



Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Χημική & Περιβαλλοντική Τεχνολογία

**4^η εργαστηριακή δραστηριότητα:
Προσδιορισμός BOD - COD**

Νικόλαος Γ. Σαββάκης

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

ΕΛΜΕΠΑ

Ακαδημαϊκό Έτος 2022-2023

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ – ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (BOD-COD)

- Το διαλυμένο οξυγόνο, DO (Dissolved Oxygen), είναι πιθανότατα η πιο σημαντική παράμετρος για τον χαρακτηρισμό της περιβαλλοντικής ποιότητας των υδάτων, αφού η έλλειψη οξυγόνου συνεπάγεται την κατάρρευση των υδάτινων οικοσυστημάτων και τον θάνατο των υδρόβιων οργανισμών από ασφυξία.
- Συχνά, η εμφάνιση μεγάλων αριθμών νεκρών ψαριών ή άλλων οργανισμών οφείλεται στην μείωση του διαλυμένου οξυγόνου σε μια περιοχή.
- Η περιορισμένη ανανέωση των νερών μέσω των θαλάσσιων ρευμάτων, η ύπαρξη μεγάλου οργανικού φορτίου από απόβλητα, η εμφάνιση ευτροφικών φαινομένων είναι οι συνηθέστερες αιτίες για την μείωση των συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό.

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Όταν βιοαποικοδομήσιμη οργανική ύλη απορρίπτεται σε έναν υδάτινο αποδέκτη (π.χ. ποτάμι, θάλασσα), οι μικροοργανισμοί (βακτήρια) τρέφονται από την οργανική ύλη, διασπώντας την σε απλούστερες οργανικές και ανόργανες ενώσεις.



1. οργανική ύλη + O_2 $\xrightarrow{\mu/o}$ $CO_2 + H_2O +$ νέα κύτταρα + σταθερά προϊόντα (NO_3, PO_4, SO_4)
2. οργανική ύλη $\xrightarrow{\mu/o}$ $CO_2 + CH_4 +$ νέα κύτταρα + ασταθή προϊόντα (H_2S, NH_4)

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Τα αστικά λύματα περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού φορτίου και η μη αποτελεσματική επεξεργασία οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων οργανικού C, N, P:

- Το διαλυμένο οξυγόνο καταναλώνεται για την αποδόμηση οργανικής ύλης βιολογικής προέλευσης.
- Το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνιακά ιόντα τα οποία είναι άμεσα διαθέσιμα για **νιτροποίηση** (μετατροπή σε νιτρικά). Η διαδικασία αυτή απαιτεί την κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων διαλυμένου οξυγόνου.
- Το άζωτο και ο φώσφορος που περιέχονται στα λύματα, (θρεπτικά συστατικά) ενεργοποιούν την παραγωγή νέας ζωντανής οργανικής ύλης η οποία μετά την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής της αποσυντίθεται καταναλώνοντας διαλυμένο οξυγόνο.

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

- ▶ Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων (είτε από φυσικές πηγές είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες) στα ύδατα (και τα απόβλητα).
- ▶ Η διοχέτευσή τους στους φυσικούς αποδέκτες σε ποσότητες μεγαλύτερες από τις κανονικές προκαλεί σημαντικά προβλήματα ρύπανσης.
- ▶ Διακρίνονται σε **βιοαποδομήσιμες** (δεσμεύουν το οξυγόνο και δημιουργούν ανοξικές συνθήκες) και **μη βιοαποδομήσιμες** (τοξικές οργανικές ενώσεις που μεταβάλλουν, ή διακόπτουν βιολογικές διεργασίες ή έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία)

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

- Οι φυσικές οργανικές ενώσεις προέρχονται από διαδικασία αποδόμησης φυτικών και ζωικών οργανισμών (χουμικά φουλβικά οξέα, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη, αμινοξέα κλπ.)
- Οι οργανικές ενώσεις ανθρωπογενούς προέλευσης (από διοχέτευση αστικών αποβλήτων, γεωργικές, βιομηχανικές δραστηριότητες κλπ.) περιλαμβάνουν: απορρυπαντικά, αλογονομένες οργανικές ενώσεις, φαινόλες, παρασιτοκτόνα, διαλύτες, χρώματα κ.α.
- Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός κάθε οργανικής ένωσης ξεχωριστά είναι ιδιαίτερα δύσκολος και δαπανηρός, λόγω της ύπαρξης μεγάλου αριθμού οργανικών συστατικών

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

► Η εκτίμηση της έκτασης και του είδους της οργανικής ρύπανσης σχετίζεται με τον προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

1. η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (**DO**)
2. το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (**BOD**)
3. το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (**COD**)
4. ο ολικός οργανικός άνθρακας (**TOC**)

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Η ποσότητα του οξυγόνου που χρειάζονται τα βακτήρια για να οξειδώσουν, υπό αερόβιες συνθήκες, τα οργανικά απόβλητα ονομάζεται **βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD)**.

