ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Διπλωματική Εργασία

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΟΥ

Εκπόνηση: Κώνστας Σταμάτης

Τριμελής εξεταστική επιτροπή :

Μαντζαβίνος Διονύσιος,

Βενιέρη Δανάη,

Βελεγράκη Θεοδώρα,

Χανιά, Φεβρουάριος 2013

1. Εισαγωγή ……..…...4

1.1. Γενικά……...…4

2. Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης…..…..6

2.1. Γενικά για τις ΠΟΜΑ……...….6

2.2. Μηχανισμός Προηγμένων Οξειδωτικών μεθόδων- Ελεύθερες ρίζες……...7

2.3. Πλεονεκτήματα των ΠΟΜΑ……..….8

2.4. Φωτοκατάλυση……....9

2.4.1 Γενικά……..9

2.4.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης…….9

2.4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης...11

2.5. Ετερογενής φωτοκατάλυση……13

2.5.1. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης……15

2.6 Φωτοκαταλύτες……...…18

3. Photo Fenton……19

3.1. Γενικά……...19

3.2. Αντιδραστήριο Fenton στο σκοτάδι……..…20

3.3. Αντιδραστήριο photo – Fenton……23

3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες Fenton……23

3.5. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα……..……26

4. Πειραματικό μέρος……28

4.1. Πειραματικός Εξοπλισμός ……28

4.1.1. Αντιδραστήρας……...…28

4.1.2. Ζύγιση ……...…28

4.1.3. Μέτρηση pH ……..28
4.1.4. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα – Τ.Ο.C. …….…..28
4.1.5. Μέτρηση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου – COD……. 29
4.1.6. Μέτρηση Σιδήρου……...29
4.1.7. Μέτρηση φαινολών…….…29
4.1.8. Μέτρηση BOD …….....…29

4.2. Υλικά……29

4.3. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας……31

4.4. Παρατηρήσεις κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας……..32

4.5. Μελέτη πειραματικών παραμέτρων……...33

4.5.1. Συγκέντρωση καταλύτη …….…33

4.5.2. Συγκέντρωση H_2O_2 ……..33
4.5.3. Μεταβολή pH ……34
4.5.4.Μεταβολή Θερμοκρασίας ……...…34

5. Αποτελέσματα ……..…35

5.1. Αρχικά πειράματα ……35

5.2. Επίδραση της συγκέντρωσης Fe …….……36

5.2.1. Ετερογενές Fenton ……..……36

5.2.2. Ομογενές Fenton …….……38

5.3 Επίδραση της συγκέντρωσης H_2O_2 …….……39

5.3.1. Ετερογενές Fenton ……..……39

5.3.2. Ομογενές Fenton ……...…..40

5.4.Επίδραση του pH ……..…41

5.4.1. Ετερογενές Fenton ……..…41

5.4.2. Ομογενές Fenton ……43

5.5. Επίδραση της θερμοκρασίας ……..…44

5.6 Ολικές φαινόλες ……46

6. Συμπεράσματα ……..47

Βιβλιογραφία …….…..49

Παράρτημα ……...….52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Απόβλητα οινοποιείου

Τα απόβλητα από την παραγωγή κρασιού, προέρχονται κυρίως από τις διαδικασίες πλύσης κατά τη διάρκεια της συμπίεσης των σταφυλιών, καθώς επίσης και το ξέπλυμα των δεξαμενών ζύμωσης, των βαρελιών, των μπουκαλιών και άλλων εξοπλισμών ή επιφανειών [Arnaiz et al., 2007]. Οι όγκοι και τα φορτία ρύπανσης αλλάζουν σημαντικά κατά τη διάρκεια του έτους, σε σχέση με την περίοδο εργασίας (τρύγος, εμφιάλωση) και τις τεχνολογίες οινοποίησης που χρησιμοποιούνται (π.χ. στην παραγωγή των κόκκινων, άσπρων και άλλων κρασιών [Rochard, 1995]).

Τα υγρά απόβλητα από την παραγωγή κρασιού παρουσιάζουν κίνδυνο ρύπανσης λόγω των εξής:

1. Η κατασκευή κρασιού παράγει σημαντικό όγκο απόβλητου και περιλαμβάνει το υγρό απόβλητο του οινοποιείου και το απόνερα του καθαρισμού. Αν και αυτά τα απόβλητα είναι απίθανο να περιέχουν τοξικά υλικά, ωστόσο περιέχουν υψηλά επίπεδα οργανικής ουσίας, η οποία μπορεί να μειώσει την παρουσία οξυγόνου στην εκβαλλόμενη περιοχή του αποβλήτου.

2. Υψηλή οξύτητα ή αλκαλικότητα, ανάλογα με τον τύπο καθαρισμού των χρησιμοποιούμενων απορρυπαντικών .

3. Άλλοι μολυσματικοί παράγοντες όπως τα φυτοφάρμακα από την αρχική πλύση των φρούτων και τα μικροβιοκτόνα από τον καθαρισμό (Ευρωπαϊκή Τράπεζα Ανασυγκρότησης και Ανάπτυξης, 2009).

4. Οι φαινόλες είναι υπεύθυνες για τα ισχυρά ανασταλτικά αποτελέσματα στη μικροβιακή δραστηριότητα και πρέπει να αφαιρεθούν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας υγρού απόβλητου, εξ αιτίας των κινδύνων περιβαλλοντικής και δημόσιας υγείας που θέτουν [Melamane et Al, 2007].

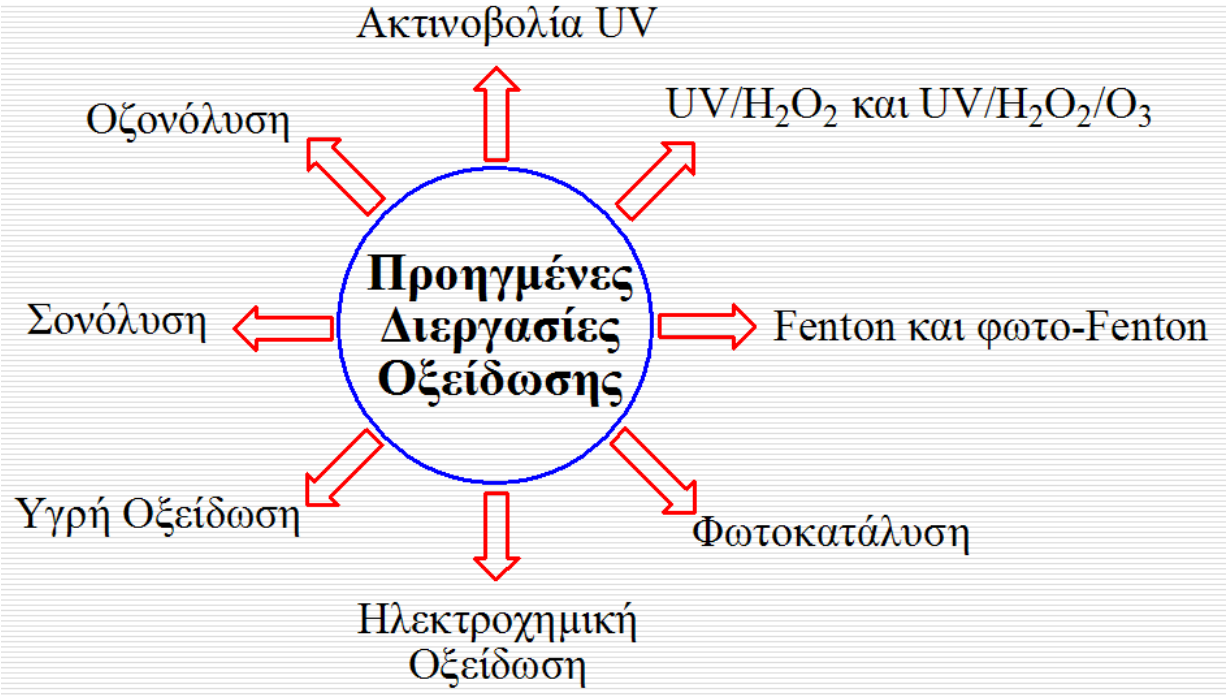
Τα υγρά απόβλητα οινοποιιών μπορεί να προκαλέσουν τον ευτροφισμό των υδάτινων πόρων (ρεύματα, ποταμοί, φράγματα, υπόγειο νερό και υγρότοποι). Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα μπορούν να προκαλέσουν την αλατότητα, τη μόλυνση με ένα ευρύ φάσμα των χημικών ουσιών, την απώλεια εδαφολογικής δομής και ευαισθησία στη διάβρωση. Αυτές οι επιδράσεις μπορούν να επιδεινωθούν από τις διακοπές της διαδικασίας. Αυτές μπορούν να προέλθουν από τη διακοπή ρεύματος, πυρκαγιά, πλημμύρες, θύελλες, [Brown et al., 2009].

Οι στόχοι της διαχείρισης των υγρών αποβλήτων είναι η προστασία του βάλλοντος περιβάλλοντος και η ενίσχυση τη δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης του νερού. Η μείωση της οργανικής δύναμης, η οποία μετρήθηκε ως βιοχημική απαίτηση οξυγόνου (BOD_5), διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) και η χημική απαίτηση οξυγόνου (COD), είναι οι σημαντικότερες παράμετροι επεξεργασίας του απόβλητου που πρέπει να ελαχιστοποιηθούν πριν από την απελευθέρωση του στο περιβάλλον. Το οργανικό περιεχόμενο του απόβλητου οινοποιιών αποτελείται από τα ιδιαίτερα διαλυτά σάκχαρα, τις αλκοόλες, τα οξέα και τις ενώσεις ψηλού μοριακού βάρους (π.χ., φαινόλες), τα οποία είναι δύσκολο να αφαιρεθούν με φυσικά ή χημικά μέσα μόνο. Η δυσκολία σχετικά με την παρουσία αυτών των οργανικών ενώσεων στα βιομηχανικά απόβλητα και τα φυσικά νερά, σε συνδυασμό με τα άγνωστα πιθανά αποτελέσματά της παρουσίας τους έχει προκαλέσει την έντονη έρευνα για την ανάπτυξη μεθόδων ικανών να απομακρύνουν τα οργανικά υπολείμματα αποτελεσματικά [απορρίμματα, 2005; Navarro et al., 2005; Anastasiou et al., 2009].

Κεφάλαιο 2ο:Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

2.1 Γενικά για τις ΠΟΜΑ

Η ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος εξαιτίας της αλόγιστης εκμετάλλευσης του, συντελεί στη δημιουργία ρύπων που δύσκολα ή και καθόλου αποικοδομούνται βιολογικά. Οι επιστημονικές πρόοδοι στη χημική επεξεργασία έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων διεργασιών αποκαλούμενες ως Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι. Οι συγκεκριμένες διεργασίες παρουσιάζουν εντυπωσιακά αποτελέσματα σχετικά με την επεξεργασία ρύπων σε μικρές ή μεγάλες συγκεντρώσεις και βρίσκουν εφαρμογή σε ποικίλες διεργασίες. Η επεξεργασία νερού και λυμάτων αποτελεί την πιο διαδεδομένη εφαρμογή τους, ωστόσο και σε άλλες διεργασίες όπως η επεξεργασία υπογείων υδάτων, η εξυγίανση του εδάφους, η επεξεργασία λυματολάσπης, η απολύμανση του νερού, η παραγωγή υπερκάθαρου νερού και η επεξεργασία πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) εφαρμόζονται οι ΠΟΜΑ. Η πλήρης καταστροφή (οξείδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση των μεθόδων οξείδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε ακίνδυνες μορφές (CO_2, H_2O, ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα [Πούλιος(a)]



Εικόνα 1: *Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης*

Οι βασικές ΠΟΜΑ περιλαμβάνουν τις εξής διεργασίες:

- Ομογενή και ετερογενή φωτοκατάλυση
- ηλεκτροχημική οξείδωση
- οζόνωση
- υπέρηχοι
- υγρή οξείδωση
- μικροκύματα
- pulsed plasma oxidation
- και αντιδραστήριο άλατος σιδήρου

2.2Μηχανισμός Προηγμένων Οξειδωτικών μεθόδων- Ελεύθερες ρίζες

Οι οξειδωτικές μέθοδοι βασίζονται στην αναγέννηση πολύ δραστικών ειδών που μπορούν να επιτεθούν και να καταστρέψουν οργανικούς ρύπους (και όχι μόνο). Το πιο ισχυρό οξειδωτικό είναι οι ρίζες HO*, μετά το φθόριο. Για παράδειγμα οι ρίζες υδροξυλίου είναι ικανές να οξειδώσουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων 10^9 φορές ταχύτερα σε σχέση με το όζον.

Μία ελεύθερη ρίζα δεν αποτελεί ιόν, αλλά σχηματίζεται από την ισομερή διάσπαση του δεσμού δύο ηλεκτρονίων [Parsons, 2004]:

HO : OH HO* + *OH (φωτόλυση) (1)

Με τον όρο οξείδωση κάποιου ρύπου, εννοείται η μετατροπή του προς απλά, σχετικά αβλαβή ανόργανα μόρια, παραδείγματος χάριν η μετατροπή του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, η μετατροπή του υδρογόνου σε νερό ή η μετατροπή των αλογόνων σε αλογονούχα οξέα.

Η οξείδωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής [Parsons, 2004]:

- *Ανόργανες ενώσεις :* αποβολή ηλεκτρονίων προς σχηματισμού ατόμου υψηλότερης οξειδωτικής στάθμης ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$)

- *Οργανικές ενώσεις* : ο συνδυασμός ανθρακικών ενώσεων με οξυγόνο προς παραγωγή μιας περισσότερο οξειδωμένης ένωσης (στην πλήρη οξείδωση τα προϊόντα είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό.)

Η κινητήρια δύναμη της οξείδωσης είναι η σταθερότητα των τελικών προϊόντων, καθώς η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενη.

Από τη στιγμή που μια αντίδραση με ελεύθερες ρίζες έχει αρχίσει, ακολουθεί μια σειρά απλών αντιδράσεων. Η πολυπλοκότητα των συστημάτων αυτών έγκειται στο μεγάλο αριθμό των πιθανών αντιδράσεων. Εξαιτίας του περίπλοκου μηχανισμού καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη η πρόβλεψη όλων των προϊόντων της οξείδωσης.

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 από την ύπαρξη ενώσεων παγίδας όπως το όξινο ανθρακικό ιόν (HCO_3) [Parsons , 2004].

2.3Πλεονεκτήματα των ΠΟΜΑ

Τα πλεονεκτήματα των ΠΟΜΑ μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής [Πούλιος,(α)]:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Οι ρίζες OH* έχουν μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομίσημων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.

