νερό θα περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων Na^+ τα οποία δεν δημιουργούν σοβαρά προβλήματα εκτός αν το νερό έχει αρχική μεγάλη σκληρότητα. Όταν όλα τα κατιόντα Na^+ αλλαχθούν τότε ο ζεόλιθος χρειάζεται αναγέννηση που γίνεται με πλύση ανάστροφα με διάλυμα NaCl (5-10%).

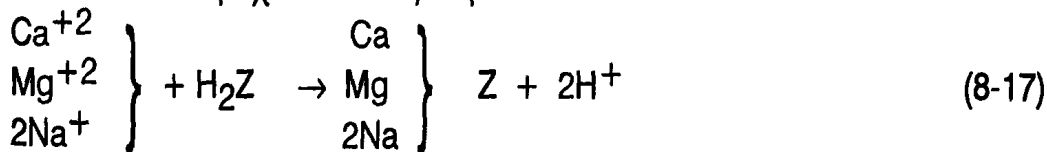




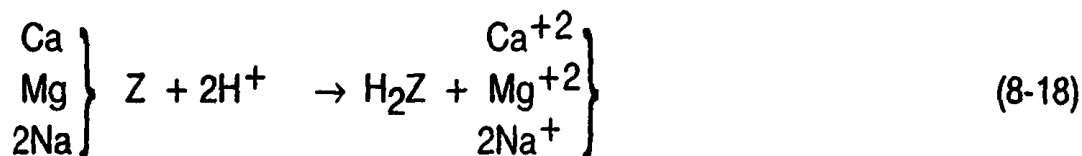
Σχήμα 8.5. Δομή κατιονικής ρητίνης πολυστυρολίου:

Οι φυσικοί ζεόλιθοι με ανταλλάξιμο Na έχουν ικανότητα ιοντοαλλαγής 200 gr-εα/m³ ενώ οι συνθετικές ρητίνες με ανταλλάξιμο Na έχουν διπλάσια ικανότητα εναλλαγής ιόντων.

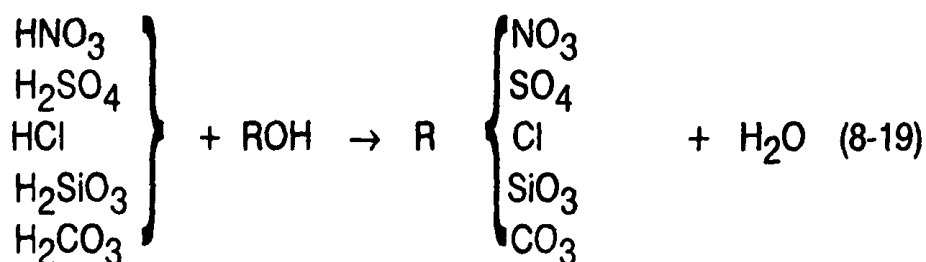
Οι ρητίνες με ανταλλάξιμα H⁺ παράγονται από φυσικές ή συνθετικές ανθρακούχες ενώσεις και έχουν την δυνατότητα να εξαντλήσουν πλήρως την σκληρότητα του νερού. Οι ρητίνες αυτές ανταλλάσσουν τα H⁺ με όλα τα ρέοντα κατιόντα και παρέχουν ένα όξινο ρευστό.



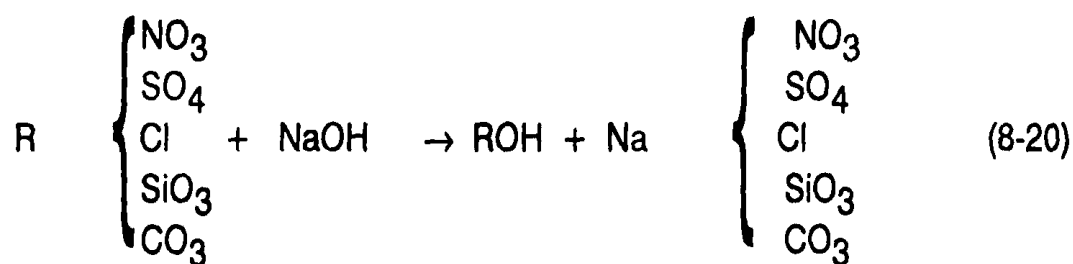
Η αναγέννηση γίνεται με όξινη επεξεργασία:



Οι ανιονικές ρητίνες είναι συνήθως παράγωγα αμμωνιακά και δίνουν νερό καθαρό απο σκληρότητα, όπως οι κατιονικές ρητίνες κατιόντων H^+ , κατάλληλο για εργαστηριακές χρήσεις. Οι ισχυρές ανιονταλλακτικές ρητίνες φέρουν υδροξυλομάδες (ROH , όπου R παριστά το οργανικό μέρος της δομής).



Η αναγέννηση των ρητινών αυτών γίνεται με ισχυρές βάσεις:



Οι κατιονανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν σαν δραστικές ομάδες σουλφονικές $\text{R-SO}_3\text{-H}$ και καρβοξυλικές φαινολικές ομάδες, και καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φωσφονικές. Οι ανιονανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν συνήθως σαν δραστικές ομάδες πρωτοταγείς αμίνες (R-NH_2), δευτεροταγείς αμίνες (RR_1NH), τριτοταγείς αμίνες (RR_1N) και τεταρτογενείς αμμωνιακές ομάδες $\text{R-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+\text{OH}^-$.

Η χωρητικότητα των ιοντανταλλακτικών ρητινών και άλλων υλικών συνή-



θως εκφράζεται σαν γραμμοϊσοδύναμα ανά λίτρο του όγκου της στήλης (κλί-νης). Όταν η εναλλαγή των ιόντων χρησιμοποιείται για την αποσκλήρινη του νερού η χωρητικότητα μπορεί να εκφρασθεί και Kg CaCO₃ ανά m³ όγκου της στήλης. Επειδή η εναλλαγή των ιόντων χωρεί στοιχειομετρικά, αυτή μπορεί να αποδοθεί το ίδιο ικανοποιητικά τόσο απο τον αριθμό των απομακρυνθέντων ιόντων όσο και απο τον αριθμό των ελευθερωθέντων ιόντων. Επίσης η ποσό-τητα των αντιδραστηρίων αναγέννησης υπολογίζεται απο την χωρητικότητα των ρητινών.

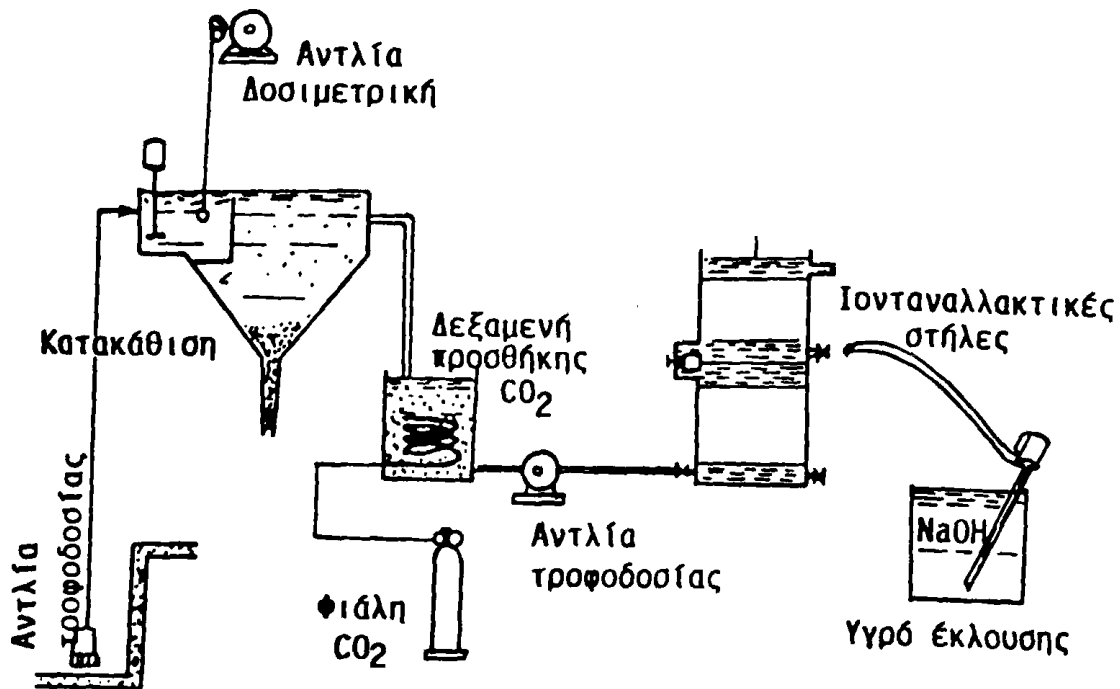
8.3.2. Απομάκρυνση θρεπτικών υλικών

Ένας συνδυασμός χημικής κατακρήμνισης και ιοντοαλλαγής αναπτύ-χθηκε τα τελευταία 10 χρόνια σαν μια εναλλακτική μέθοδος του μηχανικού βιολογικού και χημικού καθαρισμού. Το διάγραμμα ροής της μεθόδου φαίνε-ται στο σχήμα 8.6. Μετά την χημική καταβύθιση τα λύματα διέρχονται απο δύο ιοντοαλλακτικές στήλες. Η πρώτη στήλη περιέχει κελλουλόζη και χρησιμο-ποιείται για την απομάκρυνση των πρωτεϊνών και του BOD₅ που παραμένει. Η δεύτερη στήλη περιέχει είτε κλινοπτυλολλίτη ή ενεργοποιημένη αλουμίνα (Al₂O₃) μαζί με κελλουλόζη. Η εγκατάσταση αυτή πρωτοεφαρμόσθηκε στην Σουηδία για πέντε συνεχή χρόνια και έδωσε αποτελέσματα συγκρίσιμα ή και καλύτερα απο επεξεργασίες τριών σταδίων (πρωτοβάθμιος, δευτεροβάθμιος και τριτοβάθμιος καθαρισμός) (βλέπε πίνακα 8.3). Το κόστος μιας τέτοιας ε-γκατάστασης είναι περίπου το ίδιο με μια εγκατάσταση επεξεργασίας των τριών σταδίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3. Ανάλυση αστικών λυμάτων στην Σουηδία μετά απο χημική κα-τακρήμνιση και ιοντοαλλαγή.

| | |
|------------------|-----------|
| BOD ₅ | 10-18 ppm |
| COD | 30-45 ppm |
| P | <0,1 ppm |
| N | 10-20 ppm |

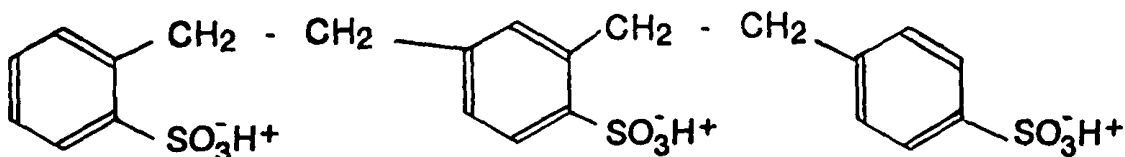




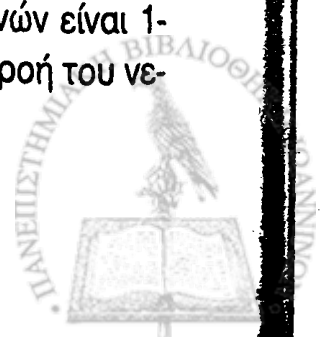
Σχήμα 8.6. Διάγραμμα ροής συνδυασμού χημικής κατακρήμισης και ιονταναλλαγής.

8.3.3. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

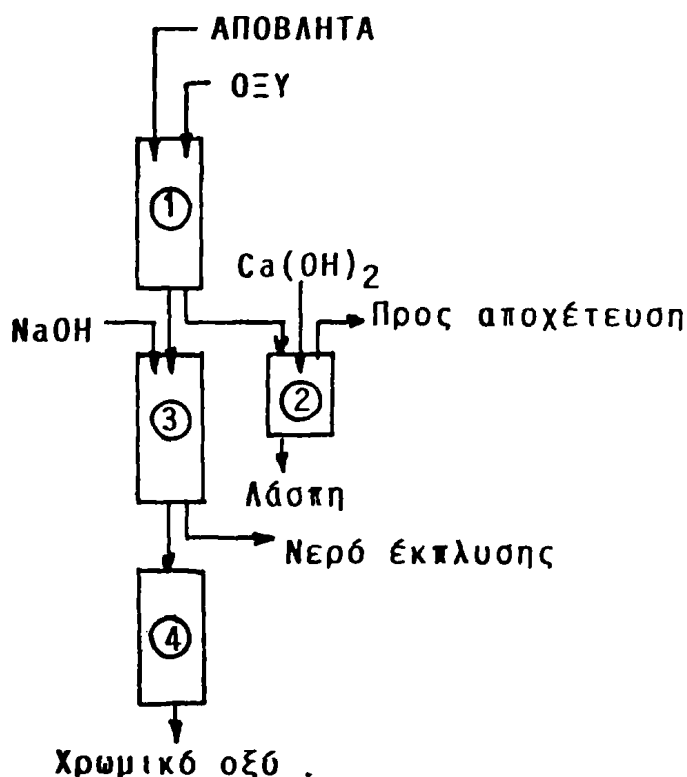
Οι κατιονταναλλακτικές ρητίνες μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υγρά απόβλητα, όπως Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , M^{+3} , Zn^{+2} , Cu^{+2} κ.τ.λ. Ο πιο κοινός τύπος ιονταναλλακτικών υλικών, για την δέσμευση βαρέων μετάλλων αποτελούνται από πολυστυρένιο, το οποίο είναι ισχυρά όξινο και έχει σουλφονικές ομάδες.



Η πρακτική χωρητικότητα αυτών των ιονταναλλακτικών ρητινών είναι 1-1,5 eq/L. Για την μέγιστη απόδοση των στηλών απαιτείται χαμηλή ροή του νερού, συνήθως κάτω από 5 όγκους της κλίνης/ώρα.



Μια άλλη κατηγορία ιονταναλλακτικών υλικών για την δέσμευση βαρέων μετάλλων είναι ξανθογονική κελλουλόζη. Η χωρητικότητά της είναι χαμηλή αλλά παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα προς τα βαρέα μέταλλα.



Σχήμα 8.7. Ιονταναλλάκτης για τον καθαρισμό λυμάτων με χρωμικά ιόντα. 1) Κατιονικός ιονταναλλάκτης, 2) Δεξαμενή κατακρήμνισης, 3) Ανιονταναλλάκτης, 4) Εναλλαγή Na^+ με H^+ .

Στο σχήμα 8.7. δίνεται το διάγραμμα ροής ενός συστήματος ιονταλλάκτου για την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.2. Να υπολογισθεί ο απαιτούμενος όγκος κατιονικού εναλλάκτη με ικανότητα εναλλαγής 20 Kgr σε CaCO_3 , ανά κυβικό μέτρο για την επεξεργασία 5000 m^3 νερού, που περιέχει 12 mg/L ιόντα αμμωνίου (NH_4^+).

Λύση

α. Το μοριακό βάρος του αμμωνίου είναι 18. Επομένως $18 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ ισοδου-

ναμούν με 50 mg CaCO₃/L και 12 mgNH₄⁺/L ισοδυναμούν με:

$$12 \text{ mg NH}_4^+/\text{L} = \frac{12}{18} \cdot 50 = 33,33 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

β. Η απαιτούμενη ικανότητα εναλλαγής είναι:

$$5000 \text{ m}^3 \cdot 33,33 \text{ mg CaCO}_3/\text{L} \cdot 10^{-3} = 166,6 \text{ Kg σαν CaCO}_3$$

γ. Ο όγκος του εναλλάκτη με ικανότητα 20 Kgr CaCO₃/m³ θα είναι:

$$\frac{166,6 \text{ Kg}}{20 \text{ Kg/m}^3} = 8,33 \text{ m}^3$$

Σημείωση: Στην πράξη, λόγω απωλειών λαμβάνεται όγκος συνήθως 1,1-1,3 του υπολογιζόμενου.

8.4. Προσρόφηση

8.4.1. Γενικά-Θεωρία

Η προσρόφηση είναι η φυσικοχημική διεργασία συγκέντρωσης των διαλυμένων οργανικών και ανόργανων ουσιών στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ υγρού και αερίου, στερεού ή άλλου υγρού σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο υγρό. Η προσρόφηση δεν πρέπει να συγχέεται με την απορρόφηση η οποία δεν συγκρατεί μόρια διαλυμένων ουσιών μόνο στην επιφάνεια αλλά και σε ολόκληρη την μάζα του υλικού. Στην επεξεργασία απόβλητων εφαρμόζεται η προσρόφηση στην διαχωριστική επιφάνεια υγρού-στερεού.

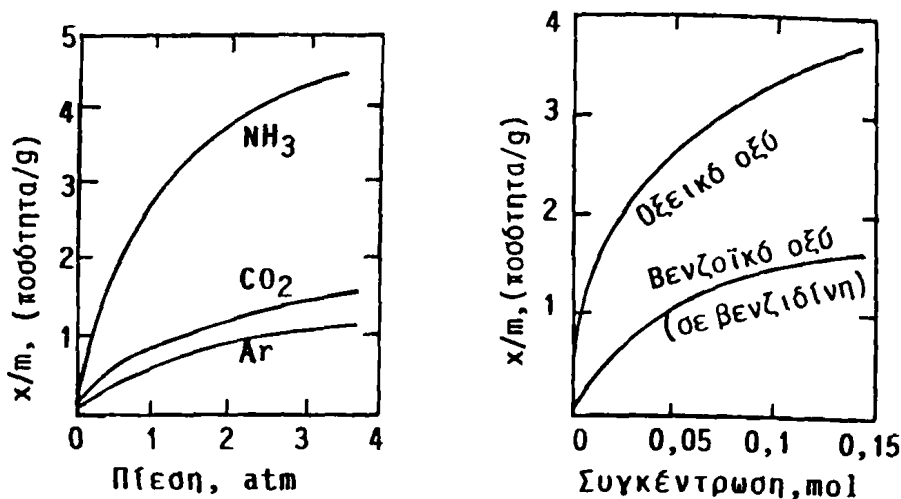
Συνηθισμένα υλικά προσρόφησης είναι η άργιλλος, πυριτικά υλικά, ενεργός αλουμίνα και κυρίως ο ενεργός άνθρακας, λόγω της πολύ μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει ανά μονάδα όγκου (10 m²/cm³) ή ανά μονάδα βάρους (500-1500 m²/g).

Ανάλογα με την ελκτική δύναμη με την οποία τα προσροφούμενα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητικού η προσρόφηση χαρακτηρίζεται χημική όταν οι δεσμοί είναι ισχυροί (ιονικοί, ομοιοπολικοί, και γέφυρες



υδρογόνου) και φυσική όταν οι δεσμοί είναι ασθενείς (δυνάμεις Van der Waals) και η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Η ποσότητα x μιας ουσίας που προσροφάται από ένα στερεό σώμα βάρους m , είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης C της ουσίας και της θερμοκρασίας. Οι συναρτήσεις που εκφράζουν την προσροφούμενη ποσότητα ουσίας ανά μονάδα προσροφητικού (x/m) συναρτήσει της συγκέντρωσης ουσίας (C) σε σταθερή θερμοκρασία λέγονται ισόθερμες (σχήμα 8.8).

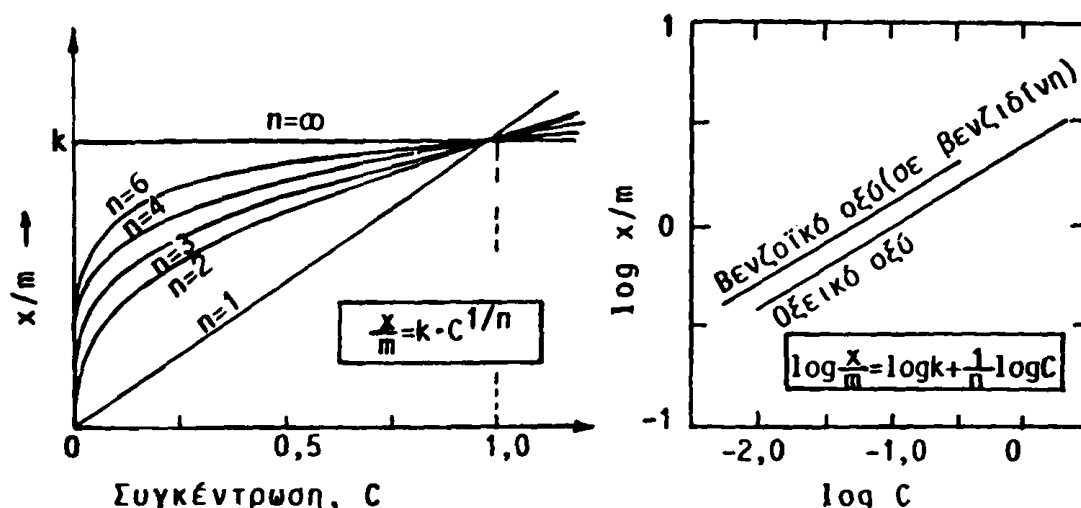


Σχήμα 8.8. Προσρόφηση (α) αερίων και (β) διαλυμάτων σε ξυλάνθρακα με σταθερή θερμοκρασία.

Όπως αναπτύχθηκε και στην παράγραφο 3.4 οι πιο συνηθισμένες μαθηματικές εκφράσεις ισοθέρμων προσρόφησης είναι του Freundlich και του Langmuir. Η εμπειρική ισόθερμη εξίσωση του Freundlich (3.7) με λογαρίθμηση δίνει:

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (8-21)$$

Οι δύο μορφές της εξίσωσης του Freundlich παριστάνονται στο σχήμα 8.9. Για τους περισσότερους τύπους ενεργού άνθρακα συνήθως $1/n=0,3-0,7$ ($n=1,4-3,3$). Για τιμές $n < 1$ η προσρόφηση δεν είναι ικανοποιητικά αποδοτική.



Σχήμα 8.9. Ισόθερμες προσρόφησης, εμπειρική και λογαριθμική εξίσωση του Freundlich.

Η ισόθερμη εξίσωση του Langmuir (3-9) μπορεί να γραφεί και με την πιο απλοποιημένη μορφή:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{a\beta} + \frac{1}{a} \cdot C \quad (8-22)$$

απο την οποία προκύπτει ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ $C/(x/m)$ και C , που επιτρέπει τον προσδιορισμό των σταθερών a και β .

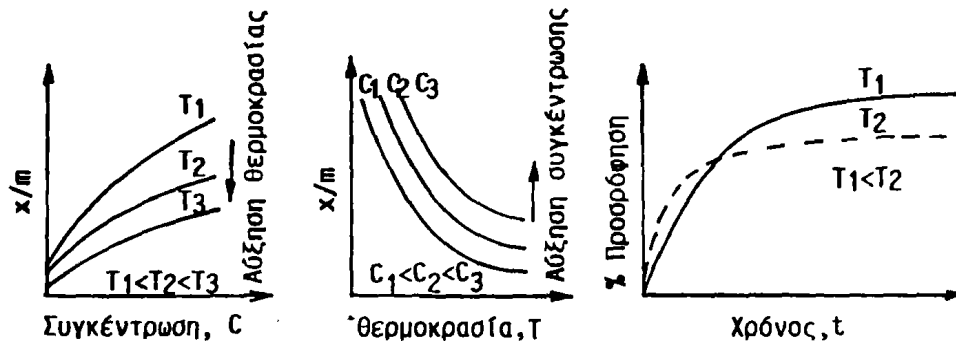
Η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο τον ρυθμό προσρόφησης όσο και την συγκέντρωση ισορροπίας. Γενικά ο ρυθμός προσρόφησης μειώνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία και παράλληλα η συγκέντρωση ισορροπίας αυξάνεται (σχήμα 8.10).

Η κινητική της προσρόφησης εξαρτάται απο μια σειρά φαινομένων μεταφοράς που μπορεί να διακριθούν σε τέσσερα στάδια:

- Μετακίνηση των μορίων απο το διάλυμα στην επιφανειακή στοιβάδα, που περιβάλλει το στερεό σωματίδιο του προσροφητικού. Μεγάλη σημασία σε αυτό έχουν το μέγεθος των σωματιδίων και ο βαθμός ανάδευσης.
- Μεταφορά των μορίων μέσα απο την επιφανειακή στοιβάδα.
- Διάχυση των μορίων μέσα στους πόρους του προσροφητικού μέσου, αν αυ-

τά είναι πορώδη.

- Πρόσληψη των μορίων απο την ενεργό επιφάνεια μαζί με την δημιουργία των σχετικών δεσμών.



Σχήμα 8.10. Σχέση θερμοκρασίας και συγκέντρωσης στην προσρόφηση.

8.4.2. Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι το αποτελεσματικότερο μέσο για την επεξεργασία λυμάτων και αποβλήτων με προσρόφηση. Χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού απο διαλυμένες οργανικές ενώσεις (βλέπε παράγραφο 8.4).

α) Παρασκευή και πορώδες του άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται απο ξύλο, άνθρακα ή οστά με θέρμανση μέχρι ερυθροπυρώσεως για την απομάκρυνση των υδρογονανθράκων με μικρή παροχή αέρα ώστε να μη γίνει καύση. Ο ψημένος άνθρακας υποβάλλεται στην κατεργασία της ενεργοποίησης με ατμό (steam activation process) σε ψηλή θερμοκρασία (900-1100°C). Ο ατμός διαχέεται στην μάζα του άνθρακα και συμβάλει στην ανάπτυξη της πορώδους δομής με πολύ μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.

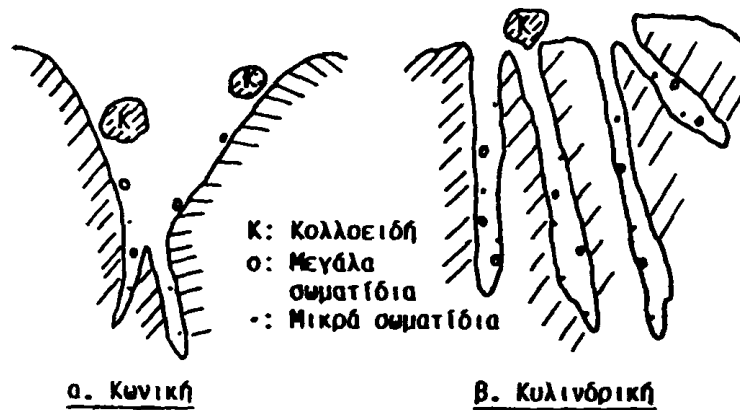
Μετά την ενεργοποίηση ο άνθρακας χρησιμοποιείται υπο την κοκκώδη μορφή (διάμετρος κόκκων > 0,4 mm) ή υπο μορφή σκόνης (διάμετρος σωματιδίου 0,14-0,4 mm). Η δομή των πόρων των σωματιδίων του άνθρακα έχει μεγάλη σημασία για την προσρόφηση και κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθος τους σε τρεις κατηγορίες:



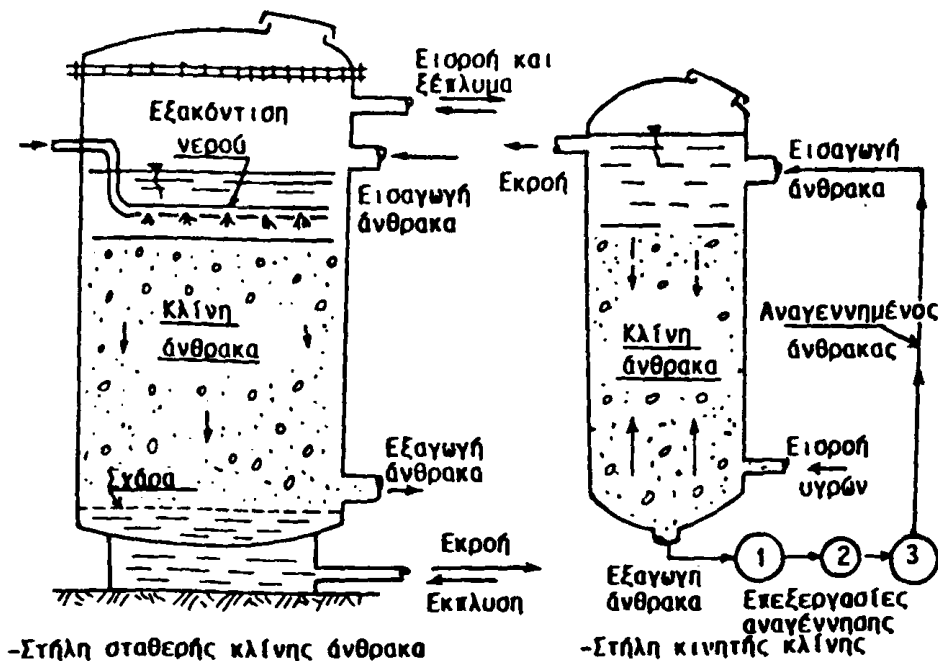
- Μακροπόροι $r = 1000 \text{ nm} (=1 \text{ μικόρο})$
- Μεταβατικοί πόροι $r = 100 \text{ nm}$
- Μικροπόροι $r = 1 \text{ nm}$

(r = ακτίνα των πόρων αν αυτοί θεωρηθούν κυλινδρικοί).

Οι μικροπόροι και οι μεταβατικοί πόροι αποτελούν το πιο σημαντικό μέρος της εσωτερικής επιφάνειας (95%), ενώ οι μακροπόροι αποτελούν κυρίως τις διόδους για την πιο γρήγορη διάχυση στους μικροπόρους (σχήμα 8.11).



Σχήμα 8.11. Μορφή των πόρων του ενεργού άνθρακα.



Σχήμα 8.12. Στήλες σταθεράς και κινητής κλίνης άνθρακα.

Οι πόροι διακρίνονται συνήθως σε κυλινδρικούς (ενεργός άνθρακας απο κελύφη κοκκοκαρύδας) ή σε κανονικούς (ορυκτός άνθρακας).

β) Εφαρμογές του ενεργού άνθρακα

Η χρήση του ενεργού άνθρακα γίνεται στην επεξεργασία των αποβλήτων αφού έχουν ήδη υποβληθεί σε βιολογική επεξεργασία. Συνήθως χρησιμοποιείται κοκκώδης ενεργός άνθρακας σε στήλες με σταθερή ή κινητή κίνη (σχήμα 8.12).

Η στήλη με σταθερή κλίνη (fixed-bed column) (σχήμα 7.12α) τροφοδοτείται από το πάνω μέρος και η τελική απορροή εξέρχεται από τον πυθμένα. Κατά μήκος της στήλης υπάρχουν στόμια για προσθήκη ή αφαίρεση του άνθρακα. Τα απόβλητα ακόμη και μετά από δευτεροβάθμιο καθαρισμό περιέχουν αρκετά αιωρούμενα σωματίδια (10-30 mg/L) που συγκρατούνται από τους ηθμούς άνθρακα, γ' αυτό προβλέπεται πάντα μηχανισμός καθαρισμού με καθαρό νερό συνήθως με αντίστροφη ροή.

Η στήλη με κινητή κλίνη (moving bed technique) (σχήμα 8.12β) θεωρείται η καλύτερη λύση για την πρόληψη προβλημάτων έμφραξης των στηλών από αιωρούμενα σωματίδια. Η εισαγωγή των υγρών γίνεται από το κάτω μέρος οπότε προκαλείται διαστολή της κλίνης και παράλληλα ο άνθρακας αντικαθίσταται συνεχώς με αναγεννημένο υλικό από ενσωματωμένη μονάδα αναγέννησης.

Η επιφάνεια φόρτισης στην στήλη με κινητή κλίνη μπορεί να κυμαίνεται από $Lh = 1-10 \text{ m}^2/\text{m}^2\text{h}$ (m/h). Το ύψος της στήλης μπορεί να φθάσει μέχρι $h = 8-10 \text{ m}$, ενώ η σχέση με την διάμετρο είναι συνήθως $h/d = 3/1$.

Εναλλακτικά αντί στήλης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σκόνη ενεργού άνθρακα στην απορροή των επεξεργασμένων λυμάτων. Η προσθήκη του άνθρακα γίνεται με ειδική δοσιμετρική συσκευή σε δεξαμενή επαφής όπου η σκόνη παραμένει με τα απόβλητα για ορισμένο χρόνο (30 min έως 1 ώρα). Στην συνέχεια ο άνθρακας αφήνεται να καθιζάνει και η καθαρή απορροή υπερχειλίζει προς τον τελικό αποδέκτη.

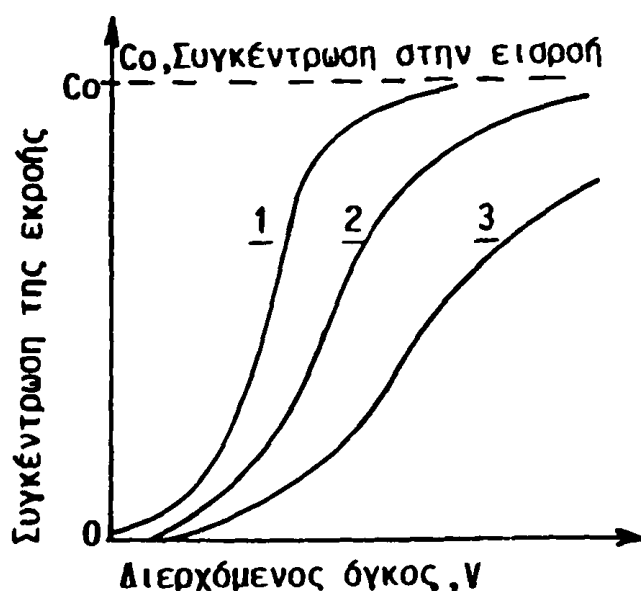
γ) Αναγέννηση του άνθρακα

Με την πάροδο του χρόνου ο ενεργός άνθρακας στις στήλες προσρόφησης φορτίζεται με προσροφούμενες ουσίες μέχρι σημείου κορεσμού και χάνει



την προσροφητική ικανότητά του. Μεταξύ της εισόδου και της εξόδου των στηλών υπάρχει μια βαθμίδα (κλίση) της συγκέντρωσης των προσροφουμένων ουσιών, που συνεχώς κινείται προς την έξοδο, καθώς ο άνθρακας υφίσταται κορεσμό, με οριακή κατάσταση, η συγκέντρωση της εξόδου να φθάσει την τιμή της εισόδου ($C = C_0$) (σχήμα 8.13).

Για την κανονική λειτουργία της στήλης ο άνθρακας πρέπει να αντικαθίσταται με νέο και ο χρησιμοποιημένος είναι δυνατόν να αναγεννάται.



Σχήμα 8.13. Ρυθμός κορεσμού του ενεργού άνθρακα σε σύστημα με τρεις κλίσεις (1,2,3).

Η αναγέννηση του άνθρακα περιλαμβάνει την εκρόφιση (desorption) των ουσιών και την ενεργοποίηση (reactivation) του άνθρακα με την αποκατάσταση κατά το δυνατόν της εσωτερικής επιφάνειας και δομής των πόρων. Η αναγέννηση γίνεται βιολογικά, χημικά ή με θερμική επεξεργασία.

- Βιολογική αναγέννηση. Όταν οι προσροφηθείσες ουσίες στον άνθρακα είναι βιοαποδομήσιμες τότε είναι δυνατόν να γίνει βιολογική οξείδωση με τον αερισμό του κορεσμένου άνθρακα σε ειδική δεξαμενή.

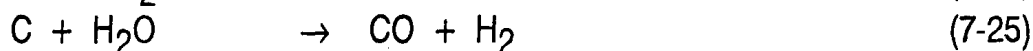
- Χημική αναγέννηση. Η αναγέννηση με χημικά μέσα γίνεται για τον άνθρακα που χρησιμοποιείται στον καθαρισμό βιομηχανικών αποβλήτων. Περιλαμβάνει



διαδοχικά ξεπλύματα με χημικά αντιδραστήρια, π.χ.

- Πλύσιμο με HCl, 1,2% για 1 ώρα
- Πλύσιμο με NaOH, 10% για 1 ώρα σε 110°C.
- Πλύσιμο με αλκοόλες, 50% για 3-4 ώρες
- Επεξεργασία με ατμό για 1 ώρα σε 120-140°C.
- Οξίνιση με HCl, 1-2% για 10min.

- Θερμική αναγέννηση. Κατά την θερμική αναγέννηση γίνεται η ανάκτηση του ενεργού άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα. Τα πτητικά εξατμίζονται και τα αναπομόνοντα οργανικά απανθρακώνονται. Η επανεργοποίηση του άνθρακα γίνεται με την εισαγωγή νερού (ατμού) σε ελαφρά οξειδωτική ατμόσφαιρα.



Η θερμική αναγέννηση γίνεται σε κλίβανο όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει προοδευτικά μέχρι 950°C, με ελεγχόμενο αερισμό, ώστε να διασπασθούν τα οργανικά χωρίς να καεί ο άνθρακας. Γενικά ένα 10% του άνθρακα κατά την αναγέννηση καταστρέφεται και πρέπει να αναπληρώνεται.

8.5. Διεργασία μεμβρανών

Η διήθηση όπως είδαμε δεν απομακρύνει τα διαλυμένα στερεά τα οποία όμως είναι δυνατόν να κατακρατηθούν σε συστήματα ημιδιαπερατών μεμβρανών. Η διήθηση μέσω μεμβρανών όπως η υπερδιήθηση και η αντίστροφη ώσμωση είναι τεχνικές που επιτυγχάνουν την απομάκρυνση διαλυτών στερεών ουσιών και επιτρέπουν το νερό και τα μικρά διαλυτά μόρια να διέρχονται μέσω των μεμβρανών. Η ενέργεια των μεμβρανών θεωρείται όμοια της συμβατικής διήθησης, μ'εξαίρεση το μέγεθος των πόρων που είναι 10.000 φορές μικρότερη από το λεπτότερο κόσκινο. Η ροή του νερού ανά μονάδα επιφάνειας της μεμβράνης είναι πολύ μικρότερη από τα συνηθισμένα φίλτρα, της τάξης των 0,4-1,2 m³ την ημέρα ανά m² μεμβράνης. Στον πίνακα 8.4 δίνονται οι δυνατότητες και οι χρήσεις των τεχνικών διαχωρισμού με μεμβράνες.



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4. Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες.

| Διεργασία | Κινούσα δύναμη | Μέγεθος σωματιδίων μm |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Διάλυση | Συγκέντρωση | <0,1 |
| Υπερδιήθηση | Πίεση | 0,05-10 |
| Αντίστροφη ώσμωση | Πίεση | <0,05 |
| Ηλεκτροδιάλυση | Ηλεκτρικά φορτία συστατικών | <0,1 |

Η υπερδιήθηση αναφέρεται στην χρήση μεμβρανών για τον διαχωρισμό μακρομορίων ή κολλοειδών σωματιδίων με διαστάσεις 0,005-10 μm. Στο διηθούμενο υγρό εφαρμόζεται υδροκυκλική πίεση για να ξεπεράσει την αντίσταση της ροής και να συμπιέσει το υγρό μέσα από την μεμβράνη.

Όταν το νερό πρέπει να διέλθει από την πλευρά του πυκνού προς αυτή του καθαρού, θα πρέπει να ξεπεραστεί η ωσμωτική πίεση. Η ωσμωτική πίεση είναι ανάλογη της διαφοράς μοριακής συγκέντρωσης και για παράδειγμα, το θαλασσινό νερό (3,5% αλάτι) εξασκεί μια πίεση 2,4 MN/m² ως προς το καθαρό νερό. Άλλοι παράγοντες που καθορίζουν την ωσμωτική πίεση είναι η θερμοκρασία και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων. Για το νερό η ωσμωτική πίεση (Π) δίνεται από την σχέση:

$$\Pi = \frac{n}{V} RT \quad (8-26)$$

όπου n = ο αριθμός των μορίων της διαλυμένης ουσίας.

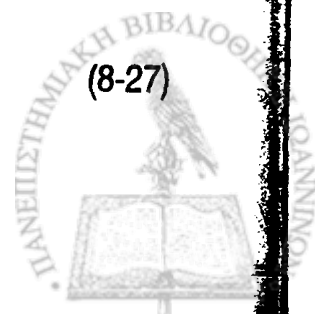
V = ο μοριακός όγκος του νερού

R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T = η απόλυτη θερμοκρασία

Η εξίσωση (8-26) περιγράφει τις ιδανικές συνθήκες και ισχύει για αραιά διαλύματα. Για τα πυκνά διαλύματα απαιτείται τροποποίηση με την χρήση του συντελεστή της ωσμωτικής πίεσης του Van'Hoff:

$$\Pi = \Phi \cdot \frac{n}{V} RT \quad (8-27)$$

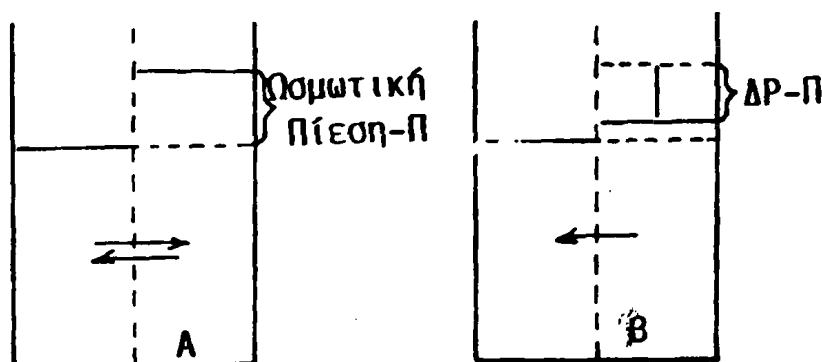


Για τους περισσότερους ηλεκτρολύτες η τιμή του συντελεστή της ωσμωτικής πίεσης (Φ) είναι μικρότερη της μονάδας και μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση. Εάν η πίεση αυξάνει πάνω από την ωσμωτική πίεση στην πλευρά του διαλύματος η ροή τότε είναι αντίστροφη (σχήμα 8.14). Ο διαλύτης (νερό) θα διέλθει από διάλυμα προς τον καθαρό διαλύτη. Αυτή είναι η αρχή της αντίστροφης ώσμωσης.

Όταν θεωρούμε μεθόδους μεμβρανών για κάθε εφαρμογή, είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη δύο σημαντικές ιδιότητες της μεμβράνης:

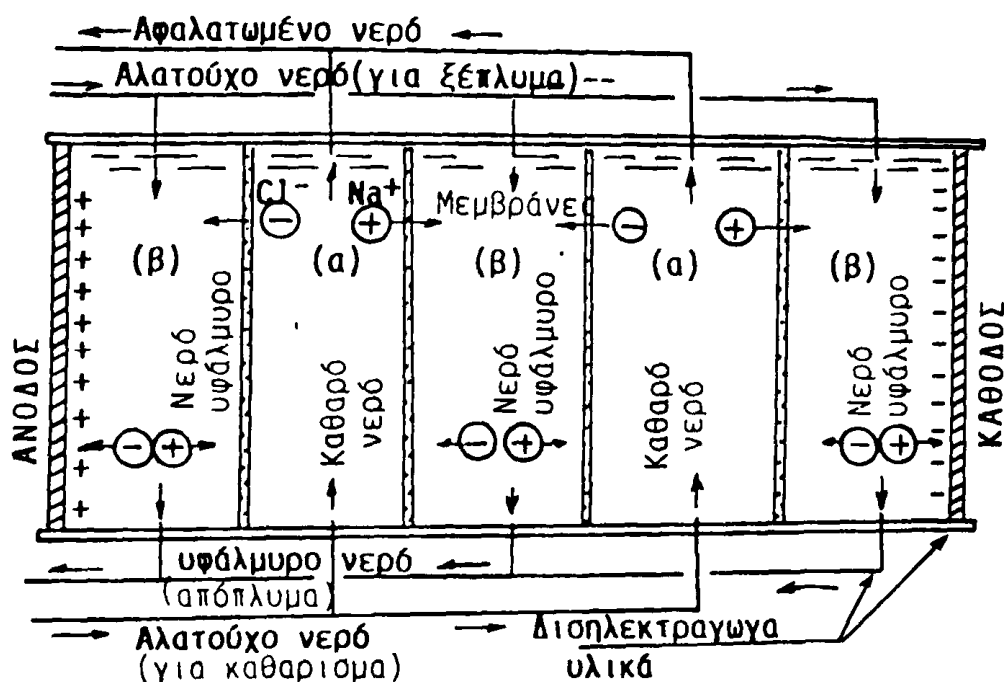
α) Η εκλεκτικότητα ή απόρριψη, που είναι η ικανότητα διάκρισης μεταξύ των μικρών μορίων που θα διαπεράσουν την μεμβράνη και των μεγάλων που θα κατακρατηθούν.

β) Η πυκνότητα ροής, που αναφέρεται στην ποσότητα νερού σε καθορισμένη πίεση ανά μονάδα επιφάνειας της μεμβράνης.



Σχήμα 8.14. Α-Κατάσταση ισορροπίας και εμφάνιση ωσμωτικής πίεσης, Β-Αρχή της αντίστροφης ώσμωσης.

Για την συγκέντρωση πρωτεϊνών και άλλων μεγάλων μορίων, οι ωσμωτικές πιέσεις είναι περίπου $140-280 \text{ KN/m}^2$. Όταν όμως πρόκειται για την συγκράτηση μικρών μορίων, όπως άλατα, σάκχαρα, οι πιέσεις λειτουργίας της κλίμακας των $3,4 \text{ MN/m}^2$ είναι απαραίτητες για να κινήσουν το νερό μέσω της μεμβράνης, λόγω της υψηλής ωσμωτικής πίεσης.



Σχήμα 8.15. Συσκευή ηλεκτροδιάλυσης για την αφαλάτωση του νερού.

Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης μοιάζει με την εναλλαγή ιόντων, με την διαφορά ότι τα ιόντα των διαλύματος εμποδίζονται να περάσουν από εκλεκτικά ημιπερατές μεμβράνες σε ανιόντα και κατιόντα και κινούνται κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Η συσκευή αποτελείται από συστοιχία μεμβρανών εναλλακτικά ημιπερατών στα ιόντα, που είναι τοποθετημένες σε ηλεκτρικά μονωμένο πλαίσιο (σχήμα 8.15). Για τη λειτουργία του συστήματος δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων στα άκρα του πλαισίου, που διαρέει το διάλυμα και προκαλεί κίνηση των ιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Λόγω της εναλλακτικής διάταξης των μεμβρανών και της εκλεκτικής περατότητας σε ανιόντα ή κατιόντα, τα ιόντα των αλάτων του θαλάμου (α) περνούν στον θάλαμο (β) και έτσι το νερό αφαλατώνεται, ενώ τα ιόντα του θαλάμου (β) εμποδίζονται να περάσουν από τις αδιαπέραστες μεμβράνες και τελικά απομακρύνονται με την έκπλυση, σαν πυκνό υφάλμυρο διάλυμα.

8.6. Απολύμανση

7.6.1. Γενικά

Απολύμανση χαρακτηρίζεται η εκλεκτική μείωση των πληθυσμών των παθογόνων μικροοργανισμών, σε αντίθεση με την αποστείρωση που σημαίνει την καταστροφή κάθε ζώης.

Η απολύμανση δεν είναι το ίδιο αποτελεσματική για τα διάφορα είδη των μικροοργανισμών και η δράση της εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο απολυμαντικό μέσο (π.χ. το όζον είναι πιο αποτελεσματικό από το χλώριο για τους ιούς).

Τα μέσα που χρησιμοποιούνται για απολύμανση των επεξεργασμένων λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων είναι μηχανικά, φυσικά, χημικά και ραδιολογικά.

α) Μηχανικά μέσα απολύμανσης

Οι μικροοργανισμοί απομακρύνονται σε ορισμένο βαθμό μηχανικά από τα απόβλητα μαζί με την απομάκρυνση των αιωρούμενων κυρίως υλικών που αφαιρούνται στις διάφορες επεξεργασίες καθαρισμού. Στον πίνακα 7.5. δίνεται η ελάττωση του αριθμού των κολοβακτηριδίων με μηχανικές ή σύνθετες επεξεργασίες.

β) Φυσικά μέσα απολύμανσης

Φυσικά μέσα απολύμανσης είναι η θερμότητα και το φως. Η θέρμανση του νερού μέχρι βρασμού καταστρέφει τα περισσότερα μη σπορογόνα μικρόβια. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων.

Η ηλιακή ακτινοβολία έχει μικροβιοκτόνο δράση στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας με μέγιστη αποδοτικότητα σε μήκος κύματος $\lambda=265$ nm. Σαν τεχνητές πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται συνήθως λαμπτήρες χαμηλής πίεσης Hg, που εκπέμπουν περισσότερο από 85% της ακτινοβολίας του σε $\lambda=253,7$ nm.

Η μέθοδος αυτή είναι ικανοποιητική για τον καθαρισμό μικρών ποσοτήτων νερού (πόσιμο) (βλέπε παράγραφο 3.6). Αντίθετα σε μεγάλες ποσότητες ακάθαρτων λυμάτων η ακτινοβολία απορροφάται κυρίως από τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια.



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.5. Απομάκρυνση κολοβακτηροειδών με μηχανικά μέσα.

| Μηχανική επεξεργασία | % Απομάκρυνση |
|------------------------------------|---------------|
| 1. Χοντρή εσχάρα | 0-5 |
| 2. Λεπτή εσχάρα (5-20mm) | 10-20 |
| 3. Αμμοσυλλέκτης | 10-25 |
| 4. Απλή καθίζηση | 25-75 |
| <u>Σύνθετη επεξεργασία</u> | |
| 5. Χημική καθίζηση | 40-80 |
| 6. Χαλικοδιϋλιστήριο | 90-95 |
| 7. Δραστική λάσπη | 90-98 |
| 8. Χλωρίωση επεξεργασμένων λυμάτων | 98-99 |

γ) Χημικά μέσα απολύμανσης

Έχει χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία χημικών παραγόντων για την απολύμανση, όπως οινόπνευμα, ιώδιο, φαινόλες, βρώμιο, όζον, βαρέα μέταλλα, υποξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), σαπούνια, απορρυπαντικά και διάφορα οξέα ή βάσεις.

Απο τις παραπάνω ουσίες την μεγαλύτερη χρήση έχουν το χλώριο (παράγραφος 3.5) που χρησιμοποιείται μεταξύ των άλλων και για την απόσπηση του αέρα αντλιοστασίων ακαθάρτων, σκεπασμένων δεξαμενών αερισμού και κλειστών συμπυκνωτών λάσπης. Πολύ όξινα ή αλκαλικά υγρά χρησιμοποιούνται για την καταστροφή παθογόνων μικροβίων (συνήθως $3 < pH < 11$).

δ) Ραδιολογικά μέσα απολύμανσης

Η ραδιενέργεια, που εκπέμπεται υπο μορφή σωματιδίων (α-ακτινοβολία πυρήνων ηλίου, β-ακτινοβολία ηλεκτρονίων) ή σαν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχουν μικροβιοκτόνο δράση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απολύμανση του νερού (αποστείρωση).

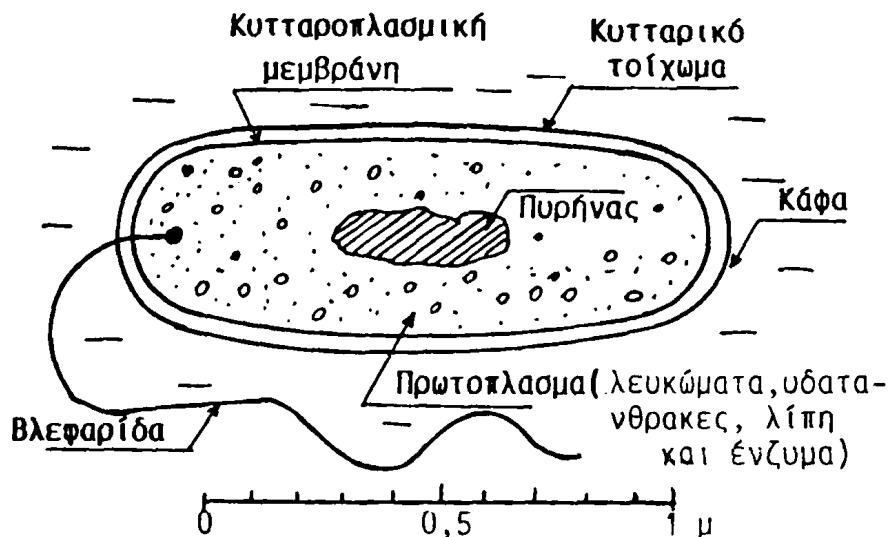
8.6.2. Μηχανισμοί απολύμανσης

Η μικροβιοκτόνος δράση των διαφόρων μέσων απολύμανσης έχει διάφορους μηχανισμούς βλαπτικής επίδρασης στα κύτταρα των μικροοργανισμών,



όπως:

- Φθορά ή καταστροφή του κυτταρικού τοιχώματος (σχήμα 8.16) που οδηγεί στην διάλυση και το θάνατο του μικροοργανισμού.
- Αλλαγή της εκλεκτικής διαπερατότητας της κυτταροπλασματικής μεμβράνης με αποτέλεσμα την διαφυγή ζωτικών θρεπτικών συστατικών, όπως είναι το άζωτο και ο φωσφόρος. Τέτοια επίδραση έχουν οι φαινολικές ενώσεις και τα απορρυπαντικά.
- Αλλαγή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος όπως π.χ. πήξη των πρωτεϊνών με την θέρμανση ή μεταβολή της φυσικής τους σύστασης με τα οξέα και τις βάσεις με τελικό αποτέλεσμα τον θάνατο.
- Παρεμπόδιση της ενζυματικής δράσης και ικανότητας των κυττάρων να συνθέσουν νέα υλικά. Τα οξειδωτικά μέσα όπως π.χ. το χλώριο, το όζον μεταβάλλουν την χημική σύσταση των ενζύμων και τα αδρανοποιούν με αποτέλεσμα να εμποδίζεται ο ρυθμός μεταβολισμού. Τα ένζυμα είναι ζωτικά για τον μεταβολισμό, βρίσκονται σε μικρές ποσότητες και έτσι εξηγείται η μικροβιοκτόνος δράση του χλωρίου και του όζοντος σε μικρές συγκεντρώσεις (0,3-1,0 mg/L).



Σχήμα 8.16. Σχηματική οργάνωση μικροβιακού κυττάρου.

8.6.3. Κινητική της απολύμανσης

Κατά την μελέτη της κινητικής της απολύμανσης θεωρείται ότι ισχύουν τα παρακάτω:

- Όλα τα κύτταρα του ίδιου γένους μικροβίων είναι εξίσου ευαίσθητα στον παράγοντα απολύμανση.
- Η συγκέντρωση του παράγοντα απολύμανσης παραμένει σταθερή στην διάρκεια της επαφής.
- Το νερό δεν περιέχει ουσίες που είναι δυνατόν να παρεμβληθούν στην απολυμαντική δράση.

Με βάση τις παραπάνω συνθήκες ο ρυθμός της απολύμανσης εξαρτάται από (α) τον χρόνο επαφής, (β) την συγκέντρωση του απολυμαντικού, (γ) το είδος και τον πληθυσμό των μικροβίων, (δ) την θερμοκρασία και (ε) την φύση του υγρού.

α) Χρόνος επαφής

Ο χρόνος δράσης του απολυμαντικού είναι ο βασικότερος παράγοντας. Για ορισμένη ποσότητα απολυμαντικού όσο επιμηκύνεται ο χρόνος επαφής τόσο αυξάνει το ποσοστό καταστροφής των μικροβίων (σχήμα 8.17). Η επίδραση του χρόνου επαφής εκφράζεται με τον νόμο του Chick σύμφωνα με τον οποίο ο αριθμός των μικροοργανισμών που καταστρέφονται στην μονάδα χρόνου είναι ανάλογος του αριθμού των μικροβίων που παραμένει:

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (8-28)$$

όπου N = ο αριθμός των μικροοργανισμών

t = ο χρόνος

k = σταθερά ταχύτητας καταστροφής των μικροοργανισμών (t^{-1}).

Η ταχύτητα καταστροφής των μικροβίων συχνά δεν είναι σταθερή αλλά άλλοτε αυξάνει και άλλοτε μειώνεται με τον χρόνο. Η συνθήκη αυτή εκφράζεται από την σχέση:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -k t^m \quad (8-29)$$

όπου m = σταθερά

Για $m < 1$ η ταχύτητα καταστροφής μειώνεται με τον χρόνο

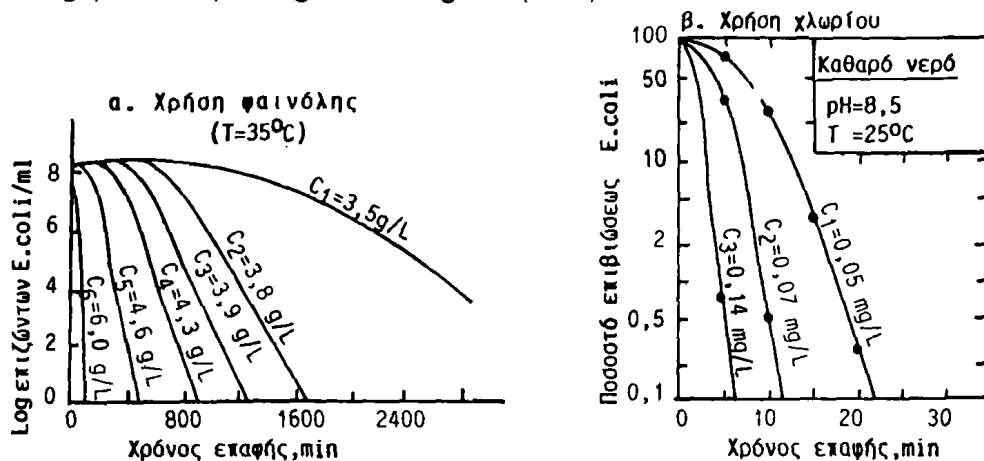
Για $m = 1$ η ταχύτητα καταστροφής είναι σταθερή



Για $m > 1$ η ταχύτητα αυξάνει με τον χρόνο.