Το BOD είναι η παράμετρος που μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το φορτίο των βιοδιασπώμενων οργανικών ουσιών, δηλαδή τη ρυπαντική ισχύ των οικιακών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων.

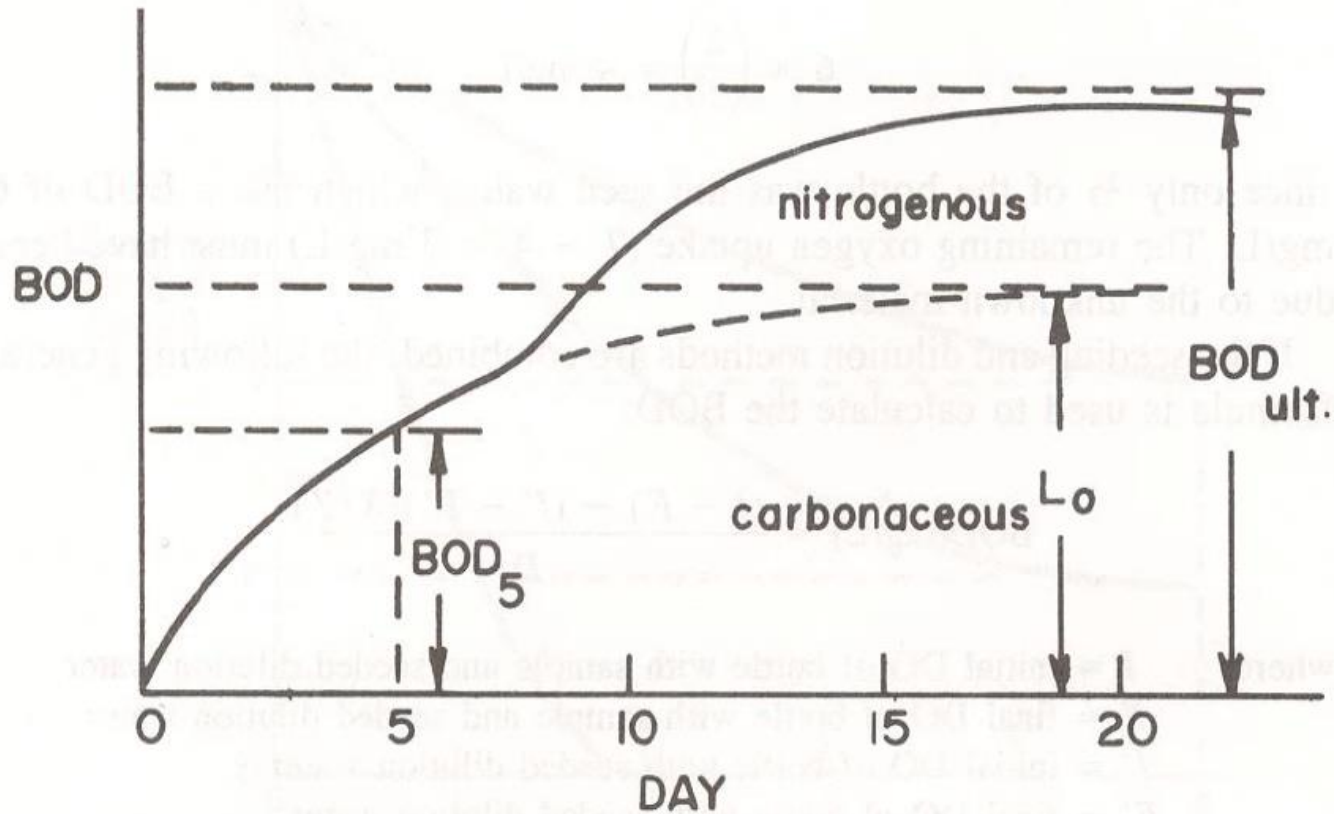
Κατ' επέκταση, μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε τις επιπτώσεις που θα έχει η απόρριψη λυμάτων και αποβλήτων στον τελικό υδάτινο αποδέκτη (π.χ. εμφάνιση ανοξίας).