2.4Φωτοκατάλυση

2.4.1 Γενικά

Την τελευταία δεκαετία παρατηρείται αυξανόμενο ενδιαφέρον στην χρήση της φωτοκατάλυσης ως μέθοδο για την καταστροφή ατμοσφαιρικών και υδάτινων ρύπων καθώς και μικροοργανισμών. Η ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης τις τελευταίες δεκαετίες, υπήρξε ραγδαία λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές που βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Πρακτικά, το απόβλητο αναμειγνύεται με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, και το σύστημα ακτινοβολείται είτε με φυσικό ή με τεχνητό φως επιφέροντας την πλήρη αποδόμηση των ρύπων που υπάρχουν σ' αυτό (ανοργανοποίηση προς CO_2, H_2O, NO_3^- ,PO_4^{3-}). Πρόκειται για μια μέθοδο η οποία μιμείται πρακτικά την φύση, δηλαδή την ικανότητα αυτοκαθαρισμού με την βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός, ενώ η παρεμβολή του καταλύτη επιταχύνει την όλη διαδικασία κατά πολλές τάξεις μεγέθους [Πούλιος (c); Gaya and Abdulah, 2008].

2.4.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Κάποια από τα σημαντικά πλεονεκτήματα που προσφέρει η διεργασία της φωτοκατάλυσης είναι [Τσίμας, 2007]:

- *Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση*: Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.

- *Η καταστροφή οργανικών μορίων*: Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της απολύμανσης έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.

- *Χαμηλό κόστος*: Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίηση του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους [Μανιός, 2003].

- Η λειτουργία μπορεί να γίνει σε πίεση και θερμοκρασία δωματίου
- Υπάρχει δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας
- Είναι δυνατή η πλήρης ανοργανοποίηση πληθώρας οργανικών ρύπων
- Το σύστημα λειτουργεί σε μικρές συγκεντρώσεις και δεν απαιτούνται πρόσθετες ουσίες
- Είναι αποτελεσματική σε αλογονομένες ενώσεις (οι οποίες είναι τοξικές για ορισμένους μικροοργανισμούς στους βιολογικούς καθαρισμούς)
- Είναι αποτελεσματική και στην απολύμανση επεξεργασμένων λυμάτων ή υδάτων
- Επιτυγχάνεται πλήρης ανοργανοποίηση πολλών οργανικών ρύπων
- Το TiO2 που συνήθως χρησιμοποιείται ως καταλύτης δεν είναι τοξικό και εύκολα επαναχρησιμοποιείται
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου

Ωστόσο υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα στη διεργασία όπως [Gogate and Pendit, 2004]:

- Το σημαντικότερο πρόβλημα κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων σε βιομηχανική κλίμακα έγκειται στο ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός, της απορρόφησης του φωτός από το υγρό κ. α.

- Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια καταλύτη αυξάνεται. Με αποτέλεσμα οι ενώσεις

με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.

- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία

2.4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης

- Είδος και συγκέντρωση καταλύτη

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, οδηγεί σε επιτάχυνση και βελτιστοποίηση της διεργασίας. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη συγκέντρωση ξεπεραστεί, η απόδοση της διεργασίας μειώνεται λόγω θολότητας που δημιουργεί στο διάλυμα. [Τσίμας, 2007]. Ο προσδιορισμός της βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη εξαρτάται από τον τύπο και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, τον τύπο της ακτινοβολίας και από τη συγκέντρωση του ρύπου [Malato et al., 2009].

- Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησης τους περιγράφεται από την αντίδραση (2) . Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O_2

Οργανικός ρύπος + O_2 —» CO_2 + H_2O + Ανόργανα οξέα (2)

Φαίνεται ότι η χρήση καθαρού οξυγόνου ή αέρα δεν έχει διαφορά. Η παρουσία αέριου ρεύματος παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Το οξυγόνο δεν φαίνεται να ανταγωνίζεται άλλα δραστικά είδη, δεδομένου ότι η οξείδωση γίνεται σε διαφορετικό σημείο του καταλύτη απ' ότι η αναγωγή [Malato et al., 2009].

- pH

Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός αποδόμησης βελτιστοποιείται κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη, λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ επιφάνειας καταλύτη και ρύπου.

Ακόμα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και το γεγονός ότι κατά τη φωτοκατάλυση σχηματίζεται πληθώρα ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία ίσως συμπεριφέρονται διαφορετικά σε σχέση με το pH. Συνεπώς μια λεπτομερής ανάλυση των συνθηκών pH πρέπει να περιλαμβάνει εκτός από το αρχικό υπόστρωμα και τα ενδιάμεσα προϊόντα [Malato et al., 2009].

- Θερμοκρασία

Λόγω φωτονιακής ενεργοποίησης, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα δεν απαιτούν θερμότητα και διεξάγονται σε θερμοκρασία δωματίου. Σε θερμοκρασίες πάνω από 80°C, η εξωθερμική προσρόφηση του ρυπαντή είναι δυσμενής, οδηγώντας σε μία ελαττώμενη δραστηριότητα και συνεπώς μείωση στον ρυθμό της αντίδρασης [Herrman, 1999]. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 20-80°C, συνήθως παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της φωτοκατάλυσης από την θερμοκρασία [Τσίμας, 2007].

- Ένταση ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις (0-20 mW/cm^2), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις

(περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας.

Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής - ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης

ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου [Τσίμας, 2007].

- Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.

Γενικά τα ιόντα CO^- και HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και CL^- (που επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφούν και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα [Τσίμας, 2007].

- Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Μια σημαντική παράμετρος είναι ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ακτινοβόληση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια [Malato et al.,2009].

2.5. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Σήμερα η ετερογενής φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή σε μία πληθώρα αντιδράσεων όπως [Ευγενίδου, 2005]:

- Μερικές ή ολικές οξειδώσεις
- Αφυδρογόνωση
- Ανάκτηση μετάλλων

- Απολύμανση του νερού
- Απομάκρυνση αερίων ρύπων και άλλες.

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η οξείδωση οργανικών ενώσεων σε νερά και απόβλητα όπως Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Διοξίνες, PCB, Τασιενεργές ουσίες, Παρασιτοκτόνα, Ζιζανιοκτόνα, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Χρωστικές ουσίες, Οργανικά οξέα, χρώματα, πολυμερή, αλειφατικές αλκοόλες, αλκένια, αλκάνια κ.α. Πολύ σημαντική είναι η εφαρμογή της στις αλογονομένες ενώσεις που σχηματίζονται μετά τη χλωρίωση (στην επεξεργασία υδάτων ή λυμάτων) π.χ. χλωροφόρμιο. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί σαν ένα στάδιο μετά τη χλωρίωση για να απομακρύνει αυτές τις ενώσεις.

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή και η οξείδωση ανόργανων ιόντων όπως π.χ. τα ιόντα NH_3, NO^{-2}, CN^-, S^{-2} , $S_2O_3^{-2}$, τα οποία μετατρέπονται στα σχετικά αβλαβή προϊόντα NO_3^-, SO_4^{-2} και CO_2. Γενικά τα νιτρικά, τα θεϊκά και φωσφορικά ιόντα που δημιουργούνται μένουν προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη και γι αυτό αν η συγκέντρωση τους ξεπεράσει το 1mM μπορεί να προκαλέσουν μείωση του ρυθμού αντίδρασης.

Μία ακόμη εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η απομάκρυνση πολύτιμων αλλά και τοξικών βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα όπως παραδείγματος χάριν, του λευκόχρυσου, του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, As) ή του χαλκού, του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου (Cu^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2}, Cr^{+6}) [Ευγενίδου, 2005].

Πρόσφατα έχει προκύψει ενδιαφέρον και στη χρήση της φωτοκατάλυσης για τα λεγόμενα “emerging contaminants”, ενώσεις που πιθανά στο μέλλον αποτελέσουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Οι ενώσεις αυτές αφορούν φαρμακευτικές ουσίες, αντιβιοτικά, στεροειδή, ορμόνες, αναλγητικά, MTBE, κυανοτοξίνες και τα προϊόντα υδρόλυσης- φωτόλυσής τους.

Τέλος η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH* σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτική τους δράση επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, ιοί και μύκητες. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι αποφεύγεται ο σχηματισμός των χλωριωμένων παραγώγων τα οποία παράγονται κατά την απολύμανση του νερού με χλώριο. Ωστόσο

αντιμετωπίζει το μειονέκτημα της απουσίας υπολειμματικής δράσης και γι' αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέθοδος προεπεξεργασίας, πριν από την χλωρίωση [Parsons, 2004; Malato et al., 2009].

2.5.1. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσοτέρων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η πρώτη, που λέγεται ζώνη σθένους, αποτελεί την ανώτερη στάθμη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη, που λέγεται ζώνη αγωγιμότητας, αποτελεί την χαμηλότερη στάθμη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Ανάμεσα τους παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο παραπάνω ζωνών συμβολίζεται Ebg (band gap energy) [Ευγενίδου, 2005].

Η ενέργεια κενής ζώνης Ebg, καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι τρεις σημαντικότεροι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με $h\nu > \Delta bg$ είτε από μια μονάδα UV είτε από τον ήλιο, ηλεκτρόνια υπερπηδούν το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο ζωνών και μεταφέρονται στην ζώνη σθένους. Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη:

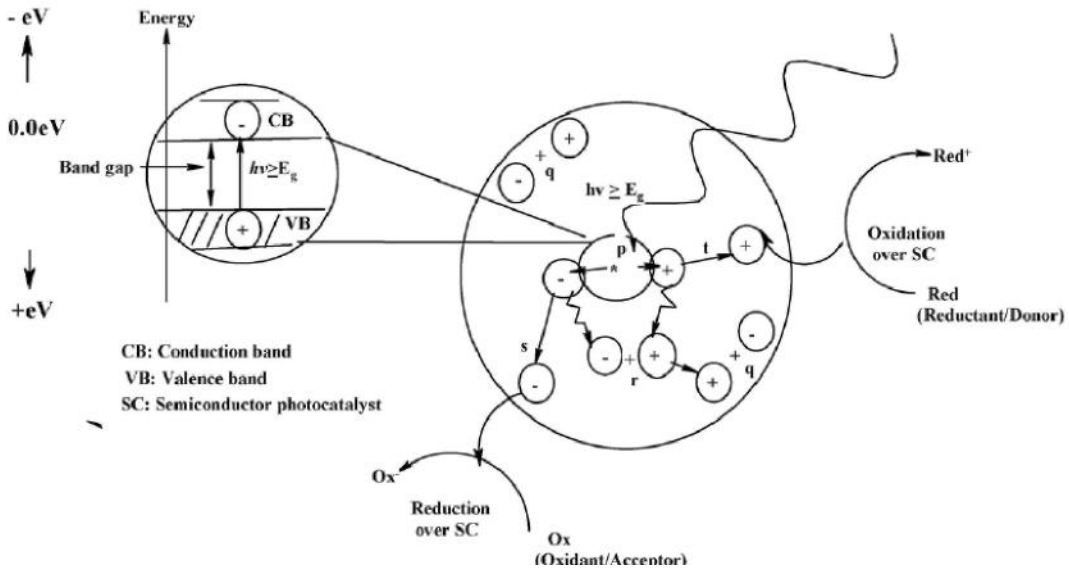
$$h\nu \rightarrow e^- + h^+ \qquad (3)$$

Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια, είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη [Parsons, 2004].

Απουσία των κατάλληλων ενώσεων που μπορούν να δράσουν σαν «παγίδες» των ηλεκτρονίων ή των οπών η αποθηκευμένη ενέργεια χάνεται μέσα σε λίγα nanoseconds με τον επανασυνδυασμό. Αν υπάρχει η κατάλληλη ένωση ώστε να δεσμεύσει το ηλεκτρόνιο ή την οπή, τότε ο επανασυνδυασμός παρεμποδίζεται και επακόλουθες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (από +1.0 μέχρι +3.5 V vs NHE ανάλογα με τον ημιαγωγό και το pH), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι ισχυρά αναγωγικά (από +0.5 μέχρι -1.5 V vs NHE) [Ευγενίδου, 2005].

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του μορίου του ημιαγωγού, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου αντιδρούν με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα σε αυτήν και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (OH*). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα [Ξυνίδης, 2009].

Οι σημαντικότερες διεργασίες που συμβαίνουν σε ένα μόριο καταλύτη υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας περιγράφονται στο σχήμα 2:



Σχημα 2. *Φωτοφυσικες και φωτοχημικές διεργασίες σε ένα ημιαγωγιμο φωτοενεργοποιημενο κόκκο καταλύτη, (p) σχηματισμός ηλεκτρονίων/θετικών οπών, (q) επανασυνδυασμός στην επιφάνεια, (r) επανασυνδυασμός στο εσωτερικό, (s) διάχυση του δέκτη ηλεκτρονίων και αναγωγή του στην επιφάνεια του μορίου , (t) οξείδωση του δότη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του κόκκου καταλύτη [Gaya and Abdulah, 2008].*

2.6 Φωτοκαταλύτες

Ο όρος φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται στα στερεά τα οποία μπορούν να προωθήσουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν έχουν καταναλωθεί μετά το τέλος της συνολικής αντίδρασης. Συνήθως τέτοιοι καταλύτες είναι τα ημιαγώγιμα στερεά. Ωστόσο ένας φωτοκαταλύτης θεωρείται ικανός όταν συγκεντρώνει ορισμένα χαρακτηριστικά όπως [Gaya and Abdulah, 2008]:

- Να είναι φωτοενεργός δηλαδή να μπορεί να ενεργοποιηθεί παρουσία ακτινοβολίας.
- Να είναι βιολογικά και χημικά αδρανής
- Να είναι σταθερός (να μην υφίσταται διάβρωση ή φωτοδιάβρωση)
- Να είναι εύκολα διαθέσιμος και να έχει χαμηλό κόστος.
- Να μην είναι τοξικός.

Για να είναι ένας ημιαγωγός φωτοχημικά ενεργός ώστε να μπορεί να ενεργοποιήσει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό, ώστε, να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια, θα μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο. Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης Ebg.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο Photo Fenton

3.1. Γενικά

Η ονομασία **«αντιδραστήριο Fenton»** (Fe+2 /H2O2) αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Το 1894 ο Fenton ανέφερε ότι παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων αλάτων του σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου το ταρταρικό οξύ οξειδώνεται σε διυδρόξυ μαλεικό οξύ. Αργότερα έδειξε ότι μερικά άλλα υδρόξυ-οξέα οξειδώνονται επίσης με την παρουσία αυτού του αντιδραστηρίου. Στη συνέχεια, το 1934 προτάθηκε ότι κατά την αποικοδόμηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που καταλύεται από άλατα του σιδήρου, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου OH' ως ενεργά ενδιάμεσα, μέσω της οξείδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου:

$$Fe2+ + H2O2 \rightarrow Fe3^{+} + OH^{\cdot} + OH^{-} \qquad (1)$$

Υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η αντίδραση Fenton παίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που λαμβάνουν χώρα στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού. Το αντιδραστήριο Fenton είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα.

