



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΜΠ 438

Επεξεργασία και Διαχείριση Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων

Επ. Καθηγητής Απόστολος Γιαννής

E-mail: agiannis@chenveng.tuc.gr

Κεφάλαιο 6

Φυσικο-Χημικές Διεργασίες: Συστήματα επεξεργασίας

Ρόφηση

Η **ρόφηση** (sorption) περιλαμβάνει δυο ξεχωριστά φαινόμενα:

- **Απορρόφηση** (absorption), επιτρέπει την είσοδο σωματιδίων ή μορίων μέσα στους πόρους ενός απορροφητικού υλικού
- **Προσρόφηση** (adsorption), εκπροσωπεί την φυσική συσσώρευση μορίων ή σωματιδίων (adsorbate) στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού (adsorbent)

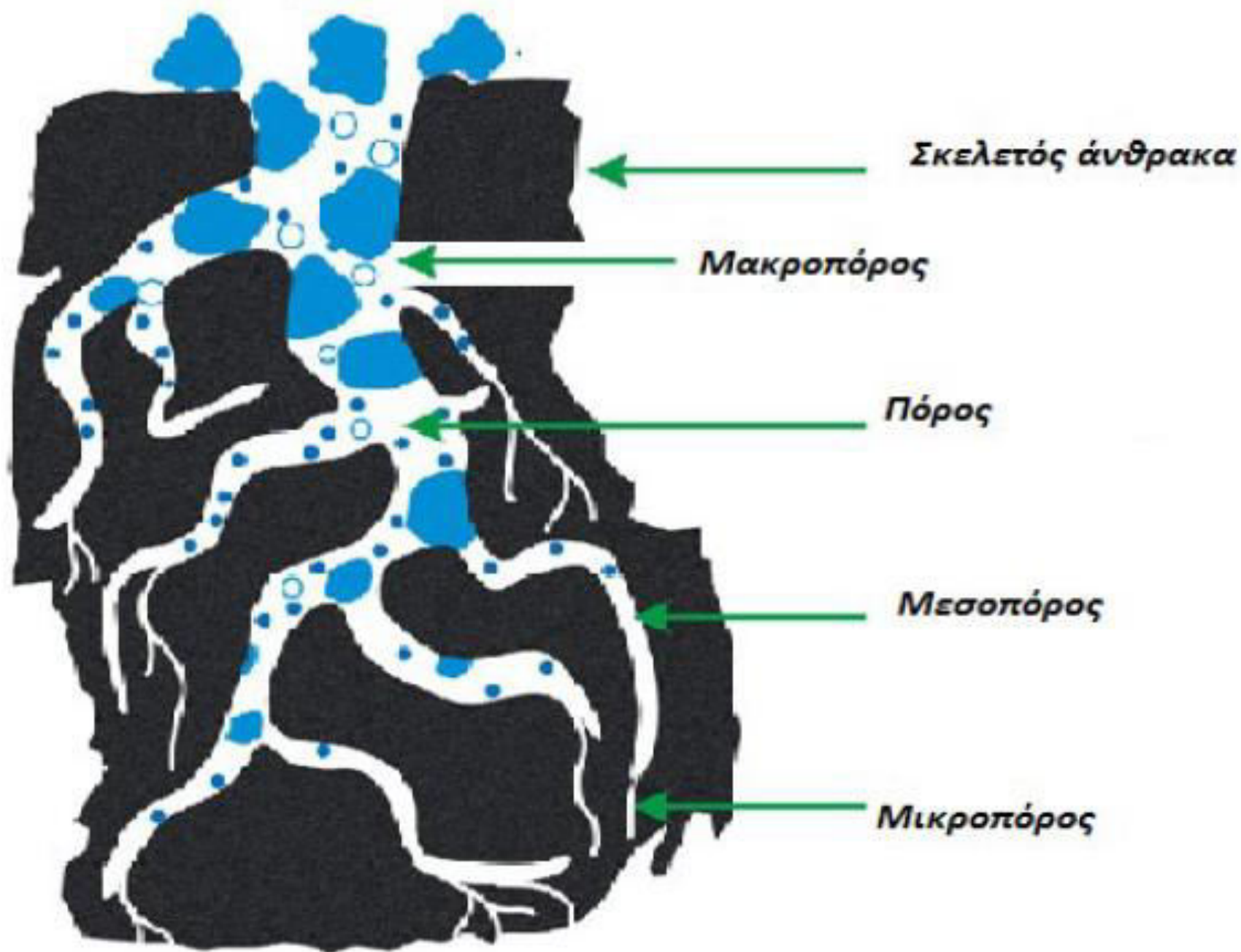
Η διεργασία της προσρόφησης εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία ΕΑ, με τον **ενεργό άνθρακα** να αποτελεί το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει (600 έως 2000 m²/g).

Ενεργός άνθρακας

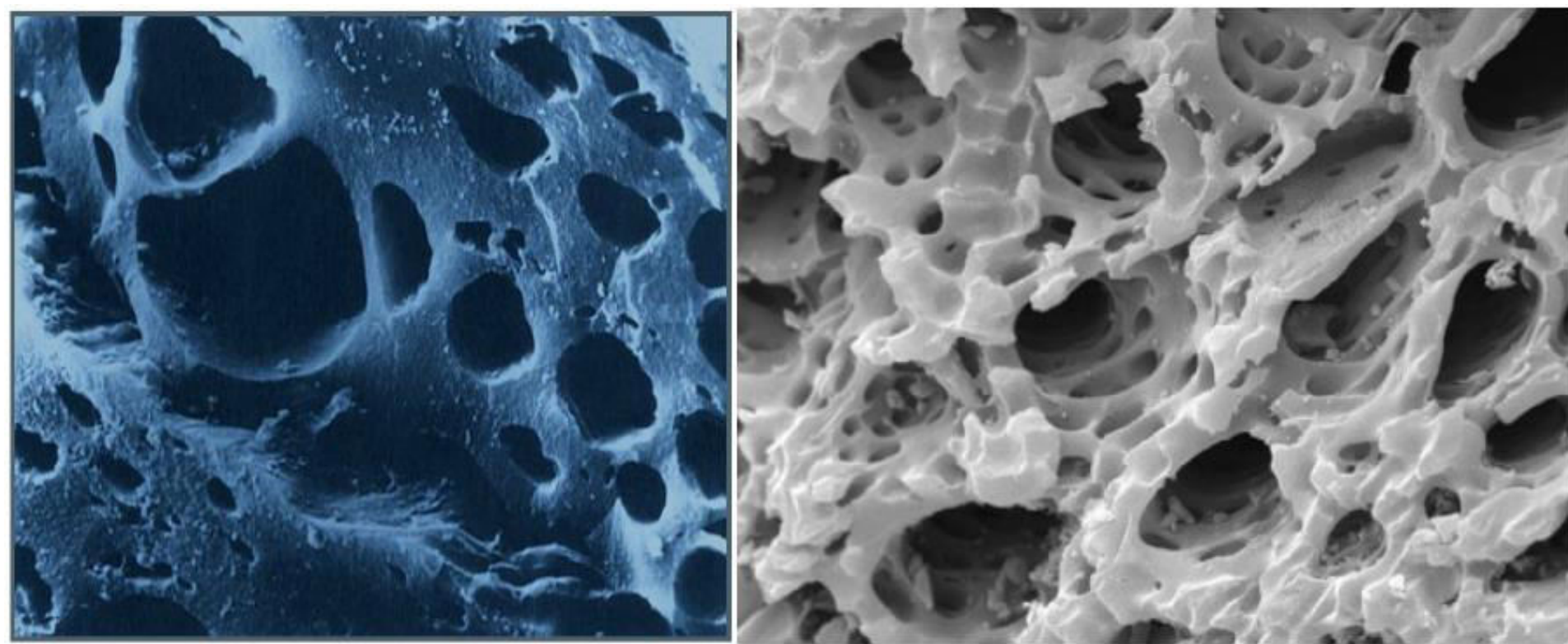
- Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από διάφορες πρώτες ύλες όπως ξύλο, κάρβουνο, καρύδες, κλπ.
- Η διεργασία ενεργοποίησης (activation process) περιλαμβάνει δύο στάδια.
- Αρχικά, η πρώτη ύλη εξανθρακώνεται (carbonation). Η εξανθράκωση περιλαμβάνει την θέρμανση του υλικού (απουσία ή έλλειψη αέρα) σε υψηλές θερμοκρασίες (600 °C), ώστε να απομακρυνθούν όλες οι πτητικές ενώσεις.
- Στη συνέχεια, για την επίτευξη μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, ο άνθρακας «ενεργοποιείται» με τη χρήση υδρατμού ή διοξειδίου του άνθρακα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (800-1000 °C). Επέρχεται 'προσβολή' του άνθρακα με παράλληλη αύξηση της πορώδους δομής.

