



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

«Οξείδωση οργανικής ύλης από εκροή βιολογικού καθαρισμού με οζόνωση, φωτοκατάλυση και ηλεκτρόλυση»

Πήττας Θοδωρής

Επιβλέπων

Καθηγητής Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Τριμελής Επιτροπή

Καθηγητής Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Επίκουρος Καθηγητής Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Επίκουρη Καθηγήτρια Βενιέρη Δανάη

Χανιά, Ιούλης 2016

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	iv
Ευχαριστίες.....	v
1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά του EfOM.....	2
1.2 Καλές και κακές πτυχές του EfOM.....	4
1.3 Η ποιότητα του EfOM στην εκροή του βιολογικώς επεξεργασμένου λύματος (BTSE).....	4
1.4 Η σύσταση της οργανικής ύλης στα υγρά απόβλητα.....	6
1.5 Οι ενώσεις του EfOM.....	7
1.5.1 Εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS, Extracellular Polymeric Substances) και διαλυτά μικροβιακά προϊόντα.....	7
1.5.2 Πρωτεΐνες.....	8
1.5.3 Υδατάνθρακες.....	8
1.5.4 Λίπη, έλαια και γράσα (FOG).....	9
1.5.5 Επιφανειοδραστικά.....	9
1.5.6 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs), φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs).....	9
1.6 Κολλοειδή και διαλυμένες ουσίες του DOC.....	10
1.6.1 Κολλοειδή.....	11
1.6.2 Χουμικές ουσίες.....	12
1.7 Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Π.Δ.Ο.).....	15
1.7.1 Η επίδραση της οξείδωσης στα βιολογικά μόρια.....	18
1.7.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης.....	19
2 Θεωρητική συγκρότηση των τεχνικών οξείδωσης.....	20
2.1 Οζόνωση.....	20
2.1.1 Η οζόνωση ως απολυμαντική τεχνική.....	20
2.1.2 Χημεία του όζοντος.....	20
2.1.3 Απολυμαντική ικανότητα του όζοντος.....	22
2.1.4 Εγκατάσταση οζόνωσης.....	24
2.1.5 Ο οξειδωτικός μηχανισμός της οζόνωσης.....	25
2.1.6 Παραπροϊόντα της οζόνωσης.....	27
2.1.7 Συζήτηση και αναφορές σε άλλες έρευνες.....	28
2.1.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της οζόνωσης.....	29
2.2 Φωτοκατάλυση TiO_2	30
2.2.1 Κατάλυση.....	30
2.2.2 Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας.....	30
2.2.3 Ομογενής και ετερογενής κατάλυση.....	30

2.2.4	Φωτοκατάλυση	31
2.2.5	Ετερογενής φωτοκατάλυση	31
2.2.6	Στερεοί φωτοκαταλύτες	32
2.2.7	Ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	33
2.2.8	Το διοξείδιο του τιτανίου	34
2.2.9	Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα	37
2.2.10	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης	39
2.3	Ηλεκτροχημική Οξείδωση	41
2.3.1	Άμεση και έμμεση ηλεκτρόλυση ρύπων	41
2.3.2	Τύποι ηλεκτροδίων ανόδου	42
2.3.3	Τύποι ηλεκτροδίων καθόδου	42
2.3.4	Η αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού	43
2.3.5	Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην άνοδο και στην κάθοδο	43
2.3.6	Boron – Doped Diamond.....	46
2.3.7	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης	49
3	Πειραματικό μέρος	50
3.1	Γενικά στοιχεία για το δείγμα.....	50
3.2	Πειράματα οζόνωσης.....	50
3.2.1	Δείγμα.....	50
3.2.2	Πειραματική διάταξη	50
3.2.3	Υλικά	52
3.2.4	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	52
3.2.5	Παράμετροι ενδιαφέροντος	52
3.3	Πειράματα Φωτοκατάλυσης	54
3.3.1	Δείγμα.....	54
3.3.2	Πειραματική διάταξη	54
3.3.3	Υλικά	55
3.3.4	Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.....	55
3.3.5	Παράμετροι ενδιαφέροντος	55
3.4	Πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης	56
3.4.1	Δείγμα.....	56
3.4.2	Πειραματική διάταξη	56
3.4.3	Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.....	57
3.4.4	Παράμετροι ενδιαφέροντος	57
3.5	Αναλυτικές μέθοδοι	58
3.5.1	Μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα.....	58
3.5.2	Μετρήσεις pH – Θερμοκρασίας – Αγωγιμότητας	58

3.5.3	Μετρήσεις COD	58
3.5.4	Απορρόφηση στα 254 nm	59
3.5.5	Τροφοδοσία εισόδου και εξόδου	59
3.5.6	Υπολειμματικό όζον.....	59
4	Αποτελέσματα.....	61
4.1	Οζόνωση.....	61
4.2	Φωτοκατάλυση.....	63
4.3	Ηλεκτροχημική οξείδωση.....	67
4.4	Σύγκριση των μεθόδων.....	69
5	Συμπεράσματα – προτάσεις.....	70
5.1	Οζόνωση.....	70
5.1.1	Συμπεράσματα για την οζόνωση	70
5.1.2	Προτάσεις για αποτελεσματικότερη οζόνωση.....	70
5.2	Φωτοκατάλυση.....	70
5.2.1	Συμπεράσματα για τη φωτοκατάλυση	70
5.2.2	Προτάσεις για πιο αποτελεσματική φωτοκατάλυση	70
5.3	Ηλεκτροχημική οξείδωση.....	71
5.3.1	Συμπεράσματα για την ηλεκτροχημική οξείδωση.....	71
5.3.2	Προτάσεις για αποτελεσματικότερη ηλεκτροχημική οξείδωση	71
5.4	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	71
	Βιβλιογραφία	72
	Παραρτήματα	77
	Λεξικό όρων	80

Περίληψη

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) είναι καινοτόμες χημικές οξειδωτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η εφαρμογή τους αποσκοπεί στην οξείδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και στην αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών (ιών, βακτηρίων).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρατηρούμε, καταγράφουμε και αποδίδουμε την επίδραση τριών οξειδωτικών διεργασιών – της οζόνωσης, της φωτοκατάλυσης με TiO_2 και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με ηλεκτρόδιο Boron – Doped Diamond (BDD) – στο οργανικό φορτίο της εκροής της βιολογικής επεξεργασίας (EfOM). Η δειγματοληψία έγινε από τη δεξαμενή της δευτεροβάθμιας καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το EfOM είναι ένα κλάσμα εκ φύσεως πολύπλοκο, καθώς αποτελείται από ενώσεις χημικής και βιολογικής προέλευσης (κυρίως κολλοειδή και διαλυτές ουσίες). Στο πρώτο κεφάλαιο, σε καθαρά θεωρητική βάση, επιχειρούμε μια ταξινόμηση των συστατικών του καθώς επίσης μελετούμε την επίδραση της οξείδωσης σε χημικές και βιολογικές ενώσεις που συναντώνται σε αυτό.

Το πειραματικό κομμάτι αφορά στην καταγραφή της επίδρασης των οξειδωτικών διεργασιών κυρίως στο κλάσμα του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC) με επιστράτευση του Αναλυτή Οργανικού Άνθρακα και οξίνιση των δειγμάτων με διάλυμα HCl 2N 1%.

Κατά την οξείδωση με όζον, πέραν του DOC – το οποίο μελετήσαμε με βάση τη δόση όζοντος και το χρόνο επαφής – ελέγξαμε την επίδραση του όζοντος σε φυσικοχημικές παραμέτρους όπως το pH, το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD, απορρόφηση στα 420 nm), θερμοκρασία, χρόνος επαφής, καθώς επίσης μελετήσαμε τη διακύμανση της απορρόφησης στα 254 nm (χρήση φασματοφωτομετρίας). Τέλος, με αναλυτικές μεθόδους (Indigo Calorimetric Method, τιτλοδότηση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N) προσδιορίσαμε το υπολειμματικό όζον και τη δόση του όζοντος. Η μέγιστη απομάκρυνση του DOC (5,34%) παρατηρήθηκε στα 10 min για υψηλή δόση όζοντος (2,05 mg/L). Για το COD η μέγιστη απομάκρυνση επετεύχθη στα 5 min (40%) για χαμηλή δόση όζοντος (0,44 mgO₃/mgDOC) και η μέγιστη απορρόφηση στα 254 nm (58,8%) μετά από 20 min οζόνωσης. Αξίζει να τονίσουμε ότι οι συγκεντρώσεις του υπολειμματικού όζοντος ήταν πολύ χαμηλές.

Στα πειράματα της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 Degussa P25 – 0,5 και 1,0 g/L – και πηγή ακτινοβολίας λάμπα UV – A. Οι παράμετροι ενδιαφέροντος ήταν το DOC, το COD και το pH σε σχέση με το χρόνο επαφής και τη συγκέντρωση του καταλύτη. Η μέγιστη απομάκρυνση των παραμέτρων DOC (36,1%) και COD (75%) επετεύχθη στα 20 min για συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L. Το pH ήταν σταθερό με το χρόνο και έγινε ελαφρώς πιο βασικό στους χρόνους που είχαμε τη μέγιστη απομάκρυνση των DOC, COD.

Κατά την οξείδωση με ηλεκτρόδιο BDD (Diacell) μελετήσαμε την επίδραση της οξείδωσης στο DOC αναφορικά με το χρόνο επαφής και την ένταση του ρεύματος. Επιπλέον, καταγράψαμε τις διακυμάνσεις στο pH και στην αγωγιμότητα. Η μέγιστη απομάκρυνση του DOC (19,1%) καταγράφηκε μετά από 6 h εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης για χαμηλές τιμές της έντασης του ρεύματος (1,14 – 1,23 A). Το pH ήταν σχετικά σταθερό, ελαφρώς βασικό και η αγωγιμότητα ελαττωνόταν με το χρόνο (737 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στις 6 h).

Εν κατακλείδι, συμπεραίνουμε ότι η φωτοκατάλυση υπερέχει έναντι των άλλων δύο διεργασιών ως προς την οξείδωση του EfOM.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω,

- τα μέλη της επιτροπής, τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, τον Επίκουρο Καθηγητή Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και την Επίκουρη Καθηγήτρια Βενιέρη Δανάη. Τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο καθώς και την υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος Κουκουράκη Ελισάβετ για τη συνεργασία και τις συμβουλές τους κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας
- τους γονείς μου, Αλέκα και Θανάση και την αδερφή μου Ελένη
- τη Μάρω, το Στέλιο, τον Άλεξ, το Νίκο, την Αλίκη, το Στάθη και τον Κώστα και όλους όσους με στήριξαν με τον ένα ή τον άλλο τρόπο όλα αυτά τα χρόνια

1 Εισαγωγή

Ο τομέας μελέτης της ρύπανσης των υγρών αποβλήτων, καθώς και της επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης αυτών, είναι μεγάλου ενδιαφέροντος τόσο από επιστημονική και τεχνική πλευρά, όσο και στην αμιγώς κοινωνική και οικονομική του διάσταση.

Στις μέρες μας, με τους σύγχρονους ρυθμούς ζωής και τη συνεχή αύξηση πληθυσμού η συσσώρευση των ρύπων είναι μεγάλη καθώς νέοι ρύποι προστίθενται στα ύδατα με συνέπεια την διαταραχή των οικοσυστημάτων και της ανθρώπινης υγείας.

Στους βιολογικούς καθαρισμούς, η δευτεροβάθμια (βιολογική) επεξεργασία είναι πολλές φορές ανεπαρκής για την αντιμετώπιση μιας ποικιλίας ενώσεων τόσο χημικής, όσο και βιολογικής προέλευσης. Ένα πρόβλημα που έχει ανακύψει τα τελευταία χρόνια είναι η επίδραση ουσιών, όπως φαρμακευτικές ουσίες και είδη προσωπικής φροντίδας, στο μεταβολισμό βιολογικών ειδών, όπως ιοί και βακτήρια, με συνέπεια να καθίστανται ανθεκτικά στις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας. Είναι, λοιπόν, επιτακτική ανάγκη τόσο ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της σύστασης των προς επεξεργασία αποβλήτων, όσο και η επιλογή και βελτιστοποίηση της εκάστοτε μεθόδου εξυγίανσης και απολύμανσης.

Το προϊόν της βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων αναφέρεται με τον όρο EfOM (Effluent Organic Matter). Ο προσδιορισμός της σύστασής του είναι δύσκολο και δαπανηρό εγχείρημα, παρουσιάζει ωστόσο μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον. Αποτελείται από απλές (χημικές ενώσεις) και πιο πολύπλοκες (βιολογικές) ενώσεις. Η επεξεργασία του γίνεται με διάφορες μεθόδους όπως η κροκίδωση – συσσωμάτωση, η χρήση μεμβρανών, η προσρόφηση και οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι σχετικά καινούριες τεχνολογίες και στηρίζονται σε δύο κύριους μηχανισμούς, την άμεση οξείδωση με το οξειδωτικό μέσο (π.χ. όζον, TiO_2) και την έμμεση οξείδωση με ισχυρά οξειδωτικά είδη (ρίζες υδροξυλίου). Γενικά, η οξείδωση είναι μια διεργασία κατά την οποία ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους σπάζουν σε απλούστερες ουσίες μικρότερου μοριακού βάρους. Στόχος είναι η δημιουργία ενός τελικού προϊόντος όσο το δυνατόν περισσότερο βιοαποδομήσιμου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήσαμε την επίδραση τριών οξειδωτικών μεθόδων : της οζόνωσης, της φωτοκατάλυσης και της ηλεκτρόλυσης. Συγκεκριμένα, μελετήσαμε τη συμπεριφορά του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) που αποτελεί κλάσμα του EfOM και εμπεριέχει ενώσεις μεγέθους κολλοειδών και διαλυτών ουσιών κατά την εφαρμογή της κάθε μεθόδου. Συμπληρωματικά, μετρήσαμε κι άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους (χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), απορρόφηση στα 254 nm, pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, χρόνος). Επιπλέον, σε καθαρά θεωρητική βάση προσπαθήσαμε να προσεγγίσουμε τη σύσταση του EfOM, διαχωρίζοντας το σε κλάσματα με βάση το μέγεθος των συστατικών του και γίνεται μια απόπειρα μελέτης της επίδρασης της οξείδωσης σε χημικές (χημικές ουσίες) και βιολογικές (πρωτεΐνες) οντότητες.

Για κάθε μέθοδο που εφαρμόσαμε, προσδιορίσαμε τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας όπως χρόνος, δόση οξειδωτικού μέσου, ένταση ηλεκτρικού ρεύματος. Τέλος, συγκρίναμε την επίδραση της κάθε μεθόδου χωριστά και ξεχωρίσαμε την πιο αποτελεσματική αναφορικά με την οξείδωση του DOC.

1.1 Γενικά χαρακτηριστικά του EfOM

Με τον όρο EfOM (Effluent Organic Matter) αναφερόμαστε στο υγρό απόβλητο της εκροής της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στους βιολογικούς καθαρισμούς. Αυτό περιλαμβάνει μια ποικιλία ενώσεων χημικής και βιολογικής προέλευσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οργανικά χημικά που είναι ανθεκτικά στη βιοδιάσπαση, καθώς και κάποιες ομάδες μικροοργανισμών, οι οποίες λόγω της αμέριστης απόθεσης χημικών (φαρμακευτικές ουσίες, ενδοκρινικοί διαταράκτες) στα οικοσυστήματα εμφανίζουν ανθεκτικότητα στις μεθόδους επεξεργασίας – έχουν αποκτήσει κάποιας μορφής ανοσία.

Ουσιώδης για την κατανόηση των αντιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων των απολυμαντικών μέσων με την οργανική και ανόργανη ύλη των υδάτων είναι η μελέτη της χημικής και βιολογικής σύστασης αυτών προκειμένου να διασφαλίζεται με επιτυχία η προσπάθεια της δημόσιας υγείας.

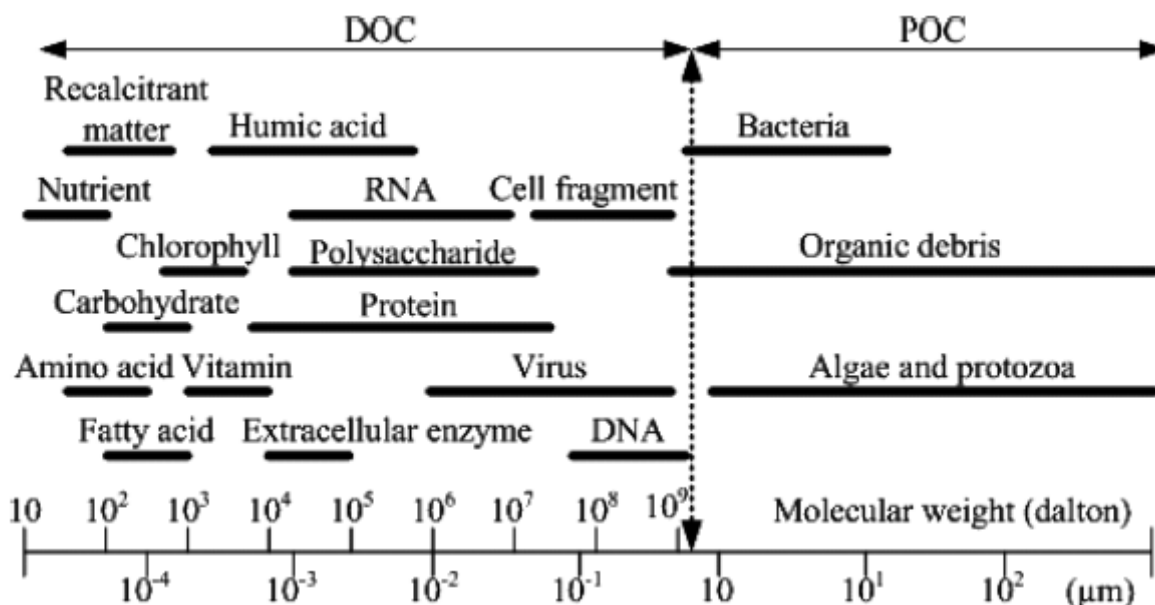
Στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα είναι αναγκαίος ο περιορισμός κάποιων θρεπτικών, όπως το άζωτο (N) και ο φωσφόρος (P), καθώς και κάποιων μικροβιολογικών παραμέτρων. Μετά από μελέτες βρέθηκε ότι η σύσταση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων είναι περίπου 50% πρωτεΐνες, 40% υδρογονάνθρακες, 10% λίπη και έλαια και ίχνη άλλων ρύπων (ποσότητες μικρογραμμαρίων στο λίτρο ή και μικρότερες), όπως επιφανειοδραστικών ενώσεων (σιλικόνες, πολυμερή). Η μικροβιακή σύσταση στα λύματα από κατοικίες είναι $10^5 - 10^8$ CFU/mL κολοβακτηρίδια, $10^3 - 10^4$ CFU/mL κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι, $10^1 - 10^3$ κύστες πρωτόζων και $10^1 - 10^2$ μέρη ιών.

Γενικώς, το EfOM χωρίζεται σε τρία μεγάλα κλάσματα με βάση την προέλευση των ουσιών που το αποτελούν :

- (1) Φυσική οργανική ύλη (NOM), προέρχεται από τις πηγές πόσιμου νερού,
- (2) σύνθετες οργανικές ενώσεις που παράγονται από οικιακές δραστηριότητες και από παραπροϊόντα της απολύμανσης κατά την επεξεργασία των λυμάτων
- (3) διαλυτά μικροβιακά προϊόντα που προκύπτουν από τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων

Τα συστατικά που απαρτίζουν το κλάσμα της τρίτης κατηγορίας αναφέρονται με τον όρο BTSE (Biologically Treated Sewage Effluent) δηλαδή εκροή βιολογικώς επεξεργασμένου λυμάτων. Αυτά αποδίδονται συνοπτικά στο παρακάτω σχήμα. Ένα μεγάλο κλάσμα του μορίου της οργανικής ύλης είναι τα αιωρούμενα στερεά (Suspended Solids), στα οποία ανήκουν ομάδες όπως πρωτόζωα, άλγη, τολύπες βακτηρίων και μονοκύτταροι οργανισμοί. Η διαλυμένη οργανική ύλη από την άλλη απαρτίζεται από ενώσεις μεγέθους μικρότερου από 0,45 μm , δηλαδή θραύσματα κυττάρων και μακρομόρια. Μπορούμε, τελικά, να περιορίσουμε τη σύσταση του EfOM σε 2 μεγάλες κατηγορίες κλασμάτων με βάση το μέγεθος των σωματιδίων :

1. Σωματίδια οργανικού άνθρακα, POC (Particulate Organic Carbon) πάνω από 0,45 μm
2. Διαλυμένος οργανικός άνθρακας, DOC (Dissolved Organic Carbon) κάτω από 0,45 μm .



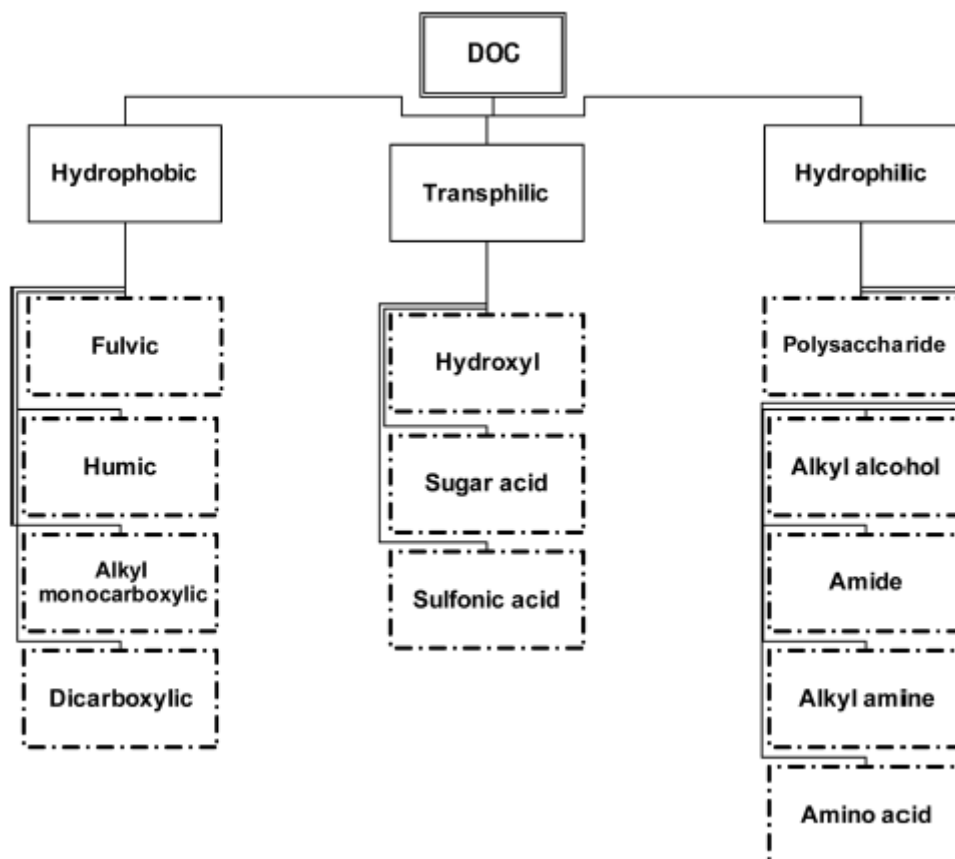
Σχήμα 1. Τυπικές οργανικές ουσίες στο BTSE και τα μεγέθη τους. (Levine et al., 1985)

Κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες εμπεριέχει τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων, όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 1.

Αναφορικά με το μέγεθος των οργανικών ρύπων στα απόβλητα έχουν γίνει πάμπολλες μελέτες. Οι Painter (1973) και Levine et al. (1985) εκτίμησαν ότι το μέγεθός τους μπορεί να είναι μικρότερο από 0,001 μm ή και μεγαλύτερο από 100 μm. Τα κύρια μακρομόρια που συναντούνται στο BTSE και συμπεριλαμβάνονται στο κλάσμα του DOC είναι πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λιπίδια, νουκλεϊκά οξέα και NOM (Levine et al, 1985). Στο EfOM, στο εύρος μάζας μορίου από 10³ έως 10⁶ Da ανήκουν χουμικές ουσίες, όπως τα χουμικά (FA) και τα φουλβικά οξέα (HA). Στο εύρος μάζας μορίου κάτω από 10³ Da ανήκουν υδρογονάνθρακες, αμινοξέα, βιταμίνες και χλωροφύλλη. Τέλος, στο BTSE συμπεριλαμβάνονται και πολύ μικρού μοριακού βάρους (M_w) χημικές ενώσεις, όπως το DDT, πολυχλωριωμένα διφαινύλια και άλλες βλαβερές για την ανθρώπινη υγεία ενώσεις.

Προκειμένου να απομακρύνουμε το κλάσμα του DOC είναι σημαντικό να εξετάσουμε την αλληλεπίδραση που έχουν τα διάφορα μεγέθη σωματιδίων μεταξύ τους αλλά και με τη μέθοδο απολύμανσης που χρησιμοποιούμε κάθε φορά. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του DOC είναι αντανάκλαση της ποιότητας του νερού και γι' αυτό το λόγο μεγάλο κομμάτι της έρευνας επικεντρώνεται στη μελέτη της σύστασής του.

Αντίθετα, στο κλάσμα του POC ανήκουν μεγαλύτερου μοριακού βάρους βιολογικά συστήματα, όπως ζωοπλαγκτόν, άλγη, βακτήρια και υπολείμματα οργανικής ύλης από χώμα και φυτά. Λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων του μπορεί να απομακρυνθεί ευκολότερα με απλές μεθόδους διαχωρισμού στερεού – υγρού.



Σχήμα 2. Τα σημαντικότερα κλάσματα του DOC στα νερά. (Thurman, 1985, Cho, 1998)

1.2 Καλές και κακές πτυχές του EfOM

Κατά την επεξεργασία λυμάτων με χημικές και βιολογικές μεθόδους είναι απαραίτητη η προσεκτική μελέτη των χαρακτηριστικών του EfOM και πώς οι οργανικές ενώσεις αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και με τις διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούμε, γιατί το EfOM :

1. αποτελεί τον πρόδρομο των παραπροϊόντων της απολύμανσης
2. καθορίζει την απαίτηση για υψηλές δόσεις κροκιδωτικών και οξειδωτικών
3. ρυπαίνει με τις ουσίες που προσροφά τις μεμβράνες κατά την επεξεργασία
4. μπορεί να προκαλέσει διάβρωση
5. παρέχει υποστρώματα ικανά για ανάπτυξη βιομάζας στα υδάτινα δίκτυα

Πέρα από την καταστροφική του φύση αξίζει να τονίσουμε και το ωφέλιμο σκέλος της επίδρασής του. Για παράδειγμα, κάποιες από τις ουσίες που εμπεριέχει έχουν την τάση να προσροφούν μεταλλικά ιόντα και οργανικούς ρύπους και να μειώνουν έτσι τη βιοδιαθεσιμότητα τέτοιων επικίνδυνων και τοξικών ουσιών. Επιπλέον, κάποιες μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων κερδίζουν έμμεσα από τις φυσικοχημικές επιδράσεις του EfOM σε κολλοειδή. Τέλος, τα χουμικά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απευθείας εξαγωγή ρύπων.

1.3 Η ποιότητα του EfOM στην εκροή του βιολογικώς επεξεργασμένου λύματος (BTSE)

Η ποιότητα του EfOM εξαρτάται από τρεις παράγοντες :

1. φυσικούς
2. χημικούς
3. βιολογικούς

Η επίδραση των παραγόντων αυτών φαίνεται στον Πίνακα 1. Κάποιες από τις παραμέτρους στον Πίνακα 1 συσχετίζονται. Για παράδειγμα οι Tchobanoglous & Burton (1991) παρατήρησαν ότι μια φυσική ιδιότητα όπως η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο τη βιολογική δραστηριότητα στα λύματα, όσο και την ποσότητα των αερίων που διαλύονται εντός των λυμάτων.

Πίνακας 1. Φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και οι πηγές τους (Tchobanoglous & Burton, 1991)

	Χαρακτηριστικά	Πηγές
Φυσικές ιδιότητες	Χρώμα	Οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα, φυσική αποσύνθεση οργανικής ύλης
	Οσμή	Αποσύνθεση αποβλήτων, βιομηχανικά απόβλητα
	Στερεά	Νερό δικτύου ύδρευσης, οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα, διάβρωση εδάφους, εισροή/διήθηση
	Θερμοκρασία	Οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα
Χημικές ιδιότητες	Υδατάνθρακες, λίπη, έλαια και γράσα	Οικιακά, εμπορικά και βιομηχανικά απόβλητα
	Εντομοκτόνα	Γεωργικά απόβλητα
	Φαινόλες	Βιομηχανικά απόβλητα
	Πρωτεΐνες, επιφανειοδραστικά και πτητική οργανική ύλη	Οικιακά, εμπορικά και βιομηχανικά απόβλητα
	Αλκαλικότητα και χλωριούχα	Οικιακά απόβλητα, νερό δικτύου ύδρευσης, υπόγεια ύδατα, διήθηση
	Βαρέα μέταλλα	Βιομηχανικά απόβλητα
	Άζωτο	Οικιακά και γεωργικά απόβλητα
	Φωσφόρος	Οικιακά, εμπορικά και γεωργικά απόβλητα, λεκάνες απορροής
	Θείο	Νερό δικτύου ύδρευσης, οικιακά, εμπορικά και βιομηχανικά απόβλητα
	Υδροθείο και μεθάνιο	Αποσύνθεση οικιακών αποβλήτων
Βιολογικές ιδιότητες	Οξυγόνο	Νερό δικτύου ύδρευσης, διήθηση επιφανειακών υδάτων
	Ζώα και φυτά	Φυσικά υδατορεύματα και βιολογικοί καθαρισμοί
	Ευβακτήρια και αρχαιοβακτήρια	Οικιακά απόβλητα, διήθηση επιφανειακών υδάτων, βιολογικοί καθαρισμοί
	Ιοί	Οικιακά απόβλητα

Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων δεν απομακρύνουν όλους τους ρύπους. Πληθώρα ερευνών μιλούν για εντοπισμό ιχνών από χημικά στις εκροές (συγκεντρώσεις ng/L) που ευθύνονται για το θάνατο ψαριών στα υδάτινα οικοσυστήματα. Η εισροή μη φιλτραρισμένου δείγματος στο υδάτινο οικοσύστημα σημαίνει την ύπαρξη αιωρούμενων στερεών και τη δημιουργία αποθέματος λάσπης και αναερόβιων συνθηκών. Όταν η αναερόβια λάσπη σταθεροποιηθεί βιολογικά, εξαντλείται το περιεχόμενο σε οξυγόνο και δημιουργούνται σήπτικές συνθήκες. Αν βρεθούν θρεπτικά συστατικά (κυρίως N, P, C) δημιουργούνται βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί που διαταράσσουν την ισορροπία του οικοσυστήματος (θεωρία μικρής υδάτινης δεξαμενής του Δαρβίνου). Ωστόσο, δεν πρέπει να παραβλέψουμε το γεγονός ότι σε κάποιο βαθμό ο σχηματισμός μικροοργανισμών μπορεί να είναι και επωφελής για τα ψάρια (δημιουργείται τροφή). Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι δεν απαιτείται εξ ολοκλήρου αποκλεισμός του άνθρακα και των θρεπτικών στα νερά, όπου αποθέτουμε τα λύματα. Απαιτείται όμως προσοχή στην ποιότητα των λυμάτων που στέλνουμε στα επιφανειακά νερά.

1.4 Η σύσταση της οργανικής ύλης στα υγρά απόβλητα

Για την επεξεργασία των ρύπων που βρίσκονται στο BTSE χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως καθίζηση, φυγοκέντρωση και διήθηση. Ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιφέρουν οι μέθοδοι διακρίνουμε τέσσερις κύριες μορφές προϊόντων :

1. Ιζηματογενή
2. Υπερκολλοειδή
3. Κολλοειδή
4. Διαλυτά

Αυτά κατατάσσονται με βάση το μέγεθος και το περιεχόμενο σε οργανικά στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Η σύσταση της οργανικής ύλης στα υγρά απόβλητα (Levine et al., 1985)

Ταξινόμηση				
	Διαλυτά	Κολλοειδή	Υπερκολλοειδή	Ιζηματογενή
Μέγεθος (μm)	< 0,08	0,08 – 1,0	1 – 100	> 100
COD (% του συνόλου)	25	15	26	34
TOC (% του συνόλου)	31	14	24	31
Οργανικά συστατικά (% των ολικών στερεών)				
Γράσα	12	51	24	19
Πρωτεΐνη	4	25	45	25
Υδατάνθρακες	58	7	11	24
Βιοχημικός ρυθμός οξείδωσης, k, d ⁻¹ , base 10	0,39	0,22	0,09	0,08

Ένα σημαντικό συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν οι Levine et al. (1985) ήταν ότι σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 1,0 μm αποδομούνται βιοχημικά με ταχύτερο ρυθμό από άλλα μεγαλύτερα από 1,0

μm.

Στα βιολογικώς επεξεργασμένα λύματα, το μεγαλύτερο μέρος του EfOM είναι το διαλυτό κλάσμα (περίπου το 86% του COD). Κατά τη βιολογική επεξεργασία του EfOM επιτυγχάνεται απομάκρυνση του 90% των διαλυτών ενώσεων και το 96% των πιο ογκωδών ενώσεων.

Στα λύματα, περίπου το 75% των αιωρούμενων στερεών και το 40% των διηθημένων στερεών είναι οργανικής προέλευσης (Levine et al., 1985). Αυτά τα στερεά προέρχονται από τους ζωντανούς οργανισμούς και τη δραστηριότητά τους. Η μορφή των οργανικών ενώσεων είναι συνήθως συνδυασμοί των στοιχείων του άνθρακα, του υδρογόνου και του οξυγόνου και σε κάποιες περιπτώσεις και του αζώτου. Μπορεί επίσης να βρεθούν στοιχεία όπως θείο, φωσφόρος και σίδηρος.

Μαζί με πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες, λίπη, έλαια, γράσα και ουρία τα απόβλητα περιέχουν και μικρές ποσότητες συνθετικών οργανικών μορίων όπως επιφανειοδραστικές ουσίες, οργανικοί ρύποι προτεραιότητας, πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), καθώς και εντομοκτόνα. Το πλήθος τέτοιων ενώσεων θα αυξάνεται όσο συντίθενται οργανικά μόρια και εισέρχονται στο εμπόριο. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν αντοχή στη βιοδιάσπαση – γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς ή και καθόλου – και αυτό επακόλουθα αυξάνει τις περιπλοκές στην επεξεργασία των αποβλήτων.

Παρακάτω θα αναφερθούμε πιο αναλυτικά στις πιο σημαντικές ενώσεις που εμπλέκονται στη σύσταση του EfOM.