Ο προσδιορισμός των σταθερών k και m γίνεται για κάθε περίπτωση με διπλή λογαρίθμηση των τιμών $-\ln(N/N_0)$ και t , που δίνουν ευθεία γραμμή με την σχέση:

$$\log(-\ln N/N_0) = \log k + m \log t \quad (8-30)$$



Σχήμα 8.17. Επίδραση του χρόνου επαφής και της συγκέντρωσης στην καταστροφή των μικροοργανισμών *E.Coli*.

β) Συγκέντρωση του μέσου απολύμανσης.

Η επίδραση αυτή όπως φαίνεται και στο σχήμα 8.17, εκφράζεται μαθηματικά από την εμπειρική σχέση:

$$C^n \cdot t = K \quad (8-31)$$

όπου C = η συγκέντρωση του απολυμαντικού μέσου

t = χρόνος επαφής

n = σταθερά (συντελεστής αραίωσης του απολυμαντικού)

K = σταθερά

Αν $n > 1$, σημαίνει ότι η δόση του απολυμαντικού είναι πιο σημαντική από τον χρόνο επαφής.

$n = 1$, σημαίνει ότι η συγκέντρωση και ο χρόνος επαφής έχουν την ίδια βαρύτητα.

$n < 1$ σημαίνει ότι ο χρόνος επαφής είναι πιο σημαντικός από την δόση του απολυμαντικού.

γ) Είδος οργανισμών και συγκέντρωση αυτών

Οι διαφορές στον βαθμό καταστροφής των μικροοργανισμών μεταξύ ψηλών και χαμηλών τιμών συγκεντρώσεώς του, δεν είναι σημαντικές. Οι παρατηρούμενες όμως αποκλίσεις εκφράζονται μαθηματικά απο την σχέση:

$$C^r \cdot N_c = K \quad (8-32)$$

όπου C = η συγκέντρωση του απολυμαντικού

N_c = η συγκέντρωση των μικροοργανισμών

r = σταθερά (συντελεστής αραίωσης του απολυμαντικού)

K = σταθερά.

Η ευπάθεια των διαφόρων μικροοργανισμών στα απολυμαντικά μέσα διαφέρει σημαντικά. Έτσι οι συνηθισμένοι τύποι μικροβίων καταστρέφονται πιο εύκολα απο τις μορφές αντίστασης τους (σπόρια) που καταστρέφονται μόνο με ψηλές θερμοκρασίες.

Για τον ίδιο χρόνο επαφής και pH ($t = 20\text{min}$, $\text{pH}=7$) απαιτούνται οι παρακάτω συγκεντρώσεις υπολειμματικού χλωρίου για την καταστροφή διαφόρων μικροοργανισμών κατά 99-100%, σε $0-5^\circ\text{C}$:

| | |
|--------------------------------|---------------------------|
| E.Coli | 0,025 mg/L, Cl_2 |
| Ιός πολιομυελίτιδας (τύπος 1) | 0,12 mg/L, Cl_2 |
| Ιστολυτική αμοιβάδα (κύστες) | 18 mg/L, Cl_2 |
| Βάκιλος του άνθρακα (άνθρακας) | 20 mg/L, Cl_2 |
| | (pH = 7,2) |

δ) Θερμοκρασία. Η θερμοκρασία επιδρά στην ταχύτητα καταστροφής των μικροοργανισμών απο τα απολυμαντικά μέσα, σύμφωνα με την σχέση Van'Hoff-Arrhenius γραμμένη με την μορφή:

$$\log \frac{t_1}{t_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{2.303 RT_1 T_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{4.575 T_1 T_2} \quad (8-33)$$

όπου: t_1, t_2 = ο χρόνος επαφής για ορισμένο ποσοστό καταστροφής σε θερμοκρασίες T_1 και T_2 $^\circ\text{K}$, αντίστοιχα.

E = ενέργεια ενεργοποίησης

R = 1,987 cal/K.mol



Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει γενικά την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης.

ε) Η φύση του υγρού, μέσα στο οποίο γίνεται η απολύμανση επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα στην καταστροφή των μικροβίων. Η παρουσία οργανικών ενώσεων για παράδειγμα δεσμεύει και εξουδετερώνει τα οξειδωτικά μέσα απολύμανσης (χλώριο, όζον), η θολερότητα εμποδίζει την διείσδυση της ακτινοβολίας ή την εξουδετερώνει με την απορρόφηση του παράγοντα απολύμανσης.

8.6.4. Χλωρίωση επεξεργασμένων λυμάτων

Η χρήση των ενώσεων του χλωρίου για την απολύμανση του πόσιμου νερού έχει ήδη αναπτυχθεί στην παράγραφο 3.5. Έχει όμως σημαντικές εφαρμογές και στις αποχετεύσεις, τόσο για απολύμανση όσο και για πολλές άλλες χρήσεις.

α) Χημική δράση του χλωρίου

Το χλώριο είναι αέριο κιτρινοπράσινο με ερεθιστική οσμή. Αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα και οξειδώνει τόσο ανόργανες (Fe^{+2} , Mn^{+2} , NO_2^- , H_2S) όσο και οργανικές ουσίες που δεσμεύουν το λεγόμενο απαιτούμενο οξυγόνο. Μετά την οξείδωση παραμένει στο νερό μια ποσότητα “υπολειμματικού χλωρίου” (residual chlorine) που ολοκληρώνει την απολύμανση.

Οι κυριότερες μορφές του χλωρίου που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των αποβλήτων είναι το υγραέριο για μεγάλες εγκαταστάσεις και οι ενώσεις του χλωρίου για μικρότερες μονάδες.

Το αέριο χλώριο, έχει τις παρακάτω φυσικοχημικές ιδιότητες:

- Είναι αέριο πολύ τοξικό και διαβρωτικό.
- Διαλύεται αρκετά στο νερό περίπου 1-0,6% κ.β. σε συνηθισμένες θερμοκρασίες (10-30°C) (σχήμα 8.18). Διάλυμα πυκνότητας 1% χάνει σε 14 ημέρες 7% στο φως και 3% στο σκοτάδι.
- Σε θερμοκρασίες κάτω των 10°C το χλώριο ενώνεται με τα μόρια του νερού και σχηματίζει ένυδρο χλώριο ($\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), γνωστό σαν “χλωριοπάγο” που φράσει τις σωληνώσεις χλωρίωσης.
- Το αέριο χλώριο είναι 2,5 βαρύτερο από τον αέρα, ενώ το υγρό 1,5 φορές



βαρύτερο από το νερό.

- Η πυκνότητα του χλωρίου σε πίεση 760 mmHg είναι 3,222 g/L σε 0°C και 3,214 g/L σε 15°C.

Οι ενώσεις του χλωρίου είναι πιο ασφαλείς στην χρήση τους. Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις του χλωρίου σημειώνονται στον πίνακα 8.6.

Στο νερό διακρίνονται δύο μορφές χλωρίου το ελεύθερο και το συνδυασμένο (free and combined residual chlorine) που οδηγεί στην χλωρίωση του "σημείου θραύσης".

Το σχηματιζόμενο υποχλωριώδες οξύ (HOCl) και το υποχλωριώδες ανιόν (OCl⁻) που σχηματίζονται με την προσθήκη αερίου του χλωρίου στο νερό αποτελούν το ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο. Με την προσθήκη του αερίου χλωρίου στο νερό λαμβάνει χώρα υδρόλυση και ιονισμός:

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.6. Ενώσεις του χλωρίου

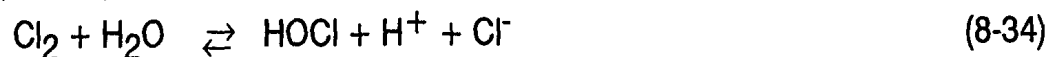
| Όνομασία | Χημικός τύπος | Διαθέσιμο χλώριο % κ.β. | Παρατηρήσεις |
|--------------------------|--|-------------------------|---|
| 1. Χλωράσβεστος | CaO.2CaOCl ₂ .3H ₂ O | 25-37 | Υγροσκοπική ασταθής |
| 2. Υποχλωριώδες ασβέστιο | Ca(OCl ₂).4H ₂ O | 70 | Σταθερό |
| 3. Υποχλωριώδες νάτριο | NaOCl | 4-15 | Υγρό |
| 4. Χλωριώδες νάτριο(*) | 0,82 NaClO ₂ | 30 | Υγρό |
| 5. Διοξείδιο χλωρίου(**) | ClO ₂ | 26,3 | Αέριο |
| 6. Halazone | HOOC-C ₆ H ₄ -SO ₂ NCl ₂ | - | Δισκία για την απολύμανση του πόσιμου νερού |

(*) Χρησιμοποιείται για την παραγωγή επι τόπου του ClO₂

(**) Ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την καταστροφή δύσοσμων ουσιών στο πόσιμο νερό, δεν σχηματίζει δύσοσμες χλωροφαινόλες.



- Υδρόλυση



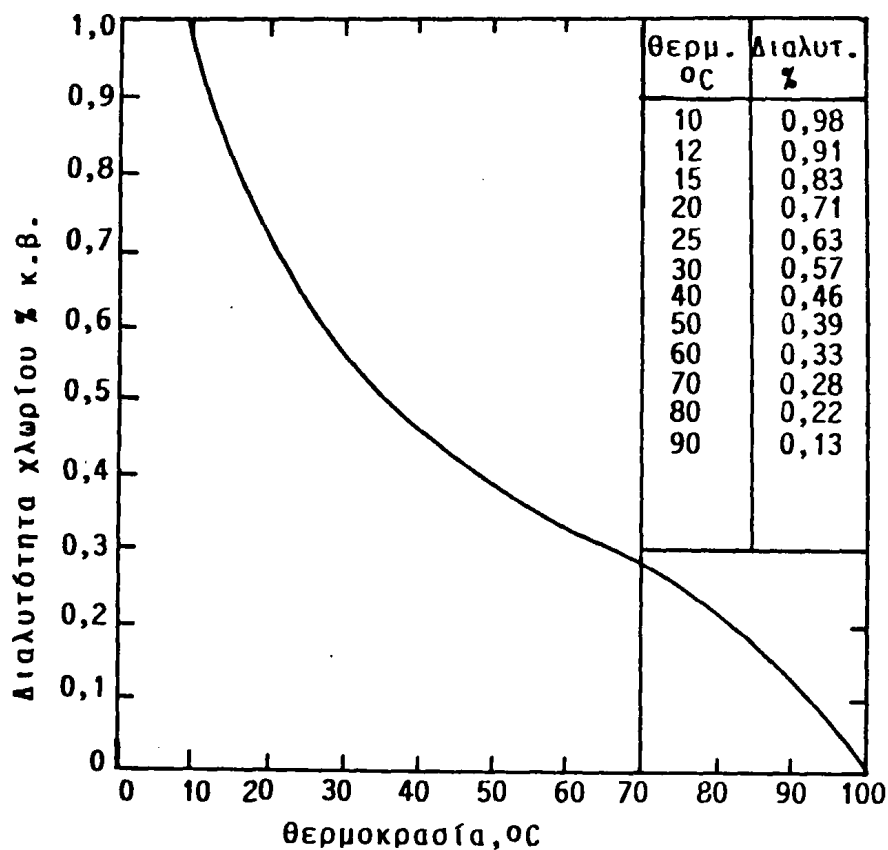
$$K = \frac{[\text{HOCl}] \cdot [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = 4,5 \times 10^{-4}, \text{ σε } 25^\circ\text{C} \quad (8-35)$$

όπου K = σταθερά ισορροπίας

- Ιονισμός του υποχλωριώδους οξέος:



$$K_i = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2,7 \times 10^{-8}, \text{ σε } 25^\circ\text{C} \quad (8-37)$$



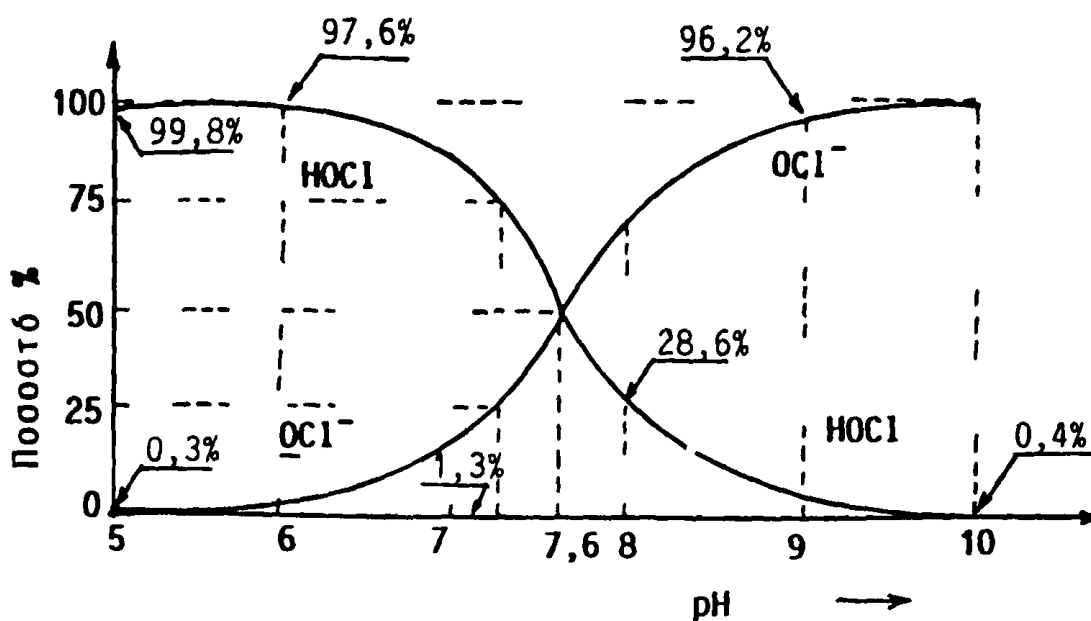
Σχήμα 8.18. Διαλυτότητα του χλωρίου στο νερό κατα βάρος (Winkler).



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.7. Τιμές σταθεράς ιονισμού, για το HOCl.

| | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Θερμοκρασία, °C : | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| $K_i \times 10^8$, moles/L: | 1,5 | 1,7 | 2,0 | 2,2 | 2,5 | 2,7 |

Το Cl₂ παρ' ότι είναι αρκετά δραστικό, στο νερό και τιμές pH γύρω στο 7 είναι ανύπαρκτο. Απο τις δύο δραστικές μορφές του χλωρίου το HOCl είναι πιο δραστικό για την απολύμανση απο το ιόν OCl⁻ (40-80 φορές περισσότερο για το E.Coli). Η μεγαλύτερη μικροβιοκτόνος δράση του ουδέτερου μορίου του HOCl αποδίδεται στην ευκολία προσέγγισης στους μικροοργανισμούς που έχουν συνήθως προσκολλημένα αρνητικά ηλεκτρικά φορτία και στην διείσδυση στο εσωτερικό των κυττάρων όπου προσβάλλει τα ένζυμα. Στο σχήμα 7.19 φαίνεται η σχέση των δραστικών μορφών του χλωρίου σε σχέση με το pH των αποβλήτων.



Σχήμα 8.19. Σχέση των δραστικών μορφών του χλωρίου σε 20°C.

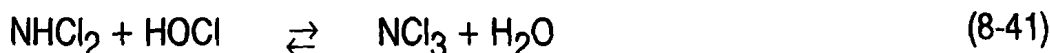
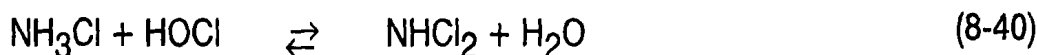
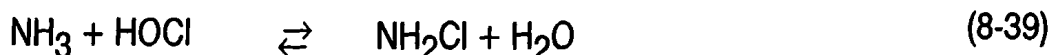
Απο το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι για χαμηλές τιμές του pH (όξινη περιοχή) επικρατεί η δραστικότερη μορφή του χλωρίου (HOCl) ενώ στην αλκαλική περιοχή απαιτείται αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας.

Η ποσοστιαία αναλογία του HOCl προς το σύνολο του δραστικού χλωρίου βρίσκεται απο τη σχέση:

$$n\% = \frac{[\text{O}^-\text{HCl}]}{[\text{HOCl}] + [\text{O}^-\text{Cl}^-]} \times 100 = \frac{100}{[\text{O}^-\text{Cl}^-]/[\text{HOCl}]} = \frac{100}{1 + K_i/[H^+]} \quad (8-38)$$

$$\text{όπου } [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

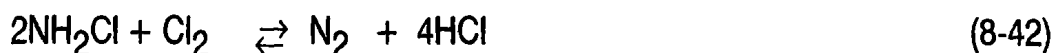
Όταν τα απόβλητα περιέχουν αμμωνία (ή αζωτούχες ενώσεις) τότε το χλώριο αντιδρά και σχηματίζει μια σειρά απο χλωροαμίνες που έχουν και αυτές απολυμαντική δράση. Η μονοχλωραμίνη (NH_2Cl), διχλωραμίνη (NHCl_2) και το τριχλωριούχο άζωτο (NCl_3) αποτελούν το “συνδυασμένο” χλώριο για την απολύμανση.



β) Χλωρίωση του “σημείου θραύσης”

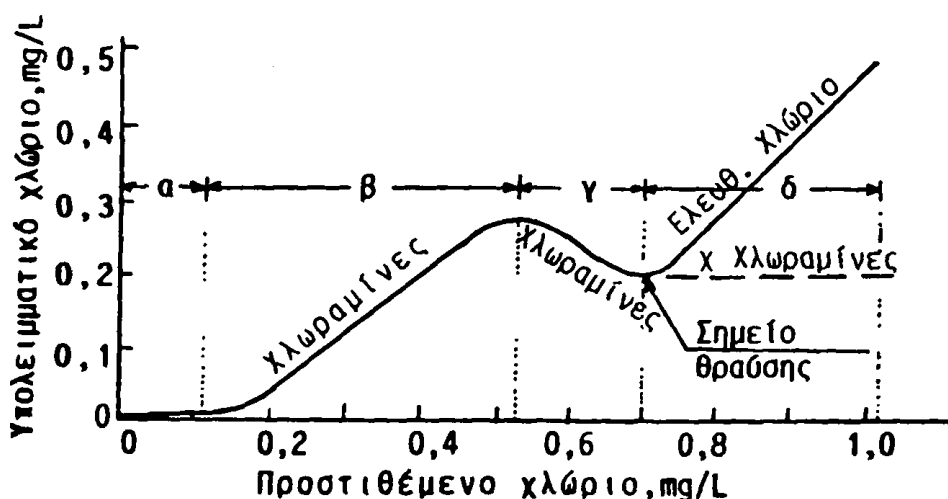
Σε νερό που περιέχει αμμωνία και άλλες ανόργανες ουσίες η προσθήκη συνεχώς χλωρίου, με παράλληλη ανίχνευση του υπολειμματικού χλωρίου θα δώσει το διάγραμμα του σχήματος 8.20 με χαρακτηριστικό σημείο υποχώρησης (“θραύση”) της καμπύλης χλωρίωσης (breakpoint chlorination).

Το “σημείο θραύσης” οφείλεται στην διάσπαση των χλωραμινών και έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή στοιχειακού αζώτου και ενώσεων του χλωρίου:



Όπως φαίνεται το διάγραμμα αποτελείται από τέσσερα τμήματα που αντιστοιχούν σε διαφορετικές φάσεις της δράσης του χλωρίου.

- Τμήμα (α): Οξειδωση αναγωγικών ουσιών (Fe^{+2} , Mn^{+2} , H_2), δεν ανιχνεύεται υπολειμματικό χλώριο.
- Τμήμα (β): Σχηματισμός χλωραμινών.
- Τμήμα (γ): Προοδευτική διάσπαση των χλωραμινών.
- Τμήμα (δ): Εμφάνιση ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου.



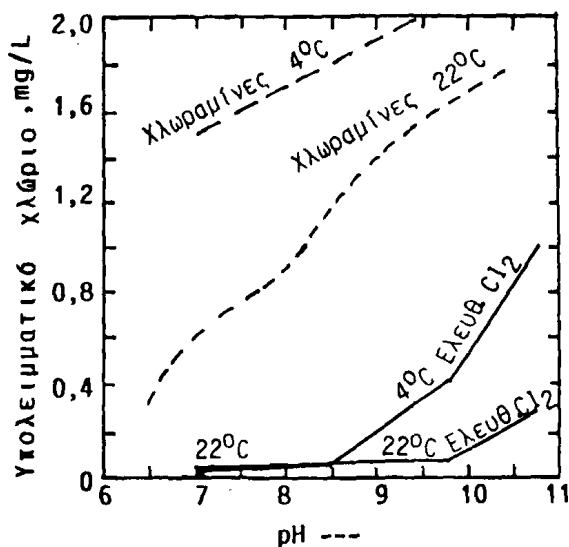
Σχήμα 8.20. Χλωρίωση σημείου θραύσης.

γ) Μικροβιοκτόνος δράση του χλωρίου

Η μικροβιοκτόνος δράση του χλωρίου εκτός των παραγόντων που αναφέρονται στην παράγραφο 8.6.3. (χρόνος επαφής, συγκέντρωση, είδος μικροοργανισμών, θερμοκρασία και σύνθεση υγρού), επηρεάζεται σημαντικά από pH. Στο όξινο περιβάλλον επικρατεί η δραστικότερη ένωση του χλωρίου, το ελεύθερο χλώριο ή χλωραμίνες. Γενικά η μικροβιοκτόνος δράση του χλωρίου σε συνάρτηση με την μορφή, τη θερμοκρασία, συγκέντρωση για την καταστροφή του *E. Coli* φαίνεται παραστατικά στο διάγραμμα 8.21.

Η δράση του χλωρίου κατά των ιών είναι γενικά μικρότερη από το όζον.





Σχήμα 8.21. Καταστροφή 100% του *E.Coli* με χλώριο σε σχέση με την θερμοκρασία και το pH. (χρόνος επαφής ελεύθερου χλωρίου 20min, χρόνος επαφής συνδυασμένου χλωρίου 60min).

8.6.5. Εφαρμογές χλωρίου και συσκευές χλωρίωσης

Το χλώριο εκτός της απολύμανσης έχει και άλλες ωφέλιμες χρήσεις στις εγκαταστάσεις συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης υγρών αποβλήτων όπως συνοψίζονται ενδεικτικά στον πίνακα 8.8.

Εδώ θα πρέπει να επισημοποιηθούν οι κίνδυνοι από την χρήση του χλωρίου εφ' όσον τα χλωριομένα απόβλητα διατίθενται σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά, που χρησιμοποιούνται σαν πηγές υδροληψίας για πόσιμο νερό. Το χλώριο αντιδρά με ορισμένες οργανικές ενώσεις με αποτέλεσμα τον σχηματισμό χλωροπαραγώγων (όπως χλωροφόρμιο, βρωμοχλωρομεθάνιο, χλωροφαινόλες κ.τ.λ.).

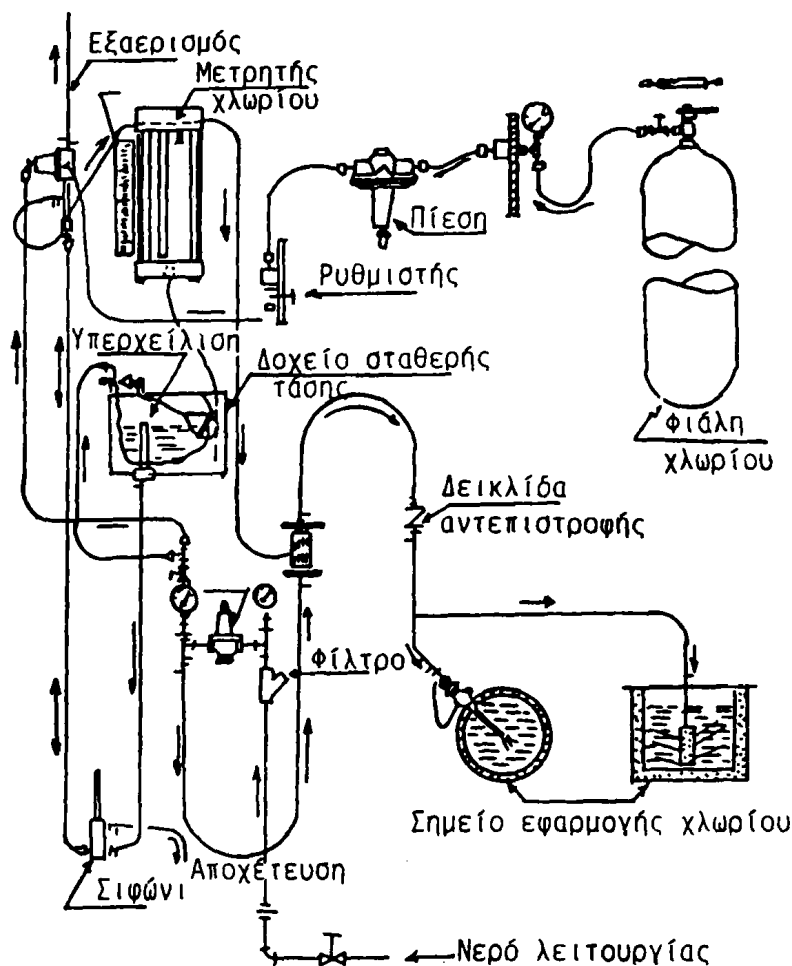
Το χλωροφόρμιο και οι χλωροφαινόλες θεωρούνται καρκινογόνα, αλλά δεν είναι μεταλλαξιογόνα.

Οι απαιτούμενες δόσεις του χλωρίου δεν είναι δυνατόν να καθορισθούν με ακρίβεια και έτσι όταν επιβάλλεται σοβαρή ελάττωση του μικροβιακού πληθυσμού απαιτείται σχετική εργαστηριακή μελέτη προκειμένου να καθορισθεί η απαιτούμενη δόση, οι παροχές της συσκευής χλωρίωσης και ο όγκος της δεξαμενής επαφής. Οι απαιτούμενες ποσότητες του χλωρίου για τις διάφορες εφαρμογές σημειώνονται στον πίνακα 8.8.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.8. Εφαρμογές του χλωρίου στην συλλογή, επεξεργασία και διάθεση λυμάτων.

| Εφαρμογή | Δόση Cl ₂ mg | Παρατηρήσεις |
|--|---------------------------------------|--|
| I. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΛΛΟΓΗΣ | | |
| 1. Έλεγχος αναπτύξεως ζωόγλοιας | 1-10 | Έλεγχος αναπτύξεως μυκήτων και βακτηρίων που δημιουργούν ζωόγλοια σε υπονόμους και εγκαταστάσεις επεξεργασίας. |
| 2. Έλεγχος διαβρώσεως (H ₂ S) | <u>2-9</u> mg/l H ₂ S | Καταστροφή H ₂ S |
| 3. Έλεγχος οσμών | " " | " " |
| 4. Οξείωση αμμωνίας | <u>6.3-10</u> mg/l NH ₃ | Κυρίως σε αντλιοστάσια και επιμήκεις αγωγούς με μικρή κλίση. |
| II. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ | | |
| 1. Απομάκρυνση λίπους | 2-10 | Προσθήκη πριν απο τον προαερισμό |
| 2. Ελάττωση BOD | <u>0.5-2</u> mg/l BOD ₅ | Οξειδωση οργανικών ουσιών Παραγωγή θειικού σιδήρου και χλωριούχου σιδήρου |
| 3. Οξειδωση θειικού υποσιδήρου [6FeSO ₄ ·7H ₂ O + 3Cl ₂ ⇌ 2Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 2FeCl ₃ + 42H ₂ O] | | |
| 4. Έλεγχος λιμνάσεως διύλιστηρίων | 1-10 | Υπολειμματικό χλώριο στα ακροφύσια του διανομέα |
| 5. Έλεγχος μύγας διύλιστηρίων (Psychoda) | 0,1-0,5 | Υπολειμματικό χλώριο στα ακροφύσια κατά την περίοδο αναπτύξεως της μύγας |
| 6. Έλεγχος συσσωματώσεως λάσπης | 1-10 | Προσωρινό μέτρο ελέγχου |
| 7. Οξειδωση του υπερκείμενου υγρού των δεξ. χωνεύσεως | 20-140 | |
| 8. Έλεγχος αφρισμού δεξαμενής χωνεύσεως και IMHOFF | 2-15 | |
| III ΔΙΑΘΕΣΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ | | |
| 1. Ελάττωση μικροβίων | 2-20 | Υπερχείλιση εγκαταστάσεων, βρόχινα |
| 2. Απολύμανση αποβλήτων | βλ.εικ. | Ανάλογα με το είδος της απορροής |





Σχήμα 8.22. Διάγραμμα ροής χλωριωτού προδιάλυσης με πίεση χλωρίου.

Η απολύμανση για να είναι αποτελεσματική πρέπει η παροχή του χλωρίου να είναι συνεχής και ανάλογη προς τις απαιτήσεις των αποβλήτων. Για να επιτευχθούν οι δύο παραπάνω προϋποθέσεις χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές χλωρίωσης που διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

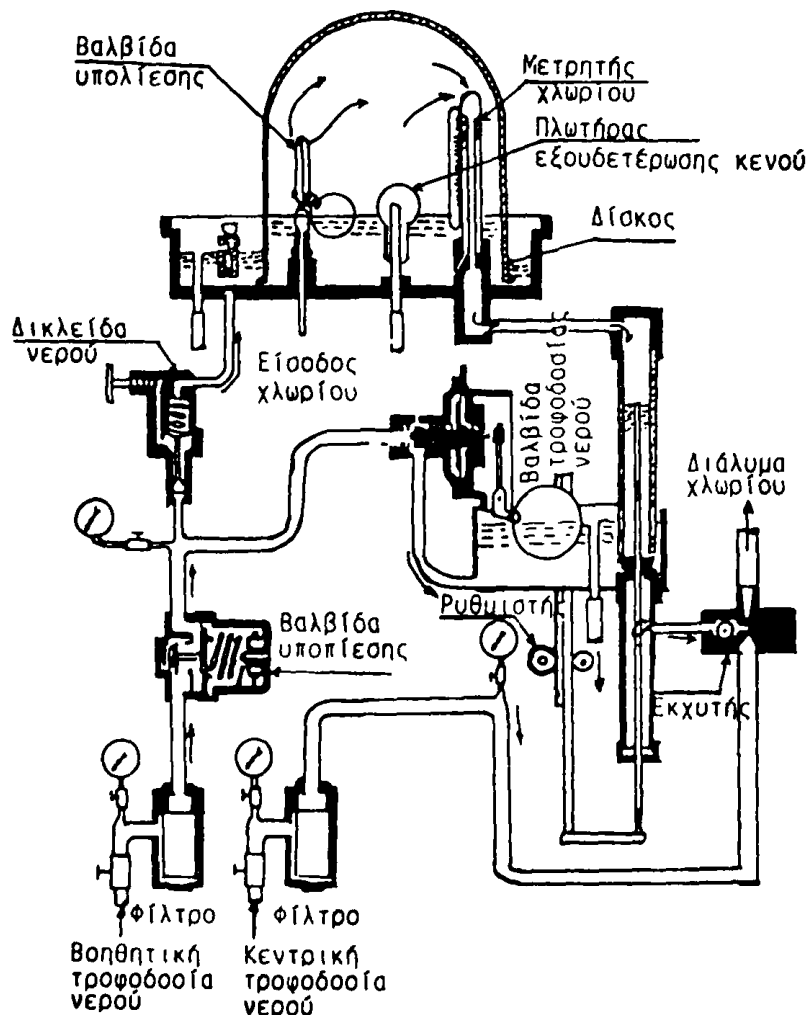
- Χλωριωτές (chlorinators) που λειτουργούν με αέριο χλώριο
- Υποχλωριωτές (hypochlorinators) που λειτουργούν με ενώσεις του χλωρίου.

α) Οι χλωριωτές διακρίνονται σε δύο γενικούς τύπους:

- Χλωριωτές προδιάλυσης, που διαλύουν το χλώριο σε νερό και τροφοδοτούν

το σημείο εφαρμογής με πυκνό διάλυμα.

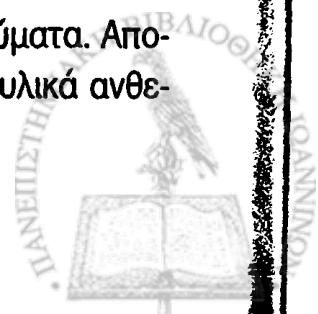
- Απέυθείας τροφοδότησης, που περιέχουν αέριο χλώριο στο σημείο εφαρμογής.



Σχήμα 8.23. Διάγραμμα ροής χλωριωτού με προδιάλυση και υπο πίεση χλωρίου.

Οι χλωριωτές προδιάλυσης διακρίνονται σε δύο ομάδες σ'αυτούς που λειτουργούν με πίεση (σχήμα 8.22) και σ'αυτούς που το χλώριο βρίσκεται με υποπίεση (σχήμα 8.23). Οι τελευταίοι είναι ασφαλέστεροι γιατί σε περίπτωση βλάβης ή διαρροών γίνεται εισροή αέρα αντί να διαφύγει χλώριο στο περιβάλλον.

β) Οι υποχλωριωτές χρησιμοποιούν ενώσεις του χλωρίου σε διαλύματα. Αποτελούνται από μια μικρή ηλεκτροκίνητη δοσιμετρική αντλία, από υλικά ανθε-



κτικά στο χλώριο, με κατάλληλο συνδυασμό δοχείου διαλύματος (συνήθως με υποχλωριώδες νάτριο) και δεξαμενή επαφής.

8.6.6. Έλεγχος

Οι κύριες πηγές δυσσομίας στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων είναι:

- Τα σηπτικά λύματα (εμπλουτισμένα συνήθως σε H₂S),
- Ορισμένα βιομηχανικά απόβλητα,
- Άμμος στον αμμοσυλλέκτη που δεν έχει ξεπλυθεί,
- Επιπλέοντα σωματίδια στην πρωτοβάθμια δεξαμενή,
- Δεξαμενές συμπίκνωσης της λάσπης,
- Καύση αερίου της λάσπης (βιοαέρια) και
- Κλίνες ξήρανσης της λάσπης.

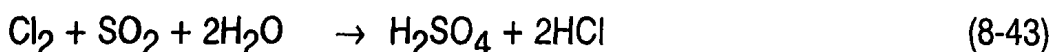
Ο έλεγχος των οσμών γίνεται με αερισμό, οξειδωση (με χλώριο ή όζον) και προσρόφηση.

Τα σηπτικά λύματα υποβάλλονται σε προαερισμό ή προχλωρίωση. Το όζον που είναι ισχυρό οξειδωτικό χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση δύσσομων ουσιών στην πρωτοβάθμια απορροή και στην απόσπηση του αέρα των δεξαμενών αερισμού και συμπίκνωσης της λάσπης.

8.6.7. Έλεγχος χλωρίωσης και αποχλωρίωσης

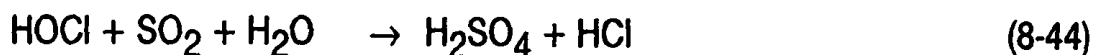
Για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της χλωρίωσης παρακαλουθείται συνεχώς το υπολειμματικό χλώριο με τη χρωματομετρική μέθοδο της ορθοτολιδίνης*. Η χλωρίωση είναι αποτελεσματική όταν μετά απο χρόνο επαφής 30min ανιχνεύεται υπολειμματικό χλώριο τουλάχιστον 0,5mg/L.

Το παραπάνω υπολειμματικό χλώριο όπως προαναφέρθηκε δημιουργεί σοβαρά προβλήματα κατά την διάθεση του στα επιφανειακά και υπόγεια νερά με τον σχηματισμό επιβαλβών οργανικών χλωροπαραγώγων. Η αφαίρεση του χλωρίου, όταν κρίνεται απαραίτητη μπορεί να γίνει μερικώς με αερισμό ή με χρήση χημικών μέσων π.χ. SO₂:



* Αντίδραση ορθοτολιδίνης με το υπολειμματικό χλώριο και χρωματομετρικός προσδιορισμός.





Γενικά απαιτείται 1mg/L SO₂ για κάθε 1 mg/L Cl₂.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.3. Να υπολογισθεί η απαιτούμενη ικανότητα συσκευής χλωρίωσης για απολύμανση εγκαταστάσεως χαλικοδιύλιση, με μέση ημερήσια παροχή $Q_{\text{μεσ.}} = 3000 \text{ m}^3/\text{ημ.}$ (αντιστοιχεί σε πόλη 20.000 κατ. περίπου).

Μέγιστη απαιτούμενη ποσότητα χλωρίου κατά τη θερινή περίοδο, λόγω γειτνιάσεως της εκβολής με ακτή κολυμβήσεως, 15mg/l (ή g/m³). Για το παραπάνω σύστημα ισχύει:

$$Q_{\text{max.ημ.}} = Q_{\text{μεσ.ημ.}} \cdot \frac{18 + P}{4 + P}, \text{ όπου } P = \text{πληθυσμός σε χιλιάδες}$$

και $Q_{\text{max.ώρ.}} = (1/n) Q_{\text{max.ημ.}}$ (βλέπε παράδειγμα 7.5).

Λύση

α. Μέγιστη ημερήσια παροχή, τύπος :

$$Q_{\text{max.ημ.}} = 2,65 \times 3000 = \sim 8000 \text{ m}^3/\text{ημ.}$$

β. Μέγιστη ωριαία παροχή, τύπος

$$Q_{\text{max.ώρ.}} = \frac{8000}{14} = \sim 570 \text{ m}^3/\text{h}$$

γ. Μέγιστη ικανότητα της συσκευής χλωρίωσης:

$$\text{max.Cl}_2 = 570 \text{ m}^3/\text{h} \times 15 \text{ g/m}^3 = 8,55 \text{ Kg/h} = \sim 205 \text{ Kg/ημ.}$$

Εκλέγονται δύο συσκευές ικανότητας των 100 Kg Cl₂/ημ. και μια εφεδρική 50 Kg Cl₂/ημ.

Σημ. Τις ώρες αιχμής κρίνονται αρκετές οι δύο συσκευές, των 100 Kg/ημ., ενώ τις άλλες ώρες και εποχές του χρόνου θα γίνεται κατάλληλος συνδυασμός.

δ. Εκτίμηση της μέσης καταναλώσεως χλωρίου με βάση τη μέση παροχή και με παραδοχή συνηθισμένης δόσεως χλωρίου 10 mg/l:



$$\text{μεσ. Cl}_2 = 3000 \text{ m}^3/\eta\mu. \times 10 = 30.000 \text{ g}/\eta\mu. = 30 \text{ Kg}/\eta\mu.$$

8.7. Καύση

Η καύση εφαρμόζεται στις μεγάλες εγκαταστάσεις καθαρισμού για την θερμική αποδόμηση των οργανικών ουσιών που καταβυθίζονται στην λάσπη. Το τελικό προϊόν είναι αδρανές, μικρού όγκου και μπορεί να διατεθεί και ως βελτιωτικό εδάφους.

Η καύση γίνεται σε θερμοκρασία 750°C για την εξουδετέρωση των οσμών σε ειδικούς κλιβάνους. Η θερμική αξία της λάσπης κυμαίνεται από 2.600-5.550 Kcal/Kg ξηρών στερεών, ανάλογα με τον τύπο της λάσπης και τα περιεχόμενα πτητικά συστατικά της.

Ο υπολογισμός της θερμικής αξίας της λάσπης γίνεται με θερμοδόμετρα και εμπειρικά βρίσκεται από τον τύπο:

$$Q = \alpha \left(\frac{P_o}{1 - P_o/100} - \beta \right) \cdot \left(1 - \frac{P_c}{100} \right) \quad (8-46)$$

όπου Q = θερμική αξία, Kcal/Kg ξηρής λάσπης

α = συντελεστής (73 για την λάσπη από τον πρωτοβάθμιο καθαρισμό και 60 για την δραστική λάσπη).

β = συντελεστής (10 για πρωτοβάθμια και 5 για δευτεροβάθμια λάσπη).

P_o = ποσοστό πτητικών υλικών στην λάσπη

P_c = ποσοστό των κροκιδωτικών υλικών που έχουν προστεθεί στην λάσπη.

Συνήθως η λάσπη, όταν έχει υποστεί αφυδάτωση, έχει αρκετή διαθέσιμη θερμογόνο δύναμη για να διατηρήσει αυτοδύναμα την καύση. Η μελέτη μιας μονάδας αποτέφρωσης όμως πρέπει να διαθέτει βοηθητικό σύστημα καύσης τόσο για την έναρξη όσο και για την εξασφάλιση της απαιτούμενης θερμοκρασίας οξείδωσης και απόσμωσης κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες.



8.8. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Να βρεθεί η σκληρότητα νερού εκφρασμένη σαν CaCO_3 όταν αυτό περιέχει:

| | |
|--------------------|-----------|
| Ca^{+2} | 101 mg/L |
| Mg^{+2} | 4,75 mg/L |
| Na^+ | 14 mg/L |
| HCO_3^- | 220 mg/L |
| SO_4^{2-} | 88,4 mg/L |
| Cl^- | 21,3 mg/L |

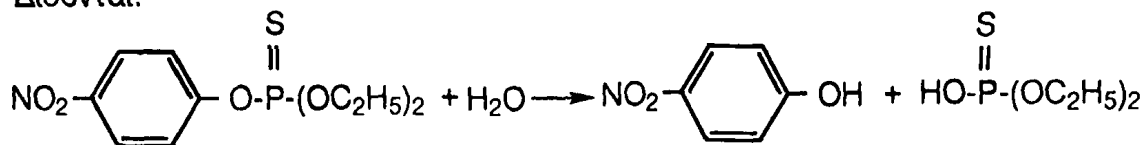
Δίδονται τα ατομικά βάρη για $\text{Ca}=40$, $\text{Mg}=24,3$, $\text{Na}=23$, $\text{H}=1$, $\text{C}=12$, $\text{O}=16$, $\text{S}=32$, $\text{Cl}=35,5$ (Ολική σκληρότητα 271,6 mg/L).

2. Να βρεθεί η τάξη και η σταθερά ταχύτητας της υδρόλυσης και η ημιπερίοδος ζωής του methyl-parathion προς π-νιτροφιανόλη για την οποία υπάρχουν τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα στους 20°C).

| | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{pH} = 3.1$ Χρόνος (ώρες) | 0 | 48 | 96 | 144 | 192 | 240 | 480 |
| Συγκέντρωση, mg/L m.parathion | 11,50 | 11,41 | 11,31 | 11,18 | 11,14 | 11,07 | 10,66 |
| $\text{pH} = 7.4$ Χρόνος (ώρες) | 0 | 48 | 96 | 144 | 192 | 240 | 480 |
| Συγκέντρωση, mg/L m.parathion | 11,50 | 11,36 | 11,22 | 11,06 | 10,92 | 10,79 | 10,15 |
| $\text{pH} = 10.4$ Χρόνος (ώρες) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 12 | 24 |
| Συγκέντρωση, mg/L m.parathion | 11,50 | 11,04 | 10,63 | 10,07 | 9,75 | 9,00 | 6,90 |

8. ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (ΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ)

Δίδονται:



(pH = 3.1: $K = 1,65 \times 10^{-4} \text{ (hr}^{-1}\text{)}$, $T_{1/2} = 4.182 \text{ ώρες}$)

(pH = 7.4: $K = 2,66 \times 10^{-4} \text{ (hr}^{-1}\text{)}$, $T_{1/2} = 2.594 \text{ ώρες}$)

(pH = 10.4: $K = 2,08 \times 10^{-2} \text{ (hr}^{-1}\text{)}$, $T_{1/2} = 33,2 \text{ ώρες}$)

3. Απο εργαστηριακό έλεγχο προέκυψαν τα παρακάτω δεδομένα για την προσροφητική ικανότητα ενεργού άνθρακα:

| Δόση άνθρακα mg/L | Αρχικό TOC mg/L | Τελικό TOL mg/L |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| 12 | 20 | 5 |
| 7 | 12 | 2 |

Να προσδιορισθούν η δόση του άνθρακα ώστε το αρχικό TOC απο 15 mg/L να μειωθεί σε 3mg/L χρησιμοποιώντας την ισόθερμη εξίσωση του Langmuir (9,1 mg/L).

4. Να υπολογισθεί η απαιτούμενη ικανότητα υποχλωριωτού που θα απολυμάνει με υποχλωριώδες νάτριο την απορροή μικρής μονάδας παρατεταμένου αερισμού με $Q_{\max} = 110 \text{ m}^3/\text{h}$. Παραδοχή μέγιστης απαιτούμενης δόσης χλωρίου 5 mg/L (Cl_2 13, 2 Kg/ημέρα, NaOCl 101,5 L/ημέρα).

Βιβλιογραφία

- Abe, I., K.Hayashi, M.Kitagawa, and T.Hirashima**, "Prediction of Adsorbability of Organic Compounds from aqueous solution on Activated carbon by means of the linear Free energy relationship". Bull.Chem.Soc. Jpn. 56(1983) 1002-1005.
- Jorgensen, S.E., and J.Jonson**, "Principles of Environmental Science and Technology", Elsevier, Amsterdam 1981.
- Κουϊμτζής, Θ.**, "Χημεία Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσ/νίκη, 1989.
- Kruger R.F., and J.N. Seiber**, "Treatment and Disposal of Pesticide Wastes", ACS, Symposium Series 259, Washinton 1984.
- Μαρκαντωνάτος, Μ.**, "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1986.
- Mohr, E.**, Konventionelle oder Ionenaustauschanlage, Galranotecjnik 8(1969) 60.
- Otson, R., G.L.Polley and J.L.Roberston**, "Chlorinated organics from chlorine used in water treatment", Wat.Res. 20(1986) 775.
- Παπαδάκης,Ι.Α.**, "Στοιχεία Εφαρμοσμένης Μικροβιολογίας εις την Δημόσιαν Υγιεινή, Αθήνα. (1969)
- Rub,F.,Wasser, Luft und Betrieb**, 8 (1969) 292-296.
- Σδούκος, Α.Θ., και Φ.Ι.Πομώνης**, "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία", Ιωάννινα 1985.
- Slater, D.A., A.McWeille and W.H.Redmayne**, "The use of a combination of ozone and hydrogen peroxide in the oxidation of some organic compounds", Proceeding of the International conference on the role of ozone in water and wastewater treatment, London, 13-14 November, 1985.
- Spanier, G.**, "Ionenaustranscher fur die wasser un Abwasser-aufbereitung in der Metallveredlug", Oberflache 10(1969), 365-373.
- Stumm W.**, "Ozone as a disinfectant for water and sewage", J.Boston, Soc.Cir.Eug. 45(1958) 68.



9. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

9.1. Εισαγωγή

Οι μέθοδοι επεξεργασίας καθαρισμού των βιομηχανικών αποβλήτων εφαρμόζονται είτε κάθε μια χωριστά, είτε με κατάλληλο συνδυασμό ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, τον τελικό αποδέκτη με τις επιθυμητές χρήσεις και τα διαθέσιμα τεχνικά και οικονομικά μέσα.

Για την μελέτη της επεξεργασίας που θα εφαρμοστεί απαραίτητη είναι η γνώση της παραγωγικής διαδικασίας, τα σημεία και ο τρόπος που δημιουργούνται τα απόβλητα, τα βασικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά τους και οι δυνατότητες τελικής διάθεσης.

Η λεπτομερής ανάλυση του προβλήματος της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων κάθε κλάδου και είδους βιομηχανίας αποτελεί ειδικό θέμα, που ξεπερνάει τους στόχους και τις δυνατότητες του κεφαλαίου αυτού. Παρακάτω θα αναφερθούν οι τρόποι αντιμετώπισης των ρυπαντών που προέρχονται από τις ακόλουθες πηγές:

- Βιομηχανίες φρούτων και λαχανικών
- Βιομηχανίες γάλακτος
- Βιομηχανίες κρέατος, πουλερικών και ιχθύων
- Βιομηχανίες ποτών
- Ελαιοτριβεία
- Υφαντουργεία - Βαφεία
- Βυρσοδεψία
- Χαρτοβιομηχανίες
- Υψικάμινι και χαλυβουργεία
- Παραγωγή αλουμινίου
- Διύλιση πετρελαίου - Πετροχημικά



9.2. Βιομηχανίες φρούτων και λαχανικών

Στις βιομηχανίες κονσερβοποίησης φρούτων και λαχανικών εμφανίζονται τα στάδια αποθήκευσης και έκπλυσης. Τα φρούτα και τα λαχανικά προ της κονσερβοποίησης εκπλύνονται με διάφορους τρόπους (νερό υπό πίεση, βούρτσισμα, κλπ). Τα απόνερα περιέχουν συνήθως υπολείμματα φυτοφαρμάκων (εντομοκτόνα). Το ακατέργαστο προϊόν υφίσταται κάποιες διεργασίες όπως διαλογή, τεμαχισμό, εμβάπτιση σε άλμη, επίδραση ατμού υπό πίεση και ακολουθεί βρασμός, αφυδάτωση ή πάγωμα και τοποθέτηση σε επικασπερωμένα δοχεία με αφαίρεση του αέρα και σφράγισμα.

Τα τελικά υγρά απόβλητα των παραπάνω διεργασιών περιέχουν επιπλέον στερεά, BOD και υπολείμματα φυτοφαρμάκων (Πίνακας 9.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1. Ρυπαντικό φορτίο αποβλήτων βιομηχανιών φρούτων και λαχανικών (mg/L)

| | |
|--------------------|-----------|
| Αλκαλικότητα | 150-1000 |
| N | 4-20 |
| P | 0.5-20 |
| Αιωρούμενα στερεά | 0-4500 |
| Διαλελυμένα στερεά | 1300-3000 |
| Εντομοκτόνα | 0.2-0.9 |

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Εσχάριση
- Κατακάθιση
- Ρύθμιση του pH
- Χημική επεξεργασία με $Al_2(SO_4)_3$ ή $Fe_2(SO_4)_3$
- Προσθήκη Cl_2 ή άλλου οξειδωτικού για την απολύμανση.

Η δευτερογενής επεξεργασία περιλαμβάνει βιολογικό καθαρισμό με ενεργοποιημένη ιλύ που μειώνει το BOD_5 κατά 90-95%. Χρησιμοποιούνται κλίβες κατιονισμού, δεξαμενές αερισμού ή περιστρεφόμενα τύμπανα.



9.3. Βιομηχανίες γάλακτος

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος μπορούν να καταταχθούν στα ακόλουθα είδη: μονάδες παστερίωσης και εμφιάλωσης, παραγωγή τυριών, κρέμα και βουτύρου, συμπυκνωμένου γάλακτος, σκόνης γάλακτος, γιαουρτιού και παγωτών.

Το κυριώτερο πρόβλημα που παρουσιάζουν τα απόβλητά τους είναι ο ορός γάλακτος (τυρόγαλα) που παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και οξέα. Υπάρχει δυνατότητα να αποξηρανθεί και να διατεθεί σαν σκόνη σε ζωοτροφές, με αμφισβητούμενο όμως οικονομικό κέρδος. Άλλοι σημαντικοί ρυπαντές είναι τα αιωρούμενα στερεά, PO_4^{3-} , Cl^- και τα αζωτούχα (πίνακας 9.2).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2. Ρυπαντικό φορτίο Βιομηχανιών γάλακτος (mg/L)

| | |
|-----------------------|----------|
| BOD ₅ | 100-4000 |
| Αιωρούμενα στερεά | ~ 2000 |
| pH | 6-9 |
| Θερμοκρασία αποβλήτων | 8-38° C |
| P | 12-210 |
| Cl | 50-2500 |
| N | 1-14 |

Οι μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και η απόδοσή τους φαίνεται στον πίνακα 9.3.

Στην διεργασία με δραστική λάσπη σε αεριζόμενη δεξαμενή διοχετεύονται ~ 60m² αέρα/kg BOD και προστίθενται N και P για θρεπτικό υλικό των μικροοργανισμών αν το κλάσμα BOD:N:P είναι μικρότερο του 100:5:1. Ο αφρός που σχηματίζεται απομακρύνεται και αν η θερμοκρασία κατέλθει διοχετεύεται ατμός ώστε να μην επιβραδυνθεί η διεργασία βιοοξειδωσης.

9.4. Βιομηχανίες κρέατος, πουλερικών και ιχθύων

Τα υποπροϊόντα των βιομηχανιών αυτών περιέχουν αίμα, λίπη, αζωτούχες ενώσεις, αιωρούμενα στερεά και ιόντα που είναι ανεπιθύμητα (πίνακας 9.4).



ΠΙΝΑΚΑΣ 9.3. Ενδεικτική απόδοση διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων Βιομηχανιών γάλακτος.

| | Αιωρούμενα στερεά (SS) (mg/L) | BOD ₅ (mg/L) |
|--|----------------------------------|----------------------------|
| 1. Λεπτό κοσκίνισμα, 0,32-0,64 mm άνοιγμα | 55-80 | 0-10 |
| 2. Καθίζηση, απλή | 50-80 | 10-30 |
| 3. Επίπλευση | 50-90 | 10-30 |
| 4. Χημική κατακρήμνιση | 70-90 | 40-90 |
| 5. Χαλικοδιύλιση | 85-90 | 35-99 |
| 6. Δραστική λάσπη | 90-95 | 60-97 |
| 7. Δεξαμενή σταθεροποίησης | 50-99 | 85-99 |
| 8. Αρδευση με διαβροχή | ~ 100 | ~ 100 |
| 9. Αμμοδιύλιστήριο | ~ 100 | 15-85 |

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.4. Ρυπαντικό φορτίο βιομηχανιών κρέατος (mg/L).

| Παράμετροι | Φορτίου (mg/L) |
|-------------------------------|----------------|
| BOD ₅ | 500-1500 |
| Λίπη | 250-1000 |
| N ₂ κατά Kjendahl | 50-115 |
| Cl ⁻ | 50-550 |
| PO ₄ ⁻³ | 7-27 |

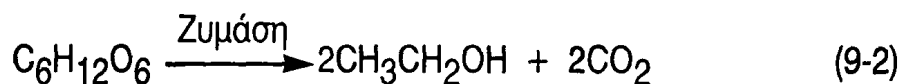
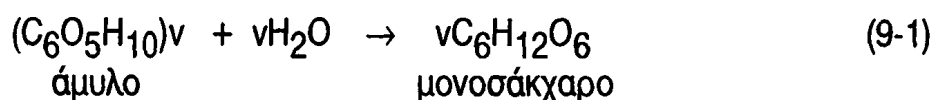
Η πρωτογενής επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει κατ' αρχήν έλεγχο στην διαδικασία παραγωγής για τον περιορισμό των ρυπαντών που απορρίπτονται στα απόνερα. Κατόπιν, τα επιπλέοντα στερεά συλλέγονται σε πλέγματα, απομακρύνονται και θάβονται.

Ο δευτεροβάθμιος καθαρισμός συνήθως περιλαμβάνει αναερόβιες δεξαμενές απονέρων, βόθρους χώνεψης και άλλες παρόμοιες τροποποιημένες μορφές βιολογικής δράσης. Η αναερόβια επεξεργασία μειώνει μέχρι 97% το

BOD για φορτία $1\text{Kg}/3\text{m}^3$ με χρόνο παραμονής 5-10 ημέρες. Ελαφρά αύξηση της θερμοκρασίας έως $32\text{-}35^\circ\text{C}$ αυξάνει τον ρυθμό αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου. Αεριζόμενες δεξαμενές βιολογικής λάσπης χρησιμοποιούνται επίσης με βάθος 1-3m και μειώνουν το BOD κατά 40-60% για χρόνους παραμονής 2-10 ημέρες.