Το BOD εκφράζεται σε mg O₂ ανά λίτρο (mg/L).

Μέτρηση BOD_5

- Ο προσδιορισμός της ολικής απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου για την βιοδιάσπαση (οξειδωση) όλης της οργανικής ύλης από τους μ/ο απαιτεί πειράματα μεγάλης διάρκειας (μερικών εβδομάδων).
- Πειραματικά έχει βρεθεί ότι διάρκεια επώασης του δείγματος **5 ημερών** επαρκεί για την βιοαποικοδόμηση του μεγαλύτερου μέρους του οργανικού φορτίου.
- Τυπικά αστικά λύματα: $BOD_5 \approx 70-90\% BOD_{tot}$
- Οι αζωτούχες ενώσεις αρχίζουν να αποδομούνται περίπου 10 ημέρες μετά την έναρξη της αποδόμησης ανθρακούχων ενώσεων.
- Σε 5 ημέρες οξειδώνεται το 70-90% του βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου ενώ σε 20 ημέρες το 96-99 % (BOD_{ult}).
- Επιλέγοντας το χρόνο 5 ημερών παρέχεται μια ενδεικτική μονάδα για την ποιότητα νερού.

Μέτρηση BOD₅



Καμπύλη μέτρησης BOD και BOD_{ult}

Μέτρηση BOD₅

Ο ρυθμός αποικοδόμησης των οργανικών λυμάτων – αποβλήτων θεωρείται πως είναι ανάλογος της ποσότητάς τους.

Εάν ορίσουμε ως L_t την απαίτηση σε οξυγόνο που έχουν τα απόβλητα σε χρόνο t , και θεωρώντας την αντίδραση ως 1ης τάξης, τότε:

$$\frac{dL_t}{dt} = -k L_t \quad \text{Εξίσωση 1}$$

όπου k : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης κατανάλωσης οξυγόνου (χρόνος⁻¹)

Η λύση της Εξίσωσης 1 δίνει: $L_t = L_0 e^{-kt}$ Εξίσωση 2

όπου L_0 η συνολική ποσότητα σε διαλυμένο οξυγόνο που απαιτείται για την οξειδωση όλων των ενώσεων οργανικού άνθρακα προς CO_2 και H_2O .

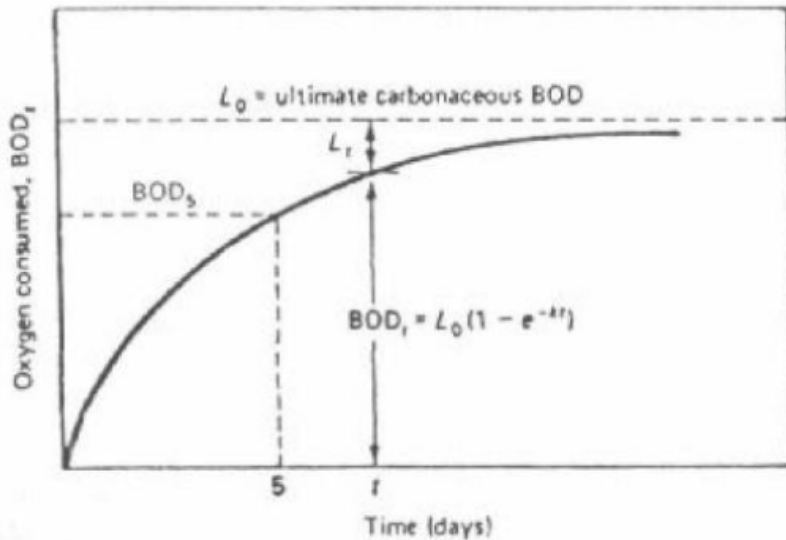
Το L_0 θα ισούται με το άθροισμα της ποσότητας του οξυγόνου που καταναλώθηκε από το απόβλητο τις πρώτες t ημέρες, BOD_t και της ποσότητας του οξυγόνου που μένει να καταναλωθεί μετά τις t ημέρες.

$$L_0 = \text{BOD}_t + L_t \quad \text{Εξίσωση 3}$$

Από τις εξισώσεις 3 και 2 προκύπτει:

$$\text{BOD}_t = L_0 (1 - e^{-kt}) \quad \text{Εξίσωση 4}$$

Γραφική παράσταση της εξίσωσης $BOD_t = L_0(1 - e^{-kt})$



Η σταθερά k είναι ενδεικτική του ρυθμού αποικοδόμησης του αποβλήτου.