1.5 Οι ενώσεις του EfOM

1.5.1 Εξωκυτταρικά πολυμερή (EPS, Extracellular Polymeric Substances) και διαλυτά μικροβιακά προϊόντα

Κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων η βιομάζα*¹ καταναλώνει τα οργανικά υλικά που ενυπάρχουν στο λύμα και παράγει διαλυτά μικροβιακά προϊόντα και εξωκυτταρικά πολυμερή. Με τον τελευταίο όρο εννοούμε ενώσεις που συντίθενται κυρίως από πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες, αλλά περιλαμβάνουν και μακρομόρια όπως DNA, λιπίδια και χουμικές ουσίες. Οι ενώσεις αυτές είναι δομικά υλικά των κυττάρων των βακτηρίων και είτε παραμένουν προσκολλημένες στην εξωτερική επιφάνεια του κυττάρου είτε βρίσκονται εντός του κυτταρικού υλικού. Κατά τη λύση του κυττάρου κινητοποιούνται και είτε διαχέονται μέσω της κυτταρικής μεμβράνης είτε απεκκρίνονται. Η παρουσία αυτών των κυτταρικών προϊόντων είναι αρκετά συνηθισμένη στις βιολογικές επεξεργασίες των λυμάτων και αποτελούν την πλειοψηφία του COD της εκροής.

Πολλά βακτήρια παράγουν EPS τα οποία έπειτα συμμετέχουν στις διαδικασίες σχηματισμού μικροβιακών συσσωματωμάτων. Η ανάπτυξη των βακτηρίων γίνεται σε αιωρούμενες καλλιέργειες ή βιοφίλμ. Εξ ορισμού (και ετυμολογικά) τα εξωκυτταρικά πολυμερή χωροθετούνται ακριβώς πάνω ή έξω από την επιφάνεια του κυττάρου. Η σύνθεσή τους μπορεί να κατασταλλεί από διάφορες διεργασίες, όπως η ενεργός έκκριση, η απόρριψη του επιφανειακού υλικού του κυττάρου, η αυτόλυση του κυττάρου και η προσρόφηση από το περιβάλλον.

Από την άλλη, τα διαλυτά μικροβιακά προϊόντα χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες :

1. ενώσεις που μεταβολίζουν οργανικό υπόστρωμα και αναπτύσσονται απευθείας
2. προϊόντα της αποσυντιθέμενης βιομάζας

Μετά το πέρας της βιολογικής επεξεργασίας, η τοξικότητα των διαλυτών μικροβιακών προϊόντων είναι μεγαλύτερη. Επίσης, οι πιθανότητες μεταλλάξεων στις βιολογικές αυτές ενώσεις είναι πιο αυξημένες στο BTSE απ' ό τι στα πρωτοβάθμια λύματα.

*¹ ύλη που έχει βιολογική προέλευση

1.5.2 Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες όπως και τα αμινοξέα είναι πολύ σημαντικά συστατικά των ζωντανών οργανισμών. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας και της ασταθούς χημικής δομής τους, η αποσύνθεσή τους μπορεί να γίνεται με ποικίλους τρόπους. Όλες οι πρωτεΐνες εμπεριέχουν C, H και O, καθώς και υψηλό και σταθερό ποσοστό N (16%). Στο BTSE υπάρχουν διαλυτές και αδιάλυτες πρωτεΐνες. Η ουρία και οι πρωτεΐνες είναι οι κύριες πηγές N στο BTSE. Κατά την αποσύνθεσή τους δημιουργούνται δυσάρεστες και βλαβερές οσμές (Tchobanoglous & Burton, 1991).

Οι πρωτεΐνες και τα αμινοξέα τροφοδοτούν με C και N τα ετεροτροφικά βακτήρια. Από την άλλη τα βακτήρια μεταβολίζοντας τις ουσίες αυτές αλληλεπιδρούν με τα φύκη και δίνουν ξανά πρωτεΐνες και αμινοξέα. Το οργανικό N συνεισφέρει στο σχηματισμό αζωτούχων παραπροϊόντων της απολύμανσης που είναι επικίνδυνα για την υγεία και προκαλούν ρύπανση στις διατάξεις επεξεργασίας με μεμβράνες.

1.5.3 Υδατάνθρακες

Τα κυριότερα συστατικά αυτής της κατηγορίας που εντοπίζονται στα ύδατα είναι τα σάκχαρα, το άμυλο, η κυτταρίνη και ξυλώδεις ίνες. Από αυτά τα σάκχαρα είναι διαλυτά, ενώ το άμυλο αδιάλυτο. Ο βιολογικός ρόλος των σακχάρων είναι πολύ σημαντικός. Μαζί με ένζυμα (καταλύτες) βακτηρίων και ζύμες συμμετέχουν σε διεργασίες ζύμωσης που οδηγούν σε αποδόμηση των σακχάρων και παραγωγή αλκοόλης και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Το άμυλο, όπως προείπαμε, είναι πιο σταθερό. Μπορεί όμως κατά τη δραστηριότητα των μικροβίων να σχηματίσει σάκχαρα ή αραιά ανόργανα οξέα.

Η κυτταρίνη από την άλλη είναι ο πιο σταθερός υδατάνθρακας στην αποσύνθεση από άποψη όγκου αλλά και ο πιο συχνά ανιχνεύσιμος στα λύματα υδατάνθρακας.

Στα περισσότερα απόβλητα παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση υδατανθράκων. Η πηγή τους είναι κυρίως οι βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων και ζύμωσης. Στον Πίνακα 3 φαίνεται η κατανομή των σακχάρων στην εκροή της βιολογικής επεξεργασίας. Στο EfOM τα ποσοστά των μονοσακχαριτών κατατάσσονται με την ακόλουθη σειρά : γλυκόζη > μαυνόζη > ξυλόζη > ραυνόζη. Η αποδόμηση πολυσακχαριτών, όπως η λιγνίνη, είναι δύσκολη.

Πίνακας 3. Κατανομές των μονοσακχαριτών και απομάκρυνσή τους (Dignac et al., 2000)

Μονοσακχαρίτης	Ολική περιεκτικότητα του ρεύματος σε μονοσακχαρίτες (%)	Απομάκρυνση (%)
Ραυνόζη	6	80
Φουκόζη	3	50
Ριβόζη	5	83
Αραβινόζη	26	96
Ξυλόζη	42	96
Μαυνόζη	3	3
Γαλακτόζη	7	93
Γλυκόζη	8	82

Γενικά οι υδατάνθρακες είναι πηγή άνθρακα για μικρο και μακρο – οργανισμούς γι αυτό και παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις βιολογικές διεργασίες. Η επίδρασή τους στις συνηθισμένες μεθόδους

επεξεργασίας λυμάτων είναι σχετικά ασήμαντη, ωστόσο είναι δυνητικοί ρύποι για τις διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες.

1.5.4 Λίπη, έλαια και γράσα (FOG)

Η τρίτη από άποψη αφθονίας κατηγορία ενώσεων στα BTSE. Η παρουσία τους είναι έντονη στα οικιακά απόβλητα και προέρχονται από υλικά όπως βούτυρο, μαργαρίνη και φυτικά έλαια. Μαζί με τα λιπαρά οξέα μπορούμε να προσμετρήσουμε και τα FOGs. Οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα τόσο στις σωληνώσεις των δικτύων αποχέτευσης, όσο και κατά την επεξεργασία των αποβλήτων στο βιολογικό καθαρισμό. Αν εισέλθουν στα επιφανειακά νερά μπορούν να δημιουργήσουν αιωρούμενη ύλη και να διαταράξουν την οικολογική ισορροπία. Κατά την επεξεργασία των FOGs με βιολογικές μεθόδους επιτυγχάνεται 98% έως και 100% απομάκρυνση.

1.5.5 Επιφανειοδραστικά

Είναι ενώσεις που προκαλούν ελάττωση της επιφανειακής τάσης ενός υγρού αυξάνοντας έτσι τη διάχυσή του. Συντίθενται κυρίως από οργανικές ενώσεις και περιλαμβάνουν τόσο υδρόφιλες, όσο και υδρόφοβες ομάδες και είναι ημιδιαλυτές σε οργανικούς και υδατικούς διαλύτες. Λόγω της ιδιαιτερότητας της σύστασής τους είναι αυτονόητο πως θα βρίσκονται στη διεπιφάνεια οργανικής – υγρής φάσης. Σε κάποιες περιπτώσεις δημιουργούν συσσωματώματα, τα λεγόμενα μικύλλια. Πηγή των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι οικιακά προϊόντα, όπως οδοντόπαστες, σαπούνια και αφρόλουτρα. Τα επιφανειοδραστικά είναι ανθεκτικά στη βιοδιάσπαση.

1.5.6 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs), φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs)

Με τον όρο ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs, Endocrine – Disrupting Chemicals) αναφερόμαστε στην τοξικότητα μιας ενδογενούς ή εξωγενούς χημικής σύστασης που έχει τη δυνατότητα να μιμείται ή να παρεμποδίζει φυσιολογικές λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος των ζώων. Η ικανότητα κάποιων χημικών να μιμούνται το οιστρογόνο είναι γνωστή για δεκαετίες. Ωστόσο, η ανακάλυψη ότι ανθρώπινες ορμόνες και συγκεκριμένα συνθετική ορμόνη που αναπτύχθηκε για το μετρίασμό της γονιμότητας είναι σχετικά πρόσφατη. Η εν λόγω ορμόνη επιφέρει σημαντικές επιδράσεις στην αναπαραγωγική διαδικασία των ψαριών. Το ενδοκρινές σύστημα των ζώων είναι πολυσύνθετο και διαταράξεις αυτού αφορούν επιπλοκές στο μεταβολισμό, την ανάπτυξη, την εξέλιξη και την αναπαραγωγή.

Τα προϊόντα φροντίδας ανιχνεύονται στα λύματα σε συγκεντρώσεις νανογραμμαρίων στο λίτρο. Συνολικά, τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας και τα φαρμακευτικά σκευάσματα αναφέρονται με τον όρο PPCPs. Οι Daughton & Ternes (1999) μελέτησαν την παρουσία πάνω από 50 διαφορετικών PPCPs για πάνω από 10 μεγάλες κατηγορίες φαρμακευτικών ουσιών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας σε περιβαλλοντικά δείγματα. Η μεγαλύτερη ομάδα των PPCPs στα λύματα βιολογικού καθαρισμού είναι τα όξινα σκευάσματα (π.χ. ιβουπροφένη). Κατόπιν επεξεργασίας η απομάκρυνσή τους ήταν χαμηλή, της τάξης του 35 – 90%.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι ρύποι της κατηγορίας αυτής. Για τους

περισσότερους από αυτούς τους ρύπους δεν έχουμε ακόμα δεδομένα σχετικά με τον κίνδυνο και την οικοτοξικότητα.

Πίνακας 4. Ταξινόμηση αναδυόμενων ενώσεων (Barcelo, 2003)

Κατηγορία ένωσης	Παραδείγματα
Κτηνιατρικά και ανθρώπινα αντιβιοτικά	Τριμεθοπρίμη, ερυθρομυκίνη
Αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη	Κωδεΐνη, ιβουπροφίνη, ακεταμινοφαίνη, ακετυλοσαλικυλικό οξύ, δικλοφενάκη, φενοπροφίνη
Ψυχοφάρμακα	Διαζεπάμη
Ρυθμιστές λίπους	Βεζαφιβράτη, κλοφιμπρικό οξύ, φαινοφιμπρικό οξύ
B – Αποκλειστές	Μετοπρολόλη, προπρανολόλη, τιμολόλη
Μέσα ακτίνων Χ	Λοπεραμίδη, ιοπαδιμόλη, διατριζοϊκό
Στεροειδή και ορμόνες (αντισυλληπτικά)	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, οιστριόλη, διαιθυλοστιλβεστρόλη, ροϊόντα προσωπικής περιποίησης
Αρώματα	Νιτρο, πολυκυκλικά και μακροκυκλικά αρώματα
Αντηλιακά	Βενζοφαινόνη, μεθυλοβενζυλιδενο καμφορά
Εντομοαπωθητικά	N,N – Διμεθυλοτολουαμίδιο (DEET)
Αντισηπτικά	Triclosan, chlorophene
Επιφανειοδραστικά και επιφανειοδραστικοί μεταβολίτες	Αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες, αλκυλοφαινόλες (εννεύλοφαινόλη και οκτυλφαινόλη), καρβοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες
Επιβραδυντικά φλόγας	Πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs), τετραβρωμοδισφαινόλη Α, τρεις(2 – χλωροαιθυλο)φωσφορικό (TCEP)
Βιομηχανικά πρόσθετα και ουσίες	Χηλικοί παράγοντες (EDTA), αρωματικά σουλφονικά
Πρόσθετα βενζίνης	Διακυλαιθέρες, μεθυλ – 4 – βουτυλαιθέρας (MTBE)
Προϊόντα απολύμανσης	Λοδο – THMs (τριαλογονομεθάνια), βρωμικά οξέα, βρωμοακετονιτρίλια, βρωμοαλδεΐδες, κυανοφορμαλδεΐδη, βρωμικά ιόντα, NDMA

1.6 Κολλοειδή και διαλυμένες ουσίες του DOC

Με βάση όλα τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το κλάσμα του DOC μπορεί να χωριστεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση το μέγεθος: τα κολλοειδή (και μικροκολλοειδή) και τις διαλυτές ουσίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν βιολογικές ενώσεις, όπως ιοί, DNA και πρωτεΐνες, και είναι λογικό ότι τόσο η μελέτη της δομής και της σύστασης, όσο και η προσπάθεια οξείδωσής τους είναι φοβερά πολύπλοκο εγχείρημα, καθώς κάνουμε λόγο για ποιοτικά μετασχηματισμένες καταστάσεις της ύλης με ιδιαίτερη συμπεριφορά και ιδιότητες. Από την άλλη στις διαλυτές ουσίες συμπεριλαμβάνονται και βιολογικά (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, RNA κ.α.) και χημικά (απλούστερα) μόρια (θρεπτικά, υδρογονάνθρακες, κτλ). Γενικά, η οξείδωση θεωρείται διεργασία κατά την οποία συμβαίνει κατά κύριο

λόγο μετατροπή μεγάλων μορίων σε μικρότερα. Τα μικρότερα μόρια είναι ενώσεις στις οποίες τα άτομα των στοιχείων είναι συγκρατημένα μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς (ομοιοπολικούς), ενώ η δομή των μεγαλύτερων μορίων (π.χ. κολλοειδή) είναι πιο ευμετάβλητη καθώς απαρτίζονται από λειτουργικές ομάδες με πιο ασθενείς δεσμούς (δεσμοί υδρογόνου, van der Waals). Όμως, ακόμα και ως προς την ποικιλία των πιθανών αντιδράσεων τόσο με τα οξειδωτικά μέσα όσο και των συστατικών του δείγματος μεταξύ τους το πρόβλημα συνίσταται δύσκολο.

Τροποποιώντας λίγο τη φράση^{*2}, η ανατομία του EfOM είναι το κλειδί για την ανατομία της οξείδωσης. Στις μέρες μας για τη μελέτη της σύστασης του EfOM έχουν επιστρατευτεί διάφορες τεχνικές με τις οποίες μπορούμε να ανιχνεύσουμε τη φύση ενώσεων χημικής και βιολογικής προέλευσης που υπάρχουν στο EfOM, τόσο πριν, όσο και μετά την οξειδωτική διαδικασία. Ένα παράδειγμα τέτοιων τεχνικών είναι η EEM (excitation – emission matrices spectra) με χρήση της οποίας οι Swietlik & Sikorska (2004) ανέφεραν ότι ανίχνευσαν δύο καλά διακριτές ζώνες – τόσο στα αρχικά όσο και στα οξειδωμένα κλάσματα της NOM – με μέγιστα στα Ex/Em 250–265/422–452nm και στα Ex/Em 300–336/414–446nm τα οποία αποδίδονται στην ύπαρξη χουμικών και πρωτεϊνικών ουσιών αντίστοιχα. Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε από τους Βακόνδιο, Κουκουράκη και Διαμαντόπουλο (2014) είναι η τροποποίηση των μεθόδων Lowry και Frolund για τον ταυτόχρονο εντοπισμό πρωτεϊνών και χουμικής ύλης στο EfOM σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ταυτόχρονη φασματοφωτομετρική μέτρηση της πρωτεΐνης και των χουμικών στα 750 nm παρουσία και απουσία CuSO₄ (θειικός χαλκός), μιας ουσίας που αυξάνει την απορρόφησή της μόνο παρουσία πρωτεϊνών. Ανιχνεύθηκαν, λοιπόν, πρωτεΐνες και χουμικές ουσίες σε συγκεντρώσεις 0,5 – 30 mg/L και 2- 30 mg/L αντίστοιχα. Παρακάτω θα προσπαθήσουμε να σκιαγραφήσουμε την επίδραση που έχει η οξείδωση στις δύο αυτές ομάδες ενώσεων. Αυτό θα μας βοηθήσει σε κάποιο βαθμό να κατανοήσουμε πώς οι ενώσεις αυτές αντιδρούν στην οξείδωση. Ωστόσο, δεν θα πρέπει να παραβλέπουμε το γεγονός ότι αυτή η προσέγγιση δεν είναι πλήρης διότι το EfOM μπορεί να συμπεριφέρεται διαφορετικά στην οξείδωση ως όλο.

^{*2} “Η ανατομία του ανθρώπου είναι το κλειδί για την ανατομία του πιθήκου”, Κ. Μαρξ

1.6.1 Κολλοειδή

Με τον όρο αυτό εννοούμε οργανικά, και ανόργανα σωματίδια, τα οποία έχουν διασπαρεί σε ομογενές μέσο και έχουν μέγεθος μικρότερο από τα ιζήματα που μπορούν να απομακρυνθούν με κοινά φίλτρα και μεγαλύτερο από τις διαλυτές ουσίες. Με βάση τον Πίνακα 2 το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,08 έως 1 μm και στο κλάσμα του DOC από 0,08 έως 0,45 μm σε αυτή την κατηγορία ανήκουν με αύξουσα σειρά μεγέθους πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, θραύσματα κυττάρων, ιοί και DNA. Σε ένα κολλοειδές σύστημα διακρίνουμε 2 φάσεις, την ευρισκόμενη σε διασπορά (εσωτερική) και τη διασπείρουσα (εξωτερική). Τα κολλοειδή δημιουργούνται όταν ουσίες αποκτούν ηλεκτρική φόρτιση σε επαφή με κάποιο πολικό μέσο (π.χ. νερό) με διάφορους μηχανισμούς, όπως ιονισμός, προσρόφηση ιόντων, σχηματισμός ιόντων από διάλυση. Όταν έρχονται, λοιπόν, σε επαφή με το νερό δημιουργούν ένα είδος νέφους το οποίο τις διαχωρίζει από το υδατικό μέσο που τις περιβάλλει.

Διακρίνουμε 2 τύπους κολλοειδών, τα υδρόφιλα και τα υδρόφοβα. Στα υδρόφιλα οι δύο φάσεις είναι συγγενικές και στην κατηγορία αυτή ανήκουν σωματίδια που ενυδατώνονται εύκολα, όπως οι πρωτεΐνες. Στα υδρόφοβα δεν υπάρχει συγγένεια μεταξύ των δύο φάσεων και η σταθερότητα των μορίων εξαρτάται από το φορτίο των σωματιδίων (π.χ. χλωριούχος άργυρος, AgCl).

Η βασική διαφορά μεταξύ υδρόφοβων και υδρόφιλων κολλοειδών έχει να κάνει με τη συμπεριφορά τους προς τους διάφορους ηλεκτρολύτες. Τα υδρόφοβα αποκτούν το φορτίο τους από προσρόφηση ιόντων και καταβυθίζονται (κροκιδώνονται) με προσθήκη μικρής ποσότητας ηλεκτρολύτη. Όταν

προσθέτουμε ηλεκτρολύτη εξουδετερώνονται ή ελαττώνεται το φορτίο τους, ώστε το συνολικό φορτίο του κινούμενου σωματιδίου (δηλαδή το ζ – δυναμικό) να είναι κοντά στο μηδέν, οπότε υπερिशύουν οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals έναντι των ηλεκτρικών απωστικών δυνάμεων. Η μετάβαση από τη σταθερή κατάσταση στην κροκίδωση παρατηρείται σε σχετικά μικρή περιοχή συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Από την άλλη τα υδρόφιλα απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρολύτη για να κροκιδωθούν. Το φορτίο τους οφείλεται κυρίως στη διάσταση ομάδων που μπορούν να δώσουν ιόντα. Οι πρωτεΐνες για παράδειγμα αποκτούν το φορτίο τους κυρίως από τον ιονισμό των καρβοξυλομάδων ($R - COOH$) και των αμινομάδων ($-NH_2$, $-NH$, $>N-$), ώστε να δώσουν ιόντα COO^- και NH_3^+ . Ο ιονισμός αυτών των ομάδων και άρα το καθαρό μοριακό φορτίο εξαρτάται πολύ από το pH του διαλύματος. Σε βασικό pH τα μόρια της πρωτεΐνης θα είναι αρνητικά φορτισμένα, ενώ σε όξινο pH θετικά φορτισμένα. Στο ουδέτερο, λοιπόν, pH (στο ισοηλεκτρικό σημείο) μπορούμε να πούμε ότι η πρωτεΐνη είναι στην ιδανικότερη κατάσταση για την κατακρήμνιση.

1.6.2 Χουμικές ουσίες

Είναι ίσως το κυριότερο συστατικό της οργανικής ύλης στα φυσικά νερά και στα χώματα και αποδίδουν κίτρινο – καφέ χρώμα στο νερό. Οι χουμικές ουσίες είναι άμορφες, καφέ ή μαύρες, υδρόφιλες, όξινες και πολυδιασπειρόμενες με εύρος μοριακής μάζας από κάποιες εκατοντάδες έως και δεκάδες χιλιάδες και μέγεθος κάτω από 0,08 μm. Η παρουσία τους στα φυσικά και βιομηχανικά νερά σχετίζεται με μια σειρά ανεπιθύμητων καταστάσεων :

- επηρεάζουν τη γεύση και την οσμή
- αυξάνουν την απαίτηση σε χλώριο (οξειδωτικό μέσο)
- επηρεάζουν τις διεργασίες επεξεργασίας του υδατικού μέσου, κυρίως την ανταλλαγή ιόντων και την πήξη
- αλληλεπιδρούν έντονα με ιόντα μετάλλων και οργανικών ενώσεων με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η διαλυτότητά τους και να παρεμποδίζεται η ακινητοποίηση και μεταφορά τους στα υδάτινα οικοσυστήματα

Η ταξινόμηση των χουμικών ουσιών μπορεί να γίνει με βάση τη διαλυτότητά τους σε όξινα και αλκαλικά μέσα. Χωρίζονται λοιπόν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες :

- (1) χουμικά οξέα ($HA = Humic\ Acids$): ενώσεις διαλυτές σε αλκαλικό διάλυμα που καθιζάνουν όταν παρουσιαστούν όξινες συνθήκες
- (2) φουλβικά οξέα ($FA = Fulvic\ Acids$): ενώσεις διαλυτές τόσο σε όξινα όσο και σε βασικά διαλύματα
- (3) humins (H , χουμίνες): ενώσεις που δεν εξάγονται ούτε με οξύ ούτε με βάση

Τα παραπάνω κλάσματα είναι δομικά παρόμοια. Διαφέρουν όμως σε μοριακές μάζες, στοιχειακή ανάλυση και περιεχόμενες λειτουργικές ομάδες (Schnitzer & Khan, 1972). Μερικά από τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν και τα τρία κλάσματα είναι η ανθεκτικότητα στη μικροβιακή αποικοδόμηση, καθώς και η δυνατότητα να σχηματίζουν διαλυτά (και αδιάλυτα) υδατικά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα, αργιλικές και οργανικές ενώσεις.

Σχετικά με τη σύνθεση των χουμικών ουσιών έχουν αναπτυχθεί τέσσερις μεγάλες υποθέσεις :

- (α) η υπόθεση της αποικοδόμησης των φυτών: οι χουμικές ουσίες είναι προϊόν της αποικοδόμησης του ξυλώδους ιστού των φυτών που γίνεται στην επιφάνεια του εδάφους
- (β) η υπόθεση του χημικού πολυμερισμού: αποικοδόμηση του ιστού των φυτών λόγω δράσης μικροβίων και δημιουργία απλούστερων ενώσεων. Τις ενώσεις αυτές χρησιμοποιούν αργότερα τα μικρόβια για τη σύνθεση πιο πολύπλοκων προϊόντων, όπως φαινόλες και αμινοξέα. Τα προϊόντα αυτά αποβάλλονται μετέπειτα στο περιβάλλον και υφίστανται αντιδράσεις οξειδωσης και πολυμερισμού, από τις οποίες σχηματίζονται οι χουμικές ουσίες.

(γ) η υπόθεση της αυτόλυσης του κυττάρου: διεργασία θανάτου του κυττάρου από τα ίδια του τα ένζυμα. Κατά τη συγκεκριμένη διεργασία το κύτταρο πεθαίνοντας σχηματίζει ενώσεις, οι οποίες κατά την οξείδωση δίνουν ελεύθερες ρίζες και οι τελευταίες υπόκεινται σε αντιδράσεις συμπίκνωσης και πολυμερισμού. Το τελικό προϊόν αυτών των αντιδράσεων είναι οι χουμικές ουσίες.

(δ) η υπόθεση της μικροβιακής σύνθεσης: σύμφωνα με αυτή τα μικρόβια συνθέτουν ενδοκυτταρικά μεγαλομόρια χουμικών ενώσεων. Μετά το θάνατο των μικροβίων οι ενώσεις αυτές απελευθερώνονται στο περιβάλλον, όπου αποδομούνται προς χουμικά και φουλβικά οξέα.

Η πιο δημοφιλής υπόθεση είναι ότι από πολύπλοκα μεγαλομόρια χουμικών περάσαμε (μάλλον μέσω της οξειδωτικής διαδικασίας) σε απλούστερες χουμικές ουσίες μικρότερου μοριακού βάρους.

Η συγκέντρωση των χουμικών ουσιών στα φυσικά νερά ποικίλει. Η πλειοψηφία πάντως των οργανικών ενώσεων στο νερό είναι χουμικές ουσίες και η συγκέντρωσή τους εκπεφρασμένη ως TOC (Total Organic Carbon) είναι 0,1 – 2 mg/L στα υπόγεια νερά και 1 – 20 mg/L στα επιφανειακά νερά (Kavanaugh et al, 1978). Η μεγαλύτερη ποσότητα του υδατικού χούμου εντοπίζεται με τη μορφή φουλβικών οξέων. Ο λόγος είναι ότι από τα τρία κλάσματα αυτό είναι το πιο υδατοδιαλυτό. Οι Black & Christman (1963) εκτίμησαν ένα ποσοστό φουλβικών οξέων της τάξης του 87% στο υδατικό χούμο, οι Midwood & Felbeck (1968) ποσοστό 85%. Ο Fotiyev A.V. et al (1967, cited by Schnitzer, 1977) εκτίμησε ότι σε νερό από βάλτους το ποσοστό των φουλβικών οξέων αποτελεί το 85% της οργανικής ύλης. Καταληκτικά, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι στα επιφανειακά νερά το 80 – 90% των χουμικών ουσιών είναι υπό μορφή φουλβικού οξέος.

1.6.2.1 Χημικός χαρακτηρισμός των χουμικών ουσιών

Οι χουμικές ουσίες αποτελούνται κυρίως από άνθρακα (C), οξυγόνο (O), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και (S). Στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε από τους Schnitzer & Khan (1978) έδωσε τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Η στοιχειακή σύσταση των χουμικών και των φουλβικών οξέων (Schnitzer and Khan, 1978)

Στοιχείο (%)	Χουμικό οξύ (HA)		Φουλβικό οξύ (FA)	
	Range	Mean	Range	Mean
C	53,6 – 58,7	56,2	40,7 – 50,6	45,7
H	3,2 – 6,2	4,7	3,8 – 7,0	5,4
N	0,8 – 3,5	3,2	0,9 – 3,3	2,1
S	0,1 – 1,5	0,8	0,1 – 3,6	1,9
O	32,7 – 38,8	35,5	39,7 – 49,8	44,8

Σύμφωνα με τον Gjessing (1976) στο υδάτινο χούμο υπάρχει μικρότερη περιεκτικότητα σε C και N και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε H. Τα FA περιέχουν λιγότερο C και N από τα HA, αλλά σημαντικά περισσότερο O.

Κατά τη διεργασία της καύσης τους οι χουμικές ουσίες αποδίδουν πάντα ένα περιεχόμενο τέφρας. Αυτό υποδηλώνει ότι στα συστατικά τους υπάρχουν και ανόργανα, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα οργανικά.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι η κατανομή των οξυγονομένων λειτουργικών ομάδων στο μόριό τους. Οι κύριες λειτουργικές ομάδες είναι τα καρβοξύλια ($-CO_2O$), φαινολικά και αλκοολικά υδροξύλια (OH), καρβονύλια ($C=O$) και μεθοξύλια (OCH_3). Το 68 – 91% του οξυγόνου των HA και το

90% του οξυγόνου των FA αντιπροσωπεύει τις λειτουργικές ομάδες.

Τα FA έχουν περισσότερα καρβοξύλια από τα HA. Αυτή η ποσοτικοποίηση εξάγεται ανεξάρτητα από την προέλευση της οργανικής ύλης. Και τα δύο κλάσματα περιέχουν σχεδόν τις ίδιες ποσότητες φαινολικών, καρβονυλικών και μεθοξυλικών ομάδων ανά μονάδα βάρους. Η οξύτητα των χουμικών ουσιών αποδίδεται μάλλον στην παρουσία διασπώμενου H στις καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες. Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι χημικώς οι χουμικές ουσίες είναι πολύπλοκες γι' αυτό και δεν έχουμε ακόμα μια ξεκάθαρη εικόνα της δομής τους. Ωστόσο, έχει επιτευχθεί κάποιος ικανοποιητικός προσδιορισμός των λειτουργικών ομάδων με τη βοήθεια μεθόδων αποδόμησης όπως η υδρόλυση, η οξείδωση με αλκαλικά και όξινα μέσα, η αναγωγή, η θερμική επεξεργασία, η ραδιοχημική επεξεργασία και η βιολογική αποικοδόμηση. Τα κύρια προϊόντα της αποδόμησης των HA και FA είναι τα φαινολικά και τα βενζενο – καρβοξυλικά οξέα (Schnitzer & Khan, 1972). Δεν είναι ξεκάθαρο αν αυτά προέρχονται από πιο περίπλοκες αρωματικές δομές ή αν προϋπήρχαν στο αρχικό χουμικό υλικό συγκρατημένα με ασθενείς δεσμούς. Άλλα προϊόντα είναι αλειφατικές ενώσεις όπως τα n – αλκάνια και τα n – λιπαρά οξέα. Από αυτά τα προϊόντα κάποια συγκρατούνται με χαλαρούς δεσμούς και έχουν προσροφηθεί με φυσικό τρόπο ενώ τα υπόλοιπα είναι τμήμα της χουμικής δομής. Ο ρόλος των ενώσεων αυτών δεν έχει ακόμα κατανοηθεί πλήρως. Μια υπόθεση είναι πως οι αλειφατικές αλυσίδες συγκρατούν τον αρωματικό πυρήνα (Christman and Ghassemi, 1966). Μια πιο διευρυμένη έκφανση της ίδιας υπόθεσης απεφάνθη πως δεσμοί αιθέρα και εστέρα συντελούν στην ένωση των αρωματικών υπομονάδων (Hall and Lee, 1974). Ωστόσο, με καμία μέθοδο αποδόμησης δεν επιτεύχθηκε απομόνωση ή αναγνώριση κάποιας αλειφατικής δομής ή μεγάλου τμήματος της αυθεντικής δομής. Το γεγονός αυτό οδήγησε το Schnitzer στο συμπέρασμα ότι τα φαινολικά και βενζενο – καρβοξυλικά οξέα που αναγνωρίστηκαν ως προϊόντα των HA και FA δεν μπορεί παρά να είναι τα “δομικά συστατικά” των χουμικών ουσιών (Schnitzer and Khan, 1972). Ο Schnitzer συνεχίζει αναφέροντας ότι από τις πιο “σφιχτές” αλειφατικές δομές οι περισσότερες εστεροποιούνται προς σχηματισμό φαινολικών OH ομάδων. Οι χουμικές ουσίες, λοιπόν, δεν είναι απλά μακρομόρια, αλλά απλώς συσσωματώματα μορίων, τα οποία ήταν το αρχικό “οικοδομικό υλικό”. Η συσσωμάτωση φαίνεται να επήλθε με δεσμούς υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals και αλληλεπίδραση μεταξύ π – ηλεκτρονίων (ηλεκτρόνια των p – μοριακών τροχιακών) από γειτονικά αρωματικά δαχτυλίδια. Δεν αποκλείονται ισχυροί ενεργειακοί δεσμοί, όπως C-O και C-C όμως ίσως δεν επηρέασαν τόσο στο σχηματισμό. Γι' αυτό το λόγο πιστεύεται ότι η δομή των χουμικών ουσιών είναι εύκαμπτη (ευέλικτη) με ποικίλων διαστάσεων οπές στην επιφάνεια, στις οποίες μπορούν να παγιδευτούν ή να ενσωματωθούν οργανικές και ανόργανες ενώσεις.

Η ευελιξία αυτή στη δομή επιτρέπει στα “δομικά συστατικά” να συγκεντρώνουν και να απομακρύνουν ενώσεις αναστρέψιμα ανάλογα με το pH, την ιοντική ισχύ και την παρουσία μεταλλικών ιόντων. Σε χαμηλό pH τα χουμικά τείνουν προς τη συσσωμάτωση και δημιουργούν επιμήκεις ίνες και δέσμες ινών. Όσο το pH αυξάνεται, τόσο οι δυνάμεις που τα συγκρατούν εξασθενίζουν – αυξάνεται ο ιοντισμός των καρβοξυλικών και φαινολικών OH ομάδων – και έτσι τα σωματίδια απομονώνονται και σχηματίζονται μικρότερα αλλά πιο σαφώς προσανατολισμένα στο χώρο μόρια (Schnitzer, 1980). Τα παραπάνω αξιώματα επιβεβαιώθηκαν με ανάλυση ακτίνων X, SEM και μετρήσεις ιξώδους.

1.6.2.2 Φυσικός χαρακτηρισμός των χουμικών ουσιών

Οι χουμικές ουσίες χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλα κολλοειδή κυρίως λόγω του μεγάλου μοριακού μεγέθους τους. Στο νερό, υπό συνηθισμένες συνθήκες, είναι αρνητικά φορτισμένες λόγω της διάστασης των φαινολικών και καρβοξυλικών ομάδων (Black & Christman, 1963).