Η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{+2} μειώνεται δραστικά, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή. Από τη άλλη, η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, αποτελούν μειονεκτήματα της μεθόδου.

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως **(αντιδραστήριο photo-Fenton).** Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του OH*, η μικρότερη ποσότητα λάσπης καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων [Πούλιος (B)].

$$Fe3^{+} + H2O + h\nu\ (\iota<450nm) \rightarrow Fe2^{+} + OH^{\cdot} + H^{+} \qquad (2)$$

Το αντιδραστήριο Fenton (στη μη τροποποιημένη μορφή του) είναι αποδοτικό σε τιμές pH από 2 έως 4. Συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στα περισσότερα φυσικά νερά (pH 5-8). Αιτία είναι η τάση προς σχηματισμό όξυ-υδροξειδίου του σιδήρου, FeO(OH), το οποίο έχει πολύ μικρή καταλυτική δράση και καθιζάνει σε pH μεγαλύτερο του 4.

Έρευνες έχουν δείξει ότι το αντιδραστήριο Fenton μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε δείγματα μεγαλύτερου pH, ύστερα από την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκατάστατων. Οι υποκατάστατες αυτοί δημιουργούν σύμπλοκα μόρια με το τρισθενή σίδηρο με αποτέλεσμα τον περιορισμό της καθίζησης του FeO(OH), και καλύτερη φωτόλυση του τρισθενούς σιδήρου (στην περίπτωση του photo-Fenton). Οι υποκατάστατες αυτοί πρέπει να καταναλώνονται τουλάχιστον μερικώς κατά τη διαδικασία και να είναι βιοαποδομήσιμοι. Όταν το σύμπλοκο σιδήρου είναι φωτοευαίσθητο, το φως θα ευνοήσει το σχηματισμό του δισθενούς σιδήρου ως αποτέλεσμα αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου από τον υποκατάστατη στο μέταλλο. Υποκατάστατες που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις περιπτώσεις είναι συνήθως οξαλικά και κιτρικά οξέα.

Ωστόσο, σε μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών υποκατάστατων μειώνεται ο ρυθμός οξείδωσης, καθώς οι περισσότερες οργανικές ενώσεις αντιδρούν με τις δραστικές ρίζες.

Οι διεργασίες με Fenton μπορεί να οδηγήσουν σε πλήρη ανοργανοποίηση, δηλαδή παραγωγή τελικών προϊόντων όπως CO_2, H_2O, και ανόργανα ιόντα. Παρόλα αυτά, πολλές φορές επιλέγεται η μερική οξείδωση ως στόχος, καθώς για την επίτευξη της πλήρης ανοργανοποίηση ς απαιτείται μεγάλη ποσότητα χημικών.

3.2. Αντιδραστήριο Fenton στο σκοτάδι

Fe2+ /H2O2/σκοτάδι

Η αντίδραση είναι αυθόρμητη και συμβαίνει δίχως την παρουσία φωτός. Οδηγεί σε οξείδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} και παραγωγή δραστικών ριζών υδροξυλίου [Ευγενίδου, 2005, Benitez et al., 2007]:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^* + OH^-$ (3)

Στη διεργασία Fenton συμπεριλαμβάνονται πληθώρα αντιδράσεων οι οποίες στην περίπτωση όπου δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις στο διάλυμα είναι οι εξής:

Αντιδράσεις έναρξης:

$Fe2^+ + H2O2 \rightarrow Fe3^+ + OH^\bullet + OH^-$ (4)

$Fe3^+ + H2O2 \rightarrow FeOOH2^+ + H^+$ (5)

$FeOOH2^+ \rightarrow Fe2^+ + HO2^\bullet + H^+$ (6)

Οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται αντιδρούν στη συνέχεια με το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγοντας έτσι και άλλες ρίζες.

Αντιδράσεις διάδοσης:

$HO^\bullet + H2O2 \rightarrow HO2^\bullet + H2O$ (7)

$H2O2 + HO2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + H2O + O2$ (8)

$HO2^- + HO2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + HO^- + O2$ (9)

Μπορούν ακόμα να αντιδράσουν με το δισθενή και το τρισθενή σίδηρο ή και μεταξύ τους οδηγώντας στην απενεργοποίηση τους και στον τερματισμό της διαδικασίας.

Τερματισμός:

$Fe2^+ + HO^\bullet \rightarrow Fe3^+ + OH^-$ (10)

$Fe3^+ + HO2^\bullet \rightarrow Fe2+ + O2 + H^+$ (11)

$HO2^\bullet + HO^\bullet \rightarrow O2 + H2O$ (12)

$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H2O2$ (13)

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν, όπως αναφέρθηκε, με τις οργανικές ενώσεις και οδηγούν στην αποικοδόμηση τους:

$RH + HO^\bullet \rightarrow$ Ενδιάμεσα Προϊόντα (14)

Ενδιάμεσα Προϊόντα + HO• → CO2 + H2O (15)

Από τις αντιδράσεις γίνεται φανερό ότι ο σίδηρος δρα ως καταλύτης. Ωστόσο, δεδομένου ότι η αναγωγή του Fe^{3+} είναι κατά πολύ βραδύτερη της οξείδωσης του Fe^{2+}, ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στη μορφή Fe^{3+} .

Οι μηχανισμοί των αντιδράσεων είναι αρκετά πολύπλοκοι και ελάχιστα έχουν γίνει κατανοητοί. Ένας άλλος απλούστερος μηχανισμός που προτείνεται, αφορά το σχηματισμό του ενδιάμεσου ιόντος FeO^{2+}. Σε αυτή την περίπτωση το ιόν FeO^{2+} θεωρείται ως το δραστικό οξειδωτικό είδος (έναντι των ριζών HO•) και το οποίο μπορεί επίσης να προκαλέσει οξείδωση των οργανικών ενώσεων σύμφωνα με τις αντιδράσεις [Parsons, 2004]:

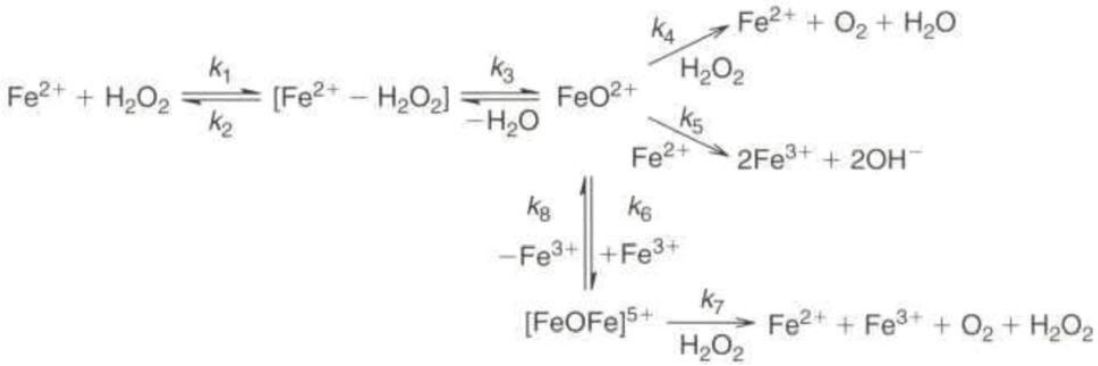
H2O2 + Fe2+ → FeO2+ + H2O (16)

Στη συνέχεια το FeO^{2+} είναι δυνατό να αντιδράσει με έναν ή δύο ισοδύναμους αναγωγικούς παράγοντες ως εξής:

FeO2+ + ZA → A + Fe3+ + HO- (17)

FeO2+ + Z2A → A + Fe2+ + H2O (18)

Ο μηχανισμός της οξείδωσης βάσει του ενδιάμεσου ιόντος FeO^{2+} περιγράφεται στο σχήμα2:



Σχήμα 2. Μηχανισμός της αντίδρασης Fenton όπως προτείνεται από τον Kremer [Parsons, 2004]

• Fe^{3+}/H2O2/σκοτάδι

Τα ιόντα σιδήρου αρχικά μπορεί να βρίσκονται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις (Fe^{2+} ή Fe^{3+}). Η αρχική ταχύτητα διάσπασης των οργανικών ενώσεων είναι πιο μικρή στην περίπτωση του Fe^{3+}/H_2O_2, διότι ο Fe^{3+} πρέπει να αναχθεί σε Fe^{2+}, προτού παραχθούν οι ρίζες HO ή τα ιόντα FeO^{2+} αντίστοιχα. Ωστόσο, το ολικό ποσοστό διάσπασης των οργανικών ενώσεων δεν εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση των ιόντων σιδήρου Fe^{2+} ή Fe^{3+}.

3.3. Αντιδραστήριο photo – Fenton

•Fe^{2+}/H2O2/ακτινοβολία

Στην περίπτωση ακτινοβόλησης, ο τρισθενής σίδηρος καταλύει το σχηματισμό των ριζών HO* και έτσι παράγονται επιπλέον ρίζες HO*. Ταυτόχρονα καταλύεται η αργή αναγωγή του Fe^{3+} και ο σίδηρος μεταβαίνει από τη μία οξειδωτική κατάσταση (+II) στην άλλη (+III).

Η αντίδραση photo-Fenton είναι η :

$$Fe^{3+} + H2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + HO^{\bullet} \qquad (19)$$

και ακολουθείται από την αντίδραση. Η παραγωγή των ριζών HO* (ή των ιόντων FeO^{2+}) εξαρτάται από τη διαθέσιμη ακτινοβολία και την ποσότητα του H_2O_2. Θεωρητικά, για κάθε mol H_2O_2 που καταναλώνεται παράγονται δύο moles HO* (αντιδράσεις 3 και 19). Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα σιδήρου παίζουν μεγάλο ρόλο σε αυτή τη διαδικασία καθώς λαμβάνουν μέρος σε μια σειρά αντιδράσεων.

3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες Fenton

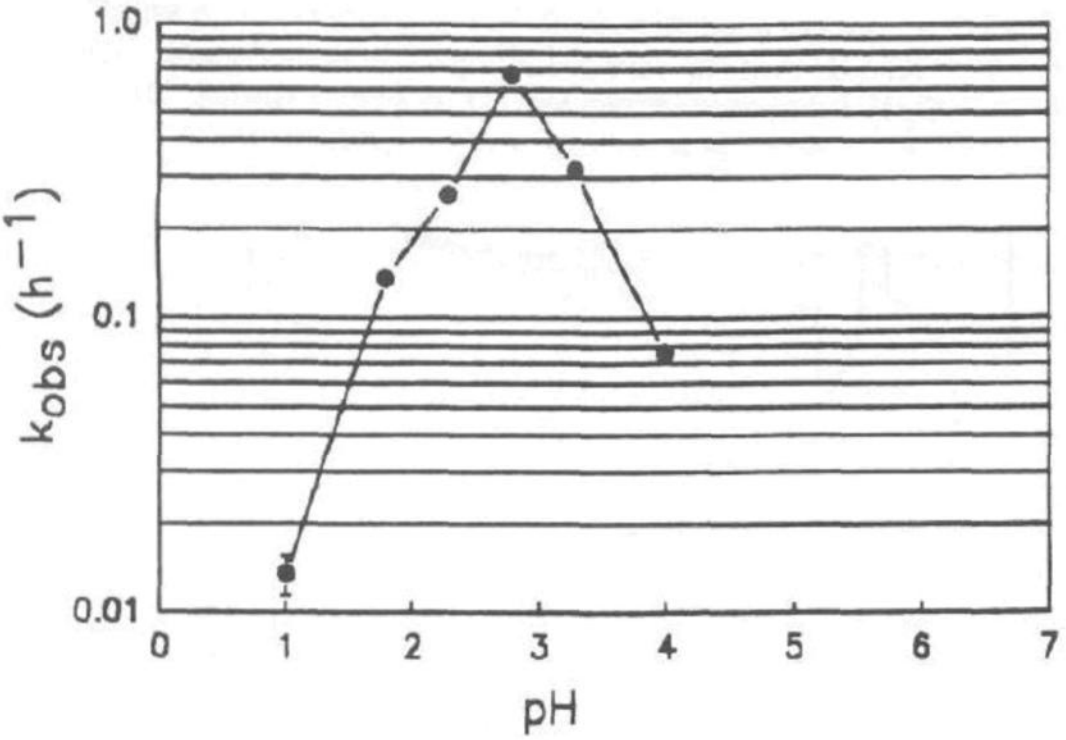
pH

Στο ετερογενές Fenton το pH δεν είναι ρυθμιστικός παράγοντας. Όμως στο ομογενές Fenton, ο ρυθμός αντίδρασης είναι μέγιστος όταν το διάλυμα βρίσκεται σε pH γύρω στο

3 και μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH ο τρισθενής σίδηρος καταβυθίζεται ως αδιάλυτο ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου $Fe(HO)_3$. Από την άλλη, σε μικρότερες τιμές η αποικοδόμηση πολλών ενώσεων σχεδόν σταματάει. Σε pH 1, το υπεροξείδιο του υδρογόνου διαλυτοποιεί τα πρωτόνια και σχηματίζει ιόντα οξονίου (H_3O^{2+}), τα οποία ενισχύουν τη σταθερότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου μειώνοντας έτσι την αντίδραση του με τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου [Parsons, 2004; Ευγενίδου, 2005].

Γενικά το pH τείνει να αλλάζει κατά τη διάρκεια της διεργασίας, συνεπώς απαιτείται συχνός έλεγχος του.

Στο σχήμα 3 απεικονίζεται η επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου.



Σχήμα 3. Επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία ιόντων τρισθενούς σιδήρου [Ευγενίδου, 2005].

Συγκέντρωση Fe

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σιδήρου, αυξάνεται ο ρυθμός αντίδρασης [Malato et al., 2009].

Για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η γεωμετρία του αντιδραστήρα και τα φαινόμενα απορρόφησης φωτονίων από άλλες ενώσεις. Γενικά οι αντιδραστήρες με μικρό οπτικό μήκος είναι πιο ευνοϊκοί. Επίσης οι λάμπες μεσαίας πίεσης (300 - 400 nm) καθώς και το ηλιακό φως υπερτερούν ως προς τη διαδικασία.

Συγκέντρωση οξειδωτικού

Το H_2O_2 σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μείωση του ρυθμού αντίδρασης Fenton, ενώ αντίθετα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες υδροξυλίου και αποσυντίθεται. Έρευνες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του H_2O_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της εξέλιξης της αντίδρασης Fenton ή για να ελέγξει το βαθμό ανοργανοποίησής της. Αφενός οι παραπάνω διαπιστώσεις αποτελούν πλεονέκτημα της διεργασίας, αφού ο έλεγχος της προσθήκης H_2O_2 είναι σχετικά απλός, αφετέρου αποτελούν και μειονέκτημα διότι η μείωση της κατανάλωσης του δεν γίνεται εύκολα. Η βέλτιστη συγκέντρωση H_2O_2 σε σχέση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα μπορεί να διαφέρει σημαντικά και εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του ρύπου [Malato et al., 2009].