9.5. Βιομηχανίες ποτών

Τα ζυθοποιεία και αποστακτήρια (καθώς και η παραγωγή ζύμης) ανήκουν στην κατηγορία των βιομηχανιών ποτών που επεξεργάζονται πρώτες ύλες που περιέχουν υδατάνθρακες (άμυλο ή σάκχαρα) τα οποία υφίστανται ζύμωση και μετατροπή σε $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



Τα υγρά απόβλητα των διαφόρων βιομηχανιών ποτών περιέχουν αιωρούμενα στερεά, BOD καθώς και διαλυμένα στερεά (πίνακας 9.5).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.5. Ρυπαντικά φορτία βιομηχανίας ζύθου (mg/L)

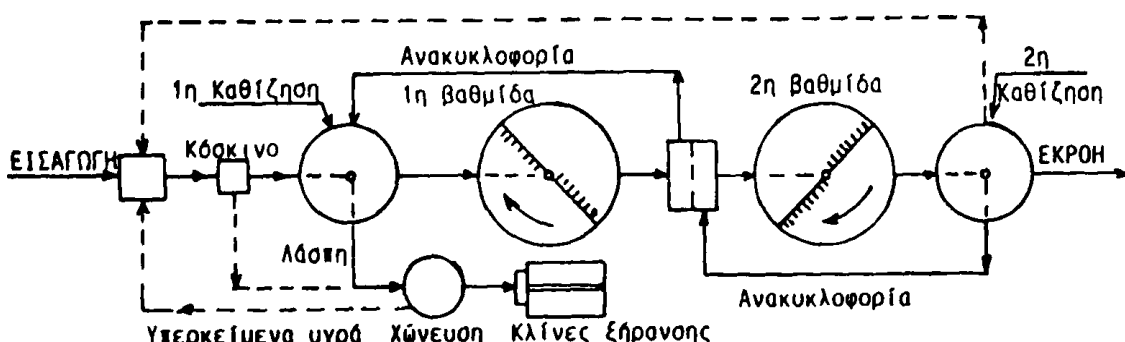
| | |
|-------------------|----------|
| Αιωρούμενα στερεά | 700 mg/L |
| BOD | 1600 " |
| COD | 3000 " |

Η επεξεργασία των αποβλήτων από παρόμοιες βιομηχανίες περιλαμβάνει την απομάκρυνση των επιπλεόντων στερεών με πλέγματα και βιολογική μείωση του BOD σε αεριζόμενες δεξαμενές, αβαθείς υπαίθριους χώρους και φίλτρα κατιονισμού. Η μείωση του BOD φθάνει μέχρι 85%. Ακολουθεί διόρθωση του pH και οξείδωση με Cl_2 ή O_3 .



Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για απόβλητα της τάξης 1000 tn/ημέρα με 500Kg BOD/ημέρα απαιτούνται δύο υπαίθριες δεξαμενές αερισμού στη σειρά με διαστάσεις $\sim 100 \times 25 \times 3$ m για 6-9 ημέρες παραμονή, εφοδιασμένες με 1-2 αντλίες διοχέτευσης αέρα ισχύος ~ 150 HP.

Η μέθοδος της δραστικής λάσπης έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την επεξεργασία των αποβλήτων με απόδοση στην ελάττωση του BOD πάνω από 90%. Ειδικά για τα ζυθοποιεία χρησιμοποιείται το διβάθμιο χαλικοδιύλιστήριο υψηλού βαθμού (με φορτίο $1,4 \text{ Kg BOD}_5/\text{m}^3$ μέσου και $R = Q_r/Q = 1/2$) (σχήμα 9.1).



Σχήμα 9.1. Διβάθμιο χαλικοδιύλιστήριο

9.6. Ελαιοτριβεία

Ο ελαιόκαρπος, περιέχει περίπου 50% νερό, 22% λάδι και 25% υδατάνθρακες κλπ. και κατ' αρχήν πλένεται και αλέθεται μηχανικά σε τριβεία. Ακολουθεί μάλαξη με νερό και διαχωρισμός των υγρών, είτε με συμπίεση (κλασσικά συγκροτήματα) είτε με διαχωριστήρα (φυγοκεντρικά συγκροτήματα). Το λάδι που εκθλίβεται ή διαχωρίζεται μαζί με άλλα υγρά, καθαρίζεται με φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες.

Ο όγκος των αποβλήτων για τα μικρά κλασσικά ελαιοτριβεία, που αποτελούν την πλειονότητα στην Ελλάδα, υπολογίζεται σε $1 \text{ m}^3/\text{tn}$ ελαιόκαρπου ή περίπου σε $5 \text{ m}^3/\text{tn}$ ελαιόλαδου. Τα ρυπαντικά φορτία αυτών δίνονται στον πίνακα 9.6.



ΠΙΝΑΚΑΣ 9.6. Ρυπαντικά φορτία αποβλήτων ελαιοτριβείων.

| Παράμετρος | Μονάδες | Τιμές σε συγκρότημα | |
|---------------------|---------|---------------------|---------------|
| | | Κλασσικό | Φυγοκεντρικό |
| BOD ₅ | mg/L | 22.000-62.000 | 13.000-14.000 |
| COD | mg/L | 59.000-162.000 | 39.000-78.000 |
| Αιωρούμενα στερεά | mg/L | - | - |
| pH | μονάδες | 4.6-4.9 | ~ 5.2 |
| Οξύτητα (σε ελαϊκά) | mg/L | - | - |

Πηγή: Μελέτη Ομάδας Εργασίας Υπουργ. Γεωργίας και Χωρ. Οικ. και Περιβάλλοντος, Ιούλιος 1983.

Η μέθοδος που συνήθως εφαρμόζεται για τον καθαρισμό των αποβλήτων περιλαμβάνει εξουδετέρωση της οξύτητας σε συνδυασμό με κροκύδωση και στην συνέχεια καθίζηση. Η εξουδετέρωση συνήθως γίνεται με προσθήκη ασβέστη. Η απαιτούμενη ποσότητα ασβέστη υπολογίζεται σε 5Kg CaO/t ελαιοκάρπου ή ακόμη σε ποσοστό 2% CaO στα απόβλητα.

Η καθίζηση πρέπει να είναι πάνω από 2 ώρες με συνεχή αφαίρεση της λάσπης και άμεση διάθεση στους αγρούς ή χώνευση και στράγγιση σε κλίνες ξήρασης. Σαν εναλλακτική λύση καθίζησης και χώνευσης, χωρίς εξοπλισμό σαρώσεως συνιστάται η δεξαμενή IMHOFF που είναι κατάλληλη για μικρές εγκαταστάσεις, αν και σχετικά δαπανηρή.

9.7. Υφαντουργεία - Βαφεία

Οι βιομηχανίες αυτές χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη μαλλί, βαμβάκι, ή συνθετικά νήματα και απαιτούν μεγάλες ποσότητες νερού για πλύσιμο, βάψιμο και τύπωμα των υφασμάτων.

Το βαμβάκι εκπλύνεται με αραιό διάλυμα οξέος για να φύγει το άμυλο που καλύπτει τις ίνες και υφίσταται χημική επεξεργασία λεύκανσης με NaOCl ή H₂O₂ και μερσερισμό με ισχυρό διάλυμα αλκάλεως (NH₄OH) προ της βαφής. Το μαλλί πλένεται αρκετά με νερό και με διάλυμα αραιού H₂SO₄ ή και με αραιό διάλυμα NaOCl ή H₂O₂ για λεύκανση. Οι πλαστικές ίνες λευκένονται και βάφονται όπως και το βαμβάκι.



Τα απόβλητα των βιομηχανιών αυτών περιέχουν σημαντικά ποσά λίπους, διαλελυμένα στερεά, διάφορες ίνες, ανόργανα άλατα ή οργανικά χημικά (χρώματα) καθώς και βαρέα μέταλλα. Στον πίνακα 9.7 δίνονται τα στοιχεία για τα παραγόμενα απόβλητα και το φορτίο αυτών σύμφωνα με τις επιθεωρήσεις υφαντουργικών βιομηχανιών των ΗΠΑ.

Για την επεξεργασία των αποβλήτων χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι και για το βαμβάκι ενδεικτικά δίνεται η διάταξη καθαρισμού στο σχήμα 9.2. Το λίπος και το άμυλο απομακρύνονται με οξίνιση και φυγοκέντρηση.

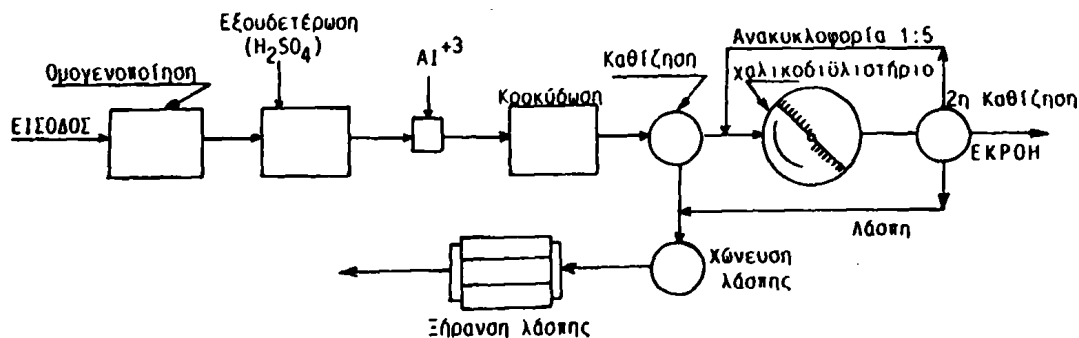
Δεξαμενές καταβύθισης χρησιμεύουν για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Στο στάδιο αυτό προστίθενται πολυηλεκτρολύτες ή $Al_2(SO_4)_3$ ή $Fe(SO_4)_3$. Ακολουθεί καθίζηση σε δεξαμενές εξισορρόπησης.

Ειδικά για τα βαφεία μεσολαβεί η διόρθωση του pH και η απομάκρυνση των χρωστικών ενώσεων με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Η βιολογική επεξεργασία αποτελεί συνήθως το τελευταίο στάδιο και γίνεται αερόβια με χρήση δραστική λάσπης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.7. Χαρακτηριστικά αποβλήτων υφαντουργικών βιομηχανιών.

| Είδος | Ποσότητα αποβλήτων m^3/t υφάσματος | Μέσο BOD ₅ mg/L |
|--------------|---|-------------------------------|
| 1. Βαμβάκι | 584 | 200-600 |
| 2. Μαλλί | 584 | 700-1200 |
| 3. Συνθετικά | | |
| - Rayon | 42 | 1200-1800 |
| - Nylon | 125 | 300-500 |
| - Acetate | 75 | 500-800 |
| - Orlon | 210 | 500-700 |
| - Dacron | 100 | 200-8000 |





Σχήμα 9.2. Σχηματική διάταξη μονάδας καθαρισμού αποβλήτων από βιομηχανία επεξεργασίας βαμβακιού.

Τέλος η προσθήκη Cl_2 ή O_3 απολυμαίνει τα λύματα και διασπά επιπλέον τις παραμένουσες χρωστικές ουσίες.

Στον πίνακα 9.8 δίνεται η % απομάκρυνση των κυριότερων παραμέτρων ρύπανσης κατά τα στάδια επεξεργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.8. Απόδοση μεθόδων επεξεργασίας.

| Επεξεργασία | BOD ₅ | Αιωρ. στερά | Ελάττωση % | |
|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| | | | Αλκαλικότητα | Χρώμα |
| 1. Καθίζηση | 30-50 ^α | 55-65 ^α | 10-20 ^α | 10-50 ^α |
| | 5-15 ^{β,γ} | 15-60 ^{β,γ} | - | - |
| 2. Χημική | 20-85 ^{α,δ} | - | - | < 75 ^α |
| 3. Κροκύδωση | 25-60 ^β | < 90 ^β | - | - |
| | < 85 ^α | < 70 ^α | < 20 ^α | < 30 ^α |
| 4. Αναερόβια δεξαμενή | < 80 ^β | < 80 ^β | - | - |
| | < 95 ^{β,γ} | < 95 ^{β,γ} | - | - |
| 5. Αεριζόμ. δεξαμενή | < 90 ^α | < 95 ^α | < 30 ^α | < 30 ^α |
| | < 95 ^{β,γ} | < 95 ^{β,γ} | - | - |

α: Μαλλί, β: βαμβάκι, γ: συνθετικές ίνες

δ: Προσθήκη $H_2SO_4 + Al^{+3}$ ή $FeCl_2$ ή ανάκτηση με όξινη διάσπαση, φυγοκέντριση ή εξάτμιση.



9.8. Βυρσοδεψεία

Το δέρμα των ζώων αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από πρωτεΐνη, από την οποία το 85% είναι καλλογόνιο. Η επεξεργασία των δερμάτων ακολουθεί τις εξής διεργασίες: Κατ'αρχήν τα δέρματα αλατίζονται και αποθηκεύονται για 10-30 ημέρες. Ακολουθεί πλύσιμο και μούσκεμα με κεκορεσμένο διάλυμα NaCl για 2-3 μέρες και στην συνέχεια καθαρίζονται από σάρκες, τρίχες και τεμαχίζονται. Για την αποτρίχωση προστίθεται Na_2S ή μίγμα NaOH και Na_2S και ακολουθεί τράβηγμα, κάψιμο ή άλλη μέθοδος. Τα αποτριχωμένα δέρματα βυθίζονται σε διάλυμα αλάτων NH_3 και ενζύμων για την προετοιμασία προς την δέψη. Προστίθεται άλμη σε όξινο διάλυμα και φυσικές ταννίνες ή βασικό $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ή $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ που αντιδρά με τις πρωτεΐνες του δέρματος (δέψη). Ακολούθως τα δέρματα χωρίζονται σε δύο μέρη, το εσωτερικό και το εξωτερικό που επεξεργάζονται ξεχωριστά.

Τα απόβλητα των βυρσοδεψείων περιέχουν τρίχες, λίπη, αίμα, NaCl, σουλφίδια, ταννίνες, απορρυπαντικά, χρώματα, διαλύτες και χρώμιο (πίνακας 9.9). Η επεξεργασία των αποβλήτων περιλαμβάνει (σχήμα 9.3):

- Πλέγματα για την απομάκρυνση των επιπλεόντων στερεών.
- Εξισσορόπιση για την ομογενοποίηση του μίγματος σε διάστημα περίπου 24 ωρών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.9. Χαρακτηριστικά αποβλήτων βυρσοδεψείων.

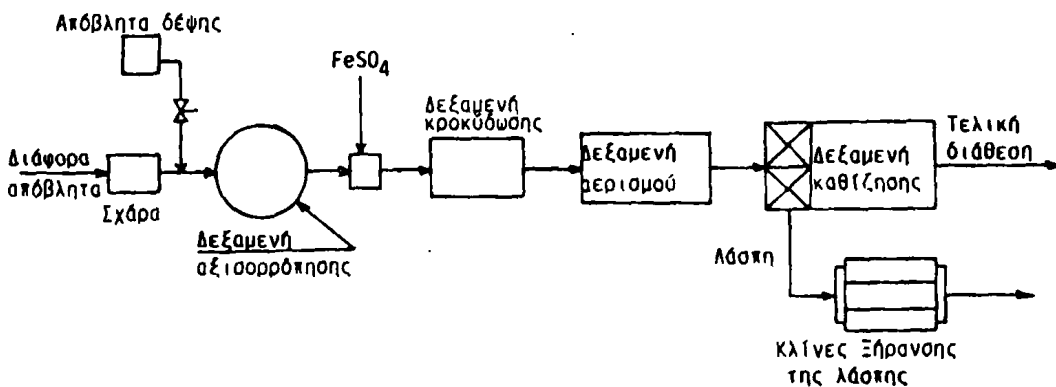
| Παράμετρος | Μονάδες | Μέσες τιμές φορτίων |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 1. Ογκος | m^3/t | 52 |
| 2. BOD_5 | g/L | 89 |
| 3. COD | » | 258 |
| 4. Αιωρούμενα στερεά | » | 138 |
| 5. Cr, ολικό | » | 3,5 |
| 6. Λίπη και λάδια | » | 20 |
| 7. Θειούχα | » | 7 |
| 8. Αλκαλικότητα (CaCO_3) | » | 99 |
| 9. pH | » | 1-13 |

- Κατακάθιση και χημική καταβύθιση με προσθήκη $Fe_2(SO_4)_3$ ή $Al_2(SO_4)_3$ για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων.
- Τα Cr^{+6} ανάγονται με προσθήκη Fe^{+2} (θειικός υποσίδηρος- $FeSO_4$) κατά προτίμηση πριν συνεννωθούν με άλλα απόνερα.
- Αν το νερό είναι ελαφρώς αλκαλικό τότε το pH διορθώνεται με απορρόφηση CO_2 .
- Η δευτεροβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνει αερόβιες δεξαμενές ζύμωσης όπου απομακρύνεται το 90-95% του BOD_5 .
- Επειδή τα απόνερα παρουσιάζουν συχνά υψηλή περιεκτικότητα σε αζω-τούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται και αναερόβια νιτρο-βακτήρια σε κατάλληλους χώρους που οξειδώνουν τα NH_4^+ σε NO_3^- και στη συνέχεια σε N_2 .

9.9. Χαρτοβιομηχανίες

Η λειτουργία της χαρτοβιομηχανίας περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια λειτουργίας:

- Την παραγωγή και κατεργασία χαρτοπολτού (paper pulp) από διάφορες πρώτες ύλες (ξύλο, άχυρο, βαμβακερά κουρέλια, λινάρι, σπάρτο, κάνναβι και παλιά χαρτιά). Από τα υλικά αυτά αποχωρίζονται με χημικό ή μηχανικό τρόπο οι ίνες της κυτταρίνης, κατεργάζονται, λευκαίνονται και ξηραίνονται.



Σχήμα 9.3. Διάγραμμα επεξεργασίας των αποβλήτων βυρσοδεψείου με θειικό υποσίδηρο και αερισμό.

- Την παραγωγή χαρτιού με συνδιασμό διαφόρων ειδών χαρτοπολτού και με την προσθήκη υλικών πλήρωσης (fillers) όπως π.χ. καολίνη σαν συνδετικού μέσου, τάλκη, γύψου, βαριάς κόλλας κλπ.

Τα απόβλητα των χαρτοβιομηχανιών περιέχουν λιγνίνη, ταννίνες, σάκχαρα, κυτταρίνη και ανόργανα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή του πολτού. Τα αντιδραστήρια αυτά είναι ανάλογα με την μέθοδο επεξεργασίας:

- Κατά την μέθοδο Sulfite - CaSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, Na_2SO_3 , MgSO_3

- Κατά την μέθοδο Kraft - NaOH , Na_2S .

Κυρίως εφαρμόζεται η δεύτερη μέθοδος ($2\text{NaOH} + 2\text{Na}_2\text{S}$, $170-175^\circ\text{C}$, $P=100-110$ psig, 2-3hrs, βάρος υγρού : ξύλου = 4 : 1). Για ορισμένα είδη χαρτιού αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων του πίνακα 9.10. Τα δραστικά χημικά που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία του χαρτοπολτού δεν απορρίπτονται, αλλά ξαναχρησιμοποιούνται αφού ληφθούν από τα απόνερα με εξάτμιση των τελευταίων.

Τα απόνερα που δεν περιέχουν δραστικά ανόργανα χημικά, υφίστανται κακάθιση σε μεγάλες δεξαμενές διαμέτρου 10-100m, ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας, όπου ο χρόνος παραμονής είναι ~ 4 h και το φορτίο στερεών 1tn στερεών/100m³ την ημέρα. Το BOD μειώνεται εδώ κατά 30%.

Περαιτέρω επεξεργασία μπορεί να μειώσει περαιτέρω το BOD (5 ημερών) κατά 25-90% σε δεξαμενές αερισμού που μπορεί, ανάλογα με τη μονάδα, να φθάσουν έκταση 0,5 στρέμματα/1000tn υγρών αποβλήτων την ημέρα (χρόνος παραμονής 5-15 ημέρες). Χρησιμοποιούνται διάφοροι τρόποι αερισμού (αντλίες, τουρμπίνες κλπ).



ΠΙΝΑΚΑΣ 9.10. Χαρακτηριστικά αποβλήτων χαρτοποιίας ανά τόνο παραγόμενου χαρτιού.

| Είδος χαρτιού | m ³ /t | Απόβλητα BOD ₅ kg/t | Αιωρούμενα στερεά kg/t |
|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 1. Δημοσιογραφικό | 180-200 | 5-10 | 10-30 |
| 2. Περιτυλίγματος (Kraft) | 100-150 | 3-8 | 8-13 |
| 3. Τσιγαρόχαρτο | 100 | 8-15 | 25-50 |
| 4. Γκλασσέ | 200 | 8-13 | 5-8 |
| 5. Χαρτοκιβωτίων | - | 10-20 | 25-35 |

Ενεργοποιημένη ιλύς χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις με φορτίο 10-100Kgr DOB/30m³ δεξαμενής και χρόνο παραμονής 3-8 ώρες.

Η ιλύς ή τα προϊόντα κατακάθισης απορρίπτονται σε κατάλληλους χώρους.

9.10. Υψικάμινοι και χαλυβουργεία

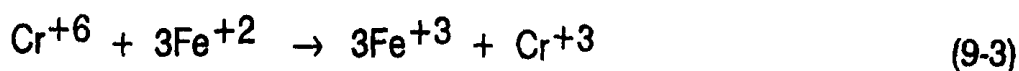
Η παραγωγή του σιδήρου γίνεται από σιδηρομετάλλευμα (ή και παλιοσίδερα) και εκκαμινεύονται σε υψικάμινο μαζί με μεταλλουργικό κώκ και ασβεστόλιθο. Ο χάλυβας παράγεται από το χυτοσίδηρο με κατάλληλη ελάττωση του περιεχόμενου άνθρακα σε κλίβανο.

Νερό χρησιμοποιείται για την ψύξη και το σβύσιμο, καθώς και για το πλύσιμο των απαερίων της υψικαμίνου. Οι κυριότεροι ρυπαντές των μονάδων αυτών είναι οι φαινόλες, NH₃ και τα κυανιούχα. Στα απόβλητα των μονάδων παραγωγής χάλυβα περιέχεται επίσης αυξημένη οξύτητα και ιόντα Fe και Cl. Ενδεικτικές περιεκτικότητες δίνονται παρακάτω σε mg/L (πίνακας 9.11).

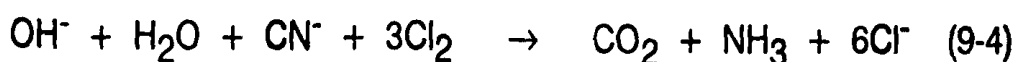
Οι φαινόλες απομακρύνονται κυρίως με εκχύλιση. Τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται με φιλτράρισμα και κατακάθιση μετά από χημική κατεργασία με πολυηλεκτρολύτες. Τα έλαια ψύξης διαχωρίζονται με επίπλευση, για να επαναχρησιμοποιηθούν.



Η οξύτητα μειώνεται με Ca(OH)_2 .
Το Cr^{+6} ανάγεται με FeSO_4 ή SO_2 :



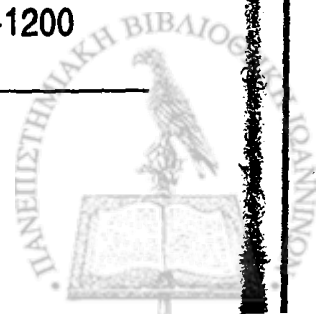
Το αναχθέν Cr^{+3} καταβυθίζεται σαν Cr(OH)_3 με προσθήκη Ca(OH)_2 .
Τα κυανιούχα καταστρέφονται με χλωρίωση σε αλκαλικό περιβάλλον:



Αν όμως στα απόνερα υπάρχουν φαινόλες, τότε τα CN^- πρέπει να καταστραφούν βιολογικά διότι διαφορετικά θα σχηματίσουν χλωροφαινόλες που είναι πολύ ανθεκτικά μόρια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.11. Περιεκτικότητα ρυπαντών σε απόβλητα υψικάμινων και χαλυβουργείων.

| Παράμετρος (mg/L) | Κώκ | Μονάδα | |
|----------------------|--------|------------|---------------|
| | | Υψικάμινος | Χαλυβουργείου |
| Φαινόλη | 5-25 | 0,1-8 | |
| Κυανιούχα | 0,1-55 | 0,3-22 | 2-275 |
| NH_3 | 1-80 | 0,1-54 | |
| BOD_5 | 7-600 | | 3-275 |
| Αιωρούμενα στερεά | | 160-12000 | 1700 |
| Οξύτητα | | | 50-3000 |
| Σίδηρος | | | 10-1750 |
| Cr ολικό | | | 1-200 |
| Cr^{+6} | | | 0,5-100 |
| Zn | | | 0,3-150 |
| Sn | | | 0,2-250 |
| Cl | | | 200-1000 |
| SO_4^{2-} | | | 15-1200 |



Η βιολογική επεξεργασία είναι απαραίτητη στις μονάδες κώκ και χάλυβα και γίνεται σε αεριζόμενες δεξαμενές, σε κλίνες κατιονισμού, σε περιστρεφόμενα τύμπανα ή κάποιες άλλες παράλληλες της αερόβιας διεργασίας.

9.11. Παραγωγή αλουμινίου

Η παραγωγή του αλουμινίου γίνεται κυρίως από το ορυκτό βωξίτης που είναι ένυδρο οξείδιο του αργιλίου ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$), με ξένες προσμίξεις, Fe_2O_3 , SiO_2 και TiO_2 . Η διαλυτοποίηση του μεταλλεύματος γίνεται με $Ca(OH)_2$ και $NaOH$ για την παραγωγή της αλουμίνας (Al_2O_3). Ακολουθεί η παραγωγή του αργιλίου από την αλουμίνα με ηλεκτρόλυση.

Στην μονάδα της ηλεκτρόλυσης απομένει τελικά το μίγμα των υπολοίπων οξειδίων που ονομάζεται "κόκκινη λάσπη" (red mud). Η σύστασή της, κατά προσέγγιση είναι:

| | |
|---|----------|
| Fe_2O_3 | 30-60% |
| Al_2O_3 | 11-20% |
| SiO_2 | 25-14% |
| TiO_2 | ίχνη-11% |
| CaO | 5-10% |
| Na_2O | 1,5-8% |
| Απώλεια στην πύρωση (H_2O , CO_2) | 10-15% |

Η "κόκκινη λάσπη" παρουσιάζει αρκετά προβλήματα λόγω του όγκου της. Οι κόκκινες λάσπες που παράγονται κατά την επεξεργασία, κυμαίνονται ανάλογα με το είδος του βωξίτη από 1,0-2,0 τόννοι ανά τόννο παραγόμενης αλουμίνας.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως για την διάθεση των "κόκκινων λασπών" περιλαμβάνουν απόθεση στο έδαφος σε φυσικά κοιλάματα με στεγανοποιημένο πυθμένα, είτε απ' ευθείας απόρριψη στην θάλασσα με υποβρύχιο αγωγό ή με ειδικό πλωτό μέσο στ' ανοιχτά.

Στην μονάδα παραγωγής μεγάλη σημασία έχει η δέσμευση των παραγόμενων φθοριούχων τα οποία αποβάλλονται μαζί με τα αέρια καύσης του άνθρακα όταν το Al^{+3} ανάγεται σε Al . Τα φθοριούχα εκπλύνονται με νερό, το οποίο αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης. Ο καθαρισμός του νερού γίνεται με



χημική καταβύθιση των φθοριούχων με την χρήση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ή CaCl_2 . Οι παραμένουσες ποσότητες μπορούν να μειωθούν με προσρόφηση από στήλες ενεργοποιημένης Al_2O_3 .

9.12. Διύλιση πετρελαίου - Πετροχημικά

Η βιομηχανία πετρελαίου περιλαμβάνει πολλά στάδια κατεργασίας τα οποία είναι δυνατόν να ρυπάνουν το υδάτινο περιβάλλον:

α) Αφαλάτωση: Το αργό πετρέλαιο κατά την άντληση του συνήθως περιέχει και ορισμένες ποσότητες άλμης. Ο διαχωρισμός αυτής επιδιώκεται στον τύπο της άντλησης αλλά παρ' όλα αυτά απαιτείται έκπλυση και στα διύλιστήρια. Το νερό αυτό φορτίζεται με σημαντικά ποσά υδρογονανθράκων.

β) Κλασμάτωση: Στο στάδιο αυτό ρυπαίνεται κυρίως το νερό ψύξης εξ' επαφής με ποσότητα υδρογονανθράκων.

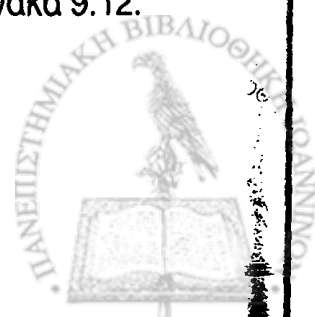
γ) Καταλυτική διάσπαση (cracking): Τα απόνερα περιέχουν κυρίως υδρογονάνθρακες.

δ) Μετασχηματισμός (reforming): Τα απόνερα περιέχουν υδρογονάνθρακες και καυστικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται στην εξουδετέρωση των οξέων.

ε) Διεργασίες (refining): Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν υδρογόνωση, αποχωρισμό της ασφάλτου, ξήρανση, διαχωρισμό του διαλύτη και απομάκρυνση των κηρωδών ουσιών. Οι υδρογονάνθρακες και εδώ είναι οι κυριότεροι ρυπαντές των αποβλήτων.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την αποθήκευση και την μεταφορά του αργού πετρελαίου και των υγρών προϊόντων δημιουργούνται σοβαρά προβλήματα ρύπανσης από διαρροές και εκπλύσεις των δεξαμενών.

Τα ρυπαντικά φορτία των πιο πάνω διεργασιών δίνονται στον πίνακα 9.12.



ΠΙΝΑΚΑΣ 9.12. Ρυπαντές ανά 1000 βαρέλια (~ 150m³) αργού πετρελαίου (mg/L).

| Διεργασία | Όγκος αποβλήτων (L) | BOD | Φαινόλες | Σουλφίδια |
|---------------------|---------------------|-----|----------|-----------|
| Μεταφορά-αποθήκευση | 1.600 | 0,5 | - | - |
| Αφαλάτωση | 1.800 | 1,4 | 0,1 | 1,0 |
| Κλασμάτωση | 260.000 | 4,0 | 1,0 | 1,0 |
| Cracking | 20.000 | 7,0 | 8,0 | 3,0 |
| Reforming | 280.000 | 0,1 | 0,1 | 1,0 |
| Refining | 140.000 | 27 | 3,0 | 0,5 |
| Σύνολο | 540.000 | 40 | ~11 | ~6 |

Η απομάκρυνση των υδρογονανθράκων μπορεί να γίνει σε διαχωριστικές δεξαμενές με βαρύτητα. Παραμένει όμως μια ποσότητα γύρω στα 5-35mg/L κυρίως σε γαλακτοποιημένη μορφή, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν με επίπλευση.

Τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται με καταβύθιση με προσθήκη πολυηλεκτρολυτών. Με την χρήση αεριζόμενων δεξαμενών και δραστικής λάσπης το παραμένον BOD₅ απομακρύνεται κατά 80-90%.

Γενικά τα γαλακτώματα των υδρογοναναθράκων με H₂O διασπώνται με οξίνιση ή θέρμανση. Για πλήρη όμως καθαρισμό των απόνερων συνίσταται συνδιασμός και προσρόφηση από ενεργό άνθρακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.13. Ρυπαντικά φορτία αποβλήτων διύλιστηρίου.

| Παράμετροι | Μονάδα | Τιμή |
|----------------------|--------|----------|
| 1. BOD ₅ | mg/L | 100-1000 |
| 2. Αιωρούμενα στερεά | " | 150-4000 |
| 3. Πτητικά στερεά | " | 150-4000 |
| 4. Αλκαλικότητα | " | 120-3000 |
| 5. Αμμωνία | " | 5-80 |
| 6. Ενώσεις θείου (S) | " | 20-80 |
| 7. pH | - | 6,5-8,4 |



Βιβλιογραφία

Department of Interior, "The cost of clean water", Washington D.C., 1968.

Humenick, M.J., Water and Wastewater Treatment, Marcel Dekker, 1977.

Μαρκαντωνάτος Γ., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα, 1986.

Σδούκος Α.Θ. και Φ.Ι. Πομώνης, Ανόργανη Χημική Τεχνολογία, Ιωάννινα 1985.

UNEP, Quarterly Newsletter, "Industry and environment", Vol 4, No 3, July-Sept., 1981.

WHO, offset publication, No 62, Rapid assessment of sources of air, water and land pollution, Geneva, 1982.



10. ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

10.1. Εισαγωγή

Η διάθεση των στερεών αποβλήτων είναι ένα οξύ πρόβλημα στις χώρες μεγάλης ανάπτυξης και οι κυριότεροι παράγοντες που συμβάλουν σ' αυτό είναι:

- α) Η ανάπτυξη μεγάλων αστικών κέντρων που συμβάλλει στην αυξημένη συγκέντρωση στερεών απορριμάτων.
- β) Η αυξημένη χρήση τοξικών ουσιών και των παραγώγων τους.

Στον πίνακα 10.1. δίνονται οι κυριότερες κατηγορίες στερεών αποβλήτων και οι τυπικές ποσότητες παραγωγής τους στην Ευρώπη ανά κάτοικο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1. Κατηγορίες στερεών αποβλήτων

| Τύπος αποβλήτων | Kg/κάτοικο/ημέρα (κατά προσέγγιση) |
|------------------------|------------------------------------|
| Οικιακά απορρίματα | 4 |
| Βιομηχανικά απόβλητα | 1.6 |
| Απόβλητα ορυχείων | 18 |
| Γεωργικά απόβλητα | 12 |
| Αποσυρόμενα αυτοκίνητα | 0.1 |

Τα αστικά απορρίματα είναι τα μεγαλύτερα σε όγκο παραγόμενα στερεά απόβλητα και αποτελούνται από οικιακά στερεά (υπολείμματα φαγητών,



υλικά συσκευασίας και υλικά νοικοκυριού), άχρηστα δημοτικά υλικά, από υλικά υπαιθρίων αγορών και εμπορίου κ.α. Στον πίνακα 10.2. δίνεται η μέση ποσοστιαία σύσταση των απορριμάτων στο πολεοδομικό συγκρότημα της Θεσσαλονίκης.

Τα βιομηχανικά στερεά απόβλητα, προέρχονται από τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας των βιομηχανιών και η ποσότητα καθώς και η σύστασή τους παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ποικιλία. Με βάση την σύστασή τους διακρίνονται σε:

- Αδρανή μη τοξικά
- Τοξικά (ο χαρακτηρισμός γίνεται μετά από δοκιμή τοξικότητας (παράγραφος 10.5.1)
- Εύφλεκτα υλικά
- Διαβρωτικά υλικά και χημικώς ενεργά
- Επικίνδυνα και εκρηκτικά υλικά και
- Ραδιενεργά υλικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.2. Χαρακτηριστικά των αστικών απορριμάτων στην Θεσσαλονίκη.

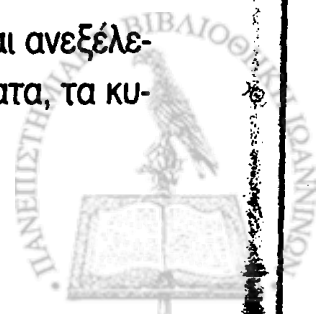
| Υλικά | Θεσσαλονίκη ⁽¹⁾ |
|----------|----------------------------|
| Χαρτί | 16.5 |
| Πλαστικά | 10.7 |
| Μέταλλα | 4.2 |
| Γυαλιά | 4.9 |
| Οργανικά | 63.7 |

(1) Στοιχεία Οκτώβριος 1984.

Τα στερεά απόβλητα από την γεωργία και τα ορυχεία είναι συνήθως αδρανή μη τοξικά (χρώματα, ορυκτά μπάζα, φυτική βιομάζα κ.α.).

10.2. Προβλήματα στο περιβάλλον από τα στερεά απόβλητα

Η διάθεση των στερεών αποβλήτων στο περιβάλλον είτε είναι ανεξέλεκτη είτε ελεγχόμενη αρκετές φορές, δημιουργεί σοβαρά προβλήματα, τα κυ-

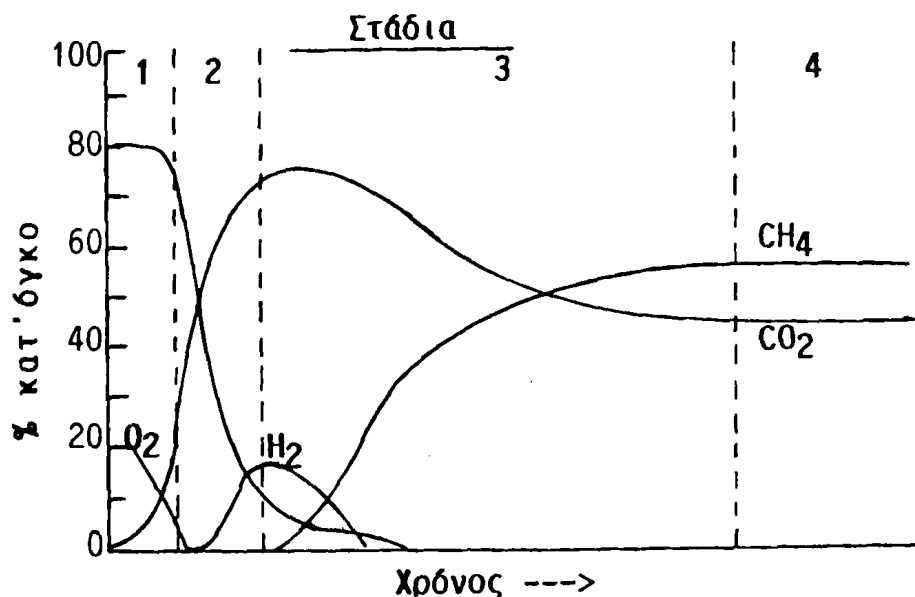


ριότερα από τα οποία είναι:

1. Κίνδυνοι πυρκαγιών και εκρήξεων: Η διάθεση εύφλεκτων υλικών ή υλικών που με διάφορες φυσικές διεργασίες δημιουργούν εκρηκτικά μείγματα περι- κλείει σοβαρούς κινδύνους.

2. Μεταφορά τοξικών στερεών αποβλήτων στο περιβάλλον: Η διάθεση τοξι- κών στερεών αποβλήτων στο περιβάλλον τα οποία μπορούν να παρασυρθούν υπό μορφή σκόνης από τον αέρα περικλύει σοβαρούς κινδύνους ρύπανσης των επιφανειακών νερών, των γειτονικών καλλιεργειών και των κατοικημένων περιοχών.

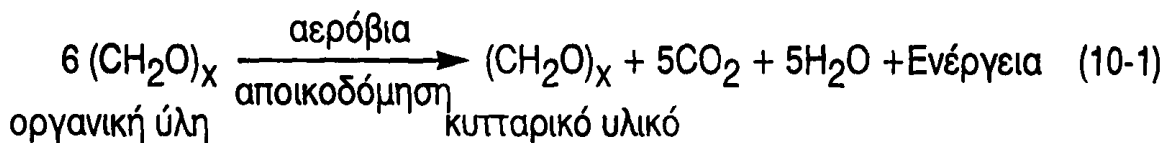
3. Εκπομπή τοξικών αερίων που σχηματίζονται από βιοχημικούς παράγοντες. Τα στερεά απόβλητα που περιέχουν οργανικές ενώσεις (αστικά απορρίματα, κτηνοτροφικά απορρίματα κ.α) αποτελούν την κυριότερη πηγή εκπομπής αε- ρίων μεθανίου, και διοξειδίου του άνθρακα τα οποία είναι προϊόντα αποσύνθε- σης. Στο σχήμα 10.1. φαίνονται τα στάδια και τα προϊόντα αποσύνθεσης ορ- γανικών ενώσεων.



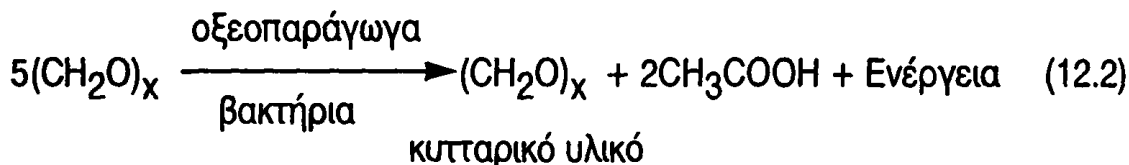
Σχήμα 10.1. Στάδια και προϊόντα αποσύνθεσης των οργανικών ενώσεων που περικλύονται σε αστικά απορρίματα.



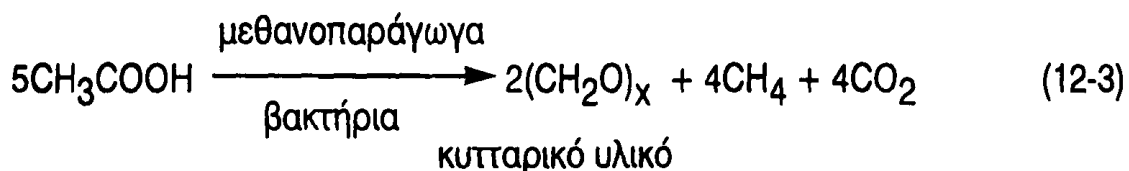
Το πρώτο στάδιο συνήθως είναι οι αερόβιες διεργασίες που αποδίδονται με την παρακάτω αντίδραση:



Όταν καταναλωθεί το οξειγόνιο που υπάρχει εγκλωβισμένο στα απόβλητα, αρχίζουν οι αναερόβιες διεργασίες. Το στάδιο 2 (σχήμα 10.1) περιλαμβάνει τις διεργασίες που οδηγούν στον σχηματισμό λιπαρών οξέων, κετονών, αλδεϋδών κ.α. με παράλληλο σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα. Οι διεργασίες αυτές αποδίδονται από με την αντίδραση:



Το στάδιο 3 (σχήμα 10.1) περιλαμβάνει τις διεργασίες που οδηγούν στον σχηματισμό μεθανίου:



Στον πίνακα 10.3. δίνεται η σύσταση τυπικού δείγματος των αερίων που σχηματίζονται από τα στερεά απορρίματα στους χώρους διάθεσης (χωματερές). Το μεθάνιο δεν είναι τοξικό αλλά παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και δημιουργεί ασφυκτικές συνθήκες για φυτά και ζώα. Το υδρόθειο και οι μερκαπτάνες σχηματίζονται σε μικρές ποσότητες αλλά είναι υπεύθυνα για την δυσοσμία που αναπτύσσεται.



ΠΙΝΑΚΑΣ 10.3. Χημική σύσταση τυπικού δείγματος αερίων που σχηματίζονται σε χλωματερές αστικών απορριμμάτων.

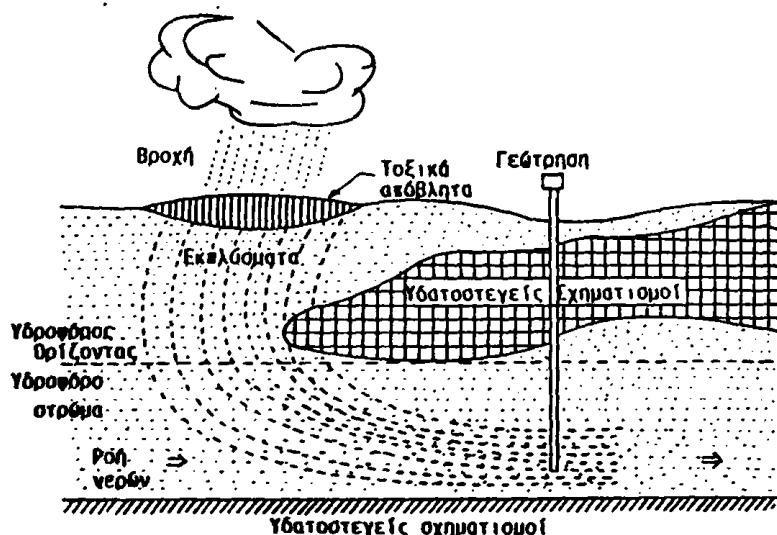
| Αέριο | % κατ' όγκο |
|-----------------------------|--------------------------|
| Μεθάνιο | 47.5 |
| Διοξείδιο του άνθρακα | 47.0 |
| Αζωτο | 3.7 |
| Οξυγόνο | 0.8 |
| Υδρογονάνθρακες | 0.3 |
| Υδρογόνο | 0.1 |
| Μονοξείδιο του άνθρακα | 0.1 |
| Υδρόθειο | 0.01 |
| <u>Ιχνη άλλων ουσιών</u> | 0.5 |
| Θερμοκρασία | 41°C |
| Υγρασία | κεκορεσμένο |
| <u>Θερμαντική ικανότητα</u> | 17.800 kJ/m ³ |

4. Μεταφορά τοξικών ουσιών στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, μετά την απελευθέρωσή τους από τα στερεά απόβλητα. Η μεταφορά γίνεται είτε με έκπλυση των τοξικών ουσιών από τα νερά της βροχής είτε από τα στραγγίσματα των ημιρευστών αποβλήτων. Η ρύπανση αυτής της μορφής είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη και είναι άγνωστη πότε θα εμφανιστεί. Στο σχήμα 10.2. δίνεται παραστατικά η ρύπανση των υπογείων νερών από εκπλύσεις στερεών αποβλήτων. Ο ρυθμός μεταφοράς και η κατανομή των εκπλυνόμενων τοξικών ουσιών καθορίζεται από πολλούς παράγοντες οι κυριότεροι των οποίων είναι η διαλυτότητά τους, τα χαρακτηριστικά του εδάφους, η τοπογραφία του υδροφόρου ορίζοντα και οι κλιματολογικές συνθήκες.

Οι κίνδυνοι από την έκπλυση των στερεών αποβλήτων εξαρτώνται από την σύσταση και την προέλευση των αποβλήτων. Η σύσταση των εκπλυμάτων από τα αστικά απορρίματα δίνεται στον πίνακα 10.4.

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται πόσο μεγάλοι είναι οι κίνδυνοι για την ρύπανση των νερών από τις εκπλύσεις των στερεών αποβλήτων.

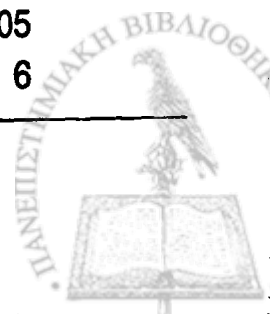




Σχήμα 10.2. Ρύπανση των υπογείων νερών από εκκλύσεις (leaching) στερεών αποβλήτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.4. Σύσταση εκκλυμάτων από αστικά απορίματα χωματερών.

| Συστατικό | Συγκέντρωση, mg/l | |
|------------------|-------------------|--------|
| | Διακύμανση | Τυπική |
| BOD ₅ | 2.000 - 30.000 | 10.000 |
| TOC | 1.500 - 20.000 | 6.000 |
| COD | 3.000 - 45.000 | 18.000 |
| Αιωρούμενα | 200 - 1.000 | 500 |
| Οργανικό άζωτο | 10 - 600 | 200 |
| Αμμωνία | 10 - 800 | 200 |
| Νιτρικά | 5 - 40 | 25 |
| Ολικός P | 10 - 70 | 30 |
| Αλκαλικότητα | 1.000 - 10.000 | 3.000 |
| Ολική Σκληρότητα | 300 - 10.000 | 3.500 |
| Ασβέστιο | 200 - 3.000 | 1.000 |
| Μαγνήσιο | 50 - 1.500 | 250 |
| Χλωριούχα | 100 - 3.000 | 300 |
| Θειϊκά | 100 - 1.500 | 300 |
| Σίδηρος | 50 - 600 | 60 |
| Μόλυβδος | 0.02 - 0.3 | 0.05 |
| pH | 5.3 - 8.5 | 6 |



10.3. Μέθοδοι κατεργασίας των στερεών αποβλήτων

Στον πίνακα 10.5. δίνεται το σύνολο των μεθόδων που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κατεργασία και διάθεση των στερεών αποβλήτων. Οι μέθοδοι αυτές στηρίζονται στην ανακύκλωση, και την διάσπαση των επιβλαβών υλικών.

10.4. Αστικά Απορρίματα

10.4.1. Διαχωρισμός-ανακύκλωση

Ο διαχωρισμός των στερεών αποβλήτων μπορεί να επιτευχθεί είτε σε μια κεντρική μονάδα ή με την οργάνωση συστήματος συλλογής των επί μέρους υλικών όπως γυαλί, μέταλλα, χαρτί κ.α. Η δεύτερη μέθοδος είναι περισσότερο χρησιμοποιούμενη στην ανακύκλωση του χαρτιού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.5. Μέθοδοι κατεργασίας και διάθεσης στερεών αποβλήτων.

| Μέθοδος | Διεργασία/αρχή | Εφαρμογές |
|-----------------------------------|--|--|
| 1. Διαχωρισμός | Ανακύκλωση | Αστικά απορρίματα |
| 2. Υγιεινομική ταφή | Ελεγχόμενη εναπόθεση | Αστικά απορρίματα |
| 3. Λιπασματοποίηση, σταθεροποίηση | Διάσπαση πριν την αποσύνθεση | Λάσπες βιολογικών καθαρισμών, γεωργικά και αστικά απόβλητα |
| 4. Καύση και αποτέφρωση | Διάσπαση και εναπόθεση | Όλοι οι τύποι αποβλήτων |
| 5. Πυρόλυση | Ανακύκλωση, παραγωγή ενέργειας, αποσύνθεση | Αστικά απορρίματα |
| 6. Κατακρίμνηση και φιλτράρισμα | Εναπόθεση και ανακύκλωση | Βιομηχανικά απόβλητα |
| 7. Χημική κατεργασία | | Τοξικά στερεά απόβλητα |
| 8. Διάθεση σε ορυχεία | Εναπόθεση | Απόβλητα βιομηχανιών και ορυχείων |



Στο σχήμα 10.3. δίνεται το τυπικό διάγραμμα ροής της μάζας στο εργοστάσιο του Franklin (Ohio). Μετά από υγρή άλεση των στερεών αποβλήτων διαχωρίζονται το χαρτί, το γυαλί, ο σίδηρος και άλλα μέταλλα. Το παραμένον μέρος των αποβλήτων χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας.

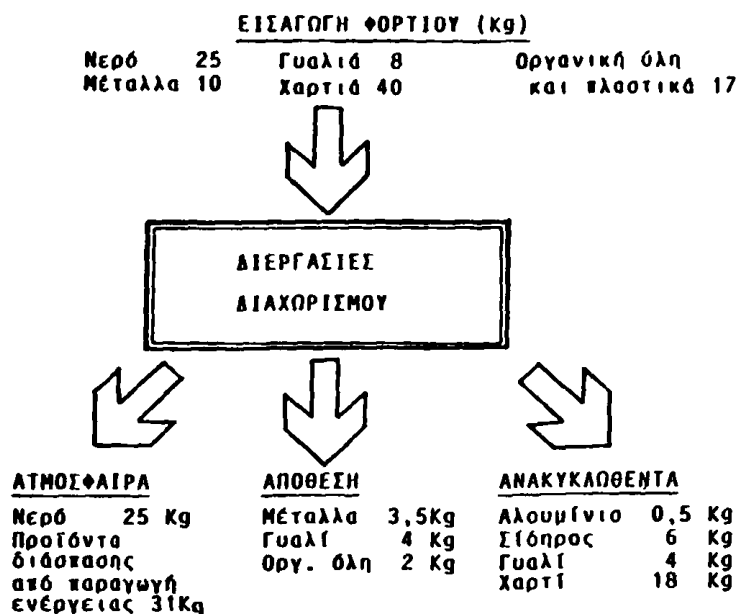
10.4.2. Υγιεινομική ταφή αστικών απορριμμάτων

Η υγιεινομική ταφή των απορριμάτων είναι μια ελεγχόμενη εναπόθεση και τα απορρίματα μετά από συμπίεση εναποτίθενται σε οριζόντια στρώματα πάχους μέχρι 2m.

Τα στρώματα αυτά διαχωρίζονται και στεγανοποιούνται μεταξύ τους με ένα στρώμα, πάχους 30cm περίπου, που αποτελείται από διάφορα υλικά όπως μπάζα, τέφρα ή χώμα. Για την στεγανοποίηση χρησιμοποιούνται επίσης πλαστικά φύλλα. Τα διαχωριστικά αυτά στρώματα εμποδίζουν τις πυρκαγιές των σκουπιδιών και συγκρατούν το μεγαλύτερο μέρος του νερού των βροχοπτώσεων.

Η υγιεινομική ταφή των απορριμάτων είναι η μέθοδος με το μικρότερο κόστος αλλά παρουσιάζει μια σειρά μειονεκτημάτων σε σχέση με την ρύπανση του περιβάλλοντος:

1. Ρύπανση και μόλυνση των υπογείων νερών.
2. Ανάπτυξη δυσσομίας.
3. Συγκέντρωση εντόμων και ποντικών.



Σχήμα 10.3. Μονάδα διαχωρισμοί στο Franklin (Ohio), 150 τόννοι/ημέρα.



Τα νερά έκπλυσης στις ελεγχόμενες εναποθέσεις συγκεντρώνονται και κατεργάζονται σε ειδικές εγκαταστάσεις καθαρισμού, γιατί περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών και ανόργανων τοξικών ενώσεων.

Όταν γεμίσει ο χώρος εναπόθεσης καλύπτεται με στρώμα πηλού και χώματος και δενδροφυτεύεται ή καλλιεργείται.

Στους χώρους εναπόθεσης είναι δυνατόν να λειτουργήσουν μονάδες συλλογής και αξιοποίησης των παραγόμενων αερίων (CH_4 , CO , CO_2 , H_2S κ.α).

10.4.3. Λιπασματοποίηση

Η λιπασματοποίηση αξιοποιεί τα αστικά απορρίματα με μεγάλο περιεχόμενο σε οργανική ύλη για την παραγωγή λιπάσματος. Η μέθοδος αυτή είναι η πιο κατάλληλη για τα γεωργικά απόβλητα.

Η περιεχόμενη οργανική ύλη αποσυντίθεται με την επίδραση μικροοργανισμών με συνδιασμό αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών. Το προκύπτον υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν βελτιωτικό του εδάφους.

Οι παράγοντες που καθορίζουν την διαδικασία της λιπασματοποίησης είναι:

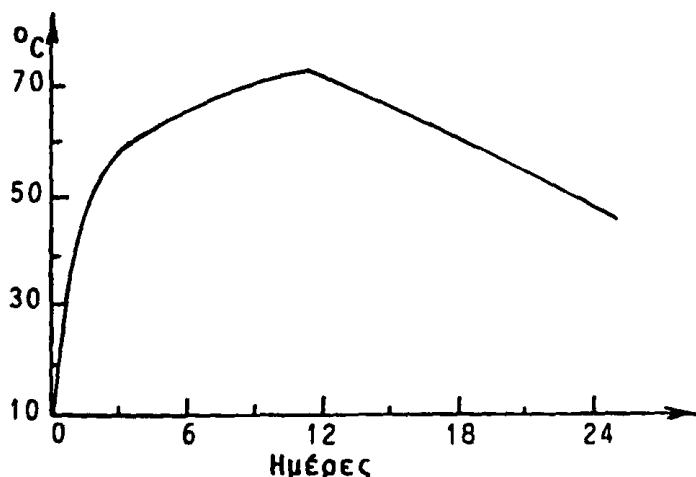
1. Ο λόγος αερόβιας και αναερόβιας διεργασίας που καθορίζεται με το διαθέσιμο οξυγόνο.
2. Η θερμοκρασία που καθορίζει την τάξη των μικροοργανισμών που ευνοείται (βλέπε πίνακα 10.6 και σχήμα 10.4).

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.6. Κατάταξη μικροοργανισμών

| | Βέλτιστη θερμοκρασίας | Περιοχή θερμοκρασίας |
|-----------|-----------------------|----------------------|
| Ψυχρόφιλα | 15-20°C | 0-30°C |
| Μεσόφιλα | 25-35°C | 10-40°C |
| Θερμόφιλα | 35-50°C | 25-80°C |

3. Η περιεχόμενη υγρασία, που συνήθως κυμαίνεται σε 40-60%, συμβάλλει στην καλύτερη βιοδιάσπαση των οργανικών ενώσεων.

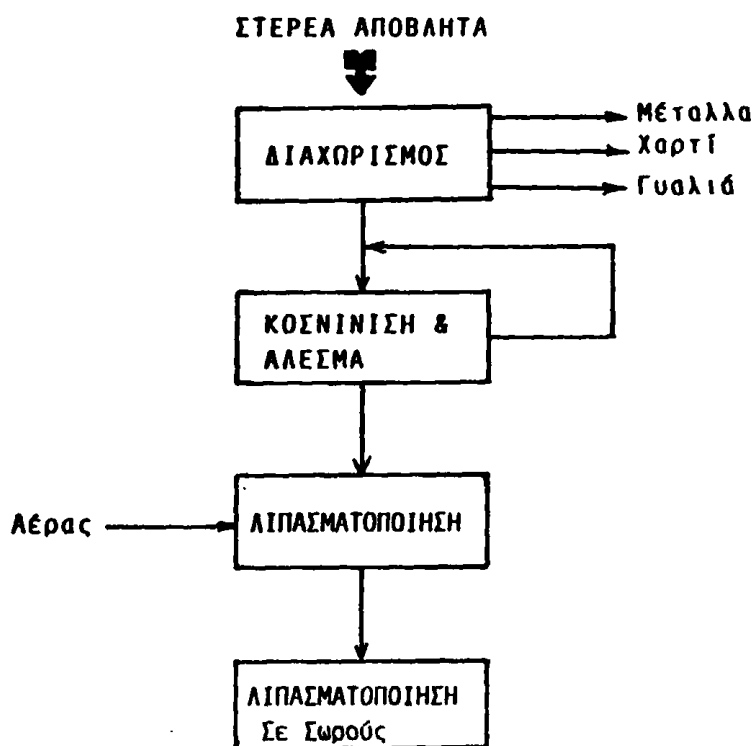




Σχήμα 10.4. Απόδοση της λιπασματοποίησης σε σχέση με την θερμοκρασία.