Ενεργός άνθρακας

- Δεδομένου ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του στερεού, η αποτελεσματικότητα του προσροφητικού υλικού καθορίζεται από την ειδική επιφάνεια που είναι διαθέσιμη.
- Σε γενικές γραμμές, όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα προσρόφησης του υλικού.
- Γενικά, στον ενεργό άνθρακα οι πόροι ταξινομούνται ως μικροπόροι (micropores), μεσοπόροι (transitional pores) ή μακροπόροι (macropores).
- Οι διάμετροι των μικροπόρων είναι μικρότερες των 200 nm, των μακροπόρων είναι μεγαλύτερες από 2000 nm και των μεσοπόρων είναι μεταξύ 200 και 2000 nm.



Επιφάνεια ενεργού άνθρακα

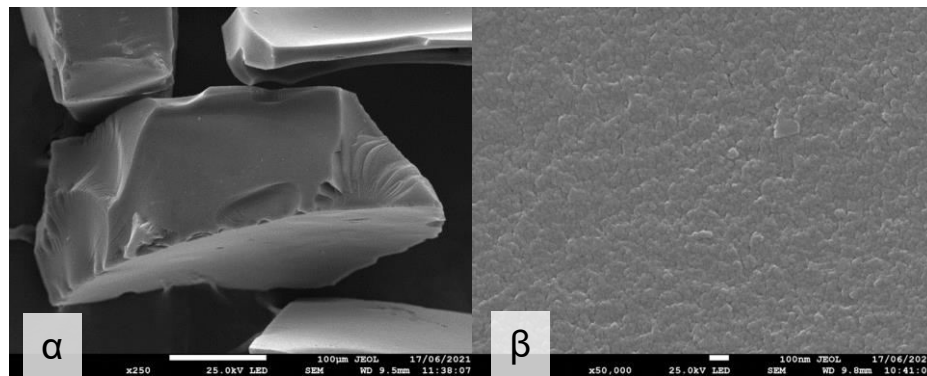


Φίλτρα τσιγάρων

Δείγμα	BET ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Συνολικός όγκος πόρων (mL/g) (P/Po 0.95-0.96)	Όγκος μικροπόρων (mL/g) (t-plot)	Μικροπορώδες* %
CB300	56	0.07	<0.01	<14
KCB300	164	0.11	0.07	67

*Διάμετρος πόρων < 0.2 nm

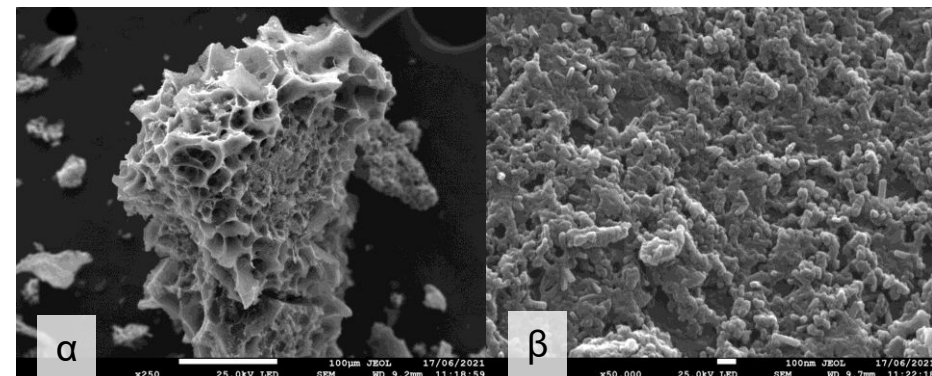
SEM (Scanning Electron Microscopy)