Λόγος Fe : H_2O_2

Γενικά η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2. Ωστόσο, τα ιόντα Fe^{2+} και το H_2O_2 δεν αντιδρούν μόνο προς παραγωγή ριζών HO*, αλλά ταυτόχρονα «παγιδεύουν» τις ρίζες HO* (αντιδράσεις 7, 10). Είναι συνεπώς απαραίτητη η εύρεση του βέλτιστου λόγου Fe : H_2O_2 Έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές λόγων που κυμαίνονται από 1:1 έως 1:100 με τις πιο συνηθισμένες τιμές να είναι μεταξύ 1:10 και 1:20 [Parsons, 2004].

Θερμοκρασία

Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης. Παράλληλα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία αυξάνεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας για να φτάσει σε συγκεκριμένο επίπεδο ανοργανοποίησής ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου [Malato et al., 2009].

Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά υποστρώματος

Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος επηρεάζει τη διαδικασία, αυξάνοντας το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωσης της ανοργανοποίησής. Ως προς τα χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να ειπωθεί ότι η διεργασία photo-Fenton ανταποκρίνεται επιτυχώς σε αρωματικούς και φαινολικούς ρύπους, ενώ οι αλειφατικές ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερη αποικοδόμηση. Παράλληλα η διεργασία photo-Fenton επηρεάζεται άμεσα από ανόργανα ιόντα που ελευθερώνονται κατά τη διεργασία. Μπορούν έτσι είτε να «παγιδεύσουν» τις ρίζες HO*, είτε να σχηματίσουν μη δραστικά σύμπλοκα με τον Fe^{3+}. Αναφέρεται ότι τα θειικά ιόντα

.*>

SO_4^{+2}, όπως και τα όξινα φωσφορικά ιόντα $H2PO_4^-$ μειώνουν τη δραστικότητα του Fe^{+3}, ενώ τα χλωριόντα λειτουργούν ως παγίδες των ριζών HO.

Γενικά η σειρά παρεμπόδισης από ιόντα είναι: $SO4^{2-}$>> Cl^- > $NO3^-$ ~ $ClO4^-$.

Τέλος η αυξημένη ποσότητα αμμωνίας δημιουργεί πρόβλημα στο σύστημα λόγω αύξησης του pH του δείγματος και συνεπαγόμενης καταβύθισης του καταλύτη [Malato et al., 2009].

Οξυγόνο

Έχει βρεθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις η παρουσία Οι στο διάλυμα αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων οξείδωσης, μέσω της αντίδρασης :

R● + O2 → ROO● → RO● (20)

Αναφέρεται επίσης ότι το οξυγόνο μπορεί να αντικαταστήσει το H_2O_2 στις αντιδράσεις Fenton, γεγονός όμως που μάλλον μειώνει τη διάσπαση της προς επεξεργασία οργανικής ένωσης [Parsons, 2004].

3.5. Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα

Το αντιδραστήριο photo-Fenton (ομογενές) παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα καθώς [Malato et al., 2009; Benitez et al., 2007]:

- Ο σίδηρος δεν είναι τοξικός και βρίσκεται σε αφθονία στη φύση
- Το H_2O_2 είναι περιβαλλοντικά ασφαλές
- Επιτυγχάνονται μεγάλοι ρυθμοί αποδόμησης πολλών οργανικών ενώσεων
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ηλιακή ακτινοβολία
- Το κόστος είναι χαμηλό
- Ο εξοπλισμός της μεθόδου είναι απλός

Η μέθοδος παρουσιάζει και μειονεκτήματα όπως:

- Το χαμηλό pH στο οποίο εφαρμόζεται
- Η απομάκρυνση του καταλύτη μετά το πέρας της διεργασίας

Ωστόσο στο ετερογενές Fenton τα μειονεκτήματα αυτά εξαλείφονται, καθώς το pH δεν έχει ρυθμιστικό ρόλο και η απομάκρυνση του καταλύτη είναι εμφανώς ευκολότερη διαδικασία καθώς μιλάμε για καταλύτη σε στερεά μορφή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Πειραματικός Εξοπλισμός

4.1.1. Αντιδραστήρας

Τα πειράματα εκτελέσθηκαν με έναν ηλιακό προσομοιωτή εργαστηριακής κλίμακας (oriel, πρότυπο 96000) που χρησιμοποιεί έναν λαμπτήρα όζοντος 150 W. Η ένταση της παραγόμενης ακτινοβολίας υπολογίστηκε σε 9.10^{-5} Einstein/SEC. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε έναν φωτοχημικό αντιδραστήρα batch από αδιαθλαστικό γυαλί με διπλό τοίχωμα για τον έλεγχο θερμοκρασίας.

4.1.2. Ζύγιση

Η ζύγιση των στερεών πραγματοποιούνταν σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.

4.1.3. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε ψηφιακό πεχάμετρο Crison GLP 21 pH meter

4.1.4. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα – Τ.Ο.C.

Η μέτρηση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα έγινε με τον αναλυτή TOC Shimadzu 5050A, της εταιρίας Shimadzu. Ο αυτόματος αναλυτής TOC της Shimadzu αποτελεί ιδανική επιλογή για μετρήσεις σε ποταμούς, λίμνες, θάλασσα, λύματα, ακόμα και στην φαρμακοβιομηχανία για το έλεγχο του τελικού προϊόντος. Η λειτουργία του βασίζεται στην καύση/μη διασπειρόμενη υπέρυθρη ανάλυση αερίου. Η μέτρηση γίνεται με τεχνική καύσης οξείδωσης παρουσία κατάλυση λευκόχρυσου στους 680°C Το όριο ανίχνευσης του αναλυτή καύσης οξείδωσης TOC Shimadzu 5050A είναι 50ppb-4000 ppm. Κάθε δείγμα πριν από την ανάλυση οξινίστηκε με H_2SO_4 συγκέντρωσης 1N και υποβλήθηκε σε αερισμό(air purging) για 10 λεπτά, για να αποβληθεί το μη οργανικό περιεχόμενο του αποβλήτου.

4.1.5. Μέτρηση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου - COD

Το COD καθορίστηκε φωτομετρικά χρησιμοποιώντας φασματοφοτόμετρο DR/2010 σύμφωνα με την μέθοδο αντιδραστήρων Hach.

4.1.6. Μέτρηση Σιδήρου

Η συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου καθορίστηκε χρησιμοποιώντας τη φασματοφοτομετρική μέθοδο 1.10-Phenanthroline (ISO 6332:1982) 350nm φασματοφοτόμετρο τύπου Shimadzu UV 1240

4.1.7 Μέτρηση φαινολών

Η συγκέντρωση φαινολών μετρήθηκε επίσης φασματοφοτομετρικά με τη μέθοδο Folin–Ciocalteau, με τη χρήση φασματοφοτόμετρο τύπου Shimadzu UV 1240 στα 765nm. Για την καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε γαλλικό οξύ.

4.1.8. Μέτρηση BOD

Η μέτρηση έγινε με την μέθοδο OxiTop σε διάρκεια 5 ημερών.

4.2. Υλικά

- H_2O_2 30% aqueous solution, 1l = 1,11 kg της εταιρείας MERCK
- Sodium Sulfite, Na_2SO_4, d= 2,630, ACS reagent >= 98% της εταιρείας Sigma-Aldrich
- Iron (II) sulfate heptahydrate puriss ($FeSO_4.7H_2O$), M = 278 g/mole της εταιρείας Sigma- Aldrich
- Peroxide test 0,5 - 25 mg/1 H_2O_2 της εταιρείας MERCK
- Πυκνό HC1 min 37%, της εταιρείας, Sigma-Aldrich
- Πυκνό H_2SO4 95-97%, της εταιρεία, Sigma- Aldrich

- 1,10 Φενατρολίνη ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), της εταιρεία, Sigma- Aldrich
- Ασκορβικό οξύ ($C_6H_8O_6$), της εταιρεία, Sigma- Aldrich
- SBA- 15 ως ετερογενής καταλύτης, ο οποίος συντέθηκε από την συμπύκνωση του σιδήρου ($FeCl_3.6H_2O$, Aldrich) και του πυριτίου (tetraethoxysilicate, 98%, Aldrich)

Δείγμα: Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα , συλλέχθηκαν από εγκαταστάσεις οινοποιείου που βρίσκεται στην Πάφο της Κύπρου. Συλλέχτηκε μετά από τη βιολογική επεξεργασία (Sequential Batch Reactor - SBR). Ο πίνακας του χαρακτηρισμού του απόβλητου δίνεται παρακάτω.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές παράμετροι του απόβλητου οινοποιείου μετά από την επεξεργασία SBR

Παράμετρος	Τιμές
pH (20°C)	8.25 - 8.32
Ολικά στερεά (mg/L)	3672 - 3740
Συνολικά πτητικά στερεά-TVS (mg/L)	2430 - 2612
Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	225 - 245
Αιωρούμενα πτητικά στερεά ((mg/L)	140 - 175
Ολικές Φαινόλες(mg/L)	3.76 - 4.66

Νιτρικά (mg/L)	6.72 – 6.82
COD (mg/L)	264 - 270
BOD_5 (mg/L)	111 - 113
Ολικός Φώσφορος (mg/L)	32 - 46.8
Λίπη-Λαδια (mg/L)	< 4 mg/L
Cu (mg/L)	0.18 - 0.20
Cd (mg/L)	0.17 - 0.19
Fe (mg/L)	0.05 - 0.07
Na^+ (mg/L)	1.42 - 1.50
K^+ (mg/L)	4.5 - 4.9

4.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά τοποθετούνταν 310 ml διαλύματος προ-φιλτραρισμένο (30 μm) το οποίο αναδευόταν μαγνητικά καθ' όλη την διάρκεια της επεξεργασίας. Ακολουθούσε η ζύγιση και προσθήκη κατάλληλης κάθε φορά ποσότητας καταλύτη (ομογενές-ετερογενές). Ο καταλύτης και το διάλυμα αναδεύονταν μαγνητικά για 30 λεπτά, χωρίς ακτινοβόληση, στο σκοτάδι προκειμένου να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών, στην επιφάνεια του καταλύτη. Γινόταν ρύθμιση του pH, αν ήταν αναγκαίο, ανάλογα με την πειραματική διαδικασία. Τίθεται σε λειτουργία και προθερμαίνεται για μισή ώρα ο λαμπτήρας Αφού είχε γίνει ομογενοποίηση του μείγματος και προθέρμανση του λαμπτήρα, προστίθεται 70 μl

H_2O_2 30% (Merck) και αρχίζει η ακτινοβόληση του διαλύματος. Ξεκινούσε, δηλαδή, η διαδικασία της φωτοκατάλυσης, (χρονική στιγμή 0). Ο αρχικός ακτινοβολημένος όγκος ήταν 300 ml πάντα.

Ο αντιδραστήρας ήταν πλήρως καλυμμένος με αλουμινόχαρτο, ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι ο λαμπτήρας, να ανακλάται η ακτινοβολία και να μη διαφεύγει στον εξωτερικό χώρο.

Σε κάθε πείραμα και σε τακτά χρονικά διαστήματα (15,30,60,120,180) λαμβάνονταν δείγματα των 5 ml. Σε όλα τα πειράματα τα δείγματα που λαμβάνονταν φιλτράρονταν (0.45μm, RC) πριν από κάθε ανάλυση, προκειμένου να τα σωματίδια του καταλύτη που βρίσκονταν σε αιώρηση, για να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις αποτελεσμάτων. Προκειμένου να αποβληθεί το υπεροξείδιο του υδρογόνου που παρέμενε στα δείγματα προσθετόταν μικρή ποσότητα MnO_2 ή 120 μL Na2SO3 διαλύματος 0,13 mM.

4.4 Παρατηρήσεις κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

1. Ο καταλύτης απαιτεί ελάχιστο χρόνο «ενεργοποίησης» του περί τα 15 λεπτά. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ο χρόνος ενεργοποίησης του καταλύτη είναι 30min έτσι ώστε να αποφύγουμε κάθε περίπτωση σφάλματος ή μη «ισοκατανομής» του στο δείγμα. Η ισορροπία μεταξύ της προσρόφησης/ εκρόφησης επιτεύχθηκε μέσα σε 30 λεπτά χωρίς ακτινοβόληση.

2. Σε κάθε πείραμα έχουμε ανάδευση του δείγματος με «μαγνήτη». Ο λόγος της συνεχούς ανάδευσης είναι ώστε να επιτύχουμε την ομογενοποίηση του διαλύματος και το δείγμα που λαμβάνουμε κάθε φορά να είναι αντιπροσωπευτικό.

3. Τα δείγματα, όγκου 5ml, στο κάθε πείραμα λαμβάνονται μετά το πέρας συγκεκριμένων χρονικών περιόδων (-30,0, 30, 60,120 και 180min) έτσι ώστε

να είναι εφικτή η σύγκριση των αποτελεσμάτων για να μελετήσουμε πώς επιδρούν οι συνθήκες του πειράματος στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

4. Η θερμοκρασία στην οποία γίνονται τα πειράματα είναι σταθερή και είναι στους 25 ^{o}C, δηλαδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μικρή απόκλιση ±2 ^{o}C. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή εκτός της περίπτωσης των πειραμάτων επίδρασης της θερμοκρασίας, όπου το θερμαίνεται στους 40 ^{o}C λόγο επαγωγής από το διπλό τοίχωμα του δοχείου, στο οποίο υπάρχει συνεχείς ροή νερού ρυθμισμένης(40 ^{o}C) θερμοκρασίας.

5. Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται, καθαρίζονται προσεκτικά και ξεπλένονται πάντοτε με απιονισμένο και υπερκάθαρο (δις απιονισμένο) νερό.

6. ΤΟ MnO_2 δημιουργούσε πρόβλημα στην μέτρηση του COD, και για αυτό τον λόγο η πλειοψηφία των πειραμάτων έγινε με Na_2SO_4

4.5 Μελέτη πειραματικών παραμέτρων

4.5.1. Συγκέντρωση καταλύτη

Μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Fe_2O_3/SBA-15. Οι συγκεντρώσεις ήταν 50, 100, 200 mg/L. Ενώ στο ομογενές οι συγκεντρώσεις ήταν 5, 10, 20 mg/L

4.5.2. Συγκέντρωση H_2O_2

Στο ετερογενές Fenton έγιναν πειράματα σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 (50, 100, 300 mg/L) Ενώ στο ομογενές Fenton έγιναν πειράματα σε δυο συγκεντρώσεις H_2O_2 (100, 300 mg/L).