4. Η περιοχή του pH όπου οι μικροοργανισμοί έχουν την μέγιστη απόδοση είναι 6-8. Συνήθως οι μεγαλύτερες τιμές του pH αυξάνουν την βιοδιάσπαση. Εάν το pH των αποβλήτων είναι χαμηλό τότε διορθώνεται με προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και εάν είναι υψηλό με προσθήκη S. Το προστιθέμενο θείο ενεργοποιεί τα βακτήρια του θείου, τα οποία παράγουν H_2SO_4 .

Στο σχήμα 10.5. δίνεται το διάγραμμα ροής μιας τυπικής μονάδας λιπασματοποίησης.



Σχήμα 10.5. Διάγραμμα ροής μονάδας λιπασματοποίησης.

10.4.4. Καύση και αποτέφρωση

Η καύση των αστικών απορριμάτων είναι από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους διάθεσής τους, αλλά έχει σημαντικό κόστος και αρκετά προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Τα καυσαέρια που εκπέμπονται από μια εγκατάσταση καύσης απορριμάτων περιέχουν τα παρακάτω συστατικά:

- Σκόνη
- Υδρατμούς
- Βαρέα μέταλλα
- Διοξείδιο του άνθρακα
- Μονοξείδιο του άνθρακα
- Υδροχλώριο
- Οξειδία του θείου
- Οξειδία του αζώτου
- Υδροφθόριο
- Υδρογονάνθρακες (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, κ.α)
- Διοξίνες.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες σχηματίζονται κατά την καύση των απορριμάτων ενώ τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια που συνυπάρχουν στα υλικά των απορριμάτων εξατμίζονται στις υψηλές θερμοκρασίες καύσης και διασπείρονται στο περιβάλλον.

Υπολογίζεται ότι το 10-20% της συνολικής ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον προέρχεται από τις εγκαταστάσεις καύσης απορριμάτων. Για τον περιορισμό της διασποράς στο περιβάλλον των εκλυόμενων υλικών χρησιμοποιούνται σήμερα συστήματα καθαρισμού των καυσαερίων (πλυντήριδες, φίλτρα κ.α).

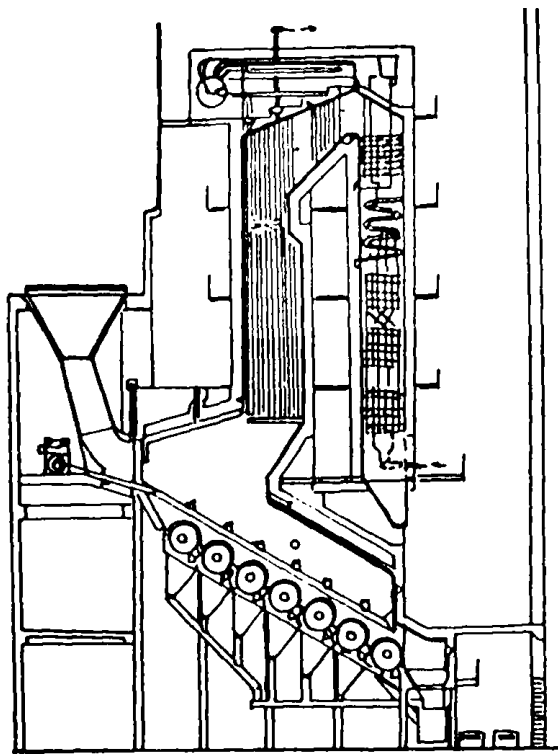
Η βέλτιστη θερμοκρασία καύσης είναι 800-1050°C. Εάν η θερμοκρασία είναι μικρότερη τότε η καύση είναι ατελής ενώ αν είναι υψηλότερη τότε οι παραγόμενες σκωριές λειώνουν και διασπείρονται στο περιβάλλον. Η σύσταση των στερεών απορριμάτων καθαρίζει εάν η κατάλληλη θερμοκρασία καύσης μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την χρήση επιπρόσθετων καυσίμων. Συνήθως επιπρόσθετα καύσιμα δεν απαιτούνται εάν η παραγόμενη τέφρα είναι λιγότερη από 60%, το περιεχόμενο νερό λιγότερο από 50% και τα καϊόμενα υλικά πάνω από 25%.



Στο σχήμα 10.6. δίνεται μια τυπική εγκατάσταση καύσης στερεών απορριμάτων. Στον πίνακα 10.7. δίνεται η μέση σύσταση ξηρής σκωρίας και ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στις μονάδες καύσης αστικών απορριμάτων.

Γενικά τα κυριότερα πλεονεκτήματα από την καύση των απορριμάτων είναι:

1. Ελάττωση του όγκου τους μέχρι 85%
2. Ελάττωση του βάρους τους μέχρι 35%
3. Εξάλειψη της δυσοσμίας και καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών.

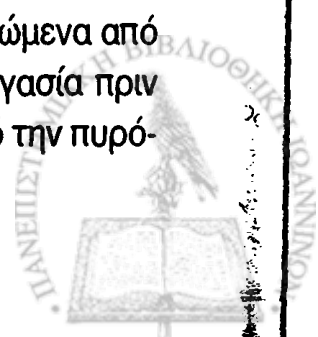


Σχήμα 10.6. Η μονάδα καύσης του Düsseldorf Γερμανίας χωρητικότητας 12,5 τόννοι/ώρα.

10.4.5. Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η μέθοδος αποσύνθεσης της οργανικής ύλης με θέρμανση χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Για την πυρόλυση των στερεών απορριμάτων η θερμοκρασία που εφαρμόζεται είναι 850-1000°C. Με την διαδικασία αυτή παράγονται αέρια και σκωριά από την οποία τα περιεχόμενα μέταλλα μπορούν εύκολα να διαχωρισθούν λόγω ανοξικών συνθηκών.

Τα παραγώμενα αέρια είναι της ίδιας σύστασης με τα παραγώμενα από την πυρόλυση του άνθρακα χωρίς να χρειάζονται επιπλέον κατεργασία πριν την διάθεσή τους. Υπολογίζεται ότι 500 m³ αερίων παράγονται από την πυρό-



λυση ενός τόννου στερεών απορριμάτων, και απ' αυτά 300-400 m³ χρησιμοποιούνται στην διαδικασία της πυρόλυσης για την διατήρηση της θερμοκρασίας στην μονάδα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.7. Μέση χημική σύσταση ξηρής σκωριάς και ιπτάμενης τέφρας από μονάδες καύσης αστικών απορριμάτων.

| Συστατικά | Σκωρία καυστήρα % κ.β. | Ιπτάμενη τέφρα σε ηλεκτροφίλτρα % κ.β. |
|---|---------------------------|--|
| C | 8.79 | 9.8 |
| SiO ₂ | 48.53 | 40.5 |
| Al ₂ O ₃ + TiO ₂ | 11.59 | 10.0 |
| Fe ₂ O ₃ | 16.08 | 13.1 |
| CaO | 6.90 | 10.4 |
| MgO | 1.36 | 0.1 |
| K ₂ O | 5.01 | 3.3 |
| SO ₃ | 0.82 | 6.9 |
| S | 0.16 | ίχνη |
| Cl | 0.32 | - |
| P ₂ O ₅ | 0.56 | 0.9 |
| SiO ₂ | - | 1.6 |
| CuO | - | ίχνη |
| MnO | - | 0.2 |
| BaO | - | 0.8 |
| Na ₂ O | - | 2.4 |

10.5. Βιομηχανικά στερεά απόβλητα

10.5.1. Προκαταρκτικός έλεγχος σύστασης και τοξικότητας

α) Χημική ανάλυση: Η γνώση της ποιοτικής σύστασης των αποβλήτων είναι απαραίτητη για την επιλογή της μεθόδου και εργασίας και ασφαλούς διάθεσής



τους στο περιβάλλον.

β) Έλεγχος τοξικότητας των αποβλήτων: Ο έλεγχος των αποβλήτων με τυποποιημένες μεθόδους και στηρίζεται στην εκχύλιση των περιεχόμενων τοξικών ουσιών σε καθορισμένες πειραματικές συνθήκες: Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι αυτής της EPA (Rule 261.24):

Το στερεό απόβλητο τεμαχίζεται ώστε να διέρχεται από κόσκινα διαμέτρου 9.5 cm.

Εκατό γραμμάρια (100 g) απ' αυτά τοποθετούνται σε διαχωριστική χράνη και προστίθεται 16πλάσιο βάρος απεσταγμένου νερού. Μετά την ανακίνηση ελέγχεται το pH του διαλύματος. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο από 5 προστίθεται οξικό οξύ 0,5 N έτσι ώστε να γίνει 5.0 ± 0.1 . Ο έλεγχος αυτός του pH επαναλαμβάνεται, έτσι ώστε το pH να διατηρείται στα παραπάνω όρια χωρίς προσθήκη οξικού οξέος. Το μίγμα ανακινείται για 24 ώρες στους 20-30°C. Στο τέλος αυτού του χρόνου γίνεται διαχωρισμός των φάσεων. Στην υδατική φάση γίνεται ο προσδιορισμός των μετάλλων π.χ. As, Cd, Cr, Pb, Hg, Se και διαφόρων οργανοχλωρισμένων ενώσεων.

Αν η συγκέντρωση μιας από τις ουσίες αυτές ξεπερνάει 100 φορές τα επιτρεπόμενα όρια για το πόσιμο νερό, τότε το εξεταζόμενο απόβλητο χαρακτηρίζεται σαν τοξικό.

γ) Δοκιμή έκπλυσης (leaching test). Η δοκιμή έκπλυσης γίνεται σε στήλες κατακόρυφες με πληρωτικό υλικό τα εξεταζόμενα απόβλητα. Οι στήλες εκπλύνονται με απιονισμένο νερό, με προκαθορισμένες ταχύτητες ροής. Τα διαδοχικά κλάσματα που συλλέγονται ελέγχονται για το pH, την αγωγιμότητα και γίνονται προσδιορισμοί τοξικών ουσιών. Με τους ελέγχους αυτούς αποκτάται μια σαφής εικόνα για το ρυπαντικό φορτίο των εκπλυμάτων και εκτιμάται η πιθανή επιβάρυνση του υπεδάφους των χωματερών.

δ) Έλεγχος συμβατότητας. Ο έλεγχος αυτός γίνεται στις περιπτώσεις συναπόθεσης διαφορετικών αποβλήτων για να διαπιστωθεί ότι δεν υπάρχουν κίνδυνοι σχηματισμού από αλληλεπιδράσεις πιο επιβλαβών προϊόντων.

10.5.2. Κατεργασία των στερεών αποβλήτων

Η κατεργασία των στερεών βιομηχανικών αποβλήτων έχει σαν στόχο την



μείωση του όγκου τους και τον περιορισμό των εκπλυμάτων με όσο το δυνατόν μικρότερα φορτία τοξικών ουσιών. Αυτό επιτυγχάνεται με χημική κατεργασία και σταθεροποίηση των αποβλήτων.

α) Χημική μετατροπή. Η χημική κατεργασία καθορίζεται από τον όγκο και την σύσταση των αποβλήτων. Στον πίνακα 10.8. δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα χημικής κατεργασίας τοξικών συστατικών για διάφορα βιομηχανικά στερεά απόβλητα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην χημική κατεργασία που επιτυγχάνεται με την συναπόθεση των αποβλήτων.

β) Σταθεροποίηση. Η σταθεροποίηση περιλαμβάνει μεθόδους που συμβάλουν στον περιορισμό έκπλυσης τοξικών ουσιών από τα απόβλητα (πίνακας 10.9).

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.8. Μέθοδος χημικής κατεργασίας τοξικών στερεών αποβλήτων.

| Κατεργασία | Τοξικές ουσίες |
|-----------------------------------|---|
| - Υγρή οξείδωση | - Οργανικές ενώσεις κυανιούχα, φαινόλες |
| - Καύση | - Οργανικές ενώσεις |
| - Ηλεκτροχημική οξείδωση | - Κυανιούχα, θειοκυανιούχα, και φαινόλες, |
| - Κατεργασία με φορμαλδεΐδη | - Χρωμικά ιόντα, κυανιούχα, σύμπλοκες ενώσεις |
| - Καταλυτική αναγωγή με μέταλλα | - Οργανοχλωριωμένες ενώσεις σε λάσπες |
| - Καταλυτική υδρογόνωση | - Οργανοχλωριωμένες ενώσεις |
| - Διάσπαση με πλάσμα μικροκυμάτων | - Εντομοκτόνα (Οργανοχλωριωμένες ενώσεις) |
| - Υδρόλυση | - Εντομοκτόνα (Οργανοφωσφορικά) |
| - Εξουδετέρωση | - Ισχυρά οξέα και βάσεις |

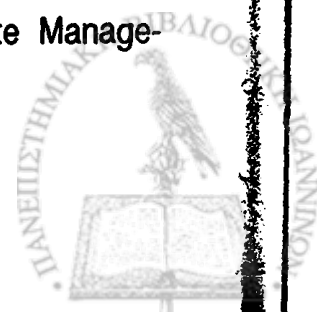


ΠΙΝΑΚΑΣ 10.9. Μέθοδοι σταθεροποίησης τοξικών στερεών αποβλήτων.

| Μέθοδος σταθεροποίησης | Εφαρμογή |
|---|--|
| - Σταθεροποίηση με τσιμέντο | - Λάσπες, ρυπασμένα χώματα διάφορα άλατα μετάλλων, ραδιενεργά μικρής περιεκτικότητας |
| - Σταθεροποίηση βασισμένη σε κατεργασία με ασβέστη | - Ανόργανα απόβλητα |
| - Στερεοποίηση με θερμοπλαστικά υλικά | - Ραδιενεργά απόβλητα |
| - Στερεοποίηση με οργανικά πολυμερή | - Λάσπες, Ραδιενεργές λάσπες |
| - Εγκλωβισμός | - Υγρά απόβλητα, λάσπες |
| - Αδιαλυτοποίηση με αυτοτσιμεντοποίηση | - Απόβλητα με μεγάλες ποσότητες CaSO_4 ή CaSO_3 |
| - Υαλοποίηση | - Υπερβολικά επικίνδυνα απόβλητα, ραδιενεργά απόβλητα |

Βιβλιογραφία

- Commision, of the Eropean, Communities**, "Treatment and use of sewage Sludge and liquid Agricultural wastes", e.d. P.L' Hermite, Elsevier, London and New York, 1991.
- Jorgensen, S.E., and T.Johnsen**, "Principles of Environmental Science Technology", Elsevier, Amsterdam, 1981.
- Κουϊμτζής, Θ.**, "Χημεία Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1989.
- Σκορδίλης, Α.**, "Συστήματα υπέργειας και υπόγειας εναπόθεσης τοξικών αποβλήτων και λασπών", Συνέδριο για τα Χημικά στο Περιβάλλον, Παν/μιο Αιγαίου, Μυτιλήνη, 1990.
- US-EPA**, Extractive procedure of toxicity, Rule 261.24, Hazardous waste Management System, Fed. Regist., May 19, 1980.



11. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

11.1. Δομή και σύσταση της ατμόσφαιρας

Ατμόσφαιρα θεωρείται το μίγμα των αερίων που περιβάλλει την γή. Η σύσταση και η πυκνότητα αυτών μεταβάλλεται με το ύψος απο την επιφάνεια της γής. Η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας είναι σταθερή μέχρι τα 100 Km περίπου με μέσο μοριακό βάρος του αέρα 28,28. Η σύσταση του καθαρού και ξηρού αέρα δίνεται στον πίνακα 11.1.

Οι συγκεντρώσεις των αερίων στην ατμόσφαιρα δεν είναι αρκετά επιβεβαιωμένες και ακριβείς για τους εξής λόγους:

- α. Οι αναλυτικές διαδικασίες και τεχνικές για ορισμένα αέρια δεν είναι στο επίπεδο να δίνουν ασφαλή αποτελέσματα.
- β. Μερικά αέρια όπως CH_4 και N_2O έχει γίνει γνωστό ότι αυξάνουν τις συγκεντρώσεις με ένα σημαντικό ρυθμό.
- γ. Πάντα υπάρχει το ερώτημα εάν μπορεί κάποιο τμήμα της ατμόσφαιρας να θεωρηθεί εντελώς καθαρό απο ρύπανση.

Πολλά απο τα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας είναι χημικά δραστικά και μετατρέπονται σε άλλες μορφές. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα προϊόντα που προκύπτουν είναι πιο επικίνδυνοι ρυπαντές σε σχέση με τις αρχικές ενώσεις. Έτσι μια εκτίμηση των χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα είναι θεμελιώδης για κάθε προσπάθεια να περιορισθούν οι αρνητικές επιπτώσεις απο τις εκπομπές αερίων ρυπαντών.

Στον πίνακα 11.1 περιλαμβάνονται οι χρόνοι ζωής (μέσος χρόνος παραμονής) των ατμοσφαιρικών αερίων. Ο μέσος χρόνος ζωής (τ) ορίζεται:

$$\tau = \frac{A}{F}$$



όπου: A - η μάζα της γήινης ατμόσφαιρας (Tg) ($1Tg = 10^{12}g$)

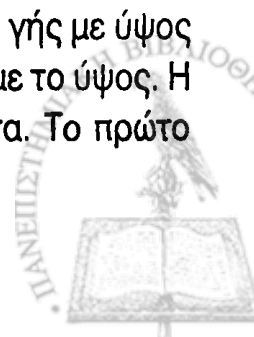
F - οι εισροές και εκροές μάζας προς και απο την ατμόσφαιρα (Tg/έτος)

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.1. Μέση σύσταση της ξηρής και μη ρυπασμένης ατμόσφαιρας (Seinfeld 1986 και Brimble Combe 1986).

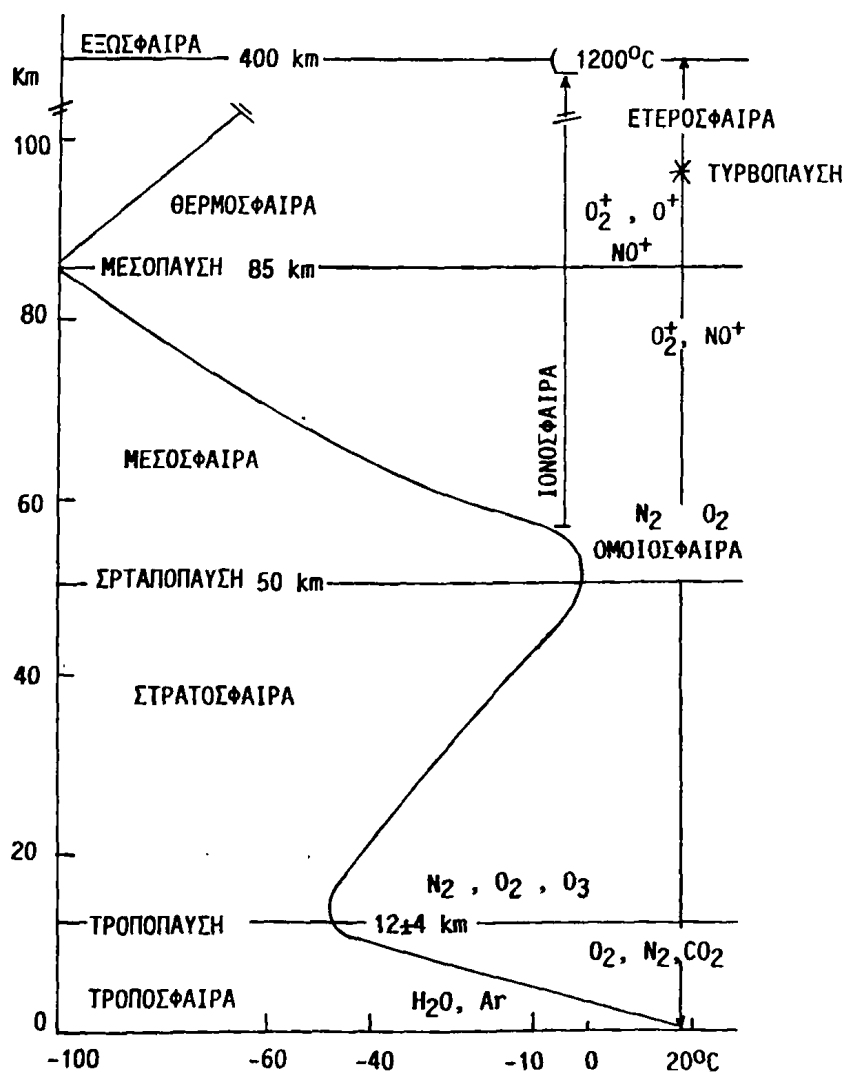
| Αέρια | Μέση σύσταση (ppm) | Κατά προσέγγιση μέσος χρόνος παραμονής(t) |
|--------------------|------------------------------------|--|
| N ₂ | 780840 | 10 ⁶ χρόνια |
| O ₂ | 209460 | 5.000 χρόνια |
| Ar | 9340 | - |
| Ne | 18 | - |
| Kr | 1,1 | Ανακυκλώνεται |
| Xe | 0,04 | - |
| CO ₂ | 332 | 15 χρόνια |
| CO | 0,1 | 65 μέρες |
| CH ₄ | 1,65 | 7 χρόνια |
| H ₂ | 0,58 | 10 χρόνια |
| N ₂ O | 0,33 | 20 χρόνια |
| O ₃ | 0,01-0,1 | 100 μέρες |
| NO/NO ₂ | 10 ⁻⁶ -10 ⁻² | 1 μέρα |
| NH ₃ | 10 ⁻⁴ -10 ⁻³ | 5 μέρες |
| SO ₂ | 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴ | 10 μέρες |
| HNO ₂ | 10 ⁻⁵ -10 ⁻³ | 1 μέρα |

Η ατμόσφαιρα μπορεί να διαιρεθεί σε διάφορα στρώματα ανάλογα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας με το ύψος. Τα στρώματα αυτά φαίνονται στο σχήμα 11.1 και είναι γνωστά σαν τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, μεσόσφαιρα και θερμόσφαιρα.

Τροπόσφαιρα είναι το στρώμα πάνω απο την επιφάνεια της γής με ύψος 12 Km και χαρακτηρίζεται απο την ελάττωση της θερμοκρασίας με το ύψος. Η τροπόσφαιρα μπορεί να διαρεθεί σε δύο διαφορετικά στρώματα. Το πρώτο



βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια της γής και θερμαίνεται έμμεσα απο την ηλιακή ακτινοβολία που απορροφάται απο το έδαφος. Το στρώμα αυτό είναι θερμό και το ύψος είναι περίπου 100 m την νύχτα και 1.000 m την ημέρα, με διακυμάνσεις ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή. Ο θερμός αέρας ανέρχεται και επειδή η πίεση ελαττώνεται με το ύψος, εκτονώνεται αδιαβατικά. Έτσι η θερμοκρασία του αέρα μειώνεται κατά το ποσό της θερμότητας που αντιστοιχεί στο έργο που παράγεται. Για ιδανικές συνθήκες η θερμοκρασία ελαττώνεται κατά $9,8^{\circ}\text{K}$ για κάθε χιλιόμετρο (σχέση $-gM/C_p$, όπου g - επιτάχυνση της βαρύτητας, M - μοριακό βάρος αερίου, και C_p - μοριακή θερμοχωρητικότητα).



Σχήμα 11.1. Δομή και σύσταση της ατμόσφαιρας.



Στην τροπόσφαιρα οι υπάρχοντες υδρατμοί συμπυκνώνονται όταν εκτονώνεται ο αέρας και ελευθερώνουν ενέργεια. Έτσι η πραγματική ελάττωση της θερμοκρασίας είναι περίπου $-6^{\circ}\text{K}/\text{km}$. Η ελάττωση αυτή συνεχίζεται μέχρι την τροπόπαυση όπου φθάνει -55°C .

Η στρατόσφαιρα αρχίζει από την τροπόπαυση και έχει ύψος 50 Km. Στα πρώτα χιλιόμετρα πάνω από την τροπόπαυση η θερμοκρασία είναι σταθερή μετά αυξάνει και φθάνει στους 0°C στην στρατόπαυση. Στην στρατόσφαιρα υπάρχει αρκετή σταθερότητα σε σχέση με την τροπόσφαιρα και η ανάμιξη των αερίων είναι αργή. Έτσι τα υλικά που μεταφέρονται στην στρατόσφαιρα μένουν εκεί για πολλά χρόνια.

Η αύξηση της θερμοκρασίας στην στρατόσφαιρα οφείλεται στην παρουσία στρώματος O_3 που απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Η συγκέντρωση του O_3 είναι μέγιστη σε ύψος 25-30 Km και φθάνει τα 10ppm. Το στρώμα αυτό απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία και προστατεύει τους ζωντανούς οργανισμούς.

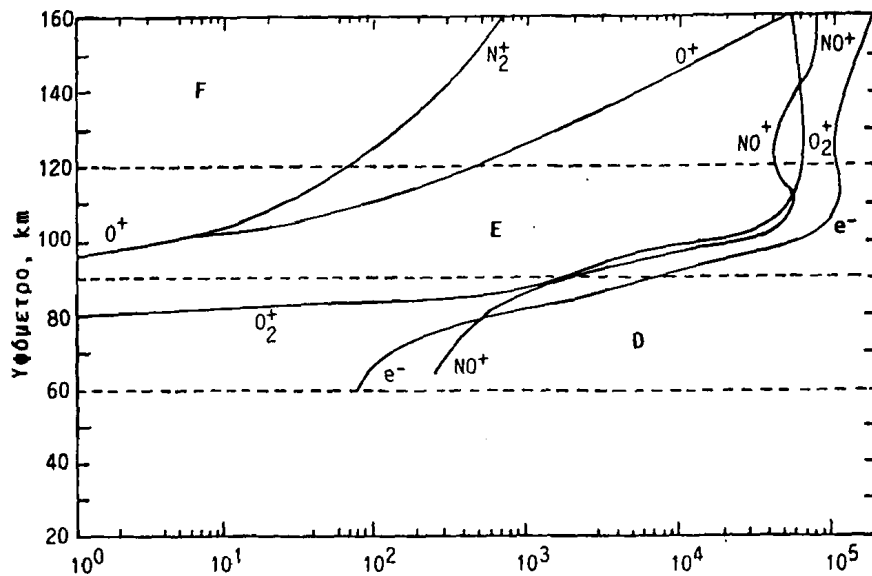
Μετά την στρατόπαυση βρίσκεται η **μεσόσφαιρα** όπου παρατηρείται πτώση της θερμοκρασίας μέχρι τα 85 Km από την επιφάνεια της γης. Η ζώνη αυτή είναι η πιο ψυχρή λόγω της κατακόρυφης μεταφοράς αερίων μαζών όπως και στην τροπόσφαιρα, και στην μικρή συγκέντρωση συστατικών που απορροφούν ακτινοβολία ενέργεια.

Μετά την μεσόπαυση εκτείνεται η **θερμόσφαιρα**, όπου η θερμοκρασία αρχίζει πάλι να αυξάνει. Η αύξηση αυτή φθάνει μέχρι το ύψος των 400 Km (θερμόπαυση) όπου επικρατούν θερμοκρασίες 1000°C και μεγαλύτερες ανάλογα με την ηλιακή δραστηριότητα.

Ιονόσφαιρα. Σε ύψος πάνω από τα 60 Km παρατηρείται ιονισμός των συστατικών της ατμόσφαιρας. Η ιονόσφαιρα χωρίζεται σε τρία στρώματα (σχήμα 11.2):

- α) Στρώμα D είναι η περιοχή 60-90Km, όπου παρατηρείται φωτοϊονισμός του NO.
- β) Στρώμα E είναι η περιοχή 90-120Km, όπου παρατηρείται φωτοϊονισμός του O_2 .
- γ) Στρώμα F είναι η περιοχή πάνω από τα 120 Km όπου φωτοϊονίζονται τα O , O_2 και N_2 .





Σχήμα 11.2. Στρώματα της ιονόσφαιρας και τυπικές συγκεντρώσεις των κυριώτερων ιόντων.

11.2. Ρύπανση της ατμόσφαιρας

Η αύξηση της κατανάλωσης υγρών και στερεών καυσίμων, η αύξηση του αριθμού και του όγκου των χημικών βιομηχανιών και η μεγάλη πυκνότητα του πληθυσμού των πόλεων έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση των παραπροϊόντων της δραστηριότητας του ανθρώπου που προκαλούν τοπικές ή και εκτεταμένες ρυπάνσεις της ατμόσφαιρας. Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 40 m^3 αέρα. Αυτό σημαίνει ότι ο αέρας πρέπει να μη περιέχει τοξικές ή επιβλαβείς ουσίες.

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι πιο έντονη στις μεγάλες πόλεις όπου υπάρχει μεγάλη πυκνότητα αυτοκινήτων, και βιομηχανιών. Οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν την έκταση της ρύπανσης στην ατμόσφαιρα των πόλεων είναι:

- α. Διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO_2 και CO)
- β. Οξειδία του αζώτου (NO_x)
- γ. Οξειδία του θείου (SO_x)

δ. Υδρογονάνθρακες (C_xH_y)

ε. Αιωρούμενα σωματίδια (TSP)

Απο τους ρυπαντές αυτούς ένα μεγάλο ποσοστό έχει φυσική προέλευση όπως π.χ. οι ενώσεις του θείου (κυρίως SO₂ και H₂S) υπολογίζεται ότι τα 2/3 προέρχονται απο φυσικές πηγές (ηφαίστια, γαιαέρια κ.τ.λ.) και μόνο το 1/3 προέρχεται απο ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ομοίως η φυσική παραγωγή των NO_x είναι 7-15 φορές μεγαλύτερη απο αυτή των τεχνητών πηγών και η φυσική παραγωγή του CO₂ είναι 10 φορές μεγαλύτερη αντίστοιχα.

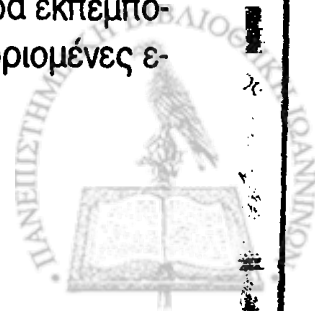
Λογικά προκύπτει το ερώτημα: Αφού η φυσική ρύπανση είναι αυξημένη γιατί να υπάρχει ανησυχία για τις ανθρωπογενείς ρυπάνσεις; Η απάντηση είναι ότι οι τελευταίες είναι συγκεντρωμένες κατά 90% στο βόρειο ημισφαίριο και μάλιστα σε βόρειο πλάτος 30-60^ο, όπου βρίσκονται οι αναπτυγμένες τεχνολογικά χώρες.

Στον πίνακα 11.2 δίνονται ενδεικτικά οι ποσότητες των κυριοτέρων ρύπων που εκπέμπονται ετήσια στην ατμόσφαιρα μόνο απο τις ΗΠΑ (1978).

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.2. Εκπομπές αερίων στην ατμόσφαιρα των ΗΠΑ (1978).

| Πηγή | Ρύποι (εκατομ. τόνοι/έτος) | | | | | | |
|-------------------|----------------------------|-----------------|------------|-------------------------------|------------|-------------|-------------|
| | NO _x | SO ₂ | CO | C _x H _y | TSP | Σύνολο | Συμμετοχή % |
| Μεταφορές | 14,3 | 1,6 | 102,8 | 20,2 | 1,8 | 139,7 | 49,0 |
| Ενέργεια | 12,5 | 26,8 | 3,2 | 1,1 | 9,9 | 53,5 | 18,9 |
| Βιομηχανία | 0,9 | 8,4 | 13,0 | 5,8 | 7,8 | 35,9 | 12,4 |
| Στερεά απόβλητα | 0,8 | 0,3 | 9,2 | 2,3 | 2,4 | 15,0 | 5,3 |
| Γεωργικές καύσεις | 0,6 | 0,2 | 12,4 | 3,4 | 3,8 | 20,4 | 7,2 |
| <u>Διάφορα</u> | <u>0,7</u> | <u>0,8</u> | <u>6,2</u> | <u>5,3</u> | <u>6,7</u> | <u>19,7</u> | <u>6,9</u> |
| Σύνολο | 29,8 | 38,1 | 146,8 | 38,1 | 32,4 | 285,2 | 100 |

Εκτός απο τους παραπάνω γενικούς ρύπους στην ατμόσφαιρα εκπέμπονται και άλλες τοξικές ή επικίνδυνες ουσίες όπως π.χ. οργανοχλωριωμένες ενώσεις, οργανομεταλλικές ενώσεις κ.ά.



Απο τις πιο σταθερές πηγές ρύπανσης είναι οι θερμοηλεκτρικοί σταθμοί που καίνε άνθρακα, πετρέλαιο ή φυσικό αέριο. Στον πίνακα 11.3 φαίνεται η ποσότητα κάθε ρυπαντή που παράγεται ανά μονάδα καιομένου καυσίμου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.3. Παραγόμενοι ρυπαντές απο την καύση άνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου.

| Ρυπαντής | Παραγόμενα Kg |
|---|-------------------------|
| A. Καύση 1 τόννου άνθρακα | |
| Αλδεΐδες | 0,002-0,003 |
| CO | 0,2-25 |
| Υδρογονάνθρακες | 0,1-5 |
| NOx | 4-10 |
| SO ₂ | ~ 20x (% περιεχόμενο S) |
| Αιωρούμενα στερεά | ~ 10-20x (% τέφρας) |
| B. Καύση 1000 lt πετρελαίου | |
| Αλδεΐδες | 1-4 |
| CO | 0,1-4 |
| Υδρογονάνθρακες | ~ 4,7 |
| NOx | 150-200 |
| SO ₂ | 300x (% περιεχόμενο S) |
| SO ₃ | 5x(% περιεχόμενο S) |
| Αιωρούμενα σωματίδια | 15-50 |
| Γ. Καύση φυσικού αερίου, 10⁶m³ | |
| Αλδεΐδες | 15-30 |
| CO | ασήμαντη |
| Υδρογονάνθρακες | ασήμαντη |
| NOx | 1500-5500 |
| SO ₂ | 5-6 |
| Αιωρούμενα στερεά | 200-250 |



ΠΙΝΑΚΑΣ 11.4. Ρύπανση της ατμόσφαιρας απο τα αυτοκίνητα

| Ρυπαντής | Μηχανές εσωτερικής καύσης (Kgr/1000 lit καυσίμου) | Μηχανή Diesel |
|-----------------|--|---------------|
| Αλδεύδες | ~ 8 | ~ 20 |
| CO | ~ 4500 | ~ 120 |
| CxHy | 400 | 300 |
| NOx | 220 | 440 |
| RCOOH | ~ 8 | 60 |
| SO ₂ | 18 | 80 |

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας απο τα αυτοκίνητα είναι πιο έντονα αισθητή στις μεγάλες πόλεις στον πίνακα 11.4 φαίνονται οι κυριότεροι ρυπαντές που παράγονται απο τα αυτοκίνητα.

11.3. Πρότυπα ποιότητας αέρα

Τα πρότυπα ποιότητας του αέρα (ambient air quality standards) που ισχύουν στις κατοικημένες περιοχές είναι νομικά θεσμοθετημένες οριακές (ανώτατες) τιμές συγκεντρώσεων ρύπων για ορισμένο χρονικό διάστημα.

Η θεσμοθέτισή τους ορίζει ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις που δεν έχουν επιβλαβή ή δυσμενή επίδραση στον άνθρωπο, τα ζώα, τα φυτά και το περιβάλλον γενικά. Στον πίνακα XIII του παραρτήματος δίνονται ορισμένα απο τα πρότυπα που έχουν προταθεί και ισχύουν για τις χώρες της ΕΟΚ.

Για να επιτευχθεί η επιθυμητή ποιότητα του αέρα όπως αυτή καθορίζεται απο τα πρότυπα ποιότητας, απαιτείται έλεγχος της εκπομπής των ρύπων στην ατμόσφαιρα. Στους χώρους εργασίας γενικώς ισχύουν διαφορετικά πρότυπα ποιότητας του αέρα που συνήθως έχουν μεγαλύτερα επιτρεπόμενα όρια.



ΠΙΝΑΚΑΣ 11.5. Ανώτατες επιτρεπτές τιμές ρύπων του αέρα στους χώρους εργασίας (OSHA 1976).

| <u>Ουσία</u> | <u>TLV (ppm)</u> | <u>Ουσία</u> | <u>TLV (ppm)</u> |
|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|
| Αιθανολαμίνη | 3 | 2-Εξανόνη | 100 |
| Αιθανόλη | 1000 | Ισοκυανικός μεθυλεστήρ | 0.02 |
| Αιθυλεστέρας | 400 | Ιώδιο | 0.1 |
| Αιθυλαμίνη | 10 | Καμφορά | 2 |
| Αιθυλενοδιαμίνη | 10 | Κροτοναλδεΐδη | 2 |
| Αιθυλενομερκαπτάνη | 10 | Μεθανόλη | 200 |
| Ακεταλδεΐδη | 200 | Μεθυλομερκαπτάνη | 10 |
| Ακετόνη | 1000 | Μηλονικός ανυδρίτης | 0.25 |
| Ακετονιτρίλιο | 40 | Μυρμηκικό οξύ | 5 |
| Ακρολείνη | 0.1 | Όζον | 0.1 |
| Αλλυλοχλωρίδιο | 1 | Οξειδίο φθορίου | 0.05 |
| Αμμωνία | 50 | Οξικό οξύ | 10 |
| Αρσίνη | 0.05 | Πενταφθοριούχο θείο | 0.025 |
| π-βενζοκινόνη | 0.1 | Πυριδίνη | 5 |
| Βενζυλοχλωρίδιο | 1 | Στιλβένιο | 0.1 |
| Βουτυλομερκαπτάνη | 10 | Τετρακαρβονυλονικέλιο | 0.001 |
| Βρώμιο | 0.1 | Τετραφαινύλια | 1 |
| Δεκαβοράνιο | 0.05 | Τριχλωριούχος φωσφόρος | 0.5 |
| Διαζωμεθάνιο | 0.2 | Υδραζίνη | 1 |
| Διαιθυλαμίνη | 25 | Υδροσελήνιο | 0.05 |
| Διβοράνιο | 0.1 | Φθόριο | 0.1 |
| Διοξειδίο του αζώτου | 5 | Φωσγένιο | 0.1 |
| Διοξειδίο του θείου | 5 | Φωσφίνη | 0.1 |
| Διοξειδίο του χλωρίου | 0.5 | Χλωροακετοφαινόνη | 0.05 |
| Διφαινύλιο | 0.2 | Χλωροφόρμιο | 50 |

Απο τον OSHA (Occupational Safety and Health Administration) έχουν θεσπισθεί γαι τους χώρους εργασίας ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές για πολλές οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Οι τιμές αυτές είναι οι μέγιστες συγκεκριμένες όπου οι εργαζόμενοι μπορούν να εργασθούν για 8 ώρες επι 5 μέρες



την εβδομάδα, χωρίς να παρουσιάσουν κάποια ασθένειας. Στον πίνακα 11.5 δίνονται οι οριακές τιμές γνωστές σαν TLV (Threshold Limit Values) για τους πιο γνωστούς ρύπους του αέρα.

11.4. Διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO₂ και CO)

Κατά την καύση του άνθρακα σχηματίζονται δύο οξείδια το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα:



Η επιλογή των συνθηκών καύσης έχει μεγάλη σημασία στις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας ή θέρμανσης καθώς και στα αυτοκίνητα. Η αύξηση της αναλογίας αέρα : καυσίμου αυξάνει τον σχηματισμό CO₂ και μειώνει τις απώλειες ενέργειας προς το περιβάλλον.

Οι κυριότερες πηγές σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα είναι η οξείδωση υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα, οι πυρκαγιές στα δάση και διάφορες βακτηριακές δράσεις. Τα καυσαέρια των αυτοκινήτων περιέχουν υψηλά ποσοστά CO σε φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας και υπερβολικές συγκεντρώσεις όταν οι κινητήρες λειτουργούν κρύοι. Στον πίνακα 11-6 φαίνεται ότι τα αυτοκίνητα είναι οι κυριότερες πηγές CO.

Απο μετρήσεις σε παγόσμια κλίμακα προκύπτει ότι η συγκέντρωση του CO παραμένει σχεδόν σταθερή 0,1 ppm. Σε περιπτώσεις όμως μεγάλης κυκλοφορίας στις πόλεις σε στενούς δρόμους με ψηλά κτίρια οι συγκεντρώσεις του CO φθάνουν τα 50ppm . Η διατήρηση όμως του CO συνολικά σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων σημαίνει ότι υπάρχουν και μηχανισμοί απομάκρυνσης απο την ατμόσφαιρα.

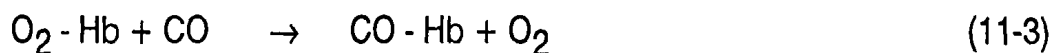


ΠΙΝΑΚΑΣ 11-6. Εκπομπές CO στην Μεγάλη Βρετανία σε χιλιάδες τόνους (Harrison 1990).

| Πηγές | 1976 | 1980 | 1983 | 1986 | % του ολικού 1986 |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------|
| Οικιακές εγκαταστάσεις | 641 | 532 | 463 | 483 | 9 |
| Εμπορικές δημόσιες υπηρεσίες | 13 | 11 | 12 | 11 | - |
| Σταθμοί ενέργειας | 52 | 53 | 46 | 48 | 1 |
| Διύλιστήρια | 4 | 4 | 4 | 4 | - |
| Βιομηχανίες | 111 | 77 | 74 | 75 | 1 |
| Σιδηροδρομικές μεταφορές | 16 | 15 | 14 | 14 | - |
| Οδικές μεταφορές | 3804 | 4295 | 4437 | 4748 | 85 |
| Καύσεις στην γεωργία | 220 | 220 | 220 | 220 | 4 |
| Σύνολο | 4861 | 5208 | 5268 | 5601 | 100 |

Τέτοιοι μηχανισμοί είναι η οξειδωση του CO προς CO₂ από άτομα O₂, O₃ και NO₂ καθώς και η δέσμευση του απο μικροοργανισμούς του εδάφους.

Η τοξική δράση του CO οφείλεται στην αντίδραση του με την αιμογλοβίνη (Hb) του αίματος προς σχηματισμό καρβοξυαιμογλοβίνης (CO - Hb) η οποία είναι αρκετά σταθερή και μειώνει την παρουσία της οξυ-αιμογλοβίνης (O₂-Hb) που είναι ο μεταφορέας του O₂ στα κύτταρα.



Η US-EPA έχει θεσπίσει σαν πρότυπο ποιότητας του αέρα για το CO τα 9 ppm (για 8 ώρες) και τα 35 ppm (για 1 ώρα).

Το CO₂ προέρχεται κυρίως απο την πλήρη καύση των ανθρακούχων ενώσεων, απο την αναπνοή των ζώων, την φωτοσύνθεση και διάφορες ανοξικές διεργασίες διάσπασης οργανικών ουσιών. Οι εκπομπές του στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της πρόκλησης του φαινομένου του θερμοκηπίου (greenhouse gas). Απο τις καύσεις υπολογίζεται ότι αποδίδονται στην ατμόσφαιρα τα παρακάτω συνολικά ποσά του CO₂ (Πίνακας 11.7)



Πίνακας 11.7. Ποσά του CO₂ στην ατμόσφαιρα απο τις καύσεις και πυρκαγιές.

| Έτος | x 10 ⁹ τόνοι |
|------|-------------------------|
| 1950 | 6,4 |
| 1960 | 10,5 |
| 1970 | 16,0 |
| 1980 | 26,0 |

Απο το παραγόμενο CO₂ το μισό ποσό απορροφάται απο τα επιφανειακά νερά και τους οργανισμούς που βιοσυνθέτουν ενώ το υπόλοιπο παραμένει στην ατμόσφαιρα. Η επίδραση του στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος γίνεται με την απορρόφηση της IR ακτινοβολίας (12-18 μm) την οποία επανεκπέμπει η γή, ενώ δεν επιδρά στην ορατή ακτινοβολία που δέχεται απο τον ήλιο. Αποτέλεσμα του παραπάνω είναι η αύξηση της θερμοκρασίας της τροπόσφαιρας η οποία όμως μέχρι σήμερα δεν δημιουργεί προβλήματα γιατί μειώνεται οριακά.

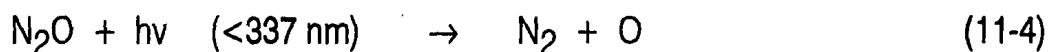
11.5. Οξείδια του αζώτου (NO_x)

Τα οξείδια του αζώτου που προκαλούν ρύπανση στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως το μονοξείδιο και το διοξείδιο, NO και NO₂. Επειδή συμμετέχουν στους ίδιους φωτοχημικούς κύκλους εξετάζονται μαζί και αναφέρονται με τον τύπο NO_x. Άλλες μορφές του αζώτου στην ατμόσφαιρα είναι το διαζωτοξείδιο, N₂O και η αμμωνία, NH₃. Το N₂O ανευρίσκεται σε άφθονες ποσότητες. Είναι σχετικά αδρανές και σχηματίζεται απο φυσικές βιοχημικές διεργασίες των μικροοργανισμών του εδάφους. Λόγω της φυσικής του προέλευσης δεν θεωρείται ρυπογόνο αέριο αλλά επιδρά στις συγκεντρώσεις του στρατοσφαιρικού όζοντος. Έχει επιβεβαιωθεί ότι η χρήση αζωτούχων λιπασμάτων στο έδαφος (νιτρικά ή αμμωνιακά λιπάσματα) έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων του N₂O στην ατμόσφαιρα.



Το N_2O απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία συνεισφέροντας έτσι μαζί με άλλα τροποσφαιρικά αέρια (H_2O , O_2 , CH_4 , CFC κ.λ.π) το 8% του καλούμενου "φαινομένου του θερμοκηπίου".

Η μέση συγκέντρωση του N_2O στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 0.22ppm. Η συγκέντρωση αυτή είναι σταθερή μέχρι την τροπόπαυση και μετά μειώνεται με το ύψος. Η μείωση αυτή αποδίδεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Το NO που σχηματίζεται από την τελευταία αντίδραση δρά στην συνέχεια σαν καταλύτης για την διάσπαση του όζοντος στην ατμόσφαιρα.



Τα οξειδία NO_x είναι αποτέλεσμα διαφόρων καύσεων (πίνακας 11.8) και ο σχηματισμός τους αρχίζει στις υψηλές θερμοκρασίες. Το σχηματιζόμενο NO υπερτερεί του NO_2 . Όταν τα προϊόντα καύσης ψύχονται με αργό ρυθμό τότε το NO διασπάται σε N_2 και O_2 . Αντίθετα όταν ψύχονται γρήγορα παραμένουν στην ατμόσφαιρα υψηλές συγκεντρώσεις NO.

Οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου στην ύπαιθρο κυμαίνονται στα όρια 0,2-8 ppm για το NO και 0,1-12 ppm για το NO_2 ενώ στις μεγάλες πόλεις φθάνουν συνολικά στα 500 ppm.



Πίνακας 11-8. Ετήσιες εκπομπές NO_x και αμμωνίας στην ατμόσφαιρα.

| Ενωση | Πηγή | τόννο/έτος |
|------------------|----------------------|-------------------------|
| NO _x | Καύση άνθρακα | 26,94 x 10 ⁶ |
| | Διύλιστήρια | 0,7 x 10 ⁶ |
| | Καύση πετρελαίου | 7,5 x 10 ⁶ |
| | Καύση μπαρούτι | 14,1 x 10 ⁶ |
| | Καύση φυσικού αερίου | 2,1 x 10 ⁶ |
| | Άλλες καύσεις | 1.6 x 10 ⁶ |
| | Σύνολο καύσεων | 52,9 x 10 ⁶ |
| NO | Βιολογικές δράσεις | 501 x 10 ⁶ |
| N ₂ O | Βιολογικές δράσεις | 592 x 10 ⁶ |
| NH ₃ | Βιολογικές δράσεις | 1160 x 10 ⁶ |

Τα επιτρεπόμενα όρια που προτείνει η USEPA (US Environmental Protection Agency) για την ποιότητα του αέρα είναι 100 μg/m³ για το NO₂ (ετήσιος μέσος όρος). Οι Ευρωπαϊκές Κοινότητες έχουν θεσπίσει όριο για τα NO_x το 98% των 105 ppb σαν ωριαίο μέσο όρο, που δεν πρέπει να ξεπερασθεί για την διάρκεια ενός έτους. Και τα δύο οξειδία (NO και NO₂) θεωρούνται τοξικές ενώσεις. Το NO προκαλεί στα πειραματόζωα παράλυση και σπασμούς του νευρικού συστήματος. Το NO₂ είναι πιο τοξικό, ερεθιστικό των ματιών και πνευμόνων, προκαλεί πνευμονικό οίδημα και όταν η συγκέντρωση του υπερβεί τα 150ppb προκαλεί τον θάνατο.

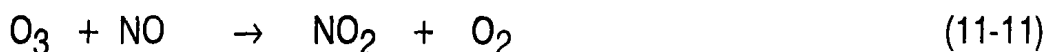
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμμετοχή των NO_x στον σχηματισμό καπνομίχλης στις μεγάλες πόλεις. Οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα οξειδία είναι οι παρακάτω:



Τα άτομα του οξυγόνου που σχηματίζονται αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο και δίδουν όζον,



Το σχηματιζόμενο όζον αντιδρά στην συνέχεια με το NO και έτσι σχηματίζεται πάλι το NO₂,



Ο παραπάνω κύκλος του αζώτου είναι γνωστός σαν φωτολυτικός κύκλος των οξειδίων του αζώτου. Ο μέσος χρόνος παραμονής των NO_x στην ατμόσφαιρα είναι 3-4 μέρες. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών μεταφέρεται στο έδαφος με υγρή απόθεση (όξινη βροχή) ή ξηρή απόθεση (προσρόφηση σε σωματίδια σκόνης).

11.6. Οξείδια του θείου, SO_x

Οι κυριότερες μορφές του θείου στην ατμόσφαιρα είναι το διοξείδιο του θείου, το τριοξείδιο του θείου, το θειϊκό οξύ και το υδρόθειο. Η παρουσία αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής.

Οι ωκεανοί αποτελούν σημαντικές πηγές εκπομπής θειούχων ενώσεων όπου οι διάφορες βιολογικές διεργασίες παράγουν κυρίως υδρόθειο αλλά και μεθυλο-μερκαπτάνη, διμεθυλο-σουλφίδιο κ.ά. τα οποία στην ατμόσφαιρα οξειδούνται προς SO₂.

Το SO₂ εκπέμπεται στο μεγαλύτερο ποσοστό (>90%) από τις θειούχες ενώσεις που έχουν ανθρωπογενείς πηγές. Η καύση του κάρβουνου, του πετρελαίου και ορυκτών του θείου αποδίδουν το κυριότερο μέρος του SO₂ που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα. Έχει υπολογισθεί ότι ποσοστό μεγαλύτερο του 90% του SO₂, εκπέμπεται από πηγές που βρίσκονται στο Βόρειο ημισφαίριο.

Οι απλές αντιδράσεις σχηματισμού των οξειδίων του θείου είναι:





Η σχηματιζόμενη ποσότητα του SO_3 είναι πολύ μικρή 1-2% του συνόλου των SO_x .

Οι συγκεντρώσεις των H_2S και SO_2 στην ατμόσφαιρα μιας περιοχής αποτελούν και μέτρο του βαθμού ρύπανσης. Οι μέσες τιμές συγκέντρωσης στην ατμόσφαιρα είναι 0,2 ppm H_2S και 0,3 ppb SO_2 , ενώ στις πόλεις φθάνουν μέχρι 80 ppb για το H_2S . Ο μέσος χρόνος παραμονής του SO_2 είναι 4 μέρες.

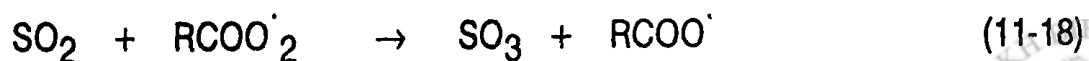
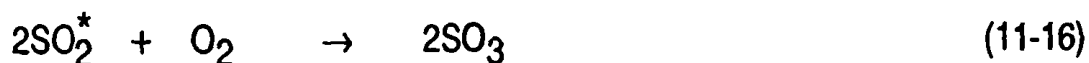
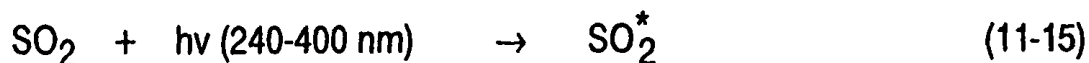
Οι κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης του SO_2 από την ατμόσφαιρα είναι:

1. Η Διάλυση του SO_2 στο νερό της βροχής (διαλυτότητα < 113 g/lit) και δημιουργία θειώδους οξέος H_2SO_3 το οποίο οξειδώνεται καταλυτικά σε H_2SO_4 .



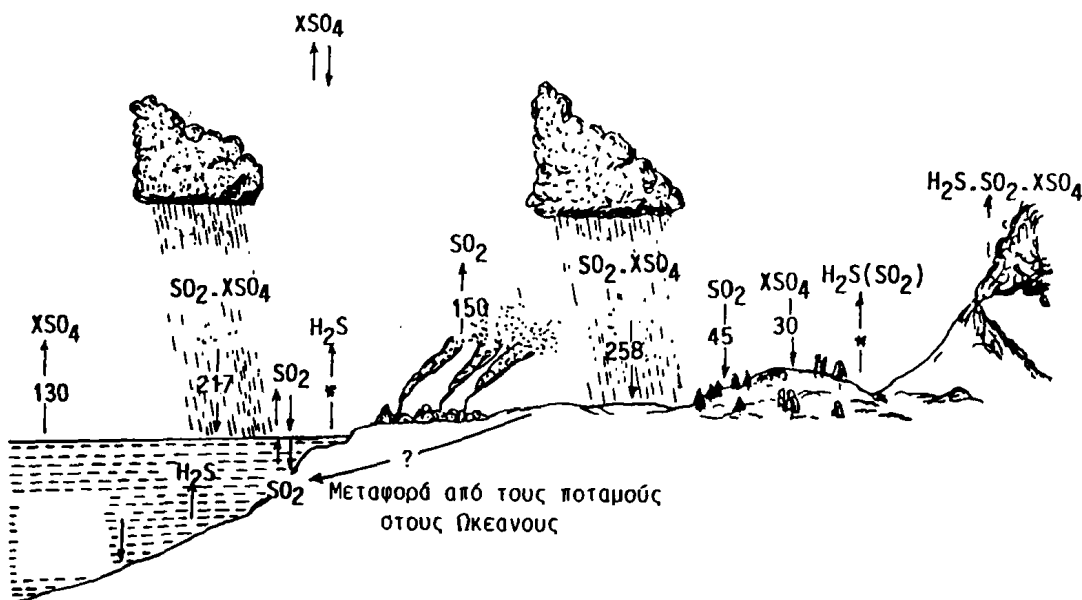
Το έδαφος, οι επιφάνειες των κτιρίων και των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελούν σημαντικά καταλυτικά κέντρα για την παραπάνω αντίδραση. Ο σχηματισμός H_2SO_4 συμβαίνει στην επιφάνεια των αιωρούμενων σταγονιδίων και συμβάλει στον σχηματισμό αεροζόλ που περιέχουν ενώσεις όπως H_2SO_4 , $(\text{NH})_2\text{SO}_4$, NaHSO_4 , κ.ά. Τα αεροζόλ αυτά είτε αποτίθενται στο έδαφος είτε παρασύρονται από βροχοπτώσεις (όξινη βροχή).

2. Η φωτοοξείδωση του SO_2 .



Η παρουσία υγρασίας και ριζών δραστικών υδρογονανθράκων (π.χ. αλκένια, αλκαδιένια) αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα οξειδωσης του SO_2 .

Τοξικότητα των οξειδίων του θείου. Το SO_2 είναι δύσσομο και σε συγκεντρώσεις πάνω από 20 ppm επιδρά στο αναπνευστικό σύστημα και είναι δυνατόν να δημιουργήσει πνευμονικό οίδημα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0,1-0,7 ppm) και σε μακροχρόνια βάση προκαλεί διάφορα αναπνευστικά νοσήματα.



Σχήμα 11.3. Ο βιογαιοχημικός κύκλος του θείου στη γή. Οι αριθμοί αντιστοιχούν σε εκατομμύρια τόννους ετησίως.

Το SO_2 επιδρά καταστρεπτικά και σε αρκετά φυτά. Τα πιο ευαίσθητα φυτά είναι: ελάτη, φλαμουριά, σπανάκι, λάχανα, ραδίκια, καρότα κ.λ.π. Ανθεκτικά δέντρα είναι: μαύρη πεύκη, λεύκη, δρύς, μηλιά κ.ά.