SEM-Μη ενεργοποιημένο εξανθράκωμα

Κανονικό σχήμα

Απουσία πόρων



SEM-Ενεργοποιημένο εξανθράκωμα

Σπογγώδης όψη

Έντονο πορώδες

Προσρόφηση

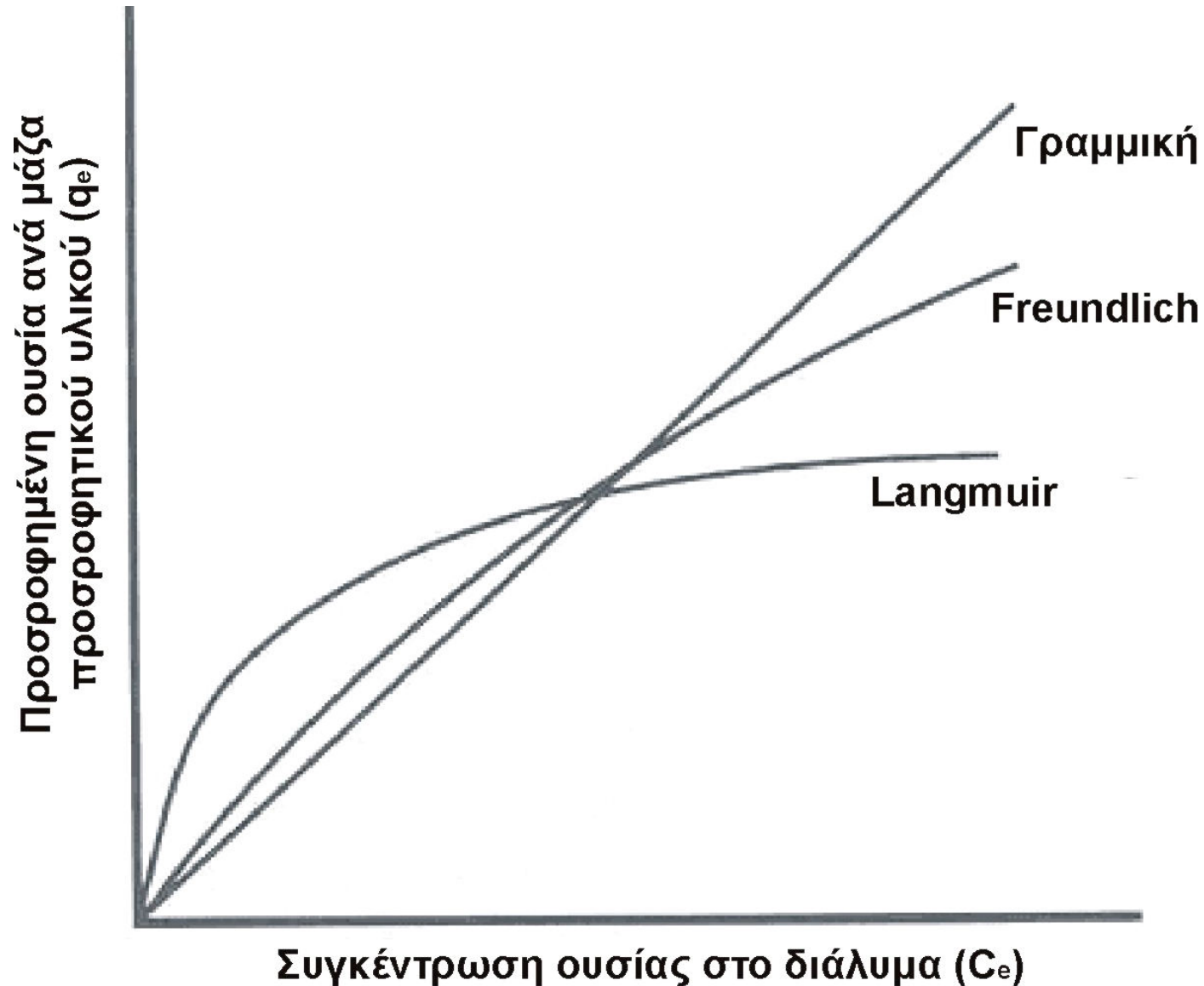
- Η προσρόφηση σε ένα στερεό επηρεάζεται από έναν αριθμό παραγόντων όπως:
 - Επιφάνεια προσροφητικού υλικού
 - Φύση του προσροφημένων ουσιών
 - pH του διαλύματος
 - Θερμοκρασία
 - Μίγμα διαλυμένων ουσιών
 - Φύση της προσρόφησης [φυσιορόφηση (φυσική ρόφηση) / χημειορόφηση (χημική ρόφηση)]

Παράμετρος	Φυσική Ρόφηση	Χημική Ρόφηση
Θερμότητα προσρόφησης	Χαμηλή, < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	Υψηλή, > 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	Μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος θερμοκρασίας	Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις προσρόφησης	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	Μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	Ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	Απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Προσρόφηση

- Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες **ισόθερμες προσρόφησης**
- Μαθηματικές εξισώσεις της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία
- Έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, οι πιο σημαντικές είναι:
 - ✓ γραμμική ισόθερμη
 - ✓ ισόθερμη Freundlich
 - ✓ ισόθερμη Langmuir

Γραμμική ισόθερμη, ισόθερμες Freundlich και Langmuir



Γραμμική ισόθερμη

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

όπου:

q_e = ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [mg/g]

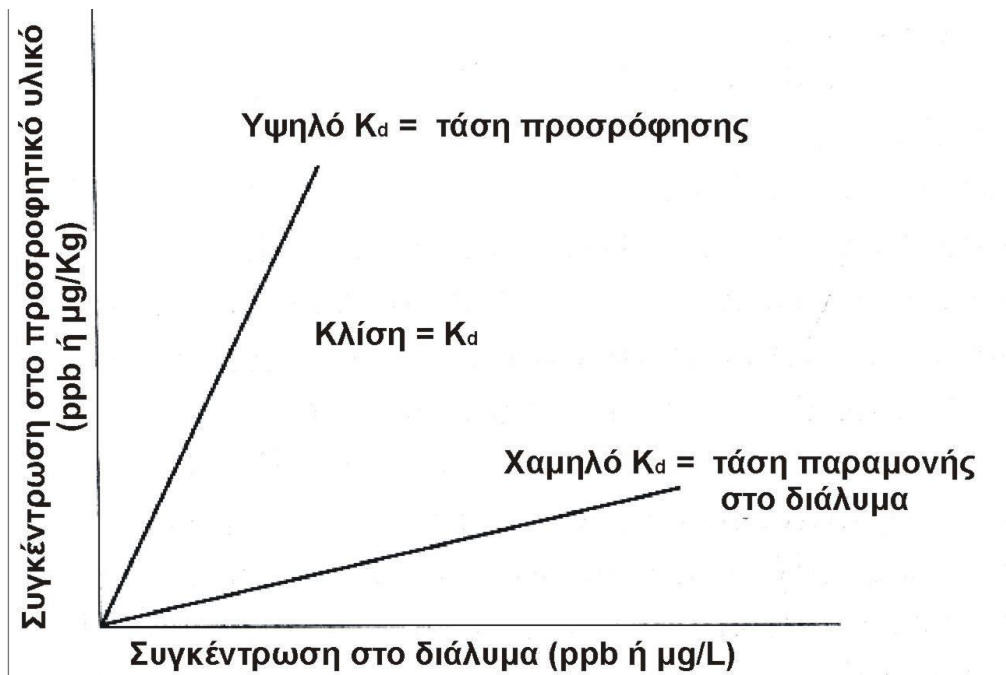
K_d = συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L/g]

C_e = συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [mg/L]

➤ Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης (K_d) αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης

Γραμμική ισόθερμη

- Γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει **μεγάλη τάση προσρόφησης** στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d
- Μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , δείχνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την **τάση να παραμείνει στο διάλυμα**



Γραμμική ισόθερμη

- Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά ή από βιβλιογραφικές πηγές
- Επίσης, μπορεί να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα K_{oc} , ο οποίος ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης $K_d = f(f_{oc})$.
- Στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα γραμμική προσρόφηση ισχύει:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

όπου:

K_{oc} = συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [L/g]

K_d = συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L/g]

f_{oc} = περιεκτικότητα προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα [%]

Ισόθερμη Freundlich

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

όπου:

q_e = ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [mg/g]

C_e = συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [mg/L]