4.5.3. Μεταβολή pH

Η τιμή του φυσικού pH του αποβλήτου είναι περίπου 8. Για την διερεύνηση της επίδρασης του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τιμή pH 8,0 (φυσικό pH) και σε τιμή pH= 2.8 (βέλτιστη τιμή για το ομογενές Fenton). Τα πειράματα έγιναν με ομογενές και ετερογενές Fenton, στις βέλτιστες συγκεντρώσεις (Fe, H_2O_2).

4.5.4.Μεταβολή Θερμοκρασίας

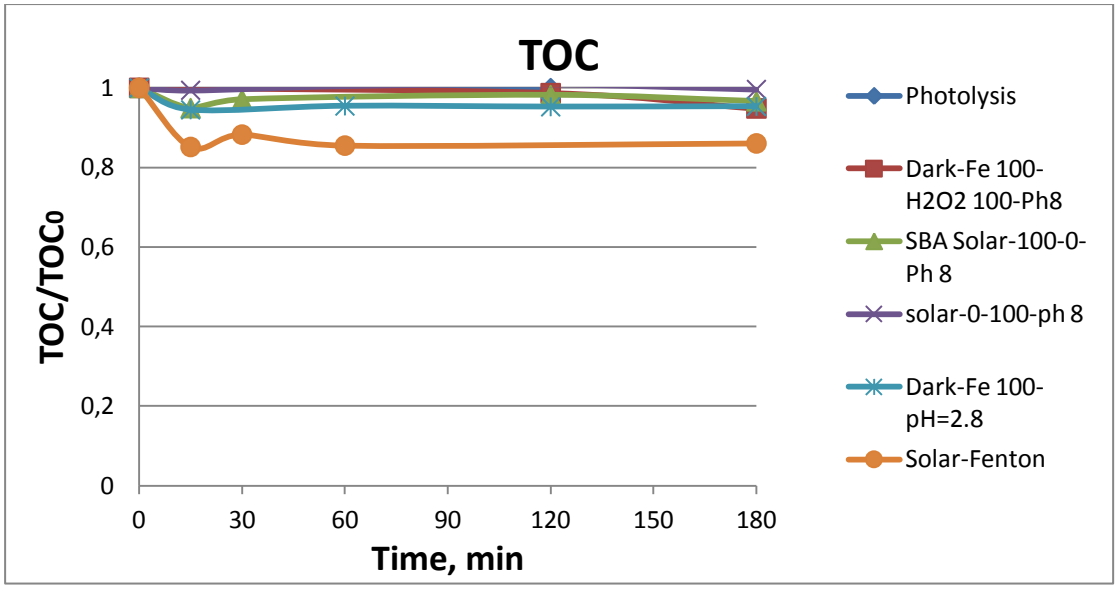
Τα πειράματα για την επίδραση της θερμοκρασίας έγιναν σε θερμοκρασίες 40 και 23 ^{o}C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Αποτελέσματα

5.1. Αρχικά πειράματα

Προκειμένου να αξιολογηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα του συστήματος, εκτελέσθηκαν διάφορες δοκιμές. Το σύστημα ακτινοβολήθηκε με ηλιακό φως πρώτα ελλείψει του καταλύτη και του οξειδωτικού (που επιτρέπει να αξιολογηθεί η ένταση της άμεσης φωτόλυσης). Έπειτα μόνο με παρουσία του οξειδωτικού (H_2O_2). Με παρουσία του καταλύτη Fe_2O_3 / SBA-15. Η συμβολή των τελευταίων φαινομένων είναι αμελητέα (περίπου 5% μετά από 180 min.).

Προκειμένου να αξιολογηθεί η συμβολή, στην αποδόμηση, των αντιδράσεων Fenton στην φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω πειράματα: I) Προσθήκη 100 mg/L Fe_{SBA-15} χωρίς υπεροξείδιο υδρογόνου (σκοτεινή προσρόφηση) και (II) Προσθήκη 100 mg /L Fe_{SBA-15} παρουσία 100 mg/L υπεροξειδίου υδρογόνου (σκοτεινό Fenton). Η προσρόφηση επάνω στην επιφάνεια καταλυτών ήταν αμελητέα (περίπου 3% μετά από 180 min.). Ακόμα, η συμβολή των αντιδράσεων Fenton χωρίς παρουσία φωτός ήταν επίσης αμελητέα (περίπου 5% μετά από 180 min.). Σε αντιπαραβολή παραθέτονται και οι αντίστοιχες τιμές για το photo-fenton που ήταν σχεδόν 20%, γεγονός που επιβεβαιώνει την ισχυρή επιρροή της ηλιακής ακτινοβολίας και της ενέργειας που αυτή προσφέρει στην άμεση αντίδραση Fenton με το απόβλητο οινοποιείου.

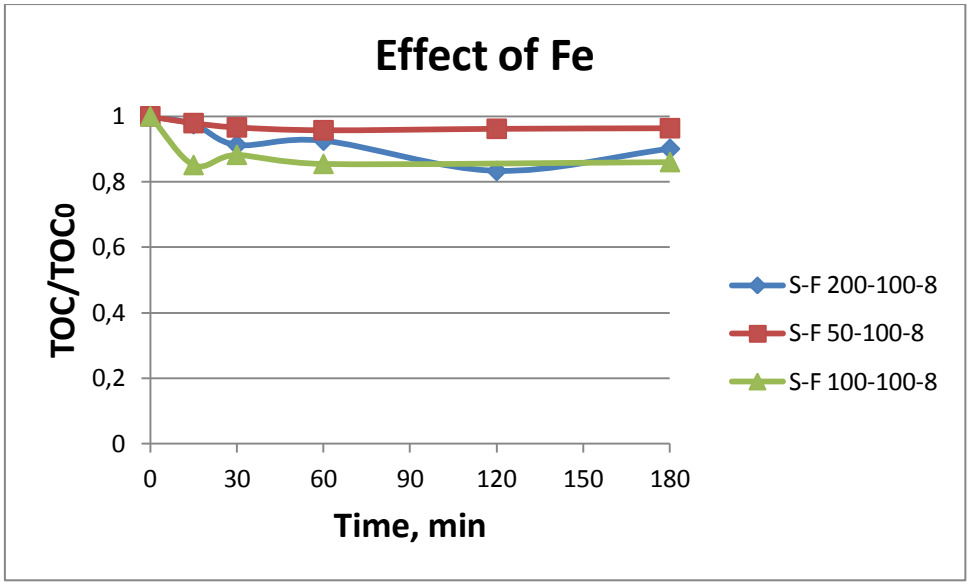


Διάγραμμα1: Αρχικά πειράματα που παρουσιάζουν την επιρροή του ηλιακού φωτός, παρουσία ή απουσία καταλύτη και H_2O_2. Την συμβολή των διάφορων διεργασιών απουσία φωτός.

5.2. Επίδραση της συγκέντρωσης Fe

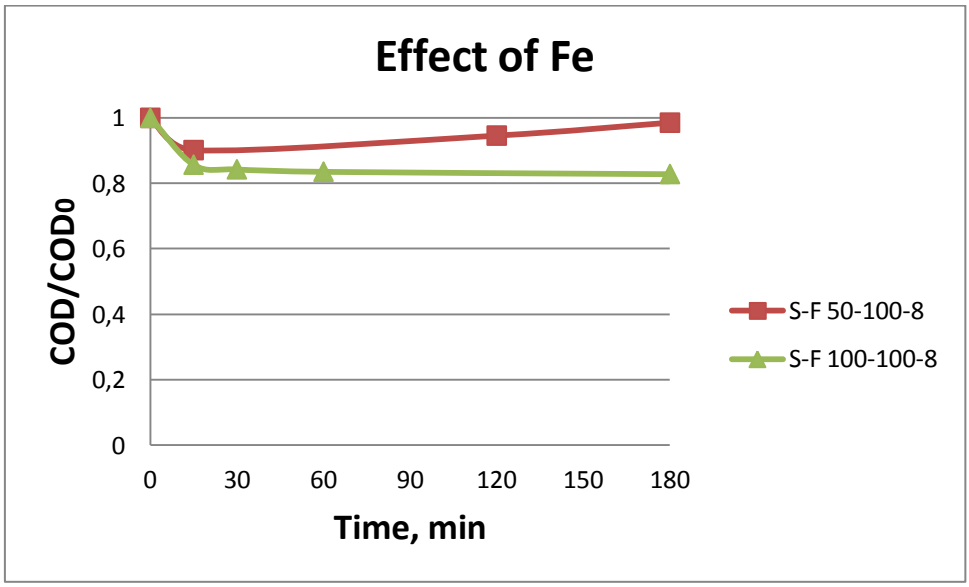
5.2.1. Ετερογενές Fenton

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση του ετερογενούς καταλύτη Fe2O3/SBA-15 στην αποδοτικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σιδήρου($[Fe]_{SBA-15}$ = 50 mg L^{-1}, $[Fe]_{SBA-15}$ = 100 and $[Fe]_{SBA-15}$ = 200 mg L^{-1}). Η επιλεγμένες συγκεντρώσεις ανταποκρίνονται σε περιεχόμενο σίδηρου 16-19%.



Διάγραμμα 2: Η επίδραση της συγκέντρωσης Fe (Fe_2O_3/SBA-15) στο ετερογενές solar-fenton (TOC).

$[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} , pH=8 και T=23°C.



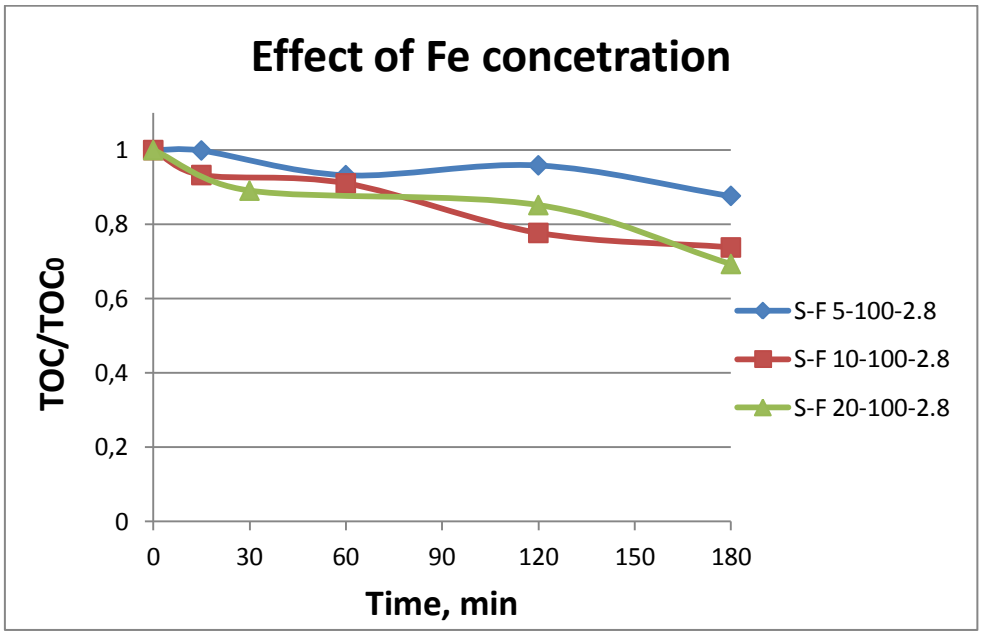
Διάγραμμα 3: Η επίδραση της συγκέντρωσης Fe (Fe_2O_3/SBA-15) στο ετερογενές solar-fenton (COD).

$[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} , pH=8 και T=23°C.

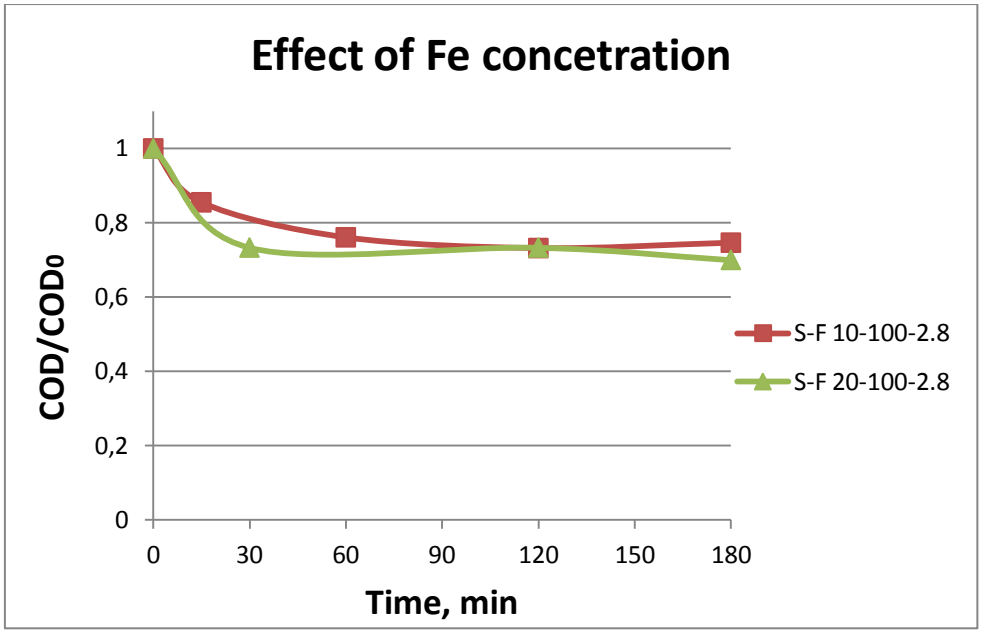
Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι όλες οι δοκιμασμένες συγκεντρώσεις καταλυτών οδηγούν σε παρόμοιους βαθμούς αποδόμησης μετά από 180 min. της επεξεργασίας. Αν και υπάρχει μικρή μείωση της απόδοσης για συγκέντρωση $[Fe]_{SBA-15}$ = 50 mg L^{-1}. Επιλέγουμε λοιπόν ως πιο αποδοτική την συγκέντρωση $[Fe]_{SBA-15}$ = 100 mg L^{-1} (και λόγο κόστους σε σχέση με τα 200 ppm.