Λόγω της ιδιότητας των “δομικών συστατικών” να δημιουργούν συσσωματώματα θα ήταν χρήσιμο να χωριστεί το μοριακό βάρος των χουμικών ουσιών σε δύο κατηγορίες : στο μοριακό βάρος του

χουμικού μορίου και στο μοριακό βάρος του συσσωματώματος. Για τον υπολογισμό του μοριακού των χουμικών ουσιών έχουν επιστρατευτεί διάφορες μέθοδοι που σκοπό έχουν τον υπολογισμό τριών παραμέτρων (α) του μέσου αριθμού μοριακής μάζας (είναι το ολικό βάρος των μορίων ενός πολυμερούς διαιρεμένο με τον ολικό αριθμό των μορίων του πολυμερούς, = πόσο ζυγίζει ένα μόριο HA, σύμβολο = M_n) (οσμωτική πίεση, κρυοσκοπία, διάχυση, θερμική απόσταξη)

(β) του μέσου βάρους μοριακής μάζας (υπολογίζεται με βάση την υπόθεση ότι κάποιο μεγαλύτερο μόριο καταλαμβάνει περισσότερο μέρος της ολικής μάζας του πολυμερούς απ' ότι τα μικρότερα μόρια, σύμβολο = M_w) (μέτρησης ιξώδους, gel filtration)

(γ) του ζ – δυναμικού (καθίζηση, υπερφυγοκέντρωση)

Αποτελέσματα κάποιων χημικών μεθόδων δίνουν ένα εύρος τιμών για τη μοριακή μάζα των HA που κυμαίνεται από 1300 έως 13000. Μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με κρυοσκοπία, όσμωση, διάχυση, ιξώδες απέδωσαν ένα εύρος 700 – 26000 για τα HA και 200 – 300 για τα FA. Οι αποκλίσεις είναι γενικά μεγάλες αλλά αυτό οφείλεται στην πολυδιασπειρόμενη φύση των χουμικών ουσιών, στην αστάθεια του συσσωματώματος και στην περιεχόμενη τέφρα (ανόργανες ενώσεις), στις τιμές του pH και στην ιοντική ισχύ. Επίσης, μια εξήγηση είναι το γεγονός ότι πολλές από τις μεθόδους δεν μετρούν ακριβώς τη μοριακή μάζα των χουμικών ουσιών, αλλά το μέγεθος των μικυλλίων (συσσωματωμάτων). Μια μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς είναι η Gel Filtration. Στα HA η μοριακή μάζα ποικίλει αρκετά – όπως και η μορφή των μορίων αυτού του κλάσματος στο χώρο – ενώ τα FA είναι πολύ πιο ομοιόμορφα και συνήθως χωρίζονται σε δύο κλάσματα. Αποτελέσματα της μεθόδου έδειξαν ότι το εύρος του M_w των HA είναι από 200000 έως 300000. Ωστόσο, θα πρέπει να ξεκαθαριστεί τί ακριβώς αντιπροσωπεύουν αυτές οι τιμές. Ο Orlov et al (1971) σημείωσε ότι η συγκεκριμένη μέθοδος υπολογίζει το μέγεθος του συσσωματώματος και όχι του μορίου του HA αφεαυτού. Το συμπέρασμα που εξήγαγε ήταν ότι για τα HA θα πρέπει να αποδίδεται εύρος M_w 50000 – 90000 για μέγεθος μορίου 30 – 50 Å. Το εύρος των τιμών M_n από την άλλη δεν μπορεί να ξεπερνά το 8000 – 10000, ενώ για τα FA οι μετρήσεις που πραγματοποίησε έδειξαν ότι το εύρος και για τις δύο παραμέτρους είναι παρόμοιο και κυμαίνεται από 4000 έως 7000. Τα συσσωματώματα HA θεωρείται πως έχουν επίμηκες ελλειπτικό σχήμα με αναλογία αξόνων 1:6 έως 1:12.

Όσον αφορά στην απορρόφηση των χουμικών στο ορατό, αυτή παρατηρείται στα 400 – 800 nm. Η οπτική πυκνότητα (απορρόφηση) μειώνεται όσο αυξάνεται το μήκος κύματος. Το pH επηρεάζει την οπτική πυκνότητα - όσο αυξάνεται το pH, τόσο αυξάνεται και η οπτική πυκνότητα. Το γεγονός αυτό είναι εντονότερο σε χαμηλότερο μήκος κύματος. Γενικά, το χρώμα των HA είναι εντονότερο από εκείνο των FA, όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι ίσες.

Στο υπεριώδες η οπτική πυκνότητα ελαττώνεται με την αύξηση του μήκους κύματος. Γενικά οι χουμικές ουσίες αποδίδουν φθορισμό τόσο στο ορατό, όσο και στο υπεριώδες. Αυτή τους η ιδιότητα έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές προκειμένου να προσδιοριστούν ποσοτικά οι χουμικές ενώσεις (Mc Creary & Snoeyink, 1980).

Με μετρήσεις electron spin resonance spectrometry αποδείχτηκε ότι οι χουμικές ουσίες έχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σταθερών ελεύθερων ριζών. Μέσω των ελεύθερων ριζών έχουν τη δυνατότητα να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με μέταλλα μετάπτωσης ή να προσροφούν και να αποτοξινώνουν φυτοφάρμακα.

1.7 Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Π.Δ.Ο.)

Περνάμε τώρα στο τεχνικό κομμάτι της οξείδωσης της οργανικής ύλης. Για την επεξεργασία της εκροής της δευτεροβάθμιας καθίζησης, στους βιολογικούς καθαρισμούς χρησιμοποιούνται πάμπολλες τεχνικές επεξεργασίας. Κάποιες από αυτές είναι διήθηση σε αμμόφιλτρο, αντίστροφη όσμωση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, κροκίδωση – συσσωμάτωση, χλωρίωση κτλ. Τα τελευταία χρόνια

αυξάνεται συνεχώς το ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα της οξείδωσης και γι' αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (αστικών και βιομηχανικών). Η εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης στοχεύει στην αποδόμηση ή και ανοργανοποίηση των ρύπων και δημιουργία μη βλαβερών βιοαποδομήσιμων προϊόντων. Κάποια παραδείγματα μετατροπής ενώσεων κατά τη χρήση των μεθόδων είναι :

- άνθρακας προς διοξείδιο του άνθρακα
- υδρογόνο προς νερό
- φωσφόρος προς φωσφορικά άλατα και φωσφορικά οξέα
- θείο προς σουλφίδια
- άζωτο προς νιτρικά
- αλογόνα προς αλογονωμένα οξέα

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι πολύ αποτελεσματικές στην επεξεργασία τόσο μικρών, όσο και μεγάλων συγκεντρώσεων ρύπων. Η χρήση τους επεκτείνεται σε πολλές διεργασίες, όπως η επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η εξυγίανση υπογείων υδάτων και εδάφους, η αποδόμηση αέριων ρύπων, όπως πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και οξειδία του αζώτου (NO_x), η παραγωγή υπερκάθαρου νερού κ.α. Οι πιο διαδεδομένες Π.Δ.Ο. είναι οι ακόλουθες :

- οζόνωση
- ομογενής και ετερογενής φωτοκατάλυση
- ηλεκτροχημική οξείδωσης
- υπέρηχοι
- υγρή οξείδωση
- μικροκύματα
- παλμική οξείδωση με πλάσμα
- οξείδωση Fenton

Ακριβέστερα, κατά την επεξεργασία ενώσεων με Π.Δ.Ο. πέρα από την οξείδωση λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις αναγωγής. Κατά τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής έχουμε αλλαγή του αριθμού οξείδωσης μια ένωσης, δηλαδή μεταφορά ηλεκτρονίων π.χ $2\text{Ca(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CaO(s)}$. Σε αυτή την αντίδραση το Ca και το O ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια. Στη στοιχειακή τους κατάσταση το Ca (στο μέταλλο) και το O στο O_2 έχουν αριθμό οξείδωσης 0. Το Ca στο CaO έχει αριθμό οξείδωσης +2, ενώ το O στο CaO -2. Συνεπώς λέμε ότι το Ca έχει οξειδωθεί (έχει χάσει ηλεκτρόνια), ενώ το O έχει αναχθεί (έχει κερδίσει ηλεκτρόνια). Γενικά ισχύει ότι στην ημιαντίδραση της οξείδωσης μια οντότητα χάνει ηλεκτρόνια (αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσής της), ενώ στην ημιαντίδραση της αναγωγής μια άλλη οντότητα κερδίζει ηλεκτρόνια (μειώνεται ο αριθμός οξείδωσής της). Η οντότητα που οξειδώνει μια άλλη οντότητα και συνεπώς ανάγεται λέγεται οξειδωτικό μέσο (το O στο O_2). Αντίθετα, η οντότητα που ανάγει μια άλλη οντότητα και η ίδια οξειδώνεται λέγεται αναγωγικό μέσο (το Ca στο μέταλλο). Στη βιολογία οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής αποτελούν τη βάση για τα διάφορα μεταβολικά μονοπάτια της ζωής, τη χημεία του κυττάρου, τη βιοσύνθεση και την κροκίδωση.

Κατά την επεξεργασία ρύπων με προηγμένη οξείδωση λαμβάνουν χώρα δύο μηχανισμοί οξείδωσης.

1. Άμεση οξείδωση: απευθείας επαφή του ρύπου R με το οξειδωτικό μέσο που προσθέτουμε

2. Έμμεση οξείδωση: αντίδραση του ρύπου με ROS (Reactive Oxygen Species) δηλαδή ελεύθερες ρίζες (R^\bullet) και μη ριζικά είδη με βάση το οξυγόνο. Οι σημαντικότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας των ελευθέρων ριζών είναι η ρίζα του νιτρικού οξειδίου (NO^\bullet), η ρίζα υδροξυλίου (OH^\bullet), το ιόν του υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet -}$), η peroxy (RO^\bullet) και η αλκοξυ (RO^\bullet). Η ονομασία τους σημαίνει ότι έχουν

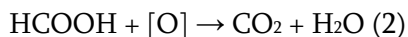
τουλάχιστον ένα μη ζευγαρωμένο ηλεκτρόνιο γύρω από τον ατομικό πυρήνα και χάρη σ αυτό το ηλεκτρόνιο μπορούν εύκολα να αλληλεπιδρούν με ενώσεις. Μια ελεύθερη ρίζα δεν είναι ιόν, αλλά σχηματίζεται από την ισομερή διάσπαση του δεσμού δύο ηλεκτρονίων (Parsons, 2004) :



Στα μη ριζικά οξειδωτικά μέσα ανήκουν το υποχλωριώδες οξύ (HClO), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), τα οργανικά υπεροξείδια, οι αλδεΐδες ($-\text{CHO}$), το όζον (O_3) και το διοξυγόνο (O_2).

Τα πιο πολλά ROS, παρόλο που έχουν υψηλή οξειδωτική δράση έχουν μικρό χρόνο ημιζωής. Για παράδειγμα, οι ρίζες OH^\bullet στα βιολογικά συστήματα έχουν $t_{1/2} = 10^{-10}$ s, οι NO^\bullet σε κορεσμένο αέριο δείγμα λίγα μόλις λεπτά, οι RO^\bullet 10^{-6} s και οι ROO^\bullet περίπου 17 s. Ο χρόνος ζωής του HClO κυμαίνεται από μερικά parsec μέχρι ώρες.

Οι Π.Δ.Ο. στοχεύουν κυρίως στη χρήση των ελεύθερων ριζών OH^\bullet ως το καλύτερο δυναμικό οξειδοαναγωγής για την επιτυχημένη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι ρίζες αυτές οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις προς ανόργανες και οργανικές ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους. Στην πλέον επιθυμητή περίπτωση - πλήρης οξείδωση - οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε CO_2 και H_2O . Ένα απλό παράδειγμα τέτοιας αντίδρασης είναι η οξείδωση του καρβοξυλικού οξέος HCOOH (μεθανικό οξύ) :



Το πλεονέκτημα της χρήσης των OH^\bullet είναι ότι αποτελούν ισχυρά και μη εκλεκτικά οξειδωτικά δραστικά είδη και μπορούν να οξειδώνουν πολύ γρήγορα μια ποικιλία οργανικών ενώσεων. Για παράδειγμα οι ρίζες OH^\bullet μπορούν να οξειδώσουν μια οργανική ένωση έως και 10^9 φορές ταχύτερα από το όζον.

Από τη στιγμή που ξεκινά μια αντίδραση με ελεύθερες ρίζες ακολουθεί και μια πληθώρα απλών αντιδράσεων. Ο προσδιορισμός όμως επακριβώς των τελικών - ακόμα και των ενδιάμεσων - προϊόντων των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής καθίσταται δύσκολο έργο λόγω ακριβώς της πολυπλοκότητας του συστήματος (φύση του προς επεξεργασία δείγματος - οξειδωτική μέθοδος) και της ποικιλίας των πιθανών αντιδράσεων.

Ο ρυθμός της οξείδωσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ριζών, του οξυγόνου και του ρύπου. Η συγκέντρωση των ριζών εξαρτάται με τη σειρά της από το pH, τη θερμοκρασία, την παρουσία ιόντων, τον τύπο του ρύπου καθώς και την ύπαρξη παρεμποδιστικών ενώσεων όπως το όξινο ανθρακικό ιόν (HCO_3^-) (Parsons, 2004).

Τα πιο συνηθισμένα παραπροϊόντα της οξείδωσης είναι τα οργανικά οξέα (αλκοόλες, φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα). Οι αντιδράσεις οξείδωσης των καρβοξυλικών οξέων με τις ρίζες υδροξυλίου είναι πιο αργές συγκριτικά με άλλες κατηγορίες ενώσεων. Ωστόσο, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, ο ακριβής οξειδωτικός μηχανισμός εξαρτάται τόσο από τη φύση του οργανικού ρύπου, όσο και από τη χρησιμοποιούμενη τεχνική οξείδωσης. Ένα άλλο φαινόμενο που χρήζει μελέτης σχετικά με την οξείδωση είναι τα ενδιάμεσα παραπροϊόντα. Έχει παρατηρηθεί αρκετές φορές τα τελευταία να είναι πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις. Κατά συνέπεια είναι θεμιτό - στο βαθμό που είναι δυνατό - η οξείδωση να οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ενώσεων. Επιπλέον, είναι χρήσιμη τόσο η εύρεση των ενδιάμεσων παραπροϊόντων της οξείδωσης, όσο και η μέτρηση της τοξικότητάς τους.

1.7.1 Η επίδραση της οξείδωσης στα βιολογικά μόρια

Σύμφωνα με την επιστημονική φιλολογία, οι όροι οξειδωτικό και αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιούνται στη χημεία είναι αντίστοιχα αντιοξειδωτικό και προ – οξειδωτικό μέσο στη βιολογία. Η παρουσία και των δύο ειδών είναι αναγκαία για τη συντήρηση ζωτικών κυτταρικών και βιοχημικών διεργασιών. Όταν και τα δύο βρίσκονται σε ίσες ποσότητες σε κάποιο βιολογικό σύστημα λέμε ότι έχουμε ισορροπία, η οποία αποδίδεται με τον όρο “δυναμικό οξειδοαναγωγής”. Στα προ – οξειδωτικά είδη ανήκουν τα ROS (Reactive Oxygen Species), δηλαδή ελεύθερες ρίζες (OH^\cdot , NO^\cdot , κτλ) και μη ριζικά είδη (HClO , H_2O_2 κτλ) με βάση το οξυγόνο. Τα είδη αυτά είναι πολύ δραστικά στην αλληλεπίδρασή τους με τα βιολογικά συστήματα (προκαλούν φαινόμενα όπως μεταλλάξεις, καρκινογενέσεις, γήρανση κυττάρων), αλλά είναι δύσκολα ανιχνεύσιμα επειδή έχουν πολύ μικρό χρόνο ημιζωής.

Η οξείδωση στοχεύει στα πρωτεϊνικά ένζυμα, στις μεμβράνες των λιπιδίων και στο DNA. Όλες οι κυτταρικές μεμβράνες είναι επιρρεπείς στην οξείδωση λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους σε λιπαρά οξέα. Για παράδειγμα, στα λιπίδια τα οξειδωτικά μέσα αποσπούν ένα άτομο υδρογόνου από μια ομάδα μεθυλενίου του λιπιδίου. Μετά την απόσπαση του H^\cdot η εναπομείνουσα ρίζα του λιπαρού οξέος σταθεροποιείται με επαναδιάταξη της μοριακής της δομής και σχηματίζει μια συζευγμένη διέννη. Όταν στο περιβάλλον υπάρχει οξυγόνο σε ικανή συγκέντρωση, η ρίζα του λιπαρού οξέος θα αντιδράσει με αυτό και θα σχηματιστεί μια ρίζα ROO^\cdot η οποία με τη σειρά της μπορεί να αποσπάσει υδρογόνο από γειτονικά μόρια λιπαρών οξέων και τούμπαλιν.

Η οξείδωση που υφίστανται οι πρωτεΐνες αναλύεται κυρίως με μέτρηση δευτερευόντων προϊόντων όπως αμινοξέα, νουκλεϊκά οξέα και υπεροξειδωμένα λιπίδια. Τα προ – οξειδωτικά είδη που επηρεάζουν τη δομή της πρωτεΐνης είναι τα OH^\cdot , RO^\cdot και NO^\cdot . Τα υπεροξείδια σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν επιφέρουν αλλοιώσεις εκτός από το H_2O_2 , το οποίο μπορεί σε υψηλές συγκεντρώσεις να οξειδώσει τις ομάδες $-\text{SH}$ των αμινοξέων. Η οξείδωση των πρωτεϊνών μπορεί να έχει άμεσες και έμμεσες συνέπειες, όπως υπεροξείδωση, καταστροφή της συγκέντρωσης των αμινοξέων, αλλαγή στην tertiary δομή τους, εξασθένηση και κλασματοποίηση. Για το κύτταρο, η καταστροφή ή οι μεταλλάξεις στη δομή των πρωτεϊνών μπορεί να επιφέρει απώλεια της λειτουργίας των ενζύμων, αλλοίωση των λειτουργιών παραγωγής ενέργειας, επιδράσεις στο δυναμικό δημιουργίας των μεμβρανών, αλλαγές στα είδη και στα επίπεδα των κυτταρικών πρωτεϊνών. Τα κύρια προϊόντα που αποδίδει η οξειδωμένη πρωτεΐνη είναι αλδεΐδες, κετόνες και καρβονύλια. Η ανίχνευση πρόσθετων ενώσεων, όπως η 3 – νιτροτυροσίνη, υποδηλώνει οξείδωση πρωτεϊνών. Όταν στην οξείδωση της πρωτεΐνης πρωταγωνιστούν οι ρίζες υδροξυλίου τα κύρια προϊόντα της διεργασίας είναι η υδροξυπρολίνη και γλουταμυλο – ημιαλδεΐδη. Η οξείδωση προκαλείται στο πολυπεπτίδιο με απόσπαση ενός ατόμου α – υδρογόνου από ένα αμινοξύ και σχηματισμό μιας ρίζας με βάση τον άνθρακα.

Το DNA είναι γενικά πολύ σταθερό και προστατευμένο μόριο. Ωστόσο, κατά τις διεργασίες οξείδωσής του μπορεί να προκληθεί τροποποίηση των βάσεων, σπάσιμο ενός ή και των δύο κλώνων, απώλεια πουρινών, καταστροφή του σακχάρου δεσοξυριβόζη και βλάβη του συστήματος επιδιόρθωσης. Οι ρίζες OH^\cdot για παράδειγμα επιτίθενται στη γουανίνη στη C – 8 θέση και αποδίδουν 8 – υδροξυδεσοξυγουανοσίνη (8 – OHdG) και στην αδενίνη και αποδίδουν 8 – υδροξυαδενίνη. Άλλα προϊόντα της οξείδωσης του δεσοξυριβονουκλεϊκού οξέος είναι υπεροξείδια της θυμίνης, γλυκόλες θυμίνης, 5 – ουρακίλη κ.α.

1.7.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης

Πλεονεκτήματα

- Αδρανοποιούν τις πιο βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες
- Οι ρίζες υδροξυλίου που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία με Π.Δ.Ο. δεν αντιδρούν εκλεκτικά με τις οργανικές ενώσεις, συνεπώς μπορούμε να πούμε ότι μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε τύπου απόβλητο
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με Π.Δ.Ο. συνεισφέρει πολλές φορές στη μείωση της τοξικότητας καθώς και στη δημιουργία πιο βιοαποδομήσιμων προϊόντων με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η μετέπειτα βιολογική τους επεξεργασία
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων με Π.Δ.Ο. καθιστά μεθόδους, όπως η αντίστροφη όσμωση και η ιοντοανταλλαγή πολύ οικονομικότερες, καθώς αποτρέπει τη δημιουργία συσσωματωμάτων οργανικής ύλης
- Κατά την εφαρμογή τους χρησιμοποιούνται φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης

Μειονεκτήματα

Στον αντίποδα, το κύριο μειονέκτημα των μεθόδων είναι το υψηλό κόστος που απαιτείται για την πλήρη καταστροφή των ρύπων (αντιδραστήρια και πηγή ακτινοβολίας) συγκριτικά με το βιολογικό καθαρισμό.

2 Θεωρητική συγκρότηση των τεχνικών οξείδωσης

2.1 Οζόνωση

2.1.1 Η οζόνωση ως απολυμαντική τεχνική

Το όζον αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την απολύμανση του νερού στη Γαλλία, στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Η χρήση του αυξήθηκε και επεκτάθηκε σε πολλές χώρες της Δυτικής Ευρώπης και στη Βόρεια Αμερική. Υπάρχουν παγκοσμίως χιλιάδες εγκαταστάσεις απολύμανσης με όζον, κυρίως για την επεξεργασία του νερού. Η πιο κοινή χρήση του όζοντος σε αυτές τις εγκαταστάσεις είναι για τον έλεγχο των ενώσεων που προσδίδουν γεύση, οσμή και χρώμα στο νερό καθώς και για την απομάκρυνση διαλυτών δύσκολα διασπάσιμων οργανικών ενώσεων. Η ικανότητα απόσμισης του όζοντος στηρίζεται τόσο στην αντιμικροβιακή του δράση (οξείδωση των πρωτεϊνικών δομών βακτηρίων ή ιών), όσο και στην οξείδωση δυσωδών ενώσεων ή στο σχηματισμό ασταθών ενώσεων με τους φορείς των οσμών (ουρία, φαινόλες, κτλ). Άλλες βιομηχανικές χρήσεις του όζοντος είναι η παρασκευή χημικών ενώσεων μέσω χημειοσύνθεσης, η απόσμιση χρωμάτων και αντικειμένων, η θανάτωση βακτηρίων, εντόμων που μπορεί να βρίσκονται στο φαγητό κ.α.

Τα βασικά στάδια της επεξεργασίας του νερού ή των λυμάτων, που μπορεί να γίνει εισαγωγή χημικών οξειδωτικών, όπως είναι και το όζον, είναι αυτά της προ – οξείδωσης (pre – oxidation), της ενδιάμεσης οξείδωσης (intermediate oxidation) και της τελικής απολύμανσης (final disinfection). Σε αυτά τα στάδια, η οζόνωση εξυπηρετεί τους παρακάτω σκοπούς :

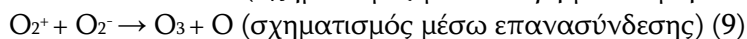
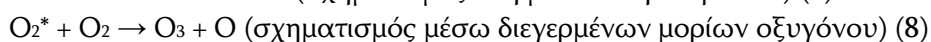
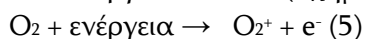
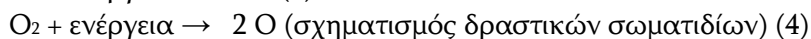
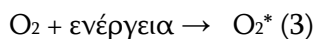
1. Απολύμανση και περιορισμός των άλγεων
2. Οξείδωση ανόργανων ρύπων (π.χ. Fe, Mn)
3. Οξείδωση οργανικών μικρορύπων
 - (α) ενώσεων που προσδίδουν γεύση και οσμή
 - (β) φαινολικών ενώσεων
 - (γ) φυτοφαρμάκων
4. Οξείδωση οργανικών μακρορύπων, που προκαλεί:
 - (α) λεύκανση του χρώματος
 - (β) αύξηση της βιοδιάσπασης των οργανικών
 - (γ) καταστροφή του δυναμικού σχηματισμού των τριαλογονομεθανίων (Triahalomethane Formation Potential, THMFP) και των οργανικών ενώσεων με αλογόνα (Total Organic and Halide Formation Potential, TOHFP)
5. Βελτίωση της κροκίδωσης

2.1.2 Χημεία του όζοντος

Το 1795 ο Ολλανδός πειραματιστής Martinus Van Marum (1750 – 1837) αντιλήφθηκε ότι ο αέρας κοντά σε μια ηλεκτροστατική γεννήτρια, αποκτούσε μια διαφορετική οσμή, όταν η γεννήτρια λειτουργούσε και πραγματοποιούνταν ηλεκτρικές εκκενώσεις. Παρόμοια οσμή αποκτούσε ο αέρας κατά τη διάρκεια καταιγιδών με κάθε είδους ατμοσφαιρικές ηλεκτρικές εκκενώσεις (αστραπές, κεραυνοί). Η οσμή αυτή οφείλεται στο σχηματισμό όζοντος, μιας αλλοτροπικής μορφής του οξυγόνου περιορισμένης σταθερότητας.

Το όζον είναι ένα ασταθές αέριο που παράγεται, όταν μόρια οξυγόνου διίστανται σε άτομα οξυγόνου. Το όζον μπορεί να παραχθεί με ηλεκτρόλυση, φωτοχημική αντίδραση και ραδιοχημική αντίδραση με

ηλεκτρική εκκένωση. Συχνά παράγεται από υπεριώδη ακτινοβολία και από την ακτινοβολία κατά τη διάρκεια ενός κεραυνού. Η μέθοδος της ηλεκτρικής εκκένωσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή του όζοντος στις εφαρμογές απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων. Γίνεται με ειδικές συσκευές γνωστές ως οζονιστήρες (ozonizers, ozone generators), που κατά κανόνα βασίζονται στις λεγόμενες σιωπηλές ηλεκτρικές εκκενώσεις (silent electric discharge) ή εκκενώσεις κορώνας (corona discharge). Διαβιβάζεται οξυγόνο ή αέρα μέσω υάλινου σωλήνα (διηλεκτρικό) επιμεταλλωμένου κατά την εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια. Μεταξύ της εσωτερικής και εξωτερικής μεταλλικής επιφάνειας εφαρμόζεται εναλλασσόμενη υψηλή τάση (50 – 500 Hz, 10 – 20 kV). Η αντίδραση χωρεί μέσω διεγερμένων μορίων διοξυγόνου (O_2^*) και ιοντισμένων σωματιδίων O_2 , όπως :



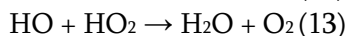
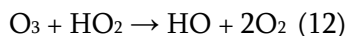
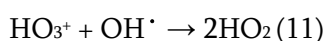
Η αντίστροφη αντίδραση μεταξύ όζοντος και ατομικού οξυγόνου ($O_3 + O \rightarrow 2O_2$) είναι εξαιρετικά εξώθερμη και για να αυξηθεί η απόδοση θα πρέπει το παραγόμενο όζον να απομακρύνεται γρήγορα από το χώρο παραγωγής του (διάκενο εκκένωσης). Αυτό επιτυγχάνεται με συνεχή ροή οξυγόνου ή αέρα στην είσοδο του σωλήνα, ο οποίος θα πρέπει συγχρόνως να ψύχεται αποτελεσματικά. Με ροή καθαρού οξυγόνου μέσω του οζονιστήρα στην έξοδό του λαμβάνεται μίγμα οξυγόνου – όζοντος με περιεκτικότητα που μπορεί να φτάσει και το 10% O_3 κατ' όγκο.

Το όζον είναι μπλέ αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει χαρακτηριστική οσμή. Μπορεί να ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις από 2×10^{-5} έως $1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^3$ (0,01 – 0,05 ppm_v). Επειδή έχει χαρακτηριστική οσμή μπορεί συνήθως να ανιχνευτεί πριν να αναπτυχθούν προβλήματα για την υγεία. Η σταθερότητα του όζοντος στον αέρα είναι μεγαλύτερη από αυτή στο νερό, αλλά και στις δύο περιπτώσεις είναι της τάξης των λεπτών. Το αέριο όζον είναι εκρηκτικό σε συγκεντρώσεις περίπου 240 g/m^3 (20% κ.β. στον αέρα). Στον Πίνακα 6 συνοψίζονται οι ιδιότητες του όζοντος.

Πίνακας 6. Ιδιότητες του όζοντος (Metcalf & Eddy, 2003)

Ιδιότητα	Τιμή
Μοριακό βάρος	48,0 g
Σημείο βρασμού	-111,9 ± 0,3°C
Σημείο τήξης	-192,5 ± 0,4°C
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης στους 111,9 °C	14,90 kJ/kg
Πυκνότητα υγρού στους -183 °C	1574 kg/m ³
Πυκνότητα ατμού στους 0 °C και 1 atm	2,154 g/mL
Διαλυτότητα στο νερό στους 20 °C	12,07 mg/L
Τάση ατμών στους -183 °C	11,0 kPa
Πυκνότητα ατμών συγκρινόμενη με ξηρό αέρα στους 0 °C και 1 atm	1666
Ειδικός όγκος ατμού στους 0°C και 1 atm	0,46
Κρίσιμη θερμοκρασία	-12,1
Κρίσιμη πίεση	5532,3 kPa

Μερικές από τις χημικές ιδιότητες που παρουσιάζει το όζον μπορούν να περιγραφούν από τις αντιδράσεις διάσπασής του, οι οποίες προχωρούν ως ακολούθως :



Οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται, HO_2 και HO , έχουν υψηλή οξειδωτική ισχύ και είναι πιθανώς η ενεργή μορφή στη διεργασία απολύμανσης. Αυτές οι ελεύθερες ρίζες έχουν επίσης την οξειδωτική ισχύ για αντίδραση με άλλους ρύπους στα υδατικά διαλύματα.

Συνεπώς, κατά την οζόνωση οι οργανικές ενώσεις του δείγματος είτε αντιδρούν απευθείας (άμεσα) με το μοριακό όζον είτε έμμεσα με τις ρίζες OH^{\cdot} που προέκυψαν από την αποσύνθεση του μοριακού όζοντος.

2.1.3 Απολυμαντική ικανότητα του όζοντος

Το όζον έχει υψηλή μικροβιοκτόνο δράση στους παθογόνους μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, πρωτόζωα και ιοί. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητάς του μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών στα συστήματα επεξεργασίας του νερού. Ωστόσο, δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δευτεροβάθμιο απολυμαντικό, γιατί το υπολειμματικό όζον αποσυντίθεται πάρα πολύ γρήγορα.

Από τους παθογόνους μικροοργανισμούς με φθίνουσα σειρά ανθεκτικότητας κατατάσσονται οι κύστες πρωτοζώων, οι ιοί και τα βακτήρια. Ειδικότερα, σύμφωνα και με τα στοιχεία της U.S.EPA (U.S. EPA Guidance Manual, 1999) το όζον έχει μεγάλη επίδραση στην αδρανοποίηση των βακτηρίων *E. coli* και των *Legionella pneumophila*, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις διαλυμένου όζοντος (0,6 μg/L). Ακόμη, όσον αφορά στην αδρανοποίηση των ωοκυστών *Cryptosporidium*, φαίνεται ότι από όλα τα πρωτόζωα, αυτοί οι μικροοργανισμοί είναι περισσότερο ανθεκτικοί στο όζον. Έρευνες έχουν δείξει ότι

οι ωοκύστες του *Cryptosporidium* είναι περίπου 10 φορές πιο ανθεκτικές από ότι των *Giardia*. Ο Πίνακας 7 δίνει τις τιμές του παράγοντα C*T (συγκέντρωση απολυμαντικού μέσου * χρόνος απολύμανσης) που απαιτούνται από το όζον για την αδρανοποίηση των ωοκυστών του *Cryptosporidium* κατά 99%.

Πίνακας 7. Απαιτήσεις σε όζον για αδρανοποίηση των ωοκυστών του *Cryptosporidium Parvum* κατά 99% (U.S EPA Guidance Manual, 1999)

Είδος	Συνθήκες Οζόνωσης	Υπολειμματικό όζον (mg/L)	Χρόνος επαφής (min)	Θερμοκρασία (°C)	C*T (mg/L)*min
<i>C. baileyi</i>	Batch,	0,6 – 0,8	4	25	2,4 – 3,2
	liquid,				
	modified batch ozone				
<i>C. muris</i>	Flow through contactor, continuous gas			22 - 25	7,8
<i>C. parvum</i>	Batch	0,5	18	7	9
	Liquid				
	Batch	0,5	7,8	22	3,9
	Ozone				
<i>C. parvum</i>	Batch	0,77	6	room	4,6
	Liquid				
	Batch	0,51	8	room	4
	Ozone				
<i>C. parvum</i>	Batch	1	5 & 10	25	5 – 10
	liquid, continuous gas				
<i>C. parvum</i>	Flow through contactor, continuous gas			22 - 25	5,5

Οι τιμές του παράγοντα απολύμανσης C*T για διάφορους βαθμούς αδρανοποίησης των κυστών της *Giardia* και των ιών, σε διάφορες θερμοκρασίες, δίνονται στους Πίνακες 8 και 9.

Πίνακας 8. Η αδρανοποίηση των κυστών της Giardia σε διάφορες θερμοκρασίες (Langlais et al., 1991)

Αδρανοποίηση των κυστών της Giardia	Θερμοκρασία (°C)					
	0,5	5	10	15	20	25
0,5log	0,48	0,32	0,23	0,16	0,12	0,08
Log	0,97	0,63	0,48	0,32	0,24	0,16
1,5log	1,5	0,95	0,72	0,48	0,36	0,24
2log	1,9	1,3	0,95	0,63	0,48	0,32
2,5log	2,4	1,6	1,2	0,79	0,60	0,40
3log	2,9	1,9	1,4	0,95	0,72	0,46

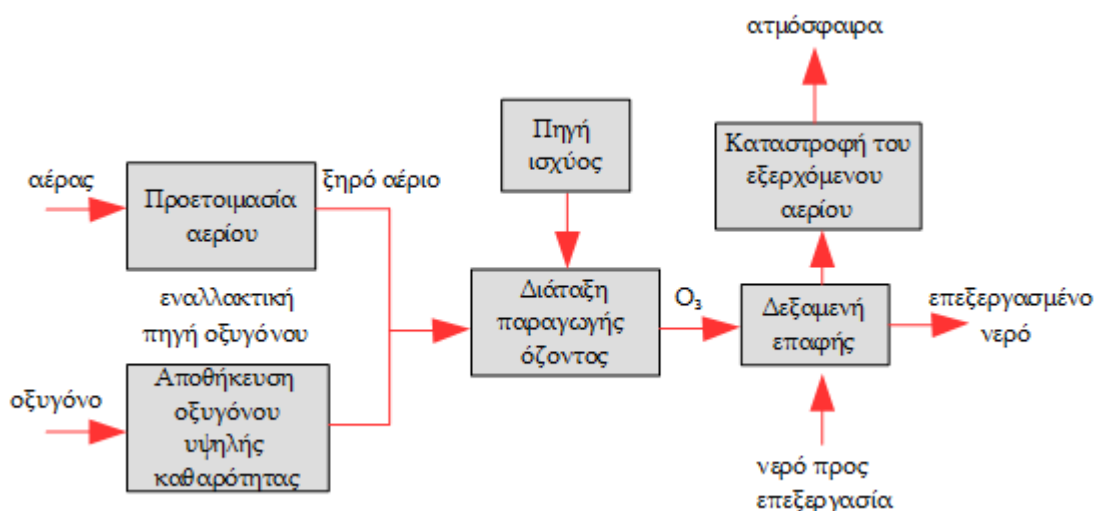
Πίνακας 9. Η αδρανοποίηση των ιών για τις διάφορες θερμοκρασίες (Orlandini et al., 1997)

Αδρανοποίηση των ιών	Θερμοκρασία (°C)					
	≤ 1	5	10	15	20	25
2log	0,9	0,6	0,5	0,3	0,25	0,15
3log	1,4	0,9	0,8	0,5	0,4	0,25
4log	1,8	1,2	1,0	0,6	0,5	0,3

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες, απαιτείται μικρότερη τιμή του παράγοντα C*T για υψηλότερες θερμοκρασίες του νερού. Αυτό συμβαίνει γιατί αυξάνοντας τη θερμοκρασία της απολύμανσης επιταχύνεται ο ρυθμός διάχυσης του όζοντος διαμέσου των κυτταρικών τοιχωμάτων, καθώς και η αντίδρασης του όζοντος με τα βασικά ένζυμα των κυττάρων. Ωστόσο, αυτό δεν σημαίνει ότι απαιτείται χαμηλότερη δόση όζοντος σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες επιταχύνουν επίσης το ρυθμό οξείδωσης της οργανικής ύλης και το ρυθμό αποσύνθεσης του όζοντος σε ρίζες υδροξυλίου (OH[•]) και οξυγόνο με αποτέλεσμα να μειώνεται η έκθεση σε όζον που επιτυγχάνεται για δεδομένη δόση όζοντος.