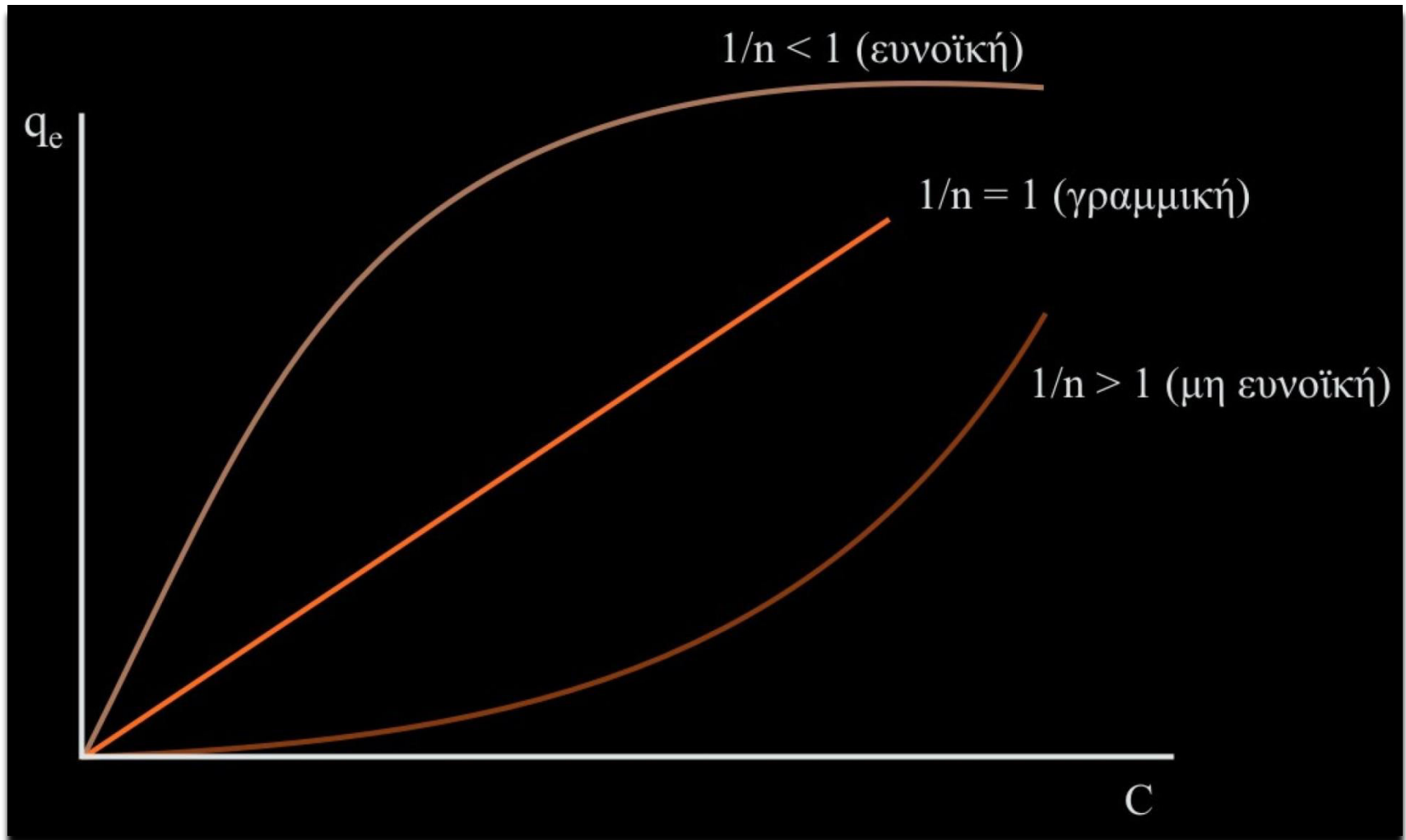
K_F = συντελεστής προσρόφησης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί) [mg/g)(mg/L)^{-1/n}]

$1/n$ = εμπειρικός συντελεστής της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης) [αδιάστατο μέγεθος]

Ισόθερμη Freundlich

- Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:
 - αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
 - αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική (σε αυτήν την περίπτωση το K_F ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης, K_d)
 - αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
 - αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

Ισοθερμη Freundlich



Ισόθερμη Langmuir

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

όπου:

q_e = ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [mg/g]

C_e = συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [mg/L]

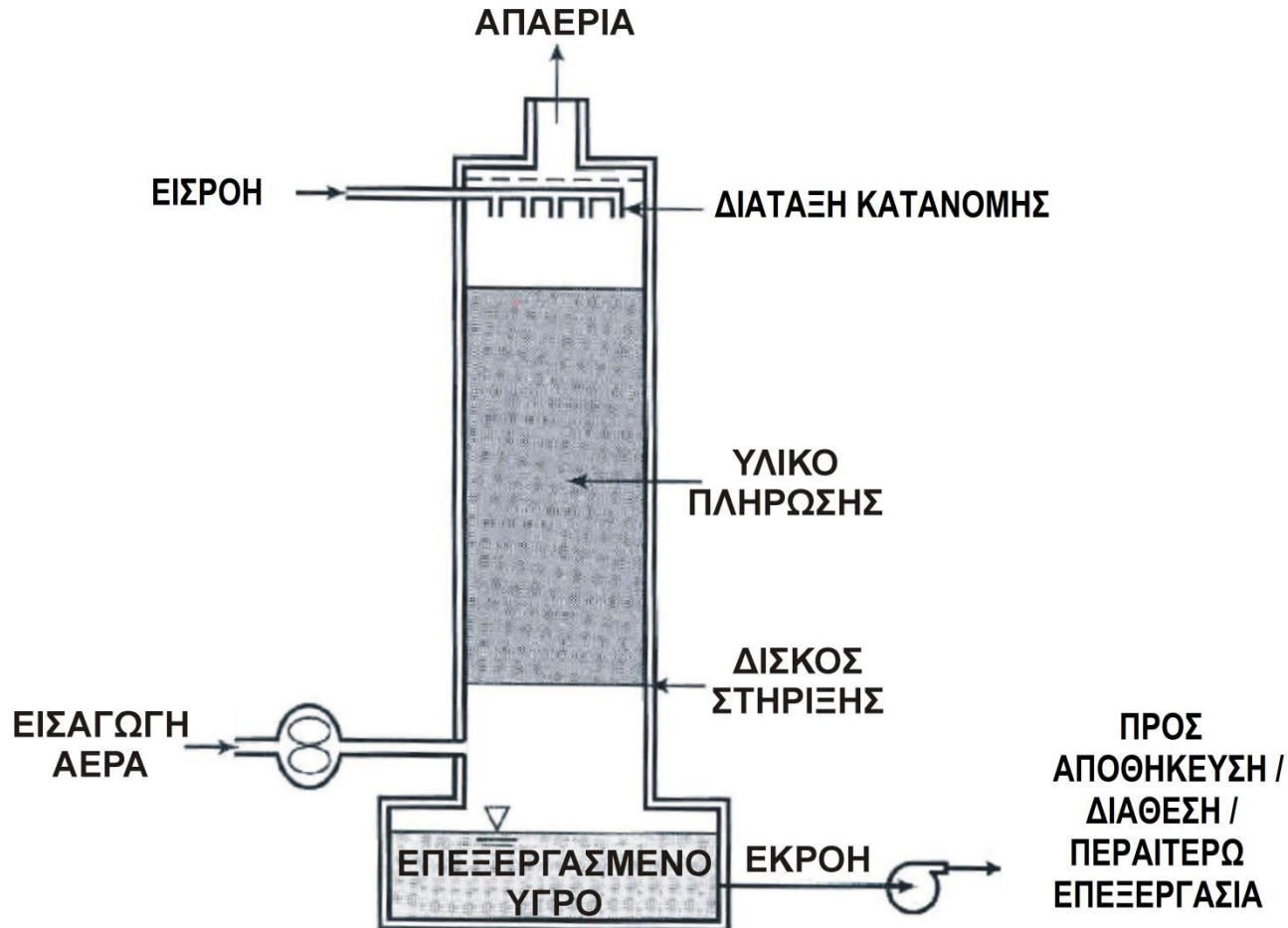
Q = εμπειρικός παράγοντας της ισόθερμης Langmuir [g/g]

b = συντελεστής κορεσμού της ισόθερμης Langmuir [L/g]

Εκφύσηση

- **Εκφύσηση** (air stripping) με αέρα ή ατμό αποτελεί μια διεργασία μεταφοράς μάζας, η οποία ενισχύει την αεριοποίηση διαφόρων συστατικών από την υγρή φάση στην αέρια, μέσω διέλευσης αέρα/ατμού μέσα από το απόβλητο.
- Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική και οικονομική στην απομάκρυνση πτητικών οργανικών ρύπων από απόβλητα με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (<200 mg/L).
- Η εκφύσηση πραγματοποιείται συνήθως σε πύργους (στήλες εκφύσησης), στους οποίους το προς επεξεργασία υγρό εισέρχεται από την κορυφή του συστήματος και κατανέμεται ομοιόμορφα με τη βοήθεια δακτυλίων ή αυλακιών, ενώ ο αέρας/ατμός διοχετεύεται αντίθετα στη ροή του υγρού.