11.7. Υδρογονάνθρακες

Οι κυριότερες πηγές εκπομπής υδρογονανθράκων είναι η εξάτμιση διαλυτών, και καυσίμων καθώς και η ατελής καύση οργανικών ουσιών. Η ατμόσφαιρα των αστικών κέντρων συνήθως περιέχει κεκορεσμένους και ακόρε-



στους, κυκλικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τερπένια, αλδεΐδες, κετόνες κ.ά. Το σύνολο των οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση χαρακτηρίζονται σαν ολικοί υδρογονάνθρακες (TOC) ή απλώς υδρογονάνθρακες (HC). Το μεθάνιο είναι το πιο διαδεδομένο αέριο από τους υδρογονάνθρακες έχοντας μια μέση συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα της γής 1,6ppm. Η παρουσία του μεθανίου, του προπανίου, του αιθανίου και των βουτανίων οφείλεται κυρίως σε διαροές φυσικού αερίου και εξάτμιση υγρών καυσίμων.

Πολλές οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους και κυρίως αρωματικές εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τις εξατμίσεις των οχημάτων. Οι πολυκυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) ανευρίσκονται στην ατμόσφαιρα καταμερισμένοι στην αέρια φάση και τα αιωρούμενα σωματίδια. Οι ενώσεις αυτές είναι γνωστές για την μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο τους δράση. Η δομή μερικών ενώσεων της ομάδας αυτής δίνεται στο πίνακα 3.11.

Τα τερπένια είναι μια τάξη υδρογονανθράκων που αντιπροσωπεύει το 8% των εκπομπών και εκλύονται κυρίως από τα κωνοφόρα δέντρα.

11.8. Αιωρούμενα σωματίδια

Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια (Particulate matter) ορίζεται το σύνολο των σωματιδίων (στερεά και υγρά) με διαστάσεις 0,0002-500 μm τα οποία βρίσκονται σε διασπορά στην ατμόσφαιρα. Η σκόνη, ο καπνός, η ομίχλη, η αχλύς, η ιπτάμενη τέφρα θεωρούνται αιωρούμενα σωματίδια. Ο καπνός και η ομίχλη αρκετές φορές αναφέρονται και σαν αεροζόλ.

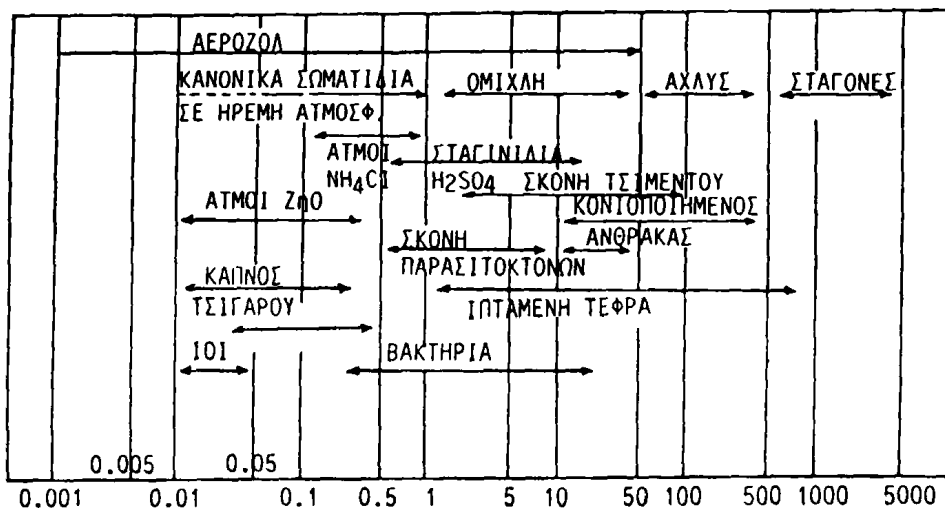
Οι κυριότερες φυσικές πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι ανεμοθύελλες, τα ηφαίστια, κάθε είδους καύσεις και τα σταγονίδια των ωκεανών. Σωματίδια σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα και σαν αποτέλεσμα διαφόρων αντιδράσεων. Στο σχήμα 11-4 δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα σωματιδίων.

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην καθαρή ατμόσφαιρα είναι της τάξης των 10 μg/m³ ενώ κοντά στα αστικά κέντρα φθάνει μέχρι 60μg/m³ και μέσα στα αστικά κέντρα 100-200 μg/m³.



Η σπουδαιότερη ανθρωπογενής πηγή εκπομπής αιρούμενων σωματιδίων είναι καύση λιθάνθρακα και άνθρακα. Στο σχήμα 11-5 φαίνονται οι διαχρονικές μεταβολές των συγκεντρώσεων των αιρούμενων σωματιδίων για την Μεγάλη Βρετανία, που προέρχονται απο την καύση του άνθρακα.

Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και η ταχύτητα κατακαθίσης τους εξαρτάται απο το μέγεθός τους και το ειδικό βάρος. Η ταχύτητα πτώσης καθορίζεται απο τον νόμο του Stokes.



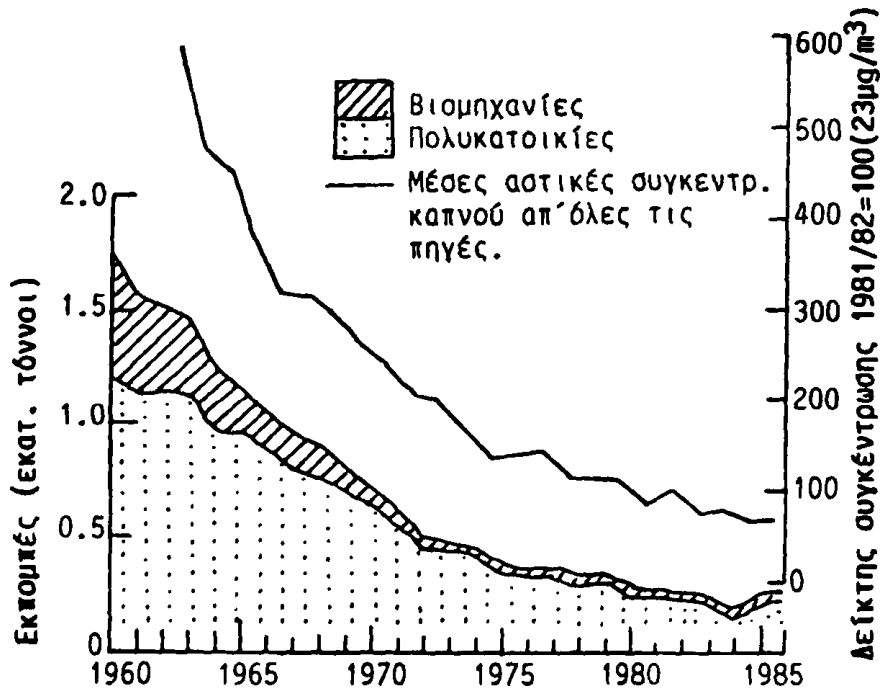
Σχήμα 11-4. Τύποι αιρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Η παρουσία των αιρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα προκαλεί σκεδασμό του φωτός και ελαττώνει την ορατότητα. Έτσι σε περιοχές με μεγάλη ρύπανση η ορατότητα είναι περιορισμένη.

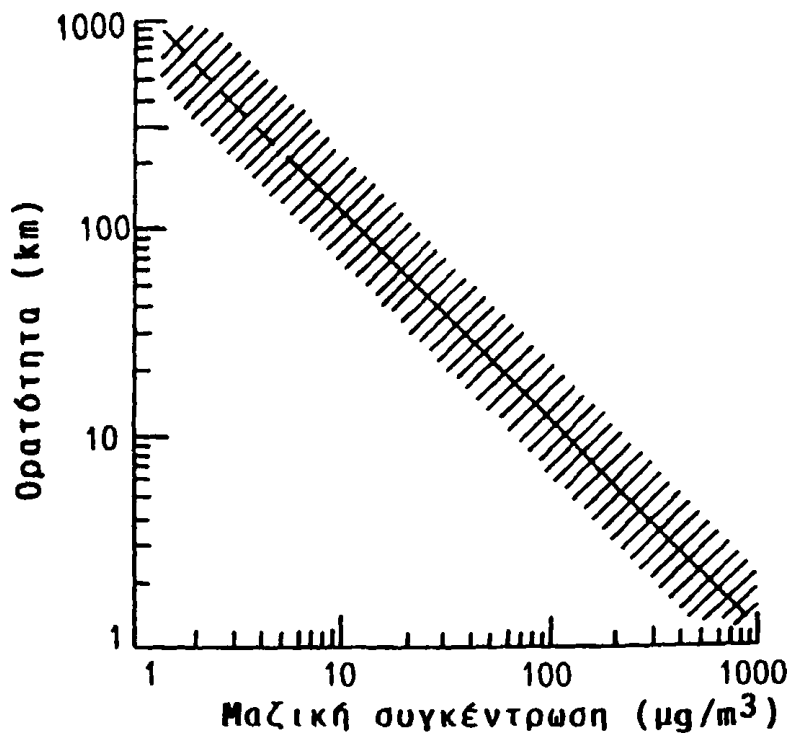
Τα σωματίδια έχουν μεγάλη ενεργό επιφάνεια και εμφανίζουν μεγάλη ικανότητα προσρόφησης τοξικών ουσιών γεγονός που τα καθιστά επικίνδυνα για την υγεία των ανθρώπων (σχήμα 11-6).

Οι επιπτώσεις στην υγεία απο τα αιρούμενα σωματίδια είναι αρκετές και σχετίζονται κυρίως με το αναπνευστικό σύστημα. Μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων προκαλεί μορφές πνευμοκονιάσεων, άσθμα και σε ορισμένες





Σχήμα 11-5. Εκπομπές καπνού απο την καύση άνθρακα στην Μεγάλη Βρετανία 1960-1985.



Σχήμα 11-6. Η ατμοσφαιρική ορατότητα σε σχέση με την συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων (R.J. Charlson, 1968).



περιπτώσεις καρκινογένεση. Οι πιο συνηθισμένες επαγγελματικές ασθένειες που προκαλούνται από εισπνοή σωματιδίων είναι η πυριτίαση, η βαρίωση και η κασσιτέρωση.

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην μελέτη των επιπτώσεων από την παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Έτσι αποδείχθηκε ότι τα σωματίδια παρουσιάζουν συνεργιστική δράση με το SO₂ και οι Ευρωπαϊκές Κοινότητες θέσπισαν αυστηρά όρια ποιότητας για τον αέρα σε αιωρούμενα σωματίδια και SO₂ (Πίνακας 11-9).

ΠΙΝΑΚΑΣ 11-9. Πρότυπα ποιότητας αέρα στην ΕΟΚ για καπνό (αιωρούμενα σωματίδια) και SO₂.

α) Καπνός

| | | |
|----------|--|------------------------------|
| ετήσια | Μέσες ημερήσιες τιμές κατά την διάρκεια του έτους | 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| Χειμώνας | Μέσες ημερήσιες τιμές από 1 Οκτωβρίου έως 31 Μαρτίου | 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| Μεγίστη | 98% των μέσων ημερήσιων κατά την διάρκεια του έτους | 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |

β) SO₂

| | | |
|----------|--|------------------------------|
| Ετήσια | Συγκέντρωση καπνού $\leq 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| | Συγκέντρωση καπνού $> 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| Χειμώνας | Συγκέντρωση καπνού $\leq 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| | Συγκέντρωση καπνού $> 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| Μεγίστη | Συγκέντρωση καπνού $\leq 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| | Συγκέντρωση καπνού $> 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |

11.9. Μέθοδοι ανάλυσης αερίων ρύπων και αιωρούμενων στερεών

Για τον προσδιορισμό των αερίων ρύπων και των αιωρούμενων σωματιδίων έχουν αναπτυχθεί διάφοροι αναλυτικοί μέθοδοι μεγάλης



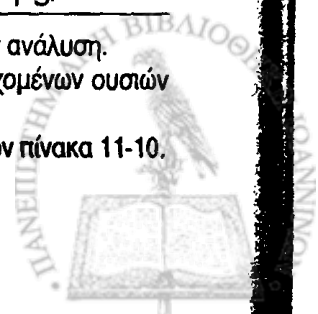
ΠΙΝΑΚΑΣ 11-10. Συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων ανάλυσης αερίων ρύπων και αιωρούμενων σωματιδίων.

| Ρυπαντής | Τεχνική μέτρησης | Περίοδος Συλλογής δείγματος | Ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση |
|------------------------|--|-----------------------------|----------------------------------|
| 1) Διοξείδιο του θείου | α) Απορρόφηση σε H ₂ O ₂ και τιτλοδότηση | 24 ώρες | 2 ppb |
| | β) Απορρόφηση σε διάλυμα HgCl ₄ /φασματοφωτομετρική | 15 min | 10 ppb |
| | γ) Φλογοφωτομετρία | 25 sec | 0,5 ppb |
| | δ) Φθορισμομετρικά στην αέρια φάση | 2 min | 0,5 ppb |
| 2) Οξείδια του αζώτου | Χημειοφωταύγεια αντίδραση με O ₃ | 1 sec | 0,5 ppb |
| 3) Ολικοί υδρ/κες | Αναλυτής ιονισμού φλογός | 0,5 sec | 10 ppb |
| 4) Ειδικί υδρ/κες | Αέρια χρωματογραφία Ανιχνευτής ιονισμού φλογός(FID)* | | <1 ppb |
| 5) Μονοξ. άνθρακα | α) Ηλεκτροχημική μέθοδος | 25 sec | 1 ppb |
| | β) Φασματοφωτομετρική μέθοδος | 55 sec | 0,5 ppb |
| | γ) Αέρια χρωματογραφία(FID)** | | 10 ppb |
| 6) Όζον | α) Χημειοφωταύγεια αντίδραση με αιθέριο | 3 sec | 1 ppb |
| | β) U.V. απορρόφηση | 30 sec | 1 ppb |
| 7) Αιωρούμ. σωματίδια | α) Δειγματολήπτες μεγάλου όγκου | 24 ώρες | 5 μg/m ³ |
| | β) Απορρόφηση β-ακτινοβολίας | | 5 μg/m ³ |

* Τα δείγματα συλλέγονται με αρπάγη απο αδρανή υλικό και συμπυκνώνεται πριν απο την ανάλυση.

** Οι συγκεντρώσεις μετρούνται στιγμιαία σε μια κυκλική βάση με διαβίβαση των περιεχομένων ουσιών στην συσκευή ανάλυσης.

ευαισθησίας οι κυριότερες των οποίων δίνονται συνοπτικά μαζί με το όριο ανίχνευσης στον πίνακα 11-10.



11.10. Διασπορά και φωτοχημικές αντιδράσεις αερίων \ ρύπων στην ατμόσφαιρα

11.10.1. Διασπορά αερίων ρύπων

Οι αέριοι ρύποι διασπείρονται στην ατμόσφαιρα ανάλογα με τα μετεωρολογικά δεδομένα της περιοχής και ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν οι ατμοσφαιρικές αναταράξεις οι οποίες διασκορπίζουν και παρασύρουν τους ρύπους. Η τυρβώδης ροή του αέρα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την διασπορά των αερολυμάτων και οφείλεται σε μηχανικής προέλευσης στροβιλισμούς κυρίως για θερμικούς λόγους. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διεύθυνση, την ταχύτητα και την τυρβώδη ροή του αέρα είναι: η κατακόρυφη κατανομή της θερμοκρασίας, η τριβή με το έδαφος, η τοπογραφία και τα διάφορα κτίσματα.

Η ελάττωση της θερμοκρασίας του αέρα με το ύψος από το έδαφος που ονομάζεται αρνητική θερμοβαθμίδα προκαλεί ανοδικά ρεύματα αέρα. Το κατακόρυφο ύψος μέχρι το οποίο μεταφέρονται οι ρύποι από τις ατμοσφαιρικές αναταράξεις ονομάζεται μετεωρολογικό ύψος ανάμειξης (mixing height). Το στρώμα του αέρα από το έδαφος μέχρι το ύψος ανάμειξης ονομάζεται στρώμα ανάμειξης. Το ύψος αυτό δεν είναι σταθερό αλλά εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες, την εποχή του έτους, την ώρα και το ανάγλυφο της περιοχής. Η ελάχιστη τιμή του είναι κατά την διάρκεια της νύχτας και περιορίζεται σε μερικά μέτρα.

Με την ανατολή του ηλίου η ανάμειξη αυξάνει βαθμιαία και παίρνει την μέγιστη τιμή κατά τις πρώτες μεσημβρινές ώρες. Το μέγιστο ύψος κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μέτρα μέχρι και 2 Km. Όσο μεγαλύτερο είναι το ύψος τόσο πιο εύκολα και γρήγορα διασκορπίζονται οι αέριοι ρύποι.

Αρκετές φορές όμως είναι δυνατόν να παρατηρηθεί και θετική θερμοβαθμίδα, δηλαδή η θερμοκρασία του αέρα να αυξάνει με το ύψος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θερμοκρασιακή αναστροφή (temperature inversion). Στην περίπτωση αυτή το στρώμα του αέρα που είναι σε επαφή με το έδαφος είναι ψυχρότερο από τα ανώτερα στρώματα. Το ψυχρό στρώμα παραμένει παγιδευμένο στο έδαφος όσο διαρκεί το φαινόμενο και οι διάφοροι αέριοι ρύποι που εκπέμπονται παγιδεύονται και συσσωρεύονται συνεχώς (σχήμα 11-7).





Σχήμα 11-7. Συσώρευση αερίων ρύπων σε περίοδο θερμοκρασιακής αναστροφής.

Οι κυριότερες αιτίες που προκαλούνται οι θερμοκρασιακές αναστροφές είναι:

α) Αναστροφή της ακτινοβολίας (radiation inversion)

Σε περιόδους σταθερών ατμοσφαιρικών συνθηκών, με άπνοια και καθαρό ουρανό, το έδαφος ακτινοβολεί στην διάρκεια της νύχτας και ψύχεται. Το στρώμα του αέρα πάνω στο έδαφος τότε ψύχεται πιο γρήγορα από τα ανώτερα στρώματα. Έτσι δημιουργείται θερμοκρασιακή αναστροφή που διαρκεί μόνο τις πρωινές ώρες. Όταν το έδαφος αρχίσει να θερμαίνεται η θερμοβαθμίδα αποκτά και πάλι την κανονική τιμή της. Αν οι καιρικές συνθήκες διατηρούνται οι ίδιες, η αναστροφή αυτή επαναλαμβάνεται και στις επόμενες μέρες.

β) Αναστροφή μετά απο κάθοδο αερίων μαζών (subsidence inversion). Όσες φορές παρατηρείται κάθοδος αερίων μαζών προς το έδαφος, αυτές συμπιέζονται και η θερμοκρασία τους αυξάνει σε σχέση με τα στρώματα σε επαφή με το έδαφος. Το στρώμα της αναστροφής στις περιπτώσεις αυτές βρίσκεται



συνήθως σε ύψος 200-1500 m. Η αναστροφή αυτή είναι συνεχόμενη και διαρκεί πολλές μέρες και για το λόγο αυτό θεωρείται επικίνδυνη.

γ) Οριζόντια μετακίνηση αέρα. Θερμοκρασιακή αναστροφή παρατηρείται σε περιοχές όπου συναντώνται ψυχρά με θερμά ρεύματα. Όταν ένα ψυχρό ρεύμα καλυφθεί από ένα θερμό τότε έχουμε αναστροφή και κατά συνέπεια συνθήκες για συσσώρευση των αερίων ρύπων.

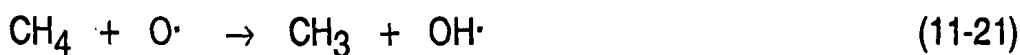
11.10.2. Φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα.

Οι σπουδαιότερες φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα είναι ο σχηματισμός ριζών $\text{OH}\cdot$, όζοντος και νιτρικού υπεροξυακετυλίου.

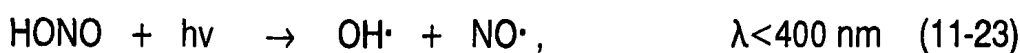
α) Σχηματισμός υδροξυλικών ριζών ($\text{OH}\cdot$). Η κυριότερη πηγή υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα είναι η φωτόλυση του όζοντος, από φώς με μήκος κύματος μικρότερο των 315nm, για τον σχηματισμό ατομικού οξυγόνου $\text{O}\cdot$ το οποίο αντιδρά με τους υδρατμούς προς σχηματισμός $\text{OH}\cdot$:



Άλλες πηγές $\text{OH}\cdot$ είναι η αντίδραση του ατομικού οξυγόνου με CH_4 και H_2 .



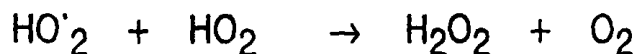
Η φωτόλυση επίσης των HONO και H_2O_2 δίνει $\text{OH}\cdot$:



Ο σχηματισμός των ριζών $\text{OH}\cdot$ απο νιτρώδες οξύ λαμβάνει χώρα σε ρυπα-

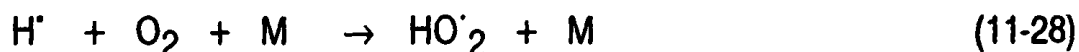
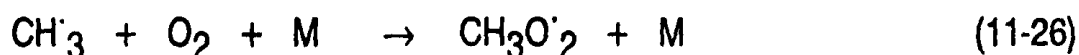
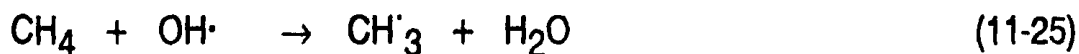


σμένη ατμόσφαιρα. Τα H_2O_2 συνήθως σχηματίζονται απο τις ρίζες $\text{HO}_2\cdot$:



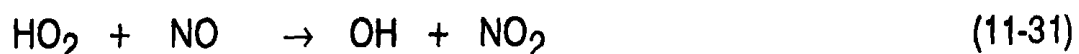
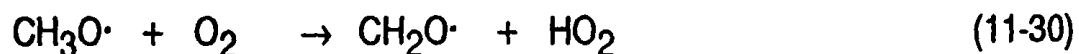
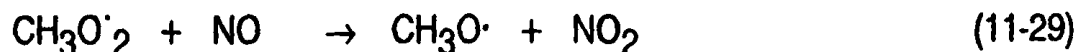
β) Σχηματισμός όζοντος. Στο μέσο γεωγραφικό πλάτος του Βορείου Ημισφαιρείου της γής, η μέση συγκέντρωση του όζοντος κυμαίνεται σε 20-50ppb στην τροπόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις αυτές προέρχονται απο την μεταφορά όζοντος από την στρατόσφαιρα και παρουσιάζουν εποχιακές μεταβολές, μεγάλες τιμές την άνοιξη και μικρές τον χειμώνα.

Απο το 1970 οι Fishman και Crutzen έδειξαν ότι το όζον μπορεί να σχηματίζεται στην τροπόσφαιρα με οξειδωση CH_4 και CO , χάρη στην παρουσία ριζών $\text{OH}\cdot$:



(Το M είναι αδρανές μόριο, όπως π.χ. το N_2)

Παρουσία NO είναι δυνατόν να λάβουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

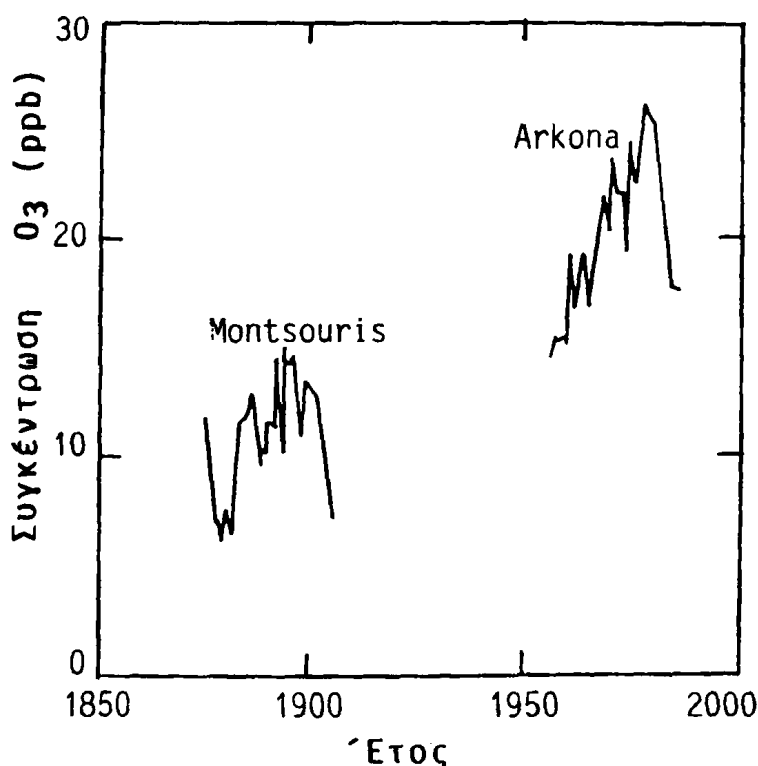


Έτσι το NO μετρατρέπεται σε NO_2 δια μέσω αντιδράσεων $\text{HO}_2\cdot$ και $\text{RO}_2\cdot$ (R-αλκύλιο). Τότε:





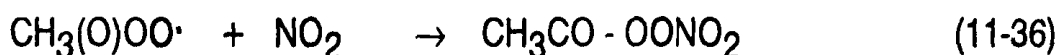
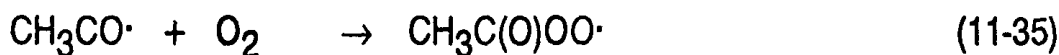
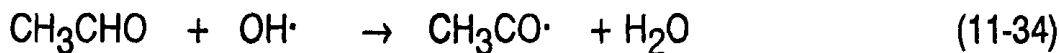
Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν ακριβείς υπολογισμοί για την συνεισφορά των παραπάνω αντιδράσεων στο συνολικό όζον της τροπόσφαιρας. Έχουν όμως διατυπωθεί κάποιες εκτιμήσεις ότι στα τελευταία εκατό χρόνια οι συγκεντρώσεις του όζοντος έχουν διπλασιασθεί στην τροπόσφαιρα του Β.Ημισφαιρείου δια μέσω της οξειδωσης των εκπεμπόμενων αερίων CH_4 , υδρογονανθράκων και CO . Στο σχήμα 11.8 φαίνονται μερικές διαχρονικές αλλαγές των συγκεντρώσεων του όζοντος στην Γερμανία και στην Γαλλία.



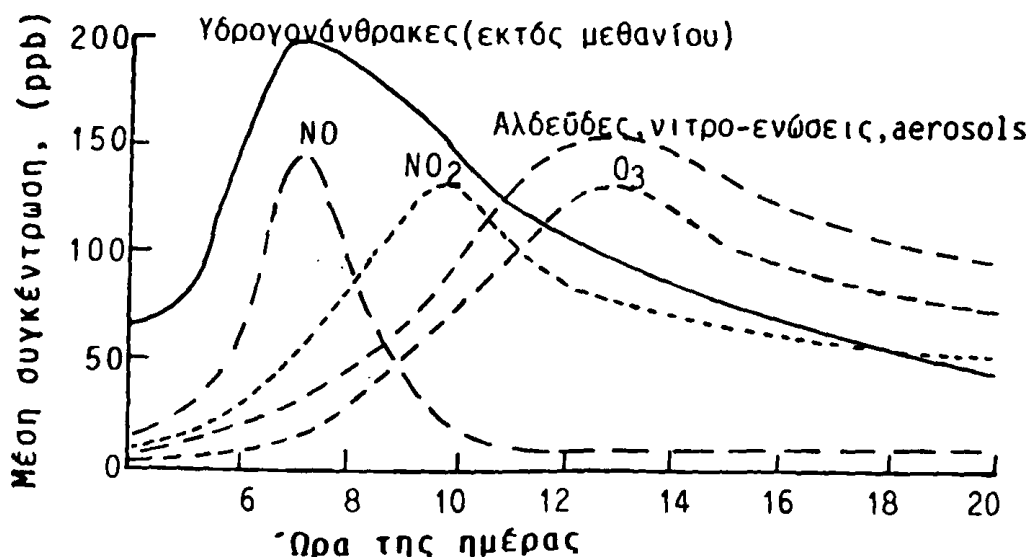
Σχήμα 11.8. Συγκεντρώσεις όζοντος κοντά στην επιφάνεια της γής στο Montsouris της Γαλλίας (1876-1905) και στο Arkona της Γερμανίας (1956-1984).

γ) Σχηματισμός νιτρικού υπεροξυακετύλιου. Το νιτρικό υπεροξυακετύλιο το πιο ενδιαφέρον παράγωγο της ατμοσφαιρικής φωτοχημείας και αποτελεί την

πηγή του δραστικού αζώτου στην ατμόσφαιρα και είναι τοξικό για τα φυτά. Ο σχηματισμός του γίνεται μέσω ακετυλικής ρίζας (CH_3CO) που προέρχεται από έναν αριθμό ριζών και κυρίως από την οξείδωση της ακεταλδεΐδης.



Σε περιοχές με υψηλή ατμοσφαιρική ρύπανση όπου λαμβάνουν χώρα φωτοχημικές αντιδράσεις (π.χ. Los Angeles, Αθήνα, Mexico City) οι συγκεντρώσεις του NO , NO_2 , O_3 και άλλων δευτερογενών ρύπων συνήθως τείνουν να ακολουθήσουν τις χαρακτηριστικές μεταβολές που προτείνει ο Harrison (1990) (σχήμα 11-9). Οι πρωτογενείς ρύποι NO και υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις γύρω στις 7-8 π.μ. όταν η κυκλοφοριακή κίνηση είναι μεγάλη. Ακολουθεί ο σχηματισμός NO_2 που 2-3 ώρες φθάνει στο μέγιστο της συγκέντρωσής του και λίγο αργότερα ο σχηματισμός των άλλων δευτερογενών ρύπων όπως O_3 , αλδεΐδων, νιτροενώσεων και aerosols.



Σχήμα 11-9. Μεταβολή του λόγου ανάμιξης των αερίων ρύπων στην διάρκεια της μέρας με φωτοχημική ρύπανση.



11.10.3. Φωτοχημική ρύπανση

Σε περιοχές με μεγάλες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και του θείου καθώς και οργανικών ενώσεων, με την επίδραση του ηλιακού φωτός λαμβάνουν χώρα διάφορες φωτοχημικές αντιδράσεις και προκαλούν την λεγόμενη φωτοχημική ρύπανση. Οι ενώσεις που προκύπτουν σε αρκετές περιπτώσεις είναι πιο επιβλαβείς από τους αρχικούς ρυπαντές και πολλές φορές σχηματίζουν μια χαρακτηριστική ομίχλη που ονομάζεται φωτοχημική καπνομίχλη ("νέφος").

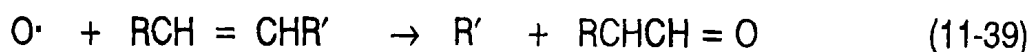
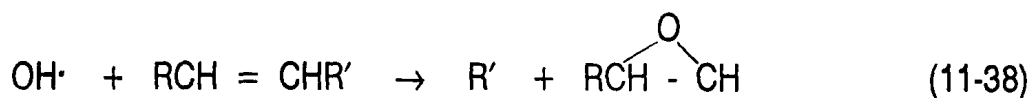
Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από ορισμένα μόρια όπως NO_2 , HONO και R-CHO προκαλεί μια σειρά από φωτοχημικές αντιδράσεις:

Το NO_2 , το οποίο σχηματίζεται κυρίως από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, είναι δυνατόν να διασπασθεί από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το μήκος κύματος λ της απαιτούμενης ενέργειας $h\nu$ που απαιτείται είναι $\sim 4000 \text{ \AA}$ και βρίσκεται στην ορατή περιοχή του φάσματος. Σε συνθήκες τυπικής λιακάδας ο χρόνος ημιζωής του NO_2 είναι περίπου δύο λεπτά.

Με βάση την αντίδραση 11-37, είναι δυνατόν να εκκινήσουν διάφορες αντιδράσεις οξειδωσης του SO_2 ή οργανικών ενώσεων. Οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν μέσω του σχηματιζόμενου ατομικού οξυγόνου που παράγεται από την φωτοχημική αντίδραση 11-37 ως εξής:

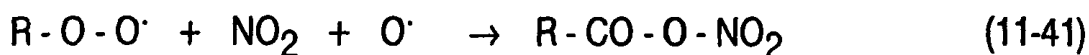


Οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται είναι πολύ δραστικές και οξειδώνονται εύκολα προς υπεροξειδία.



Αυτά με την σειρά τους είναι δυνατόν να αντιδράσουν με το NO_2 δίνοντας υπεροξυ-ακετυλο-νιτρικό εστέρα, ένωση που ερεθίζει τα μάτια.





Την ίδια αντίδραση είναι δυνατόν να υποστούν και οι αλδεΐδες.

Το σχηματιζόμενο ατομικό οξυγόνο είναι δυνατόν να οξειδώσει ταυτόχρονα και το SO_2 προς SO_3 .



Το σχηματιζόμενο SO_3 με την παρουσία υδρατμών στην ατμόσφαιρα σχηματίζει σταγονίδια H_2SO_4 που δημιουργούν χαρακτηριστική ομίχλη.



Τα δραστικά άτομα του οξυγόνου (αντίδραση 11-37) μπορούν επίσης να γίνουν αιτία σχηματισμού όζοντος, όπως αναφέρθηκε προηγούμενα:

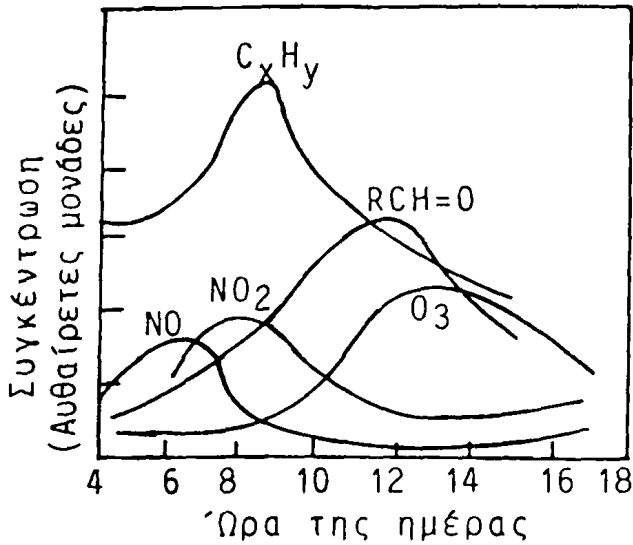


Το όζον δρά σαν οξειδωτικό είτε των υδρογονανθράκων είτε κατά τον σχηματισμό νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα.



Με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις είναι δυνατόν να αναμένεται το παρακάτω σενάριο σε μια πόλη με μεγάλη κυκλοφορία. Στην αρχή της μέρας έως ότου βγει ο ήλιος αυξάνει η συγκέντρωση του NO_2 και των υδρογονανθράκων σαν αποτέλεσμα της πρωϊνής κυκλοφορίας. Όταν βγει ο ήλιος αρχίζει η αντίδραση 11-37 και η συγκέντρωση του NO_2 μειώνεται. Ταυτόχρονα ελαττώνεται και η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων που μετασχηματίζονται σε προϊόντα οξείδωσης (αλδεΐδες, υπεροξειδία κ.ά.) Η εικόνα αυτή φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 11.11.

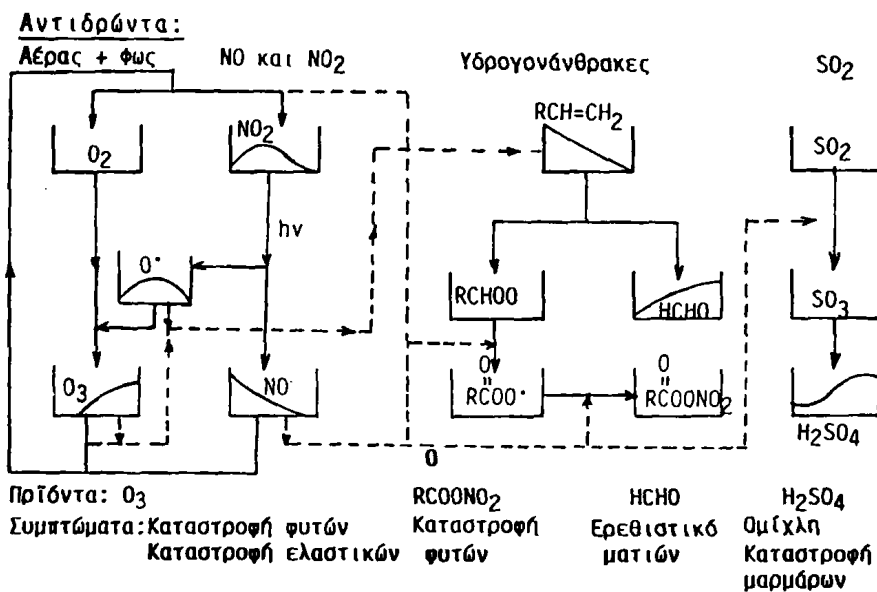




Σχήμα 11.10. Χαρακτηριστική μεταβολή της συγκέντρωσης των υδρογονανθράκων (C_xH_y), NO , NO_2 , O_3 και $RCH=O$ σε μια τυπική μεγάλη πόλη, κατά την διάρκεια της ημέρας.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 11.10 το μέγιστο της συγκέντρωσης των NO και C_xH_y συμπίπτει με το μέγιστο ρυθμό παραγωγής NO_2 και $RCH=O$, γεγονός που εξηγείται με τον μηχανισμό των διαδοχικών αντιδράσεων που πιο παραστατικά φαίνονται στο σχήμα 11-11.

Στον πίνακα 11-11 δίνονται συγκεντρωτικά οι αντιδράσεις ενός συνηθισμένου φωτοχημικού κύκλου.



Σχήμα 11.11. Διαγραμματική παράσταση αντιδρόντων και προϊόντων του φωτοχημικού κύκλου.



ΠΙΝΑΚΑΣ 11.12. Οι συνήθεις αντιδράσεις της φωτοχημικής ρύπανσης.

| | |
|---|------------------------------|
| $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}^\cdot$ | κύκλος NO_x |
| $\text{O}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ | παραγωγή ατομικού οξυγόνου |
| $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ | και όζοντος |
| $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ | παραγωγή νιτρικού |
| $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$ | και νιτρώδους οξέος |
| $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$ | |
| $\text{SO}_2 + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{SO}_3$ | παραγωγή θειικού οξέος |
| $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ | |
| $\text{C}_x\text{H}_y + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2$ | σχηματισμός αλδευδών και |
| $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{RO}_2 + \text{RCHO}$ | υπεροξειδίων |
| $\text{RO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{R-CO-O-O-NH}_3$ | σχηματισμός υπεροξύ-ακετυλο- |
| | νιτρικού εστέρα |

Βιβλιογραφία

Bowman, K.P., "Global Trends in Total Ozone", Science 239, 48, 1988.

Charlson, R.J., J.Air Pollut.Contr.Assoc., 18, 652 (1968).

Department of the Environment, "Digest of Environmental Protection and Water Statistics", HMSO, 1987.

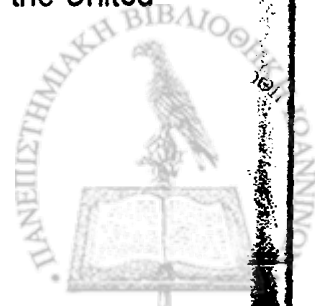
Harrison, R.M., "Pollution: Causes, Effects and Control", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.

Κουϊμτζή, Θ., "Χημεία Περιβάλλοντος", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1989.

LNET/EPA/FFP, European Workshop on the "Emission of Nitrous Oxide", Lisbon 6-8 June, 1990.

Σδούκου, Α.Θ., και Φ.Ι.Πομώνη, "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία", Ιωάννινα 1985.

United Kingdom Photochemical Oxidants Review Group, "Ozone in the United Kingdom", Department of Environment, London, 1987.



12. ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

12.1. Εισαγωγή

Ο έλεγχος της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από αιωρούμενα σωματίδια ήταν απο πρώτες ενέργειες που έγιναν για την προστασία του περιβάλλοντος. Άλλωστε η εκπομπή των σωματιδίων είναι ορατή και οι επιπτώσεις στην υγεία άμεσα αντιληπτές.

Ο καλύτερος τρόπος προστασίας του αέρα από την ρύπανση είναι βέβαια η πρόληψη. Αυτός ο γενικός κανόνας βρίσκει εφαρμογή σε μια σειρά προληπτικών μέτρων:

- α) Διακοπή λειτουργίας των πολύ επιβαρυντικών βιομηχανικών μονάδων σε περιόδους θερμοκρασιακών αναστροφών.
- β) Μείωση της περιεκτικότητας σε S στα υγρά καύσιμα για τον περιορισμό εκπομπών SO₂ στην ατμόσφαιρα.
- γ) Ανακύκλωση διαλυτών που εξατμίζονται εύκολα.
- δ) Σχολαστικός έλεγχος διαρροών αερίων ή πτητικών υγρών σε εργαστηριακούς και βιομηχανικούς χώρους.

12.1.1. Αραίωση και διασπορά στην ατμόσφαιρα

Παρ'όλα αυτά τα μέτρα τις περισσότερες φορές είναι αρκετά δύσκολο να περιορισθεί η ρύπανση σημαντικά και τότε επιδιώκεται η αραίωση των εκπεμπόμενων ρυπαντών ώστε να μη γίνεται αισθητή η παρουσία τους. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση υψηλών καμινάδων, κυρίως στις βιομηχανίες που διασπείρουν



σε υψηλότερα στρώματα την ρύπανση. Οι καμινάδες γενικά πρέπει να είναι υψηλότερες κατά 2,5 φορές από τα πλησιέστερα κτίρια και χρησιμοποιούνται κυρίως σε μονάδες εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων, SOx και NOx. Κατ' αυτόν τον τρόπο οι ρύποι διασπείρονται στην ατμόσφαιρα πριν φθάσουν στο έδαφος.

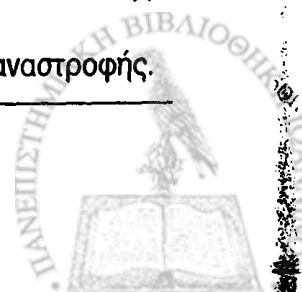
Το ύψος των καμινάδων κυμαίνεται μεταξύ 10-150 μέτρων και με τέτοια ύψη επιτυγχάνεται μια ταχύτητα εξόδου των αερίων που φθάνει τα 20-40m/sec.

Η διασπορά των αιωρούμενων σωματιδίων και των αερίων ρυπαντών εξαρτάται από τους πνέοντες ανέμους και συγκεκριμένα από την οριζόντια και κατακόρυφη κίνησή τους. Η οριζόντια μεταφορά εξαρτάται από την διεύθυνση και την ταχύτητα του αέρα καθώς και από την μορφολογία του εδάφους. Καθώς η ταχύτητα του αέρα αυξάνει τόσο μεγαλώνει ο βαθμός διασποράς και αντίστοιχα μειώνεται η συγκέντρωση των ρύπων στην επιφάνεια του εδάφους.

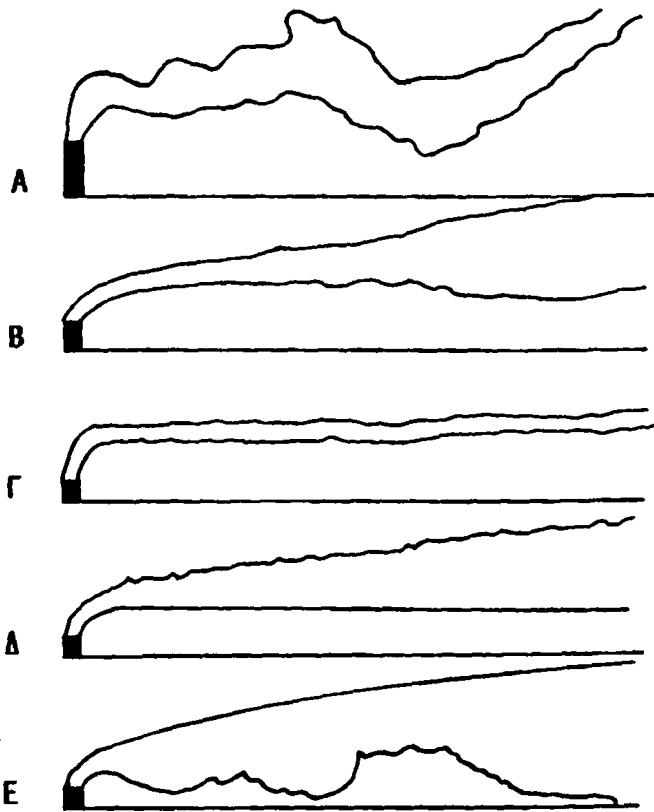
Η κατακόρυφη μεταφορά εξαρτάται από τον ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας του αέρα σε σχέση με το ύψος. Αναφέρθηκε στα προηγούμενα (Κεφ. 11.10). ότι η θερμοκρασία του αέρα ελαττώνεται όσο αυξάνει η απόσταση από το έδαφος και έτσι έχουμε τα ανοδικά ρεύματα αέρα μέχρι το ύψος της ανάμειξης. Είναι όμως δυνατόν, η θερμοβαθμίδα να έχει θετική τιμή, δηλαδή η θερμοκρασία αυξάνει με το ύψος (θερμοκρασιακή αναστροφή). Η επίδραση των διαφόρων ατμοσφαιρικών συνθηκών πάνω στην συμπεριφορά των εκπομπών από καμινάδες φαίνεται στο σχήμα 12.1. Επι πλέον επεξηγήσεις δίνονται από τον πίνακα 12.1. για θύσανους που σχηματίζονται στις εξόδους των καμινάδων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12.1. Διάφορες ατμοσφαιρικές συνθήκες

| | | | |
|---|---|---|---------------------------|
| Ισχυρή εκτόνωση (Βρόγχος): | Ταχύτητα περιβάλ.εκτόνωσης | > | Ταχύτητα αδιαβ. εκτόνωσης |
| Ευρεία εκτόνωση (Κωνικός θύσανος): | Ταχύτ. περιβαλ.εκτόνωσης | < | Ταχύτ. αδιαβ.εκτόνωσης |
| Αναστροφή (Ανέμισμα): | Αύξηση της θερμοκρασία με το ύψος | | |
| Αναστροφή κάτω από το σημείο εκτόνωσης (Υπερύψωσης): | Αύξηση θερμοκρασίας κάτω από το σημείο εκτόνωσης. | | |
| Εκτόνωση κάτω από το σημείο αναστροφής(υποκαπνισμός): | Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι το σημείο της αναστροφής. | | |

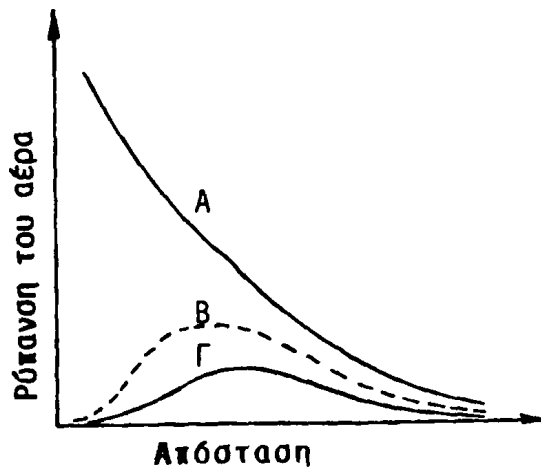


Σ
Τ
Α
Ε
Β
Κ
Χ
Σ
Τ



Σχήμα 12.1. Συμπεριφορά εκπεμπόμενων ρυπαντών από την έξοδο καμινάδων. α) Ισχυρή εκτόνωση (Βρόγχος), β) Ευρεία εκτόνωση (κωνικός θύσανος), γ) Αναστροφή (Ανέμισμα), δ) Αναστροφή κάτω από το σημείο εκτόνωσης (Υπερύψωσης) και ε) Εκτόνωση κάτω από το σημείο αναστροφής (Υποκαπνισμός).

Σχήμα 12.2. Διασπορά των εκπομπών από καμινάδες διαφόρων υψών σε συνθήκες ισχυρής εκτόνωσης (Βρόγχοι).



Η επίδραση του ύψους των καμινάδων στην διασπορά των εκπομπών φαίνεται στο σχήμα 12.2. για συνθήκες ισχυρής εκτόνωσης και για εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων. Όπως φαίνεται η διασπορά είναι πιο έντονη για την



υψηλότερη καμινάδα.

Η μέγιστη συγκέντρωση, C_{max} στο επίπεδο του εδάφους μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη προς τις εκπομπές ρύπων και να υπολογισθεί από την παρακάτω σχέση:

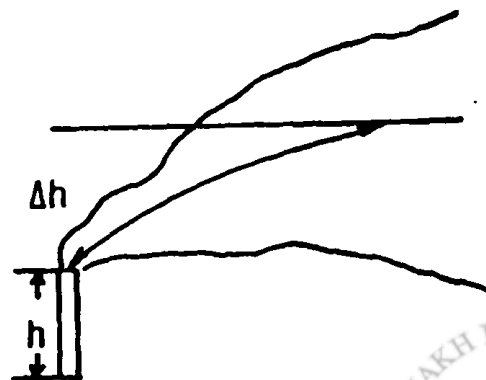
$$C_{max} = \frac{Q}{H^2} \quad (12-1)$$

όπου: Q - είναι η εκπομπή ρύπων (εκφρασμένη σε g αιωρούμενων σωματιδίων ανά μονάδα χρόνου),
 H - είναι το δραστικό ύψος της καμινάδας και
 k - είναι μια σταθερά.

Ο προσδιορισμός του δραστικού ύψους της καμινάδας, το οποίο φαίνεται στο σχήμα 12-3, μπορεί να γίνει από την παρακάτω εξίσωση των Moses και Kraimer (1972):

$$H = h + 0,28 \cdot V_s \cdot D_s \left[1,5 + 2,7 \frac{T_s - 273}{T_s} \cdot D_s \right] \quad (12-2)$$

όπου: V_s - Ταχύτητα εκπομπών στην έξοδο της καμινάδας (m/sec)
 D_s - Εσωτερική διάμετρος της καμινάδας στην έξοδο (m)
 T_s - Θερμοκρασία εκπομπών στην έξοδο της καμινάδας (K)
 h - Φυσικό ύψος της καμινάδας από το επίπεδο του εδάφους (m)
 H - Δραστικό ύψος της καμινάδας (m)



Σχήμα 12.3. Δραστικό ύψος της καμινάδας $H=h+\Delta h$.



Οι εξισώσεις αυτές εξηγούν γιατί παρατηρούνται στον αέρα μικρές συγκεντρώσεις ρύπων στην επιφάνεια του εδάφους όταν μία κοντή καμινάδα αλλαχθεί με μια υψηλή. Επί πλέον φαίνεται ότι είναι προτιμότερο στην θέση πολλών μικρών καμινάδων μιας βιομηχανικής μονάδας να κατασκευασθεί μια πολύ υψηλή (παράδειγμα 12.1).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.1. Υπολογισμός του λόγου συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων σε δύο περιπτώσεις: Α, 100 καμινάδες ύψους 25 m και Β 1 καμινάδα ύψους 200 m. Οι ολικές εκπομπές είναι οι ίδιες για τις δύο περιπτώσεις ($Q_A = Q_1 + Q_2 + Q_3 \dots Q_{100}$).

$$\text{Λόγος} = \frac{K \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 \dots Q_{100}}{H_A^2}}{K \frac{Q_B}{H_B^2}} = \frac{H_B^2}{H_A^2} = \frac{200^2}{25^2} = 65$$

12.1.2. Μέθοδοι κατακράτησης αιωρούμενων σωματιδίων

Όλοι οι παραπάνω τρόποι πρόληψης και αραίωσης της ατμόσφαιρικής ρύπανσης δεν αποδίδουν ικανοποιητικά στην προστασία του καθαρού αέρα και γι' αυτό αναπτύχθηκαν διάφοροι μέθοδοι και τεχνικές για τον περιορισμό των ρυπαντών μέσα στις βιομηχανικές μονάδες.

Ειδικά για τα αιωρούμενα σωματίδια χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι που καθορίζονται από τους παρακάτω παράγοντες:

- α) Διάμετρος των εκπεμπόμενων σωματιδίων
- β) Φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων
- γ) Όγκος των αερολυμάτων και ταχύτητα παροχής
- δ) Παρουσία στα αερολύματα και τοξικών αερίων όπως SO_2 , NO_x , HF κ.ά.

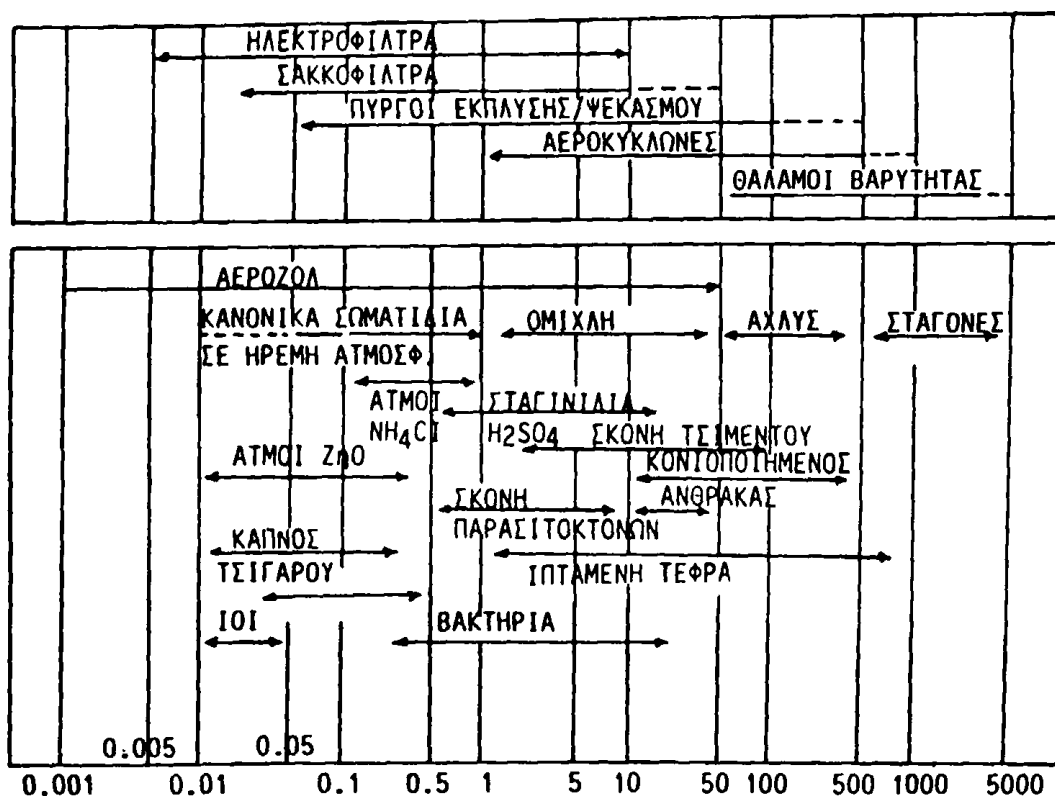


12. ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Στο σχήμα 12.4 δίνονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι φυσικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι:

- α) Θάλαμος κατακάθισης
- β) Κυκλώνες
- γ) Συσκευές έκπλυσης
- δ) Φίλτρα
- ε) Ηλεκτροστατική κατακάθιση

Στον πίνακα 12-2 δίνονται συνολικά οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι, η περιοχή μεγέθους των σωματιδίων όπου εφαρμόζονται, τα όρια των συγκεντρώσεων και η αποτελεσματικότητά τους.



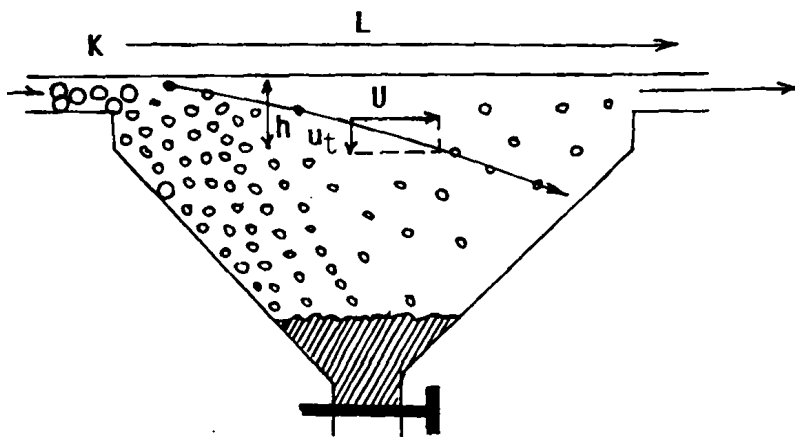
Σχήμα 12.4. Τύποι σωματιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12.2. Χαρακτηριστικά των μεθόδων καθαρισμού αιωρούμενων σωματιδίων.

| Μέθοδος | Βέλτιστο μέγεθος σωματιδίων (μm) | Βέλτιστη συγκέντρωση g/m ³ | Όρια θερμοκρασιών (οC) | Αποτελεσματικότητα (% κατά βάρος) |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Θάλαμοι κατακάθισης | >50 | >100 | -30-350 | <50 |
| Κυκλώνες | >10 | >30 | -30-350 | <80 |
| Συσκευές έκπλυσης | >2-10 | >3-30 | 0-500 | <95-99 |
| Φίλτρα | >0,3 | >3 | -30-350 | >99 |
| Ηλεκτροστατική κατακάθιση | >0,3 | >3 | -30-350 | <99 |

12.2. Θάλαμοι κατακάθισης

Είναι η πιο απλή τεχνική καθαρισμού των αερολυμάτων από τα σωματίδια. Στους θαλάμους κατακάθισης επιτυγχάνεται ένα είδος διαπλάτυνσης της ροής των αερολυμάτων. Έτσι η ταχύτητα του ρεύματος μειώνεται και τα σωματίδια βρίσκουν τον απαραίτητο χρόνο να κατακαθίσουν. Η μέθοδος αυτή αποδίδει ικανοποιητικά για σωματίδια $d > 50 \mu\text{m}$. Ένας απλός θάλαμος κατακάθισης των αιωρούμενων σωματιδίων δίνεται στο σχήμα 12.5. Οι περισσότεροι θάλαμοι κατακάθισης λειτουργούν σε ξηρές συνθήκες αλλά αν προστεθεί νερό αυτό είναι ένας παράγοντας διατήρησης της επιφάνειας του συλλέκτη καθαρή.