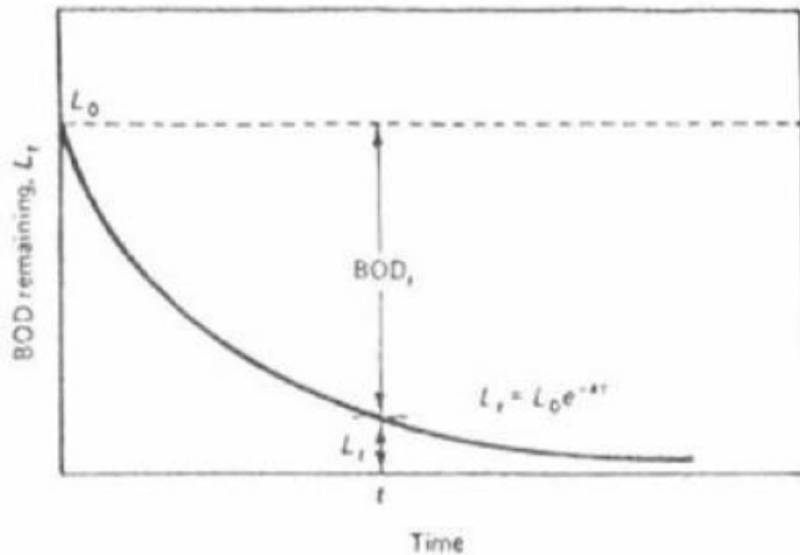
Εξαρτάται από:

- τη φύση των αποβλήτων (σάκχαρα, άμυλο vs κυτταρίνη)
- Θερμοκρασία $k = k_{20}\theta^{(T-20)}$

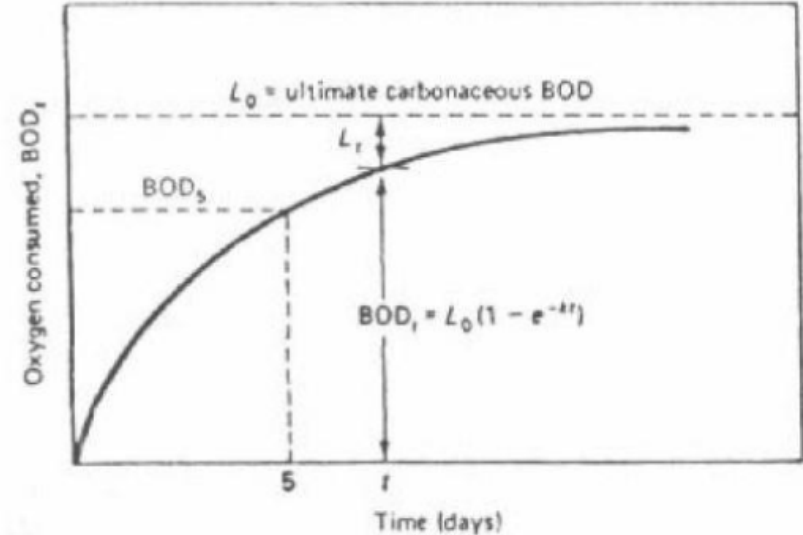
Είδος αποβλήτου	k (ημέρα ⁻¹) – 20°C
Ακατέργαστο απόβλητο	0,35–0,70
Επεξεργασμένο απόβλητο	0,10–0,25
Ρυπασμένα νερά ποταμού	0,10–0,25

Γραφικές παραστάσεις των Εξισώσεων 3 και 4

$$L_0 = BOD_t + L_t$$



$$BOD_t = L_0(1 - e^{-kt})$$



Είδος αποβλήτου	k (ημέρα ⁻¹)
Ακατέργαστο απόβλητο	0,35–0,70
Επεξεργασμένο απόβλητο	0,10–0,25
Ρυπασμένα νερά ποταμού	0,10–0,25