Πύργος εκφύσησης με αέρα



- Οι πύργοι εκφύσησης κατασκευάζονται συνήθως από αλουμίνιο, το οποίο διαθέτει καλές δομικές ιδιότητες και μικρό βάρος

Πύργος εκφύσησης πραγματικών διαστάσεων



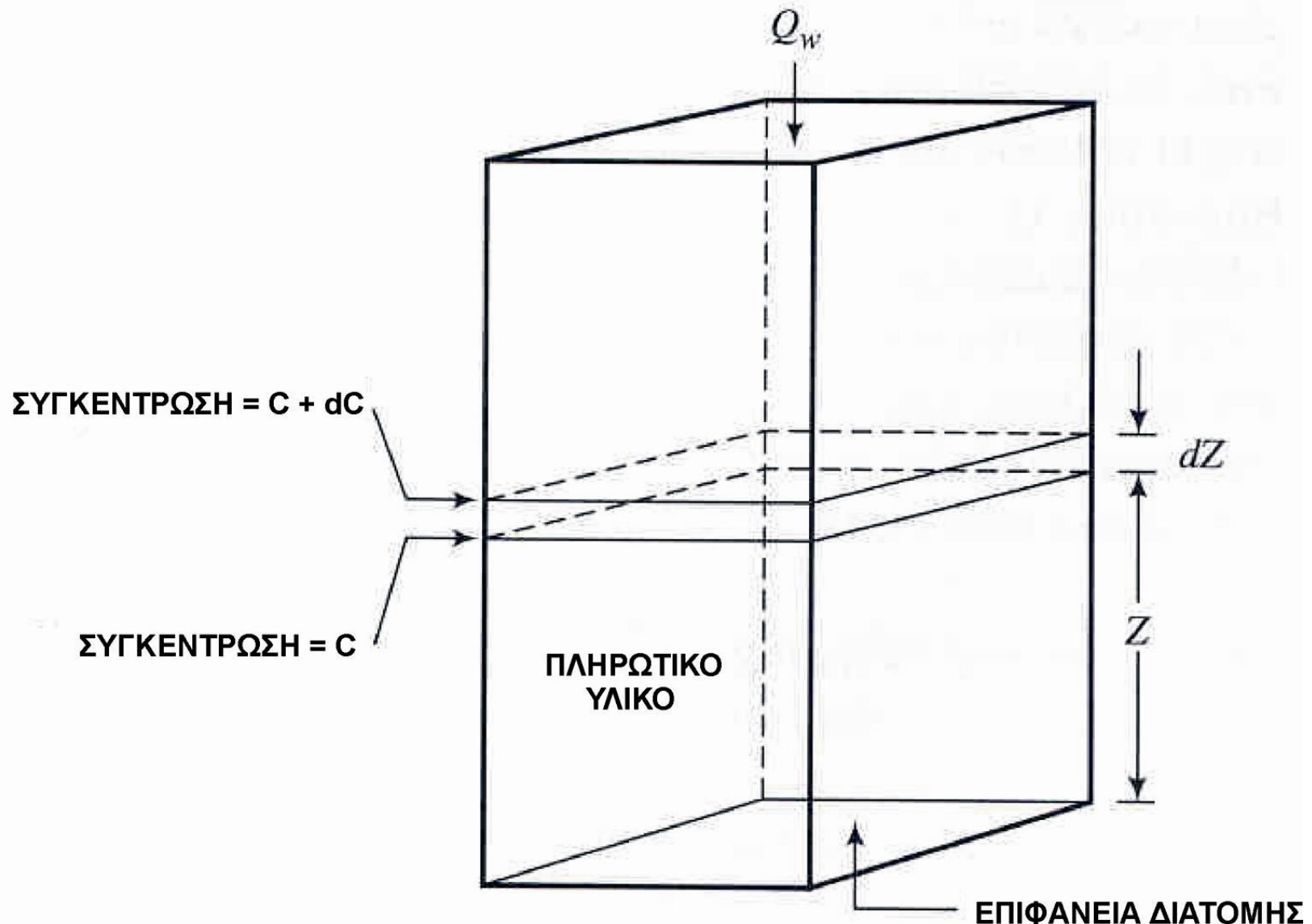
Υλικό πλήρωσης

- Τα εσωτερικά μέρη (υλικό πλήρωσης) ενός πύργου εκφύσησης επιλέγονται έτσι ώστε να εξασφαλίζουν αποδοτική μεταφορά μάζας υπό οικονομικές συνθήκες.
- Το υλικό πλήρωσης είναι μια από τις πιο σημαντικές σχεδιαστικές παραμέτρους, καθώς παρέχει την απαιτούμενη επιφάνεια για την αλληλεπίδραση αέρα και υγρού και δημιουργεί στροβιλισμούς στη ροή του υγρού, αυξάνοντας σημαντικά την έκθεση της επιφάνειάς του στον αέρα.
- Αποτελεσματικά υλικά πλήρωσης είναι τα καλουπωμένα πλαστικά (π.χ. από πολυπροπυλένιο), τα οποία δεν αποδομούνται, δεν είναι τοξικά και είναι συνήθως φτηνά.

Σχεδιασμός συστήματος εκφύσησης

- Για το σχεδιασμό συστημάτων εκφύσησης με αέρα έχουν αναπτυχθεί ειδικές εξισώσεις.
- Η βασική εξίσωση σχεδιασμού ενός πύργου εκφύσησης προέρχεται από την εφαρμογή ισοζυγίου μάζας σε μια οριζόντια τομή του. Κατά την παραγωγή της ζητούμενης εξίσωσης γίνονται ορισμένες παραδοχές, όπως ότι:
 - επικρατούν συνθήκες εμβολικής ροής μέσα στον πύργο εκφύσησης
 - ισχύει ο νόμος του Henry
 - η συγκέντρωση του ρύπου στην εκροή είναι αμελητέα
 - ο όγκος του αποβλήτου και του αέρα παραμένει σταθερός

Εφαρμογή ισοζυγίου μάζας και ανάλυση ενός πύργου εκφύσησης



Βασιζόμενοι σε ένα ισοζύγιο μάζας γύρω από μια οριζόντια τομή πάχους dZ, το βάθος του πύργου εκφύσησης μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$Z = \left(\frac{L}{K_{La}} \right) \cdot \left(\frac{R}{R-1} \right) \cdot \ln \left[\frac{(C_o / C) \cdot (R-1) + 1}{R} \right] = (HTU) \cdot (NTU)$$
$$HTU = \left(\frac{L}{K_{La}} \right) \qquad NTU = \left(\frac{R}{R-1} \right) \cdot \ln \left[\frac{(C_o / C) \cdot (R-1) + 1}{R} \right]$$

- Z = το ύψος του υλικού πλήρωσης [m]
- L = ο ρυθμός φόρτισης του υγρού [m³/(m²·s)]
- K_{La} = ο συντελεστής μεταφοράς μάζας [s⁻¹]
- R = ο παράγοντας εκφύσησης [αδιάστατο μέγεθος]
- C_o = η συγκέντρωση εισροής [mg/L]
- C = η συγκέντρωση εκροής [mg/L]

Ο αριθμός μονάδων μεταφοράς (Number of Transfer Units – NTU) εκφράζει τη δυσκολία απομάκρυνσης ενός συστατικού από το προς επεξεργασία υγρό, ενώ το ύψος μιας μονάδας απομάκρυνσης (Height of a Transfer Unit – HTU) είναι συνάρτηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας από την υγρή στην αέρια φάση.