2.1.4 Εγκατάσταση οζόνωσης

Ένα πλήρες σύστημα απολύμανσης με όζον αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη (Σχήμα 3): (1) πηγή ισχύος, (2) διάταξη προετοιμασίας του αερίου τροφοδοσίας, (3) διάταξη παραγωγής του όζοντος, (4) διάταξη επαφής του όζοντος με το υγρό που πρόκειται να απολυμανθεί και (5) διάταξη για την καταστροφή του αερίου που απορρίπτεται.



Σχήμα 3. Σχηματικό διάγραμμα ροής για ολοκληρωμένο σύστημα απολύμανσης όζοντος

Η διάταξη παραγωγής όζοντος τροφοδοτείται με ξηρό αέριο από φιάλη οξυγόνου, ξηραντήρα ατμοσφαιρικού αέρα ή από κάποια άλλη πηγή οξυγόνου. Το πλούσιο σε όζον αέριο μεταφέρεται στη δεξαμενή επαφής, όπου βρίσκεται το προς επεξεργασία υγρό – το σύστημα μπορεί να είναι batch (αδιάκοπη ροή όζοντος και υγρού) ή semi-batch (αδιάκοπη ροή όζοντος) – και εκτιμάται ο χρόνος επαφής για την απολύμανση (ή για άλλες αντιδράσεις). Το τελικό στάδιο της διεργασίας – η καταστροφή του όζοντος των απαερίων – απαιτείται γιατί το όζον είναι τοξικό στις συγκεντρώσεις που βρίσκεται στα απαέρια. Ορισμένα συστήματα οζόνωσης με θαλάμους επαφής σε σειρά συμπεριλαμβάνουν και ένα σύστημα ανακύκλωσης των εξερχόμενων αερίων, το οποίο επιστρέφει τα εμπλουτισμένα σε όζον απαέρια στον πρώτο θάλαμο επαφής για να ελαττωθεί η απαίτηση σε όζον στους θαλάμους που επακολουθούν. Τέλος, υπάρχουν συστήματα οζόνωσης που διαθέτουν στην έξοδο της δεξαμενής επαφής ένα θάλαμο καταστολής για την απομάκρυνση του υπολειμματικού όζοντος.

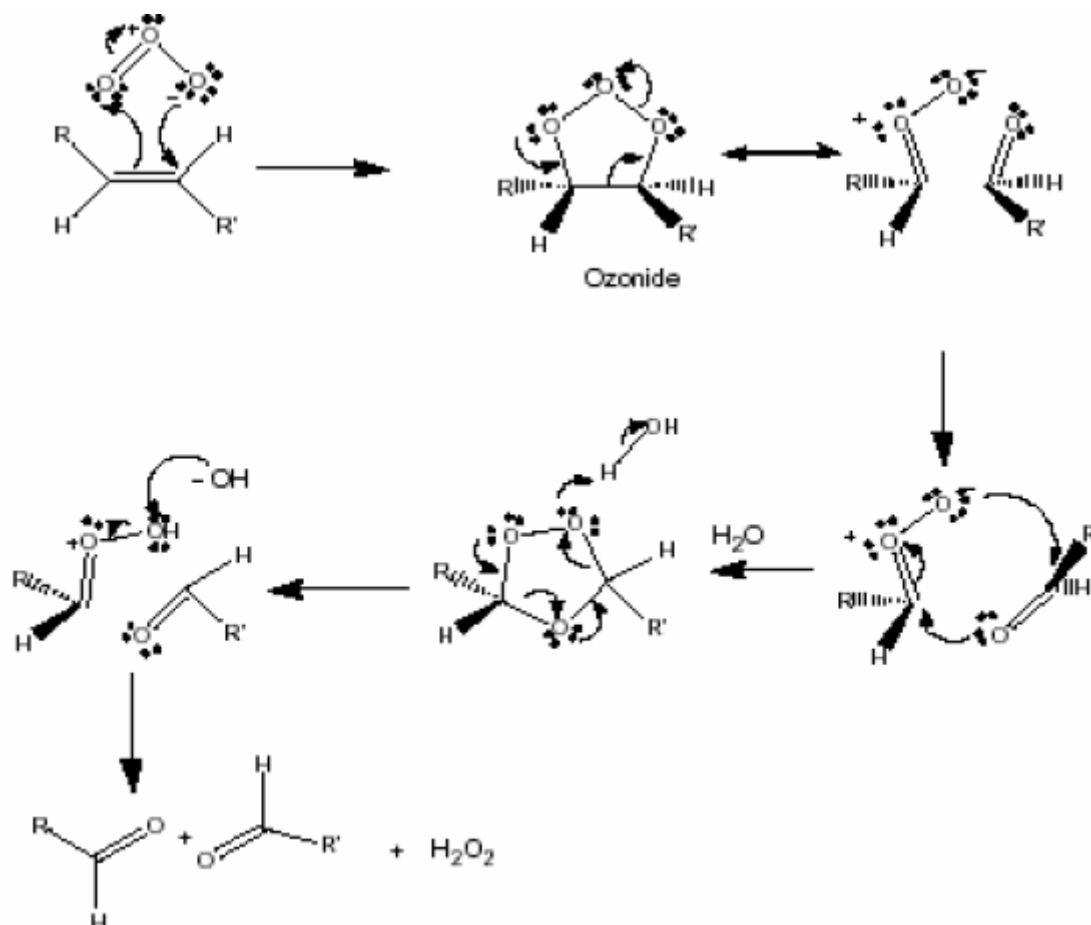
2.1.5 Ο οξειδωτικός μηχανισμός της οζόνωσης

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, κατά τη διεργασία της οξειδοαναγωγής ενός ρύπου R με κάποιο οξειδωτικό μέσο επικρατούν δύο κύριοι μηχανισμοί. Κυρίαρχο γεγονός και στους δύο μηχανισμούς είναι εισαγωγή του οξυγόνου στο μόριο των οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Η οξείδωση των ενώσεων γίνεται στην υδατική φάση. Τα μεγαλομόρια διασπώνται προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους, οι οποίες συνήθως εμπεριέχουν μια λειτουργική ομάδα με άτομα οξυγόνου, όπως υδροξύλιο (OH^\cdot), καρβοξύλιο (R-COOH), αλδεϋδομάδα (R-CH=O) ή κετονομάδα ($\text{R}_1\text{-CO-C-R}_2$). Οι ενώσεις που προκύπτουν χαρακτηρίζονται ως ευκολότερα βιοαποδομήσιμες. Για την οζόνωση, λοιπόν, οι μηχανισμοί αυτοί είναι οι παρακάτω:

1. Άμεσες αντιδράσεις με μοριακό όζον

Συμβαίνει σε σχετικά χαμηλές τιμές του pH (όξινο απόβλητο) και στηρίζεται στην ηλεκτρονιόφιλη δράση του μοριακού όζοντος. Πρόκειται για εκλεκτική αντίδραση η οποία οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό καρβοξυλικών οξέων ως τελικά προϊόντα (δεν μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω από το μοριακό όζον). Προϊόντα συναφή με αυτό το μηχανισμό είναι ενώσεις που περιέχουν διπλούς δεσμούς C=C , συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες (OH , CH_3 , OCH_3) και άτομα που φέρουν αρνητικό φορτίο (N ,

P, O, S). Η άμεση επαφή του μοριακού όζοντος με κάποιον αρωματικό υδρογονάνθρακα θα έχει ως αποτέλεσμα είτε την απώλεια των αρωματικών υποκαταστατών είτε την αποκοπή (διάσπαση) του αρωματικού δακτυλίου.

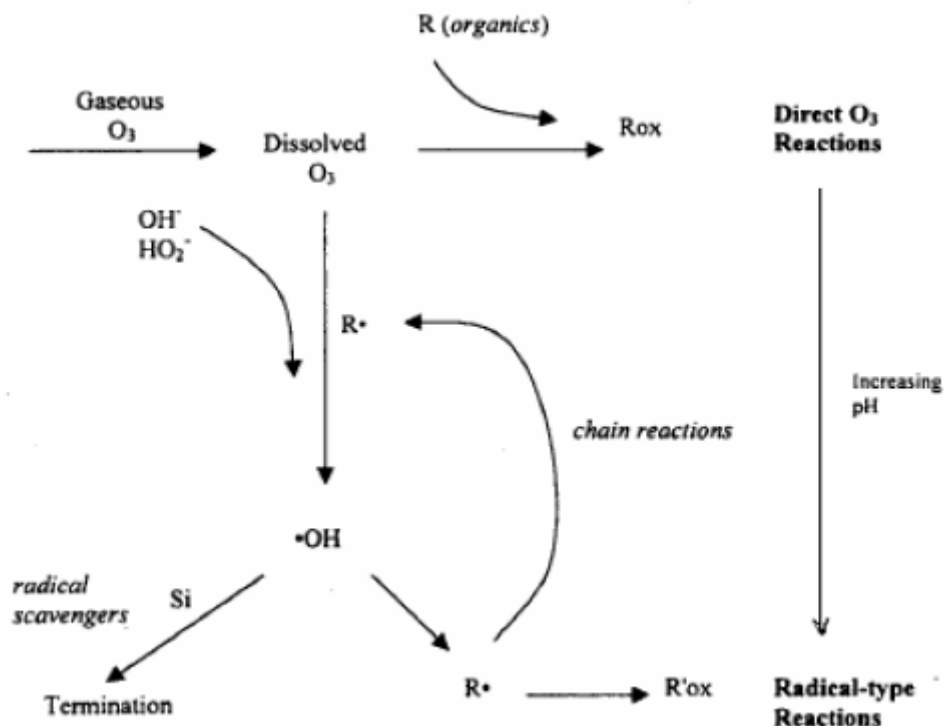


Σχήμα 4. Ο μηχανισμός της άμεσης αντίδρασης με μοριακό όζον (Πέτρος Δ. Καραγεώργος, 2005)

2. Έμμεσες αντιδράσεις με οξειδωτικά είδη

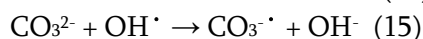
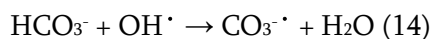
Συμβαίνουν όταν σε υψηλές τιμές pH (αλκαλικά απόβλητα) μέρος του όζοντος που διαλύεται στο απόβλητο διασπάται και σχηματίζει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet), οι οποίες πολύ γρήγορα αντιδρούν και οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις που είναι διαλυμένες στο απόβλητο.

Γενικά, ο ρυθμός αποδόμησης διάφορων οργανικών ενώσεων αυξάνεται με το pH, εξαιτίας του επιταχυνόμενου σχηματισμού ελευθέρων ριζών υπό την παρουσία ιόντων υδροξυλίου (OH^-). Έτσι, με δεδομένο ότι οι αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών – $\text{pH} > 7$ – είναι ταχύτερες από εκείνες όπου το όζον αντιδρά μοριακά (άμεση οξείδωση), θα λέγαμε ότι μέσω του σχηματισμού ελευθέρων ριζών γίνεται καλύτερη αξιοποίηση του O_3 και ότι απαιτούνται μικρότερες ποσότητες αυτού για την οξείδωση. Όμως, αρκετές έρευνες έχουν επιδείξει ότι σε αλκαλικά περιβάλλοντα συμβαίνει ελάττωση της αποδοτικότητας του O_3 γιατί οι γρηγορότεροι ρυθμοί αντίδρασης αντισταθμίζονται από τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε όζον εξαιτίας της συνεχόμενης διάσπασης αυτού προς το σχηματισμό OH^\bullet . Ένα γενικό σχήμα που παριστάνει τους τρόπους δράσης του όζοντος είναι το παρακάτω (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Μηχανισμοί δράσης του O₃ στην οξείδωση οργανικών ενώσεων R (Πέτρος Δ. Καραγεώργος, 2005).

Έπειτα, η παρουσία ιόντων όπως τα ανθρακικά (CO³⁻) και τα όξινα ανθρακικά (HCO₃⁻) τα οποία καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις :



Το CO₃^{•-} είναι πολύ λιγότερο δραστικό σε σχέση με το OH[•] με αποτέλεσμα να επηρεάζεται αρνητικά η δραστηριότητα. Κάτι τέτοιο θα μας οδηγούσε σε αύξηση της δόσης, καθώς οι ενώσεις που θέλουμε να οξειδώσουμε δεν θα έχουν ελεύθερες ρίζες να “τραφούν”.

Ο βαθμός αποτελεσματικότητας του όζοντος εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη φύση του δείγματος που θέλουμε να οξειδώσουμε. Ενώσεις που έλκονται από τον πρώτο μηχανισμό είναι αυτές που περιέχουν ομάδες – δότες ηλεκτρονίων (OH, NH₂), ενώ ενώσεις που περιέχουν ομάδες – δέκτες ηλεκτρονίων (NO₂, Cl) “προτιμούν” το δεύτερο μηχανισμό.

2.1.6 Παραπροϊόντα της οζόνωσης

Το όζον οξειδώνει τη NOM και σχηματίζει πληθώρα οργανικών και ανόργανων παραπροϊόντων. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί το όζον από την απολύμανση με χλώριο είναι ότι το πρώτο δεν σχηματίζει αλογονωμένα παραπροϊόντα, όπως τριαλογομεθάνια και αλογονωμένα οξικά οξέα (Total Trihalomethanes, TTHMs & Haloacetic Acids, HAAs).

Επίσης, αν στο προς επεξεργασία νερό περιέχονται ιόντα βρωμίου, τότε μπορεί να σχηματιστούν βρωμιωμένα παραπροϊόντα, τα οποία είναι πολύ επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία.

Ο Πίνακας 10 συνοψίζει τα σημαντικότερα παραπροϊόντα της οζόνωσης.

Πίνακας 10. Αντιπροσωπευτικά παραπροϊόντα απολύμανσης που προκύπτουν κατά την οζόνωση υγρών αποβλήτων που περιέχουν οργανικά και επιλεγμένα ανόργανα συστατικά (Metcalf & Eddy, 2002)

Αλδεϋδες	Αλδο-και κετοοξέα
Φορμαλδεϋδη	Πυρρυνικό οξύ
Ακεταλδεϋδη	
Γλυοξάλη	Βρωμιωμένα παραπροϊόντα
Μεθυλογλυοξάλη	Βρωμικό ιόν
	Βρωμοφόρμιο
Οξέα	Βρωμιωμένα οξικά οξέα
Οξικό οξύ	Βρωμοπικρίνη
Μυρμηκικό οξύ	Βρωμιωμένα ακετονιτρίλια
Οξαλικό οξύ	Βρωμιούχο κυάνιο
Ηλεκτρικό οξύ	
	Άλλα
	Υπεροξειδίο του υδρογόνου

2.1.7 Συζήτηση και αναφορές σε άλλες έρευνες

Στο σημείο αυτό θα θεωρούσαμε σκόπιμη την αναφορά σε κάποια πειραματικά αποτελέσματα τα οποία φωτίζουν άγνωστες πτυχές τόσο της φύσης του οργανικού φορτίου της εκροής, όσο και της ίδιας της επεξεργασίας της οζόνωσης.

Αρχικά, ως προς τον προσδιορισμό της σύστασης του EfOM έχουν επιστρατευτεί μέθοδοι όπως ο διαχωρισμός του σε κλάσματα με χρήση ρητινών XAD με βάση την πολικότητα των δομών (υδρόφιλα και υδρόφοβα: οξέα – βάσεις – ουδέτερα). Αρκετοί αναφέρουν ότι το 65% περίπου του αρχικού DOC είναι ενώσεις που κατατάσσονται στη φυσική οργανική ύλη (NOM), δηλαδή χουμικές ουσίες – και συγκεκριμένα χουμικά οξέα (HA) και φουλβικά οξέα (FA) – και πρωτεΐνες με κοντές αλυσίδες και κάποιες φορές αμινοξέα (Swietlik et al., 2004; Jin et al., 2016).

Γενικά, επικρατεί η άποψη ότι η οζόνωση προκαλεί αποδόμηση της οργανικής ύλης και δημιουργία μορίων μικρότερου μεγέθους σε σχέση με τα αρχικά μεγαλομόρια, σημαντική αύξηση των πολικών ενώσεων (υδρόφιλων) και μετατροπή των υδρόφοβων σε υδρόφιλες και ελάττωση των αρωματικών δομών στο τελικό προϊόν (Chang et al., 2009; Swietlik et al., 2004; Treguer et al., 2010; Wenk et al., 2013, Jin et al., 2016; Audenaert et al., 2013; Westerhoff et al., 1999; Rosario – Ortiz et al., 2008; Ratpukdi et al., 2010). Ως προς το μηχανισμό της ίδιας της διαδικασίας, όπως έχουμε ήδη αναφέρει οι κοιλότητες του EfOM είναι πλούσιες σε ηλεκτρόνια και επομένως ευνοούν την ανταλλαγή ηλεκτρονίων με το O_3 καθώς και την παραγωγή ριζών OH^\cdot . Οι Audenaert (2013) και Jin (2016) αναφέρουν την εκλεκτική οξειδωση του O_3 στις πλούσιες σε ηλεκτρόνια θέσεις (αρωματικά π – delocalized συστήματα) καθώς και την εκλεκτικότητα του O_3 στις αρωματικές δομές (όσο αυξάνεται η αρωματικότητα τόσο αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα των οργανικών ενώσεων, Zietzschmann et al., 2015; Westerhoff et al., 1999) και στα υδρόφοβα πρωτεϊνικά κλάσματα μοριακού βάρους κάτω από 100 kDa. Οι

Audenaert et al (2013) και Noethe et al (2009) αναφέρουν ότι με αύξηση του χρόνου παραμονής του όζοντος αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής ριζών υδροξυλίου και η δημιουργία φαινολών (C_6H_6O) και συνεπώς τη δημιουργία επιπλέον ριζών υδροξυλίου.

Τέλος, όσον αφορά στα προϊόντα της επεξεργασίας με όζον συνήθως αναφέρονται με το γενικό όρο BDOC (Biodegradable Dissolved Organic Carbon). Έχουν γίνει πάμπολλες μελέτες προκειμένου να προσδιοριστεί η σύσταση του BDOC. Είναι αυτονόητο ότι η διαδικασία είναι αντίστοιχα δύσκολη με τον προσδιορισμό της σύστασης του EfOM. Οι πιο πολλοί ανέφεραν ότι από το BDOC το 40% αποτελούνταν από οργανικά βιοδιασπάσιμα προϊόντα όπως αλδεϋδες, κετοξέα και καρβοξυλικά οξέα ενώ το υπόλοιπο 60% ήταν άγνωστης δομής ενώσεις (Westerhoff et al., 1999; Swielik et., 2004; Hammes et al, 2007; Zietzschmann et al., 2015; Jin et al., 2016). Οι Jin et al. (2016), ανέφεραν την επίδραση της δόσης του όζοντος στην παραγωγή των τελικών προϊόντων της οζόνωσης. Συγκεκριμένα σημειώνουν ότι για όλες τις δόσεις του όζοντος οι αλειφατικές και κετονικές ομάδες αυξάνονται. Ως προς την ποιότητα του τελικού προϊόντος, οι Swietlik et al (2004) αναφέρουν ότι είναι πλούσιο σε βιοδιασπάσιμο οργανικό άνθρακα ο οποίος αποτελεί τροφή για μικροοργανισμούς στα συστήματα εισροής. Για τη βιοδιασπασιμότητα του οζονωμένου EfOM μίλησαν και οι Audenaert et al. (2013) και ανέφεραν ότι η οξειδωση με O_3 επέφερε 15% αύξηση του BDOC και αύξηση του λόγου BOD/COD κατά 15 – 20%.

2.1.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της οζόνωσης

Πλεονεκτήματα

- Απουσία προβλημάτων ασφάλειας σε σχέση με τη μεταφορά και την αποθήκευση
- Ταχύτητα καταστροφή μικροοργανισμών που είναι ανθεκτικοί στο χλώριο ή άλλα απολυμαντικά, όπως αμοιβάδες, κόκκους, μύκητες, μυξομύκητες, φύκια, σπόρια και κύστες
- Μικροί χρόνοι εφαρμογής (ο οζονισμός απαιτεί περίπου 10 min, ενώ η χλωρίωση 30 – 35 min). Η απολύμανση γίνεται σχεδόν ακαριαία
- Μικρότερη ευαισθησία της μεθόδου στο pH και στη θερμοκρασία. Η απολυμαντική δράση μένει αναλλοίωτη για θερμοκρασία από 2 έως 30 °C και pH από 6 έως 10.
- Βελτίωση της ποιότητας του υδάτινου αποδέκτη λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο αέριο εξόδο
- Δεν προκαλείται αύξηση των ολικών διαλυμένων στερεών στα επεξεργασμένα απόβλητα
- Επιτυγχάνεται αποχρωματισμός και μείωση της θολότητας των αποβλήτων
- Το υπολειμματικό όζον μιας απολυμαντικής διεργασίας είναι εξίσου τοξικό με το υπολειμματικό χλώριο με τη μόνη διαφορά ότι αποσυντίθεται σε λίγα μόλις λεπτά με αποτέλεσμα να μη δημιουργεί πρόβλημα στους υδάτινους αποδέκτες

Μειονεκτήματα

- Υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος
- Ορισμένα απόβλητα περιέχουν ρύπους που καταναλώνουν οξειδωτικό ανταγωνιστικά, γεγονός που μπορεί να καταστήσει τον οζονισμό ασύμφορο
- Απαιτείται πιλοτική εγκατάσταση για τον υπολογισμό της βέλτιστης δόσης όζοντος
- Σχηματίζονται ενώσεις επικίνδυνες για την υγεία όπως εποξειδία, βρωμικά ιόντα και βρωμιωμένες οργανικές ενώσεις (Νταρακάς, 2009)

2.2 Φωτοκατάλυση TiO_2

2.2.1 Κατάλυση

Καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο μία ουσία, που την ονομάζουμε καταλύτη, μεταβάλλει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνει, χωρίς η ίδια να καταναλώνεται και χωρίς να μεταβάλλεται το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Οι καταλύτες μπορεί να είναι :

1. απλά ιόντα
2. σύμπλοκα ιόντα
3. μεγάλα μόρια, (π.χ. ένζυμα)
4. ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξειδία, σουλφίδια κ.α.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή.

Διακρίνουμε δύο κατηγορίες :

α. την ομογενή κατάλυση

β. την ετερογενή κατάλυση

Η κατάλυση έχει πληθώρα περιβαλλοντικών και ενεργειακών εφαρμογών. Τέτοιες είναι :

- αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης
- επεξεργασία και έλεγχος διαφόρων ρυπογόνων ουσιών που συναντιούνται σε υγρά και βιομηχανικά απόβλητα
- βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καυσίμων
- παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων

2.2.2 Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας

Κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής διαδικασίας ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα για τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα :

1. Μεταφορά αντιδρώντων από τη ρευστή φάση στο διαμετωπικό χώρο (διεπιφάνεια) στερεού-ρευστού (εξωτερική μεταφορά)
2. Μεταφορά αντιδρώντων στο εσωτερικό των πόρων των καταλυτικών κόκκων (εσωτερική μεταφορά).
3. Ρόφηση αντιδρώντων σε ενεργά καταλυτικά κέντρα.
4. Επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ ροφημένων αντιδρώντων.
5. Εκρόφηση ροφημένων προϊόντων.
6. Μεταφορά προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
7. Μεταφορά προϊόντων από το διαμετωπικό χώρο στερεού-ρευστού στη ρευστή φάση.

2.2.3 Ομογενής και ετερογενής κατάλυση

Ομογενής κατάλυση

Η διεργασία κατά την οποία καταλύτης και αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως

μέσα σε διαλύματα.

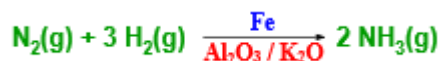
π.χ. οξείδωση SO_2 προς SO_3 με καταλύτη το NO :



Ετερογενής κατάλυση

Ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση γίνεται στην επιφάνεια του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση.

π.χ. σύνθεση αμμωνίας :



Με αυτό το είδος κατάλυσης, συγκεκριμένα με την ετερογενή **φωτοκατάλυση**, θα ασχοληθούμε στην παρούσα διπλωματική. Ας δώσουμε όμως πρώτα τον ορισμό της φωτοκατάλυσης.

2.2.4 Φωτοκατάλυση

Ο όρος χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διεργασίας κατά την οποία ένα υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται παρουσία φωτός με αποτέλεσμα την τροποποίηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ μιας συμβατικής καταλυτικής διεργασίας και μιας φωτοκαταλυτικής εντοπίζεται στον τρόπο ενεργοποίησης του υλικού:

- **Θερμική κατάλυση:** το υλικό (καταλύτης) ενεργοποιείται μέσω θερμότητας
- **Φωτοκατάλυση:** το υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται μέσω απορρόφησης φωτονίων κατάλληλης ενέργειας

2.2.5 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στηρίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot), οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο (δυναμικό οξείδωσης 2.8 V, δυναμικό οξείδωσης του χλωρίου 1.36 V) μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η πλέον καινούρια μέθοδος από τις Π.Δ.Ε.. Η ανάπτυξή της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική, λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Το προς καθαρισμό απόβλητο αναμειγνύεται με κάποιο στερεό καταλύτη και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως επιφέρουν την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό. Πρόκειται για μέθοδο που μιμείται πρακτικά τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά κάποιες τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση με τη βοήθεια του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και του ηλιακού φωτός.

2.2.6 Στερεοί φωτοκαταλύτες

Γενικά ένας φωτοκαταλύτης θεωρείται ικανός όταν πληρεί τα παρακάτω χαρακτηριστικά (Gaya & Abdulah, 2008) :

- ενεργοποίηση παρουσία ακτινοβολίας ($h\nu > E_{bg}$)
- βιολογικά και χημικά αδρανής
- σταθερότητα (αντοχή σε διάβρωση/φωτοδιάβρωση)
- χαμηλό κόστος και διαθεσιμότητα
- μη τοξικός

Οι στερεοί φωτοκαταλύτες ταξινομούνται στους εξής βασικούς τύπους:

1. Μέταλλα ή Μεταλλικοί καταλύτες (π.χ. Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Fe, Ni, Co, Ag κτλ): λόγω της ικανότητάς τους να χημειοροφούν υδρογόνο και οξυγόνο, είναι αποτελεσματικοί καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης – αφυδρογόνωσης και οξείδωσης. Επειδή είναι καλοί αγωγοί, η χημειορόφηση αντιδρώντων στην επιφάνειά τους περιλαμβάνει εναλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ μετάλλου και αντιδρώντος.

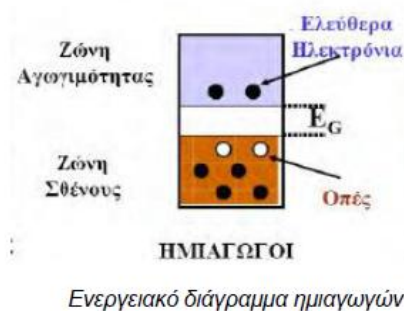
2. Μονωτές (π.χ. Al_2O_3 , SiO_2): η καταλυτική τους ενεργότητα απορρέει από την επιφανειακή τους οξύτητα. Δρούν αποτελεσματικά σε αντιδράσεις πολυμερισμού, ισομερισμού, αφυδάτωσης και διάσπασης.

3. Ημιαγωγοί (π.χ. V_2O_5 , NiO , ZnO , TiO_2 κτλ): χαρακτηρίζονται από μικρή σχετικά αγωγιμότητα, η οποία αυξάνεται ραγδαία με αύξηση της θερμοκρασίας. Η αγωγιμότητά τους μπορεί να μεταβληθεί με την προσθήκη ξένων καπνόντων, διαφορετικού σθένους, στην κρυσταλλική τους δομή. Οι ημιαγωγοί καταλύτες είναι αποτελεσματικά ενεργοί στους ίδιους τύπους αντιδράσεων όπως και οι μεταλλικοί καταλύτες.

Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως ημιαγωγοί λόγω της ιδιαίτερης ηλεκτρονικής τους δομής, καθώς και της ικανότητάς τους να απορροφούν φως και να διεγείρονται με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η παραγωγή και η μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ των ενεργειακών τους σταθμών.

Οι ημιαγωγοί είναι μη αγωγικά υλικά λόγω του σχετικά μεγάλου ενεργειακού χάσματος που υπάρχει μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας που τους χαρακτηρίζουν.

Για να είναι εφικτή η παραγωγή και η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ζωνών απαιτείται ενέργεια. Στην περίπτωση των ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στη φωτοκατάλυση η ενέργεια αυτή παρέχεται από την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού χάσματος των υλικών αυτών (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγών (Παναγιωτοπούλου, 2015)

Εκ των ημιαγωγών έχει μελετηθεί ιδιαίτερα το διοξείδιο του τιτανίου – ή τιτάνια – (TiO_2) που έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα και απορροφά κυρίως στην περιοχή της εγγύς υπεριώδους ακτινοβολίας.

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά είναι αυτοπαραγόμενα και αντικαθιστούν τα αναλώσιμα σε τεχνολογικές εφαρμογές (π.χ. καμπίνες διαστημικών σταθμών).

Στις τεχνολογικές εφαρμογές η φωτοκατάλυση λειτουργεί παρουσία πολλαπλών ενώσεων (αντιδρώντων) (multi – component compounds).

2.2.7 Ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η ετερογενής φωτοκατάλυση βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο κατά το οποίο η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ή χημική. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είναι το φαινόμενο κατά το οποίο μια διεπιφάνεια (διφασική περιοχή) της μορφής ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης – φωτίζεται με συνέπεια να αλλάζει το δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή το ρεύμα που ρέει στη διεπιφάνεια (κλειστό κύκλωμα).

Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των πιο πολλών ημιαγωγών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η ανώτερη στάθμη λέγεται ζώνη σθένους (VB, Valence Band) και είναι πληρωμένη με ηλεκτρόνια. Η κατώτερη στάθμη λέγεται ζώνη αγωγιμότητας (CB, Conductance Band) και είναι ελλιπής ηλεκτρονίων. Μεταξύ των δύο σταθμών παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων που λέγεται απαγορευμένη ζώνη ή ενεργειακό χάσμα (E_{bg} : Band Gap Energy).

Για τους πιο γνωστούς ημιαγωγούς όπως το TiO_2 και το ZnO , το ενεργειακό χάσμα είναι περίπου 3,2 eV. Το ενεργειακό χάσμα δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

$$E_{bg} = h \cdot c / \lambda_{min} \rightarrow \lambda_{min} = 1240 / E_{bg} \text{ (a)}$$

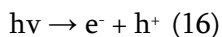
όπου λ_{min} : το ελάχιστο μήκος κύματος

h : η σταθερά του Planck

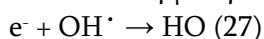
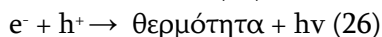
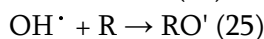
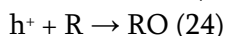
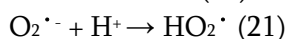
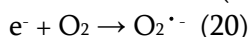
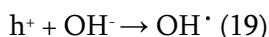
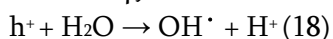
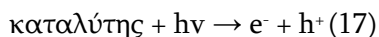
c : η ταχύτητα του φωτός

Όταν σε έναν ημιαγωγό με την προαναφερθείσα δομή προσπίπτουν φωτόνια είτε από λάμπα UV είτε από φυσικό (ηλιακό) φως με ενέργεια $h\nu > E_{bg}$, τότε τα φωτόνια προσροφούνται στην επιφάνεια του

ημιαγωγού. Ταυτόχρονα τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους διεγείρονται προς τη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω τους θετικές οπές (h^+). Αυτό περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση :



Στην επιφάνεια, λοιπόν, του καταλύτη τα διεγερμένα ηλεκτρόνια ανάγουν τις οργανικές ενώσεις ενώ οι θετικές οπές τις οξειδώνουν. Οι φωτοπαραγόμενες οπές αντιδρούν με τα μόρια του νερού που προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες OH^\cdot . Όπως έχουμε προαναφέρει, η δυνατότητα σχηματισμού των εν λόγω ριζών αποτελεί βασικό κριτήριο για την επιτυχημένη οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Ο χρόνος που απαιτείται για την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγγένεια της ένωσης με τον καταλύτη. Γι' αυτό το λόγο αξίζει να αναφέρουμε ότι σε πληθώρα εφαρμογών που αφορούν στη φωτοκατάλυση συστημάτων στερεού – αερίου, στερεού – υγρού και στερεού – στερεού συνηθίζεται το ντοπάρισμα ημιαγωγικών υλικών (όπως λ.χ. το TiO_2) με χρωστικές, μέταλλα, αμέταλλα ή αλκαλικές γαίες. Με τον τρόπο αυτό μετατρέπουμε το δυναμικό οξειδοαναγωγής ($Red - Ox$) του καταλύτη, δηλαδή εξασφαλίζουμε την εκλεκτικότητα ως προς τις αντιδράσεις αναγωγής, οξείδωσης ή μερικής οξείδωσης. Ο μηχανισμός της αποδόμησης κάποιας οργανικής ένωσης R που προσροφάται στην επιφάνεια κάποιου φωτοκαταλύτη περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις :



όπου RO : οργανική ένωση που οξειδώθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη

RO' : οργανική ένωση που οξειδώθηκε στην υδατική φάση από τις ελεύθερες ρίζες

2.2.8 Το διοξείδιο του τιτανίου

2.2.8.1 Γενικά

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ανήκει στην οικογένεια των μεταβατικών οξειδίων. Στις αρχές του 20ου αιώνα, η βιομηχανική παραγωγή άρχισε να αντικαθιστά με διοξείδιο του τιτανίου τα τοξικά οξείδια του μολύβδου που χρησιμοποιούνταν ως χρωστικές για λευκό χρώμα. Επί του παρόντος, η ετήσια παραγωγή του TiO_2 υπερβαίνει τους 4 εκατομμύρια τόνους. Χρησιμοποιείται ως μια λευκή χρωστική ουσία (51% της συνολικής παραγωγής), πλαστικά (19%), και το χαρτί (17%), οι οποίες αντιπροσωπεύουν τους σημαντικότερους τομείς τελικής χρήσης του TiO_2 . Η κατανάλωση του TiO_2 ως χρωστική ουσία αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια σε μια σειρά τομείς ήσσονος σημασίας, όπως η κλωστοϋφαντουργία, τα τρόφιμα (έχει εγκριθεί στα τρόφιμα ως χρωστική τροφίμων (E-171) βάσει της νομοθεσίας της ΕΕ σχετικά με την ασφάλεια των πρόσθετων στα

τρόφιμα), τα δερμάτινα, η παρασκευή φαρμακευτικών σκευασμάτων(επιχρίσματα δισκίων, οδοντόκρεμες, απορροφητή υπεριώδους ακτινοβολίας UV σε αντηλιακές κρέμες με υψηλό δείκτη προστασίας και άλλα καλλυντικά προϊόντα), και χρωστικές ουσίες (μείγματα οξειδίων, όπως $ZnTiO_3$, $ZrTiO_4$, κλπ). Μια άλλη εφαρμογή της τιτανίας που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η ενσωμάτωσή της σε δομικά υλικά που καθιστά τα δεύτερα ικανά να προσροφούν και να ανάγουν περιβαλλοντικούς ρύπους (π.χ. CO_2 , NO_x). Στη συνέχεια οι ρύποι απομακρύνονται από την επιφάνεια με τη βροχή.