Η σταθερά k είναι ενδεικτική του ρυθμού αποικοδόμησης του αποβλήτου
Εξαρτάται από:

- τη φύση των αποβλήτων (σάκχαρα, άμυλο vs κυτταρίνης)
- Θερμοκρασία $k = k_{20} \theta^{(T-20)}$

Το BOD είναι από τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους δείκτες ποιότητας των αποβλήτων αλλά επηρεάζεται από μια σειρά παραμέτρων:

- είδος και πληθυσμός μικροοργανισμών,
- φύση οργανικών ουσιών,
- συνυπάρχουσες ουσίες,
- ποσότητα και είδος θρεπτικών συστατικών,
- αρχική συγκέντρωση οξυγόνου,
- σταθερότητα ή τυχόν διακυμάνσεις θερμοκρασίας κλπ)

που κάνουν τον δείκτη ευαίσθητο σε σφάλματα για την αποφυγή των οποίων χρειάζεται προσοχή, εξάσκηση και πιστή τήρηση της ίδιας διαδικασίας για όλα τα δείγματα, τυφλά κλπ.

Η παρουσία τοξικών ουσιών (π.χ. βαρέων μετάλλων) παρακωλύει τον προσδιορισμό γιατί καταστρέφεται η μικροβιακή πανίδα.



Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

- Πολλές οργανικές ενώσεις, όπως η κυτταρίνη, οι φαινόλες, το ταννικό οξύ, κτλ., είναι ανθεκτικές στην βιοαποικοδόμηση.
- Άλλες οργανικές ενώσεις (π.χ. παρασιτοκτόνα) δεν βιοαποικοδομούνται διότι είναι τοξικές για τους μ/ο.
- Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι μια παράμετρος που δεν εξαρτάται ούτε από την ικανότητα των μ/ο να αποικοδομούν την οργανική ύλη, ούτε από φύση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα-απόβλητα.

COD vs BOD

- Η μέτρηση του COD είναι πιο γρήγορη από τη μέτρηση του BOD.
- Μας δίνει πληροφορίες για τη συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων, χωρίς να γίνεται διάκριση μεταξύ των βιοαποικοδομήσιμων και μη ενώσεων.
- Δεν μας δίνει πληροφορίες για την ταχύτητα αποικοδόμησης των ενώσεων.
- $COD > BOD$
- Όταν στο λύμα-απόβλητο περιέχονται μόνο ευκόλως βιοδιασπώμενες ενώσεις, τότε $COD \approx BOD$.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD₅

προσδιορίζεται με διάφορες μεθόδους:

- **Ηλεκτροχημική:** προσδιορίζεται η ελάττωση οξυγόνου απευθείας στη φιάλη δείγματος με ηλεκτρόδιο οξυγόνου. Λαμβάνονται καμπύλες DO και μετατρέπονται σε καμπύλες BOD
- **Βαρομετρική:** βασίζεται στην υποπίεση που δημιουργείται στην ειδική φιάλη από την κατανάλωση οξυγόνου. Για ορισμένη ποσότητα δείγματος η ένδειξη δίνει τιμές BOD.
- **Μέθοδος αραιώσης:** το δείγμα αραιώνεται με αποσταγμένο νερό εμπλουτισμένο με οξυγόνο ανάλογα με το βαθμό ρύπανσης. Το δείγμα εμβολιάζεται με κατάλληλο μικροβιακό πληθυσμό αν το δείγμα είναι φτωχό σε μικροοργανισμούς.

Φιάλες BOD



Τα δείγματα συλλέγονται σε ειδικές φιάλες, συνήθως 300 mL.

Γεμίζονται πλήρως, πωματίζονται και το BOD προσδιορίζεται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα

Μέτρηση BOD₅



- Μέτρηση $DO_{in}(t=0)$ και $DO_f(t=5)$ (μέθοδος Winkler).
- Συνθήκες: 20 °C, σκοτάδι (περιορισμός φωτοσύνθεσης), αεροστεγής πωματισμός (περιορισμός της διάχυσης O_2 από την ατμόσφαιρα).
- Επειδή οι τιμές του BOD στα οικιακά λύματα είναι μερικές εκατοντάδες mg/L και ο κορεσμός DO στο νερό στους 20 °C είναι 9,1 mg/L, απαιτείται **αραίωση** του δείγματος.