- Απαραίτητοι σχεδιαστικοί παράμετροι
 - Παράγοντας εκφύσησης (R)
 - Λόγος αέρα/υγρού (G/L)
 - Συντελεστής μεταφοράς μάζας (K_{La})
- Η βάση σχεδιασμού ενός συστήματος εκφύσησης είναι το ισοζύγιο μάζας του ρύπου από την υγρή στην αέρια φάση:

$$L \cdot (C_o - C) = G \cdot (A - A_o)$$

- L = ρυθμός παροχής υγρού, κανονικοποιημένος ως προς την επιφάνεια διατομής του πύργου εκφύσησης [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
 C_o = συγκέντρωση του ρύπου στην εισροή [g/m^3]
 C = συγκέντρωση του ρύπου στην εκροή [g/m^3]
 G = ρυθμός παροχής αέρα, κανονικοποιημένος ως προς την επιφάνεια διατομής του πύργου εκφύσησης [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
 A_o = συγκέντρωση του ρύπου στον αέρα στην εισροή [g/m^3]
 A = συγκέντρωση του ρύπου στον αέρα στην εκροή [g/m^3]

- Για την εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας και τη δημιουργία των απαιτούμενων εξισώσεων σχεδιασμού γίνονται κάποιες παραδοχές.
- Πρώτον, θεωρείται ότι η συγκέντρωση του ρύπου στον αέρα στην εισροή (A_o) είναι μηδενική και η συγκέντρωση του ρύπου στο υγρό στην εκροή (C) είναι επίσης μηδενική ή τουλάχιστον κάτω από το όριο ανίχνευσής του.
- Η συγκέντρωση του ρύπου στον αέρα στην εκροή (A) υπολογίζεται βάσει της αδιάστατης σταθεράς του νόμου του Henry:

$$A = H' \cdot C_o$$

- Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις, προκύπτει ότι:

$$L \cdot (C_o) = G \cdot (H' \cdot C_o)$$

- Απαλείφοντας τον όρο C_o προκύπτει ότι:

$$L = G(H') \quad \text{ή} \quad H' \left(\frac{G}{L} \right) = 1$$

- Ο όρος $H'(G/L)$ ορίζεται ως **παράγοντας εκφύσησης (R)**, ο οποίος αποτελεί μέτρο της ικανότητας μεταφοράς του ρύπου από την υγρή στην αέρια φάση.
- Τιμές του R μεγαλύτερες από 1 είναι αναγκαίες για την επιτυχή εφαρμογή της τεχνολογίας της εκφύσησης.

- Ο όρος G/L είναι ο λόγος αέρα – υγρού που αποτελεί μια βασική λειτουργική παράμετρο των πύργων εκφύσησης.
- Ο παράγοντας εκφύσησης μπορεί επίσης να οριστεί με πρακτικούς όρους ως εξής:

$$\text{Παράγοντας εκφύσησης} = \frac{\text{πραγματικός λόγος αέρα – υγρού}}{\text{θεωρητικός ελάχιστος λόγος αέρα – υγρού}}$$

$$R = \frac{\left(\frac{G}{L} \right)_{\text{operating}}}{\left(\frac{G}{L} \right)_{\text{min}}}$$

L = ογκομετρικός ρυθμός φόρτισης υγρού [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

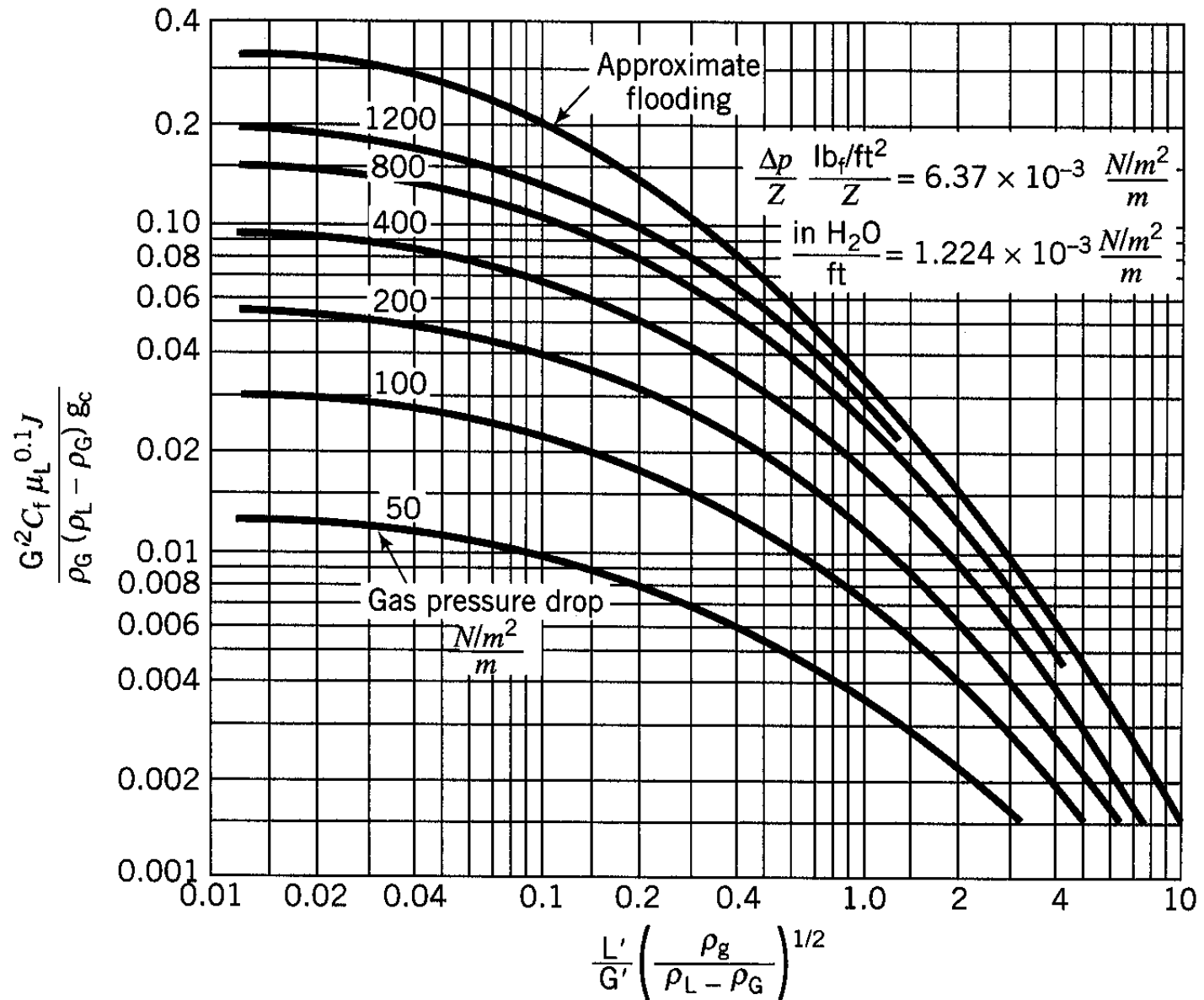
G = ογκομετρικός ρυθμός φόρτισης αέρα [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