5.2.2. Ομογενές Fenton

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση του ομογενούς καταλύτη στην αποδοτικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σιδήρου ([Fe] = 5 mg L^{-1}, [Fe] = 10and [Fe] = 20mg L^{-1})



Διάγραμμα 4: Η επίδραση της συγκέντρωσης Fe στο ομογενές solar-Fenton (TOC). [H_2O_2]= 100 mg L^{-1} , pH=2,8 και T=23°C. ([Fe] = 5 mg L^{-1}, [Fe] = 10and [Fe] = 20mg L^{-1})



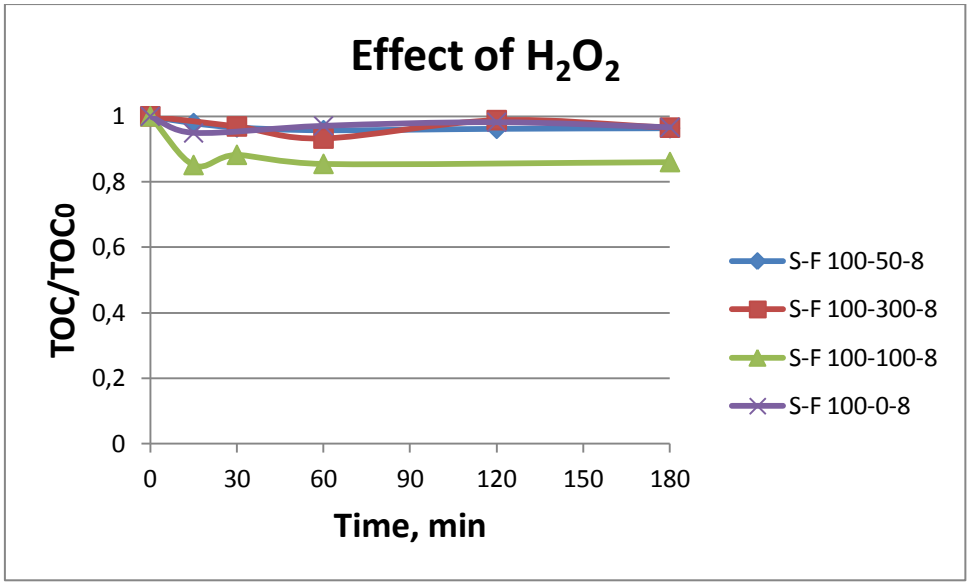
Διάγραμμα 5: Η επίδραση της συγκέντρωσης Fe στο ομογενές solar-fenton (COD). $[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} , pH=2,8 και T=23°C. ([Fe] = 10and [Fe] = 20mg L^{-1})

Όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα οι προκρινόμενες λύσεις είναι τα 10 και 20 mg/L, καθώς τα 5 mg/L υστερούν σε απόδοση. Ακόμα, ως βέλτιστη τιμή επιλέγουμε τα 10 mg/L καθώς δεν υστερούν σε κανένα σημείο σε σχέση με τα 20 mg/l.

5.3 Επίδραση της συγκέντρωσης H_2O_2

5.3.1. Ετερογενές Fenton

Η επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου εξετάστηκε με την υιοθέτηση των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων 0, 50, 100 και 300 mg L^{-1} .

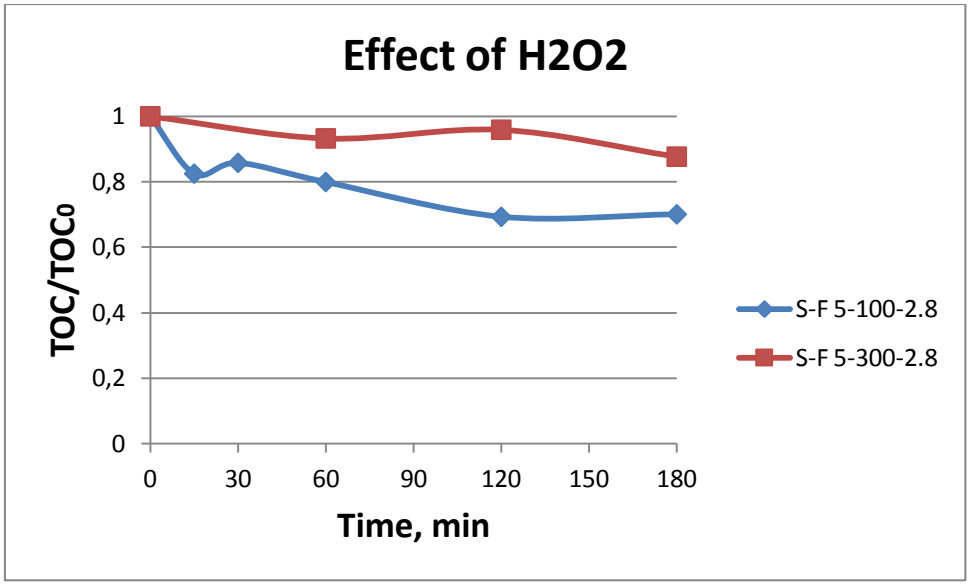


Διάγραμμα 6: Η επίδραση της συγκέντρωσης H_2O_2 στο ετερογενές solar-fenton (TOC). [Fe] = 100mg L^{-1}, pH=8 και T=23°C([H_2O_2]=0, 50, 100, 300 mg L^{-1})

Στις χαμηλές συγκεντρώσεις οξειδωτικού στα 50 mg L^{-1} H2O2 δεν παρατηρείται καμία μείωση στην αποδόμηση του απόβλητου ,αποτέλεσμα παρόμοιο με το αντίστοιχο πείραμα χωρίς προσθήκη οξειδωτικών. Εντούτοις, η αύξηση του H2 O2 μέχρι 100 mg L^{-1} προκαλεί τη αποδόμηση σχεδόν 20% μέσα σε 60 λεπτά, που οφείλεται στο γεγονός ότι παράγονται υψηλότερα ποσά ριζών υδροξυλίου [Muruganandham και Swaminathan, 2004]. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι επεξεργασίας δεν οδηγούν σε περαιτέρω βελτίωση στην αποδοτικότητα της διαδικασίας. Στην υψηλότερη συγκέντρωση υπεροξειδίου (δηλ. 300 mg L^{-1}), η αποδόμηση φθίνει, εμποδίζοντας την απόδοση της διαδικασίας.(Muruganandham και Swaminathan, 2004). Ακόμα, στην υψηλότερη συγκέντρωση H_2O_2 θα προέκυπταν πρόσθετα ζητήματα όπως το πρόσθετο κόστος και η ανάγκη να απομακρυνθεί το ανενεργό υπεροξείδιο από τα απόβλητα.

5.3.2. Ομογενές Fenton

Παρόμοια με το ετερογενές εργαστήκαμε και στο ομογενές, με συγκεντρώσεις H_2O_2, 100 και 300 mg L^{-1}



Διάγραμμα 7: Η επίδραση της συγκέντρωσης H_2O_2 στο ομογενές solar-fenton (TOC). [Fe] = 5mg L^{-1}, pH=2,8 και T=23°C([H_2O_2]= 100, 300 mg L^{-1})

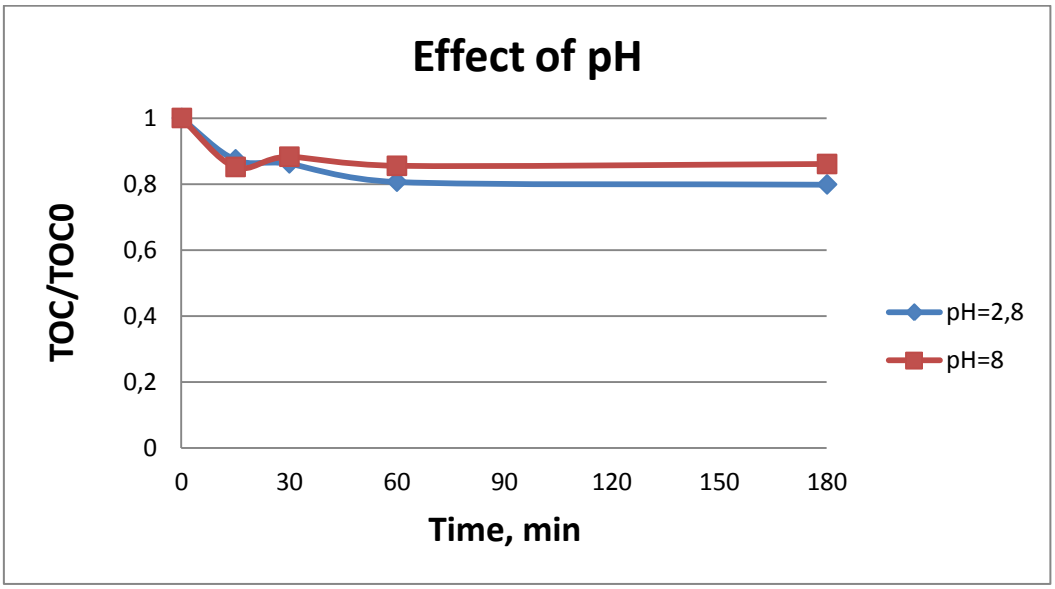
Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της ετερογενής φωτοκατάλυσης, στην υψηλότερη συγκέντρωση υπεροξειδίου (δηλ. 300 mg L^{-1}), η αποδόμηση φθίνει, εμποδίζοντας την απόδοση της διαδικασίας. Οπότε και σε αυτή την περίπτωση η βέλτιστη λύση είναι τα 100 mg L^{-1} H_2O_2.

5.4.Επίδραση του pH

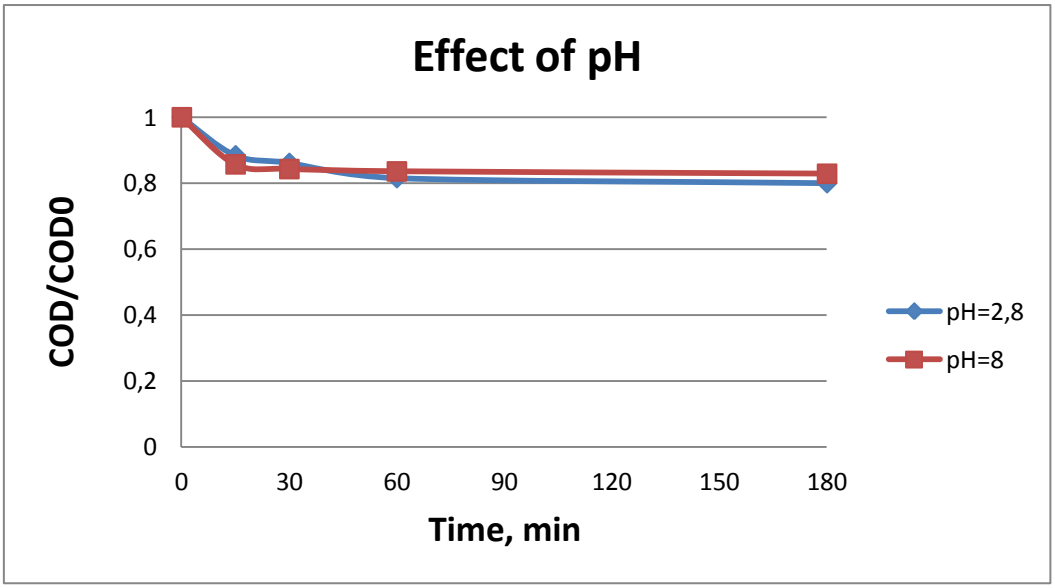
5.4.1. Ετερογενές Fenton

Το αρχικό pH αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα στην απόδοση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η του pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει και την δραστικότητα της επιφάνειας του καταλύτη και την κατάσταση ιονισμού του υποστρώματος και κατ' επέκταση την δυνατότητα προσρόφησης των μορίων του καταλύτη στο οργανικό φορτίο (Dhananjeyan et al., 1996; Bhatkhande et al., 2001). Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του αρχικού pH των αποβλήτων στην αποδοτικότητα της διαδικασίας, εξετάστηκαν δύο διαφορετικές τιμές pH (2,8 και 8). Το όξινο pH εξετάστηκε επειδή είναι η βέλτιστη τιμή pH για το ομοιογενές photo-Fenton και Fenton (Feng et Al, 2006) και επίσης επειδή είναι απαραίτητο να εξεταστεί η σταθερότητα του ετερογενούς καταλύτη Fe_2O_3/SBA-15 σε συνθήκες που εν γένη προωθούν την ενεργότητα του καταλύτη [Sum et al., 2005]. Το δεύτερο pH

εξετάστηκε επειδή είναι το αρχικό pH των αποβλήτων του οινοποιείου αφότου έχει περάσει το στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας.



Διάγραμμα 8: Η επίδραση του pH στο ετερογενές solar-fenton (TOC). $[Fe]_{SBA}$=100 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} και T=23°C.



Διάγραμμα 9: Η επίδραση του pH στο ετερογενές solar-fenton (COD). $[Fe]_{SBA}$=100 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} και T=23°C.

Είναι προφανές από τα διαγράμματα 6,7 ότι παρόμοια αποτελέσματα επιτυγχάνονται και από τα δύο πειράματα. Σχεδόν 20% του οργανικού περιεχομένου είναι

αποδομημένο μετά από τα 180 λεπτά της επεξεργασίας στο αρχικό pH 2,8. Ίδια είναι η εικόνα που λαμβάνεται στο φυσικό pH (δηλ. 8). Προκειμένου να αποκλειστεί η πιθανότητα της ομογενούς δράσης Fenton στην αποδόμηση που παρατηρήθηκε στο pH 2,8, παρουσιάζεται η συγκέντρωση του συνολικού διαλυμένου σιδήρου που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

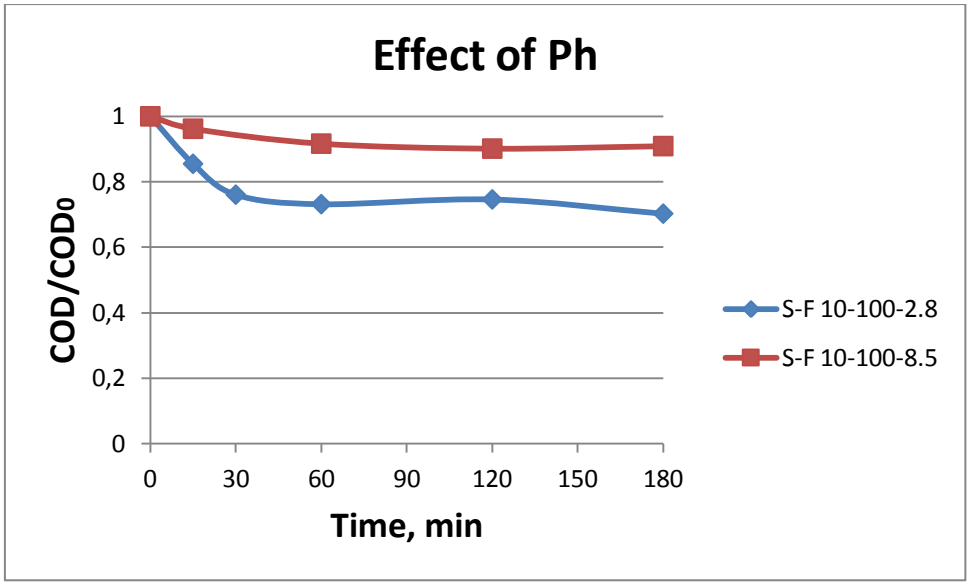
Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$
-30		
0	0,00	0,08
5	0,73	1,08
10	0,73	0,91
15	0,89	0,91
20	0,89	1,08
25	0,81	1,08
30	0,73	1,24
60	0,73	0,99
180	0,81	1,41

Πίνακας 1: Ο σίδηρος (σε mg/L) που μετρήθηκε κατά το πείραμα στο ετερογενές solar-fenton $[Fe]_{SBA}$=100 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} , T=23°C και pH=2.8

Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το ετερογενές photo-Fenton είναι μια πολύ εύκαμπτη μέθοδος για την επεξεργασία των μη-βιοδιασπώμενων αποβλήτων με τις τιμές pH που κυμαίνονται από 2,8 έως 8. Δεδομένου ότι τα απόβλητα του οινοποιείου της παρούσας μελέτης έχουν αρχικό pH περίπου 8, καμία ρύθμιση pH δεν κρίθηκε απαραίτητη.