Σχήμα 12.5. Απλός θάλαμος κατακάθισης αιωρούμενων σωματιδίων.



Η Ταχύτητα ελεύθερης κατακάθισης u_t ενός σωματιδίου διαμέτρου d θα δίνεται από τον νόμο του Stokes για στρωτή ροή.

$$u_t = (\rho_s - \rho_f) g \frac{d^2}{18\eta} \quad (12-3)$$

όπου: $\rho_s - \rho_f$ - πυκνότητα σωματιδίων και αέρα αντίστοιχα
 d - διάμετρος των σωματιδίων
 η - δυναμικό ιξώδες του ρευστού (αέρα)

Η εξίσωση 12.3 ισχύει για τιμές του αριθμού Reynolds $Re < 1.9$, όπου:

$$Re = u_t \cdot d \frac{\rho_f}{\eta} \quad (12-4)$$

Ανάλογα με το είδος της ροής η εξίσωση 12-3 τροποποιείται και ισχύουν εμπειρικές σχέσεις. Έτσι για Re μεταξύ 1.9 - 500 ισχύει η σχέση 12.5.

$$u_t = \frac{0.153 \cdot g^{0.71} \cdot d^{1.14} (\rho_s - \rho_f)^{0.71}}{\rho_f^{0.29} \cdot \eta^{0.43}} \quad (12-5)$$

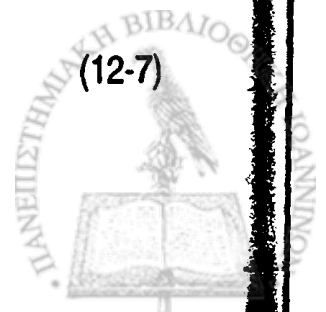
Για τιμές $Re = 500 - 200.000$ ισχύει η σχέση:

$$u_t = 1,74 \left(d \cdot g \frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} \right)^{1,2} \quad (12-6)$$

Η ταχύτητα κατακάθισης στους θαλάμους είναι συνήθως 0,3-3m/sec. Αυτό δείχνει ότι οι διαστάσεις των θαλάμων πρέπει να είναι μεγάλες ώστε ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων να είναι ικανοποιητικός για πλήρη κατακάθιση.

Η u_t μπορεί να υπολογισθεί και από τις διαστάσεις του θαλάμου (βλέπε σχήμα 12.5).

$$\frac{u_t}{h} = \frac{u}{L} \quad (12-7)$$



όπου: h = το βάθος της εξόδου

u - η οριζόντια ταχύτητα των σωματιδίων,

L - το μήκος του θαλάμου (Απόσταση εισόδου - εξόδου αερολυμάτων).

Άρα η διάμετρος των σωματιδίων που θεωρητικά θα συλλέγονται πλήρως θα είναι σύμφωνα με την εξίσωση (12-3)

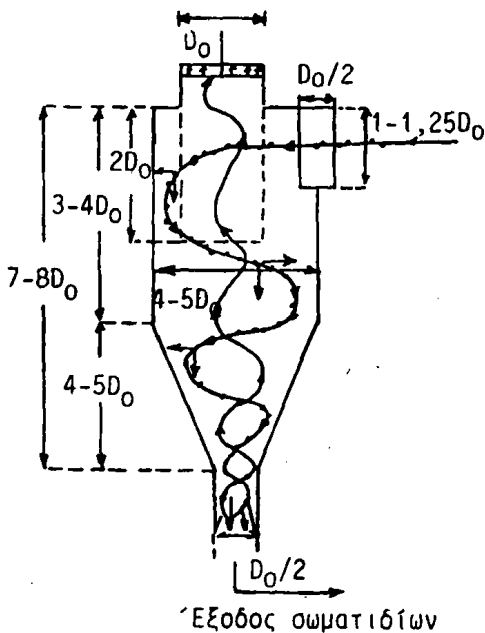
$$d = \left(\frac{18\eta}{(\rho_s - \rho_f) g} \cdot \frac{hu}{L} \right)^{1/2} \quad (12-8)$$

Στην πράξη όμως δεν συλλέγονται όλα τα σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου $> d$ επειδή δημιουργούνται ρεύματα που αλλάζουν την στρωτή κίνηση των σωματιδίων.

12.3. Κυκλώνες

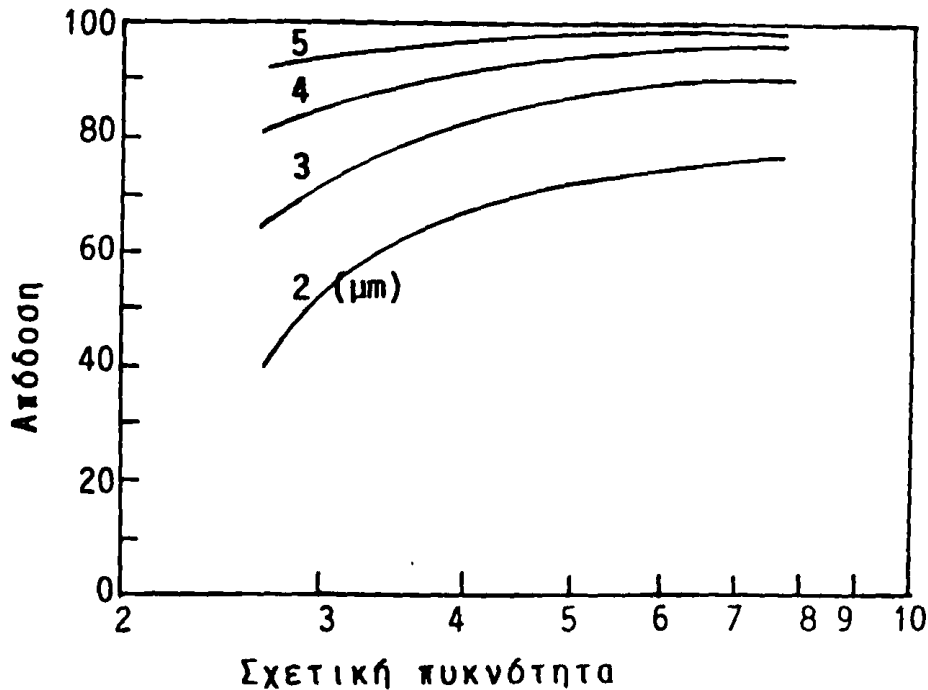
Οι κυκλώνες διαχωρίζουν τα αιωρούμενα σωματίδια από ένα ρεύμα αερολυμάτων με την δράση της φυγοκέντρου δυνάμεως (σχήμα 12.6). Στο μίγμα αέρα και σωματιδίων ασκείται μια εξωτερική περιδίνηση (vortex). Τα σωματίδια υπό την επίδραση της φυγοκέντρου και της βαρύτητας κατέρχονται, ενώ

ο αέρας υφίσταται ανάκρουση και αλλαγή πορείας, σχηματίζοντας την καλούμενη εσωτερική δίνη και διαφεύγει από την επάνω έξοδο. Η αύξηση της διαχωριστικής ικανότητας του κυκλώνα οφείλεται στην αύξηση της κεντρόφυγης ταχύτητας κατάκαθισης u_c σε σχέση με την ταχύτητα της ελεύθερης κατακάθισης u_f (θάλαμοι κατακάθισης).



Σχήμα 12.6. Διάταξη απλού αεροκυκλώνα.





Σχήμα 12.7. Εξάρτηση της απόδοσης (%) ενός αεροκυκλώνα από την σχετική πυκνότητα των σωματιδίων σκόνης για διαφορετικές διαμέτρους.

$$f = \frac{u_c}{u_t} = \frac{u^2}{R \cdot g} = \frac{\omega^2 R}{g} \quad (12-9)$$

όπου: f - συντελεστής διαχωρισμού,

$U = \omega R$ - ταχύτητα αερίου αναφερόμενη στην είσοδο

ω - γωνιακή ταχύτητα, S^{-1}

R - ακτίνα του κυλινδρικού μέρους του κυκλώνα

Για μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα απαιτούνται μεγάλες ταχύτητες u και μικρές ακτίνες R . Τα χαρακτηριστικά αυτά ρυθμίζονται ανάλογα με το μέγεθος και την ποσότητα των σωματιδίων προς διαχωρισμό. Ενδεικτικές αποδόσεις των κυκλώνων υψηλής διαχωριστικής ικανότητας φαίνονται στο σχήμα 12.7.

Γενικά οι κυκλώνες δεν είναι δυνατόν να διαχωρίσουν σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 5 μm . Συνήθως χρησιμοποιούνται πολλοί κυκλώνες συνδεδεμένοι σε σειρά για μεγαλύτερη απόδοση καθαρισμού.



12.4. Συσκευές έκπλυσης

Οι συσκευές έκπλυσης είναι διαφόρων τύπων αλλά όλες έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την διαβροχή των αερολυμάτων και συγκρατούν στην υγρή φάση τόσο τα αιωρούμενα σωματίδια όσο και διάφορα αέρια. Το μέγεθος των σωματιδίων που συγκρατείται φθάνει μέχρι $0,05 \mu\text{m}$. Οι κυριότεροι τύποι συσκευών έκπλυσης είναι:

- α. Οι πύργοι έκπλυσης με ή χωρίς κλίνη.
- β. Οι κυκλώνες έκπλυσης (υδροκυκλώνες)
- γ. Οι συσκευές Ventouri.

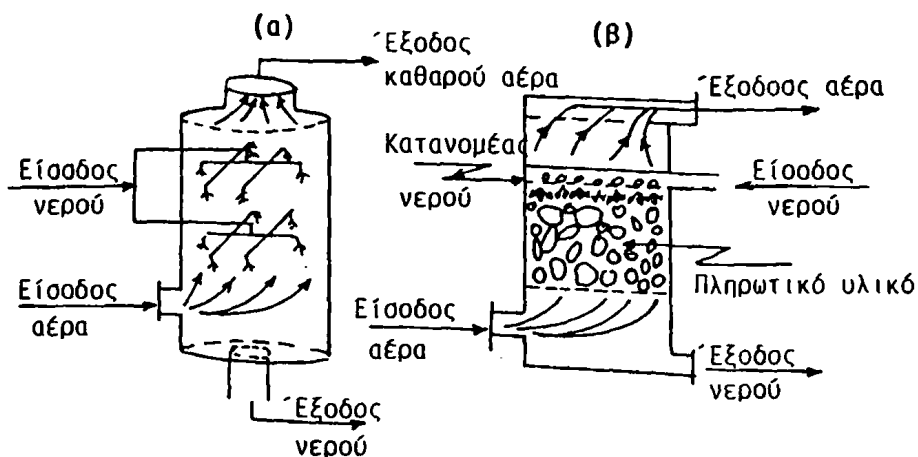
Πύργοι έκπλυσης με ή χωρίς κλίνη

Στις μονάδες αυτές τα αερολύματα διοχετεύονται από κάτω προς τα επάνω, ενώ κατ' αντιρροή διοχετεύεται νερό υπο μορφή σταγόνων. Οι πύργοι είναι δυνατόν να είναι άδειοι ή με γέμισμα απορροφητικού υλικού.

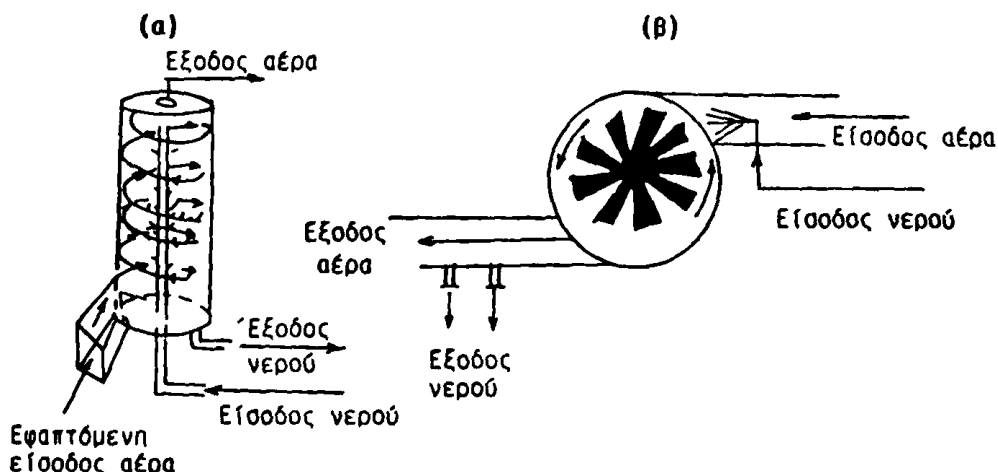
Υδροκυκλώνες

Οι υδροκυκλώνες είναι δοχεία έκπλυσης, στα οποία τα αερολύματα διοχετεύονται στην κατεύθυνση της επαπτόμενης, όπως στους ξηρούς κυκλώνες. Το νερό διοχετεύεται με διάφορους τρόπους, είτε μαζί με τον αέρα είτε από την κορυφή του κυκλώνα.

Η απόδοση αυτών των συσκευών είναι πολύ μεγάλη. Η συσσωρευόμενη λάσπη στο εσωτερικό του κυκλώνα πρέπει να απομακρύνεται κατά διαστήματα.



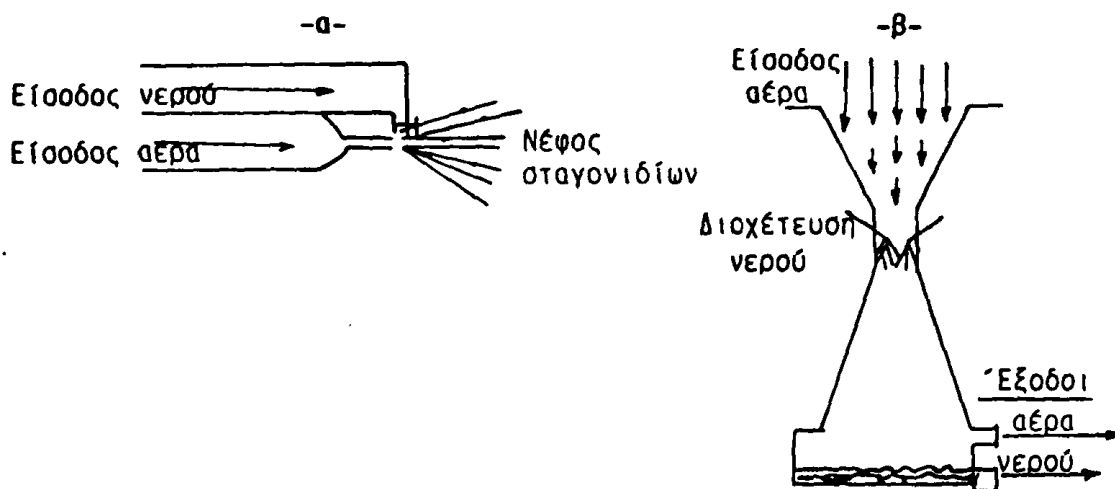
Σχήμα 12.8. Συσκευές έκπλυσης. α) απλός πύργος έκπλυσης, β) πύργος έκπλυσης με κλίνη.



Σχήμα 12.9. α) Κυκλώνας έκπλυσης, β) Κεντρόφυγος ανεμιστήρας έκπλυσης.

Συσκευές Ventouri

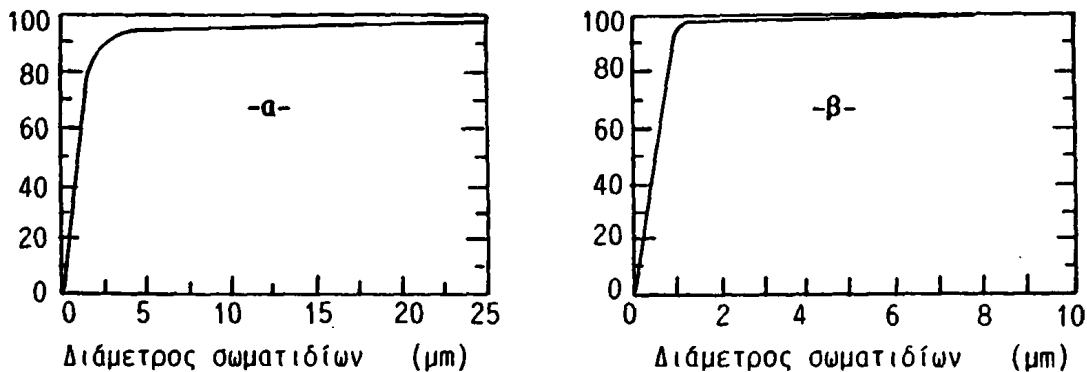
Οι μηχανισμοί Ventouri (σχήμα 12.10) έχουν πολύ καλή απόδοση στον καθαρισμό του αέρα από αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 1μm. Η μέθοδος συνίσταται στην επιτάχυνση, μέσω στένωσης, του ρεύματος των αερίων σε ταχύτητα 75m/sec. Αμέσως μετά την στένωση διοχετεύεται ρεύμα νερού υπο μορφή νέφους. Το νέφος αυτό των σταγόνων συλλέγει τα αιωρούμενα σωματίδια του αέρα.



Σχήμα 12.10. (α) Αρχή του μηχανισμού Ventouri, β) Ventouri για τον καθαρισμό του αέρα από αιωρούμενα σωματίδια.



Στο σχήμα 12.11 δίνεται διαγραμματικά η διαφορά στην απόδοση καθαρισμού των αερολυμάτων μεταξύ ενός απλού πύργου έκπλυσης και ενός πύργου Ventouri. Η απόδοσή τους στην συγκράτηση των σωματιδίων με διάμετρο 5 μm είναι αντίστοιχα 94% και 99,6%.

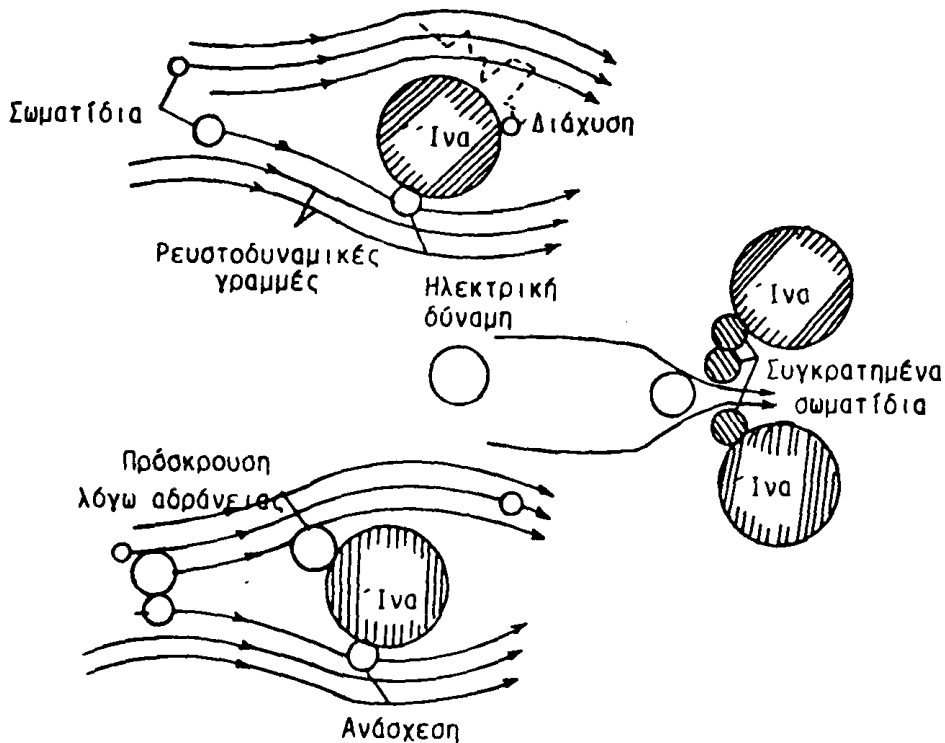


Σχήμα 12.11. Απόδοση καθαρισμού αερολυμάτων από αιωρούμενα σωματίδια σε σχέση με την διάμετρό τους: α) Απλός πύργος έκπλυσης, β) Διάταξη τύπου Ventouri.

12.5. Φίλτρα

Η πιο συνηθισμένη μορφή φίλτρων για την κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων είναι τα σακκόφιλτρα, που είναι μια παλιά τεχνική. Η εφαρμογή νέων ανθεκτικών υλικών, κυρίως απο συνθετικές ίνες διεύρυνε την εφαρμογή των σακκόφίλτρων ακόμη και σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες (π.χ. Ζάχαρης).

Η αρχή στην οποία στηρίζεται η συλλογή των σωματιδίων είναι η μηχανική κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων πάνω σε μια διάτρητη με πόρους επιφάνεια. Τα σωματίδια που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη των πόρων του φίλτρου συγκρατούνται 100%, αλλά το σχηματιζόμενο στρώμα σκόνης συγκρατεί και σωματίδια διαμέτρου πολύ μικρότερης των πόρων.



Σχήμα 12-12. Σχηματική παράσταση των ρυστοδυναμικών γραμμών αερίου ρεύματος γύρω από κυλινδρικές ίνες και μηχανισμοί συγκράτισης των σωματιδίων.

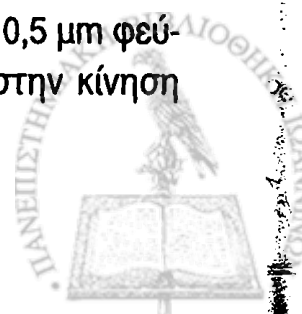
Οι μηχανισμοί που συμμετέχουν στην κατακράτιση των σωματιδίων στα σακκόφιλτρα είναι:

α) Κατακάθιση λόγω βαρύτητας (gravitational settling). Τα σωματίδια λόγω του βάρους δεν ακολουθούν τις ρυστοδυναμικές γραμμές, αλλά κατακάθονται στις ίνες του φίλτρου.

β) Πρόσκρουση λόγω αδράνειας (inertial impaction). Τα σωματίδια λόγω του βάρους δεν ακολουθούν τις ρυστοδυναμικές γραμμές, αλλά προσκρούουν στις ίνες και συγκρατούνται απ' αυτές. Ο μηχανισμός αυτός ισχύει για σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από 1 μm .

γ) Ανάσχεση (Interception). Ο μηχανισμός αυτός αναφέρεται στα σωματίδια που κινούνται ανάμεσα στις ίνες και τις ρυστοδυναμικές γραμμές. Όταν η απόσταση αυτή είναι μικρότερη από την διάμετρο των σωματιδίων, αυτά παρεμποδίζονται και κατακρατούνται στις ίνες του φίλτρου.

δ) Διάχυση (diffusion). Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 0,5 μm φεύγουν από τις ρυστοδυναμικές γραμμές, επειδή υπόκεινται στην κίνηση



Σημ. 12-12

12. ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Brown. Έτσι στην ακανόνιστη κίνησή τους, είναι δυνατόν να πέσουν στις ίνες και να συγκρατηθούν.

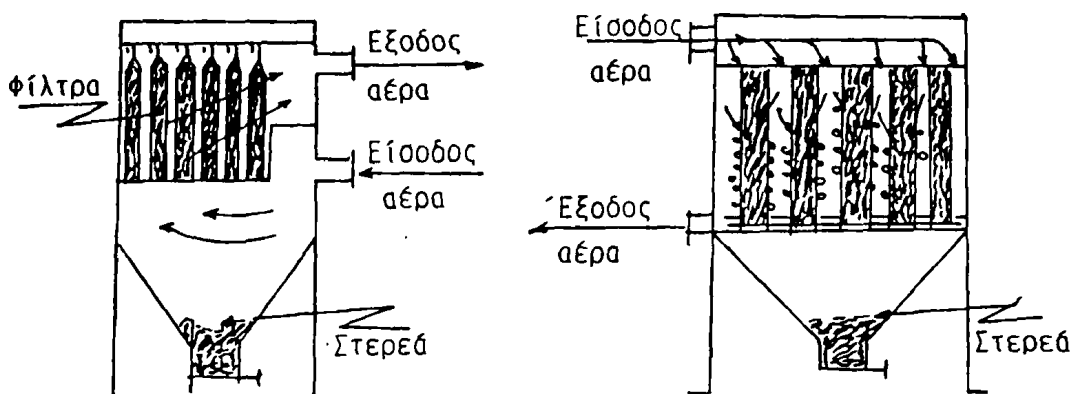
στ) Κοσκίνηση (sieving). Ο μηχανισμός αυτός αναφέρεται στα σωματίδια που έχουν τέτοιο μέγεθος ώστε δεν μπορούν να περάσουν ανάμεσα από τα ανοίγματα των οπών. Καθώς αυξάνεται η απόθεση στερεών στο φίλτρο αυξάνει συνεχώς και η αντίσταση του στην δίοδο του αέρα και αν το φίλτρο δεν είναι απορρίψιμο χρειάζεται καθαρισμό.

Υπάρχουν διαφόρων ειδών φίλτρα που παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά που φαίνονται στον πίνακα 12.3.

Πίνακας 12.3. Χαρακτηριστικά φίλτρων.

| Ονομασία και υλικό κατασκευής | Όριο θερμοκρασίας λειτουργίας(°C) | Αντίσταση | |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------|---------|
| | | Οξέα / | Αλκάλια |
| Βαμβακερά-κυτταρίνη | 100-120 | Καλή | Καλή |
| Μάλλινα-Πρωτεΐνη | 110-130 | Μέτρια | Μέτρια |
| Nylon-Πολυαμίδιο | 110-130 | Κακή | Καλή |
| Orlon-Πολυακρυλικό | 120-150 | Καλή | Μέτρια |
| Bacron-Πολυεστέρας | 150-200 | Καλή | Καλή |
| Fiberglass-Γυαλί | 300-350 | Άριστη | Κακή |
| Τεφλόν-Πολυφθοροαιθένιο | 220-250 | Άριστη | Άριστη |

Δύο τύποι σακκόφιλτρων φαίνονται στο σχήμα 12.13.



Σχήμα 12.13. Τύποι σακκόφιλτρων για τον καθαρισμό αερολυμάτων από αιωρούμενα σωματίδια.

12.6. Ηλεκτροστατικά φίλτρα

Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα είναι συσκευές μεγάλης ικανότητας καθαρισμού αερολυμάτων και κατακρατούν τα αιωρούμενα σωματίδια ανεξάρτητα από το μέγεθος τους. Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και για την κατακράτηση υγρών σωματιδίων όπως π.χ. σταγονίδια H_2SO_4 . Η διεργασία διαχωρισμού περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Φόρτιση των προς απομάκρυνση σωματιδίων,
- Δίοδο του φορτισμένου σωματιδίου δια μέσω του αντίθετα φορτισμένου συλλέκτη,
- Εκφόρτιση του σωματιδίου
- Απομάκρυνση του σωματιδίου

Σχηματικά ένα ηλεκτροστατικό φίλτρο φαίνεται στο σχήμα 12.14. Το σχήμα που διέρχεται, παράλληλα προς την ροή των αερολυμάτων, από το κέντρο του σωλήνα, βρίσκεται υπό αρνητική τάση 25-100 KV, ενώ ο θετικός πόλος είναι συνδεδεμένος με τον σωλήνα. Η υψηλή διαφορά τάσης δημιουργεί ροή ηλεκτρονίων προς το θετικό πόλο. Τα ηλεκτρόνια αυτά φορτίζουν τα στερεά ή υγρά σωματίδια αρνητικά, με συνέπεια τα τελευταία να κινούνται πλέον προς τον θετικά φορτισμένο σωλήνα. Εκεί αποτίθενται στο εσωτερικό του σωλήνα, μετά την εξουδετέρωση του φορτίου τους και απομακρύνονται χτυπώντας ελαφρά τον σωλήνα. Η θεωρητική απόδοση η ενός ηλεκτροστατικού φίλτρου δίδεται προσεγγιστικά από τον τύπο.

$$\eta = 1 - e^{-2u_s/ru_g} \quad (12-10)$$

όπου: u_s - η ταχύτητα των σωματιδίων προς το ηλεκτρόδιο

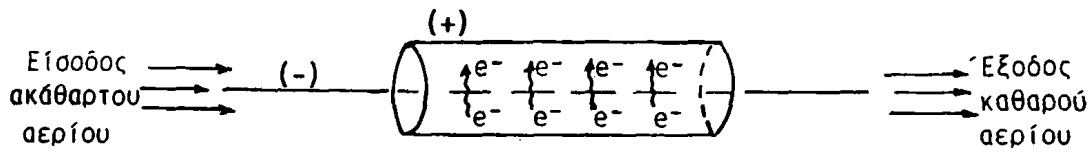
C - η φαινόμενη ταχύτητα κατακρίμνησης

u_g - η ταχύτητα των αερολυμάτων,

l - το μήκος του σωλήνα,

r - η ακτίνα του σωλήνα (η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων).





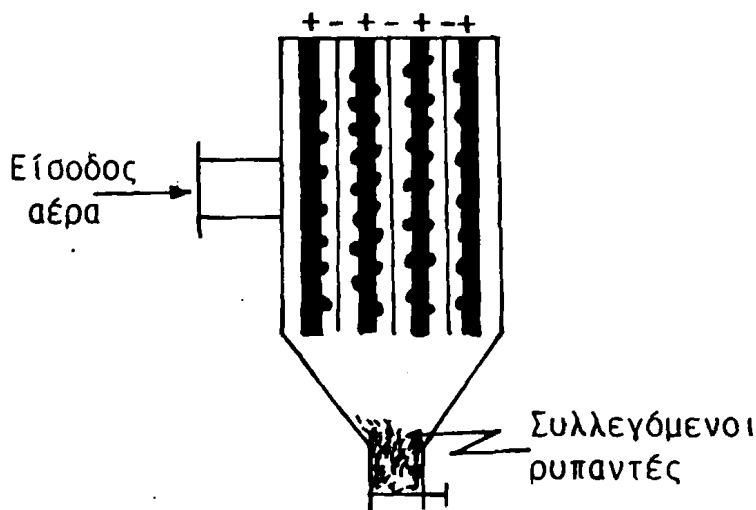
Σχήμα 12.14. Ηλεκτροστατικό φίλτρο.

Είναι γνωστό ότι η επιφάνεια A του συλλέκτη είναι ίση προς $A = 2\pi r l$ και η ογκομετρική ροή του $V = \pi r^2 u g$, οπότε η προηγούμενη σχέση γράφεται:

$$\eta = 1 - e^{-A u_s / V} \quad (12-11)$$

Η πρώτη σχέση (12-10) δείχνει ότι η απόδοση της συσκευής αυξάνει με το μήκος του συλλέκτη, αλλά μειώνεται με την ακτίνα του σωλήνα και την ταχύτητα εισαγωγής των αερολυμάτων. Η δεύτερη σχέση (12-11) δείχνει ότι η απόδοση αυξάνει με την επιφάνεια του συλλέκτη και μειώνεται με την ογκομετρική ροή. Έτσι για παράδειγμα μια αύξηση της απόδοσης από 90 σε 99%, υπό σταθερή τάση και ροή, απαιτεί διπλασιασμό της επιφάνειας A :

$$\frac{\ln(1-0,90)}{\ln(1-0,99)} = \frac{-A_1 u_s / V}{-A_2 u_s / V} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{-2.3}{-4.6} = \frac{1}{2} \quad (12-12)$$



Σχήμα 12.15. Ηλεκτροστατικό φίλτρο.



Στην πράξη οι συλλέκτες έχουν την μορφή πλακών μάλλον παρά σωλήνων (σχήμα 12.15).

Ένα από τα πιο σοβαρά προβλήματα των ηλεκτροστατικών φίλτρων είναι η επικάλυψη του θετικού ηλεκτροδίου με μονωτικό στρώμα σκόνης, με αποτέλεσμα να σταματάει η εκφόρτιση των σωματιδίων που φθάνουν εκεί. Η απόδοση επαναφέρεται στα αρχικά όρια προσθέτοντας στο μίγμα SO₂ ή SO₃. Έτσι στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς η καύση άνθρακα χωρίς S μειώνει την απόδοση του φίλτρου.

Στον πίνακα 12.4 δίνεται προς σύγκριση η απόδοση των διαφόρων μηχανικών τρόπων απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων για διάφορα μεγέθη αυτών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12.4 Απόδοση διαφόρων συσκευών για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων.

| Τύπος Συλλέκτη | Αποδοτικότητα % για διάφορες διαμέτρους σωματιδίων (μm) | | | | | |
|-----------------------------------|---|------|------|-------|-------|-----|
| | Συνολική | <5 | 5-10 | 10-20 | 20-45 | 45> |
| Θάλαμος κατακάθισης | 59 | 7 | 22 | 43 | 80 | 90 |
| Απλός κυκλώνας | 65 | 12 | 33 | 56 | 82 | 91 |
| Κυκλώνας υψηλής απόδοσης | 84 | 40 | 79 | 92 | 95 | 97 |
| Πολλαπλός κυκλώνας διαμέτρου 30cm | 74 | 25 | 54 | 74 | 95 | 98 |
| Πολλαπλός κυκλώνας διαμέτρου 18cm | 94 | 63 | 95 | 98 | 99,5 | 100 |
| Ηλεκτροστατικό φίλτρο | 97 | 72 | 94,5 | 97 | 99,5 | 100 |
| Πύργος έκπλυσης | 95,5 | 90 | 96 | 98 | 100 | 100 |
| Ventouri | 99,5 | 99 | 99,5 | 100 | 100 | 100 |
| Φίλτρα | 99,7 | 99,5 | 100 | 100 | 100 | 100 |



ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Να υπολογισθεί η μέγιστη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων (g/m^3) στην επιφάνεια του εδάφους για την παρακάτω περίπτωση:

- Εκπομπή: 20 g/min
- Σταθερά $k : 0,2 \text{ min}^{-1}$
- Ταχύτητα εξόδου αερολυμάτων : 2 m/sec
- Διάμετρος καμινάδας στην έξοδο: $1,8 \text{ m}$
- Θερμοκρασία στην έξοδο της καμινάδας: 600°K
- Ύψος της καμινάδας: 120 m

2. Να υπολογισθεί ο λόγος των συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων στις περιπτώσεις Α και Β όταν οι ολικές εκπομπές και στις δύο περιπτώσεις είναι οι ίδιες:

A : 2000 καμινάδες H (ύψος) = 10 m

B : 1 καμινάδα $H = 250 \text{ m}$



Βιβλιογραφία

- Jorgensen, S.E. and J. Johnsen**, "Principles of Environmental Science and Technology", Chapter 8, Elsevier Pub., Amsterdam, Oxford and New York, 1981.
- Κουϊμτζής Θ. και Κ. Μάτης**, "Αρχές Τεχνολογίας Αντιρρύπανσης" Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1987.
- Leith, D., and W.Licht**, "The collection of cyclone type particle collectors a new theoretical approach, "AIChE Symp. Ser. 68(126): 196-206, 1972.
- Rullman, D.H.**, "Baghouse Technology: a perspective", J. Air Pollut. Control. Assoc., 1: 187-190, 1976.
- Σδούκος Α.Θ. και Φ.Ι.Πομώνης**, "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία", Ιωάννινα 1985.
- U.S. Department of Health, Education, and Welfare**, "Tall stacks various atmospheric phenomena and related aspects",
- White, H.J.**, "Resistivity problems in electrostatic precipitation", J. Air Poll. Control. Assoc. 24:313-338, 1974.
- Wong, J.B., W.E., Ranz and H.F. Johnstone**, "Collection of aerosols by fiber-mats". Technical Report. No 11, Engineering Exp. Station, University Illinois, 1956.



13.
VOC
VOC
ή αέξ

13. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

13.1. Εισαγωγή

Ο αριθμός των αερίων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είναι αρκετά μεγάλος. Το μεγαλύτερο μέρος των αερίων αυτών είναι προϊόντα φωτοχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα. Η μεγάλη τοξικότητα μερικών αερίων καθώς και οι μεγάλες εκπομπές κυρίως σε αστικές περιοχές δημιουργούν πολύ σοβαρά προβλήματα ρύπανσης της ατμόσφαιρας.

Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από αέριους ρύπους έχουν αναπτυχθεί φυσικοχημικές μέθοδοι, η επιλογή των οποίων καθορίζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- α. Φυσικοχημικές ιδιότητες των αερίων,
- β. Όγκος των αερολυμάτων και συγκέντρωση των τοξικών αερίων σ'αυτά,
- γ. Παρουσία και άλλων τοξικών αερίων ή σωματιδίων που πρέπει να απομακρυνθούν.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον έλεγχο της ρύπανσης από αέριους ρύπους είναι: Συμπύκνωση, απορρόφηση, προσρόφηση, καύση και χημική κατεργασία.

13.2. Συμπύκνωση

Η συμπύκνωση βρίσκει εφαρμογή στην κατακράτηση αερίων τοξικών ενώσεων, με σχετικά χαμηλή τάση ατμών στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος, ώστε να είναι δυνατή η συμπύκνωση και κατακράτηση υπό ψύξη με νερό ή αέρα.

Η συμπύκνωση δεν είναι κατάλληλη για πτητικές ενώσεις ή για ενώσεις



που είναι ιδιαίτερα τοξικές. Στις περιπτώσεις αυτές η συμπύκνωση χρησιμοποιείται προκαταρκτικά και λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ή ψύξη γίνεται με νερό και στο δεύτερο ολοκληρώνεται με κατάλληλο ψηκτικό σύστημα, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι με την συμπύκνωση καθαρίζονται αερολύματα μεγάλων συγκεντρώσεων σε τοξικά αέρια και ακολουθεί ο επιπλέον καθαρισμός τους με μια άλλη μέθοδο. Συνήθως η συμπύκνωση αποτελεί το προκαταρκτικό στάδιο στο καθαρισμό με προσρόφηση και αυτό επειδή με την συμπύκνωση τα αερολύματα ψύχονται γεγονός που διευκολύνει την προσρόφηση των περιεχομένων αερίων.

Η συμπύκνωση των αερίων ρύπων γίνεται με δύο διαφορετικές τεχνικές: την άμεση και την έμμεση ψύξη.

α) Συμπύκνωση με άμεση ψύξη

Στην άμεση ψύξη τα αερολύματα έρχονται σε άμεση επαφή με το ψυκτικό υγρό, το οποίο ανακυκλώνεται μετά την απαγωγή της θερμότητας συμπύκνωσης. Η επαφή μεταξύ αερολυμάτων και ψυκτικού υγρού γίνεται σε ειδικούς θαλάμους οι οποίοι μπορεί να είναι πύργοι ψεκασμού με ή χωρίς πληρωτικό υλικό.

Αρκετές φορές είναι δυνατόν το ψυκτικό υγρό να είναι το ίδιο με τους ατμούς που πρόκειται να συμπυκνωθούν. Έτσι αποφεύγεται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων που προκύπτουν μετά την συμπύκνωση.

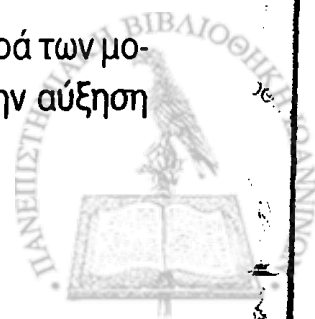
β) Συμπύκνωση με έμμεση ψύξη

Στην έμμεση ψύξη τα αερολύματα έρχονται σε επαφή με ψυχρές μεταλλικές επιφάνειες, πάνω στις οποίες συμπυκνώνονται. Οι μεταλλικές επιφάνειες, είναι σωλήνες στο εσωτερικό των οποίων κυκλοφορεί ειδικό ψυκτικό υγρό.

Η επιλογή της θερμοκρασίας ψύξης καθορίζεται από την σύσταση των αερολυμάτων. Γενικά λαμβάνεται πρόνοια για την αποφυγή σχηματισμού πάγου ή στερεοποίησης κάποιας άλλης ένωσης που υπάρχει στα αερολύματα.

13.3. Απορρόφηση

Η απορρόφηση είναι μια μέθοδος που στηρίζεται στην μεταφορά των μορίων ενώσεων από την αέρια στην υγρή φάση σε συνδυασμό με την αύξηση

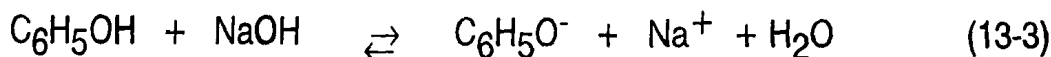
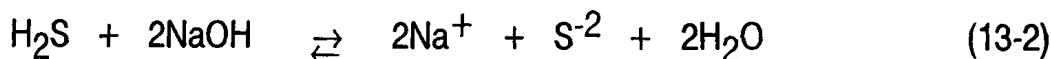
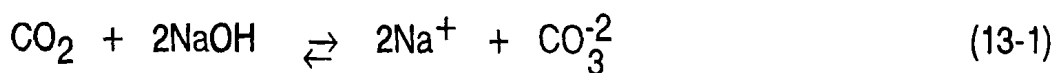


της συγκέντρωσης στην υγρή φάση. Η απορρόφηση είναι μια διαδικασία καθαρισμού που ενισχύεται από πολλές παραμέτρους που επιδρούν στην μεταφορά μάζας: π.χ. υψηλή διαλυτότητα, μεγάλος συντελεστής διάχυσης, χαμηλό ιξώδες υγρού, μεγάλο χρόνο παραμονής, πλήρη ανάμιξη των δύο φάσεων και πιθανότητα αντιδράσεων μεταξύ των αερίων και της υγρής φάσης. Η απορρόφηση είναι η ιδανική λύση για τον καθαρισμό των αερολυμάτων όταν η μερική πίεση του ρύπου στο αέριο μίγμα είναι μεγαλύτερη από την τάση των ατμών του ρύπου στο διάλυμα. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με την κατάλληλη επιλογή του απορροφητικού υγρού. Στην επιλογή του απορροφητικού υγρού για λόγους ασφαλείας πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν και η τοξικότητα του υγρού καθώς και η σταθερότητα του διαλύματος μετά την απορρόφηση.

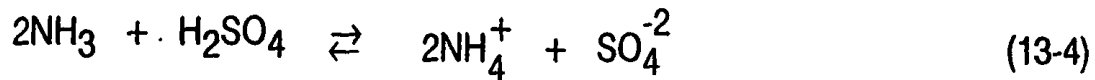
Σαν απορροφητικά υγρά συνήθως χρησιμοποιείται νερό ή οργανικοί διαλύτες.

α) Υδατικά συστήματα απορρόφησης

Το νερό είναι το καταλληλότερο απορροφητικό μέσο για τα υδατοδιαλυτά αέρια κυρίως όπως HCl , HF , SiF_4 , NH_3 κ.ά. Η ρύθμιση του pH και η προσθήκη δραστικών χημικών ενώσεων προς τα υπό απορρόφηση αέρια κάνει αποτελεσματικότερη την δέσμευση των ρύπων. Έτσι όξινες ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν από τα αερολύματα με απορρόφηση σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα και κατ'αντιστοιχία αλκαλικά αέρια δεσμεύονται από όξινα διαλύματα. Το διοξείδιο του άνθρακα, η φαινόλη και το υδρόθειο απορροφούνται ισχυρά σε αλκαλικά διαλύματα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η αμμωνία δεσμεύεται πλήρως σε όξινα διαλύματα:



Στον πίνακα 13.1. δίνονται μερικά εύχρηστα αντιδραστήρια απορρόφησης και οι περιπτώσεις χρήσεις τους:

ΠΙΝΑΚΑΣ 13.1. Αντιδραστήρια προσρόφησης και χρήσεις τους.

| <u>Αντιδραστήρια απορρόφησης</u> | <u>Περιπτώσεις εφαρμογής τους</u> |
|----------------------------------|--|
| KMnO ₄ | Πολυκυκλικές οργανικές ενώσεις |
| NaOCl | Κολλοειδή διαλύματα πρωτεϊνών |
| Cl ₂ | Φαινολικές ενώσεις |
| Na ₂ SO ₃ | Αλδεύδες |
| NaOH | CO ₂ , H ₂ S, φαινόλη, Cl ₂ , φυτοφάρμακα |
| Ca(OH) ₂ | αερολύματα χαρτοβιομηχανιών |
| H ₂ SO ₄ | NH ₃ , και αζωτούχες βάσεις |

β) Συστήματα απορρόφησης με οργανικούς διαλύτες

Οι οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση τοξικών αερίων όταν τα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα δεν αποδίδουν ικανοποιητικά. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως διμεθυλαμίνη, τριαιθανολαμίνη και έλαια μεγάλου μοριακού βάρους.

Η επιλογή των οργανικών διαλυτών επικεντρώνεται στην μικρή πτητικότητα και στην μείωση του λειτουργικού κόστους με την επαναχρησιμοποίησή τους. Αυτό προϋποθέτει εκρόφηση των απορροφηθέντων ρύπων, ή απομάκρυνσή τους με κρυστάλωση, ή εκχύλιση με άλλο διαλύτη ή καταβύθιση.

13.3.1 Τεχνικές απορρόφησης

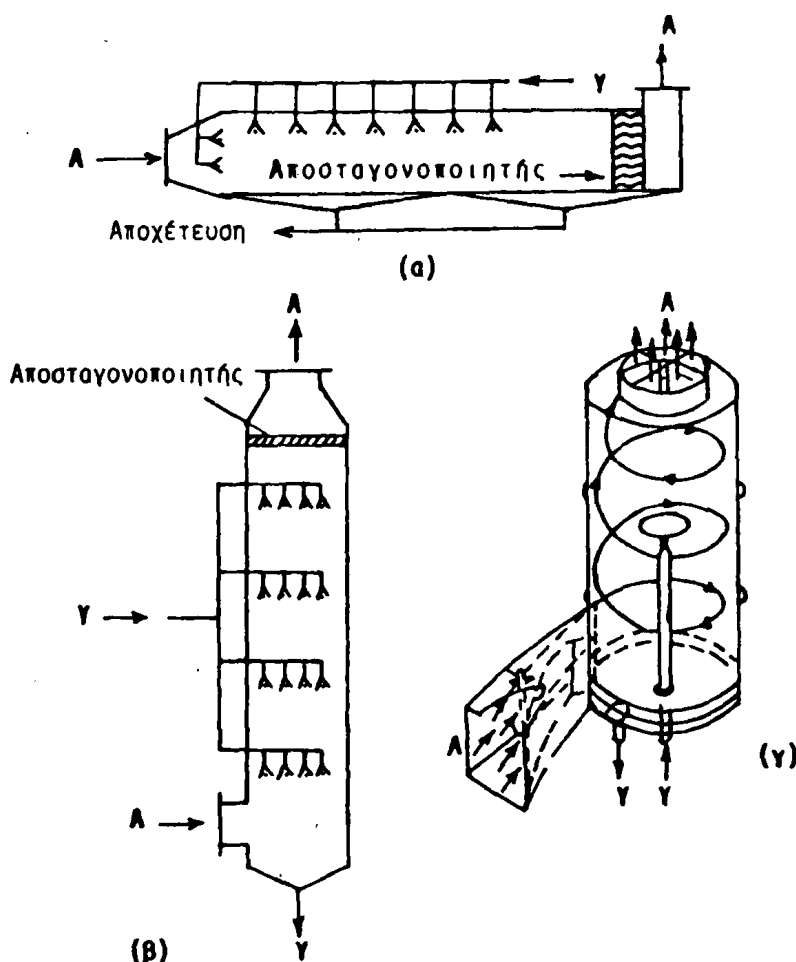
Σε όλα τα συστήματα απορρόφησης το υγρό χρησιμοποιείται με την μορφή μικρών σταγόνων ή λεπτού υμένα ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή επαφή με τα αερολύματα.



Σημ
θετ

Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα συστήματα απορρόφησης είναι οι πύργοι ψεκασμού, πύργοι με πληρωτικό υλικό και πύργοι με δίσκους.

α) Πύργοι ψεκασμού (spray towers). Στο σχήμα 13.1 δίνονται τρεις διαφορετικοί τύποι ψεκασμού. Οι τύποι α και β χρησιμοποιούνται και για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων που τυχόν ενυπάρχουν στα αερολύματα. Τα καθαρά αέρια μετά τους πύργους ψεκασμού διέρχονται απο ειδικό αποσταγονοποιητή για την κατακράτηση μικρών σταγονιδίων απορροφητικού υγρού, που συμπαρασύρονται απο το ρεύμα του αέρα.



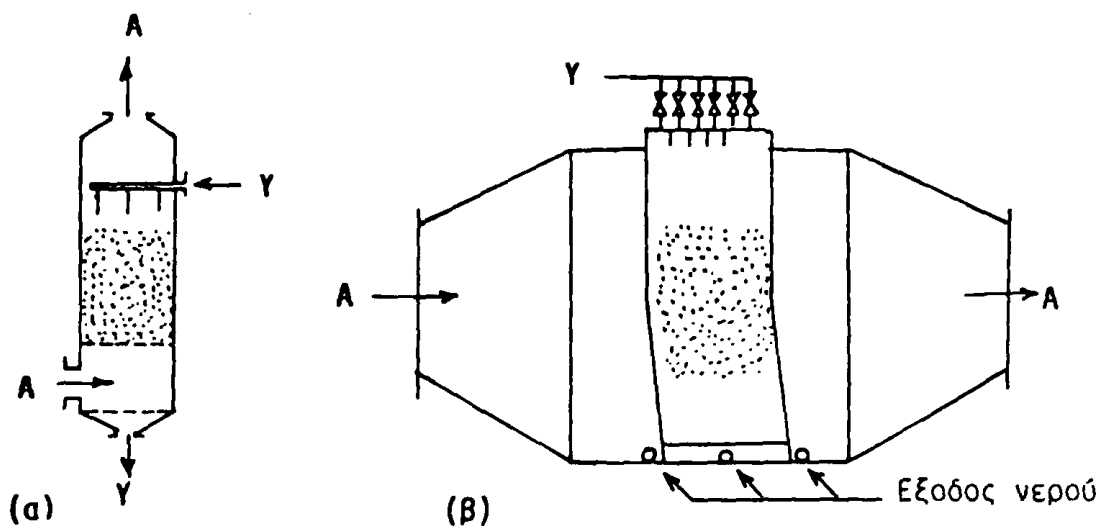
Σχήμα 13.1. Πύργοι ψεκασμού: α) Οριζόντιος με διασταυρούμενη ροή, β) Κάθετος με αντirroή και γ) Κάθετος με κυκλώνα.



β) Πύργοι πληρώσεως (Packed towers). Οι πύργοι πληρώσεως περιέχουν ειδικό αδρανές υλικό ώστε να αυξάνει η επαφή και ο χρόνος παραμονής των αερολυμάτων και του απορροφητικού υγρού. Στο σχήμα 13.2 δίνονται δύο τύποι πύργων πληρώσεως. Ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα των πύργων αυτών είναι οι αποφράξεις όταν υπάρχουν αιωρούμενα σωματίδια αδιάλυτα στο υγρό.

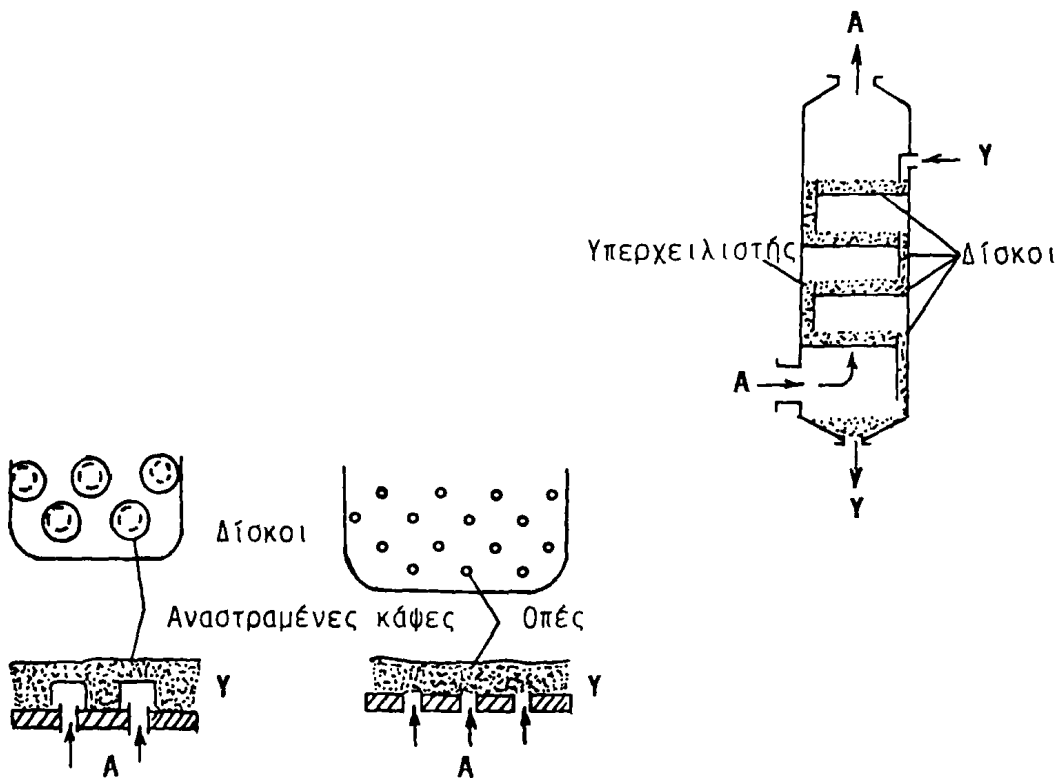
γ) Πύργοι με δίσκους (plate towers). Στο σχήμα 13.3 δίνεται με σχετικές λεπτομέρειες ένας πύργος απορρόφησης με δίσκους. Το απορροφητικό υγρό ρέει απο πάνω και σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα πάνω στους δίσκους. Οι δίσκοι είναι διάτρυτοι με μικρές οπές μέσω των οποίων διέρχονται τα αερολύματα κατ' αντιστροφή και έρχονται σε επαφή με το υγρό.

Για να διατηρείται σταθερή η στάθμη του απορροφητικού υλικού οι πύργοι αυτοί φέρουν ειδικό σύστημα και έτσι το υγρό ρέει απο τον ένα δίσκο στον άλλο χωρίς να διέρχονται αέρια από το σημείο αυτό. Οι πύργοι αυτού του τύπου είναι οι πλέον κατάλληλοι για τον καθαρισμό αερολυμάτων που περιέχουν και αιωρούμενα σωματίδια.



Σχήμα 13.2. Πύργοι πληρώσεως: α) Κάθετος με αντιστροφή, β) Διασταυρούμενης ροής.





Σχήμα 13.3. Πύργοι με δίσκους.

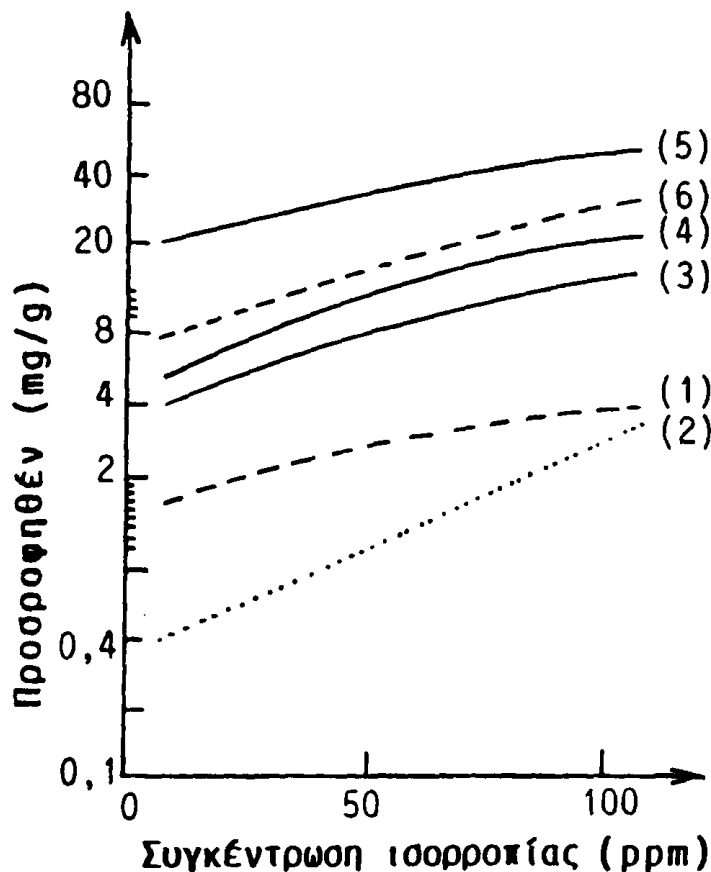
13.4. Προσρόφηση

Η προσρόφηση των αερίων στην επιφάνεια προσροφητικών υλικών είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την απομάκρυνση τοξικών ενώσεων των οποίων η συγκέντρωση στα αερολύματα είναι πολύ μικρή. Η προσρόφηση είναι δυνατόν να συνδυασθεί και με την καταστροφή των προσροφούμενων μέσω της χημικής τους δέσμευσης στην επιφάνεια η οποία προηγούμενα έχει διαποτισθεί με κατάλληλα αντιδραστήρια.