Το TiO_2 ανήκει στα ιοντικά ή ετεροπολικά κεραμικά. Πρόκειται για ενώσεις μετάλλου με αμέταλλο. Το μέταλλο και το αμέταλλο φέρουν ανόμοια ηλεκτρικά φορτία, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ηλεκτροστατική έλξη, η οποία και συνεισφέρει κατά το μεγαλύτερο μέρος στο δεσμό του κεραμικού. Η σταθερότερη δομή συναντάται σε πυκνότερης διάταξης ιόντα, δηλαδή σε διάταξη τέτοια ώστε τα θετικά ιόντα να βρίσκονται πλησιέστερα σε αρνητικά και έτσι οι μεταξύ τους ηλεκτροστατικές έλξεις να δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές.

Το TiO_2 μπορεί να παραχθεί είτε από θειικό άλας είτε από χλώριο. Στην πρώτη διαδικασία, το ορυκτό ιλμενίτης ($FeTiO_3$) μετατρέπεται σε σίδηρο και θειικό τιτάνιο από την αντίδραση με θειικό οξύ. Το υδροξείδιο του τιτανίου (H_4O_4Ti) καθιζάνει με υδρόλυση, φιλτράρεται και θερμαίνεται στους $900\text{ }^\circ\text{C}$. Η υδρόλυση από μόνη της δίνει μόνο τη μορφή της ανατάσης για αποτέφρωση.

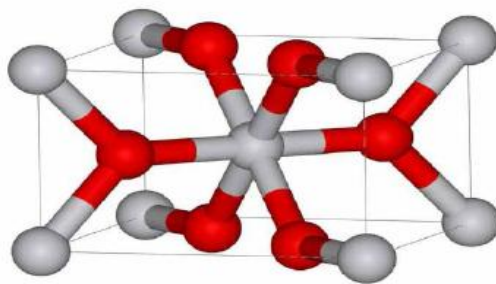
Για να αποκτηθεί μία από τις τρεις κρυσταλλικές δομές του TiO_2 , όπως είναι το ρουτίλιο, κρύσταλλοι που παράγονται από αλκαλική υδρόλυση του τετραχλωριούχου τιτανίου, προστίθενται κατά το στάδιο της υδρόλυσης. Η διαδικασία παρασκευής με το θειικό οξύ παράγει μια σημαντική ποσότητα αποβλήτων θειούχου σιδήρου και υποβαθμισμένης ποιότητας TiO_2 , αν και στις μέρες μας η ποιότητα έχει βελτιωθεί σημαντικά. Ως εκ τούτου, η διαδικασία με το χλώριο έχει πλέον καταστεί η κυρίαρχη μέθοδος. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί ρουτίλιο, το οποίο είτε βρίσκεται από ανασκαφή είτε παράγεται σε ακατέργαστη μορφή από τον ιλμενίτη.

2.2.8.2 Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες

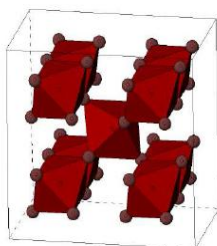
Στο φυσικό TiO_2 υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών:

- Ανατάση (anatase type): είναι περισσότερο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Ρουτίλιο (rutile type): είναι σταθερό σε πιο υψηλές θερμοκρασίες για αυτό το λόγο μερικές φορές βρίσκεται σε πυριγενείς βράχους.
- Μπρουκίτης (brookite type): υπάρχει μόνο σε ορυκτά και θεωρείται ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα

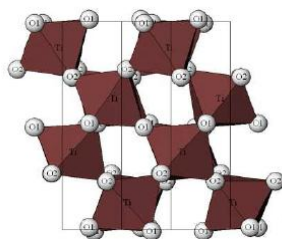
Στο Σχήμα 7 φαίνεται η δομή του TiO_2 καθώς και των τριών κρυσταλλικών δομών. Οι σφαίρες με γκρι χρώμα απεικονίζουν τα άτομα του τιτανίου, ενώ οι σφαίρες με κόκκινο χρώμα τα άτομα του οξυγόνου.



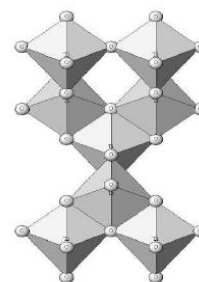
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 7. (α) Η κρυσταλλική δομή του φυσικού TiO_2 , (β) η κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου, (γ) η κρυσταλλική δομή του μπρουκίτη, (δ) η κρυσταλλική δομή της ανατάσης (Τσιριγιωτάκη, 2011)

Η κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου έχει διαπιστωθεί ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή ή τουλάχιστον, λιγότερο δραστική. Αντίθετα, η δομή της ανατάσης θεωρείται πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή. Παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, τα οποία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση και κατάλυση (Hertmann, 1999). Επίσης, η ανατάση παρουσιάζει μεγαλύτερο ενεργειακό από το ρουτίλιο (3,2 eV έναντι 3,0 eV). Και για τις δύο δομές η ζώνη σθένους έχει περίπου την ίδια ενέργεια το οποίο σημαίνει ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές έχουν περίπου την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Ωστόσο, η ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε αέριο υδρογόνο, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας της ανατάσης είναι υψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να προωθήσει μια πολύ σημαντική αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε ρίζα του ανιόντος του υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\cdot-}$), η οποία έχει βρεθεί ότι συμμετέχει ενεργά στην αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι η χαμηλή φωτοκαταλυτική ικανότητα της δομής του ρουτιλίου - σε σύγκριση με αυτή της ανατάσης - έγκειται στον γρηγορότερο επανασυνδυασμό φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, καθώς και στη μικρότερη προσροφητική ικανότητα του συγκεκριμένου ημιαγωγού.

Τα χαρακτηριστικά των δύο ημιαγωγικών δομών συγκροτήθηκαν σε μια ενιαία δομή που η χρήση της στις εφαρμογές της φωτοκατάλυσης είναι πλέον διαδεδομένη. Ο λόγος για το διοξείδιο του τιτανίου με κωδική ονομασία P25 της εταιρείας Degussa. Ο φωτοκαταλύτης αυτός είναι ένα μίγμα μη πορώδους ανατάσης:ρουτιλίου σε αναλογία 70:30 (99,5% καθαρό TiO_2) σε κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες άκρες. Παράγεται με υδρόλυση του TiCl_4 σε υψηλή θερμοκρασία (πάνω από 1200°C) παρουσία οξυγόνου και υδρογόνου. Η σκόνη του P25 έχει ενεργό επιφάνεια $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέση διάμετρο

σωματιδίων 21 nm. Το 90% των σωματιδίων δεν βρίσκονται το ένα ανεξάρτητα από το άλλο, αλλά είναι κυρίως σε συσσωματώματα με διάμετρο περίπου 0,1 μm (Mills et al., 1997). Ένας από τους κυριότερους λόγους που το P25 υπερέχει έναντι των άλλων μορφών τιτανίας είναι η δυνατότητα μετάβασης ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας της ανατάσης στο λιγότερο θετικό ρουτίλιο, παρεμποδίζοντας κατ' αυτό τον τρόπο τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων – οπών στην ανατάση.

Το TiO₂ χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές γιατί:

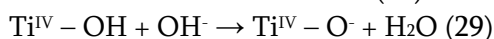
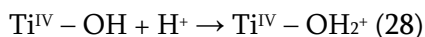
- είναι αδρανές
- δεν είναι τοξικό
- είναι ανθεκτικό σε διάβρωση (χημική σταθερότητα)
- απαιτεί λιγότερη μετέπειτα επεξεργασία και αυτό το κάνει λιγότερο ακριβό
- παραμένει σταθερό κάτω από υψηλές συνθήκες πίεσης
- υπάρχουν αρκετά αποθέματα οπότε δεν τίθεται θέμα εξάντλησης για πολλά ακόμη χρόνια
- είναι φιλικό στο περιβάλλον και στον άνθρωπο
- παρουσιάζει υψηλή ικανότητα διάθλασης του φωτός, γι αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ως αντι – ανακλαστική επίστρωση σε ηλιακά κελιά (φωτοβολταϊκά συστήματα) πυριτίου και σε άλλες οπτικές συσκευές
- είναι αισθητήρας αερίων λόγω της εξάρτησης της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της σύστασης του περιβάλλοντος αέρα. Ειδικά, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του οξυγόνου (O₂) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε υψηλές θερμοκρασίες (> 600 °C), και ταυτόχρονα τον προσδιορισμό των CO/O₂ και CO/CH₄

2.2.9 Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

1. pH

Επηρεάζει τη δράση του καταλύτη και σχετίζεται με το φορτίο των κόκκων του, το μέγεθος των σωματιδίων και τη θέση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Ωστόσο, φαίνεται ότι ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης δεν αλλάζει για pH από 4 έως 10. Για τιμές pH εκτός του ορίου αυτού δε συνιστάται η φωτοκατάλυση για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους. Πολλές φορές τα βιομηχανικά απόβλητα είναι είτε πολύ όξινα είτε πολύ βασικά.

Το pH στο οποίο η επιφάνεια ενός οξειδίου είναι ουδέτερα φορτισμένη είναι το ισοηλεκτρικό σημείο (Zero Point Charge), το οποίο για την τιτανία εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής της (4,5 < pH_{ZPC} < 7). Εκτός των εν λόγω ορίων ο καταλύτης λέμε ότι είναι είτε θετικά φορτισμένος (pH < pH_{ZPC}) είτε αρνητικά φορτισμένος (pH > pH_{ZPC}) σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



Όσον αφορά στην οξύτητα του ρύπου, η προσρόφηση αυτού και συνεπώς ο ρυθμός αποδόμησης του βελτιστοποιείται όσο πλησιάζουμε στο ισοηλεκτρικό σημείο, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του ρύπου και της επιφάνειας του καταλύτη.

Τέλος, πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη ότι κατά τη φωτοκατάλυση σχηματίζονται πολλά ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία ίσως συμπεριφέρονται διαφορετικά σε σχέση με το pH. Άρα θα ήταν πιο ουσιαστικό να μελετάται το pH τόσο για το αρχικό υπόστρωμα του ρύπου, όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα (Malato et al., 2009).

2. Θερμοκρασία

Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα ενεργοποιούνται με φωτόνια – δεν απαιτείται θερμότητα – και η φωτοκατάλυση γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου (20 – 25°C). Σε θερμοκρασίες από 20 – 80°C παρατηρείται συνήθως ασθενής εξάρτηση της φωτοκατάλυσης από τη θερμοκρασία (Τσίμας, 2007). Σε θερμοκρασίες πάνω από 80°C ο ρυθμός της αντίδρασης ελαττώνεται (Herrmann, 1999).

3. Συγκέντρωση και είδος φωτοκαταλύτη

Μπορούμε να πούμε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αυξάνονται τα ενεργά κέντρα (ενεργός επιφάνεια) του και αυτό θα βελτιστοποιούσε τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Ωστόσο, υπάρχει μια κρίσιμη συγκέντρωση για τον καταλύτη, η οποία όταν ξεπεραστεί, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας ελαττώνεται σημαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί προκαλείται θολότητα στο προς επεξεργασία δείγμα με αποτέλεσμα η ακτινοβολία από τη φωτεινή πηγή να μη διαχέεται ομοιόμορφα (Τσίμας, 2007). Ο προσδιορισμός της κρίσιμης συγκέντρωσης καταλύτη εξαρτάται από το είδος του αντιδραστήρα και της φωτεινής πηγής που χρησιμοποιούμε, καθώς και από τη συγκέντρωση και τα χαρακτηριστικά του ρύπου (Malato et al., 2009).

4. Είδος και συγκέντρωση υποστρώματος

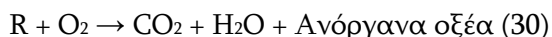
Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση υποστρώματος. Έχει παρατηρηθεί ότι όσο αυξάνεται μέχρι κάποιο όριο η συγκέντρωση του ρύπου ο ρυθμός οξείδωσής του αυξάνεται. Όταν ξεπεραστεί αυτό το όριο ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται από το σχηματισμό ριζών OH^\cdot στον καταλύτη και την αντίδραση των ριζών με το ρύπο.

Όμως, όταν η συγκέντρωση του ρύπου ξεπερνά το όριο, μάλλον τα ενεργά κέντρα του καταλύτη γεμίζουν από τα ιόντα του ρύπου με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Επίσης, σε περίπτωση που ο μεγάλος συγκέντρωσης ρύπος είναι χρωματισμένος – με δυνατότητα απορρόφησης στο μήκος κύματος που γίνεται η φωτοκατάλυση – μπορεί να απορροφά πολύ μεγάλο μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (Τσίμας, 2007).

Όσον αφορά στο είδος της προς οξείδωση ουσίας, τα μόρια εκείνα που προσροφώνται ευκολότερα στα ενεργά κέντρα του καταλύτη υπόκεινται σε άμεση οξείδωση (Gaya et al., 2008).

5. Οξυγόνο

Το οξυγόνο εμπλέκεται στις απευθείας αντιδράσεις οξείδωσης του ρύπου με τον καταλύτη. Όταν οι ρύποι είναι οργανικοί τότε παρουσία οξυγόνου συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση :



Στην πλήρη οξείδωση, τα προϊόντα είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Γενικά, η παρουσία αέριου ρεύματος στη φωτοκατάλυση παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων για την αποφυγή επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων – οπών και ταυτόχρονα συμβάλει στην καλύτερη ανάδευση του λύματος. Το οξυγόνο δεν φαίνεται να ανταγωνίζεται τα άλλα δραστικά είδη δεδομένου ότι η οξείδωση γίνεται σε άλλο σημείο του καταλύτη απ' ότι η αναγωγή (Malato et al., 2009).

6. Ένταση ακτινοβολίας και μήκος κύματος

Σε χαμηλές εντάσεις (0 – 20 mW/cm²), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό μάλλον οφείλεται στην κυριαρχία αντιδράσεων σχηματισμού ηλεκτρονίων – οπών και ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Σε μέσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm²), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης. Σε μεγάλες εντάσεις ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης. Όσο αυξάνεται η ένταση οι αντιδράσεις σχηματισμού ζευγών ηλεκτρονίων – οπών και οι αντιδράσεις επανασυνδυασμού των ζευγών δρουν ανταγωνιστικά με συνέπεια να παρατηρείται ελάττωση στο ρυθμό αποδόμησης (Τσίμας,

2007).

Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια χάσματος του ημιαγωγού. Για την τιτάνια, με ενέργεια χάσματος ίση με 3,02 eV, το ιδανικό μήκος κύματος για την απορρόφηση είναι τα 388 nm. Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το ηλιακό φως. Για παράδειγμα, στο TiO_2 τα μήκη κύματος περιέχονται σε ποσοστό 5 – 6% στο φάσμα του ορατού (Τσίμας, 2007).

7. Παρουσία ιόντων

Μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία της οξείδωσης μέσω της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας, της προσρόφησης των ρύπων και της αντίδρασης αυτών με τις ρίζες υδροξυλίου. Είναι γεγονός ότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα περιέχονται άλατα σε ποικίλες συγκεντρώσεις σε ιονισμένη μορφή.

Ένα τέτοιο παράδειγμα ιόντων που επηρεάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης είναι τα ανθρακικά (CO_3^{2-}) και τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-).

Αντίθετα, ανιόντα όπως θειικά, φωσφορικά και νιτρικά επηρεάζουν λιγότερο τη φωτοκατάλυση (Τσίμας, 2007; Andreozzi et al., 1999).

8. Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Αποτελεί σημαντική παράμετρο για την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη ακόμα και σε περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το τελευταίο αποτελεί σημαντικό πρόβλημα σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος θα πρέπει ο αντιδραστήρας να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος ώστε να επιτρέπει τη μέγιστη έκθεση της επιφάνειας καταλύτη στην πηγή ακτινοβολίας.

2.2.10 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Πλεονεκτήματα

- Είναι δυνατή η πλήρης ανοργανοποίηση πολλών οργανικών ρύπων
- Είναι αποτελεσματική σε αλογονωμένες ενώσεις, οι οποίες είναι τοξικές για ορισμένους μικροοργανισμούς που συναντώνται στους βιολογικούς καθαρισμούς
- Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αντιμετώπιση των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών
- Υπάρχει δυνατότητα χρησιμοποίησης του ηλιακού φωτός για ενεργοποίηση του καταλύτη κι αυτό μπορεί να είναι ιδιαίτερα ωφέλιμο για εφαρμογή σε τόπους με πολλή ηλιοφάνεια
- Είναι απλή και φτηνή μέθοδος
- Δεν απαιτείται η προσθήκη άλλων χημικών
- Το TiO_2 που χρησιμοποιείται ευρέως δεν είναι τοξικό
- Η διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες SATP ($p = 1\text{ bar}$ και $T = 25^\circ\text{C}$)

Μειονεκτήματα

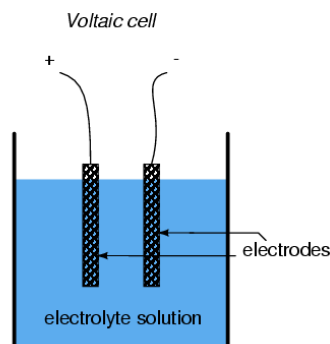
- Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που παρατηρείται στην κατασκευή αντιδραστήρων μεγάλης κλίμακας είναι η μη ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη λόγω θολότητας του υγρού αποβλήτου, της διασποράς του φωτός, της απορρόφησης του φωτός από το υγρό κ.α.
- Η δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη κινδυνεύει να απενεργοποιηθεί από φωτοχημικές πλευρικές αντιδράσεις, διεργασίες κίνησης fast back των ηλεκτρονίων και αντιδράσεων επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων – οπών (H.Hennig and R.Billing, 1993)
- Το υδατικό μέσο που υπόκειται σε επεξεργασία με την υπεριώδη ακτινοβολία θα πρέπει να είναι

απαλλαγμένο από μεταλλικά ιόντα – συγκεντρώσεις μικρότερες από 10 mg/L – και αδιάλυτα έλαια και γράσα, ώστε να περιορίζεται η ρύπανση του χαλαζία (υλικό κατασκευής λάμπας)

2.3 Ηλεκτροχημική Οξείδωση

2.3.1 Άμεση και έμμεση ηλεκτρόλυση ρύπων

Η μέθοδος στηρίζεται στην άμεση ή έμμεση οξείδωση ανόργανων ή οργανικών ρύπων και στην αναγωγική απόθεση μετάλλων, διεργασίες οι οποίες επιτελούνται με τη βοήθεια κατάλληλης ηλεκτροχημικής κυψέλης δύο ηλεκτροδίων βυθισμένων μέσα στο απόβλητο (Σχήμα 8).



Σχήμα 8. Τα δύο ηλεκτρόδια είναι από διαφορετικά υλικά και αντιδρούν χημικά με τον ηλεκτρολύτη με κάποια μορφή ιοντικού δεσμού (<http://www.allaboutcircuits.com/textbook/direct-current/chpt-11/electron-activity-chemical-reactions/>)

Το σύστημα τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα από ανορθωτή. Το θετικό άκρο του ανορθωτή λειτουργεί ως άνοδος και το αρνητικό ως κάθοδος. Στην άνοδο συμβαίνουν αντιδράσεις οξείδωσης και στην κάθοδο αντιδράσεις αναγωγής.

1. Άμεση ηλεκτρόλυση: αντίδραση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ηλεκτρόδιο στο ηλεκτροενεργό είδος (δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων) που αποτελεί ρύπο ή και αντίστροφα.

2. Έμμεση ηλεκτρόλυση: όταν οι ρύποι δεν είναι ηλεκτροενεργά είδη ή ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ γρήγορος. Η διεργασία περιλαμβάνει σχηματισμό “ενδιάμεσων” ενεργών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τα οποία μπορούν να διαχυθούν στο διάλυμα και να αντιδράσουν εκεί με το ρύπο. Οι ενδιάμεσες αυτές ρίζες μπορεί να είναι είτε OH^\cdot , O^\cdot και HO_2^\cdot (Jeong et al., 2006) με μικρή διάρκεια ζωής είτε πιο σταθερές ουσίες – οι οποίες είτε ενυπάρχουν στο νερό σε ικανή ποσότητα είτε τις προσθέτουμε κατά βούληση προκειμένου να αυξήσουμε την αγωγιμότητα του υγρού και τις ονομάζουμε ηλεκτρολύτες – όπως Cl_2 , ClO^\cdot (υποχλωριώδες ιόν), HClO (υποχλωριώδες οξύ), H_2O_2 (υπεροξείδιο του υδρογόνου) ή $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (υπεροξειδοθειικό) (Furuta et al., 2005; Michaud et al., 2000; Palmas et al., 2007). Άλλοι ηλεκτρολύτες μπορεί να είναι MnO_4^- , FeO_4^- , ιόντα μετάλλων και αλογόνα. Οι ηλεκτρολύτες μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητα του δείγματος. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η αντίδραση γίνεται σε ομογενή φάση και έτσι η διάχυση του ρύπου προς το ηλεκτρόδιο δεν αποτελεί ρυθμιστικό βήμα της διεργασίας και συνεπώς η επίδραση της χαμηλής συγκέντρωσης δεν παρεμποδίζει το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης.

Στο πείραμά μας δεν προσθέτουμε κάποιο ηλεκτρολύτη, γιατί η αρχική τιμή της αγωγιμότητας είναι υψηλή.

2.3.2 Τύποι ηλεκτροδίων ανόδου

Επιλέγουμε τα ηλεκτρόδια ανόδου με βάση τις εξής παραμέτρους :

- κόστος υλικού,
- προσβασιμότητα από τα αντιδρώντα είδη
- σταθερότητα στα απαιτούμενα για τη διεργασία δυναμικά
- εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα
- σύσταση και pH του μέσου όπου γίνεται η αντίδραση
- φύση των ενδιάμεσων ειδών και των προϊόντων της αντίδρασης
- φιλικότητα υλικών προς το περιβάλλον

Τα ηλεκτρόδια ανόδου, λοιπόν, κατασκευάζονται συνήθως από τα εξής υλικά:

(α) Ευγενή μέταλλα και οξειδωμένες επιφάνειες ευγενών μετάλλων (Pt, Ir, Ru): είναι κατάλληλα για την οξείδωση των περισσότερων οργανικών ρύπων, το υψηλό κόστος τους όμως περιορίζει την ευρεία εφαρμογή τους. Φθηνότερα υποκατάστατα όπως οξειδωμένο νικέλιο και μόλυβδος, βρίσκουν εφαρμογές σε υδατικά μέσα. Οξειδωμένα υποστρώματα μολύβδου και τιτανίου και τροποποιημένα ηλεκτρόδια μετάλλου με οργανικούς υποκαταστάτες εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε ακραίες συνθήκες λειτουργίας και στις υψηλές υπερτάσεις που αναπτύσσονται κατά την έκλυση O_2 . Στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούνται συχνά άνοδοι σταθερών διαστάσεων με σύζευξη ευγενούς μετάλλου με τιτάνια, όπως Pt/TiO₂, Ir/TiO₂.

(β) Ηλεκτρόδια με τρισδιάστατη δομή: μεγάλη ενεργός επιφάνεια ανά μονάδα όγκου. Εμπορικά διαθέσιμες άνοδοι μεγάλης ειδικής επιφάνειας: γραφίτης, πλέγμα υαλώδους άνθρακα (reticulated vitreous carbon, RVC), τιτάνιο, ανοξείδωτο ατσάλι, νικέλιο και Ebonex (Ti – based ceramic).

(γ) Υλικά με βάση τον άνθρακα (μεμβράνες άνθρακα, υαλώδης άνθρακας, πλέγμα υαλώδους άνθρακα): διαθέτουν επιφανειακές οξυγονούχες δραστικές ομάδες (surface oxygenated functional groups) που ενισχύουν την ανταλλαγή ηλεκτρονίων με τους οργανικούς ρύπους και είναι υλικά ασφαλή από περιβαλλοντικής άποψης.

(δ) Boron – Doped Diamond (BDD): ένα σύγχρονο παράδειγμα ηλεκτροδίου πολύ σταθερό και ανθεκτικό στην οξείδωση. Εμφανίζει μεγάλη υπέρταση για την παραγωγή οξυγόνου, ώστε να επιτρέπει την οξείδωση ρύπων σε κανονικά δυναμικά υψηλότερα από αυτό της οξείδωσης του νερού. Στο πείραμά μας χρησιμοποιήσαμε ηλεκτρόδιο διαμαντιού στην άνοδο.

Παραδείγματα ρύπων που οξειδώνονται στην άνοδο είναι: φαινόλες, αρωματικές αμίνες, αλογονωμένες ενώσεις και νιτρικά παράγωγα, απόβλητα βιομάζας.

2.3.3 Τύποι ηλεκτροδίων καθόδου

Τα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου θα πρέπει να διαθέτουν μεγάλη υπέρταση για την αντίδραση αναγωγής του νερού και έκλυσης H_2 .

(α) Ηλεκτρόδια άνθρακα: υποβάθμιση λόγω (i) των ριζών - όπως το υπεροξείδιο - που σχηματίζονται από τον ηλεκτρολύτη ή το διαλύτη κατά την καθοδική αναγωγή του οξυγόνου ή (ii) (για ηλεκτρόδια γραφίτη) λόγω παρεμβολής ιόντων ή μορίων του διαλύματος ανάμεσα στα κρυσταλλικά επίπεδα και δημιουργία ρωγμών στη δομή του γραφίτη.

(β) βελτιωμένες τρισδιάστατες δομές άνθρακα : μερικώς γραφίτοποιημένος (τουλάχιστον 5%) άμορφος άνθρακας, γραφιτικές μεμβράνες

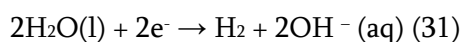
(γ) άλλα υλικά όπως το νικέλιο (μεταλλικό, κράμα ή σε ένωση), επιπλατινωμένη κάθοδος, Pt, Pb, Hg, μέταλλο – υδρίδια κτλ.

2.3.4 Η αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού

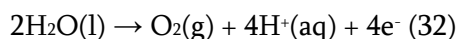
Κάθε φορά που ηλεκτρολύουμε ένα υδατικό διάλυμα μιας ιοντικής ένωσης, θα πρέπει να εξετάζουμε και τη δυνατότητα εμπλοκής του νερού στις αντιδράσεις που γίνονται στο ένα ή και στα δύο ηλεκτρόδια. Ας δούμε αρχικά τις πιθανές ημιαντιδράσεις που αναφέρονται στο νερό.

Το νερό σε κάποιες ημιαντιδράσεις μπορεί είτε να αναχθεί είτε να οξειδωθεί. Οι χημικές οντότητες που πιθανόν εμπλέκονται στις ημιαντιδράσεις είναι οι εξής : H_2O , H_2 , O_2 , H^+ και OH^- . Μεταβολή του αριθμού οξείδωσης παρατηρείται μόνο στο H_2 και στο O_2 . Το υδρογόνο στο H_2 έχει μικρότερο αριθμό οξείδωσης (0) από ότι στο H_2O (+1), ενώ αντίθετα το οξυγόνο στο O_2 έχει μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης (0) από ότι στο H_2O (-2). Συνεπώς, μπορούμε να αναγάγουμε το νερό προς H_2 ή να το οξειδώσουμε προς O_2 .

Ημιαντίδραση αναγωγής: για να ισοσταθμίσουμε την ημιαντίδραση χρειάζεται να προσθέσουμε στο δεξί μέλος κάτι που να περιέχει οξυγόνο. Η μόνη χημική οντότητα από αυτές του H_2O που δεν μεταβάλλει τους αριθμούς οξείδωσης είναι το OH^- . Η ισοσταθμισμένη ημιαντίδραση είναι :



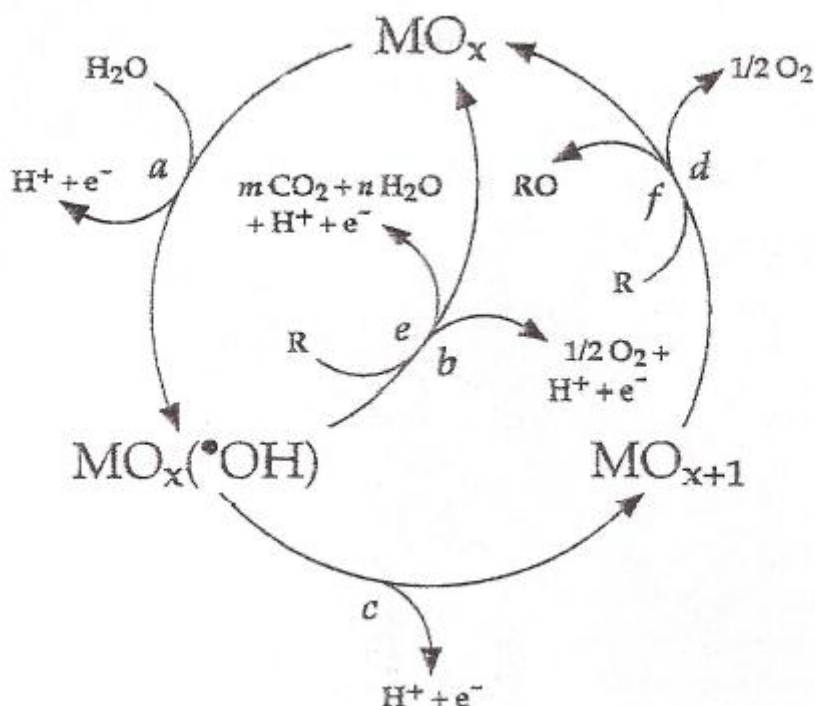
Ημιαντίδραση οξείδωσης: για να ισοσταθμίσουμε την ημιαντίδραση χρειάζεται να προσθέσουμε στο δεξί μέλος κάτι που να περιέχει υδρογόνο. Η μόνη χημική οντότητα που δεν μεταβάλλει τους αριθμούς οξείδωσης είναι το H^+ . Η ισοσταθμισμένη ημιαντίδραση είναι :



Κατά την αντίδραση (2), το H_2 που εκλύεται χρησιμοποιείται για την επίπλευση και απομάκρυνση ανεπιθύμητων σωματιδίων κατά τη διεργασία ηλεκτρο – κροκίδωσης/ηλεκτρο – επίπλευσης.

2.3.5 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην άνοδο και στην κάθοδο

Το υλικό κατασκευής της ανόδου είναι πολύ σημαντικό για την επιτυχημένη ηλεκτροχημική οξείδωση. Συγκεκριμένα η αντίδραση των οργανικών ενώσεων του δείγματος με τις ηλεκτροπαραγόμενες ρίζες υδροξυλίου είναι ανταγωνιστική με την παράπλευρη αντίδραση έκλυσης οξυγόνου. Η αλληλεπίδραση των ριζών υδροξυλίου με το υλικό κατασκευής της ανόδου (M) συνδέεται άμεσα με τη δραστητικότητά τους. Γενικά, ισχύει ότι όσο λιγότερο αλληλεπιδρούν οι ρίζες υδροξυλίου με την άνοδο (ανενεργή άνοδος), τόσο καταστέλλεται η ηλεκτροχημική δραστητικότητα ως προς την έκλυση οξυγόνου και τόσο επωφελείται η ηλεκτροχημική δραστητικότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων.



Σχήμα 9. Αντιδράσεις κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση O₂, σε όξινο περιβάλλον (Χατζησυμεών, 2009)

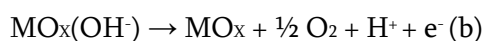
Με βάση το Σχήμα 9 εξάγουμε τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις άμεσης οξείδωσης (στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων :

1. Διάσπαση του μορίου του νερού πάνω στο οξείδιο του μετάλλου (MO_x) και παραγωγή προσροφημένων ριζών υδροξυλίου :



2. Αντίδραση έκλυσης O₂ σε δυναμικό $V \geq 1,23 \text{ V/SHE}$ (Standard Hydrogen Electrode) με δύο τρόπους στην άνοδο ανάλογα με το υλικό κατασκευής της ανόδου:

- με φυσική προσρόφηση των OH⁻ στην άνοδο και ηλεκτροχημική οξείδωσή τους προς οξυγόνο:



Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρόδιο ανόδου δεν συμμετέχει στην αντίδραση, απλά παρέχει την απαιτούμενη αδρανή επιφάνεια για την προσρόφηση των MO_x(OH[·]) που προέκυψαν από τη διάσπαση του νερού. Ένα τέτοιο μη ενεργό ηλεκτρόδιο είναι το BDD.

- με χημειορρόφηση των OH⁻ στις ενεργές θέσεις της ανόδου και μέσω της οξείδωσής τους παράγεται υψηλότερο οξείδιο του μετάλλου (MO_{x+1}) :

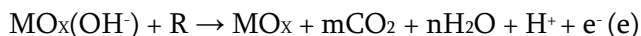


Η έκλυση του οξυγόνου γίνεται μέσω της διάσπασης του υψηλότερου οξειδίου της ανόδου προς τη χαμηλότερη κατάσταση οξείδωσης :



Στην περίπτωση αυτή η έκλυση του οξυγόνου επηρεάζεται από το υλικό κατασκευής της ανόδου, επειδή η άνοδος συμμετέχει άμεσα στην αντίδραση. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου λέγονται ενεργά και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια οξειδίων, όπως IrO_2 , RuO_2 κ.α.

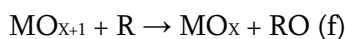
3. Όταν το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι μη ενεργό, οι φυσικά προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου είτε εκλύουν O_2 (αντίδραση b) είτε παρουσία οργανικών ενώσεων τις οξειδώνουν προς διοξείδιο του άνθρακα με βάση την παρακάτω αντίδραση :



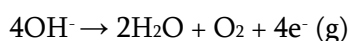
R : κλάσμα οργανικής ένωσης που χρειάζεται ένα ακόμα άτομο O_2 για να λάβει την πλήρως οξειδωμένη μορφή του

m, n : φυσικοί αριθμοί, εξαρτώνται από τη φύση της οργανικής ένωσης R

Όταν το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι μη ενεργό το υψηλότερο οξείδιο του μετάλλου είτε διασπάται προς οξυγόνο (αντίδραση d) είτε αν υπάρχουν οργανικές ενώσεις τις οξειδώνει εκλεκτικά ως εξής :



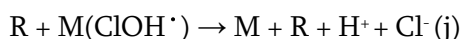
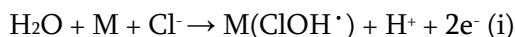
Τέλος έχουμε και τις αντιδράσεις έκλυσης οξυγόνου στην άνοδο και υδρογόνου στην κάθοδο :



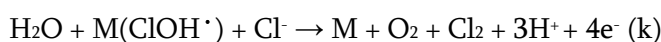
Στην πράξη δεν υπάρχει ένα τέλειο μη ενεργό ηλεκτρόδιο ανόδου, κυρίως λόγω κατασκευαστικών ελαττωμάτων στο πλέγμα του.