Μέτρηση BOD₅

- ▶ το δείγμα αραιώνεται με αποσταγμένο νερό εμπλουτισμένο με οξυγόνο (ανάλογα με το βαθμό ρύπανσης) μετράται το διαλυμένο οξυγόνο, επωάζεται για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα (για 5 ημέρες στους 20 °C) και ξαναμετράται το διαλυμένο οξυγόνο.
- ▶ **αν απαιτείται** εμβολιάζεται με μικροοργανισμούς και θρεπτικά συστατικά.
- ▶ Ο υπολογισμός του BOD γίνεται με βάση τη σχέση:

$$BOD_5 = \frac{(DO_{in} - DO_f)}{A}$$

$$A = \frac{V_{αποβλήτου}}{V_{αποβλ.} + V_{νερού\ αραίωσης}}$$

Συντελεστής Αραίωσης P ή A

Μέτρηση BOD₅

χωρίς αραίωση

$$BOD_5 = DO_{\text{αρχ.}\Delta} - DO_{\text{τελ.}\Delta}$$

με αραίωση του δείγματος

$$BOD_5 = \frac{DO_{\text{αρχ.}} - DO_{\text{τελ.}}}{P}$$

με αραίωση του δείγματος και εμβολιασμό του νερού αραίωσης

$$BOD_5 = \frac{(DO_{\text{αρχ.}\Delta} - DO_{\text{τελ.}\Delta}) - (DO_{\text{αρχ.}\dots N} - DO_{\text{τελ.}\dots N})(1 - P)}{P}$$

P = Συντελεστής Αραίωσης = Όγκος Δείγματος / Όγκος Δείγματος + Όγκος Νερού Αραίωσης

DO_{αρχ.Δ} = αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στη φιάλη με δείγμα και νερό αραίωσης

DO_{τελ.Δ} = τελική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στη φιάλη με το δείγμα και νερό το αραίωσης

DO_{αρχ.Ν} = αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στη φιάλη με νερό αραίωσης μόνο

DO_{τελ.Ν} = τελική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στη φιάλη με νερό αραίωσης

Άσκηση - Μέτρηση BOD₅

- Σε δοκιμή για τον προσδιορισμό BOD αποβλήτου προέκυψαν οι ακόλουθες μετρήσεις:

Θερμοκρασία δείγματος = 20 °C

Αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου = 9,2mg/L

Αραίωση σε αναλογία 1:30 με νερό που περιέχει μικροοργανισμούς

Τελική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στη φιάλη του νερού αραίωσης = 8mg/L

Τελική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στη φιάλη του δείγματος με το νερό αραίωσης = 2mg/L

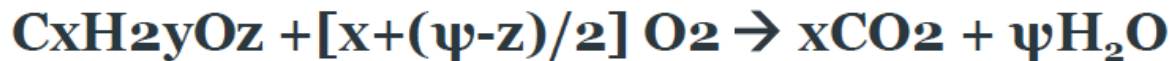
Όγκος φιάλης BOD = 300mL

- Να προσδιορίσετε το BOD αποβλήτου

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ COD

Αρχή της μεθόδου:

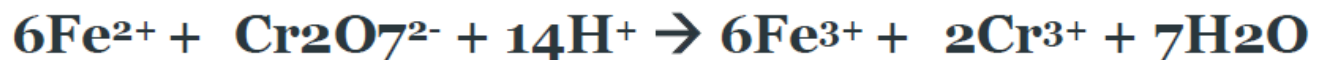
Μια οργανική ένωση του τύπου $C_xH_{2y}O_z$ θα οξειδωθεί με οξυγόνο προς CO_2 και H_2O κατά την αντίδραση:



Το $K_2Cr_2O_7$ δρα ως οξειδωτικό σύμφωνα με την αντίδραση:



Το δείγμα ζέεται με μείγμα γνωστής ποσότητας διχρωμικού καλίου και θειϊκού οξέος. Η περίσσεια του διχρωμικού καλίου προσδιορίζεται ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα $Fe(II)$:



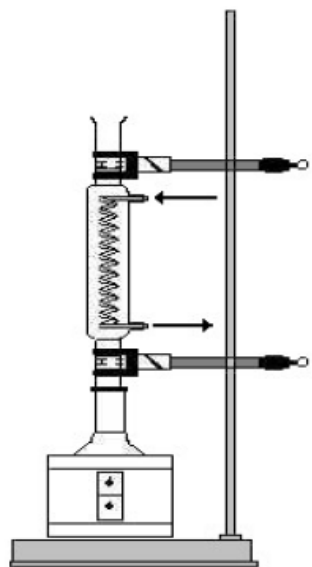
Η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται είναι ανάλογη με την ποσότητα των οργανικών ενώσεων.