- Ο παράγοντας εκφύσησης (R) αποτελεί μια τιμή που συχνά επιλέγεται να είναι μεταξύ 2 και 10.
- Ο ελάχιστος λόγος αέρα – υγρού μπορεί να προκύψει από ένα ισοζύγιο μάζας για την περίπτωση που επιτυγχάνεται 100% απομάκρυνση του υφιστάμενου ρύπου:

$$\left(\frac{G}{L} \right)_{\min} = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot \frac{1}{H'}$$

- Ο λόγος αέρα – υγρού σχετίζεται άμεσα με μια παράμετρο, η οποία είναι γνωστή ως πτώση πίεσης αέρα και αποτελεί μια φυσική μεταβλητή, που περιγράφει την αντίσταση που πρέπει να υπερνικήσει ο αέρας μέσα στον πύργο εκφύσησης.
- Η τιμή του συνήθως προσδιορίζεται από καμπύλες πτώσης πίεσης που παρέχονται από προμηθευτές για κάθε υλικό πλήρωσης.
- Διαφορετικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν γενικές καμπύλες πτώσης πίεσης, όπως αυτές που παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα.

Τυπική καμπύλη πτώσης πίεσης αέρα



- Σημαντική παράμετρος των συστημάτων εκφύσησης είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας, K_{La} , ο οποίος αποτελεί μέτρο της ροής του ρύπου στη διεπιφάνεια υγρού – αέρα.
- Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του ρύπου είναι:

$$J = -K_{La} \cdot a \cdot (C_s - C)$$

- J = ρυθμός μεταφοράς μάζας ρύπου [mg/(L·s)]
 K_{La} = συντελεστής μεταφοράς μάζας [s⁻¹]
 C_s = συγκέντρωση του ρύπου στην υγρή φάση σε κατάσταση ισορροπίας [mg/L]
 C = συγκέντρωση του ρύπου στην υγρή φάση [mg/L]
 a = μέση γεωμετρική τιμή των επιφανειών

- Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι συνάρτηση του υλικού πλήρωσης του πύργου εκφύσησης, της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης των ολικών διαλυμένων στερεών στο προς επεξεργασία υγρό και του λόγου αέρα – υγρού.

- Το K_{La} προσδιορίζεται σε ρυθμούς φόρτισης αέρα και υγρού, που υπολογίζονται από την καμπύλη πτώσης πίεσης, με τη βοήθεια του διαγράμματος του NTU (που ποικίλει ανάλογα με το λόγο C/C_0), συναρτήσει του βάθους του πύργου.
- Η κλίση της ευθείας που προκύπτει ισούται με $1/HTU$, από όπου υπολογίζεται το K_{La} .
- Χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες (διαφορετικούς λόγους αέρα – υγρού, ρυθμούς φόρτισης υγρού, υλικά πλήρωσης, κτλ.), προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ρύπου σε διαφορετικά βάθη του πύργου εκφύσησης.
- Αυτά τα δεδομένα χρησιμοποιούνται ως βάση για τον προσδιορισμό του K_{La} , ο οποίος προκύπτει ως εξής:

$$K_{La} = \frac{L}{HTU}$$

- Η διάμετρος του πύργου εκφύσησης μπορεί να υπολογιστεί βάσει της σχέσης που υπάρχει μεταξύ του ρυθμού παροχής και του επιφανειακού ρυθμού φόρτισης του προς επεξεργασία υγρού:

$$D = \left(\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot L} \right)^{0,5}$$

Q = σχεδιαστικός ρυθμός παροχής του υγρού [m³/s]

L = ρυθμός φόρτισης του υγρού ανά μονάδα επιφάνειας διατομής του πύργου εκφύσησης [m³/(m²·s)]

Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

- Τεχνολογίες που περιλαμβάνουν την παραγωγή ιδιαίτερα αντιδρώντων ριζών και ειδικά ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}^\bullet$), ως ενδιάμεσα προϊόντα, υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν ένα πολύ ισχυρό και μη επιλεκτικό οξειδωτικό μέσο ($E_o = +3.06 \text{ Volt}$), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία διαφόρων αποβλήτων, μέσω της διεργασίας της οξείδωσης.
- Οι κυριότεροι συνδυασμοί οξειδωτικών συστατικών, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, περιλαμβάνουν τα εξής:

$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	O_3 / UV
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (αντιδραστήριο Fenton)	TiO_2 / UV