Η έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση γίνεται στον κύριο όγκο του διαλύματος γίνεται στον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου μεταφέρονται διάφορα οξειδωτικά μέσα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, όπως το οξυγόνο, το χλώριο και οι υποχλωρίτες. Τα οξειδωτικά αυτά μέσα συμβάλλουν σε περισσότερη μείωση του οργανικού φορτίου.

Παρουσία χλωρίου στο νερό σημαίνει το σχηματισμό χλωρο – υδροξυ ριζών πάνω στην επιφάνεια της ανόδου M, οι οποίες οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :



Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν ελεύθερο χλώριο :



Μπορεί να σχηματιστούν και υποχλωρίτες :



Γενικά, στα όξινα διαλύματα το χλώριο είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας στην έμμεση οξείδωση

της οργανικής ύλης. Στα αλκαλικά διαλύματα λαμβάνει χώρα ένας κύκλος χλωριόντων – χλωρίου, από τον οποίο προκύπτουν υποχλωριώδη άλατα (OCl^- , ClO_3^-). Σε συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό NaOCl (χαμηλές θερμοκρασίες) κατά το ήμισυ το Cl (0) ανάγεται προς Cl^- (-1), δηλαδή προς χλωριούχα ανιόντα και κατά το υπόλοιπο ήμισυ οξειδώνεται προς Cl^+ (+1), δηλαδή προς υποχλωριώδη ανιόντα (αντίδραση m). Σε συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό NaClO_3 (υψηλές θερμοκρασίες) γίνεται μια άλλη αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής, όπου κατά τα 5/6 το Cl (0) ανάγεται προς Cl^- (-1) και κατά το υπόλοιπο 1/6 οξειδώνεται προς Cl^+ (+5), δηλαδή προς χλωρικά ανιόντα (αντίδραση n)

χαμηλή θερμοκρασία : $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (m)

υψηλή θερμοκρασία : $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (n)

Τα παραπάνω οξειδωτικά μέσα έχουν υψηλότερη διάρκεια ζωής και είναι πιο σταθερά από τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου και επομένως συνεισφέρουν αρκετά στις αντιδράσεις οξείδωσης των οργανικών ενώσεων. Άλλα οξειδωτικά που δρουν είναι το O_2 , το O_3 και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2).

Αξίζει τελικά να τονιστεί ότι η αποτελεσματικότερη αποδόμηση των οργανικών ενώσεων στηρίζεται στην άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση – δηλαδή στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων – κι αυτό διότι τα δευτερεύοντα οξειδωτικά μέσα που διαχέονται στο διάλυμα δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε CO_2 και H_2O , καθώς επίσης δεν είναι πάντα δεδομένη η ικανότητα σχηματισμού και επιβίωσής τους.

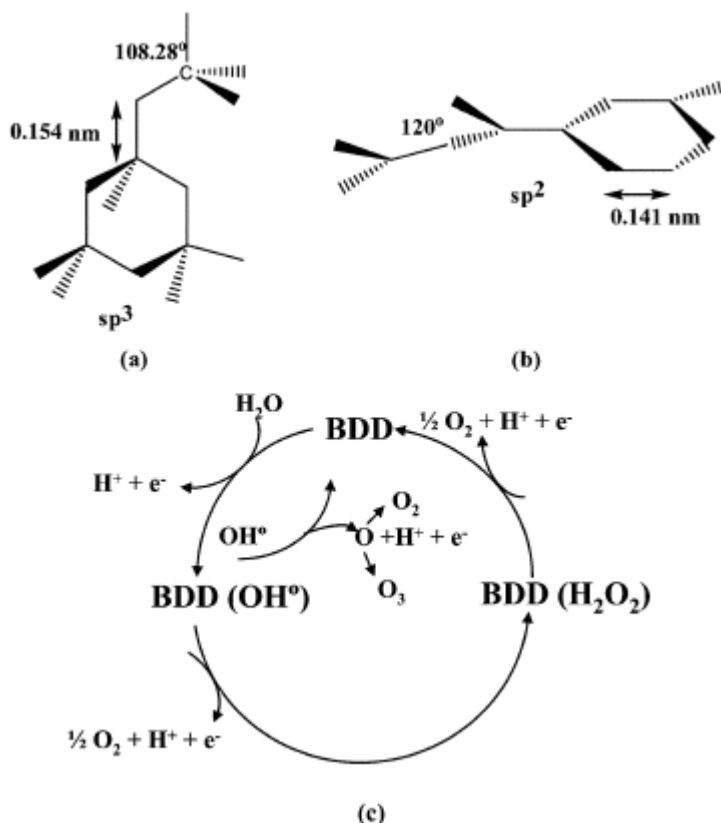
2.3.6 Boron – Doped Diamond

2.3.6.1 Η ηλεκτροχημική οξείδωση με BDD

Σε πολλές εφαρμογές ηλεκτροχημείας η χρήση ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα προτιμάται από εκείνη των ηλεκτροδίων ευγενών μετάλλων ειδικά για διεργασίες, όπως η οξείδωση οργανικών και βιολογικών μορίων. Τα κυριότερα οφέλη που μας παρέχουν τέτοια υλικά είναι η καλή ηλεκτρο – καταλυτική επίδοση σε ποικίλες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, το ευρύ φάσμα δυναμικού, το χαμηλό κόστος και η δυνατότητα παρασκευής πορώδων υλικών με μεγάλες ειδικές επιφάνειες (πορώδης γραφίτης). Ωστόσο, τα ηλεκτρόδια από γραφίτη ή υαλώδη άνθρακα είναι γνωστό ότι υποφέρουν από ρύπανση στην επιφάνεια και σχηματισμούς οξειδίων λόγω της αντίδρασης με το οξυγόνο και το νερό. Γενικά, οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων επιδρούν σημαντικά σε μια σειρά παραμέτρων όπως η προσρόφηση, η κινητική μεταφοράς των ηλεκτρονίων και η ηλεκτρο – κατάλυση.

Η είσοδος στον κλάδο της ηλεκτροχημείας των ηλεκτροδίων με βάση το διαμάντι στις αρχές του '80 από τον Pleskov et al. θεωρείται σπουδαία συνεισφορά. Εξαιτίας του εξ ολοκλήρου C-sp^3 υβριδισμού και της τετράεδρης δομής του το διαμάντι επιδεικνύει πολλές μοναδικές ιδιότητες όπως μηχανική και χημική αδράνεια, σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση, θερμική αγωγιμότητα, χαμηλό συντελεστή τριβής και υψηλή κινητικότητα φορτίων. Όμως, με τη φυσική του μορφή το διαμάντι είναι μονωτικό υλικό και συνεπώς δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ηλεκτρόδιο. Ένα πολύ καλό μέσο ντοπαρίσματος για την επίτευξη αυτού του σκοπού είναι το Βόριο (B). Το αποτέλεσμα – ανάλογα με την ποσότητα ντοπαρίσματος – είναι ένας ημιαγωγός τύπου p (positive) ή ένα υλικό με ηλεκτρονικές ιδιότητες όμοιες με αυτές των μετάλλων όπως μεγάλη χημική σταθερότητα και υψηλή υπέρταση για

την ηλεκτρόλυση του νερού. Η κατασκευή λεπτών φιλμ (επιχρίσματα) Boron – doped diamond (BDD) γίνεται συνήθως με χημική εναπόθεση υδρατμών (CVD) σε πυριτικά ή μεταλλικά υποστρώματα υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου.



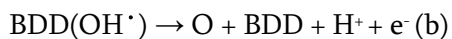
Σχήμα 10. (α) η κρυσταλλική δομή του sp^3 υβριδισμένου διαμαντιού, (β) η κρυσταλλική δομή του γραφίτη, sp^2 υβριδισμός, και (γ) ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet), γνωστές ως τα πιο ισχυρά οξειδωτικά είδη, παράγονται σε αφθονία στην άνοδο (Luong et al., 2009)

Η αντιδράσεις που γίνονται στα ηλεκτρόδια εξάγονται με βάση το Σχήμα 10 :

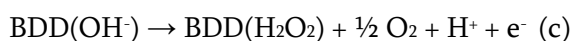
1. Διάσπαση του μορίου του νερού πάνω στο BDD και δημιουργία ριζών υδροξυλίου:



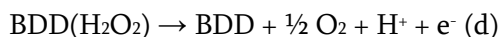
2. Έκλυση οξυγόνου στην άνοδο με φυσική προσρόφηση των ριζών υδροξυλίου στην άνοδο και οξείδωση προς οξυγόνο:



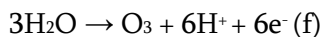
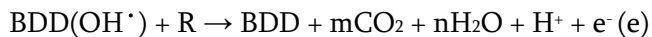
3. Έκλυση οξυγόνου με χημική προσρόφηση των ριζών υδροξυλίου στην άνοδο και παραγωγή υψηλότερου οξειδίου του BDD:



4. Έκλυση οξυγόνου μέσω της διάσπασης του υψηλότερου οξειδίου της ανόδου προς τη χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση:



5. Για μη ενεργά ηλεκτρόδια ανόδου οι φυσιολογούμενες ρίζες υδροξυλίου είτε εκλύουν O_2 (αντίδραση b) είτε παρουσία οργανικών ενώσεων τις οξειδώνουν προς CO_2 και H_2O . Παράλληλα συμβαίνει η αντίδραση μετατροπής του νερού σε όζον:



6. Η υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση στο μη ενεργό ηλεκτρόδιο διασπάται προς οξυγόνο (αντίδραση d) είτε παρουσία οργανικών ενώσεων, τις οξειδώνει εκλεκτικά :



Παράλληλα, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, συμβαίνουν οι αντιδράσεις έκλυσης οξυγόνου στην άνοδο και έκλυσης υδρογόνου στην κάθοδο, καθώς και οι έμμεσες αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου, υποχλωριωδών αλάτων, όζοντος, οξυγόνου, υπεροξειδίου του υδρογόνου κ.α.

2.3.6.2 Η φύση του BDD και η απόδοσή του στην ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων

Το BDD ανήκει στην κατηγορία ηλεκτροδίων ανόδου υψηλής οξειδωτικής ικανότητας. Τα λεπτά φιλμ ηλεκτροδίου από διαμάντι χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτροχημικές μελέτες εξαιτίας του χαμηλού background current, της υψηλής πυκνότητας ρεύματος ($1 - 10 \text{ A/cm}^2$), του δυναμικού ευρέος φάσματος, της αντι – προσροφητικής ικανότητας και της υψηλής υπέρτασής τους σε οξυγόνο. Η αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου BDD ανάλογα με το επίπεδο ντοπαρίσματος κυμαίνεται μεταξύ 500 και 10000 ppm ή 10^{19} και $10^{21} \text{ atom/cm}^3$. Με ιδιαίτερα ανθεκτικές αντιστάσεις από 5 έως 100 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ συμπεριφέρεται ως υπεραγώγιμο υλικό σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, σε σύγκριση με τα συμβατικά ηλεκτρόδια μεταλλικών οξειδίων, τα ηλεκτρόδια από διαμάντι έχουν πολύ υψηλότερη και άμεση παραγωγή οξειδωτικών μέσων, όπως ρίζες OH^\cdot , O^\cdot και HO_2^\cdot , κατά την ηλεκτρόλυση του νερού με πολύ υψηλές εντάσεις ρεύματος. Η παραγωγή ριζών OH^\cdot γίνεται μόνο υπό συνθήκες ταυτόχρονης έκλυσης οξυγόνου με αποτέλεσμα τη μη εκλεκτική αλλά αποτελεσματική οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Γενικά, ο ρόλος των ριζών υδροξυλίου στην ηλεκτροχημική οξείδωση είναι ουσιώδης (Rincom & Pulgarin, 2005; Μάρακας, 2006).

Χάρη στην υψηλή σταθερότητά τους τόσο ως άνοδοι, όσο και ως κάθοδοι είναι δυνατό με την αντιστροφή της πολικότητας να παρεμποδιστεί η δημιουργία ασβεστόλιθων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων από τα ιόντα Ca και Mg του νερού.

Σχετικά με την ηλεκτροχημική οξείδωση υγρών αποβλήτων με χρήση BDD έχουν γίνει αρκετές μελέτες. Πάρα πολλά πειραματικά αποτελέσματα επιδεικνύουν εξαιρετική απομάκρυνση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και των αμμωνιακών (NH_4) ακόμα και για μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου (M. Fryda et al., 2003; Kraft et al., 2003; Anglada et al., 2009). Οι Furuta et al.(2005) ανέφεραν την επιτυχή αδρανοποίηση του βακτηρίου *Legionella*. Ωστόσο, όσον αφορά την επίδραση της ηλεκτρόλυσης με BDD στον διαλυμένο οργανικό άνθρακα του EfOM δεν έχουν αρκετές μελέτες. Οι περισσότερες περιορίζονται στην ηλεκτροχημική οξείδωση συγκεκριμένων ενώσεων όπως φαινολών, ψηκτικών, ελαίων και τοξικών ενώσεων (π.χ νερό έρματος, Tsolaki et al., 2013) ή στραγγισμάτων υγειονομικής ταφής (Anglada et al., 2009). Απαιτείται λοιπόν η μελέτη και εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά απόβλητα που περιέχουν συνδυασμένους ρύπους και όχι

μεμονωμένες ενώσεις.

2.3.6.3 Εφαρμογές του BDD

- Βιομηχανική επεξεργασία λυμάτων: απαλλαγή από τοξικές οργανικές ενώσεις
- Διεργασίες απολύμανσης του νερού
- Ηλεκτροχημική σύνθεση από ισχυρά οξειδωτικά διαλύματα (π.χ. υπερθειικό, H_2O_2 , O_3 ή Cl) και διεργασίες γαλβανισμού (ανακύκλωση λουτρών χρωμίου)
- Ανίχνευση τοξικών μετάλλων όπως άργυρος (Ag), μόλυβδος (Pb) και κάδμιο (Cd)
- Χρήση τους ως βιοαισθητήρες μέσω τροποποίησης της επιφάνειάς τους με χημικά για τον έλεγχο της προσρόφησης και της κινητικής μεταφοράς φορτίων

2.3.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Πλεονεκτήματα

- Εύκολος χειρισμός
- Δεν απαιτεί χρήση επιπλέον χημικών
- Φιλικό προς το περιβάλλον
- Σχετικά μηδενικό κόστος συντήρησης
- Ανακυκλοφορία του λύματος
- Υψηλή απόδοση στην καταστροφή των μικροοργανισμών (Gutknecht et al., 1981; Stoner et al., 1982)
- Παραγωγή ηλεκτροχημικών οξειδωτικών μέσων (ECO) στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων μόνο αν απαιτείται
- υψηλή ανοχή σε ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού π.χ. αιωρούμενα στερεά, χρώμα κτλ (Taylor et al., 2003)

Μειονεκτήματα

- Περιορισμένη διάρκεια ζωής των ηλεκτροδίων
- Περιορισμοί λόγω μεταφοράς μάζας οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ανόδου
- Μακροπρόθεσμα αστάθεια του ηλεκτροδίου λόγω παρουσίας δραστικών μέσων (Δεληγιώργης, 2007)
- Δημιουργία πολλών πλευρικών αντιδράσεων λόγω παρουσίας ριζών υδροξυλίου και σχηματισμός ανεπιθύμητων παραπροϊόντων όπως νιτρώδη, νιτρικά και χλωρικά (Kraft et al., 2003)

3 Πειραματικό μέρος

3.1 Γενικά στοιχεία για το δείγμα

Το δείγμα που επεξεργαστήκαμε και με τις τρεις μεθόδους προέρχεται από την εκροή της δευτεροβάθμιας καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα χαρακτηριστικά του ποικίλλουν από τη στιγμή που η απόδοση του βιολογικού είναι διαφορετική κάθε μέρα. Γι' αυτό το λόγο αλλά και χάριν ασφάλειας μετρήσαμε σε κάθε πείραμα αρκετές φορές την αρχική συγκέντρωση των παραμέτρων DOC και COD και υπολογίσαμε τους μέσους όρους των τιμών. Σε κάθε πείραμα είχαμε διαφορετικά DOC_0 και COD_0 .

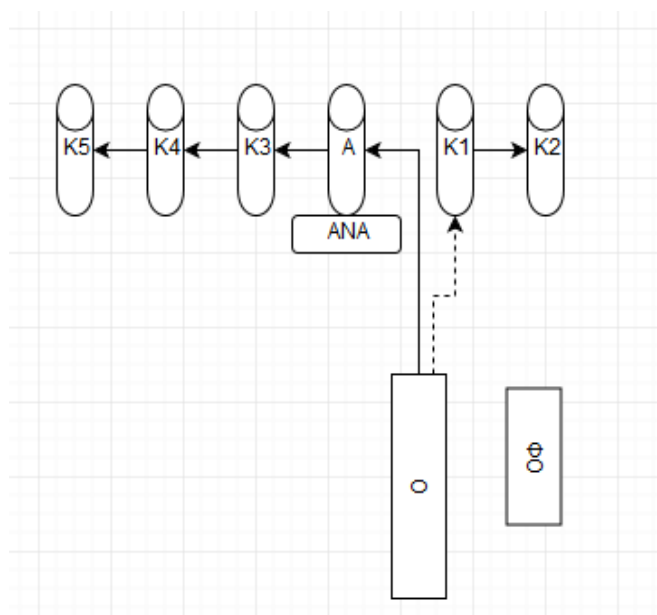
3.2 Πειράματα οζόνωσης

3.2.1 Δείγμα

Για την προετοιμασία του δείγματος χρειάστηκαν δύο διηθήσεις. Η μία με φίλτρο GF/C (Whatman, Diameter 90 mm) – για τη μέτρηση των TSS (Total Suspended Solids) – και η δεύτερη με φίλτρο ME 25/21 ST (Whatman, 0,45μm) προκειμένου να απομακρυνθούν τα πιο μεγάλα κολλοειδή.

3.2.2 Πειραματική διάταξη

Αποτελείται από : (1) φιάλη ιατρικού οξυγόνου, (2) συσκευή παραγωγής όζοντος, (3) παγίδες KI 2% για τη μέτρηση της μάζας του όζοντος που εισέρχεται και εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, (4) αντιδραστήρα οζόνωσης, (5) σύστημα εξαερισμού για προστασία από τις αναθυμιάσεις που προκαλεί το όζον. Στο Σχήμα 11 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 11. Η πειραματική διάταξη της οζόνωσης. K1,...,K5 : παγίδες, Α : αντιδραστήρας, ΑΝΑ : συσκευή ανάδευσης, Ο : συσκευή παραγωγής όζοντος, ΦΟ : φιάλη οξυγόνου

1. Φιάλη ιατρικού οξυγόνου

Σύσταση : $O_2 \geq 99,5\%$, $CO \leq 5 \text{ ppm}$, $CO_2 \leq 300 \text{ ppm}$ και $H_2O \leq 60 \text{ ppm}$. Χρησιμοποιήσαμε οξυγόνο προκειμένου να επιτύχουμε μεγαλύτερες δόσεις όζοντος σύμφωνα με τις οδηγίες για την απόδοση του οζονιστήρα. Ένας άλλος τρόπος παραγωγής όζοντος είναι ο εφοδιασμός του οζονιστήρα με ατμοσφαιρικό αέρα ο οποίος αρχικά εισέρχεται σε ξηραντήρα και με αντλία παροχετεύεται σε παγίδα υγρασίας και καταλήγει στον οζονιστήρα. Με τον τρόπο αυτό φυσικά επιτυγχάνονται μικρότερες δόσεις όζοντος.

2. Συσκευή παραγωγής όζοντος

Χρησιμοποιήσαμε τον οζονιστήρα τύπου CD1B της Aqua – Flo. Τα χαρακτηριστικά του φαίνονται στον Πίνακα 11 :

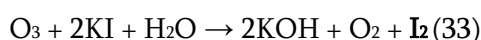
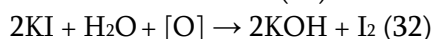
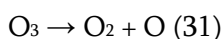
Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά της συσκευής παραγωγής όζοντος

Χαρακτηριστικό	Τυπική τιμή
Πίεση λειτουργίας	0,69 bar
Ροή όζοντος	0 – 20 CFC ή 0 – 9,44 L/min
Παραγωγή όζοντος στα 20 CFH	4,2 g/h (με ξηρό αέρα) – 9,52 g/h (με O_2)
Συγκέντρωση όζοντος στα 12 CFH	0,6% (με ξηρό αέρα) – 2% (με O_2)

Επειδή το όζον είναι πολύ ασταθές μόριο, θα πρέπει η παραγωγή του να γίνεται αμέσως πριν την εφαρμογή του. Το ιατρικό οξυγόνο που τροφοδοτεί τον οζονιστήρα υφίσταται ηλεκτρική εκκένωση από δύο ηλεκτρόδια που βρίσκονται σε διηλεκτρικό κενό. Στα ηλεκτρόδια εφαρμόζεται τάση 10 – 20 kV, η οποία και προκαλεί την κίνηση ηλεκτρονίων διαμέσου του διηλεκτρικού κενού. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων διασπά τα μόρια του οξυγόνου σε άτομα. Ένα άτομο οξυγόνου και ένα μόριο οξυγόνου ενώνονται για να δώσουν ένα μόριο όζοντος. Το όζον εμφυσείται στις παγίδες και στον αντιδραστήρα μέσω πορώδων διαχυτήρων.

3. Παγίδες KI 2%

Συνολικά στη διάταξη υπήρχαν πέντε κυλινδρικές, γυάλινες παγίδες – δύο πριν τον αντιδραστήρα (παγίδες εισόδου) και τρεις μετά (παγίδες εξόδου). Πριν από κάθε πείραμα προσθέταμε 200 mL KI 2% στο εσωτερικό κάθε παγίδας. Το όζον διαβιβάζεται στις παγίδες εισόδου (και στον αντιδραστήρα) μέσω σωληνώσεων από Teflon – υλικό πανου δε διαβρώνεται εύκολα από το όζον. Οι παγίδες εξόδου συνδέονται μεταξύ τους (και με τον αντιδραστήρα) με σωληνώσεις από Tygon. Κατά τη διάρκεια του πειράματος οι παγίδες τροφοδοτούνται με όζον με αποτέλεσμα το περιεχόμενό τους από άχρωμο να αποκτά βαθύ πορτοκαλί χρώμα λόγω της παρακάτω αντίδρασης :



4. Αντιδραστήρας οζόνωσης

Όμοιος υλικά και γεωμετρικά με τις παγίδες και τύπου ημι – διαλείποντος έργου (semi – batch), δηλαδή η παροχή του όζοντος είναι συνεχής, ενώ η τροφοδοσία του προς επεξεργασία δείγματος μη συνεχής. Για κάθε πείραμα ο όγκος του αντιδραστήρα ορίστηκε 200 mL.

3.2.3 Υλικά

- Διάλυμα ιωδιούχου καλίου (KI) 2%: ζυγίζουμε 20 g άλατος Potassium Iodide σε ποτηράκι ζέσεως, το αδειάζουμε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό. Με αυτό εφοδιάζουμε τις παγίδες μας
 - Διάλυμα υδροχλωρίου (HCl) 2N
 - Φιαλίδια για τη μέτρηση του COD
 - Τιτλοδότης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N: για την τιτλοδότηση των παγίδων και τον υπολογισμό της δόσης του όζοντος
 - Indigo reagent I, II: αντιδραστήρια που χρησιμεύουν ως πρότυπη μέθοδος μέτρησης του υπολειμματικού όζοντος.
- Indigo I : σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL τοποθετούμε 10 mL Indigo stock solution, 5g sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4) και 3,5 mL phosphoric acid. Συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό
- Indigo II : όμοια με το I με μόνη διαφορά τα 50 mL indigo stock solution
- λοιπά υλικά: πιπέτες των 0 – 100 μL , 0 – 5000 μL και 10 mL, κωνικές φιάλες, κυψελίδες 1,2 και 5 cm, ογκομετρικές φιάλες των 100 mL

3.2.4 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Πριν την εκτέλεση του πειράματος μετρήσαμε το pH και τη θερμοκρασία του δείγματος και έπειτα τις τιμές των αρχικών DOC και COD, καθώς και την αρχική απορρόφηση στα 254 nm. Σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL αδειάζουμε 10 mL Indigo Reagent I (ή II) και συμπληρώνουμε μία από αυτές με 90 mL απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα). Γεμίζουμε τις παγίδες και τον οζονιστήρα και εφαρμόζουμε το σωληνάκι του οζονιστήρα στις παγίδες εισόδου. Ανοίγουμε τον οζονιστήρα και αφήνουμε 10 min. Όταν το περιεχόμενο της 1ης παγίδας εισόδου κορεστεί, αποκτά βαθύ πορτοκαλί χρώμα και το όζον περνάει στη 2η παγίδα εισόδου. Μετά το πέρας των 10 min, το περιεχόμενο των παγίδων αδειάζεται σε κωνική φιάλη και τιτλοδοτείται προκειμένου να λάβουμε την τροφοδοσία εισόδου (F_{in}). Επειδή ο ρυθμός εφαρμογής όζοντος δεν ήταν ακριβώς ίδιος για κάθε δείγμα νερού υπολογίσαμε τη μέση τιμή της τροφοδοσίας εισόδου ίση με 4,2 mg/min. Για την επίτευξη της τιμής αυτής ο οζονιστήρας πρέπει να λειτουργεί με ροή αέρα ίση με 10 SCFH (Standard Cubic Feet Per Hour, ft^3/h), δηλαδή 2,36 L/h.

Το πείραμα ξεκινά με την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με όζον. Οι χρόνοι επαφής του όζοντος με το δείγμα έχουν οριστεί τα 2, 5, 10 και 20 min. Για κάθε χρόνο επαφής εισάγουμε στον αντιδραστήρα καινούριο δείγμα. Ο αντιδραστήρας είναι σε semi – batch mode όπως προαναφέρθηκε και το περιεχόμενο αναδεύεται με μαγνήτη στα 500 rpm για να διοχετεύεται το όζον ομοιόμορφα στο δείγμα. Σε κάθε πείραμα λαμβάνουμε τις εξής ποσότητες : 10 mL για τη μέτρηση του DOC, 2 mL για τη μέτρηση του COD, 90 mL για τη μέτρηση του υπολειμματικού όζοντος και μια μικρή (αυθαίρετα) ποσότητα για τη μέτρηση της απορρόφησης στα 254 nm. Τέλος, τιτλοδοτούμε το περιεχόμενο των παγίδων εξόδου για τη μέτρηση της τροφοδοσίας εξόδου (F_{out}).

3.2.5 Παράμετροι ενδιαφέροντος

1. Τροφοδοσία εισόδου και εξόδου

Για τον υπολογισμό της μάζας του όζοντος που εισέρχεται και εξέρχεται από τον αντιδραστήρα

2. Υπολειμματικό όζον

Είναι εκείνη η ποσότητα όζοντος που μετά το τέλος του πειράματος δεν έχει αντιδράσει με το δείγμα του αντιδραστήρα και παραμένει διαλυμένη εντός του.

3. Ισοζύγιο όζοντος

Δίνεται κάθε φορά από τον παρακάτω τύπο :

$$\text{Οζον}_{\text{in}} (\text{mg/min}) = \text{Οζον που αντέδρασε} (\text{mg/L}) + \text{Υπολειμματικό Όζον} (\text{mg/L}) = \text{Οζον}_{\text{out}} (\text{mg/min})$$

Το άθροισμα του όζοντος που αντέδρασε και του υπολειμματικού όζοντος είναι η ποσότητα του διαλυτού όζοντος στον αντιδραστήρα μετά από κάθε πείραμα.

4. Δόση όζοντος

Υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο :

$$\Delta\text{όση} = (F_{\text{out}} - F_{\text{in}}) * t \text{ (c)}$$

όπου Δόση [=] mg O₃

t : χρόνος πειράματος, min

5. Ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα

6. Ποσοστό απομάκρυνσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου

7. Ποσοστό απόσπασης των αρωματικών δακτυλίων (απορρόφηση στα 254 nm)

3.3 Πειράματα Φωτοκατάλυσης

3.3.1 Δείγμα

Για την προετοιμασία του δείγματος χρειάστηκε διήθηση με φίλτρο GF/C (Whatman, Diameter 90 mm). Πραγματοποιήσαμε δύο σειρές πειραμάτων φωτοκατάλυσης με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 Degussa P25 (0,5 g/L και 1,0 g/L).

3.3.2 Πειραματική διάταξη

Αποτελείται από τα παρακάτω μέρη.

Αντιδραστήρας : γυάλινος, κυλινδρικού σχήματος και όγκου 300 mL, πληρώνεται με δείγμα και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη και στο άνοιγμά του εφαρμόζεται λάμπα UV – A ισχύος 7 W. Από στόμιο στο πλάι, κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, λαμβάνουμε δείγμα σε καθορισμένους χρόνους

Λάμπα UV – A : εφαρμόζει στο άνοιγμα του αντιδραστήρα και είναι βυθισμένη στο νερό καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος

Αναδευτήρας : το σύστημα αντιδραστήρα – UV-A lamp ακουμπά σε συσκευή μαγνητικής ανάδευσης η οποία καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος περιστρέφει με ταχύτητα 400 rpm μαγνήτη που έχουμε τοποθετήσει στον πυθμένα του

Φυγόκεντρος : επιστρατεύθηκε το μοντέλο Centrifuge 5415 D της εταιρείας Eppendorf για της απομάκρυνση του καταλύτη και τη λήψη του ωφέλιμου υγρού

Το σύστημα αντιδραστήρα – UV – A lamp συνδέεται με βρύση για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του πειράματος στους 15 – 20 °C.

Η πειραματική διάταξη της φωτοκατάλυσης φαίνεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1. Η πειραματική διάταξη της φωτοκατάλυσης

3.3.3 Υλικά

- TiO₂ Degussa P25
- Διάλυμα HCl 2N
- Φιαλίδια για τη μέτρηση του COD

3.3.4 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά, βγάζουμε το δείγμα από τον καταψύκτη και το αφήνουμε για 2 – 3 ώρες, έως ότου έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T \approx 22\text{ }^{\circ}\text{C}$). Λαμβάνουμε 15 mL αυτού, διηθούμε με φίλτρο 0,45 μm και αδειάζουμε με πιπέτα 10 mL από αυτά σε μπουκαλάκι μαζί με 0,1 mL HCl 2N – προς οξίνιση του δείγματος, προκειμένου να αποκτήσει $\text{pH} \approx 2$ και να μετατραπούν τα ανόργανα ιόντα σε CO₂ – και 2 mL με την πιπέτα των 0 – 5000 μL σε φυαλίδιο COD 0 – 150 mg/L. Αυτές θα είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις DOC₀ και COD₀. Κατόπιν, ζυγίζουμε κατάλληλη μάζα TiO₂ Degussa P25 και προσθέτουμε αυτή και 300 mL δείγματος στον αντιδραστήρα και εφαρμόζουμε τη λάμπα UV – A. Η φωτεινή επιφάνεια της λάμπας είναι ολόκληρη βυθισμένη στο προς οξείδωση υγρό. Ανοίγουμε τη λάμπα, τη συσκευή μαγνητικής ανάδευσης και τη βρύση και το πείραμα ξεκινάει. Οι χρόνοι που ορίσαμε για δειγματοληψία είναι 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 και 120 min. Κάθε δείγμα λαμβάνεται με σύριγγα στην οποία εφαρμόζεται πλαστικό σωληνάκι και τοποθετείται αρχικά σε ποτήρι ζέσης και έπειτα σε πλαστικά φιαλίδια και στη φυγόκεντρο όπου περιστρέφεται για 10 min στις 13200 στροφές προκειμένου να αφαιρεθεί ο καταλύτης – συγκεκριμένα ο καταλύτης προσκολλάται στον πάτο του φυαλιδίου – και να ληφθεί το ωφέλιμο υγρό. Αυτό το τελευταίο περνά από φίλτρο 0,45 μm για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα καταλύτη και λαμβάνουμε 10 mL αυτού (+ 1% HCl 2N) για τη μέτρηση του DOC και 2mL για τη μέτρηση του COD. Τέλος, όταν ο όγκος του αντιδραστήρα φτάνει στο 65% του αρχικού ($V \approx 240\text{ mL}$) αδειάζουμε και εφοδιάζουμε με καινούρια 300 mL.

Αξίζει εδώ να σημειώσουμε ότι για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων εκτελέσαμε δύο πειράματα για κάθε διαφορετική συγκέντρωση καταλύτη. Αλλά και για τους χρόνους στους οποίους παρατηρήσαμε τη μέγιστη απομάκρυνση διαλυμένου οργανικού άνθρακα επαληθεύσαμε με επιπλέον πειράματα.

3.3.5 Παράμετροι ενδιαφέροντος

1. Ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα
2. Ποσοστό απομάκρυνσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου
3. Διακυμάνσεις του pH

3.4 Πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης

3.4.1 Δείγμα

Για την προετοιμασία του δείγματος χρειάστηκε προ – καθίζηση προς απομάκρυνση μεγάλου μέρους των στερεών και κατόπιν διήθησή του με φίλτρο GF/C (Whatman, Diameter 90 mm).

3.4.2 Πειραματική διάταξη

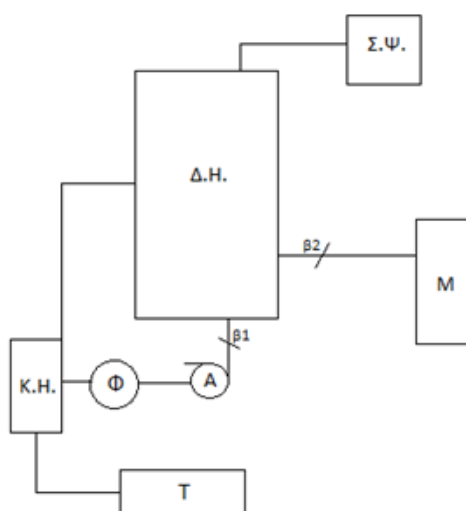
Το κελί της ηλεκτρόλυσης είναι της εταιρείας Diacell (μοντέλο type 106) με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά :

- ελάχιστη ροή εφαρμογής = 700 L/h για απόσταση 10 mm μεταξύ των ηλεκτροδίων
- υδραυλική πλύση πριν την εφαρμογή ρεύματος

Πίνακας 12. Ποιοτικά χαρακτηριστικά του κελιού της ηλεκτρόλυσης (Diacell).