Παρεμποδίσεις

- Δεν οξειδώνονται πλήρως οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και η πυριδίνη.
- Με την προσθήκη καταλύτη (Ag_2SO_4) έχουμε πιο αποτελεσματική οξείδωση των ευθύγραμμων αλειφατικών υδρογονανθράκων. Η προσθήκη όμως αυτή δημιουργεί ιζήματα, εάν υπάρχουν ιόντα χλωρίου, βρωμίου ή ιωδίου.
- Οι ευθύγραμμες αλκοόλες και τα οξέα επίσης οξειδώνονται αποτελεσματικά με την παρουσία του καταλύτη αυτού αλλά οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες εξακολουθούν να μην προσβάλλονται (βενζόλιο, τολουόλιο).
- Τα χλωριόντα παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό σύμφωνα με την αντίδραση:
$$6\text{Cl}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}.$$
Δεσμεύονται με την προσθήκη HgSO_4 σύμφωνα με την αντίδραση:
$$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2$$
- Τα NO_2^- αντιδρούν με το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και δίνουν τιμή C.O.D. ίση προς 1,4 mg για κάθε 1 mg των νιτρωδών. Για την αποφυγή της επίδρασης αυτής γίνεται προσθήκη σουλφαμικού οξέος ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$).

Όγκος δείγματος (ml)	Πρότυπο διάλυμα διχρωμικών (ml)	Πυκνό H_2SO_4 με Ag_2SO_4 (ml)	Βάρος $HgSO_4$ (g)	Κανονικότητα Fe (II) (N)
10	5	15	0,2	0,05
20	10	30	0,4	0,10
30	15	45	0,6	0,15
40	20	60	0,8	0,20
50	25	75	1,0	0,25

Πορεία προσδιορισμού :



1. Μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη βρασμού 20 mL δείγματος.
2. Στη συνέχεια προστίθενται 0,4 g $HgSO_4$, 1-2 τεμάχια ελαφρόπετρας ή πορώδους πορσελάνης. Η παρουσία τους ομαλοποιεί τον βρασμό.
3. Προστίθενται ακόμη 10 ml προτύπου διαλύματος 0,25 N διχρωμικού καλίου και 30 ml πυκνού H_2SO_4 , με συνεχή ανακίνηση της φιάλης.

4. Το μείγμα ζέεται 2 ώρες με κάθετο ψυκτήρα και αφήνεται να ψυχθεί.
5. Εκπλένεται ο ψυκτήρας με 20 mL απιονισμένο νερό χωρίς να απομακρυνθεί από τη συσκευή.
6. Αφού ψυχθεί η σφαιρική φιάλη, προστίθενται 10 σταγόνες δείκτη φερροΐνης και ογκομετρείται η περίσσεια του $K_2Cr_2O_7$ με πρότυπο διάλυμα $Fe(II)$ μέχρις ότου το χρώμα του δείκτη από κυανοπράσινο γίνει καστανέρυθρο.
7. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τον τυφλό προσδιορισμό, όπου αντί δείγματος χρησιμοποιούνται 20ml απεσταγμένου νερού.

Ο τελικός υπολογισμός γίνεται βάσει του τύπου
 $mg/l \text{ COD} = (V_1 - V_2) N \times 8000/V_3$

όπου:

V_1 ο όγκος (ml) του διαλύματος $Fe(II)$ που έχει καταναλωθεί για τον τυφλό προσδιορισμό,

V_2 ο όγκος του ίδιου διαλύματος που έχει καταναλωθεί για τον προσδιορισμό του δείγματος,

N η κανονικότητά του $Fe(II)$ και V_3 ο όγκος του δείγματος.

Ο αριθμός 8000 παριστά τα meq του οξυγόνου.

Για τον έλεγχο του προσδιορισμού μπορεί να παρασκευασθεί δείγμα με γνωστό COD. Συνιστάται το όξινο φθαλικό κάλιο (KHP). Θεωρητικά η τιμή του COD του είναι 1,1769 g ανά g KHP.