Η προσρόφηση συνήθως επιτρέπει την συμπύκνωση των προσροφούμενων αερίων 20-100 φορές πάνω στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών. Στο σχήμα 13.4 δίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης μερικών οργανικών ενώσεων σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα. Οι ισόθερμες αυτές περιγράφονται από τις σχετικές εξισώσεις Freundlich και Langmuir (βλέπε παράγραφο 4.6 και 8.4).

Η απόδοση της προσρόφησης εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία του συστήματος όπως φαίνεται στο σχήμα 13.5.



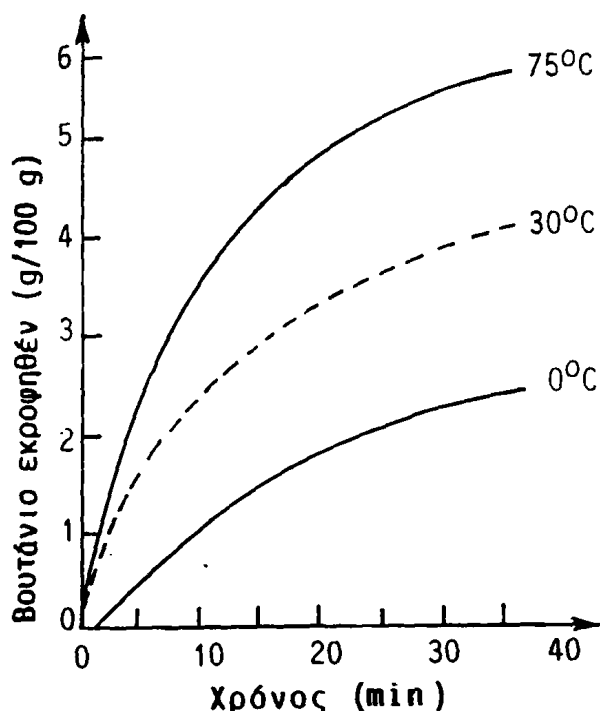


Σχήμα 13.4. Ισόθερμες προσρόφησης στους 20°C: (1) Πινένιον, (2) Μεθυλμερκαπτάνη, (3) Βενζόλιο, (4) Πυριδίνη, (5) Ισοβαλερικό οξύ και (6) Ισοβαρικό οξύ στους 40°C.

Υπάρχουν τέσσερις τύποι προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό αερολυμάτων εκ των οποίων το σημαντικότερο υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας αλλά και το silica gel, η ενεργοποιημένη αλουμίνα και οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται αρκετά.

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα από τα γνωστότερα υλικά προσρόφησης και έχει περιγραφεί ήδη στο κεφάλαιο 7 (βλέπε παράγραφο 7.4.2). Ένα από τα πλεονεκτήματα του είναι ότι μετά την προσρόφηση πολύ τοξικών ουσιών μπορεί να καεί χωρίς να δημιουργεί πρόβλημα διάθεσης στο περιβάλλον.





Σχήμα 13.5. Εκρόφηση προσροφηθέντος βουτανίου (52°C) σε ενεργό άνθρακα, σε σχέση με τον χρόνο.

Το Silica gel παρασκευάζεται με θέρμανση ($\sim 450^{\circ}\text{C}$) όξινου διαλύματος πυριτικού νατρίου. Είναι ένα υαλώδες σκληρό υλικό με μεγάλο αριθμό πόρων και προσροφητική του ικανότητα εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων του. Αναγεννάται εύκολα είτε με απλή θέρμανση ή με θέρμανση υπό κενό.

Η ενεργοποιημένη αλουμίνα είναι το Al_2O_3 που προέρχεται από $\text{Al}(\text{OH})_3$ με αφυδάτωση μετά από θέρμανση. Το νερό που αποβάλλεται είναι υπεύθυνο για την δημιουργία καινούργιας εσωτερικής επιφάνειας (πορώδες).

Οι ζεόλιθοι αποτελούνται από τετράεδρα SiO_2 και AlO_4 που στο σύνολό τους σχηματίζουν πολύεδρα και χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις για την δέσμευση αερίων ρύπων.

Η διαπότιση των προσροφητικών με κατάλληλα αντιδραστήρια οδηγεί στην μεγαλύτερη δέσμευση των προσροφούμενων υλικών. Στον πίνακα 13.2. δίνονται οι κυριότεροι τύποι προσροφητικών καθώς και η χρήση τους. Τα υλικά αυτά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

α) Προσροφητικά διαποτισμένα με αντιδραστήρια που αντιδρούν μετά προσ-

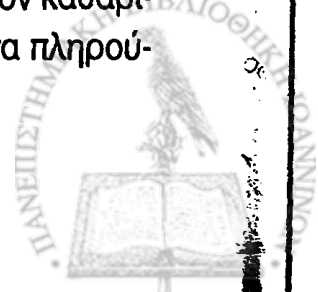
ροφούμενα αέρια. Τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι δυνατόν να είναι μη τοξικές ουσίες ή ουσίες που παραμένουν προσροφημένες. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η προσρόφηση του αιθυλενίου πάνω σε ενεργό άνθρακα διαποτισμένο με βρώμιο, 10-20% κ.β. Το αιθυλένιο δύσκολα προσροφάται στον άνθρακα. Όταν όμως έλθει σε επαφή με το ιώδιο μετατρέπεται σε 1,2-διβρωμοαιθυλένιο που προσροφάται ισχυρά.

β) Προσροφητικά διαποτισμένα με αντιδραστήρια που δρούν καταλυτικά στην μετατροπή των προσροφούμενων αερίων ρύπων. Τέτοια αντιδραστήρια είναι συνήθως άλατα του χρωμίου, χαλκού, αργύρου, παλλαδίου και λευκοχρύσου που χρησιμοποιούνται για ενώσεις που οξειδώνονται εύκολα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 13.2. Προσροφητικά υλικά με διαποτισμένα αντιδραστήρια.

| Προσροφητικό / Εμποτισμένη ουσία | Ρύπος | Δράση-Προϊόντα |
|--|-----------------------------|-------------------------|
| ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ | | |
| Βρώμιο | Αλκένια | Διβρωμίδια |
| Ιώδιο | Υδράργυρος | Ιωδιούχος υδράργυρος |
| Θείο | Υδράργυρος | Θειούχος υδράργυρος |
| Πυριτικό νάτριο | Υδροφθόριο | Φθοριοπυριτικά άλατα |
| Οξικός μόλυβδος | Υδροθείο | Θειούχος μόλυβδος |
| Φωσφορικό οξύ | Αμμωνία, Αμίνες | Εξουδετέρωση |
| Οξειδία μετάλλων και Ευγενή μέταλλα | Αέρια εύκολα Οξειδούμενα | Καταλυτική οξείδωση |
| ΟΞΕΙΔΙΟ ΑΡΓΙΛΙΟΥ | | |
| Ανθρακικό νάτριο | Όξινοι ατμοί | Εξουδετέρωση |
| Υπερμαγγανικό κάλιο | Αέρια εύκολα | Οξείδωση Οξειδούμενα |

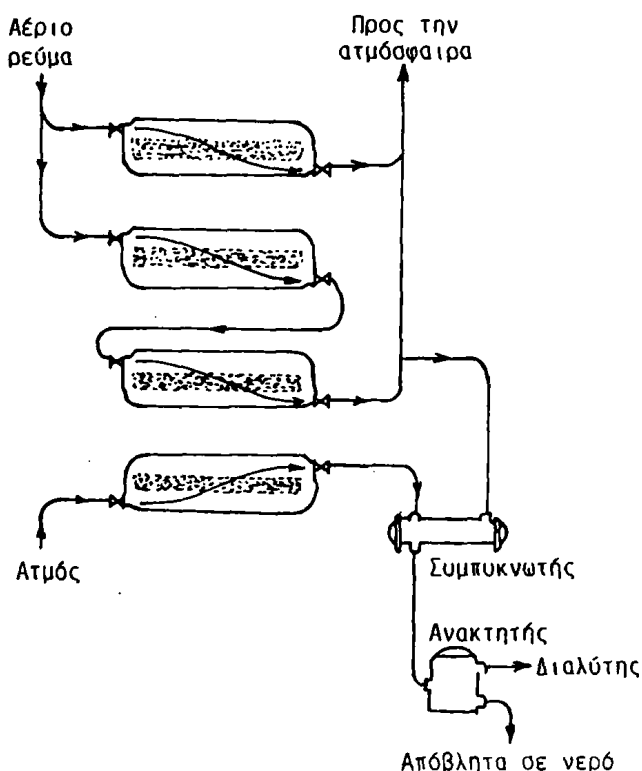
Υπάρχουν πολλές τεχνικές και συστήματα προσρόφησης για τον καθαρισμό αερολυμάτων αλλά για να έχουν τη μέγιστη απόδοση πρέπει να πληρούνται οι παρακάτω απαιτήσεις:



- α. Αρκετός χρόνος επαφής μεταξύ αερολυμάτων και προσροφητικού,
- β. Ικανοποιητική χωρητικότητα του προσροφητικού υλικού,
- γ. Χαμηλή αντίσταση ροής των αερίων,
- δ. Ομοιόμορφη κατανομή ροής και πλήρη εκμετάλλευση του προσροφητικού μέσου,
- ε. Πρόβλεψη για πιθανή ψύξη των αερίων,
- στ. Πρόβλεψη για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων,
- ζ. Δυνατότητα αναγέννησης υλικού.

Η τελευταία προϋπόθεση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην επιλογή του συστήματος προσρόφησης, ιδιαίτερα σε βιομηχανικές μονάδες με μεγάλο όγκο αερολυμάτων. Σήμερα υπάρχουν αρκετές διαδικασίες αναγέννησης του προσροφητικού υλικού.

- α. Θερμική εκρόφηση με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι του σημείου ζέσεως όλων των προσροφημένων αερίων (βλέπε σχήμα 13.5).
- β. Απομάκρυνση των προσροφημένων αερίων με ρεύμα ζεστού αέρα.
- γ. Εκρόφηση υπό κενό με πτώση της πίεσης μέχρι του σημείου ζέσεως σε θερμοκρασία του περιβάλλοντος όλων των προσροφημένων αερίων.



Σχήμα 13.6. Σύστημα καθαρισμού αερολυμάτων με τέσσερις στήλες προσροφητικού υλικού (1-νέα σε χρήση στήλη, 2-μερικά κορεσμένα, 3-υπο ψύξη μετά απο επίδραση ατμού, 4-υπο αναγέννηση).



δ. Οξειδωση των προσροφηθέντων ενώσεων.

ε. Αντικατάσταση του προσροφηθέντος αερίου με άλλο προσροφούμενο αέριο το οποίο είναι δυνατόν να εκφρασθεί πιο εύκολο λόγω του χαμηλότερου σημείου ζέσεως.

Οι κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό των αερολυμάτων είναι τα κάνιστρα και οι προσροφητικές στήλες. Τα κάνιστρα είναι δοχεία κατάλληλα σχεδιασμένα που περιέχουν προσροφητικό υλικό. Συνήθως αποτελούνται από σκληρό χαρτί ή από άλλα σχετικά υλικά. Χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό μικρού όγκου αερολυμάτων. Οι στήλες είναι το πιο κατάλληλο σύστημα για τον καθαρισμό μεγάλου όγκου αερολυμάτων, και υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία στηλών. Η επιλογή τους γίνεται ανάλογα με τον όγκο των αερολυμάτων, το είδος των ουσιών και τις συγκεντρώσεις που πρόκειται να προσροφηθούν. Στο σχήμα 13-6 δίνεται ένα σύστημα καθαρισμού αερολυμάτων με τέσσερεις στήλες σε οριζόντια θέση.

13.5. Καύση

Η καύση είναι διεργασία της γρήγορης οξειδωσης σε συνδυασμό με την ύπαρξη φλογός. Το αποτέλεσμα της καύσης των αερολυμάτων είναι ο σχεδιασμός διοξειδίων του άνθρακα, υδρατμών, διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου. Αερολύματα (αέρια-ατμοί ή σωματίδια) τα οποία μπορούν να διατηρούν την φλόγα εκπέμπονται από αρκετές βιομηχανίες όπως πετροχημικών, πλαστικών, χρωμάτων και βερνικιών καθώς και ανυδρίτες οργανικών οξέων, κ.ά.

Η καύση διατηρείται όταν οι συγκεντρώσεις του καύσιμου στο μίγμα των αερίων είναι σε ορισμένη περιοχή, που καθορίζεται από το χαμηλότερο και υψηλότερο όριο έκρηξης (lower explosion και upper explosion limit). Η περιοχή ανάφλεξης καθορίζεται και ελέγχεται από πολλούς παράγοντες όπως π.χ. σχεδιασμός του συστήματος καύσης, θερμοκρασία καύσης κ.ά.

Η αποτελεσματικότητα της καύσης εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία και το χρόνο της αντίδρασης καθώς και από την μορφή ανάμειξης του οξυγόνου με τα προς καύση υλικά. Η σχέση μεταξύ της ταχύτητας οξειδωσης, r , και της θερμοκρασίας δίνεται από την εξίσωση Arrhenius (13-5).

$$r = A \cdot e^{-E/RT}$$

(13-5)



Ε
Ρ
Ε
Π
Π
Κ

Ε
Ρ
Ε
Π
Π
Κ

όπου: A - μια σταθερά,
E - ενέργεια ενεργοποίησης
R - παγκόσμιος σταθερά των αερίων
T - απόλυτη θερμοκρασία.

Οι περισσότερες οργανικές ουσίες οξειδώνονται αν παραμείνουν ~ 3 sec σε θερμοκρασία 700-800°C και σε περίσσεια αέρα 20%. Έτσι τα διάφορα τοξικά ή επιβλαβή οργανικά μόρια που περιέχονται στα αερολύματα είναι δυνατόν να καούν άμεσα ή αφού συγκεντρωθούν μετά απο εκρόφηση. Στις περιπτώσεις του σχηματισμού ενδιαμέσων τοξικών προϊόντων καύσης, η θερμοκρασία καύσης πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε να έχουμε πλήρη καταστροφή των τοξικών, π.χ. η καύση των αερολυμάτων που περιέχουν αλογονούχες ουσίες πρέπει να γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε όλες οι ενώσεις να μετατρέπονται σε αλογονούχα οξέα. Όταν κατά την καύση σχηματίζονται τελικά προϊόντα τοξικά όπως SO₂ και αλογονούχα οξέα τότε υπάρχουν δύο τρόποι καθαρισμού των αερολυμάτων: α) Καθαρίζονται τα αερολύματα προ της καύσης απο τις ουσίες που περιέχουν θείο ή αλογόνα ή β) Ο καθαρισμός γίνεται μετά την καύση με προσρόφηση.

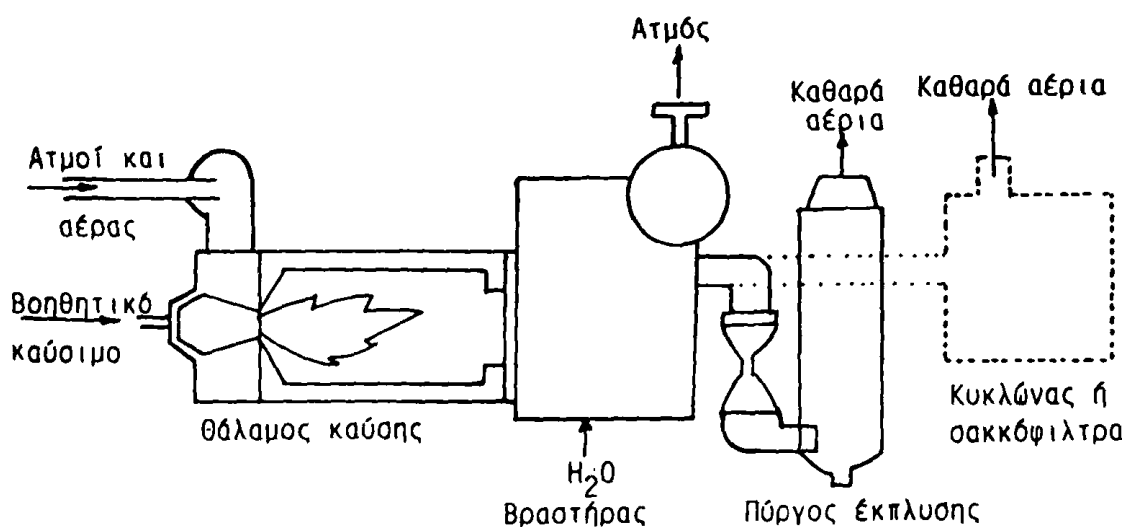
Υπάρχουν διάφοροι τύποι καυστήρων και παρακάτω αναφέρονται τα κυριότερα συστήματα που χρησιμοποιούνται.

Θερμικοί λύχνοι (thermal afterburners). Χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις αερολυμάτων με συγκέντρωση καύσιμου μικρότερη της LEL (χαμηλότερο όριο έκρηξης). Αποτελείται από θάλαμο καύσης με ένα λύχνο στο ένα άκρο και ο οποίος τροφοδοτείται με αέριο ή υγρό καύσιμο ενώ η θερμοκρασία η οποία επιτυγχάνεται κυμαίνεται 550-850°C. Στο σχήμα 13.7 απεικονίζεται ένας θερμικός λύχνος.

Στην θέση ενός λύχνου είναι δυνατόν να υπάρχουν περισσότερα όταν τα αερολύματα είναι μεγάλης συγκέντρωσης σε ύλες που καίγονται και για μεγάλη απόδοση. Τα καυσαέρια που παράγονται οδηγούνται σε θερμοεναλλάκτη και κατόπιν σε καμινάδα.



Καταλυτικοί λύχνου (catalytic after burners). Στους καταλυτικούς λύχνους (σχήμα 13.8) τα αερολύματα προθερμαίνονται πριν φθάσουν στο θάλαμο καύσης και μαζί με περίσσεια αέρα διοχετεύονται μέσω πορώδους καταλύτη, ο οποίος διευκολύνει την οξείδωση των οργανικών ενώσεων προς CO_2 και H_2O . Η απαιτούμενη θερμοκρασία στην περίπτωση αυτή είναι $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι οι καταλύτες απο ευγενή μέταλλα (Pt, Re) δηλητηριάζονται εύκολα με ενώσεις του θείου καθώς και απο Pb, Hg, αλογόνα και σκόνη. Άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες είναι διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως π.χ. Co_3O_4 , CoO , Cr_2O_3 , MnO_2 , La-CoO_2 και CuO .

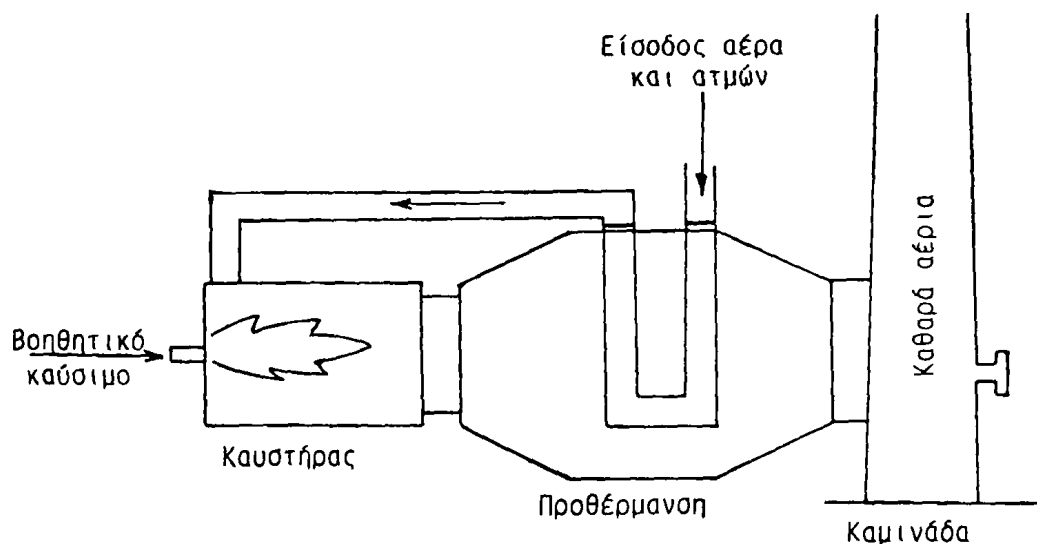


Σχήμα 13.7. Θερμικός λύχνος και σύστημα βραστήρα για επανάκτηση της παραγόμενης θερμότητας.

Οι χαμηλές θερμοκρασίες στον θάλαμο καύσης επιτρέπουν εξοικονόμηση καύσιμου, πράγμα που υπερκαλύπτει το κόστος του καταλύτη. Έχει γίνει προσπάθεια εφαρμογής της μεθόδου αυτής για τον περιορισμό εκπομπής οργανικών άκαυστων μορίων και CO απο τα αυτοκίνητα.

Προς το παρόν όμως η παραπάνω εφαρμογή δεν είναι δυνατή λόγω των προβλημάτων που παρουσιάζει η προστασία του καταλύτη απο τις δηλητηριάσεις.





Σχήμα 13.8. Καυστήρας ατμών με προθέρμανση και καταλύτη.

Πυρσοί (Flares). Οι πυρσοί χρησιμοποιούνται για την καύση αερίων που εκλύονται σε διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας είναι άχρηστα και επειδή είναι αναφλέξιμα πρέπει να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα π.χ. στις βιομηχανίες πετροχημικών. Οι πυρσοί είναι λύχνοι που βρίσκονται σε ύψος 10-100 μέτρων από την επιφάνεια του εδάφους και για λόγους ασφαλείας μακριά από τα συγκροτήματα των βιομηχανικών μονάδων.

13.6. Χημική κατεργασία αερολυμάτων

Η χημική κατεργασία των αερολυμάτων είναι η διεργασία εκείνη που περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις κατά κύριο λόγο για τον έλεγχο της ρύπανσης από αερολύματα. Οι διεργασίες αυτές εφαρμόζονται κυρίως στην δέσμευση και απομάκρυνση των οξειδίων του θείου και του αζώτου.

13.6.1. Επεξεργασία ελέγχου SO_x

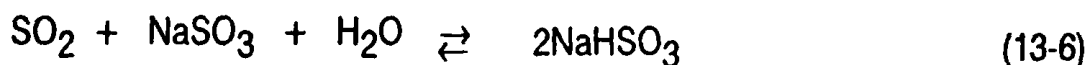
Όπως προαναφέρθηκε τα οξείδια του θείου (SO₂ και SO₃) αποτελούν σοβαρό παράγοντα ρύπανσης της ατμόσφαιρας (καπνομίχλες, όξινη βροχή, κ.ά.). Για τον περιορισμό της ρύπανσης από τα οξείδια του θείου έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι χημικής κατεργασίας.

Αποθείωση των καυσίμων. Με την αποθείωση μειώνονται οι εκπομπές SO_2 προς την ατμόσφαιρα από τα καύσιμα. Στις περισσότερες τεχνικές αποθείωσης το βασικό στάδιο είναι η μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε H_2S το οποίο διαχωρίζεται και μετατρέπεται σε στοιχειακό θείο. Η αποθείωση συντελεί έμμεσα αλλά σημαντικά στον περιορισμό της ρύπανσης των πόλεων.

Αλκαλική εξουδετέρωση του SO_2 . Για την εξουδετέρωση του SO_2 στα αερολύματα χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα CaO , CaCO_3 ή μιγμάτων αυτών, MgO , Na_2CO_3 και NH_4OH . Τα αερολύματα συνήθως διαβιβάζονται στο κάτω μέρος πύργων ενώ το απορροφητικό υγρό με τα αλκαλικά αντιδραστήρια ψεκάζεται από το πάνω μέρος.

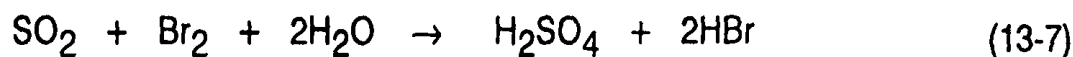
Τα παραπροϊόντα πολλές φορές είναι Na_2SO_4 , CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ τα οποία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σαν λιπάσματα ή στην βιομηχανία του χαρτιού.

Μέθοδος Wellman-Lord. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί διάλυμα θειωδών αλάτων για την δέσμευση του SO_2 . Τα θειώδη αντιδρούν με το SO_2 και σχηματίζουν όξινο θειώδες προϊόν, που οξειδούμενο δίνει σαν παραπροϊόν Na_2SO_4 .



Το θειώδες νάτριο αναγεννάται με θέρμανση και το SO_2 που προκύπτει χρησιμοποιείται για την παραγωγή H_2SO_4 .

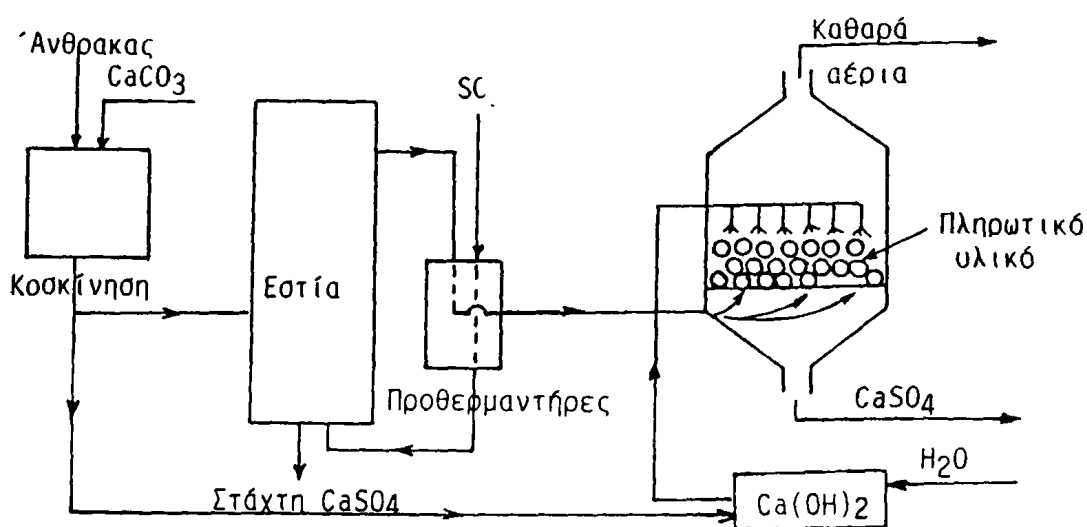
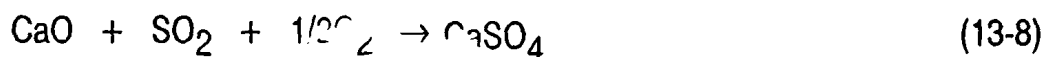
Δέσμευση με διάλυμα βρωμίου. Η χρήση αραιού διαλύματος βρωμίου είναι δυνατόν να δεσμεύσει το SO_2 από αερολύματα.



Το παραγόμενο HBr ηλεκτρολύεται για να αναγεννηθεί το Br_2 .



Ξηρές μέθοδοι. Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές η δέσμευση του SO_2 γίνεται στο στάδιο της καύσης με παράλληλο ψεκασμό σκόνης Na_2CO_3 , CaO , CaCO_3 ή MgO στο διοχετευόμενο καύσιμο. Τα σχηματιζόμενα SO_x κατά την καύση αντιδρούν αμέσως με αλκαλικά σωματίδια και δίδουν τα αντίστοιχα θειώδη ή θειϊκά άλατα. π.χ.



Σχήμα 13.9. Αλκαλική εξουδετέρωση SO_x σε αερολύματα.

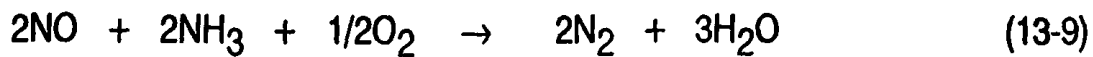
Οι ξηρές μέθοδοι έχουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως μη σχηματισμός υγρών αποβλήτων και το μικρό κόστος λειτουργίας. Η εφαρμογή τους όμως είναι περιορισμένη μόνο στα στερεά καύσιμα που περιέχουν αρκετό θείο.

Στο σχήμα 13.9 δίνεται η απομάκρυνση των SO_x με αλκαλική εξουδετέρωση τόσο με υγρή όσο και αέρια διεργασία.

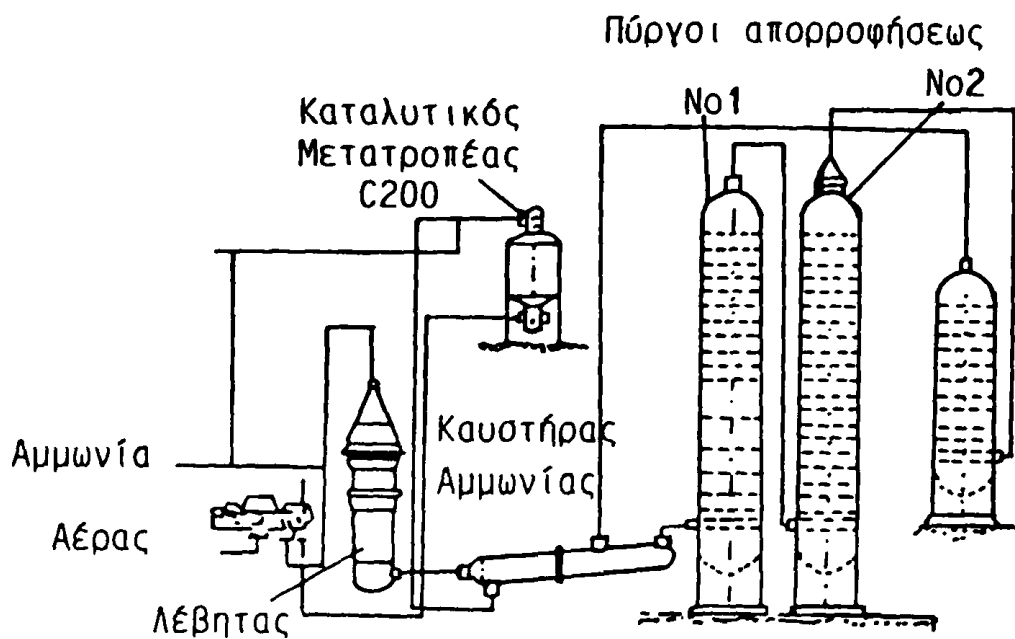
13.6.2. Έλεγχος των εκπομπών NO_x

Οι περιορισμοί των εκπομπών NO_x στην ατμόσφαιρα στηρίζεται στην αναγωγή των NO_x με αμμωνία και στην τροποποίηση των μηχανών καύσης. Οι τεχνικές αναγωγής είναι απλές ή με καταλύτη και στο τέλος οδηγούν στον σχηματισμό N_2 .

α. Μη καταλυτική αναγωγή NO_x . Η αμμωνία αναμιγνύεται με τα αερολύματα στον θάλαμο της καύσης. Οι κυριότερες αντιδράσεις είναι:



Καθοριστικοί παράγοντες για την απόδοση της μεθόδου είναι η θερμοκρασία και ο λόγος NH_3 : NO_x .

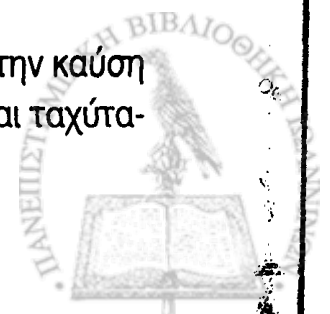


Σχήμα 13.10. Απεικόνιση μονάδας παραγωγής νιτρικού οξέος από αμμωνία με καταλυτικό μετατροπέα του NO_x σε N_2 .

β. Καταλυτική αναγωγή NO_x . Η αμμωνία αναμιγνύεται με τα αερολύματα και το μίγμα διέρχεται από θάλαμο που περιέχει καταλύτη. Ο καταλύτης είναι πεντοξειδίο του βαναδίου και ο θάλαμος λειτουργεί στους 200°C . Στο σχήμα 13.10 φαίνεται το σύστημα καταλυτικής αναγωγής των NO_x στην μονάδα παραγωγής HNO_3 της ΧΒΒΕ Α.Ε. στην Θεσσαλονίκη.

γ. Τροποποιήσεις συνθηκών καύσης.

Το NO είναι το οξείδιο που αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα από την καύση οργανικών ενώσεων (άνθρακας, πετρέλαιο) και το οποίο οξειδώνεται ταχύτα-



τα σε NO₂. Η σταθερά της αντίδρασης σχηματισμού NO:



δίνεται απο την σχέση:

$$K = \frac{P_{\text{NO}}}{(P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{X}{(\alpha/(\alpha+\beta)-\chi/2)^{1/2} (\beta/(\alpha+\beta)-\chi/2)^{1/2}} \quad (13-12)$$

όπου X - συγκέντρωση του σχηματισθέντος NO

α,β - αναλογία μίγματος N₂ και O₂ κατά την καύση (N₂:O₂ = α:β).

Στον πίνακα 13.3 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών του X για διάφορες αναλογίες α: β.

Πίνακας 13.3. Συγκέντρωση ισορροπίας NO (mg/L) για διάφορους λόγους N₂:O₂ = α: β.

| T°K | x _{NO} σε α/β = 4 | α/β = 40 | x ₄ /x ₄₀ |
|------|----------------------------|----------|---------------------------------|
| 1000 | 34 | 13,2 | 2,56 |
| 1400 | 770 | 298 | 2,58 |
| 2000 | 7.850 | 2.950 | 2,66 |
| 2000 | 7.850 | 2.950 | 2,66 |
| 3000 | 45.000 | 15.200 | 2,95 |
| 4000 | 100.000 | 290.000 | 3,45 |

Από τον πίνακα παρατηρούμε ότι η παραγωγή NO αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας και της παροχής οξυγόνου, Η ταχύτητα όμως σχηματισμού NO μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (πίνακας 13.4). Έτσι εύκολο συνάγεται το συμπέρασμα ότι η έκλυση NO στην ατμόσφαιρα μπορεί να περιοριστεί όταν ελέγχεται η μέγιστη θερμοκρασία καύσης, η περίσσεια οξυγόνου (αέρα) και ο χρόνος παραμονής στον θάλαμο της καύσης.

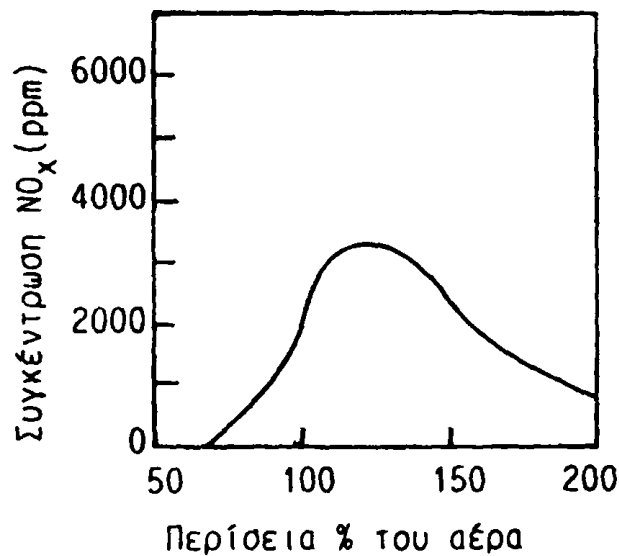


Πίνακας 13.4. Χρόνος σχηματισμού NO σε μίγμα $N_2:O_2 = 75:3$.

| Θερμοκρασία ($^{\circ}K$) | Χρόνος (sec) για σχηματισμό 500mg/L | Συγκέντρωση ισορροπίας (mg/L) |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1300 | 1370 | 550 |
| 1500 | 16,2 | 1380 |
| 1700 | 1,1 | 2600 |
| 2000 | 0,117 | 4150 |

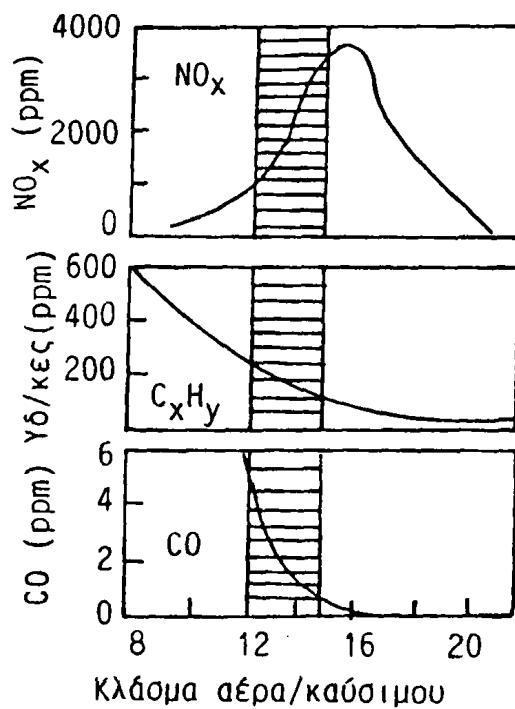
Με βάση τις παραπάνω αρχές έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι περιορισμού του σχηματισμού NO κατά την καύση:

- Καύση με μικρή περίσσεια οξυγόνου. Όπως προαναφέρθηκε η περίσσεια οξυγόνου προκαλεί αύξηση στην εκπομπή των NOx, όπως φαίνεται και στο σχήμα 13-11.



Σχήμα 13.11. Σχηματισμός NOx κατά την καύση με περίσσεια οξυγόνου.

Ο περιορισμός όμως της περίσσειας του αέρα κατά την καύση ενώ μειώνει τον σχηματισμό NO_x μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση των οργανικών ουσιών και στον σχηματισμό CO . Έτσι είναι απαραίτητο να βρεθούν άλλοι τρόποι απομάκρυνσης των άκαυστων ενώσεων. Το πρόβλημα αυτό είναι αρκετά δύσκολο να λυθεί στους κινητήρες των αυτοκινήτων. Στο σχήμα 13.12 φαίνεται η παραγωγή άκαυστων υδρογονανθράκων, CO και NO σαν συνάρτηση του λόγου αέρα προς καύσιμο στους κινητήρες των αυτοκινήτων.



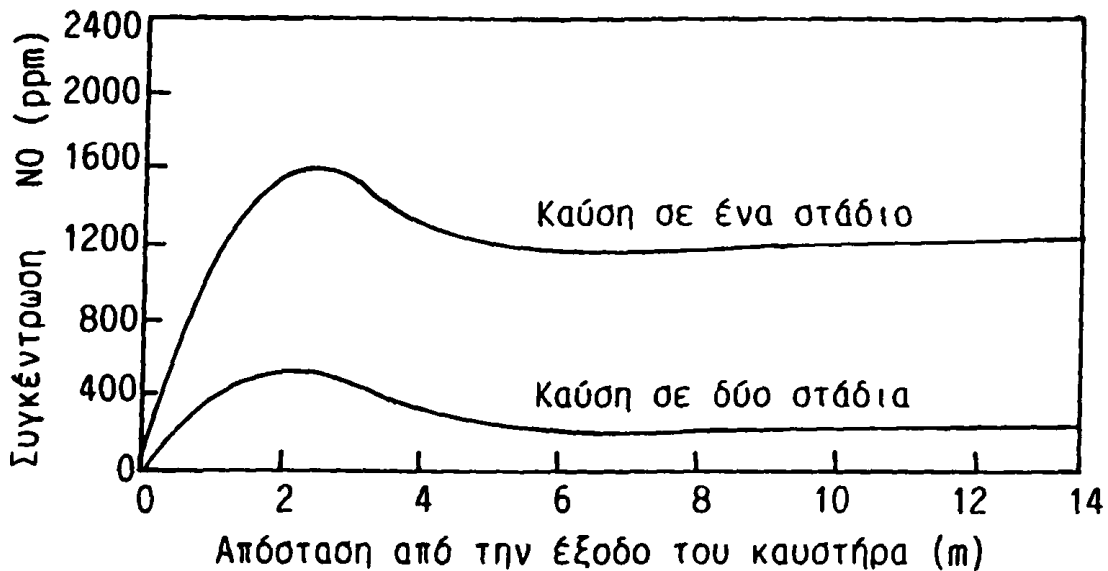
Σχήμα 13.12. Σχηματισμός C_xH_y , CO και NO_x σαν συνάρτηση του λόγου αέρα/καυσίμου.

Παρατηρούμε ότι στις περιοχές του λόγου αέρα-καυσίμου όπου παρατηρείται μείωση των άκαυστων υδρογονανθράκων και του CO έχουμε την μέγιστη παραγωγή NO_x και αντίστροφα. Το πρόβλημα αυτό σήμερα αντιμετωπίζεται με την τροποποίηση των κινητήρων και χρήση καταλυτών κατά την καύση.

- Καύση σε δύο στάδια. Κατά την μέθοδο αυτή διοχετεύεται στον καυστήρα το



95% του απαιτούμενου αέρα για την καύση ενώ το υπόλοιπο 5% διοχετεύεται στα προϊόντα καύσης, ώστε να ολοκληρωθεί η οξειδωσή τους. Έτσι μειώνονται τα σχηματιζόμενα NOx κατά 30% σε σχέση με την καύση ενός σταδίου (σχήμα 13.13).



Σχήμα 13.13. Μείωση του NO κατά την καύση σε δύο στάδια.

- Τροποποίηση του κινητήρα και χρήση καταλύτη. Η τροποποίηση του κινητήρα με την μεταφορά της φλόγας στην περιφέρεια του θαλάμου, ώστε οι συνθήκες θερμοκρασίας να μη ευνοούν τον σχηματισμό NOx καθώς και η χρήση καταλύτη ώστε να αυξάνει η απόδοση καύσης των υδρογονανθράκων είναι μια νέα τεχνολογική απάντηση στο πρόβλημα εκπομπών από τα αυτοκίνητα. Όλα αυτά τα θέματα εξετάζονται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

Βιβλιογραφία

- Acres, G.J.K.**, "Catalyst Systems for Emission Control from Mater Vehicles", in "Pollution Causes, Effects and Control", ed. by M.Harrison, Royal Society of Chemistry, 1990.
- Farrauto, R.J., R.M.Heck, and B.K.Speronello**, "Environmental Catalysts", Chemical Engineering News, Sept. 7, 1992.
- Heglein, F.H.**, "Chemical Technology", Pergamon Press, 1969.
- Jorgensen S.E., and J.Johnsen**, "Principles of Environmental Science and Technology", Chapter 8, Elsevier Publ. Amsterdam and New York, 1981.
- Κουϊμπζής Θ. και Κ.Μάτης**, "Αρχές Τεχνολογίας Αντιρρύπανσης" Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1987.
- Ledbetler, J.O.**, Air Pollution, Volumes 1 and 2, Marcel Dekker 1972.
- Μαρκάτος, Ν.**, "N₂O : ένας νεαρός καταστροφέας του περιβάλλοντος", Νέα Οικολογία 98, 15, 1992.
- Prigent M. and G. de Soete**, "Nitrous Oxide N₂O in Engines Exhaust", SAE Technical Paper 890492, Detroit, 1989.
- Σδούκος Α.Θ. και Φ.Ι.Πομώνης**, "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία", Ιωάννινα 1985.
- Shreve R.N. and J.A. Brink**, "Chemical Process Industries", McGraw-Hill, 1977.



14. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΠΟ ΜΗΧΑΝΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ

14.1. Εισαγωγή

Το πρόβλημα της φυσικοχημικής ρύπανσης παρουσίασε μεγάλες εξάρσεις στην δεκαετία του 60 κυρίως σε δύο μεγάλες πόλεις των οποίων το κοινό χαρακτηριστικό ήταν η μεγάλη κυκλοφορία αυτοκινήτων, το Λονδίνο και το Los Angeles. Η συμμετοχή των αυτοκινήτων στην φωτοχημική ρύπανση των μεγαλουπόλεων φαίνεται στον πίνακα 14-1 που δείχνει ότι η παρουσία υδρογονανθράκων, NOx και CO στην ατμόσφαιρα της Δυτικής ακτής των ΗΠΑ για το 1973 οφειλόταν κατά κύριο λόγο στα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Το γεγονός αυτό δημιούργησε την ανάγκη για βελτίωση της ποιότητας του αέρα και είχε άμεσο αντίκτυπο στην τεχνολογία κινητήρων για τον περιορισμό των εκπομπών. Το 1974 μετά από τέσσερα έτη ερευνών στις ΗΠΑ που περιελάμβαναν εκτός των βιομηχανιών αυτοκινήτων και τις βιομηχανίες χημικών και πετροχημικών, οι έλεγχοι κατευθύνθηκαν σε δύο κατηγορίες. Εκείνες του σχεδιασμού και της τροποποίησης των κινητήρων σε σχέση με τις συνθήκες φόρτισης, καύσης και εκπομπής και εκείνες της χρήσης καταλυτών κατά την καύση. Έτσι άνοιξε ο δρόμος για ανάπτυξη της τεχνολογίας των καταλυτών μια μεθοδολογία που έχει γίνει αποδεκτή για την μείωση των εκπομπών του CO, των υδρογονανθράκων και των οξειδίων του αζώτου, από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν σαν καύσιμο βενζίνη. Η τεχνολογία αυτή εκτός των ΗΠΑ γρήγορα εφαρμόστηκε στην Ιαπωνία, στις χώρες της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, στην Αυστραλία, στην Ελβετία και στην Αυστρία.



ΠΙΝΑΚΑΣ 14.1. Η ρύπανση στο Los Angeles το 1973 (τόννοι/μέρα)

| Πηγές | Υδρο/κες | | NOx | | SOx | | CO | |
|-------------------|----------|-----|-----|----|-----|-----|--------|-------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B |
| Αυτοκίνητα | 1930 | 520 | 490 | - | 30 | 18 | 10.330 | 950 |
| Διύλιστήρια πετρ. | 220 | 990 | 45 | - | 45 | 810 | 170 | 1,465 |
| Διαλύτες | 495 | 20 | - | - | - | - | - | - |
| Χημικές Βιομηχ. | 55 | 20 | - | - | 65 | 25 | - | - |
| Θέρμανση | 14 | 1 | 270 | 95 | 31 | 0 | 330 | 1 |

A: Πραγματικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα

B: Μετρήσεις ρυπαντών στην ατμόσφαιρα

14.2. Εκπομπές καυσαερίων απο τα αυτοκίνητα

Τα αυτοκίνητα διακρίνονται σε δύο βασικούς τύπους ανάλογα με το είδος των καυσίμων που χρησιμοποιούν σε βενζινοκίνητα και Diesel με μηχανές εσωτερικής καύσης. Αυτοί οι τύποι των αυτοκινήτων φαίνεται ότι θα κυριαρχούν μέχρι το τέλος του αιώνα μας ενώ νέες τεχνολογικές προτάσεις προχωρούν πειραματικά όπως οι μηχανές Sterling, οι αερο-τουρμπίνες, οι περιστροφικοί κινητήρες και οι κινητήρες μπαταρίας.

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο η ατελής καύση των υδρογονανθράκων έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή CO και μια σειρά επιβλαβών οργανικών ουσιών όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες και αλδεΐδες στην ατμόσφαιρα. Οι υψηλές θερμοκρασίες για την πλήρη καύση των υδρογονανθράκων αντίθετα οδηγούν σε μεγάλες εκπομπές NOx με τα καυσαέρια. Η χρήση ενώσεων Pb ή άλλων μετάλλων για τον περιορισμό της ατελούς καύσης έχει αρχίσει να περιορίζεται σ'όλες τις χώρες λόγω της διασποράς των μετάλλων αυτών.

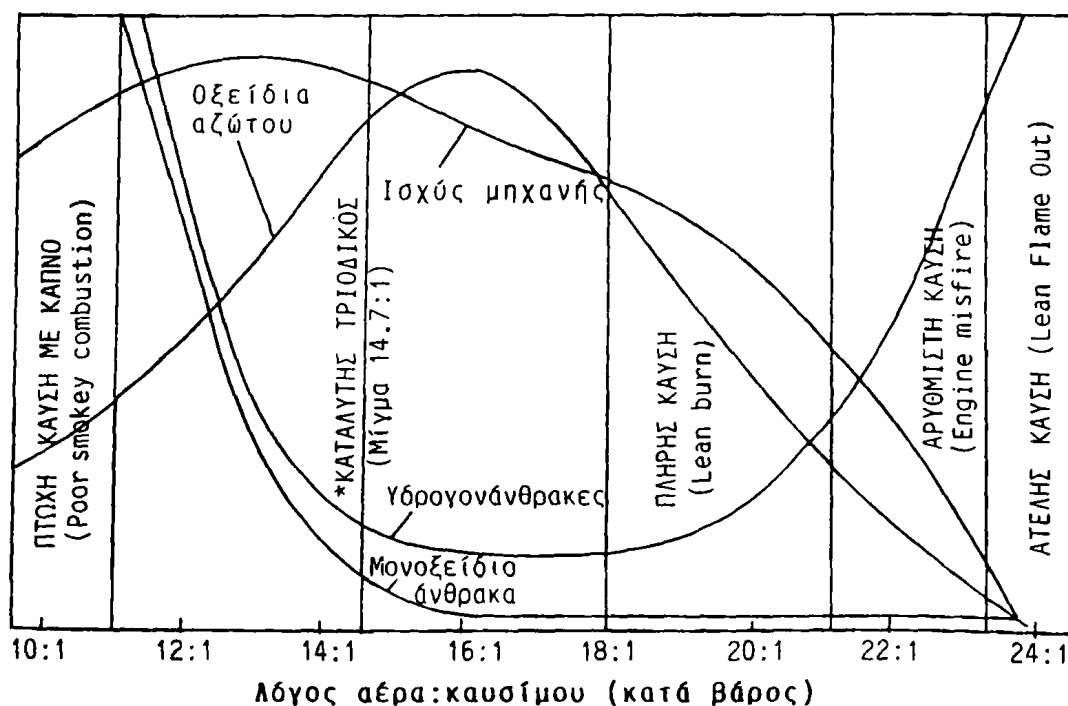
Η επίδραση του λόγου αέρα/καυσίμου στην παραγωγή ρύπων στα καυ-



σαερία των ακινήτων φαίνεται στο σχήμα 14-1.

Παρ' όλες τις επιμέρους βελτιώσεις που έγιναν απο τις βιομηχανίες αυτοκινήτων στις ΗΠΑ και την Ευρώπη, το 1983 επιβεβαιώθηκε ότι η οικονομία καυσίμων, η απόδοση των μηχανών και η μείωση των εκπομπών αερίων ρύπων δεν είναι συμβατές χωρίς την χρήση καταλυτών.

Στην περίπτωση των μηχανών Diesel όπου και το καύσιμο και η διαδικασία ανάφελξης διαφέρουν απο τις βενζινοκίνητες μηχανές τα επίπεδα των ρύπων στα καυσαερία διαφέρουν εντελώς (βλ. πίνακα 14-2).



Σχήμα 14-1. Η επίδραση του λόγου αέρα/καυσίμου στην λειτουργία των κινητήρων αυτοκινήτων.

Πίνακας 14-2. Σύγκριση των εκπομπών diesel και βενζινοκινήτων κινητήρων.

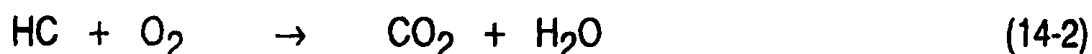
| | CO % | υδρ/κες ppm | NO ₂ ppm | SO ₂ ppm | Σωματίδια g/m ³ |
|-----------------|---------|----------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Μηχανές Diesel | 0,1 | 300 | 4000 | 200 | 0,5 |
| Βενζινοκινήτρες | 10 | 1000 | 4000 | 60 | 0,01 |

14.3. Η χρήση των καταλυτών για τον έλεγχο των εκπομπών

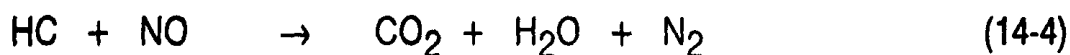
Ο ιδέες για την μετατροπή του CO, των υδρογονανθράκων και των οξειδίων του αζώτου σε ενώσεις λιγότερο επιβλαβείς για το φυσικό περιβάλλον όπως N₂, H₂O και CO₂ είχαν δοκιμασθεί και επιτύχει πολύ πριν χρειαστεί να εφαρμοσθούν στα σύγχρονα αυτοκίνητα.

Οι βασικές αντιδράσεις κατάλυσης των καυσαερίων των αυτοκινήτων είναι:

α) Οξειδωτικές αντιδράσεις



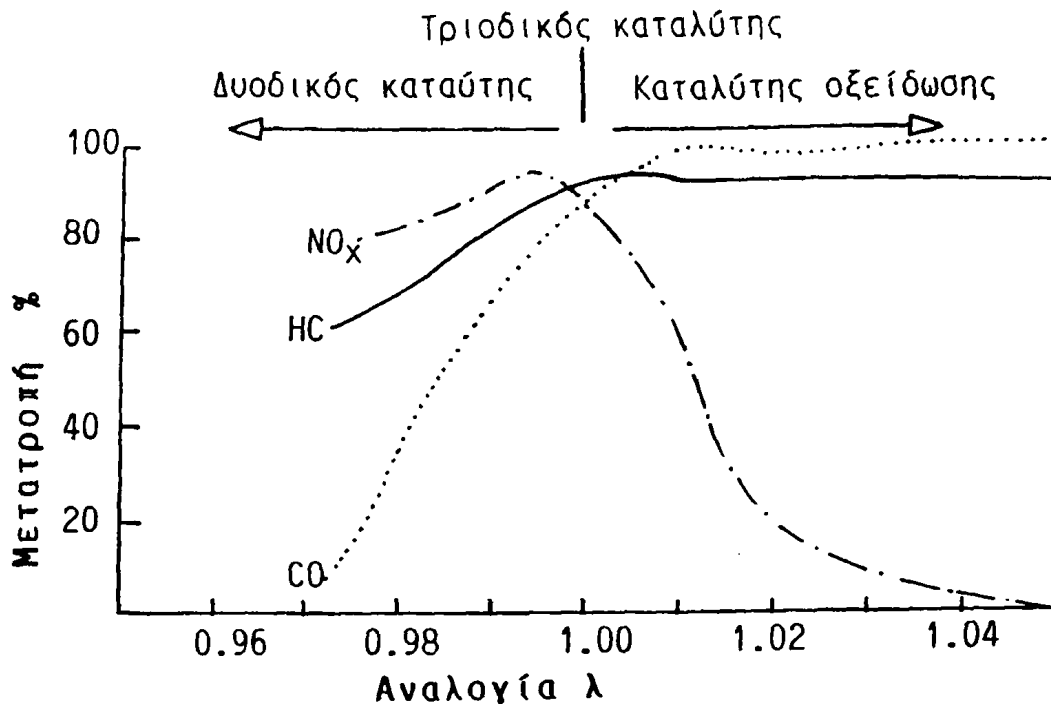
β) Αναγωγικές αντιδράσεις



Οι απαντήσεις από την χρήση των καταλυτικών μετατροπέων στα καυσαέρια των αυτοκινήτων ήταν η γρήγορη μετατροπή των περιεχομένων ρύπων, αλλαγή στην θερμοκρασία των καυσαερίων καθώς και στον όγκο αυτών. Επιπλέον πρέπει να προβλέπεται έλεγχος των ενώσεων που προκύπτουν ευτερογενώς από την κατάλυση όπως NH₃, H₂S και N₂O και τέλος προστασία του καταλύτη από ενώσεις που προκαλούν την "δηλητηρίαση" του όπως μόλυβδος και φωσφόρος.

Στο σχήμα 14-2 δίνεται ένας συνδυασμός τύπων καταλυτών και η μετατροπή που προκαλούν στα καυσαέρια των κινητήρων.