Παράμετρος	Συνθήκες	Εξακρίβωση
Ροή (L/h)	1000	1000
Πίεση εισόδου (bar)	0,3	0,3
Πίεση εξόδου (bar)	0,1	0,1
Τάση (V)	48	48
Ένταση ρεύματος (A)	0,8	0,75

Ακολουθεί το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης της ηλεκτρόλυσης (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Η πειραματική διάταξης της ηλεκτρόλυσης

Η δεξαμενή της ηλεκτρόλυσης (ΔΗ) πληρώνεται με υγρό λύμα. Ανοίγουμε την αντλία (Α) και το τροφοδοτικό (Τ) και κατόπιν τη βαλβίδα β1 ώστε να ρεύσει το υγρό προς το κελί της ηλεκτρόλυσης (ΚΗ, Diacell). Το φίλτρο (Φ) που παρεμβάλλεται μεταξύ του Diacell και της αντλίας εξασφαλίζει την κατακράτηση του πιο ογκώδους κλάσματος των στερεών που θα επηρέαζαν αρνητικά τη διεργασία. Το νερό ανακυκλοφορεί στο βρόχο ΔΗ - Α - Φ - ΚΗ - ΔΗ και στο ΚΗ πραγματοποιούνται συνεχώς οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Εντός της ΔΗ είναι τοποθετημένο μεταλλικό στέλεχος της συσκευής ψύξης (ΣΨ), η οποία πληρώνεται με πάγο, ώστε να εξασφαλίζει τη συντήρηση της θερμοκρασίας κάτω από 30 °C. Η ΣΠΡ συνδέεται με τα ηλεκτρόδια του ΚΗ τα οποία θα πρέπει να εναλλάσσονται σε τακτικά χρονικά διαστήματα (εναλλαγή της πολικότητας), ώστε να αποφεύγονται επικαθήσεις αλάτων στην επιφάνειά τους. Με την ολοκλήρωση του πειράματος, ανοίγοντας τη βαλβίδα β2 αδειάζει η δεξαμενή στο μπιτόνι (Μ).

3.4.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά, αφήνουμε το λύμα να καθιζάνει και το διηθούμε με φίλτρο GF/C προς απομάκρυνση μεγάλου μέρους των στερεών. Λαμβάνουμε 10 mL από το φιλτραρισμένο λύμα και το επαναδιηθούμε με φίλτρο 0,45 μm για τη μέτρηση του DOC. Αδειάζουμε 4 L από το διηθημένο απόβλητο στη δεξαμενή της ηλεκτρόλυσης και τοποθετούμε πάγο στο ειδικό δοχείο ψύξης. Κατόπιν, ανοίγουμε την αντλία και τη συσκευή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας και το πείραμα ξεκινάει. Ως χρόνους δειγματοληψίας ορίσαμε τα 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 και 360 min. Πραγματοποιήσαμε δύο πειράματα ηλεκτρόλυσης και στο 1ο η μέθοδος αποδείχτηκε μη αποτελεσματική καθώς η συγκέντρωση του DOC μετά την πάροδο των 6 h ήταν σχεδόν διπλάσια της αρχικής και το αρχικό COD είχε τιμή 793 mg/L. Αυτό το γεγονός οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητα του δείγματος σε στερεά και τη μη εφαρμογή προ - καθίζησης. Στο 2ο πείραμα, λοιπόν, συλλέγουμε κάθε δείγμα με ποτηράκι ζέσεως και μετράμε αρχικά το pH και την αγωγιμότητά του. Ακολουθεί διήθηση με φίλτρο 0,45 μm και μέτρηση του DOC. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ελέγχουμε τη θερμοκρασία ώστε να είναι κάτω από 30°C και αν χρειαστεί τοποθετούμε περισσότερο πάγο. Επίσης ελέγχουμε τακτικά την ένταση του ρεύματος και καταγράφουμε τις διακυμάνσεις καθώς επίσης δεν παραλείπουμε την εναλλαγή της πολικότητας κάθε 15 περίπου min ώστε να αποτρέπονται οι επικαθήσεις ασβεστόλιθου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Από τα πρώτα κιόλας λεπτά του πειράματος μέχρι και τη λήξη του η επιφάνεια της δεξαμενής ήταν γεμάτη αφρό που δημιουργήσαν τα κολλοειδή κατόπιν διάσπασής τους από το ηλεκτρικό ρεύμα και μεταφοράς τους με τη μορφή συσσωματωμάτων από το αέριο υδρογόνο προς τα πάνω. Η παροχή του νερού ήταν σταθερή και ίση με 8 L/min.

3.4.4 Παράμετροι ενδιαφέροντος

1. Ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα
2. Διακυμάνσεις του pH
3. Διακυμάνσεις της αγωγιμότητας (S)
4. Διακυμάνσεις της έντασης του ρεύματος (I)

3.5 Αναλυτικές μέθοδοι

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρατήρηση και καταγραφή της επίδρασης της οξείδωσης στο EfOM και συγκεκριμένα στην παράμετρο DOC κατά την εφαρμογή οζόνωσης, ηλεκτρόλυσης και φωτοκατάλυσης. Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και για το COD (χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο) στα πειράματα της οζόνωσης και της φωτοκατάλυσης όπως επίσης εκτιμήθηκε η απορρόφηση στα 254 nm στα πειράματα της οζόνωσης. Τέλος, σε όλα τα πειράματα εκτιμήθηκε το pH και η θερμοκρασία του δείγματος.

3.5.1 Μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα

Πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο αναλυτή άνθρακα της εταιρείας Shimadzu (μοντέλο 5000 A). Η ανάλυση στηρίζεται στην καταλυτική οξείδωση των οργανικών ενώσεων στους 680 °C με καταλύτη σφαιρίδια αλούμινας (Al_2O_3) επικαλυμμένα με πλατίνα Pt και στη μέτρηση του παραγόμενου CO_2 μέσω της απορρόφησής του στην περιοχή του υπέρυθρου.

Η ανάλυση περιλαμβάνει τρία βήματα :

1. διήθηση του δείγματος με φίλτρο μεγέθους πόρων 0,45 μm
2. οξίνιση του δείγματος με διάλυμα HCl 2N κατά 1%
3. διαβίβαση αέρα στο δείγμα για 10 min (air sparging), ώστε να απομακρυνθούν το διοξείδιο του άνθρακα και τα όξινα ανθρακικά ιόντα, καθώς ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας στα δείγματα του νερού προσδιορίστηκε ως το μη πτητικό κλάσμα (NPOC, Non Purgeable Organic Carbon) του οργανικού άνθρακα.

Επίσης, κατασκευάσαμε καμπύλη αναφοράς πρότυπων διαλυμάτων DOC η οποία καλύπτει εύρος συγκεντρώσεων διαλυμένου οργανικού άνθρακα από 0 – 50 mg/L.

3.5.2 Μετρήσεις pH – Θερμοκρασίας – Αγωγιμότητας

Για τη μέτρηση της οξύτητας επιστρατεύτηκε ηλεκτρονικό πεχάμετρο της εταιρείας Crison και χρησιμοποιήσαμε ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων. Η θερμοκρασία για την επιτυχή εφαρμογή των μεθόδων απαιτείται να είναι περίπου 22 – 25 °C. Γι αυτό το λόγο αφήναμε το δείγμα τουλάχιστον δύο ώρες εκτός ψυγείο πριν την εφαρμογή κάθε μεθόδου. Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας (S) επιστρατεύτηκε η ηλεκτρονική συσκευή της εταιρείας Crison (μοντέλο Micro cm 2202) και οι μονάδες μέτρησης είναι $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.5.3 Μετρήσεις COD

Πραγματοποιήθηκαν για τα πειράματα της οζόνωσης και της φωτοκατάλυσης. Δυστυχώς, δεν καταφέραμε να παρακολουθήσουμε τις διακυμάνσεις του COD κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση λόγω έλλειψης φιαλιδίων. Η μέθοδος περιλαμβάνει την προσθήκη 2 mL διηθημένου δείγματος με φίλτρο 0,45 μm σε φιαλίδιο συγκέντρωσης 0 – 150 mg/L της εταιρείας Aqualytic που εμπεριέχει θειικό υδράργυρο (HgSO_4) και 82% θειικό οξύ (H_2SO_4) και χώνευσή του σε φούρνο για 2h ώστε να γίνουν οι αντιδράσεις οξείδωσης. Η μέτρηση του οξυγόνου που απαιτήθηκε για την πλήρη οξείδωση των

χημικών ενώσεων γίνεται με το φασματοφωτόμετρο της εταιρείας HACH (μοντέλο DR/2010) με απορρόφηση στα 420 nm. Η μέτρηση του COD όπως και αυτή του BOD είναι ένας έμμεσος τρόπος για τον υπολογισμό του οργανικού άνθρακα που εμπεριέχεται σε ένα δείγμα. Μια εμπειρική σχέση μεταξύ των παραμέτρων DOC και COD προκύπτει από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης $C + O_2 \rightarrow CO_2$ όπου ο άνθρακας στο C έχει ατομικό βάρος 12 και το οξυγόνο στο O_2 32, οπότε λέμε ότι $COD/DOC = 32/12 = 2,67$ ή $COD = 2,67 DOC$. Ωστόσο, σε σύγκριση με τη μέτρηση του DOC, η αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του COD είναι λιγότερο ακριβής και τα όρια του σφάλματος παρατηρείται να αυξάνονται όσο μειώνεται η συγκέντρωση του COD.

3.5.4 Απορρόφηση στα 254 nm

Η απορρόφηση στα 254 nm του φάσματος UV έχει βρεθεί ότι είναι ένας τρόπος εκτίμησης της ελάττωσης της αρωματικότητας του δείγματος – της αποκοπής των αρωματικών δακτυλίων κατά την οξείδωση της οργανικής ύλης. Η μέτρηση της απορρόφησης έγινε με το φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu (μοντέλο UV1200). Υπολογίσαμε το ποσοστό απόσπασης των αρωματικών δακτυλίων στα 2, 5, 10 και 20 min.

3.5.5 Τροφοδοσία εισόδου και εξόδου

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ανάλυσης νερών και υγρών αποβλήτων 2350 E “Ozone Demand/Requirement – Semi Batch Method” (APHA, AWWA, WEF, 1992). Όπως προαναφέραμε, το περιεχόμενο των παγίδων εισόδου και εξόδου αδειάζεται σε κωνική φιάλη και τιτλοδοτείται. Συγκεκριμένα, στην κωνική φιάλη προσθέτουμε 10 mL διαλύματος H_2SO_4 2N και η τιτλοδότηση γίνεται με πρότυπο διάλυμα $Na_2S_2O_3$ 0,1N έως ότου το περιεχόμενο της φιάλης αποχρωματιστεί πλήρως.

Η τροφοδοσία εισόδου και εξόδου υπολογίζεται με βάση την παρακάτω σχέση :

$$F_{in}, F_{out} = \frac{V \cdot N \cdot 24}{T} (a)$$

όπου F_{in}, F_{out} [=] mg/min

V : ο όγκος του $Na_2S_2O_3$ που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση

N : η κανονικότητα του διαλύματος $Na_2S_2O_3$

T : ο χρόνος οζόνωσης των παγίδων KI [=] min

3.5.6 Υπολειμματικό όζον

Για τη μέτρησή του βασιστήκαμε στην πρότυπη χρωματομετρική μέθοδο 4500 – O_3 , Indigo Calorimetric Method (APHA, AWWA, WEF, 1992) ή μετρηση ολικού οξειδωτικού παράγοντα. Όσο πιο όξινο είναι περιβάλλον τόσο γρηγορότερο αποχρωματίζεται το Indigo. Όσο αποχρωματίζεται το αντιδραστήριο τόσο μειώνεται η απορρόφησή του στα 600 nm και η μείωση αυτή είναι ανάλογη της αύξησης της συγκέντρωσης του διαλυτού όζοντος στο δείγμα μετά το πέρας του πειράματος. Η απορρόφηση μετράται με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu (μοντέλο UV1200). Συγκεκριμένα, μετράμε αρχικά την απορρόφηση του τυφλού (10 mL Indigo + 90 mL απιονισμένο νερό)

και έπειτα την απορρόφηση του δείγματος που οζονώθηκε (10 mL Indigo + 90 mL δείγματος) στα 600 nm. Το υπολειμματικό όζον υπολογίζεται τελικά από την παρακάτω σχέση :

$$\text{Υπολειμματικόόζον} = \frac{100 \cdot \Delta A}{f \cdot b \cdot V}(b)$$

όπου Υπολειμματικό όζον [=] mg/L

ΔA : η διαφορά στην απορρόφηση του τυφλού και του οζονωμένου δείγματος

b : το μήκος της κυψελίδας [=] cm

V : όγκος δείγματος [=] mL

$f = 0,42$

4 Αποτελέσματα

4.1 Οζόνωση

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, πραγματοποιήσαμε αρκετά πειράματα οζόνωσης προκειμένου να παρατηρήσουμε πώς συμπεριφέρονται οι παράμετροι DOC, COD καθώς και οι αρωματικές λειτουργικές ομάδες σε σχέση με τη δόση του όζοντος και το χρόνο. Παράλληλα υπολογίσαμε το υπολειμματικό όζον καθώς και το όζον που αντέδρασε με τις οργανικές ενώσεις του EfOM. Το pH του προς επεξεργασία νερού ήταν 7,4 και η θερμοκρασία του περίπου 22°C κατά τη διάρκεια του πειράματος. Από τα πρώτα μόλις λεπτά παρατηρήθηκε ο ακαριαίος αποχρωματισμός του δείγματος. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προς οζόνωση δείγματος συνοψίζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προς οζόνωση δείγματος

DOC ₀ (mg/L)	COD ₀ (mg/L)	TSS (mg/L)	pH
16,57	40	148,4	7,4

1. Τροφοδοσίες εισόδου και εξόδου

Υπολογίστηκαν με βάση τους μέσους όρους των τιμών σε κάθε πείραμα. Το F_{in} βρέθηκε ίσο με 4,2 mg/min ενώ το F_{out} για τα 2, 5, 10 και 20 min 3,82, 3,91, 3,52 και 3,63 mg/min αντίστοιχα.

2. Δόση όζοντος

Οι δόσεις στα 2, 5, 10 και 20 min υπολογίστηκαν 0,77, 1,46, 6,78 και 11,3 mg O₃ ή 0,23, 0,44, 2,05 και 3,42 mgO₃/mg DOC.

3. Υπολειμματικό όζον

2' : O_{3, residual} = 0,0355 mg/L

5' : O_{3, residual} = 0,0295 mg/L

10' : O_{3, residual} = 0,0505 mg/L

20' : O_{3, residual} = 0,068 mg/L

Παρατηρούμε ότι οι τιμές για το υπολειμματικό όζον είναι πολύ χαμηλές. Αυτό σημαίνει ότι αν στο αρχικό δείγμα μας υπήρχαν κυτταρικοί δεσμοί – ιοί αυτοί καταστράφηκαν στα 20 min αφού για πλήρη καταστροφή τους απαιτούνται υπολειμματικές συγκεντρώσεις από 0,2 έως 0,5 mg/L με χρόνο επαφής όζοντος τουλάχιστον 6 min.

4. Όζον που αντέδρασε (O_{3, reacted})

Από τη μορφή του ισοζυγίου υπολογίζουμε το όζον που αντέδρασε στους διάφορους χρόνους του πειράματος. Η τροφοδοσία του οζονιστήρα είναι σταθερή και ίση με 5 ft³/h = 2,36 L/min

2' : O_{3,out} = 1,583 mg/L

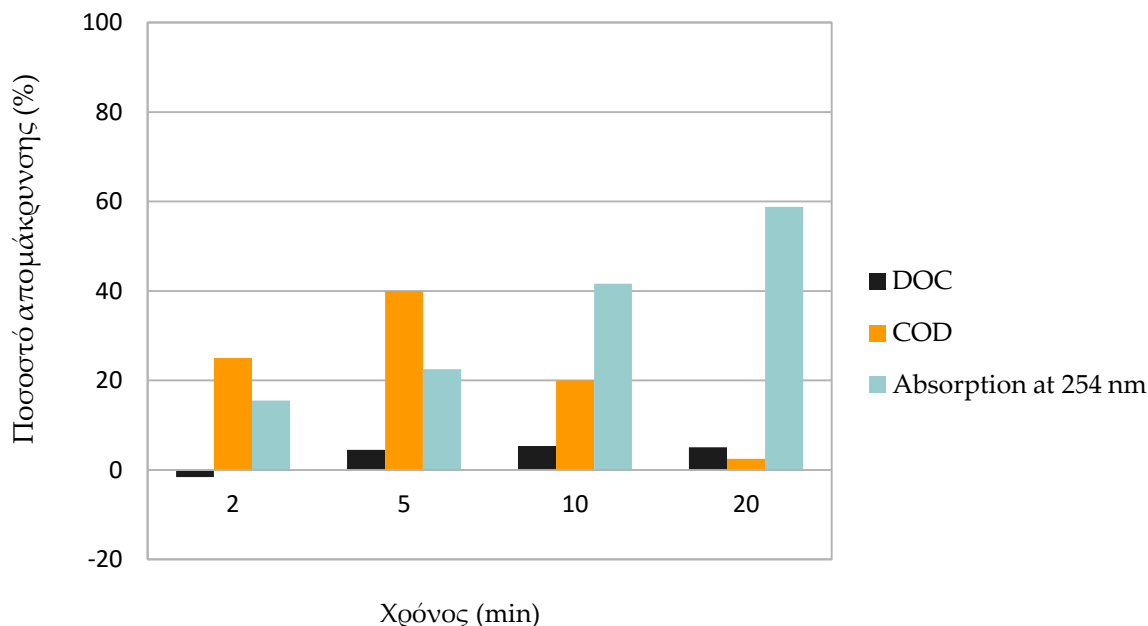
5' : O_{3,out} = 1,627 mg/L

10' : O_{3,out} = 1,441 mg/L

20' : O_{3,out} = 1,470 mg/L

5. Ποσοστά απομάκρυνσης DOC, COD και απορρόφηση στα 254 nm

Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των DOC, COD και αποκοπής των αρωματικών δακτυλίων κατά την πειραματική διαδικασία της οζόνωσης.

Παρατηρούμε ότι σε γενικές γραμμές η **απομάκρυνση του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα** κατά την εφαρμογή της μεθόδου είναι χαμηλή και πως τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης παρατηρούνται σε σύντομο χρονικό διάστημα. Για 5, 10 και 20 min οζόνωσης τα ποσοστά απομάκρυνσης DOC είναι σχεδόν ίδια με το μεγαλύτερο να αντιστοιχεί στα 10 min (5,34%) για υψηλή δόση όζοντος (2,05 mg O₃/mg DOC). Στα 2 min παρατηρούμε αρνητική απομάκρυνση, δηλαδή αύξηση του DOC, η οποία μάλλον αποδίδεται στη διάσπαση κολλοειδών μεγέθους μικρότερου από 0,45 μm με την εφαρμογή της οξειδωσης και εισαγωγή της σωματιδιακής φύσης τους στην υδατική φάση. Προστίθεται δηλαδή οργανικός άνθρακας, ο οποίος δεν θα ήταν δυνατό να εκτιμηθεί εξ αρχής, γιατί τα αρχικά κολλοειδή θα συγκρατηθούν στο φίλτρο των 0,45 μm. Μετά όμως τη διάσπασή τους θα δημιουργήσουν διαλυτές ουσίες και κολλοειδή μικρότερα από 0,45 μm τα οποία θα διέλθουν από το φίλτρο και θα “συνεισφέρουν” στο DOC. Τα αρκετά χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης DOC είναι πιθανό να οφείλονται και στο ουδέτερο pH (7,4) του νερού, καθώς όπως έχουμε ήδη αναφέρει η δημιουργία ριζών υδροξυλίου ευνοείται κυρίως σε αλκαλικά περιβάλλοντα, ενώ η απευθείας αντίδραση με το μοριακό όζον ευνοείται σε πιο όξινα περιβάλλοντα.

Όσον αφορά στο **Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο** η απομάκρυνση αυξάνεται για χρόνο 0 – 5 min και στη συνέχεια μειώνεται. Συγκεκριμένα το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του COD παρατηρείται στα 5 min οζόνωσης (40%), ενώ στα 20 min έχει καταναλωθεί οξυγόνο από τους ρύπους με συνέπεια το ποσοστό απομάκρυνσης να είναι μόλις στο 2,5%.

Για την **απορρόφηση στα 254 nm** μπορούμε να πούμε ότι με την αύξηση του χρόνου επαφής όζοντος αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης. Αυτό είναι λογικό δεδομένης της οξειδωτικής διαδικασίας της οζόνωσης που συνεπάγεται εισαγωγή οξυγόνου στο μόριο της αρωματικής ένωσης και στη δημιουργία λιγότερο σταθερών δομών και μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεων (αλειφατικών, κετονικών, καρβοξυλικών), δηλαδή δομών πιο πλούσιων σε οξυγόνο. Στα 20 min έχουμε το μέγιστο ποσοστό αποδόμησης των κυκλικών ομάδων με ποσοστό 58,8%.

4.2 Φωτοκατάλυση

Πραγματοποιήσαμε 2 σειρές πειραμάτων φωτοκατάλυσης. Οι παράμετροι που μελετήσαμε ήταν το ποσοστό απομάκρυνσης του DOC και του COD αναφορικά με τη συγκέντρωση καταλύτη TiO_2 που προσθέτουμε σε κάθε σειρά (0,5 g/L – στην πρώτη σειρά, 1,0 g/L – στη δεύτερη σειρά). Επιπλέον, καταγράψαμε την επίδραση που επιφέρει η εναλλαγή του pH του νερού στην φωτοκαταλυτική οξείδωση. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προς φωτοκατάλυση δείγματος παρατίθενται στους Πίνακες 14 και 15.

Πίνακας 14. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του δείγματος για συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L.

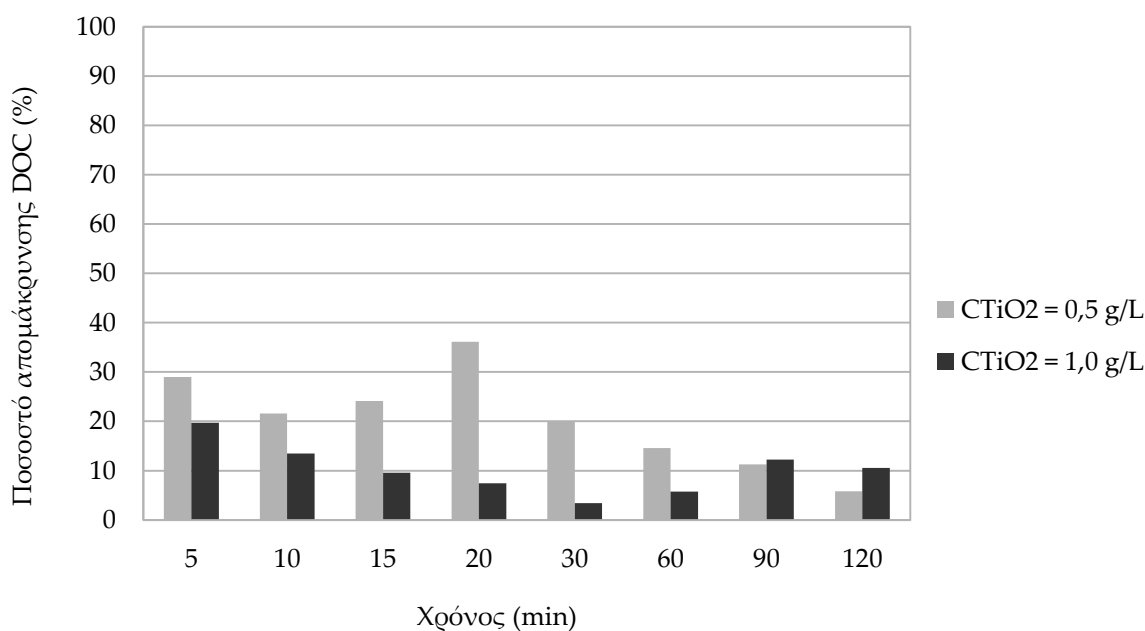
Συγκέντρωση καταλύτη (g/L)	DOC ₀ (mg/L)	COD ₀ (mg/L)	pH ₀
0,5	19,74	80	7,8

Πίνακας 15. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του δείγματος για συγκέντρωση καταλύτη 1,0 g/L

Συγκέντρωση καταλύτη (g/L)	DOC ₀ (mg/L)	COD ₀ (mg/L)	pH ₀
1	14,76	47	7,95

Απομάκρυνση DOC

Κατασκευάσαμε το Σχήμα 14 στο οποίο φαίνονται συγκεντρωτικά τα ποσοστά απομάκρυνσης του DOC και για τις δύο σειρές πειραμάτων.

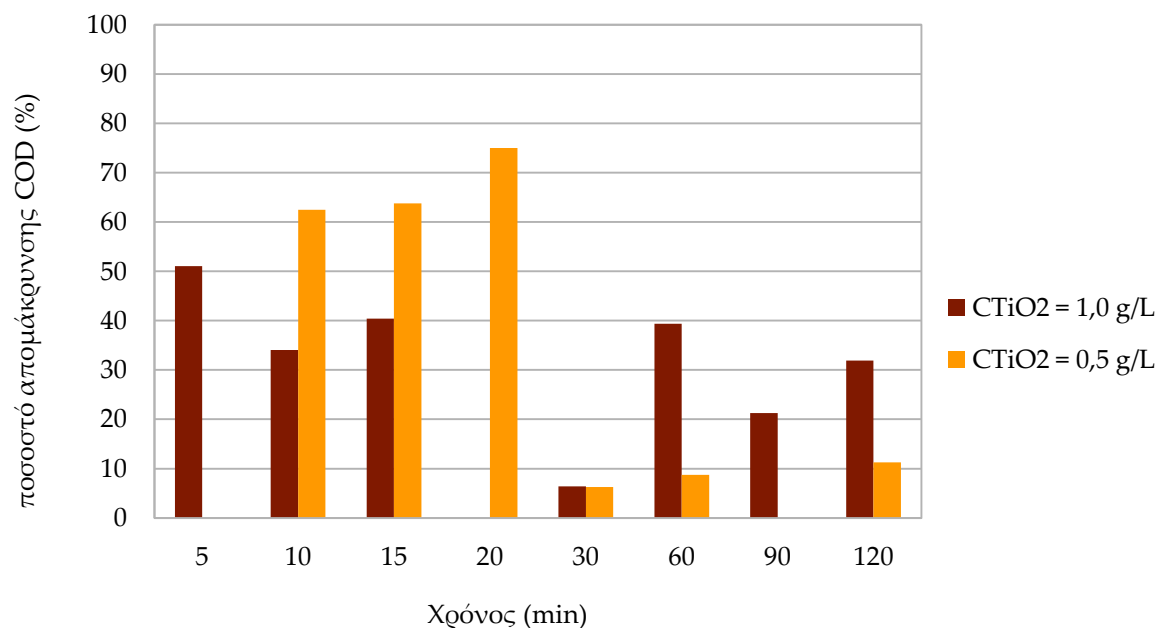


Σχήμα 14. Η απομάκρυνση του DOC για συγκεντρώσεις καταλύτη 0,5 mg/L και 1,0 mg/L

Παρατηρώντας το Σχήμα 14, είναι φανερό ότι σχεδόν για όλους τους χρόνους η απομάκρυνση του DOC είναι καλύτερη για τη μικρότερη συγκέντρωση του Degussa P25. Η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρείται στα 20 min (36,1%) για τη μικρότερη συγκέντρωση καταλύτη (0,5 g/L) και στα 5 min (19,7%) για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη (1,0 g/L). Συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι για τη δόση των 0,5 g/L η απομάκρυνση αυξάνεται έντονα μέχρι τα πρώτα 20 min και έκτοτε μειώνεται σταδιακά. Μπορούμε να πούμε λοιπόν ότι στα πρώτα 20 min έχουν ολοκληρωθεί οι αντιδράσεις οξείδωσης. Έκτοτε ο καταλύτης εκροφεί το οργανικό φορτίο και συνεπώς μειώνεται το ποσοστό της απομάκρυνσης. Το ίδιο μπορούμε να πούμε και για τα πειράματα με τη μεγάλη συγκέντρωση καταλύτη, όπου από 5 έως 30 min η απομάκρυνση μειώνεται σταδιακά, ενώ έπειτα αυξάνεται λίγο μέχρι τα 120 min. Αυτό το τελευταίο μπορεί να οφείλεται σε επαναπροσρόφηση των οργανικών ενώσεων στον καταλύτη και περαιτέρω οξείδωσή τους. Αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή του DOC παρατηρούμε και στο COD το οποίο αναπαρίσταται στο Σχήμα 15.

Απομάκρυνση COD

Η απομάκρυνση του COD με το χρόνο για τις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη αναπαρίσταται στο Σχήμα 15.

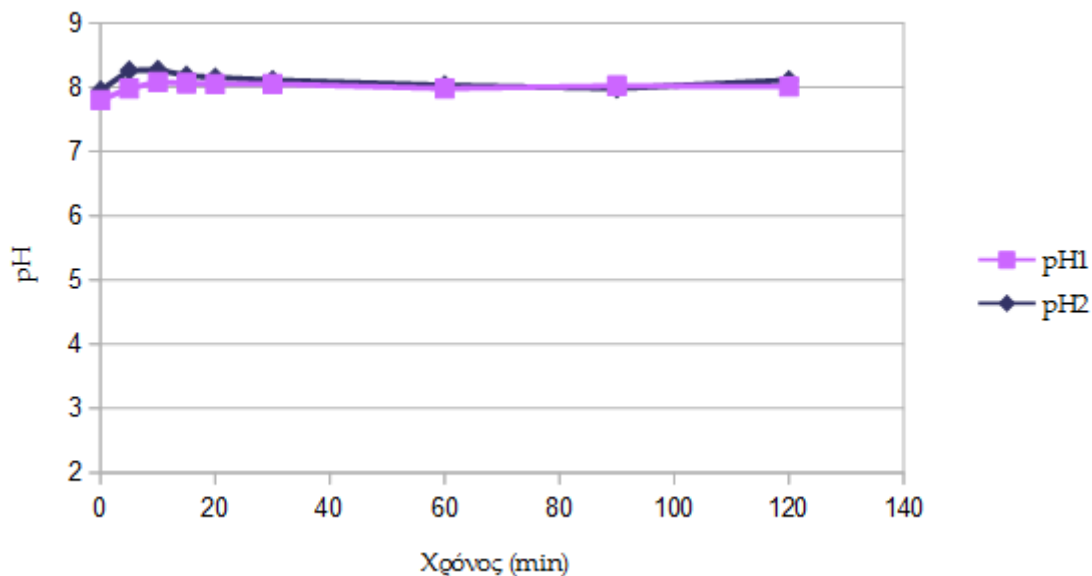


Σχήμα 15. Η απομάκρυνση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου με το χρόνο για τις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη.

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 15 η συμπεριφορά του COD κατά τη φωτοκατάλυση ομοιάζει με εκείνη του DOC. Για συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L η απομάκρυνση αυξάνεται πολύ γρήγορα με τη μέγιστη τιμή να επιτυγχάνεται στα 20 min (συνάδει με τη μέγιστη απομάκρυνση του DOC) και αντιστοιχεί σε ποσοστό 75%. Έκτοτε η απομάκρυνση μειώνεται απότομα (6,25% στα 30 min) με πολύ γρηγορότερο ρυθμό από την απομάκρυνση του DOC. Αυτό σημαίνει ότι μετά τα 20 min οι χημικές ενώσεις καταναλώνουν οξυγόνο και το δείγμα άρχισε ξανά να ρυπαίνεται. Αντίστοιχα, για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη παρατηρούμε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης στα 5 min (51,1%) το οποίο συνάδει και με την μέγιστη απομάκρυνση του DOC στον αντίστοιχο χρόνο. Στα 30 min μειώνεται αιχμηρά (6,38%) και έπειτα αυξάνεται ακανόνιστα μέχρι τα 120 min. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην επανοξείδωση των οργανικών ενώσεων λόγω επαναπροσρόφησης στον καταλύτη – όπως αναφέραμε και παραπάνω για το DOC – γεγονός που επέφερε περαιτέρω ελάττωση του COD. Τέλος, μπορούμε να πούμε ότι σε γενικές γραμμές οι παράμετροι DOC και COD συμφωνούν με τη στοιχειομετρική αναλογία ($COD/DOC \approx 2,67$).

Διακυμάνσεις του pH με το χρόνο

Το πλεονέκτημα της φωτοκατάλυσης έναντι των άλλων δύο μεθόδων είναι ότι αποδίδει καλύτερα στην οξείδωση σε αρκετά πλατύ εύρος τιμών pH (από 4 έως 10). Ωστόσο, η παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών ειδών όπως οι ρίζες υδροξυλίου ευνοείται σε αλκαλικά κυρίως περιβάλλοντα. Κατασκευάσαμε το Σχήμα 16 στο οποίο απεικονίζονται οι διακυμάνσεις του pH με το χρόνο.



Σχήμα 16. Η συμπεριφορά του pH με το χρόνο. pH1 : οι μέσοι όροι των τιμών του pH για τα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L. pH2 : οι μέσοι όροι των τιμών του pH για τα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 1,0 g/L.

Με μια πρώτη ματιά στο Σχήμα 16 παρατηρούμε ότι το pH διατηρείται σχεδόν σταθερό και ελαφρώς βασικό κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Ένα άλλο αξιοσημείωτο γεγονός που προκύπτει από την παρατήρηση του παραπάνω σχήματος είναι η συσχέτιση των παραμέτρων DOC και COD με το pH. Φαίνεται δηλαδή ότι για τις καλύτερες απομακρύνσεις των παραμέτρων (και στις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη) το pH γίνεται ελαφρώς πιο βασικό. Αυτό πιθανότητα υποδηλώνει την παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών ειδών όπως οι ρίζες υδροξυλίου.

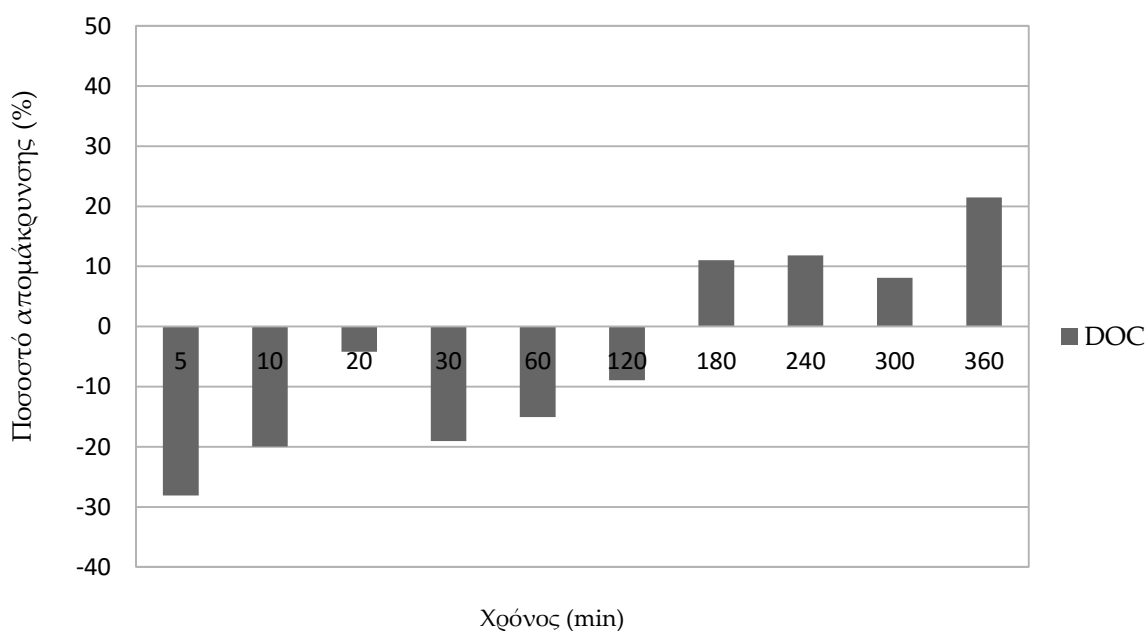
4.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η ηλεκτρόλυση συνδυαστικών ρύπων – όπως είναι λόγου χάρη το EfOM – με χρήση του ηλεκτροδίου Boron – Doped Diamond δεν έχει μελετηθεί αρκετά. Πραγματοποιήσαμε ένα πείραμα στο οποίο και καταγράψαμε την επίδραση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο κλάσμα του DOC αναφορικά με την ένταση του ρεύματος και το χρόνο. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία είναι η αγωγιμότητα, η θερμοκρασία, το pH και η ένταση του ρεύματος. Η θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος κυμαινόταν από 17 – 22 °C και η πορεία της έντασης του ρεύματος ήταν φθίνουσα από 1,46 – 1,14 A. Ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας απομακρύνεται με την πάροδο του χρόνου κατά την ηλεκτρόλυση με βάση το Σχήμα 17. [$S_0 = 888 \mu\text{S}/\text{cm}$, ικανή, δεν απαιτήθηκε προσθήκη ηλεκτρολύτη]. Το pH ήταν σταθερό με το χρόνο και κυμάνθηκε από 8,16 έως 7,69. Τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά του συνοψίζονται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προς ηλεκτρόλυση δείγματος

DOC ₀ (mg/L)	COD ₀ (mg/L)	TSS (mg/L)	pH ₀	Αρχική Αγωγιμότητα (S_0) ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
13,3	47	148,4	8,16	888

Η ποσοστιαία μεταβολή του DOC με το χρόνο παρουσιάζεται στο Σχήμα 17.