5.4.2. Ομογενές Fenton

Η τιμή του pH έχει επιπτώσεις στην οξείδωση των οργανικών ουσιών και άμεσα και έμμεσα. Οι ομογενείς αντιδράσεις Fenton και photo-Fenton είναι έντονα εξαρτώμενες από pH . Η τιμή του pH επηρεάζει την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου και έτσι της αποδοτικότητας οξείδωσης. Επιπρόσθετα, η αύξηση του pH επηρεάζει τον ιοντισμό του καταλύτη μετατρέποντας το δισθενή σε τρισθενή σίδηρο, μειώνοντας έτσι την απόδοση της διεργασίας. Έτσι λοιπόν, όπως και στο ετερογενές μέρος, εξετάστηκαν δύο διαφορετικές τιμές pH (2,8 και 8).



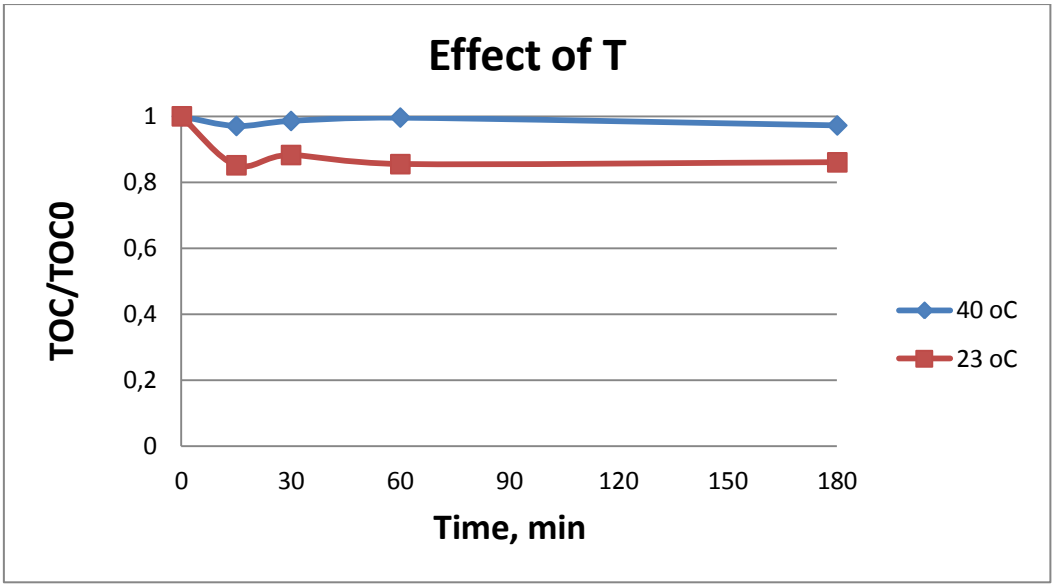
Διάγραμμα 10: Η επίδραση του pH στο ομογενές solar-Fenton (COD). [Fe] =10 mg L^{-1}, [H_2O_2]= 100 mg L^{-1} και T=23°C

Τα αποτελέσματα όπως φαίνονται στο διάγραμμα είναι τα αναμενόμενα, καθώς παρατηρείται διαφορά απόδοσης 20% μεταξύ των δυο πειραμάτων.

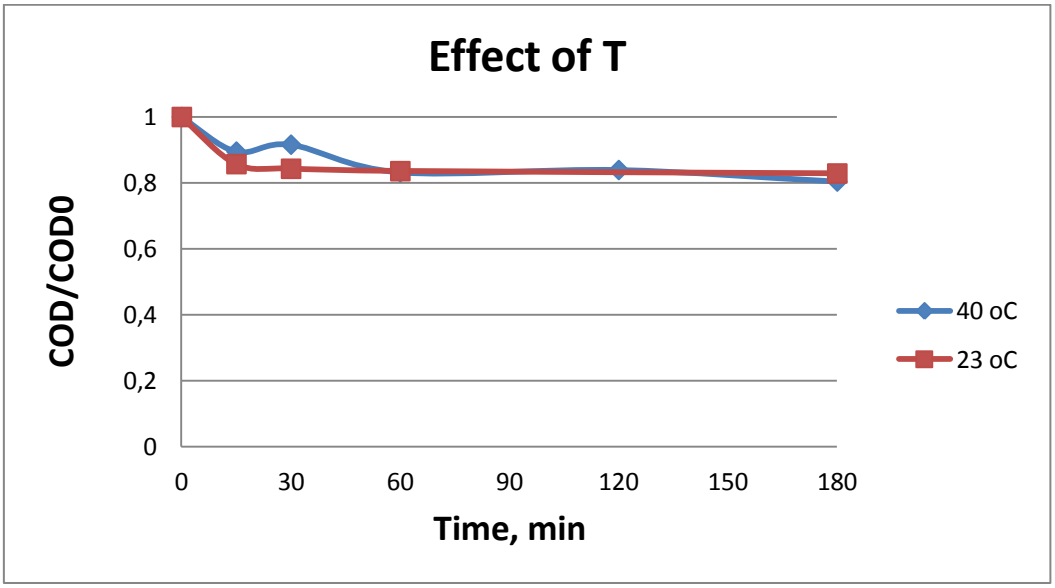
5.5. Επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας, αξιολογήθηκε με εκτέλεση πειραμάτων σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας δηλαδή 23°C και 40°C. Η υψηλότερη θερμοκρασία φαίνεται να προκαλεί μια μείωση στην απόδοση αποδόμησης της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας που θα μπορούσε να αποδοθεί στη μερική θερμική αποσύνθεση του H_2O_2 σε H_2O και O_2 [Yip et Al, 2005].

Εντούτοις, οι μετρήσεις υπεροξειδίου κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας δεν επιβεβαιώνουν την ανωτέρω υπόθεση, δεδομένου ότι καμία ουσιαστική μεταβολή υπεροξειδίου δεν καταγράφηκε (peroxide test). Επιπλέον, τα αντίστοιχα αποτελέσματα στις μετρήσεις COD δείχνουν ότι και οι δύο θερμοκρασίες οδηγούν σε παρόμοιους βαθμούς αποδόμησης (δηλ. μείωση COD περίπου 20% μετά από 180 min. της αντίδρασης). Αυτή η παρατήρηση θα μπορούσε να δείξει ότι η αύξηση στη θερμοκρασία ευνοεί τη μερική οξείδωση σε σχέση με την ολική οξείδωση.



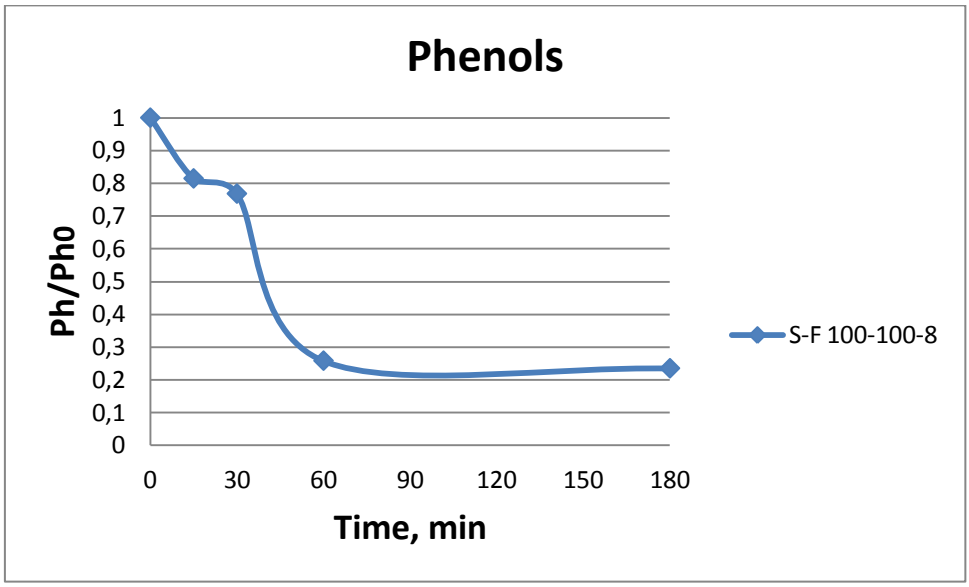
Διάγραμμα 11: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ετερογενές solar-fenton(TOC). $[Fe]_{SBA}$=100 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} και pH=8.



Διάγραμμα 12: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ετερογενές solar-fenton (COD). $[Fe]_{SBA}$=100 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} και pH=8.

5.6 Ολικές φαινόλες

Η επίδραση του ετερογενούς solar Fenton στη μείωση της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινόλες, στο αποβλυτο, παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 13: Η συμπεριφορά των ολικών φαινολών στο ετερογενές solar-fenton . $[Fe]_{SBA}$=100 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 100 mg L^{-1} και pH=8.

Στις βέλτιστες, λοιπόν πειραματικές συνθήκες, περίπου το 80% του φαινολικού περιεχομένου αφαιρείται μέσα στα 60 πρώτα λεπτά από την διεργασία. Πέρα από εκείνο το σημείο, δεν καταγράφεται περεταίρω μείωση. Κάτι που έρχεται σε συμφωνία με την αντίστοιχη τάση της οργανικής αποδόμησης (διάγραμμα 9).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^{ο} Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέρχονται από την παρούσα μελέτη μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Τα αποτελέσματα για ετερογενή φωτοκατάλυση οδήγησαν σε μέγιστη αποδόμηση 20%, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του TOC και του COD. Το ομογενές Solar-Fenton ([Fe] =10 mg L^{-1}, [H_2O_2]= 100 mg L^{-1} , T=23°C και pH=2.8) αποδείχθηκε αποδοτικότερο από το ετερογενές Solar-Fenton , και στα ποσοστά αποδόμησης TOC αλλά και για το COD με μέγιστη αποδόμηση περίπου 30% Έχοντας ως δεδομένο ότι η διεργασία Fenton είναι σχετικά ανέξοδη και εύκολη στη διαχείριση και τη λειτουργία της (σε σχέση με τις άλλες προηγμένες διαδικασίες), τα αποτελέσματα αυτά επισημαίνουν τη δυνατότητα να συνδυαστεί η διαδικασία με άλλες τεχνικές έτσι ώστε να βελτιωθεί η απόδοση συμπληρωματικά στα υπάρχοντα σχέδια επεξεργασίας. Το σχόλιο αυτό έχει επιπρόσθετη αξία στο ετερογενές Fenton λόγο των πλεονεκτημάτων του σε σχέση με το ομογενές (λειτουργία στο φυσικό pH, απομάκρυνση καταλύτη).

2. Στο ετερογενές Fenton, η προσθήκη 100 mg FeSBA-15 οδήγησε στην απόδοση του συστήματος (δηλ. 20%) σε σχέση με τα 50 mg FeSBA-15. Η περαιτέρω όμως, αύξηση στη συγκέντρωση σιδήρου (200 mg FeSBA) προκάλεσε μια μείωση στην αποδοτικότητα του συστήματος.

3. Στο ομογενές solar-Fenton, η αύξηση της συγκέντρωσης H2O2 από 100 σε 300 mg L^{-1} δεν προκαλεί καμία περαιτέρω βελτίωση. Όμως στο ετερογενές solar-Fenton, το βέλτιστο αποτέλεσμα (20%) επιτεύχθηκε με 100 mg/L. Η περαιτέρω αύξηση σε 300 mg /L προκάλεσε μια μείωση στην αποδοτικότητα της επεξεργασίας.

4. Κατά τη διάρκεια του ομογενούς solar-Fenton το εύρως του pH πρέπει να κυμανθεί μεταξύ 2.8-3.0. Το ετερογενές solar-Fenton αποδείχθηκε μια πολύ

εύκαμπτη μέθοδος, δεδομένου ότι, και υπό όξινες και αλκαλικές συνθήκες (δηλ. pH=2.8 και pH=8), επιτυγχάνεται ίδια μείωση του οργανικού περιεχομένου (20%).

5. Στο ομογενές solar-Fenton, η υψηλότερη θερμοκρασία (δηλ. 40°C) φαίνεται να προκαλεί μια μικρή μείωση στην αποδοτικότητα της διαδικασίας. Το φαινόμενο είναι μικρότερης κλίμακας στις μετρήσεις του COD.

6. Στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες το ποσοστό της συνολικής αποδόμησης φαινολών για τον ετερογενές solar-Fenton ήταν περίπου 80% του φαινολικού περιεχομένου, σε χρόνο 60 λεπτών από την έναρξη της επεξεργασίας.

7 Βιβλιογραφία

Anastasiou, N., Monou, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. 2009. Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation, Desalination 248, 836-842.

Arnaiz, C., Buffiere, P., Lebrato, J., Moletta, R., 2007. The effect of transient changes in organic load on the performance of an anaerobic inverse turbulent bed reactor, Chemical Engineering and Processing 46, 1349-1356.

Benitez F. J., Real F. J., Acero J. L., Garcia C., Llanos E. M., 2007, "Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo – Fenton processes", Journal of Chemical Techmology and Biotechnology 82: 65 – 73

Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A., 2001. Photocatalytic degradation for environmental applications-a review, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 102-116.

Brown D.T., Pollard K., 2009. Waste management in the Wine industry, Sustainable Integrated Waste Management, Brock University of Canada, America.

Dhananjeyan, M.R., Annapoorani, R., Lakshmi, S., Renganathan, R., 1996. An investigation on TiO2-assisted photo-oxidation of thymine, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 96, 187-191.

Gaya U. I., Abdullah A. H., 2008, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review 9, 1 – 12,

Gogate P. R., Pandit A. B., 2004,A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research 8 501–551.

Herrmann J.-M., 1999, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to removal of various types of aqueous pollutants”, Catalysis Today 53, 115

Malato, M., Blanco, J., Vidal, A., Alarcon, D., Maldonado, M.I., Caceres, J., Gernjak, W., 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, Solar Energy 75, 329–336.

Malato, S., Caceres, J., Aguera, A., Mezcua, M., Hernando, D., Vial, J., Fernandez-Alba, R., 2001. Degradation of Imidacloprid in Water by Photo-Fenton and TiO2 Photocatalysis at a Solar Pilot Plant: A Comparative Study, Environmental Science Technology, 35, 4359-4366.