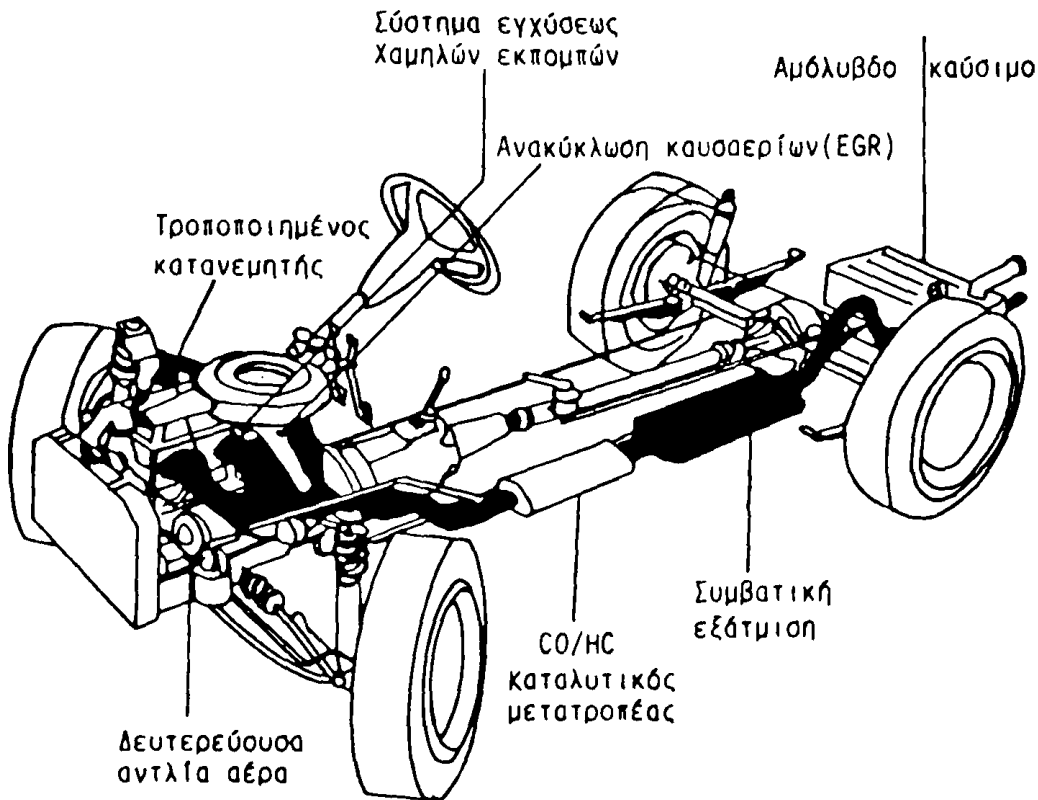


Σχήμα 14-2. Η επίδραση της στοιχειομετρίας των καυσαερίων στον βαθμό μετατροπής τους από ένα καταλύτη Ροδίου/Λευκόχρυσου (Ro/Pt).

14.3.1. Καταλύτης μετατροπής CO και υδρογονανθράκων

Όπως φαίνεται στο σχήμα 14-2 οι καταλύτες οξειδωσης λειτουργούν αποτελεσματικά σε μια περιοχή λόγου αέρα/καυσίμου αφού επιτυγχάνεται μετατροπή κατά 90% περίπου για το CO και τους υδρογονάνθρακες. Υπάρχει ένα σημείο του λόγου αέρα/καυσίμου κοντά στο 1 όπου και η μετατροπή των NO_x παραμένει μεγάλη ~ 80% και η μετατροπή των υδρογονανθράκων και του CO δεν πέφτει κάτω από 80%.

Στο σχήμα 14-3 δίνεται ένα σχηματικό σύστημα καταλύτη οξειδωσης για αυτοκίνητα.



Σχήμα 14-3. Οξειδωτικός καταλύτης αυτοκινήτου.

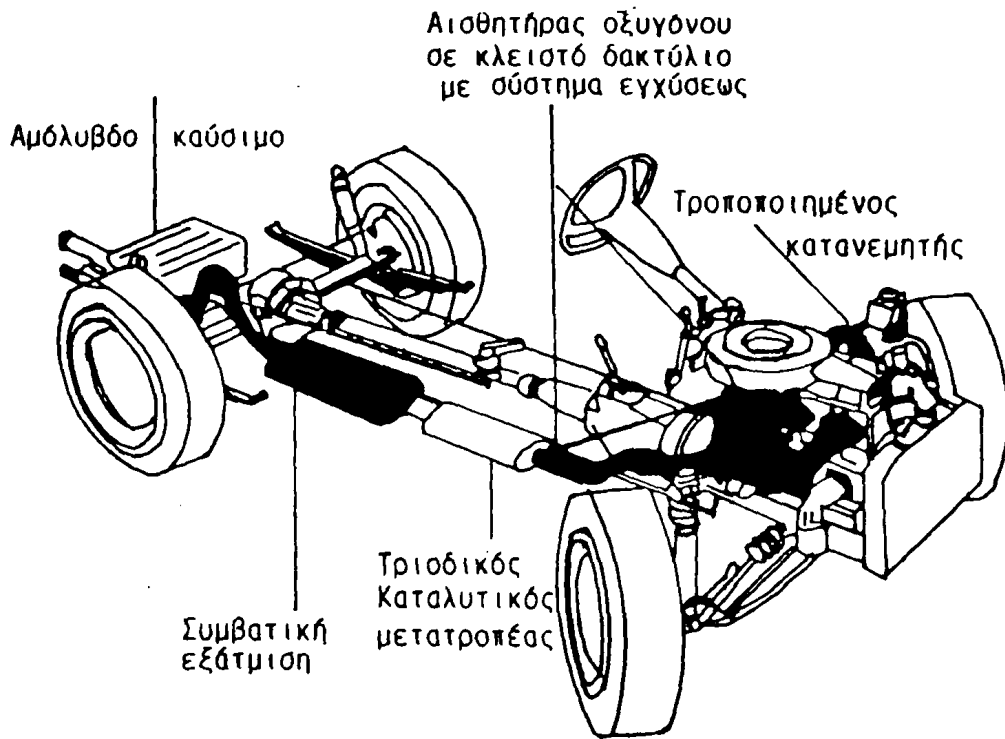
Η λειτουργία του συστήματος αυτού βελτιώνεται με την προσθήκη μικρού ρεύματος αέρα στα καυσαέρια ώστε να ολοκληρωθεί η οξείδωση τους στον καταλύτη και για τον περιορισμό των NOx μέρος των καυσαερίων επανακυκλώνεται (EGR, Exhaust gas recirculation). για να μειωθεί η περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

14.3.2. Καταλύτες δύο κλινών και τριοδικό καταλύτες

Η δυσκολία να διατηρείται η αναλογία αέρα/καυσίμου συνεχώς σταθερή και η ανάγκη για καλύτερα αποτελέσματα στις εκπομπές NOx οδήγησαν στην κατασκευή και χρήση του καταλύτη διπλής κλίνης (σχήμα 14-2). Με σκοπό να μειωθεί ο σχηματισμός NOx στην πρώτη κλίση του καταλύτη, όπου τα οξείδια του αζώτου αντιδρούν η αναλογία αέρα/καυσίμου είναι ελαφρώς μικρότερη της μονάδας (~0,995). Ένα δευτερεύον ρεύμα αέρα εισάγεται στο ρεύμα των καυσαερίων προ της δεύτερης κλίνης καταλύτη όπου ολοκληρώνεται η οξείδωση των υδρογονανθράκων και του CO κατά 90%.



Το σύστημα της διπλής κλίνης έχει πρόσφατα αντικατασταθεί από τριοδικούς καταλύτες (threeway units) (βλέπε σχήμα 14-4).



Σχήμα 14-4. Ο Τριοδικός καταλύτης (threeway units).

14.3.3. Καταλύτης για καύσεις πτωχού μίγματος (Lean Burn System).

Οι καταλύτες στα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται για συνθήκες μεγάλης περίσσειας αέρα περίπου 20/1, αέρας/καύσιμο, στον κινητήρα επιτυγχάνουν δραστική μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και οικονομία στα καύσιμα. Ένας οξειδωτικός καταλύτης τοποθετείται στην έξοδο των καυσαερίων για τον περιορισμό των εκπεμπόμενων υδρογονανθράκων.

Στον πίνακα 14-3 δίνονται τα συγκριτικά αποτελέσματα για τις εκπομπές των Ευρωπαϊκών αυτοκινήτων με και χωρίς καταλύτη.

Πίνακας 14-3. Επίπεδο εκπομπών απο μικρά αυτοκίνητα κατασκευασμένα στην ΕΟΚ με και χωρίς καταλύτη g/έλεγχο (Λειτουργία σε 15 κύκλους με κρύα μηχανή).

| Αυτοκίνητο | HC + NO _x | | NO _x | | CO | |
|-------------|----------------------|-----|-----------------|-----|----------|------|
| | Χωρίς | Με | Χωρίς | Με | Χωρίς | Με |
| | Καταλύτη | | Καταλύτη | | Καταλύτη | |
| Peugeot | 18,3 | 8,5 | 7,8 | 5,8 | 26,3 | 8,8 |
| Fiat UNO 45 | 15,2 | 4,1 | 6,2 | 2,7 | 26,7 | 9,8 |
| VW Golf C | 16,1 | 6,4 | 5,7 | 2,0 | 50,5 | 42,7 |
| Rover 213 | 12,3 | 5,2 | 3,6 | 1,4 | 46,7 | 27,5 |

Η σημασία της χρήσης των καταλυτικών μετατροπέων για τον περιορισμό των εκπομπών των υδρογονανθράκων φαίνεται απο τα αποτελέσματα επι των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (πίνακας 14-4).

Πίνακας 14-4. Εκπομπές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) απο κινητήρες αυτοκινήτων.

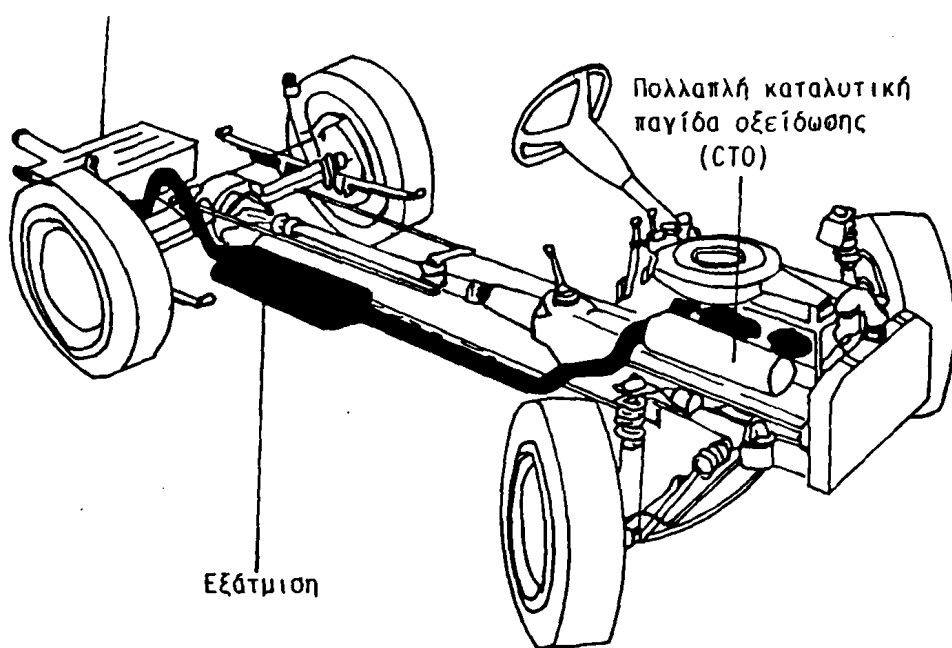
| PAHs | Εκπομπές σε ng/Kg | |
|-----------------|-------------------|-------------|
| | Χωρίς καταλύτη | Με καταλύτη |
| Φαινανθρένιο | 1,85 | 0,16 |
| Ανθρακένιο | 0,61 | 0,04 |
| Φθορανθρένιο | 2,27 | 0,23 |
| Πυρένιο | 2,91 | 1,50 |
| Πυρολένιο | 1,21 | 0,40 |
| Βενζο(α)πυρένιο | 0,94 | 0,17 |
| Βενζο(θ)πυρένιο | 2,76 | 0,41 |
| Διβένζο-πυρένιο | 0,28 | 0,23 |
| Κωρανένιο | 0,41 | 0,27 |



14.4. Εκπομπές καυσαερίων απο μηχανές καύσης diesel.

Οι μηχανές καύσης diesel εκπέμπουν γενικά σε μικρότερα επίπεδα CO και υδρογονάνθρακες σε σύγκριση με τις μηχανές καύσης βενζίνης. Οι εκπομπές όμως των αιωρούμενων σωματιδίων είναι μεγαλύτερες και εκτιμάται ότι το 40% των εκπομπών καπνού στην Μεγάλη Βρετανία και το 80% των αιωρούμενων σωματιδίων άνθρακα στην Ευρώπη προέρχεται απο τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα. Τα αιωρούμενα σωματίδια άνθρακα που προέρχονται απο ατελή καύση φέρουν ενσωματωμένα μόρια πολυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που έχουν μεταλλαξιογόνο δράση.

Τα σωματίδια του άνθρακα και όλα τα άκαυστα οργανικά συλλέγονται σε ειδικά φίλτρα και απομακρύνονται με οξείδωση οπότε το φίλτρο αναγεννάται και είναι πάλι δραστικό. Τα σωματίδια δεν οξειδώνονται πλήρως σε θερμοκρασίες κάτω των 600°C. όπου είναι η περιοχή θερμοκρασιών που επιτυγχάνεται απο τους κινητήρες diesel. Για τον λόγο αυτό στο φίλτρο ενσωματώνεται καταλύτης που προκαλεί οξείδωση των σωματιδίων σε θερμοκρασίες πλησίον των 300°C. Μια σχηματική παράσταση ενός τέτοιου συστήματος κατάλυσης δίνεται στο σχήμα 14-5. Στον πίνακα 14-5 ο βαθμός μετατροπής των εκπομπών που επιτυγχάνει το καταλυτικό σύστημα ενός Volkswagen Golf 1.6 L.



Σχήμα 14-5. Καταλυτικό σύστημα οξείδωσης diesel.

Πίνακας 14-5. Καταλυτικός έλεγχος εκπομπών diesel (mg/Kg)

| | <u>CxHy</u> | <u>CO</u> | <u>NOx</u> | <u>Σωματίδιο</u> |
|----------------|-------------|-----------|------------|------------------|
| Χωρίς καταλύτη | 0,24 | 1,01 | 0,90 | 0,23 |
| Με καταλύτη | 0,05 | 0,16 | 0,79 | 0,11 |

Βιβλιογραφία

Acres, G.J.K. , "Catalyst Systems for Emission Control from Motor Vehicles", in "Pollution Causes, Effects and Control", ed. by M.Harrison, Royal Society of Chemistry, 1990.

Browman, K.P., "Global Trends in Total Ozone", Science. 239, 48, 1988.

Μαρκάτος, Ν., "N₂O : ένας νεαρός καταστροφές του περιβάλλοντος", Νέα Οικολογία 98, 15, 1992.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



ΠΙΝΑΚΑΣ Ι. Προσδιορισμός κυριότερων παραμέτρων του πόσιμου νερού όπως καθορίστηκαν από τις Ευρωπαϊκές Κοινότητες, 30-8-1980 και σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, ΦΕΚ 53/20-2-1986.

Α. ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

| Παράμετροι | Έκφραση των αποτελεσμάτων | Ενδεικτικό επίπεδο | Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση |
|--------------|--|--------------------|-------------------------------|
| 1. Χρώμα | mg/L Pt/Co | 1 | 20 |
| 2. Θολρότητα | mg/L SiO ₂ μονάδες Jackson | 1 0,4 | 10 4 |
| 3. Οσμή | ποσοστό διαλύσεως | 0 0 | 2 μέχρι 12°C 3 μέχρι 25°C |
| 4. Γεύση | ποσοστό διαλύσεως | 0 0 | 2 μέχρι 12°C 3 μέχρι 25°C |

Β. ΦΥΣΙΚΟ-ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ (σε σχέση με τη φυσική σύσταση των νερών)

| Παράμετροι | Έκφραση των αποτελεσμάτων | Ενδεικτικό επίπεδο | Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση |
|-----------------------------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 5. Θερμοκρασία | °C | 12 | 25 |
| 6. Συγκέντρωση σε ιόντα υδρογόνου | Μονάδα pH | 6,5 < pH < 8,5 | |
| 7. Αγωγιμότητα | ms/cm έως 20°C | 400 | |
| 8. Χλώριο | mg/L Cl | 25 | |



ΠΙΝΑΚΑΣ Ι (συνέχεια)

| | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|--|------|
| 9. Θειϊκά | mg/L SO ₄ | 25 | 250 |
| 10. Πυρίτιο | mg/L SiO ₂ | | |
| 11. Ασβέστιο | mg/L Ca | 100 | |
| 12. Μαγνήσιο | mg/L Mg | 30 | 50 |
| 13. Νάτριο | mg/L Na | 20 | 175 |
| 14. Κάλιο | mg/L K | 10 | 12 |
| 15. Αργίλιο | mg/L Al | 0,05 | 0,2 |
| 16. Ξηρό υπόλειμμα | mg/L ύστερα απο ξήρανση στους 180°C | | 1500 |
| 17. Διαλελυμένο οξυγόνο | % O ₂ κορεσμού | Τιμή κορεσμού > 75% εκτός των υπογείων νερών | |

Γ. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΙΣ ΑΝΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

| Παράμετροι | Έκφραση των αποτελεσμάτων | Ενδεικτικό επίπεδο | Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση |
|---|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 18. Νιτρικά | mg/L NO ₃ | 25 | 50 |
| 19. Νιτρώδη | mg/L NO ₂ | | 0,1 |
| 20. Αμμώνιο | mg/L NH ₄ | 0,05 | 0,5 |
| 21. Άζωτο Kjeldahl (N απο NO ₂ και NO ₃ εξαιρούνται) | μg/L N | | |
| 22. Οξειδωσιμότητα (KMnO ₄) | mg/L O ₂ | 2 | 5 |
| 23. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) | mg/L C | | |
| 24. Υδροθείο | μg/L S | μη ανιχνεύσιμο οργανοληπτικά | |



ΠΙΝΑΚΑΣ Ι (συνέχεια)

| | | | |
|---|---------------------------------------|--|------|
| 25. Ύλες που εκχυλίζονται με χλωροφόρμιο | Ξηρό υπόλειμμα mg/L | 0,1 | |
| 26. Υδρογονάνθρακες διαλυμένοι ή εν γαλακτώματι (μετά απο εκχύλιση με αιθέρα). Ορυκτέλαια | mg/L | | 10 |
| 27. Φαινόλες (αριθ.φαινόλης) | mg/L C ₆ H ₅ OH | | 0,5 |
| 28. Βόριο | mg/L B | 1000 | |
| 29. Επιφανειοδραστικοί παράγοντες (αντιδρώντες στο κυανούν του μεθυλενίου) | mg/L (Lauryl sulfate) | | 200 |
| 30. Άλλες οργανοχλωριούχες ενώεις που δεν υπάγονται στην παράμετρο Νο 53 | mg/L | 1 | |
| 31. Σίδηρος | mg/L Fe | 50 | 200 |
| 32. Μαγγάνιο | mg/L Mn | 20 | 50 |
| 33. Χαλκός | mg/L Cu | 100 | |
| | | <ul style="list-style-type: none"> - στην έξοδο των εγκαταστάσεων άντλησης και/ή παρασκευής και βοηθητικών αυτών 3000 - ύστερα από 12 ώρες ηρεμίας στις σωληνώσεις και στο σημείο της θέσης διάθεσης στον καταναλωτή | |
| 34. Ψευδάργυρος | mg/L Zn | 100 | |
| | | <ul style="list-style-type: none"> - στην έξοδο των εγκαταστάσεων άντλησης και/ή παρασκευής και βοηθητικών αυτών 3000 - ύστερα από 12 ώρες ηρεμίας στις σωληνώσεις και στο σημείο της θέσης διάθεσης στον καταναλωτή | |
| 35. Φωσφόρος | mg/L P ₂ O ₅ | 400 | 5000 |



ΠΙΝΑΚΑΣ Ι (συνέχεια)

| | | |
|---------------------------------|---------|-------------|
| 36. Φθόριο 8-12°C 25-30°C | μg/L F | 1500 700 |
| 37. Κοβάλτιο | μg/L Co | |
| 38. Ύλες εν αιωρήσει | | απουσία |
| 39. Χλώριο υπολειμ. | μg/L Cl | |
| 40. Βάριο | μg/L Ba | 100 |
| 41. Αργυρος | μg/L Ag | 10 |

Δ. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

| Παράμετροι | Έκφραση των αποτελεσμάτων | Ενδεικτικό επίπεδο | Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση |
|---------------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 42. Αρσενικό | μg/L As | | 50 |
| 43. Βηρύλλιο | μg/L Be | | |
| 44. Κάδμιο | μg/L Cd | | 5 |
| 45. Κυανιούχα άλατα | μg/L CN | | |
| 46. Χρώμιο | μg/L Cr | | 50 |
| 47. Υδράργυρος | μg/L Hg | | 1 |
| 48. Νικέλιο | μg/L Ni | | 50 |
| 49. Μόλυβδος | μg/L Pb | | 50 |
| 50. Αντιμόνιο | μg/L Sb | | 10 |
| 51. Σελήνιο | μg/L Se | | 10 |
| 52. Βανάδιο | μg/L V | | |



ΠΙΝΑΚΑΣ Ι (συνέχεια)

| | | |
|---|------|-----|
| 53. Παρασιτοκτόνα και εξομοιούμενα προϊόντα*: | μg/L | |
| -ανά μεμονωμένη ουσία | | 0,1 |
| -Συνολικά | | 0,5 |

| | | |
|--|------|-----|
| 54. Αρωματικοί πολυ-κυκλικοί υδρογονάνθρακες** | μg/L | 0,2 |
|--|------|-----|

* Ως παρασιτοκτόνα και εξομοιούμενα προϊόντα νοούνται:

Τα εντομοκτόνα:

- οργανοχλωριούχες ενώσεις μεγάλου χρόνου ζωής
- οργανοφωσφορικά
- θειοκαρβαμιδικά
- ζιζανιοκτόνα
- μυκητοκτόνα
- Τα PCBs και PCTs

** - Ουσίες αναγωγής:

- φθοριοανθένιο
 - βενζο-3,4 φθοριοανθένιο
 - βενζο-11,12 φθοριοανθένιο
 - βενζο-3,4 πυρένιο
 - βενζο-1,12 πυρηλένιο
 - ινδένιο (1,2,3-cd) πυρένιο
-



ΠΙΝΑΚΑΣ Ι (συνέχεια)

Ε. ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

| Παράμετροι | Αποτελέσματα: Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση | | | |
|--|---|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| | Όγκος του δείγματος(σε ml) | Ενδεικτικό επίπεδο | Μέθοδος διηθητικών μεμβρανών | Μέθοδος πολλαπλών σωλήνων (NPP) |
| 55. Ολικά κολοβακτηριοειδή | 100 | - | 0 | NPP<1 |
| 56. Κολοβακτηριοειδή κοπράνων | 100 | - | 0 | NPP<1 |
| 57. Στρεπτόκοκκοι κοπράνων | 100 | - | 0 | NPP<1 |
| 58. Κλωστρίδια αναγωγικά θειωδών αλάτων | 20 | - | - | NPP<1 |
| | | | | |
| Παράμετροι | Αποτελέσματα | | | Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση |
| | όγκος του δείγματος(σε ml) | Ενδεικτικό επίπεδο | Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση | |
| 59. Καταμέτρηση των συνολ. βακτηριδίων για το πόσιμο νερό | 37°C | 1 | 10 | - |
| | 22°C | 1 | 100 | - |
| 60. Καταμέτρηση των συνολ.βακτηριδίων για τα συσκευασμένα νερά | 37°C | 1 | 5 | 20 |
| | 22°C | 1 | 20 | 100 |



ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ. Παράμετροι ρύπανσης και προδιαγραφές των πόσιμων και επιφανειακών νερών στις ΗΠΑ (1971).

| Παράμετροι | Επιφανειακά ύδατα | | Πόσιμο ύδωρ | |
|---|-------------------|---------------------|-------------|-----------|
| | όρια επιτρεπτά | επιθυμητά | επιτρεπτά | επιθυμητά |
| Κολοβακτηριοειδή MPN | 10.000 | <100 | | 1 |
| Κολοβακτηριοειδή κοπρανώδους προέλευσης MPN | 2.00 | <20 | | 1 |
| Ανόργανες ενώσεις(mg/L) | | | | |
| Αρσενικό As | 0,05 | 0 | 0,01 | 0,05 |
| Βάριο Ba | 1,0 | 0 | | 1,0 |
| Βόριο B | 1,0 | 0 | | 0,01 |
| Κάδμιο Cd | 0,01 | 0 | | 0,01 |
| Χρώμιο (VI) Cr | 0,05 | 0 | | 0,05 |
| Χαλκός Cu | 1,0 | ~0 | 1,0 | |
| Σίδηρος Fe | 0,3 | ~0 | 0,3 | |
| Μόλυβδος Pb | 0,05 | 0 | | 0,05 |
| Μαγγάνιο Mn | 0,05 | 0 | 0,05 | |
| Σελήνιο Se | 0,01 | 0 | | 0,01 |
| Άργυρος Ag | 0,05 | 0 | | 0,05 |
| Ψευδάργυρος Zn | 5 | ~0 | 5 | |
| Αμμωνία NH ₃ -N | 0,5 | <0,01 | | |
| Νιτρικά NO ₃ -N | 10 | ~0 | 45 | |
| Χλωριούχα Cl- | 250 | 250 | 250 | |
| Φθοριούχα F- | | | | |
| Θειικά SO ₄ | 250 | <50 | 250 | |
| Διαλ.Οξυγόνο O ₂ | 4 | σχεδόν κορεσμένο | | |
| Ολικά διαλυμένα στερεά TDS | 500 | <200 | 500 | |



ΠΙΝΑΚΑΣ II (συνέχεια)

Οργανικές ενώσεις (mg/L)

| | | | | |
|-----------|-------|---|-------|-----|
| ABS | | | 0,5 | |
| Κυανιούχα | 0,2 | 0 | 0,1 | |
| Φαινόλες | 0,001 | 0 | 0,001 | 0,2 |

Παρασποκτόνα(mg/L)

| | | | | |
|------------------------------------|-------|---|--|--|
| Adrian | 0,017 | 0 | | |
| Chlordan | 0,003 | 0 | | |
| DDT | 0,042 | 0 | | |
| Dieldrin | 0,017 | 0 | | |
| Endrin | 0,001 | 0 | | |
| Heptachlor | 0,018 | 0 | | |
| Lindane | 0,056 | 0 | | |
| Methoxychlor | 0,035 | | | |
| Toxaphen | 0,005 | 0 | | |
| 2,4,5-T + 2,4,5-TP + 2,4-D | 0,1 | 0 | | |
| Οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά | 0,1 | 0 | | |

*Clark W., W.Vliessmann, M.J.Hammer, "Water Supply and Pollution Control", Serantion, USA, 1971.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ. Προδιαγραφές πόσιμων νερών σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (International Standards for Drinking Water, WHO, Geneva, 1971).

| Χαρακτηριστικά | Μέγιστα επιθυμητά επίπεδα mg/L | Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα mg/L |
|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Ολικά στερεά | 500 | 1500 |
| Χρώμα (°H) | 5 | 50 |
| Γεύση | | - |
| Οσμή | | - |
| Χλωριούχα | 200 | 600 |
| Σίδηρος | 0,1 | 1 |
| Μαγγάνιο | 0,05 | 0,5 |
| Χαλκός | 0,05 | 1,5 |
| Ψευδάργυρος | 5 | 15 |
| Ασβέστιο | 75 | 200 |
| Μαγνήσιο | 30 | 150 |
| Θειούχα | 200 | 400 |
| Ολική σκληρότητα (CaCO ₃) | 100 | 500 |
| Νιτρικά (NO ₃) | 45 | - |
| Φαινόλες | 0,001 | 0,002 |
| Φθωριούχα | 0,6-0,8 | |
| pH | 7-8 | 6,5-9,2 |
| Αρσενικό | - | 0,05 |
| Κάδμιο | - | 0,01 |
| Χρώμιο (+6) | - | 0,05 |
| Κυανιούχα | - | 0,05 |
| Μόλυβδος | - | 0,10 |
| Υδράργυρος | - | 0,001 |
| Σελήνιο | - | 0,01 |
| Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PCBS) | - | 0,0002 |
| Ανιονικές ενώσεις | 0,02 | 1,0 |
| Ακτινοβολία σωματιδίων α | - | 3 |
| Ακτινοβολία σωματιδίων β | - | 30 |

Μικροβιολογικές προδιαγραφές του νερού (τέσσερις κατηγορίες νερού).

- 1) Στο 95% των εξετασθέντων δειγμάτων, όγκου 100ml για ένα χρόνο να μη υπάρχουν βακτήρια coliforms.
- 2) Σε κανένα δείγμα να μην υπάρχουν E.Coli (100ml)
- 3) Σε κάθε δείγμα όγκου 100ml να υπάρχουν κάτω από 10 E.Coli.
- 4) Coliform μικροοργανισμοί να μη ανιχνεύονται σε δύο διαδοχικούς ελέγχους.



ΠΙΝΑΚΑΣ IV. Πρότυπα ποιότητας γλυκών επιφανειακών νερών για υδροληψία πόσιμου νερού (Υπουργικές αποφάσεις και εγκρίσεις, ΦΕΚ 438/3-7-1991).

| Παράμετροι | Κατηγορία νερών | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | Κατηγορία A1 | | Κατηγορία A2 | | Κατηγορία A3 | |
| | Επιθυμητό όριο | Ανώτατο επιτρ.όριο | Επιθυμητό όριο | Ανώτατο επιτρ.όριο | Επιθυμητό όριο | Ανώτατο επιτρ.όριο |
| 1. pH μονάδες | 6,5-8,5 | | 5,5-9 | | 5,5-9 | |
| 2. Χρώμα, mg/L κλίμακα Pt | 10 | 20(ο) | 50 | 100(ο) | 50 | 200(ο) |
| 3. Σύνολο αιωρούμενων στερεών mg/L SS | 25 | | | | | |
| 4. Θερμοκρασία, °C | 22 | 30(ο) | 22 | 30(ο) | 22 | 30(ο) |
| 5. Αγωγιμότητα μS/cm σε 20°C | 1000 | | 1000 | | 1000 | |
| 6. Οσμή (συν/στής αραίωσης σε 25°C) | 3 | | 10 | | 20 | |
| 7. Νιτρικά, mg/L NO ₃ | 25 | 50(ο) | 50(ο) | | 50(ο) | |
| 8. φθοριούχα, mg/L F | 0,7-1 | 1,5 | 0,7-1,7 | | 0,7-1,7 | |
| 9. Διαλυμένος σίδηρος mg/L Fe | 0,1 | 0,3 | 1 | 2 | 1 | |
| 10. Μαγγάνιο, mg/L Mn | 0,5 | | 0,1 | | 1 | |
| 11. Χαλκός, mg/L Cu | 0,02 | 0,05(ο) | 0,05 | | 1 | |
| 12. Ψευδάργυρος, mg/L Zn | 0,5 | 3 | 1 | 5 | 1 | 5 |
| 13. Βόριο, mg/L B | 1 | | 1 | | 1 | |
| 14. Αρσενικό, mg/L Ag | 0,01 | 0,05 | 0,05 | | 0,05 | 0,1 |
| 15. Κάδμιο, mg/L Cd | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,005 |
| 16. Συνολικό χρώμιο, mg/L Cr | 0,05 | | 0,05 | | 0,05 | |
| 17. Μόλυβδος, mg/L Pb | 0,05 | | 0,05 | | 0,05 | |
| 18. Σελήνιο, mg/L Se | 0,01 | | 0,01 | | 0,01 | |
| 19. Υδράργυρος, mg/L Hg | 0,0005 | 0,001 | 0,0005 | 0,001 | 0,0005 | 0,001 |



ΠΙΝΑΚΑΣ IV (συνέχεια)

| | | | | | |
|--|-------|--------|--------|--------|------------|
| 20. Βάριο, mg/L Ba | | 0,1 | 1 | 1 | |
| 21. Κυανιούχα, mg/L CN | | 0,05 | 0,05 | 0,05 | |
| 22. Θειϊκά, mg/L SO ₄ | 150 | 250 | 150 | 250(o) | 150 250(o) |
| 23. Χλωριούχα, mg/L Cl | 200 | | 200 | | 200 |
| 24. Επιφανειακά ενεργές ουσίες που αντιδρούν με κυανούν του μεθυλίου, mg/L LAS | 0,2 | | 0,2 | | 0,5 |
| 25. Φωσφορικά mg/L P ₂ O ₅ | 0,4 | | 0,7 | | 0,7 |
| 26. Φαινόλες (δείκτης φαινόλης), παρανιτρονιλίνη, φαινοαντιπυρίνη, mg/L C ₆ H ₅ OH | | 0,001 | 0,001 | 0,005 | 0,001 0,1 |
| 27. Διαλυμένοι ή γαλακτοποιημένοι υδρογονάνθρακες (μετά απο εκχείλιση με πετρελαϊκό αιθέρα) mg/L | 0,05 | | 0,2 | 0,05 | 1 |
| 28. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες | | 0,0002 | | 0,0002 | 0,001 |
| 29. Σύνολο βιοκτόνων (παραθείον BBC, διελδρίνη) mg/L | 0,001 | | 0,0025 | | 0,005 |
| 30. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) mg/L O ₂ | | | | | 30 |
| 31. Διαλυμένο οξυγόνο, βαθμός κορεσμού, O ₂ | >70 | | >50 | | >30 |
| 32. Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόν (BOD ₅) mg/L O ₂ | <3 | | <5 | | <7 |
| 33. Άζωτο κατά Kjeldahl (εκτός NO ₃), mg/L N | 1 | | 2 | | 3 |
| 34. Αμμωνία, mg/L NH ₄ | 0,05 | | 1 | 1,5 | 2 4(o) |
| 35. Ουσίες που εκχειλίζονται με χλωροφόρμιο, mg/L SEC | 0,1 | | 0,2 | | 0,5 |



ΠΙΝΑΚΑΣ IV (συνέχεια)

| | | | |
|------------------------------|---------|---------|-------|
| 36. Σύνολο κολοβακτηριοειδών | | | |
| 100ml | 50 | 5000 | 50000 |
| 37. Κολοβακτηρίδια/100ml | 20 | 2000 | 20000 |
| 38. Εντερόκοκκοι/100ml | 20 | 1000 | 10000 |
| 39. Σαλμονέλλες | χωρίς | χωρίς | |
| | παρου- | παρου- | |
| | σία σε | σία σε | |
| | 5000 ml | 1000 ml | |

(ο)= Μπορεί να γίνει παρέκκλιση λόγω εξαιρετικών καιρικών ή γεωγραφικών συνθηκών



ΠΙΝΑΚΑΣ V. Πρότυπα ποιότητας νερών για κολύμβηση (Υπουργικές αποφάσεις και εγκρίσεις, ΦΕΚ 438/3-7-1986)

| Παράμετροι | Επιθυμητό όριο | Ανώτατο επιτρεπόμενο όριο |
|---|----------------|--|
| 1. Σύνολο κολοβακτηριοειδών, /100ml | 500 | 10.000 |
| 2. Κολοβακτηρίδια, /100ml | 100 | 500 |
| 3. Εντερόκοκκοι, /100ml | 100 | - |
| 4. Σαλμονέλλες, /100ml | - | 0 |
| 5. Εντεροϊοί, PFU /10 λίτρα | - | 0 |
| 6. pH μονάδες | - | 6,6-8,5 (ο) |
| 7. Χρώμα | - | - Οχι ασυνήθιστη μεταβολή χρώματος (ο) |
| 8. Ορυκτά Έλαια, mg/L | 0,3 | - Χωρίς ορατή μεμβράνη στην επιφάνεια του νερού και χωρίς οσμή |
| 9. Επιφανειακά ενεργές ουσίες που αντιδρούν με κυανούν του μεθυλίου, mg/L LAS | 0,3 | - Αφρός που δεν διαρκεί |
| 10. Φαινόλες/δείκτης φαινόλης mg/L C ₆ H ₅ OH | 0,005 | 0,05 |
| 11. Διαφάνεια, m | 5 | 2(ο) |
| 12. Διαλυμένη οξυγόνο, % της συγκέντρωσης κορεσμού O ₂ | 80-120 | |
| 13. Πισσώδη κατάλοιπα και επιπλέοντα υλικά | απουσία | |

(ο) Μπορεί να γίνει παρέκκλιση λόγω εξαιρετικών καιρικών ή γεωγραφικών συνθηκών.



ΠΙΝΑΚΑΣ VI. Πρότυπα ποιότητας γλυκών επιφανειακών νερών για την διαβίωση ψαριών (Υπουργικές αποφάσεις και εγκρίσεις, ΦΕΚ 438/3-7-1991).

| Παράμετροι | Κατηγορίες Νερών* | | | |
|--|-------------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| | Νερά Σαλμονίδων | | Νερά Κυπρινωδών | |
| | Επιθυμητό όριο | Ανώτατο επιτρ. όριο | Επιθυμητό όριο | Ανώτατο επιτρ. όριο |
| 1. Θερμοκρασία, °C | (ο)(1)(11)* | 21,5(ο)(1)(11) | 25(ο)(1)(11) | 25(ο)(1)(11) |
| 2. Διαλυμένο οξυγόνο, mg/L O ₂ | 50% δείγμ.>9 100% δείγμ.>7 | 50% >9 100%>6 | 50%>8 100%>5 | 50%>7 100%>4 |
| 3. pH μονάδες | 6,5-8,5(2) | 6-9(ο)(2) | 5,5-8,5(2) | 6-9(ο)(2) |
| 4. Αιωρούμενα στερεά, mg/L SS | 25(ο)(12) | | 25(ο)(12) | |
| 5. BOD ₅ , mg/L O ₂ | 3 | 6 | | |
| 6. Ολικός φώσφορος, mg/L P | (3)(13) | | (3)(13) | |
| 7. Νιτρώδη, mg/L NO ₂ | 0,01 | | 0,03 | |
| 8. Φαινολικές ενώσεις, mg/L C ₅ H ₆ OH | | (4)(14) | | (4)(14) |
| 9. Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες | | (5)(15) | | (5)(15) |
| 10. Ελεύθερη αμμωνία, mg/L NH ₃ | 0,005(16) | 0,025(16) | 0,005(16) | 0,025(16) |
| 11. Ολική αμμωνία, mg/L NH ₄ | 0,04(16) | 1(6)(16) | 0,2(16) | 1(6)(16) |
| 12. Ολικό υπολειμματικό χλώριο mg/L HCl | | 0,005(7)(17) | | 0,005(7)(17) |
| 13. Ολικός ψευδάργυρος, mg/L Zn | | 0,3(8)(18) | | 1,0(8)(18) |
| 14. Διαλυμένος χαλκός, mg/L Cu | 0,04(9)(19) | | 0,04(9)(19) | |

(ο) = Μπορεί να γίνει παρέκκλιση λόγω εξαιρετικών καιρικών ή γεωγραφικών συνθηκών.

* =Οι αριθμοί στις παρενθέσεις αναφέρονται σε ιδιαίτερες επεξηγήσεις-παραγράφους του Νόμου



ΠΙΝΑΚΑΣ VII. Πρότυπα ποιότητας θαλασσίων νερών για την διαβίωση, καλλιέργεια και αλιεία οστρακοειδών.

| Παράμετροι | Επιθυμητό όριο | Ανώτατο επιτρεπόμενο όριο |
|-------------------------------------|---|--|
| 1. Θερμοκρασία, °C | Φυσική νερών | -1,3ο πάνω απο τη φυσική |
| 2. pH, μονάδες | 7-8,5 | -Επιτρεπόμενη μεταβολή = 0,5 μονάδες του φυσικού pH των νερών. |
| 3. Διαλυμένο οξυγόνο % κόρου | >80% | 10-110% |
| 4. Αλατότητα, 0/00 | 12-38 0/00 | <400/00 - Η διακύμανση της αλατότητας που προκαλείται απο μια απόρριψη δεν πρέπει μέσα στα νερά οστρακοειδών που επηρεάστηκαν απ'αυτή την απόρριψη να υπερβαίνει πάνω απο 10% την αλατότητα που μετρείται στα νερά που δεν επηρεάστηκαν. |
| 5. Αιωρούμενα στερεά, mg/L SS | | - Η αύξηση της περιεκτικότητας σε αιωρούμενα στερεά που προκαλείται απο μια απόρριψη δεν πρέπει μέσα στα οστρακότροφα νερά που επηρεάστηκαν απ'αυτή την απόρριψη να υπερβαίνει το 30% την περιεκτικότητα που μετρείται μέσα στα νερά που δεν έχουν επηρεασθει. |
| 6. Χρωματισμός, mg/L, κλίμακα Pt | 10 | 100 |
| 7. Κολοβακτηριοειδή 100 ml | 70 70 300 μέσα στην σάρκα των οστρακοειδών και στο μεταξύ των θυρών υγρών στις περιπτώσεις της άμεσης κατανάλωσης των οστρακοειδών απο τον άνθρωπο | - 700 με συνθήκες καθάρσεως των οστρακοειδών μετά την αλίευσή τους σύμφωνα με το άρθρο 5, παρ.2, της Υπ.Δ/ξης αρ. Γ 1γ/6000/17-5-67. |



ΠΙΝΑΚΑΣ VII (συνέχεια)

| | |
|--|--|
| 8. Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες | <ul style="list-style-type: none">- Υδρογονάνθρακες στα νερά της κατηγορίας αυτής δεν πρέπει να διατίθενται σε ποσότητες ώστε:- να μπορούν ν' ανιχνευθούν σαν ορατός υμένας ή αποχρωματισμός της επιφάνειάς ή οσμή.- να μπορούν να δηλητηριάσουν τα εδάφιμα οστρακοειδή.- να μην σχηματίζουν αποθέσεις στις ακτές ή στο βυθό. |
| 9. Οργανοαλογόνες ουσίες | <ul style="list-style-type: none">- Η συγκέντρωση κάθε ουσίας μέσα στα νερά ή την σάρκα των οστρακοειδών δεν πρέπει να υπερβαίνει το επίπεδο που προκαλεί βλαβερές επιδράσεις στα οστρακοειδή και τις νύμφες τους. |
| 10. Μέταλλα Άργυρος, Ag Αρσενικό As Κάδμιο Cd Χρώμιο Cr Χαλκός Cu Υδράργυρος Hg Νικέλιο Ni Μόλυβδος Pb Ψευδάργυρος Zn mg/L | <ul style="list-style-type: none">- Η συγκέντρωση κάθε μετάλλου στο νερό ή στη σάρκα του οστρακοειδούς δεν πρέπει να υπερβαίνει το επίπεδο που προκαλεί βλαβερές επιδράσεις στα οστρακοειδή και τις νύμφες τους λαμβανομένων υπόψη και των αποτελεσμάτων συνέργειας επί της παρουσίας περισσότερων του ενός από τα μέταλλα που αναφέρονται |
| 12. Σαξυτοξίνη (που παράγεται από τα δινομαστιγωπά) | <ul style="list-style-type: none">- απουσία |



ΠΙΝΑΚΑΣ VIII. Συνοπτική κατάσταση υγρής βιομηχανικής ρύπανσης στην Ελλάδα
(Δ. Παπαϊωάννου, Κέντρο Μελετών Περιβάλλοντος, Προσωπική ανακοίνωση 1982).

| Νομός | Αριθμ. Ρυπογόνων μονάδων | Ημερήσια παροχή αποβλήτων m ³ /ημ. | Προϋπολογισμός συστήματος επεξ. |
|-----------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| Αττικής | 546 | 130.000 | 1.500.000.000 |
| Θεσ/νίκης | 121 | 50.000 | 500.000.000 |
| Αχαΐας | 57 | 33.500 | 325.000.000 |
| Ημαθίας | 32 | 25.500 | 274.700.000 |
| Λάρισας | 13 | 19.218 | 190.000.000 |
| Φθιώτιδας | 25 | 15.814 | 234.900.000 |
| Ηλείας | 11 | 13.895 | 145.000.000 |
| Κοζάνης | 12 | 11.000 | 100.000.000 |
| Δράμας | 12 | 8.982 | 94.600.000 |
| Ξάνθης | 24 | 7.285 | 57.150.000 |
| Καβάλας | 17 | 6.732 | 80.000.000 |
| Σερρών | 25 | 6.411 | 80.000.000 |
| Μαγνησίας | 61 | 5.223 | 52.000.000 |



ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ. Τοξικολογικές ιδιότητες των παρασιτοκτόνων

| Εμπορική ονομασία | Τοξικότητα ποντίκια (mg/Kg) | LD ₅₀ ψάρια (ppm) | Ημιπερίοδος ζωής (εβδομάδες) | Συντελεστής συσσώρευσης |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Οργανοχλωριωμένα: | | | | |
| Aldrin | 55 | 0,003 | 520 | 4444 |
| HCB | 3000 | 0,79 | 208 | 60 |
| DDT | 113 | 0,007 | 546 | 70000 |
| Dieldrin | 60 | 0,003 | >312 | 3300 |
| Endrin | 25 | 0,0002 | >624 | 1000 |
| Lindane | 106 | 0,018 | >728 | 60 |
| Οργανοφωσφορικά: | | | | |
| Azinphos-ethyl | 17,5 | 0,019 | >4 | 0 |
| Dichlorvos | 68 | 0,700 | 8 | 0 |
| Disulfoton | 7,5 | 0,040 | 2 | 0 |
| Malathion | 1375 | 0,070 | 2 | 0 |
| Parathion | 13 | 0,047 | 8 | 9 |
| Phorate | 3 | 0,0055 | 2 | 0 |
| Καρβαμιδικά: | | | | |
| Carbaryl | 675 | 2,0 | 2 | 0 |
| Carbofuran | 11 | 0,21 | 8-16 | 0 |
| Τριαζίνες: | | | | |
| Ametryn | 1100 | 3,4 | 4-12 | 0 |
| Atrazine | 2000 | 12,6 | 26-78 | 0 |
| Cyanazine | 334 | >1 | 4-8 | 0 |
| Prometon | 1750 | >1 | >104 | 0 |
| Διάφορα: | | | | |
| Dalapon | 4000 | 115 | 2-4 | 0 |
| Dicamba | 1100 | 35000 | 8-12 | 0 |
| Endothall | 80 | 1,15 | 4 | 0 |



ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ (συνέχεια)

| | | | | |
|----------------|------|------|--------|------|
| Picloram | 8200 | 2,5 | 52-78 | 0 |
| 2,4-D | 400 | 250 | 1-4 | 0 |
| 2,4,5-T | 300 | 0,5 | 1-12 | 0 |
| Alachlor | 1800 | 13,5 | 8-12 | 0 |
| Bromacil | 5200 | 75 | 40-48 | 0 |
| Captan | 9000 | 0,13 | <1 | 0 |
| Θειϊκός χαλκός | 2000 | 0,15 | μόνιμο | 0 |
| Diuron | 3400 | 4,3 | <52 | 0 |
| Ethylmercury | | | | |
| Chlorid | 37 | 1,8 | μόνιμο | 3000 |
| Pyrazon | 3300 | 40 | 4-8 | 0 |



ΠΙΝΑΚΑΣ Χ. Ανώτατα επιτρεπόμενα όρια οργανοχλωρισμένων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα (mg/Kg).

| | DDT | BHC | Aldrin | Dieldrin | Chlordane | Heptachlor | Camphchlor | Endosulfan | Endrin |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|----------|
| Βέλγιο | 1.0 | 2.0 | 0.1 | 0.1 | - | 0.05 | 0.4 | - | - |
| Βουλγαρία | 0.05-0.1 | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.5 | 0.5 | - |
| Δ.Γερμανία | 0.1-1.0 | 0.1-2.0 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.1-0.4 | 0.1-0.5 | 0 |
| Ουγγαρία | 0 | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 1.0 |
| Ιταλία | 1.0 | 2.0 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | - | - | 0.2 |
| Ολλανδία | 0.5-1.25 | 0.2-2.0 | 0.05-0.1 | 0.05-0.1 | 0.05-0.1 | 0.02-0.2 | - | - | - |
| Πολωνία | 1.0 | 2.0 | 0.01 | 0.01 | - | - | - | - | 0 |
| Σουηδία | 1.0 | 1.0 | 0.1 | - | - | - | - | - | - |
| Ελβετία | 1.0-2.0 | 0.5-2.0 | 0.02-0.05 | 0.02-0.05 | - | 0.005-0.2 | - | - | - |
| Γιουγκοσλαβία | 0.005-1.5 | 0.005-0.5 | 0.003-0.2 | 0.003-0,2 | - | 0.01 | - | - | 0 |
| Σοβιετική ένωση | 0.5 | 0-2.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - |
| Η.Π.Α. | 0.5-7.0 | 0.1-0.5 | 0.03-0.3 | 0.03-0.3 | 0.3 | 0.03-0.3 | 1.0-7.0 | - | 0.03-0.3 |
| Καναδάς | 7.0 | 10.0 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | - | - | - | - |
| Ε.Ο.Κ. | 1.0 | 2.0 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

ΠΙΝΑΚΑΣ XI. Λειτουργικά χαρακτηριστικά των διεργασιών της δραστηκής λάσπης (Μαρκαντωνάτος, 1986).

| Παραλαβή διεργασίας | Τύπος ροής | Σύστημα αερισμού | Εφαρμογές - παρατηρήσεις |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| Συμβατική | Ροή βύσματος (plug-flow) | Διάχυση αέρα, μηχανικοί αεριστήρες | -Οικιακά απόβλητα μικρής πυκνότητας ευαίσθητη σε απότομα φορτία. |
| Καθολική ανάμιξη | Καθολική ανάμιξη (Complete mix) | Διάχυση αέρα, μηχανικοί αεριστήρες | -Γενική εφαρμογή, ανθεκτική σε απότομα φορτία, χρήση επιφανειακών αεριστήρων. |
| Τμηματικός αερισμός | Ροή βύσματος | Διάχυση αέρα | -Γενική εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία αποβλήτων. |
| Τροποποιημένος αερισμός | Ροή βύσματος | Διάχυση αέρα | -Ενδιάμεσος βαθμός επεξεργασίας, όταν δεν ενοχλεί η παρουσία κυτταρικού ιστού στην τελική απορροή. |
| Επαφή-Σταθεροποίηση | Ροή βύσματος | Διάχυση αέρα, μηχανικοί αεριστήρες | -Επέκταση υφιστάμενων συστημάτων, συμπαγείς μονάδες, εύκαμπτοι. |
| Παρατεταμένος αερισμός | Καθολική ανάμιξη | Διάχυση αέρα, μηχανικοί αεριστήρες | -Μικρές κοινότητες, συμπαγείς μονάδες εύκαμπτη, επιφανειακοί αεριστήρες. |
| Διαδικασία Kraus | Ροή βύσματος | Διάχυση αέρα | -Πολύ πυκνά απόβλητα, με χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο. |
| Ταχύρρυθμος αερισμός (ψηλός ρυθμός) | Καθολική ανάμιξη | Μηχανικοί αεριστήρες | -Χρήση με στροβιλοαεριστήρες για τη μεταφορά του οξυγόνου και τον έλεγχο του μεγέθους των κροκιδών, γενική εφαρμογή. |
| Συστήματα καθαρού Οξυγόνου | Καθολική ανάμιξη με τους αντιδραστήρες σε σειρά | Μηχανικοί αεριστήρες | -Γενική εφαρμογή, χρήση όπου δεν υπάρχει αρκετή χωρητικότητα, κοντά σε οικονομικές πηγές οξυγόνου, στροβίλοι ή επιφανειακοί αεριστήρες. |
| Ροή βύσματος | Καθολική ανάμιξη | | |

ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΙΙ. Παράμετροι υπολογισμού των διαφόρων μεθόδων διεργασίας με δραστική λάσπη (Γ.Μαρκαντωνάτος, 1986).

| Παραλλαγή διεργασίας | Ηλικία λάσπης θ_c μέρες | Φορτίο λάσπης $U = \frac{F}{M} = Ls$ (KgBOD ₅ / KgMLVSS ημ.) | Φορτίο όγκου* $\frac{KgBOD_5}{m^3 \text{ δεξ.}}$ | Αιωρ. στερεά μικτού υγρού (MLSS)mg/L | Χρόνος aer. $t=V/Q$ ώρες | Ρυθμός ανακυκλοφορίας $R=Q_r/Q$ | Ελάττωση BOD ₅ % |
|---|-----------------------------------|---|---|---|--|------------------------------------|--------------------------------|
| Συμβατική | 5-15 | 0,2-0,4 | 0,3-0,6 | 1.500-3.000 | 4-8 | 0,25-0,5 | 85-95 |
| Καθολική ανάμιξη | 5-15 | 0,2-0,6 | 0,8-2,0 | 3.000-6.000 | 3-5 | 0,25-1,0 | 85-95 |
| Τμηματικός αερισμός | 5-13 | 0,2-0,4 | 0,6-1,0 | 2.000-3.500 | 3-5 | 0,25-0,75 | 85-95 |
| Τροποποιημένος αερισμός | 0,2-0,5 | 1,5-5,0 | 1,2-2,4 | 200-500 | 1,5-3 | 0,05-0,15 | 60-75 |
| Επαφή | 5-15 | 0,2-0,6 | 1,0-1,2 | (1000-3000) ¹ (4000-10000) ² | (0,5-1,0) ¹ (3-6) ² | 0,25-1,0 | 80-90 |
| Σταθεροποίηση | | | | | | | |
| Παρατεταμένος αερισμός | 20-30 | 0,05-0,15 | 0,15-0,4 | 3000-6000 | 18-36 | 0,75-1,5 | 75-95 |
| Ψηλός ρυθμός Συστήματα καθαρού O ₂ | 5-10 8-20 | 0,4-,5 0,25-1,0 | 1,5-15,0 1,5-4,0 | 4000-10000 6000-8000 | 0,5-2 1- | 1,0-5,0 0,25-0,5 | 75-90 85-95 |

*Με μικρές στρογγυλεύσεις

¹Μονάδα επαφής

²Μονάδα σταθεροποίησης στερεών

MLVSS=mixed liquor(volatile)suspended solids=(πιπτητικά) αιωρούμενα στερεά του μικτού υγρού.

MLVSS=0,5-0,8MLSS(για αστικά λύματα)

$\theta_c = X.V / X.Q =$ ηλικία λάσπης

(ή μέσος χρόνος παραμονής μικροβίων

ή χρόνος συγκρατήσεων στερεών).

X.V.: ολική δραστική βιομάζα στο σύστημα

X.Q.: ολική ποσότητα βιομάζας, που

αφήνει το σύστημα κάθε μέρα.

$L_s =$ φορτίο λάσπης

$U = (\text{Food-BOD}_5 / \text{Microorganism} \sim \text{MLVSS})$

U: μέτρο του ρυθμού χρησιμοποίησης της τροφής (BOD) από τη μονάδα της βιομάζας

Πίνακας XIII. Ανώτατες επιτρεπτές τιμές αέριων ρύπων για την Ε.Ο.Κ.

| | Καπνός [μg/m ³] | SO ₂ [μg/m ³] | NO ₂ [μg/m ³] | CO [μg/m ³] |
|---|---|--|---|--|
| | Σε 24ωρη βάση Ε.Ο.Κ. Ετος: 1 Απρ.- 31 Μαρτ. 80 | Σε 24ωρη βάση Ε.Ο.Κ. Ετος: 1 Απρ.-31 Μαρτ. 80 (0,0306 ppm) με καπνό > 40 120 (0,0358 ppm) με καπνό ≤ 40 | Σε ωριαία βάση Ε.Ο.Κ Ετος: 1 Ιαν.-31 Δεκ. 200 (0,1063 ppm) για 98% των ωριαίων τιμών | Σε 8ωρη βάση Ελλάδα 15 (13,1 ppm) |
| | Χειμώνας: 1 Οκτ.- 31 Μαρτ. 130 | Χειμώνας: 1 Οκτ.-31 Μαρτ. 130 (0,0497 ppm) με καπνό > 60 180 (0,0688 ppm) με καπνό ≤ 60 | | |
| | Ετος(*) 250 για 98% των ημερήσιων τιμών | Ετος(*) 250 (0,0955 ppm) για 98% των ημερήσιων τιμών με καπνό > 150 350 (0,1337 ppm) για 98% των ημερήσιων τιμών με καπνό ≤ 140 | | |
| Κατάσταση περιορισμών Α΄ Βαθμίδα | 400 | 400 (0,1528 ppm) | 500 (0,2658 ppm) | 25 (21,8 ppm) |
| Κατάσταση έκτακτη ανάγκης Β΄ Βαθμίδα | 600 | 500 (0,191 ppm) | 700 (0,3721 ppm) | 35 (30,6 ppm) |

(*) Δεν επιτρέπεται η υπέρβαση των τιμών αυτών για περισσότερες από 3 συνεχείς ημέρες.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ

ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟΝ ΘΕΟΔΩΡΙΩΝ
Γαρυφαλλιά 10 - Ιαδύνη Τηλ. 0651 - 77358



Copyright: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η λήψη φωτοαντιγράφων από το βιβλίο χωρίς τη γραπτή άδεια του Τμήματος Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και του συγγραφέα.

Διατίθεται και στο Βιβλιοπωλείο του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Πανεπιστημιούπολη - Δουρούτη, Ιωάννινα - Τηλ. (0651) 97122.

ΔΙΑΝΕΜΕΤΑΙ ΔΩΡΕΑΝ στους φοιτητές.