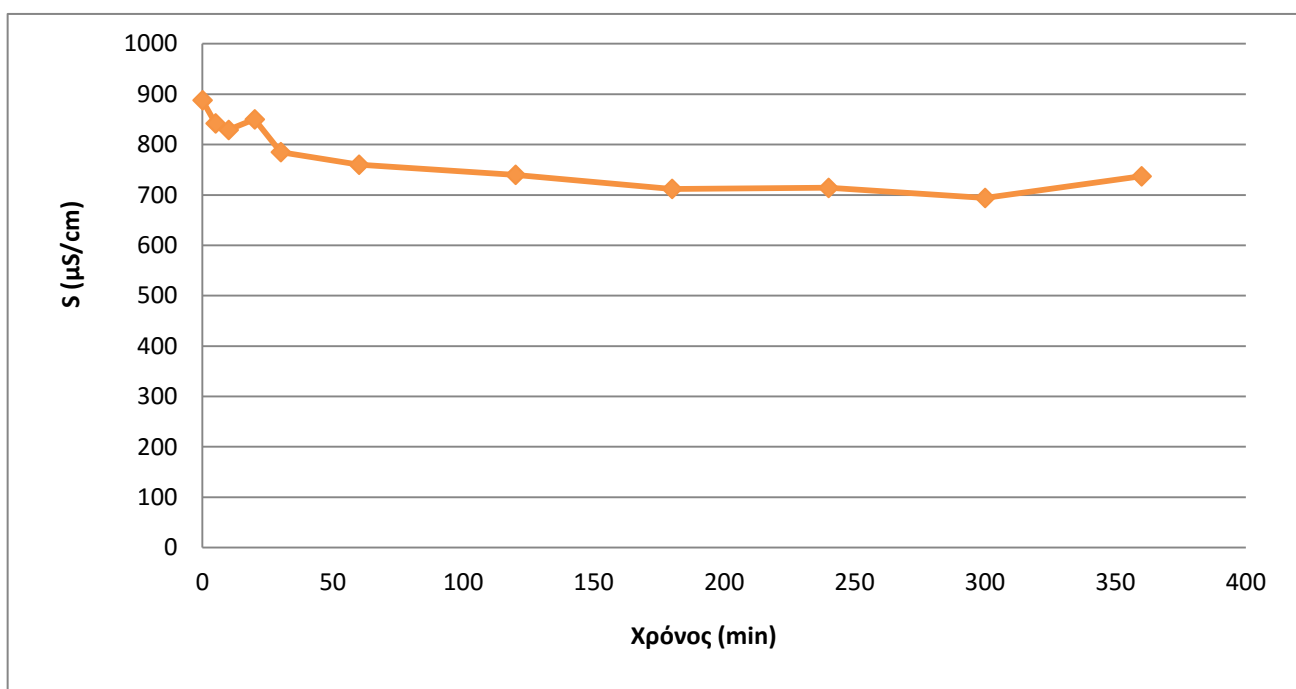


Σχήμα 17. Το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα από 0 – 360 min ηλεκτρόλυσης

Όπως παρατηρούμε από 0 – 120 min το ποσοστό απομάκρυνσης είναι αρνητικό. Αυτό δηλώνει την παρουσία κολλοειδών, τα οποία κατά την εφαρμογή της έντασης του ρεύματος έσπασαν στα δομικά τους συστατικά – οργανικές και ανόργανες ουσίες – με αποτέλεσμα να ρυπαίνεται περισσότερο το δείγμα. Θα μπορούσαμε συνεπώς να πούμε ότι στα πρώτα 0 – 120 min γίνεται κυρίως η διάσπαση των κολλοειδών. Τις επόμενες τέσσερις ώρες το ποσοστό απομάκρυνσης του DOC αυξάνεται, με τη μέγιστη απομάκρυνση να επιτυγχάνεται στις 6 h (21,5%). Η μετατροπή των οργανικών ενώσεων συμβαίνει για μικρές τιμές έντασης ρεύματος (από 1,23 έως 1,14).

Εκτιμούμε ότι η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης με τη χρήση του κελιού Diacell έχει μικρή επίδραση στην οξείδωση του EfOM – περίπου 22% μετατροπή του διαλυμένου οργανικού άνθρακα μετά από 6 h εφαρμογής της μεθόδου.

Αγωγιμότητα – Χρόνος



Σχήμα 18. Η αγωγιμότητα του δείγματος από 0 – 360 min

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 18 η αγωγιμότητα του δείγματος μειώνεται σταδιακά με το χρόνο (από 888 $\mu\text{S/cm}$ στα 737 $\mu\text{S/cm}$). Η συμπεριφορά της παραμέτρου συνάδει με εκείνη της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος η οποία ελαττωνόταν ομαλά καθ όλη τη διάρκεια του πειράματος (από 1,46 A σε 1,14 A).

4.4 Σύγκριση των μεθόδων

Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της οξείδωσης στο οργανικό φορτίο της εκροής με οζόνωση, φωτοκατάλυση και ηλεκτρόλυση. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα φάνηκε πως η μέθοδος που αποδίδει καλύτερα ως προς την απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα είναι η φωτοκατάλυση με ποσοστό 36,1% για συγκέντρωση TiO_2 0,5 g/L. Ακολουθεί η ηλεκτρόλυση (21,5%) και η οζόνωση (5,34%). Ακόμη και το ποσοστό απομάκρυνσης στα πειράματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη (1,0 g/L) ήταν καλύτερο από τις άλλες δύο τεχνικές (19,7%). Ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης του COD μπορούμε να πούμε ότι η φωτοκατάλυση (μέγιστη απομάκρυνση COD 75%) είναι αποτελεσματικότερη της οζόνωσης (μέγιστη απομάκρυνση COD 40%). Η υπεροχή της φωτοκατάλυσης έναντι των άλλων δύο τεχνικών φαίνεται και στους χρόνους εφαρμογής. Συγκεκριμένα, για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη χρειάστηκαν 5 min για τη μέγιστη απομάκρυνση του DOC, ενώ για την οζόνωση 10 min και για την ηλεκτρόλυση 6 h. Η παράμετρος του χρόνου είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς οι Π.Δ.Ο. είναι ακριβές τεχνικές ιδιαίτερα όσον αφορά στην εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. Συνεπώς, μια διεργασία σε μεγάλη κλίμακα που δουλεύει γρηγορότερα είναι θεμιτή.

Πέρα από το χρόνο, μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η προετοιμασία του δείγματος. Για την οζόνωση χρειάστηκαν δύο διηθήσεις, μία με φίλτρο GF/C, για κατακράτηση των πιο ογκωδών στερεών και μία με φίλτρο 0,45 μm για απομάκρυνση των μεγαλύτερων κολλοειδών. Στη φωτοκατάλυση πραγματοποιήσαμε μία μόνο διήθηση με φίλτρο GF/C, ενώ στην ηλεκτρόλυση χρειάστηκε προ – καθίζηση και κατόπιν διήθηση με GF/C. Είναι φανερό, λοιπόν, ότι για το δείγμα που θα υποστεί φωτοκατάλυση απαιτείται λιγότερη προετοιμασία.

Ως προς την οξύτητα του προς επεξεργασία λύματος, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η φωτοκατάλυση είναι αποδοτική σε ένα εύρος τιμών pH από 4 έως 10. Αντίθετα, για την οζόνωση απαιτείται αλκαλοποίηση του δείγματος προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή ριζών υδροξυλίου που αποτελούν καθοριστικό παράγοντα της διεργασίας. Για την ηλεκτρόλυση με BDD είναι αναγκαία η ρύθμιση του pH, διότι έχει βρεθεί ότι τα βασικά υδατικά διαλύματα επιφέρουν μακροπρόθεσμα εξασθένηση της επιφάνειας του διαμαντιού.

Σε σύγκριση με το O_3 το TiO_2 δεν είναι τοξικό ούτε διαβρωτικό. Επιπλέον, η φωτοκατάλυση με TiO_2 δεν απαιτεί την προσθήκη χημικών μέσων όπως απαιτεί η ηλεκτρόλυση (ηλεκτρολύτες) ή η οζόνωση (υπεροξείδιο του υδρογόνου). Ένα ακόμα χαρακτηριστικό που αφορά στο οικονομικό κομμάτι είναι ότι στην ηλεκτρόλυση είναι απαραίτητη η χρήση συστήματος έκπλυσης των ηλεκτροδίων (με αραιό οξύ) για την αποφυγή επικάθησης αλάτων στην επιφάνειά τους. Η οζόνωση έχει υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος, καθώς επιβάλλεται η προσθήκη διατάξεων, όπως συστήματος απόσμησης – λόγω δυσάρεστης οσμής του όζοντος και τοξικότητάς του – καθώς και εναλλαγή των σωληνώσεων που προσβάλλει η διαβρωτική φύση του όζοντος.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της φωτοκατάλυσης που αφορά στην εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα είναι η δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας ως πηγή ενέργειας γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική σε περιοχές με υψηλά ποσοστά ηλιοφάνειας. Παρόλο που η τιτάνια έχει περιορισμένη απορρόφηση στο φάσμα του ορατού, το ψεγάδι αυτό μπορεί να υπερκεραστεί είτε με προσεκτικό σχεδιασμό του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα είτε με ντοπάρισμα του καταλύτη.

Τέλος, μελέτες που αφορούν στη σύσταση των υγρών αποβλήτων δείχνουν ότι με τη φωτοκατάλυση επιτυγχάνεται καλύτερη ανοργανοποίηση των οργανικών ενώσεων, καθώς και καλύτερη αποδόμηση ενώσεων όπως αλογονωμένα παραπροϊόντα, ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες.

5 Συμπεράσματα – προτάσεις

5.1 Οζόνωση

5.1.1 Συμπεράσματα για την οζόνωση

- Μικρή απομάκρυνση του DOC – 5,34% στα 10 min για υψηλή δόση όζοντος 2,05 mg O₃/mg DOC
- Μικρή απομάκρυνση COD – 40% στα 5 min
- Αύξηση της απορρόφησης στα 254 nm με το χρόνο – 58,8% στα 20 min
- Μικρές συγκεντρώσεις υπολειμματικού όζοντος – μέγιστη στα 20 min 0,068 mg/L < 0,2 mg/L, δεν επαρκεί για καταστροφή των ιών
- Αντιδράσεις οξείδωσης στην υδατική φάση
- Ουδέτερο pH (7,4) – δεν ευνοεί ούτε τις άμεσες, ούτε τις έμμεσες αντιδράσεις

5.1.2 Προτάσεις για αποτελεσματικότερη οζόνωση

- Αύξηση του pH του δείγματος (αλκαλικό) και προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου για μεγαλύτερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου
- Συνδυασμός O₃/UV : το σύστημα θα συμπεριφέρεται όπως τα συστήματα O₃/H₂O₂ και UV/H₂O₂ μαζί (για παραγωγή περισσότερων ριζών υδροξυλίου)

5.2 Φωτοκατάλυση

5.2.1 Συμπεράσματα για τη φωτοκατάλυση

- Καλή απομάκρυνση του DOC – 36,1% στα 20 min για συγκέντρωση καταλύτη 0,5 mg/L και 19,7% στα 5 min για συγκέντρωση καταλύτη 1,0 mg/L
- Ικανοποιητική απομάκρυνση του COD – 75% σε 20 min για συγκέντρωση καταλύτη 0,5 mg/L και 51,1% στα 5 min για συγκέντρωση καταλύτη 1,0 mg/L
- Το pH διατηρείται σχεδόν σταθερό και για ελαφρώς πιο βασικό pH παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των DOC, COD, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στη δημιουργία οξειδωτικών μέσων όπως ρίζες υδροξυλίου

5.2.2 Προτάσεις για πιο αποτελεσματική φωτοκατάλυση

- Χρήση ηλιακού φωτός αντί UV – A : συνιστά φιλική προς το περιβάλλον λύση και την εφαρμογή εγκαταστάσεων σε πόλεις (χώρες) με μεγάλη ηλιοφάνεια
- Δοκιμή και με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη
- Τροποποίηση της πιτάνιας (ντοπάρισμα) για βελτίωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και εκλεκτικότητα ως προς την οξείδωση. Αυτό φυσικά προϋποθέτει την παράλληλη μελέτη τόσο των

ενώσεων που περιλαμβάνει ένας ρύπος αλλά και τη συμπεριφορά του ρύπου ως όλο στην οξείδωση.

- Προσπάθεια ανίχνευσης των ενδιάμεσων προϊόντων της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας
- Περισσότερα πειράματα σε συνδυασμένους ρύπους

5.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση

5.3.1 Συμπεράσματα για την ηλεκτροχημική οξείδωση

- Αργή και μέτρια απομάκρυνση του DOC με το χρόνο – 21,5% σε 6 h
- Η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων συμβαίνει για μικρές τιμές έντασης του ρεύματος (1,23 – 1,14 A) και αγωγιμότητα από 712 έως 737 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Το pH διατηρείται σταθερό και η μέγιστη απομάκρυνση DOC συμβαίνει σε σχετικά ουδέτερο pH (7,74)
- Αντίδραση κυρίως στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

5.3.2 Προτάσεις για αποτελεσματικότερη ηλεκτροχημική οξείδωση

- Προσθήκη ηλεκτρολύτη (NaCl , υποχλωρίτες, όζον) για αύξηση της αγωγιμότητας του δείγματος
- Αντιμετώπιση του προβλήματος εναπόθεσης αλάτων : σύστημα έκπλυσης ηλεκτροδίων με αραιό οξύ σε τακτά χρονικά διαστήματα
- Ηλεκτρονική εναλλαγή ηλεκτροδίων για να αποφεύγονται οι επικαθήσεις αλάτων στα ηλεκτρόδια
- Αύξηση ρυθμού ανακυκλοφορίας για αυξημένη κινητικότητα ιόντων και συνεπώς μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του υγρού
- Εφαρμογή ηλεκτροδίου BDD σε πραγματικά απόβλητα που εμπεριέχουν συνδυασμένους ρύπους και όχι σε μεμονωμένες ενώσεις
- Ρύθμιση του pH διότι τα βασικά υδατικά διαλύματα επιφέρουν μακροπρόθεσμα εξασθένιση της επιφάνειας του διαμαντιού

5.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Μελέτη της σύστασης του EfOM και κατηγοριοποίηση των ενώσεων του με βάση την προέλευση και τις ιδιότητες και ανάπτυξη τεχνικών για την ανίχνευση ενώσεων βιολογικής και χημικής προέλευσης στα απόβλητα
- Μελέτη των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων της εκάστοτε οξειδωτικής διεργασίας και βελτιστοποίηση των διεργασιών οξείδωσης με βάση τη φύση και τις ιδιότητες του ρύπου
- Εφαρμογή του ηλεκτροδίου BDD σε πραγματικά απόβλητα με συνδυασμένους ρύπους και δοκιμή του για υψηλότερες εντάσεις ρεύματος
- Συνδυασμός οξειδωτικών διεργασιών (π.χ. O_3/UV , φωτοηλεκτροκατάλυση) και μελέτη της επίδρασης άλλων Π.Δ.Ο. (υπέρηχοι, οξείδωση με πλάσμα) στο EfOM
- Μελέτη της επίδρασης της οζόνωσης σε αρχικές συγκεντρώσεις του DOC στο EfOM < 10 mg/L

Βιβλιογραφία

Ξένα

1. H. K. Shon, S. Vigneswaran & S. A. Snyder, 2007. Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:4, pp. 327-374
2. N. J. D. Graham, 1999. Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes – a review. *War. Sc: Tech. Vol. 40, No.9.* pp. 141-148
3. B. S. Berlett and Earl R. Stadtman, 1997. Protein Oxidation in Aging, Disease, and Oxidative Stress. *The Journal of Biological Chemistry* Vol. 272, No. 33, Issue of August 15, pp. 20313 –20316
4. C. Jarusutthirak, Gary Amy, 2007. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM). *Water Research* 41, pp. 2787 – 2793
5. N. Vakondios, E. E. Koukouraki, E. Diamadopoulos, 2014. Effluent organic matter (EfOM) characterization by simultaneous measurement of proteins and humic matter. *Water Research* 63, pp. 62 – 70
6. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, pp. 51–59
7. R. Kohen and A. Nyska, 2002. Oxidation of Biological Systems: Oxidative Stress Phenomena, Antioxidants, Redox Reactions, and Methods for Their Quantification. *Toxicologic Pathology*, vol 30, no 6, pp 620 – 650
8. W. G. Sunda & David Kieber, 1994. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low – molecular weight organic substrates. *Nature* – vol 367, pp. 62 - 64
9. E. Diamadopoulos, 1984. Interactions between natural and synthetic organics in the coagulation processes. PhD, McMaster University, Canada
10. W.T.M. Audenaert, D. Vandierendonck, S.W.H. Van Hulle, I. Nopens, 2013. Comparison of ozone and HO induced conversion of effluent organic matter (EfOM) using ozonation and UV/H₂O₂ treatment. *Water Research* 47, pp. 2387 – 2398
11. F. Zietzschmann, R.-L. Mitchell, M. Jekel, 2015. Impacts of ozonation on the competition between organic micropollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. *Water Research* 84, pp. 153 – 160
12. Pengkang J., Xin J., V. A. Bjerkelund, S. W. Østerhus, Xiaochang C. Wang, L. Yang, 2016. A study on the reactivity characteristics of dissolved effluent organic matter (EfOM) from municipal wastewater treatment plant during ozonation. *Water Research* 88, pp. 643 – 652
13. B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, 1991. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers

14. R. G. Rice, 1996. Applications of ozone for industrial wastewater treatment - A review. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, Volume 18, Issue 6, pp. 477 – 515
15. X. Huang, M. Leal, Qilin L., 2008. Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. *Water Research* 42, pp. 1142 – 1150
16. S. Malato, P. Fernandez – Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, Volume 147, Issue 1, pp. 1 - 59
17. U. I. Gaya, A. H. Abdullah, 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 9, Issue 1, pp. 1 – 12
18. E. Tsolaki, P. Pitta, E. Diamadopoulos, 2010. Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *Artemia salina* as indicator. *Chemical Engineering Journal* 156, pp. 305 – 312
19. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials B103*, pp. 247 – 261
20. M. Fryda, Th. Matthee, S. Mulcahy, A. Hampel, L. Schafer, I. Troster, 2003. Fabrication and application of Diachem electrodes. *Diamond and Related Materials* 12, pp. 1950 – 1959
21. A. Anglada, A. Uritiaga and I. Culada Ortiz, 2009. Pilot Scale Performance of the Electro-Oxidation of Landfill Leachate at Boron-Doped Diamond Anodes. *Environ. Sci. Technol.*, 43, pp. 2035 – 2040
22. E. Lacasa, E. Tsolaki, Z. Sbokou, M. A. Rodrigo, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulos, 2013. Electrochemical disinfection of simulated ballast water on conductive diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal* 223, pp. 516 – 523
23. E. Tsolaki and E. Diamadopoulos, 2009. Technologies for ballast water treatment : a review. *J Chem Technol Biotechnol* 85, pp. 19–32
24. J. H. T. Luong, K. B. Male and J. D. Glennon, 2009. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst* 134, pp. 1965 – 1979
25. Parsons S., 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*. IWA Publishing
26. R. de Richter, S. Caillol, 2011. Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12, pp. 1 – 19
27. S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, 2013. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 52, Issue 29, July 15, 2013, pp. 7372 – 7408
28. S. Kavanagh, Joshy J. and Gary B. Schuster, 2009. Oxidation of DNA : Damage to nucleobases. *Accounts of chemical research*, 43 (2), pp. 280 – 287

29. Levine, A.D., Tchobanoglous, G., and Asano, T., 1985. Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: Treatment and reuse implications. *J. Water Pollut. Control Fed.* 57(7), pp. 805–816
30. Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. The Netherlands: Martinus Nijhoff (Dordrecht and Boston and Hingham, MA, USA)
31. Cho, J., 1998. Natural organic matter (NOM) rejection by, and flux-decline of, nanofiltration (NF) and ultrafiltration (UF) membranes. PhD dissertation, Department of Civil, Environmental, and Architectural Engineering, University of Colorado at Boulder
32. Dignac, M.F., Ginestet, P., Ryback, D., Bruchet, A., Urbain, V., and Scribe, P., 2000. Fate of wastewater organic pollution during activated carbon sludge treatment: Nature of residual organic matter. *Water Res.* 37, 4185 – 4194
33. Barcelo, D., 2003. Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* 22(10),xiv–xvi
34. A. E. Greenberg, L. S. Clesceri, A. D. Eaton, 1992. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C.

Ελληνική

35. Ν. Ξεκουκουλωτάκης, “Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης”, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
36. D. D. Ebbing & S. D. Gamon, 2011. *Γενική Χημεία*. Έκτη έκδοση, Εκδοτικός οίκος ΤΡΑΥΛΟΣ
37. Metcalf & Eddy, 2007. *Μηχανική υγρών αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση*. Εκδόσεις Τζιόλα
38. Ε. Νταρακάς, 2009. Βασικές παράμετροι ελέγχου ποιότητας νερού και λυμάτων.
39. Μάρακας Χ., 2006. Απολύμανση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων με χρήση εξελεγμένων διεργασιών οξείδωσης και χλωρίωσης με συνδυασμό και σύγκριση των μεθόδων. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
40. Πούλιος Ι., 2007. Φωτοηλεκτροχημεία των Ημιαγωγών – Βασικές αρχές και εφαρμογές. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Θεσσαλονίκη
41. Δεληγιώργης Α., 2007. Ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτου κατεργασίας βρώσιμης ελιάς σε ηλεκτρόδιο αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
42. Παλαιολόγου Ανδρέας, 2008. Εφαρμογές των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξείδωσης στην Απολύμανση του νερού. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
43. Γυπαράκης Σ., 2005. Σχηματισμός και Έλεγχος των Βρωμικών Ιόντων κατά την Οζόνωση

Υπόγειων Νερών από Παράκτιες Περιοχές της Ελλάδας. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

44. Μπόκαρη Φ. – Ε., 2010. Προηγμένη Οξειδωση Οργανικού Φορτίου Εκροής. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

45. Σοφιανός Σπυρίδων, 2011. Έλεγχος απολύμανσης νερού και λυμάτων με χρήση φωτοκατάλυσης και φωτοηλεκτροκατάλυσης. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

46. Χ. Δ. Φωτιάδης, 2006. Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων εκκοκκιστηρίου (παραγωγή βαμβακελαίου). Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

47. Δρόσου Α., 2007. Φωτοκαταλυτική επεξεργασία νερού παρουσία Διοξειδίου του Τιτανίου και Υπεροξικού Οξέος. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

48. Πεκάκης Π., 2005. Επεξεργασία Αποβλήτων Νηματοβαφείου με Φωτοκατάλυση TiO_2 . Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

49. Τσιριγιωτάκη Ε., 2011. Το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

50. Χρυσανοπούλου Ε., 2008. Τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ηλεκτρόλυση. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

51. Πολίτη Ε., 2012. Έλεγχος απολύμανσης νερού και λυμάτων με ηλεκτρόλυση και φωτοηλεκτροκατάλυση. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

52. Καρύδας Χ., Κουταλιός Ι., Ντόζη Ε. Η Φυσική του Ηλεκτρικού Τόξου και το τεράστιο Πεδίο των Τεχνολογικών Εφαρμογών του. 1^ο Πρότυπο Πειραματικό Γενικό Λύκειο Θεσ/νίκης «Μανόλης Ανδρόνικος»

53. Χατζησυμεών Ε., 2009. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων κατεργασίας ελιάς με εφαρμογή χημικών και βιολογικών διεργασιών. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

54. Π. Παναγιωτοπούλου, 2015. Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Σελίδες στο διαδίκτυο

55. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_HOCl.htm

56. <http://users.auth.gr/~dtsiplak/files/Download/%CE%A0%CE%B5%CF%81%CE%B9%CE%B2%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1-II.pdf>
57. http://www.biology.uoc.gr/courses/BIO6_Organiki_Ximia/Lectures/Lecture%203.pdf
58. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_ozone.htm
59. http://www.chem.auth.gr/content/physical_lab/avranas/Kolloidi.pdf
60. http://www.klouras.chem.upatras.gr/attachments/article/21/07_Catalysts_Catalysis.pdf
61. <http://www.metal.ntua.gr/uploads/2202/lab4.pdf>
62. <http://users.sch.gr/tgigoudi/poly/polymerbl.html>

Παραρτήματα

Παράρτημα Α : Πειραματικά δεδομένα οζόνωσης

- t = 0 min

DOC ₀ (mg/L)	COD ₀ (mg/L)	F _{in} (mg/min)	254
16,54	40	4,22	0,367
15,91	41	4,39	0,291
17,59		4,1	0,28
16,93		4,2	0,306
16,16		4,08	
16,29			

- t = 2 min

DOC (mg/L)	COD (mg/L)	F _{out} (mg/min)	254	Υπολειμματικό (mg/L)
17,37	30	4,2	0,333	0,086
17,42	29	3,5	0,260	0,012
15,71	31	3,84	0,195	0,035
		3,72		0,009

- t = 5 min

DOC (mg/L)	COD (mg/L)	F _{out} (mg/min)	254	Υπολειμματικό (mg/L)
15,27	24	3,94	0,317	0,033
16,95	22	3,94	0,224	0,026
15,24		3,84	0,182	

- t = 10 min

DOC (mg/L)	COD (mg/L)	F _{out} (mg/min)	254	Υπολειμματικό (mg/L)
15,63	32	3,48	0,189	0,038
15,74		3,48	0,174	0,063
		3,6		

- $t = 20 \text{ min}$

DOC (mg/L)	COD (mg/L)	F_{out} (mg/min)	254	Υπολειμματικό (mg/L)
15,52	39	3,48	0,131	0,066
15,95		3,61	0,125	0,070
		3,66		
		3,78		

Παράρτημα Β : Πειραματικά δεδομένα φωτοκατάλυσης

- $C_{\text{TiO}_2} = 0,5 \text{ mg/L}$

T (min)	DOC (mg/L)	COD (mg/L)	pH
0	23,57 15,91	80	7,80
5	14,02		7,98
10	15,48	30	8,08
15	14,63 15,32	29	8,06
20	12,61 13,01		8,05
30	15,69 15,88	75	8,05
60	16,85	73	7,98
90	17,5	71	8,02
120	18,6	20	8,01

- $C_{TiO_2} = 0,5 \text{ mg/L}$

T (min)	DOC (mg/L)	COD (mg/L)	pH
0	17,59 13,32 13,37	47	7,95
5	12,07 12,18 11,31	23	8,26
10	13,37 12,18	31	8,27
15	14,98 13,42 11,64	28 28	8,18
20	14,81 12,51		8,15
30	15,02 13,5	44	8,11
60	13,91	28,5	8,03
90	12,99 12,92	37	7,98
120	13,2	32	8,11

Παράρτημα Γ : Πειραματικά δεδομένα ηλεκτροχημικής οξείδωσης

T (min)	DOC (mg/L)	pH	S ($\mu\text{S/cm}$)
0	13,32 13,27	8,16	888
5	17,03	7,93	842
10	15,95	7,9	829
20	13,85	7,28	850
30	15,83	7,89	785
60	15,3	7,88	760
120	14,48	7,76	740
180	11,83	7,73	712
240	11,72	7,69	714
300	12,22	7,72	694
360	10,44	7,74	737

Λεξικό όρων

Οξείδωση

Παλαιότερα ο όρος σήμαινε την αντίδραση μιας ένωσης με το οξυγόνο. Στις μέρες μας οξειδοαναγωγή σημαίνει ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ οντοτήτων με την εισαγωγή του όρου “αριθμός οξείδωσης”. Κατά τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ο αριθμός οξείδωσης αλλάζει. Για παράδειγμα στην αντίδραση $2\text{Ca(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CaO(s)}$ το οξυγόνο και το ασβέστιο ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια. Το ασβέστιο αυξάνει τον αριθμό οξείδωσης από 0 σε +2, δηλαδή οξειδώνεται, ενώ το οξυγόνο μειώνει τον αριθμό οξείδωσης από 0 σε -2, δηλαδή ανάγεται.

COD (Chemical Oxygen Demand)

Η standard μέθοδος για τον έμμεσο προσδιορισμό μιας ποσότητας οργανικού ρύπου – που δε μπορεί να οξειδωθεί βιολογικά – σε ένα υδατικό μέσο.

Η διαδικασία μέτρησης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου βασίζεται στη χημική αποσύνθεση οργανικών ρύπων (ενώσεων) που είναι διαλυμένοι στο νερό. Το αποτέλεσμα της μέτρησης υποδεικνύει την ποσότητα οξυγόνου που διαλύθηκε στο νερό (εκφράζεται σε ppm ή mg/L νερού) και καταναλώθηκε από τους ρύπους σε κάποιο δεδομένο χρονικό διάστημα.

Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του COD, τόσο είναι και η ρύπανση στο δείγμα.

TOC (Total Organic Carbon)

Η ποσότητα άνθρακα που περιέχει μια οργανική ή μια ανόργανη ένωση. Μια τυπική ανάλυση ολικού οργανικού άνθρακα μετρά τόσο τον ολικό άνθρακα των οργανικών όσο και τον ανόργανο άνθρακα (IC) του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα και των όξινων ανθρακικών αλάτων. Αφαιρώντας τον ανόργανο άνθρακα από τον ολικό έχουμε την τιμή του TOC.

Μια δεύτερη μέθοδος ανάλυσης TOC αφαιρεί πρώτα το ανόργανο τμήμα και μετράει έπειτα τον εναπομείναν άνθρακα. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τον καθαρισμό ενός οξινομένου δείγματος με το φέρον αέριο – αέρα απαλλαγμένο από άνθρακα ή άζωτο – και το κλάσμα που μετράται ονομάζεται οργανικός άνθρακας που δεν καθαρίστηκε (Non Purgeable Organic Carbon : NPOC). Στα πειράματά μας χρησιμοποιήσαμε τη δεύτερη μέθοδο ανάλυσης TOC και ως φέρον αέριο το άζωτο.

DOC (Dissolved Organic Carbon)

Η ποσότητα του ολικού οργανικού άνθρακα κατόπιν διήθησης ενός δείγματος με φίλτρο 0.45 μm.

Απολύμανση (Disinfection)

Η μερική θανάτωση των οργανισμών που προκαλούν ασθένειες. Το γεγονός ότι δεν καταστρέφονται όλοι οι οργανισμοί, διαφοροποιεί την απολύμανση από την αποστείρωση (sterilization), η οποία αποτελεί τη θανάτωση όλων των οργανισμών.

NOM (Natural Organic Matter)

κλάσμα του EfOM με περίπλοκη ετερογενή σύσταση. Αποτελείται από χουμικά και φουλβικά οξέα, οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους, υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες και άλλες ενώσεις.

είθισται να χρησιμοποιούμε τον όρο NOM, φυσική οργανική ύλη όταν αναφερόμαστε σε επιφανειακά, φυσικά νερά και τον όρο EfOM για απόβλητα. Ωστόσο, και οι δύο όροι χρησιμοποιούνται για να περιγράψουμε τις ποικίλες ομάδες από οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα νερά ανεξαρτήτως προέλευσης. Το τελευταίο συμπέρασμα εξάγεται από το γεγονός ότι τα φυσικά νερά είναι δυνατό να περάσουν στα απόβλητα και με φυσική και με ανθρώπινη παρέμβαση αλλά και αντίστροφα τα απόβλητα μπορεί λόγω κακής διαχείρισης να εισαχθούν στα φυσικά νερά και να αλλάξουν τη σύστασή τους. Εν τέλει, αυτές οι δύο έννοιες – παρόλο που διατηρεί η καθεμιά κάποια σχετική αυτοτέλεια έχουν ένα κοινό παρονομαστή και η μία προϋποθέτει και καθορίζει τη σημασία της άλλης.

Αλλότροπα στοιχεία

Τα στοιχεία που εμφανίζονται με περισσότερες από μία φυσικές μορφές, αφού τα άτομά τους συνδυάζονται με ποικίλους τρόπους. Για παράδειγμα ο κασσίτερος έχει δύο αλλότροπες μορφές, μια μεταλλική (λευκός κασσίτερος) και μια μη μεταλλική (τεφρός). Η κάθε μορφή μπορεί να έχει διαφορετικές ιδιότητες.

Χημειορόφηση

Είδος προσρόφησης όπου συμμετέχουν δυνάμεις σθένους ίδιες με εκείνες που συμμετέχουν και στο σχηματισμό των χημικών ενώσεων.

Καταλυτική ενεργότητα

Αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Μετρίεται συνήθως με το ρυθμό της αντίδρασης

Αντιδράσεις πολυμερισμού

Χημικές αντιδράσεις συνένωσης μονομερών M (δομικών, απλούστερων μορίων) για το σχηματισμό ενός πολυμερούς της μορφής – M – M – M ... Η αντίδραση στη γενική της μορφή γράφεται ως εξής :



π.χ. πολυμερισμός αλδεϋδών (ακεταλδεϋδη προς μεταλδεϋδη) : $4\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CHO})_4$

Ισομερισμός

Διεργασία που πραγματοποιείται στην αέρια φάση και χρησιμοποιεί υδρογόνο για να ελαχιστοποιήσει την αφυδρογόνωση και το σχηματισμό κοκ. Χρησιμοποιείται στις τεχνολογίες πετρελαίου και φυσικού αερίου για βελτίωση των οκτανίων.

Λειτουργικές ομάδες

άτομο ή σύνολο ατόμων που βρίσκονται σε μεγαλύτερο μόριο και εμφανίζουν χαρακτηριστική χημική συμπεριφορά. Η χημική συμπεριφορά μιας λειτουργικής ομάδας είναι ίδια σε κάθε μόριο του οποίου αποτελεί τμήμα. Ένα παράδειγμα λειτουργικής ομάδας είναι ο διπλός δεσμός $C=C$.

Μικύλλια

αποτελούνται από δύο μέρη = υδρόφοβες ουρές στο κέντρο και υδρόφιλες κεφαλές στα άκρα ή αντιστρόφως

Τιτλοδότηση

Είναι μια μέθοδος η οποία στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (διάλυμα τιτλοδότησης) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος.