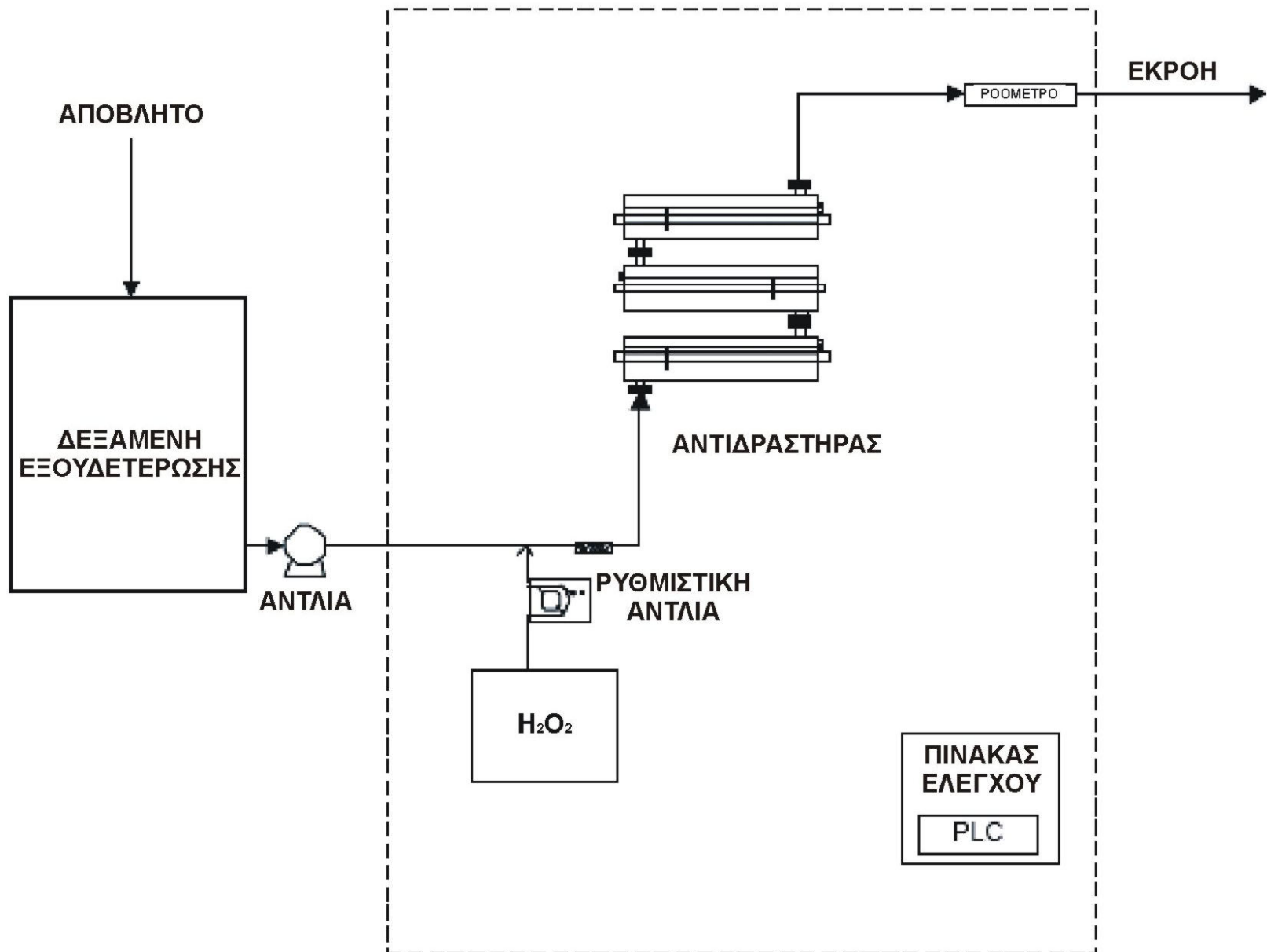
- Οι κινητικές αντιδράσεων με ρίζες υδροξυλίου είναι πολύ πιο γρήγορες από εκείνες άλλων οξειδωτικών ουσιών.
- Χαρακτηριστικά η αντίδραση όζοντος με διχλωροαιθυλένιο πραγματοποιείται με ρυθμό $110 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ενώ η αντίδραση ριζών υδροξυλίου με διχλωροαιθυλένιο με ρυθμό $6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- Οι AOPs είναι δυνατόν να είναι λιγότερο αποτελεσματικές από άλλες τεχνολογίες οξείδωσης, λόγω του ότι οι ρίζες υδροξυλίου είναι μη επιλεκτικά οξειδωτικά και επομένως κατά την επεξεργασία αποβλήτων είναι δυνατόν να μη «δεσμευτούν» από τους ρύπους, που είναι επιθυμητό να απομακρυνθούν, αλλά από άλλες παρούσες ενώσεις, όπως ανθρακικά άλατα.
- Για το λόγο αυτό, πριν την εφαρμογή τους, θα πρέπει να γίνεται προσεκτικός χαρακτηρισμός του προς επεξεργασία αποβλήτου και διεξαγωγή πιλοτικών δοκιμών.

- Οι παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον σχεδιασμό AOPs είναι οι εξής:
 - Σχετική αντιδραστικότητα των υφιστάμενων ρύπων με ρίζες υδροξυλίου, όζον, κτλ.
 - Απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικών (κυρίως O_3 , H_2O_2 και $OH^\bullet$)
 - Θερμοκρασία
 - Απαιτούμενη ένταση ακτινοβολίας UV (O_3/UV ή $O_3/UV/H_2O_2$)
 - pH
 - Αλκαλικότητα

Υπεροξειδίο του υδρογόνου με υπεριώδη ακτινοβολία

- Τα συστήματα H_2O_2 / UV στηρίζονται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις (RH) και παράγουν οργανικές ρίζες ($\text{R}^\bullet$), μέσω αφαίρεσης υδρογόνου.
- Οι παραγόμενες ρίζες $\text{R}^\bullet$ είναι πολύ δραστικές, αντιδρούν περαιτέρω και αποδομούνται.
- Για τη φωτοχημική διάσπαση του H_2O_2 σε ρίζες υδροξυλίου χρησιμοποιούνται αντιδραστικές με λάμπες UV με μήκος κύματος στην περιοχή 200 έως 280 nm.
- Οι πλέον χρησιμοποιούμενες είναι οι λάμπες Hg με εκπομπή σε μήκος κύματος 254 nm.

Σύστημα επεξεργασίας υπογείων υδάτων με H_2O_2 / UV



Υπεροξειδίο του υδρογόνου και δισθενής σίδηρος

- Το μίγμα H_2O_2 και Fe^{2+} είναι γνωστό ως αντιδραστήριο Fenton και χρησιμοποιείται για την καταλυτική διάσπαση του H_2O_2 σε $HO^\bullet$, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

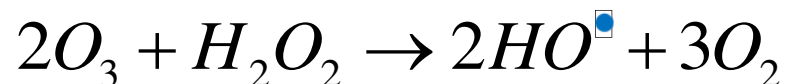


- Οι παραγόμενες ρίζες $HO^\bullet$ αντιδρούν με πληθώρα οργανικών ενώσεων, όπως χλωριωμένους αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.
- Οι εφαρμογές του αντιδραστηρίου Fenton περιλαμβάνουν επεξεργασία υπογείων υδάτων και υγρών αποβλήτων, αλλά και εδαφών.

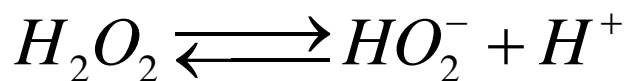
- Οι καθοριστικοί παράγοντες της απόδοσης του αντιδραστηρίου Fenton είναι οι εξής:
 - Είδος σιδήρου (δισθενής – τρισθενής)
 - Συγκέντρωση H_2O_2
 - Θερμοκρασία
 - pH
 - Χρόνος παραμονής

Όζον και υπεροξειδίο του υδρογόνου

- Η αντίδραση H_2O_2 με O_3 καταλήγει στον σχηματισμό $HO^\bullet$ και O_2 σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



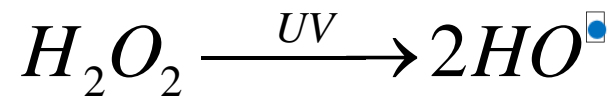
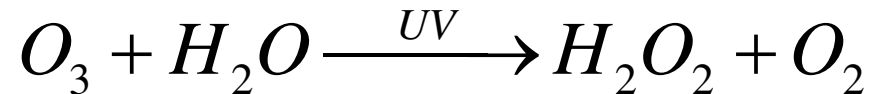
- Η συγκεκριμένη αντίδραση αρχίζει με την παραγωγή HO_2^- :



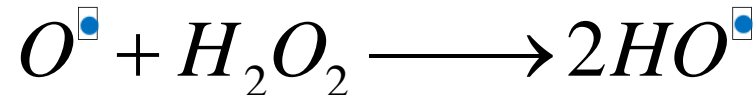
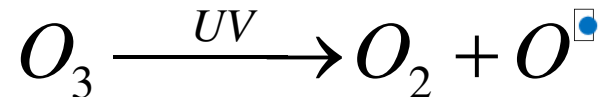
- Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν τη βάση στις διεργασίες οξείδωσης με O_3/ H_2O_2 .

Όζον και υπεριώδης ακτινοβολία

- Υδατικό διάλυμα όζοντος, που δέχεται υπεριώδη ακτινοβολία, παράγει $\text{HO}^\bullet$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



- Ένας εναλλακτικός μηχανισμός είναι ο εξής:



Questions & Answers