Melamane, X.L., Strong, P.J., Burgess, J.E., 2007. Treatment of Wine Distillery Wastewater: A review with emphasis on anaerobic membrane reactors, South Africa Journal Enological Viticulture, 28, 1.

Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004. Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, Dyes Pigments 63, 315-321.

Navarro, P., Sarasa, J., Sierra, D., Esteban, S., Ovelleiro, J.L., 2005. Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation, Water Science and Technology 51, 113-120.

Parsons Simon, 2004, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment.

Rochard, J., 1995. Nature et consequences de la pollution vinicole: reduction de la charge polluante. Scientific and Industrial Research, 24, 16-20.

Sum, O.S.N., Feng, J., Hu, X. Yue P.L., 2005. Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst, Topics in Catalysis 33, 233-242.

Yip, A.C.K., Lam F.L.Y., Hu, X., 2005. Chemical-vapor-deposited copper on acid-activated Bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the photo-Fenton-like oxidation of textile organic pollutants, Industrial and Engineering Chemistry Research 44, 7983-7990

Ευγενίδου Ε., «Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα», Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2005

Πούλιος Ι, Έρευνα, προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, http:/web.auth.gr/aop/research.html

Πούλιος Ι, «Ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση H2O2/UV-B, αντιδράσεις Fenton παρουσία φωτός», Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πούλιος Ι, «Ετερογενής φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Τσίμας Μ., «Ταυτόχρονη επεξεργασία As(II) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Experiment	**Solar Fenton**	
Volume	**300**	ml
$[Fe^{2+}]_0$	**10**	mg/L
$[H_2O_2]_0$	**100**	mg/L
Temperature	**Ambient**	^0C

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	COD/COD0	TOC (mg/L)
-30				8		**0**
-15						**0**
0	4,69	5,06			1	**131,79**
15	4,28	5,14	30<…<100		1,352713178	**115,806**
30	5,50	5,80	30<…<100		0	**-18,18**
60	4,45	4,73	30<…<100		0,755813953	**-18,18**
120	0,40	4,39	30<…<100		1,07751938	**-18,18**
180	0,00	0,25	10<….<30	8,6	0,709302326	**97,524**

Experiment	**Solar Fenton**
Volume	**300**
$[Fe^{2+}]_0$	**10**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	pH	COD (mg/L)
0	0,81	1,24	7,96	341
15	0,00	0,00		289
30	0,00	0,00		289
60	0,00	0,00		292
120	0,00	0,33		293
180	0,00	0,00	8,41	278

Experiment	**Solar Fenton**
Volume	**300**
$[Fe^{2+}]_0$	**10**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	COD (mg/L)
0	0,81	1,16		2,8	106
15	0,65	0,83	>25		
30	0,40	0,75	>25		142
60	0,81	1,16	>25		161
120	0,48	0,75	>25		159
180	0,32	1,24	~25	2,85	163

Experiment	**Solar Fenton**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**50**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	COD (mg/L)
0	3,07	2,24		3,15	115
15	1,29	1,82	>25		119
30	2,18	2,32	>25		
60	1,45	2,16	>25		138
120	2,75	2,98	>25		119
180	2,83	3,07	>25	3,15	187

Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30			214	**0**
-15			144	**0**
0	3,88	5,39	191	**118,47**
15	3,39	4,15	460	**97,74**
30	2,99	3,57		**-18,18**
60	2,83	3,23	281	**-18,18**
120	4,45	5,72	207	**-18,18**
180	4,61	4,23	192	**105,588**

Experiment	**Solar Fenton**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8	4	592	**0**
-15							**0**
0	4,69	5,06				258	**131,79**
15	4,28	5,14	30<…<100			349	**115,806**
30	5,50	5,80	30<…<100				**-18,18**
60	4,45	4,73	30<…<100			195	**-18,18**
120	0,40	4,39	30<…<100			278	**-18,18**
180	0,00	0,25	10<….<30	8,6	4,1	183	**97,524**

Experiment	**Dark Fenton, pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8,1	4,01	589	**0**
-15							**0**
0	4,85	5,80				283	**123,624**
15	4,28	4,73	30<…<100			262	**110,67**
30	5,01	6,14	30<…<100				**-18,18**
60	3,07	3,81	30<…<100			282	**-18,18**
120	6,39	3,40	30<…<100			198	**123,846**
180	0,65	1,41	10<….<30	8,5	4,1	256	**99**

Experiment	**Photolysis, pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30	8,3	4,22		**0**
-15				**0**
0			217	**104,706**
15				**-18,18**
30				**-18,18**
60				**-18,18**
120			232	**94,764**

Experiment	**Dark Adsorption, pH 8 --> pH 3**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
0	0,32	0,50	8,3		217	**104,706**
15	0,08	0,08	8,3		365	**-18,18**
30	0,08	0,33	8,3		214	**-18,18**
60	0,00	0,17	8,3			**-18,18**
120	0,00	0,25	8,3		214	**107,52**
150	0,32	1,49	3,2		210	**101,694**
180	0,73	1,91	3,2			**-18,18**
210	0,16	1,66	3,2			**-18,18**

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**50**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	COD (mg/L)
-30						218
0	0,08	0,25				273
15	0,08	0,08	10--30			189
30	0,00	0,00	10--30			
60	0,57	0,83	10--30			202
120	0,32	0,75	10--30			348
180	0,16	0,50	<10	8,6	4,06	311

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**200**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**	**[Phenols]**
-30				8,14	4	490	**91,32**	1,87646
0	0,16	0,25				407	**79,314**	2,3379
15	0,40	0,66	30< <50			233	**77,412**	2,10718
30	0,08	0,25	30< <50			270	**72,372**	1,1843
60	0,48	0,75	30< <50			374	**73,41**	1,64574
120	0,00	0,25	~ 30			278	**66,078**	1,64574
180	0,00	0,17	<10	8,4	4,01	236	**71,448**	2,56862

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**5**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**	**[Phenols]**
-30				8	4,01	490	**99,486**	2,10718
0	3,15	4,89		3,01		407	**-18,18**	1,1843
15	0,81	0,99	30< <100			233	**82,068**	5,7987
30	0,73	0,99	30< <100			270	**85,35**	1,1843
60	0,97	1,24	30< <100			374	**79,518**	3,03006
120	0,65	0,99	30< <100			278	**68,964**	2,56862
180	0,24	0,99	30< <100	3,1	5,01	236	**69,714**	2,10718

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**50**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30				8,14	4,01	198	
0	0,24	0,17				203	**106,117**
15	0,08	0,00	30< <100			183	**92,8235**
30	0,00	0,00	30< <100				
60	1,29	2,24	30< <100			192	**93,852**
120	0,32	0,41	30< <100			210	**73,623**
180	0,00	0,00	30< <100	3,1	4,31	200	**77,2805**

Experiment	**Solar H2O2 pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**0**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	TOC (mg/L)
-30		8,1	4,01	**70,2185**
0				**-8,1895**
15	30< <100			**74,514**
30	30< <100			**-8,1895**
60	30< <100			**75,2895**
120	30< <100			**75,5975**
180	30< <100			**74,6845**

Experiment	**Solar Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**5**
$[H_2O_2]_0$	**300**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	TOC (mg/L)	[Phenols]
-30				8		**77,187**	2,10718
0	2,59	3,48		3,1		**68,5245**	1,1843
15	0,24	0,58	~100			**68,453**	5,7987
30	0,08	0,41	~100				1,1843

60	1,05	0,91	~100			**63,9045**	3,03006
120	0,81	0,58	~100			**65,714**	2,56862
180	0,00	0,41	30< <100	3,1	4,9	**60,082**	2,10718

Experiment	**Dark Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**10**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8,4		150	**71,7805**
0	3,31	4,23		2,84		151	**70,0315**
15	2,59	3,40	30< <100			141	**69,1955**
30	1,86	2,82	30< <100				
60	0,97	1,99	~30			149	**66,9845**
120	1,94	2,07	~30			148	**63,9265**
180	1,45	1,66	~30	2,91	4,7	152	**66,5665**

Experiment	**Solar Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**10**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**	**[Phenols]**
-30				8,4		148	**71,7805**	3,03006
0	8,41	9,04		2,84		143	**70,0315**	2,79934
15	1,21	1,24	30< <100			100	**69,1955**	2,56862
30	0,89	0,91	30< <100				**-8,1895**	2,3379
60	0,32	0,41	~30			97	**66,9845**	2,79934
120	0,81	0,99	~30			95	**63,9265**	3,26078
180	0,08	0,25	~30	2,91	4,7	86	**66,5665**	2,3379

Experiment	**Solar Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**20**
$[H_2O_2]_0$	**100**

Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30				8,5		148	**72,7815**
0	12,61	13,27		2,88		150	**72,2535**
15	1,86	0,99	30< <100			110	**64,372**
30	0,24	0,99	30< <100				**-8,1895**
60	0,57	0,66	30< <100			110	**67,386**
120	0,16	0,50	30< <100			105	**61,5615**
180	0,08	0,25	30< <100	2,95	5,9	90	**50,105**

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**300**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30				8,5		157	**79,4475**
0	0,32	0,58				157	**81,114**
15	0,00	0,17	>100			152	**82,148**
30	0,00	0,08	>100			156	**78,6005**
60	0,08	0,08	>100			158	**75,6085**
120	0,08	0,00	>100			178	**80,168**
180	0,16	0,08	>100	8,59	4,1	162	**78,3145**

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**0**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30			8,52		157	**82,3845**
0	0,97	1,49			158	**86,229**
15	0,16	0,99			152	**81,84**

30	0,16	0,99				**-8,1895**
60	0,24	0,17			153	**83,71**
120	0,16	0,00			155	**86,328**
180	0,08	0,00	8,51	4,07	156	**84,425**

Experiment	**Dark Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8,53		163	**84,5075**
0	1,05	1,24		2,83		155	**84,1885**
15	0,48	0,99	~100			140	**79,5355**
30	0,00	0,50	30-100				
60	0,00	0,50	30-100			144	**80,3495**
120	0,08	0,58	30-100			132	**76,879**
180	0,32	0,50	30-100	2,84	5,21	136	**80,2615**

Experiment	**Solar Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**	**[Phenols]**
-30				8,51		149	**86,4875**	3,26078
0	2,42	3,90		2,77		121	**74,602**	4,6451
15	1,21	1,33	30-100			115	**69,6905**	3,03006
30	0,73	0,83	30-100			121	**71,2305**	2,3379
60	1,54	1,33	30-100			120	**69,5805**	2,79934
120	2,26	1,16	30-100			105	**66,165**	1,64574
180	1,78	0,99	30-100	2,83	5,91	98	**63,393**	1,87646

Experiment	**Solar Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**

$[H_2O_2]_0$	**0**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30			8,55		101	**74,9155**
0	1,13	0,91	2,78		88	**64,669**
15	1,13	0,83			86	**64,6855**
30	1,29	1,08				**59,477**
60	2,34	1,82			74	**67,089**
120	0,00	0,25			73	**64,625**
180	0,00	0,17	2,8	5,34	76	**63,888**

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**50**
Temperature	**Ambient**

Time	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-30				8,49	3,99	148	**78,2485**
0	0,32	0,41				112	**76,78**
15	0,08	0,17	30-100			110	**75,1905**
30	0,08	0,25	~30				**74,1895**
60	0,00	0,33	10< <30			111	**73,5185**
120	0,00	0,00	~10			109	**73,8595**
180	0,00	0,00	>10	8,51	4,01	110	**73,997**

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**40**

Time	T ^0C	$[Fe^{2+}]$	$[Fe_{tot.}]$	$[H_2O_2]_0$	pH	σ	COD (mg/L)	TOC (mg/L)
-40	25				8,51	4,91	148	**79,981**
-20	39							**75,46**

0	39	0,32	0,41				143	**72,2315**
15	39	0,16	0,17	30-100			128	**70,1085**
30	39	0,08	0,17	30-100			131	**71,214**
60	39	0,00	0,00	30-100			119	**71,9565**
120	39	0,16	0,25	>30			120	**72,9025**
180	39	0,00	0,00	~30			115	**70,2295**

Experiment	**Solar Fenton pH 2,8**	
Volume	**300**	ml
$[Fe]_0$	**100**	mg/L
$[H_2O_2]_0$	**100**	mg/L
Temperature	**Ambient**	^0C

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8,41	4,98	148	**79,9095**
0	0,00	0,08		2,94		130	**76,78**
5	0,73	1,08	30-100				
10	0,73	0,91	30-100				
15	0,89	0,91	30-100			115	**67,155**
20	0,89	1,08	30-100				
25	0,81	1,08	30-100			112	
30	0,73	1,24	30-100				**66,2035**
60	0,73	0,99	30-100			106	**61,941**
180	0,81	1,41	30-100	2,84	4,91	96	**57,453**

Experiment	**Solar Fenton pH 8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**100**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8,51	4,01	157	**79,013**
0	0,00	0,00				140	**75,0365**
5	0,16	0,25	30-100				
10	0,08	0,08	30-100				
15	0,08	0,33	30-100			130	**63,888**
20	0,00	0,00	30-100				
25	0,16	0,00	30-100				
30	0,40	0,58	30-100			133	**66,22**
60	0,00	0,08	>30			131	**64,1465**

180	0,00	0,00	~30	8,55	3,97	129	**64,559**

Experiment	**Dark Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**10**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8,5	4,48	147	**77,1925**
0	9,70	10,53		2,81		135	**72,9905**
15	5,01	6,14	30-100			117	**66,3685**
30	1,86	2,16	30-100			108	**-8,1895**
60	1,86	2,07	30-100			109	**59,9555**
120	0,24	1,66	30-100	2,84	4,35	107	**60,566**

Experiment	**Solar Fenton pH 2,8**
Volume	**300**
$[Fe]_0$	**10**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**	**TOC (mg/L)**
-30				8,52		145	**77,242**
0	10,35	10,78		2,79		138	**72,864**
15	5,66	6,22	30-100			118	**67,969**
30	0,97	2,49	30-100			105	**-8,1895**
60	0,81	2,32	30-100			101	**66,3355**
120	0,65	1,82	30-100			103	**56,6115**
180	0,00	0,00	30-100	2,78		97	**53,768**

Experiment	**Solar Fenton pH 8**

Volume	**300**
$[Fe]_0$	**10**
$[H_2O_2]_0$	**100**
Temperature	**Ambient**

Time	**$[Fe^{2+}]$**	**$[Fe_{tot.}]$**	**$[H_2O_2]_0$**	**pH**	**σ**	**COD (mg/L)**
-30				8,46	4,31	148
0	0,81	9,95				132
15	0,32	3,32	30-100			127
30	0,00	1,82	30-100			
60	0,08	1,41	30-100			121
120	0,00	0,99	~30			119
180	0,00	0,83	~30	8,51	4,62	115